

Neue komplexe Hydroxide, Oxidhydroxide und  
Oxide von schweren Hauptgruppenmetallen

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von  
Monika Gießelbach  
aus Köln

Köln  
2002

Berichtersteller:

Prof. Dr. Gerd Meyer

Prof. Dr. Walter Jung

Tag der mündlichen Prüfung:

04. 07. 2002

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden in der Zeit vom Januar 2000 bis April 2002 im Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer für die großzügige Förderung und Unterstützung sowie die interessante Themenstellung dieser Arbeit.

## Inhaltsübersicht

Die Umsetzung von Salzen der Schwermetalle Antimon, Bismut, Zinn, Blei und Thallium in konzentrierten Alkalilauge, z.T. unter Zusatz weiterer Schwermetallsalze und organischer Verbindungen, führte zu Einkristallen der unten aufgeführten Verbindungen. Die Strukturen dieser Verbindungen wurden mittels Einkristall-Röntgenbeugungsuntersuchungen aufgeklärt.

Bei der Umsetzung von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  in konzentrierter Kalilauge entstanden Einkristalle der Verbindung  $\text{K}_3\text{Sb}_{14}\text{O}_{18}(\text{OH})_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Zwischen zu Ketten verbundenen Einheiten liegen hier große, von fehlgeordneten Wassermolekülen gefüllte Hohlräume vor.

Durch Zugabe einer ammoniakalischen Kupfersalzlösung zu einer alkalischen Lösung von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  wurden Einkristalle von  $\text{CuSb}_2\text{O}_4$  erhalten. In der Struktur dieser Verbindung liegen die Kupferionen in durch den Jahn-Teller-Effekt verzerrten Oktaedern vor. Das thermische Verhalten der Verbindung wurde durch DTA/TG-Messungen und Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht, das magnetische Verhalten wurde durch eine SQUID-Messung bestimmt.  $\text{SrSb}_2\text{O}_4$  konnte durch Umsetzung von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  in 50%iger Natronlauge unter hydrothermalen Bedingungen erhalten werden. Die Struktur besteht aus Schichten, zwischen denen nur die freien Elektronenpaare der Antimon(III)-ionen liegen.

Aus Lösungen von  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  in starken Alkalilauge konnten unter hydrothermalen Bedingungen Einkristalle der Verbindungen  $\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$ ,  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$  und  $\text{K}_2[\text{SbO}(\text{OH})_4]_2$  erhalten werden. Die Struktur von  $\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$  lässt sich vom Brucit ableiten;  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$  zeigt Verwandtschaft zu verschiedenen Oxoantimonaten und -telluraten. In  $\text{K}_2[\text{SbO}(\text{OH})_4]_2$  liegen Dimere der Form  $[\text{SbO}_{22}(\text{OH})_4]_2^{2-}$  vor, die über Kalium zu Ketten verknüpft werden. Das thermische Verhalten dieser Verbindung wurde mittels DTA/TG und Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt; das IR-Spektrum wurde mit den IR-Spektren verwandter Verbindungen verglichen.

Die Umsetzung von  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  in Natronlauge führte zu Einkristallen von  $\text{BaNa}_{1-x}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x$  ( $0 \leq x \leq 1/3$ ), deren Röhrenstruktur Ähnlichkeiten zur Struktur des Minerals Cetineit aufweist. Auch hier wurde das thermische Verhalten mittels DTA/TG und Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht.

Reaktionsansätze mit Elementen der vierten Hauptgruppe führten zu Einkristallen der Verbindungen  $\text{Ba}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$  und  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Die Strukturen von  $\text{Ba}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$  und  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$  sind verwandt mit dem  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ -Typ, die zweite Verbindung ist systematisch verzwilligt.  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  lässt sich vom Mineral Brucit ableiten. In  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  liegen abwechselnd Schichten der Schweratome und Schichten aus Wasser- und Hydroxidmolekülen vor.

Bei Umsetzungen von  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  in konzentrierten Alkalilauge unter hydrothermalen Bedingungen entstanden Kristalle von  $\text{Na}_3[\text{Tl}(\text{OH})_6]$  und  $\text{PbTl}_5\text{Tl}_3\text{O}_8$ . In  $\text{Na}_3[\text{Tl}(\text{OH})_6]$  sind die Kationen in kantenverknüpften Oktaedern in einer NaCl-Defektstruktur angeordnet; in  $\text{PbTl}_5\text{Tl}_3\text{O}_8$  bilden sich Ketten oktaedrisch und  $\psi^1$ -tetraedrisch umgebener Schweratome. Der Einbau von Blei wurde durch eine EDAX-Messung nachgewiesen.

Bei Reaktionsansätzen zur Kristallisation von Hydroxoplumbaten(II) mit hoher Nitratkonzentration konnte als Nebenprodukt  $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  einkristallin erhalten werden.



## Abstract

The reaction of salts of antimony, bismuth, tin, lead und thallium with additional heavy metal salts and organic compounds in concentrated alkali hydroxide solutions yielded single crystals of the compounds presented. Their structures were investigated by single crystal X-ray diffraction methods.

The reaction of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  in concentrated potassium hydroxide solution led to the formation of single crystals of  $\text{K}_3\text{Sb}_{14}\text{O}_{18}(\text{OH})_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . The structure consists of cage-like units arranged in chains, between which there are big holes filled with water molecules that are highly displaced.

Single crystals of  $\text{CuSb}_2\text{O}_4$  were obtained by mixing solutions of copper salts in ammonia and alkaline solutions of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Here, the coordination sphere of copper is an octahedron showing Jahn-Teller distortion. The thermal behaviour of this compound was investigated by DTA/TG measurements and high temperature X-ray powder diffraction, the magnetic properties were studied by SQUID measurements.

$\text{SrSb}_2\text{O}_4$  was synthesized by hydrothermal reaction of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  and  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  in 50% NaOH solution. The structure consists of layers connected by lone pairs of antimony(III) only.

The reaction of  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  in concentrated alkaline solutions yielded single crystals of the compounds  $\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$ ,  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$  and  $\text{K}_2[\text{SbO}(\text{OH})_4]_2$ . The structure of  $\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$  can be derived from the brucite structure.  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$  crystallizes similar to various oxoantimonates and -tellurates. In  $\text{K}_2[\text{SbO}(\text{OH})_4]_2$ , dimers of the form  $[\text{SbO}_{2/2}(\text{OH})_4]_2^{2-}$  are connected by potassium ions forming chains, which are arranged in the a primitive cubic packing. The thermal behaviour of this compound was investigated by DTA/TG measurements and high temperature X-ray powder diffraction, the IR spectra of this and related compounds are compared.

Single crystals of  $\text{BaNa}_{1-x}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x$  ( $0 \leq x \leq 1/3$ ) were formed by hydrothermal reaction of  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  in NaOH solution. The tunnel structure of this compound shows similarities to the mineral cetinite. The thermal behaviour was also studied by DTA/TG and high temperature X-ray powder diffraction methods.

With the fourth group,  $\text{Ba}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})]_6$ ,  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$  and  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  were obtained in single crystalline form. The structures of  $\text{Ba}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$  and  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$  are related to  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ . The crystals of  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$  show systematic twinning.  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})]_6$  can be derived from brucite. In  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , there are alternating layers containing the metal ions and water und hydroxide molecules.

The reaction of  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  in concentrated alkali hydroxide solutions yielded single crystals of  $\text{Na}_3[\text{Tl}(\text{OH})_6]$  and  $\text{PbTl}_5\text{Tl}_3\text{O}_8$ . In  $\text{Na}_3[\text{Tl}(\text{OH})_6]$ , the cations are coordinated by octahedra connected via edges and arranged in a deficiency variation of the NaCl-type. The structure of  $\text{PbTl}_5\text{Tl}_3\text{O}_8$  is built by chains of octahedrally coordinated thallium(III) and  $\psi^1$ -tetrahedrally coordinated thallium(I) and lead(II), the presence of lead was proven by EDAX measurements.

From experiments with high nitrate concentration, single crystals of  $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  were obtained as a byproduct.

---

**Inhaltsverzeichnis**

I	Einleitung	1
II	Allgemeiner Teil	2
1	Grundlagen der Kristallographie	2
2	Grundlagen der Röntgenstrukturanalyse	2
3	Methoden der Röntgenstrukturanalyse	4
3.1	Röntgenpulverdiffraktometer	4
3.2	Hochtemperaturdiffraktometerkammer (Bühler-Ofen)	4
3.3	IPDS (Imaging Plate Diffraction System)	4
4	Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG)	5
5	EDAX	5
6	Magnetisches Verhalten	6
7	IR-Spektroskopie und UV-VIS-Spektroskopie	7
8	Verwendete Chemikalien, Geräte und Computerprogramme	8
III	Spezieller Teil	10
1	Synthese und Aufarbeitung	10
2	Übersicht über Hydroxoantimonate	13
3	Kalium-hydroxooxo-antimonat(III)-hydrat, $K_3Sb_{14}O_{18}(OH)_9 \cdot xH_2O$	15
3.1	Synthese	15
3.2	Strukturbestimmung	15
3.3	Strukturbeschreibung	23
4	Kupferoxoantimonat(III), $CuSb_2O_4$	29
4.1	Synthese	29
4.2	Strukturbestimmung	30
4.3	Strukturbeschreibung	33
4.4	Thermisches Verhalten	35
4.5	Magnetische Eigenschaften	37

---

5	Strontiumoxoantimonat(III), $\text{SrSb}_2\text{O}_4$	40
5.1	Synthese	40
5.2	Strukturbestimmung	40
5.3	Strukturbeschreibung	43
6	Natrium-pentahydroxooxoantimonat(V), $\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$	46
6.1	Synthese	46
6.2	Strukturbestimmung	46
6.3	Strukturbeschreibung	51
7	Natrium-hydroxotrioxoantimonat(V), $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$	54
7.1	Synthese	54
7.2	Strukturbestimmung	54
7.3	Strukturbeschreibung	58
8	Kalium-di- $\mu$ -oxobis(tetrahydroxoantimonat(V)), $\text{K}_2[\text{SbO}(\text{OH})_4]_2$	65
8.1	Synthese	65
8.2	Strukturbestimmung	66
8.3	Strukturbeschreibung	69
8.4	Thermisches Verhalten	72
8.5	Vergleich der IR-Spektren	75
9	Übersicht über Hydroxobismutate	78
10	Bariumnatrium-dioxotrihydroxidibismutat(III)-dihydroxid-hydrat, $\text{BaNa}_{1-x}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x$ ( $0 \leq x \leq 1/3$ )	79
10.1	Synthese	79
10.2	Strukturbestimmung	81
10.3	Strukturbeschreibung	86
10.4	Thermisches Verhalten	93
11	Übersicht über Hydroxostannate und Hydroxoplumbate	100
12	Barium-hexahydroxostannat(IV)-dihydroxid, $\text{Ba}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$	101
12.1	Synthese	101
12.2	Strukturbestimmung	101
12.3	Strukturbeschreibung	105

---

13	Natrium-hexahydroxoplumbat(IV), $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$	107
13.1	Synthese	107
13.2	Strukturbestimmung	107
13.3	Strukturbeschreibung	110
14	Barium-hexahydroxoplumbat(IV)-dihydroxid, $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$	112
14.1	Synthese	112
14.2	Strukturbestimmung	112
14.3	Strukturbeschreibung	116
15	Barium-hexahydroxoplumbat-dihydroxid-octahydrat, $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	121
15.1	Synthese	121
15.2	Strukturbestimmung	121
15.3	Strukturbeschreibung	125
16	Übersicht über Hydroxothallate(III)	129
17	Natrium-hexahydroxothallat, $\text{Na}_3[\text{Tl}(\text{OH})_6]$	129
17.1	Synthese	129
17.2	Strukturbestimmung	130
17.3	Strukturbeschreibung	135
18	Blei(II)-pentathallium(I)-trithallium(III)-oxid, $\text{PbTl}_5\text{Tl}_3\text{O}_8$	138
18.1	Synthese	138
18.2	Strukturbestimmung	138
18.3	Strukturbeschreibung	143
18.4	EDAX-Untersuchung	145
19	Bariumtrihydroxidnitrat, $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$	147
19.1	Synthese	147
19.2	Strukturbestimmung	147
19.3	Strukturbeschreibung	150
20	Zusammenfassung	152
IV	Literaturverzeichnis	160

## I Einleitung

Das amphotere Verhalten der Oxide bzw. Hydroxide der schweren Elemente der dritten, vierten und fünften Hauptgruppe ist bekannt. Während von Antimon(V) und Zinn(IV) viele ternäre Hydroxometallate dargestellt und oft auch strukturell charakterisiert sind [1-7], konnten von anderen Elementen aus diesem Bereich des Periodensystems bzw. bei anderen Oxidationsstufen dieser Elemente bislang nur wenige anionische Hydroxo- oder auch Oxohydroxokomplexe beschrieben werden. Dies liegt an den z.T. schwierigen Synthese- und Kristallisationsbedingungen und an der oft großen Hydrolyseempfindlichkeit dieser Verbindungen. Auch die binären Hydroxide von Antimon, Bismut, Zinn, Blei und Thallium konnten bislang nicht rein erhalten werden.

Die Darstellung erfolgt meist durch Fällung aus wäßriger Lösung. Es werden jedoch auch andere Verfahren beschrieben: Fällung aus methanolischer Lösung [8,9], Hydratisierung der binären Oxide unter hydrothermalen Bedingungen [10], ammonothermale Synthese [11] und die Festkörperreaktion der binären Hydroxide [12].

Probleme bei der Kristallisation bereitet die Auswahl des Gefäßmaterials, das gegen hoch konzentrierte Alkalilaugen auch bei höheren Temperaturen beständig sein muß. Glas kann unter diesen Bedingungen nicht verwendet werden; statt dessen wurden versilberte Kolben benutzt [13]. Außerdem reagieren diese Lösungen sehr schnell mit dem Kohlendioxid der Luft unter Bildung schwerlöslicher Carbonate, die die Reaktionsansätze verunreinigen und die Bildung des gewünschten Produkts verhindern; dies erfordert eine inerte Atmosphäre. Die Verwendung von Teflon (PTFE) als Gefäßmaterial ist unter diesen Bedingungen ideal, da es inert gegen Alkalilaugen ist. Eine weitere Verbesserung der Kristallisation kann durch die Anwendung der Hydrothermalsynthese erreicht werden [10,14]; durch die Umsetzung der Edukte bei Temperaturen über dem Siedepunkt des Lösungsmittels (bis max. 250 °C, da der Erweichungspunkt von Teflon bei 300 °C liegt) und hohen Drücken ändern sich die Löslichkeitseigenschaften der Hydroxometallate. Auch konnten so ternäre Oxide einkristallin erhalten werden, deren Darstellung durch Festkörperreaktionen wesentlich aufwendiger ist, da hohe Temperaturen und z.T. auch hoher Sauerstoffdruck erforderlich sind. Trotz inerter Atmosphäre sind viele der so erhaltenen Kristalle nicht lange außerhalb der Mutterlauge stabil; bis vor wenigen Jahren war damit eine Röntgen-Einkristalluntersuchung wegen der langen Meßzeiten von mehreren Tagen unmöglich. Die Anwendung von Bildplatten (imaging plates) als Detektoren konnte die Meßzeiten auf wenige Stunden reduzieren, so daß auch die Kristallstrukturen extrem empfindlicher Verbindungen aufgeklärt werden können.

Ziel dieser Arbeit war neben der Darstellung ternärer Hydroxo- und Oxometallate von Antimon, Bismut, Zinn, Blei und Thallium mit verschiedenen Kationen und ihrer strukturellen Charakterisierung durch Röntgenbeugungsmethoden auch die Untersuchung des thermischen Verhaltens anhand von DTA/TG-Messungen und Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie und weiterer möglicher interessanter Eigenschaften wie z.B. Magnetismus und die IR-Spektren der Verbindungen. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und ihr Einfluß auf die Struktur im Vergleich zu Oxometallaten wird diskutiert. Versuche zur Darstellung von Hydroxometallaten der jeweils niedrigeren Oxidationsstufe von Antimon und Blei wurden zur Untersuchung der sterischen Aktivität und Lage des freien Elektronenpaares durchgeführt, in diesen Systemen konnte jedoch nur eine Verbindung erhalten werden.

## II Allgemeiner Teil

### 1 Grundlagen der Kristallographie

Im Gegensatz zu amorphen Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen zeichnet sich die Struktur von Kristallen durch einen dreidimensional periodischen, geordneten Aufbau aus (Fernordnung). Die kleinste Struktureinheit ist die Elementarzelle mit den Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und den Winkeln  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ . Die Beschreibung der Symmetrieeigenschaften innerhalb der Elementarzelle erfolgt durch die Einteilung in sieben Kristallsysteme, vierzehn Bravais-Gitter und 32 Punktgruppen. Durch Kombination der Punktgruppen mit der Translationssymmetrie ergeben sich die 230 Raumgruppen. Die Symmetrieelemente werden in der Kristallographie gemäß der Nomenklatur nach Hermann-Mauguin bezeichnet. Zur Kennzeichnung von Netzebenen werden die Millerschen Indices  $(hkl)$  benutzt.

### 2 Grundlagen der Röntgenstrukturanalyse

Da die Wellenlänge der Röntgenstrahlen ( $\lambda \approx 0,02 - 185 \text{ nm}$ ) in der Größenordnung der Identitätsperiode von kristallinen Stoffen liegt, wirkt ein Kristall als dreidimensionales Beugungsgitter. Dabei wechselwirken Strahlung und Materie in einem Prozeß, der kohärente Streuung (Rayleigh-Streuung) genannt wird. Die Intensität der registrierten, gebeugten Strahlung ist eine Funktion der Elektronendichte der Atome im untersuchten Kristall.

Die gebeugten Strahlen interferieren miteinander. Damit konstruktive Interferenz auftritt, muß die Braggsche Reflexionsbedingung erfüllt sein:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

mit  $d$ : Netzebenenabstand;  
 $\theta$ : Einfallswinkel der Röntgenstrahlung;  
 $\lambda$ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung

Aus dem Winkel und der Intensität der abgebeugten Röntgenstrahlung lassen sich Rückschlüsse auf die Lage und Art der Atome im Kristall ziehen. Dabei ist zu beachten, daß die Intensität durch verschiedene Phänomene wie der räumlichen Ausdehnung und den Schwingungen der Atome, Überlagerungen von Reflexen, Divergenz der Strahlung, Absorption etc. beeinflußt wird, was durch entsprechende Korrekturfaktoren ausgeglichen wird. Die Gesamtheit von Lage und Intensität aller Reflexe eines Kristalls kann als Fouriertransformation der Elektronendichtefunktion des Kristalls interpretiert werden. Somit könnte man die Elektronendichtefunktion und damit die Lage aller Atome in der Elementarzelle mit einer Fouriersynthese berechnen:

$$F(x,y,z) = \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-2\pi i (hx + ky + lz)}$$

Die Fourierkoeffizienten  $F_o(hkl)$  werden Strukturfaktoren genannt. Gemessen werden aber nur die Intensitäten (Strukturamplituden), die dem Quadrat des Betrags der Strukturfaktoren proportional sind. Aus den Beugungsreflexen kann die Phase nicht direkt bestimmt werden; dies ist das sog. Phasenproblem. Folgende mathematische Verfahren eignen sich zur Lösung dieses Problems:

### 1. Patterson-Synthese:

Dieses Verfahren eignet sich für Strukturen mit wenigen Schweratomen. Die gemessenen Strukturamplituden  $F_o^2$  werden zur Berechnung der Patterson-Funktion verwendet:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \{ \cos [2\pi (hu + kv + lw)] + i \sin [2\pi (hu + kv + lw)] \}$$

Als Ergebnis erhält man die Abstandsvektoren zwischen den Schwerpunkten der Elektronendichte in der Elementarzelle.

### 2. Direkte Methoden:

Anhand von statistischen Methoden werden zwischen den Strukturfaktoren und den Millerschen Indices unter Berücksichtigung der Phasenbeziehungen Zusammenhänge ermittelt. Aus dem Ergebnis erhält man Phasen von Strukturfaktoren, woraus man mittels Fouriersynthese die Lageparameter der Atome bestimmt.

Die Bestimmung der Atomlagen der leichteren Atome erfolgt durch Differenzfouriersynthesen, die auf dem Vergleich der berechneten mit den beobachteten Strukturfaktoren beruhen. Eine Verfeinerung des Strukturmodells wird mit least-squares-Rechnungen unter möglichst ständiger Verbesserung der R-Werte erreicht. Die Güte des ermittelten Strukturmodells wird durch die Residual-Werte (R-Werte) und den Goodness-of-fit-Wert S angegeben.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|} ; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w (F_o^2)^2}} ; \quad S = \sqrt{\frac{\sum [w (F_o^2 - F_c^2)^2]}{n - p}}$$

mit  $F_o$ : beobachteter Strukturfaktor,  $F_c$ : berechneter Strukturfaktor  
 $w = 1/\sigma^2 (F_o^2)$

### 3 Methoden der Röntgenstrukturanalyse

#### 3.1 Röntgenpulverdiffraktometer

Röntgenpulverdiffraktogramme dienen der Untersuchung von feinen Kristallpulvern. Da alle möglichen Orientierungen von Netzebenen vorkommen, entstehen Beugungskegel vom halben Öffnungswinkel  $2\theta$ .

Das Pulverdiffraktometer STADI P der Fa. STOE benutzt die erweiterte Debye-Scherrer-Geometrie mit fokussierendem Monochromator. Die fein zerriebene Probe wird in einem Markröhrchen oder auf einem Flächenträger in die Mitte des Aufnahmekreises gesetzt. Als Detektor werden ein linearer ortsempfindlicher Detektor und eine Bildplatte (imaging plate) benutzt.

Auf dem Pulverdiffraktometer G645 der Fa. Huber werden Flächenträger benutzt. Der Aufbau entspricht dem Prinzip der Guinier-Kamera. Da hier der Weg der Strahlung deutlich kürzer ist, ist der Hintergrund geringer; u.U. sind so auch geringe Verunreinigungen besser zu sehen, die sich sonst kaum vom Hintergrund abheben. Mit diesem Gerät sind Messungen bei tiefer Temperatur (bis zu 10 K) möglich. Als Detektor dient ein Szintillationszählrohr.

#### 3.2 Hochtemperaturdiffraktometerkammer (Bühler-Ofen)

Als Bühler-Ofen wird eine Hochtemperaturkammer bezeichnet, in der unter verschiedenen Gasatmosphären wie Stickstoff, Luft und Ammoniak bis zu einer Temperatur von 1600 °C Pulverdiffraktogramme gemessen werden können. Er ist auf dem STOE- $\theta/\theta$ -Diffraktometer montiert.

Für eine Aufnahme mit dem Bühler-Ofen wird die fein zerriebene Probe auf einen dünnen Träger aus Silber aufgebracht, der in die Mitte des Aufnahmekreises gesetzt wird. Die von der Probe reflektierte Strahlung wird mit einem ortsempfindlichen linearen Detektor oder einem Szintillationszählrohr detektiert; die Fokussierung erfolgt nach Bragg-Brentano. Zur Monochromatisierung werden ein Filter oder ein Sekundärmonochromator benutzt; da  $\alpha_1$ - und  $\alpha_2$ -Strahlen nicht getrennt werden, sinkt die Auflösung. Außerdem ist aufgrund der unterschiedlichen Probendicke die Winkelkalibrierung schwierig. Die Aufnahmekammer besteht aus einem Zylinder aus Edelstahl; die Heizung der Probe erfolgt durch ein Platinband, auf das der Probenträger aufgelegt wird. Die Strahlung tritt durch ein hochvakuumdicht angebrachtes Beryllium-Fenster einer Stärke von 0,5 mm in die Kammer ein. Vorteil dieses Verfahrens mit einem Flächenträger ist, daß die Probe in einer dünnen Schicht vorliegt und sich bei Erhöhung der Temperatur Gleichgewichte besser einstellen können als bei Verfahren, in denen die Probe in einer Kapillare vorliegt.

#### 3.3 IPDS (Imaging Plate Diffraction System)

Die Berechnung der Kristallstrukturen erfolgte anhand der Datensätze des IPDS und IPDS II (Imaging Plate Diffraction System) der Fa. STOE. Der Einkristall wird in einem Markröhrchen auf einem Goniometerkopf in den Röntgenstrahl gebracht, sollte aber nicht auf eine Kristallachse einjustiert sein. Die Reflexe fallen auf eine Bildplatte (imaging plate) hinter dem Kristall. Die Bildplatte ist mit BaBrF:Eu<sup>2+</sup> beschichtet.



Die am Ort des Reflexes auftreffende Energie der Röntgenstrahlung wird von den Europiumionen in Form von elektronischer Anregungsenergie gespeichert und nach Stimulation mit einem Helium-Neon-Laser als Lumineszenzstrahlung abgegeben; diese wird mit einem Lesekopf (Photomultiplier) in elektrische Signale umgewandelt.

#### 4 Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG)

Unter dem Begriff "thermische Analyse" wird eine Reihe von Verfahren zusammengefaßt, bei denen physikalische Eigenschaften einer Substanz (wie etwa Wärmekapazität, Schmelz- und Zersetzungstemperaturen, Übergangsenergien, mechanische Kenngrößen etc.) in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht werden. Die Probe wird dabei einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen.

Bei der Differenzthermoanalyse wird die Temperaturdifferenz zwischen einer Probe und einer Referenz während eines vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programms gemessen. Treten exotherme oder endotherme Prozesse auf, ändert sich die Probentemperatur nicht mehr mit der Temperatur des Ofens. Bei der Auftragung der Temperaturdifferenz gegen die Zeit (und damit bei konstanter Heizrate auch gegen die Temperatur) entsteht ein Signal. Die Messungen werden in einer inerten Atmosphäre (Argon) durchgeführt.

Bei der Thermogravimetrie wird die Gewichtsänderung der Probe während eines vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programms gemessen. Die Messung kann gleichzeitig mit der DTA erfolgen, anschließend kann die TG-Kurve (Masse der Probe gegen die Zeit) mit der DTA-Kurve in Bezug gesetzt werden. Mit Hilfe der TG kann außer der Umwandlungstemperatur (aus der DTA) auch die genaue Massenänderung und so die Stöchiometrie der Reaktion bestimmt werden.

#### 5 EDAX

Das EDAX-Verfahren (**E**nergy **D**ispersive **A**nalysis with **X**-rays) ermöglicht eine zerstörungsfreie Elementaranalyse mit sehr kleinen Probenmengen wie z.B. für Röntgenuntersuchungen geeignete Einkristalle. Solche Kristalle werden auf einen elektrisch leitenden Probenträger in eine klebende Graphitschicht aufgebracht. Mit dem Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskopes kann die Oberfläche der Probe zur Röntgenfluoreszenz angeregt werden, indem kernnahe Elektronen entfernt werden und bei der Relaxation die für die Elemente der Probe charakteristische Röntgenstrahlung emittiert wird. Die qualitative Zusammensetzung der Probe kann aus den Wellenlängen der Röntgenstrahlung entnommen werden, die mit geräteinternen Standards verglichen werden; eine ungefähre quantitative Analyse kann durch den Vergleich der Intensitäten erfolgen. Als Fehlerquellen treten bei diesem Verfahren die unterschiedliche Schichtdicke sowie mögliche Fehler und Verunreinigungen der Probenoberfläche auf. Absorptionseffekte können durch die Wahl einer möglichst glatten Stelle der Kristalloberfläche minimiert werden.

Zur Messung wurde das Rasterelektronenmikroskop XL 40 von Philips benutzt.

## 6 Magnetisches Verhalten

Das magnetische Verhalten einer Substanz ist durch die molare Suszeptibilität  $\chi_m$  charakterisiert. Die Suszeptibilität gibt den Zusammenhang zwischen der Magnetisierung  $M$  und der Stärke eines äußeren Magnetfeldes  $H$  wieder:

$$\vec{M} = \chi \vec{H}$$

Der Zusammenhang zwischen  $\chi_m$  und der effektiven Magnetisierung  $\mu_{\text{eff}}$  ist durch

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{1}{N_A} \sqrt{3RT\chi_m} \approx 2,828 \sqrt{T\chi_m}$$

mit  $N_A$ : Avogadro-Konstante,  $R$ : Gaskonstante,  $T$ : Temperatur

gegeben. Je nach Größe und dem temperaturabhängigen Verhalten unterscheidet man dia-, para-, ferro-, ferri- und antiferromagnetische Stoffe.

Diamagnetismus ( $\chi_m < 0$ ) wird durch gepaarte Elektronen verursacht und führt zu einem dem äußeren Magnetfeld entgegengesetzten magnetischen Moment. Er überlagert den durch ungepaarte Elektronen induzierten Paramagnetismus ( $\chi_m > 0$ ), der zu einem äußeren Feld parallel ausgerichtet ist. Während Diamagnetismus temperaturunabhängig ist, ist paramagnetisches Verhalten charakteristisch von der Temperatur abhängig; der Zusammenhang wird durch das Curie-Weiß-Gesetz beschrieben.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{mit } C: \text{ Curie-Konstante; } \theta: \text{ Weiß-Konstante}$$

Weisen die Spins der ungepaarten Elektronen durch kooperative Wechselwirkungen eine periodische Ordnung auf, entstehen temperatur- und feldstärkeabhängige Phänomene wie Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus.

Die Bestimmung der molaren Suszeptibilität im Bereich von 3,5 bis 300 K erfolgte auf einem S600 SQUID-Magnetometer (**S**uperconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice) der Firma Cryogenic im Zweiten Physikalischen Institut der Universität zu Köln.

Das SQUID ist ein supraleitender Ring, der symmetrisch an zwei Stellen mit Tunnelkontakten versehen ist. Im Innern eines supraleitenden Rings ist der Fluß quantisiert, der eingeschlossene Fluß kann also nur ein ganzzahliges Vielfaches des Flußquants  $h/(2e)$  betragen. Dies ist der Grund für das hohe Auflösungsvermögen eines SQUID-Detektors. Die Probe befindet sich, an einem Schrittmotor hängend, im homogenen Feld eines Magneten und wird durch eine supraleitende Spule (die Pick-up-Spule) bewegt. Die Magnetisierung der Probe führt dabei zu einer Änderung des magnetischen Flusses durch die Fläche der Spule, so daß in der Spule ein Strom induziert wird. Die Pick-up-Spule ist mit einer weiteren Spule verbunden, die induktiv an den SQUID-Sensor koppelt. Der Strom, der in der Pick-up-Spule durch die Flußänderung induziert wird, fließt ebenfalls in der zweiten Spule und überträgt die Flußänderung so auf den SQUID-Sensor, der als Transformator dient und diese Flußänderung in ein Spannungssignal umwandelt. Daraus kann mit einem Kalibrierungsfaktor das magnetische Moment der Probe bestimmt werden.

## 7 IR-Spektroskopie und UV-VIS-Spektroskopie

Die Energie der Lichtquanten im infraroten Bereich der elektromagnetischen Strahlung entspricht den Energiedifferenzen zwischen den Rotations- und Schwingungszuständen von Molekülen. Die meisten Übergänge lassen sich im Bereich des mittleren IR mit  $\lambda = 2,5 - 50 \mu\text{m}$  bzw.  $\tilde{\nu} = 4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$  beobachten. Eine Schwingung ist nur dann im IR-Spektrum sichtbar, wenn sich während der Schwingung das Dipolmoment ändert.

Gemessen wird die Absorption der Probe, die meist in einem KBr-Preßling oder als Suspension in Nujol vorliegt. Die Absorption läßt sich mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz beschreiben:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha d} \text{ bzw. } E = \log(I_0/I) = \alpha d \quad \text{mit } I: \text{ Intensität}$$

$\alpha$ : Absorptionskoeffizient  
d: Schichtdicke  
E: Extinktion

Bei der Interpretation der Spektren unterscheidet man zwischen Streck- und Deformationsschwingungen; die Lage der Banden ist für bestimmte Gruppen von Atomen jeweils charakteristisch. Anhand des IR-Spektrums können somit Aussagen über die Bindungsstärke und -art und den Aufbau von Molekülen oder Ionen getroffen werden.

Die Energiedifferenzen zwischen den elektronischen Zuständen der Atome liegen im Bereich des ultravioletten bis sichtbaren Lichts mit  $\lambda = 180 - 800 \text{ nm}$  bzw.  $\tilde{\nu} = 55.500 - 12.500 \text{ cm}^{-1}$ . Die möglichen Übergänge zwischen diesen Energieniveaus werden durch Auswahlregeln eingeschränkt (Spin-, Überlappungs-, Paritäts- und Symmetrieverbot). Gemessen wird ebenfalls die Absorption, die mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz beschrieben wird. Aus der Lage der Banden können Informationen über den Aufbau der Elektronenschale und über Wechselwirkungen der Orbitale der Atome erhalten werden.

Die IR-Spektren wurden auf dem IR-Spektrometer IFS/66v/S der Firma Bruker gemessen; das UV-Spektrum wurde mit dem Absorptionsspektrometer CARY 05E der Firma VARIAN aufgenommen. Die Proben lagen jeweils als KBr-Preßlinge vor.

## 8 Verwendete Chemikalien, Geräte und Computerprogramme

**Tabelle 1:** Verwendete Chemikalien

Ammoniak-Lösung, $\text{NH}_3$	konz. 32%	Merck, Darmstadt / D
Antimon(III)-oxid, $\text{Sb}_2\text{O}_3$	p.a.	Merck, Darmstadt / D
Bariumnitrat, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	p.a., > 99%	Riedel de Haën, Seelze / D
Bismut(III)-nitrat-pentahydrat, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	> 98,5%	Fluka, Buchs / CH
Blei(II)-nitrat, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	p.a.	Merck, Darmstadt / D
Bleioxid, $\text{PbO}_2$	p.a.	Merck, Darmstadt / D
Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		Fluka, Buchs / CH
Ethylenglykol, $(\text{CH}_2\text{OH})_2$	> 98%	Fluka, Buchs / CH
Kaliumbromid, KBr	p.a. > 99,5%	Fluka, Buchs / CH
Kaliumhexahydroxoantimonat, $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	> 99% bezogen auf $\text{KSbO}_3$	Riedel de Haën, Seelze / D
Kaliumhydroxid-Plätzchen, KOH	p.a.	Merck, Darmstadt / D
Kupfersulfat-pentahydrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	> 99%	Fluka, Buchs / CH
Methylammoniumchlorid, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	> 98%	Fluka, Buchs / CH
Natriumhydroxid-Plätzchen, NaOH	p.a.	Merck, Darmstadt / D
Paraffinöl	reinst	Riedel de Haën, Seelze / D
Silbernitrat, $\text{AgNO}_3$	p.a.	Merck, Darmstadt / D
Strontiumnitrat, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	p.a., > 99%	Riedel de Haën, Seelze / D
Thallium(III)-nitrat, $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$	purum	Fluka, Buchs / CH
Thallium(I)-sulfat, $\text{Tl}_2\text{SO}_4$	> 98%	Riedel de Haën, Seelze / D
Zinn, Sn	> 99,9%, ~ 75 $\mu\text{m}$	Merck, Darmstadt / D

**Tabelle 2:** Verwendete Geräte

Säureaufschlußbomben	4744, 4749	Parr Instrument Company, Moline / USA
Schutzgas-Handschuhbox		Braun, Garching / D
Einkristalldiffraktometer	IPDS, IPDS II	STOE & CIE, Darmstadt / D
Pulverdiffraktometer	STADI P	STOE & CIE, Darmstadt / D
Pulverdiffraktometer	G645	Huber, Rimsting / D
Bühler-Ofen	HDK 2.4	STOE & CIE, Darmstadt / D
Rasterelektronenmikroskop / EDAX	XL 40	Philips
DTA/TG	STA 409	Netzsch, Selb / D
IR-Spektrometer	IFS/66v/S	Bruker
UV-Spektrometer	CARY 05E	VARIAN
SQUID	S600	Cryogenic

**Tabelle 3:** Verwendete Computerprogramme

STOE-IPDS	Steuerung des IPDS, Verarbeitung der Meßwerte
SHELXS-96 [15]	Berechnung eines Strukturvorschlags
SHELXL-96 [16]	Strukturverfeinerung
STOE X-SHAPE [17]	Optimierung der Kristallgestalt
STOE X-RED [18]	Absorptionskorrektur
PLATON [19,20]	Symmetrieanalyse, Differenzfourierkarten
DIAMOND 1.1 [21]; DIAMOND 2.1c [22]	Visualisierungs- und Archivierungsprogramm für Kristallstrukturen
STOE VISUAL X-POW [23]	Steuerung von Pulverdiffraktometern und Auswertung der Diffraktogramme
STOE WIN X-POW [24]	Auswertung von Pulverdiffraktogrammen
ICSD Datenbank [25]	Einkristall-Datenbank
ICDD Datenbank [26]	Röntgenpulverdiffraktogramm-Datenbank
SciFinder [27]	Literaturrecherche in den Chemical Abstracts

### III Spezieller Teil

#### 1 Synthese und Aufarbeitung

Die Synthese der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen wurde meist unter hydrothermalen Bedingungen durchgeführt.

Die Hydrothermalsynthese [14] wurde zuerst in den Geowissenschaften zur Simulation der Bedingungen bei der Entstehung vieler Mineralien eingesetzt, später wurde sie hauptsächlich zur Züchtung großer Einkristalle verwendet (technisch bedeutendstes Beispiel ist die Züchtung von Quarz-Einkristallen). Sie ist eine nützliche Methode für die präparative Festkörperchemie, um Einkristalle von Verbindungen zu erhalten, die auf normalem naßchemischem Wege oder in einer Festkörperreaktion nicht darstellbar sind. Zu den Vorteilen der Hydrothermalsynthese gehören:

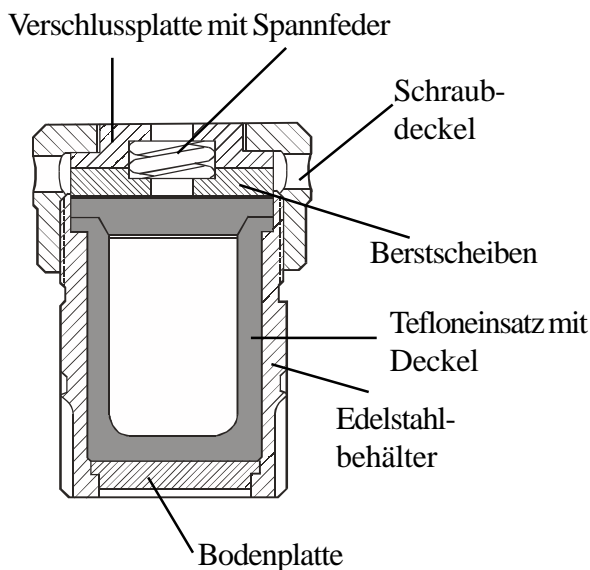
1. die erhöhte Löslichkeit vieler Verbindungen in geeigneten Lösungsmitteln bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes,
2. die recht geringen benötigten Temperaturen,
3. die Möglichkeit, bei langen Reaktionszeiten auch bei sehr schwerlöslichen Verbindungen durch Bodenkörperumwandlung die Bildung des gewünschten Produkts zu erreichen und
4. die Möglichkeit, eine chemische Transportreaktion durch Anwendung von Temperaturgradienten zu nutzen, um entsprechend reine, kristalline Produkte zu erhalten.

So werden auch Verbindungen zugänglich, deren Zersetzungstemperatur so tief liegt, daß eine Festkörperreaktion oder Gasphasen-Transportreaktion zur Synthese nicht in Frage kommen. Durch Zugabe von Säuren, Basen und auch Salzen kann die Löslichkeit der Edukte weiter erhöht werden; diese Substanzen werden Mineralisatoren genannt.

Zur Darstellung der ternären Hydroxide wurde vor allem die erhöhte Löslichkeit der Oxide in konzentrierten Laugen bei hohen Temperaturen ausgenutzt. Durch gleichmäßiges Abkühlen auf Raumtemperatur in bis zu 200 Stunden wurde die Löslichkeit langsam abgesenkt und so eine Kristallisation der Produkte erreicht.

Als Reaktionsgefäße wurden sog. Säureaufschlußbomben (Fa. Parr Instrument Company) benutzt. Die Edukte wurden in Behälter aus Teflon eingewogen und in genau passende Autoklaven aus Edelstahl eingesetzt (Abb. 1). Teflon (PTFE) ist gegen Laugen und Säuren hoher Konzentration praktisch inert, so daß es in dieser Hinsicht ein perfektes Gefäßmaterial ist. Doch weist Teflon auch Nachteile auf: das Material ist - auch bei entsprechend sorgfältiger Herstellung - porös, so daß ein Eindringen von Luft in die Gefäße nicht vollständig vermieden werden kann. Außerdem liegt der Erweichungspunkt von Teflon mit 300°C vergleichsweise niedrig; Temperaturen über 250°C und die entsprechenden höheren Drücke können so nicht erreicht werden.

Zur Synthese wurden die entsprechenden Mengen Natrium- oder Kaliumhydroxid (0,5 - 5 g), Wasser (meist 5 ml) und Salze der Schwermetalle (0,05 - 1 g) eingewogen und in Widerstandsöfen auf 100 - 200 °C erhitzt.



**Abb. 1:** Aufbau der Säureaufschlußbomben

Weitere Kristallisationsversuche wurden bei normalem Druck und bei Raumtemperatur durchgeführt. Dazu wurden Lösungen der entsprechenden Edukte vorsichtig überschichtet und durch Diffusion ein langsames Auskristallisieren der Produkte herbeizuführen versucht.

Bei der Auswahl der Edukte müssen die folgenden Punkte beachtet werden:

Die Kristallisation von Alkalisalzen weist die Schwierigkeit auf, daß sich mit steigendem Ionenradius des Kations die Löslichkeit der ternären Hydroxide erhöht. Dadurch werden schon zur Fällung der Kaliumsalze oft nicht erreichbare Kaliumionenkonzentrationen benötigt, da vorher Kaliumhydroxid-hydrate  $\text{KOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ausfallen. Zum anderen ist die Löslichkeit von Lithiumhydroxid in Wasser so gering, daß die Hydroxidionenkonzentration nicht ausreicht, um Hydroxometallationen zu bilden. Von den Alkalisalzen läßt sich daher meist nur die Natriumverbindung darstellen, da die Löslichkeiten von Natriumhydroxid und Natriumhydroxometallat oft ein günstiges Verhältnis zueinander haben.

Die Synthese von Erdalkalisalzen gelingt oft gut, da die Verbindungen schwerlöslich sind. Bei sehr hohen Laugenkonzentrationen verläuft die Löslichkeitskurve von Bariumhydroxid in Natronlauge wider Erwarten nicht gleichmäßig, es tritt ein Maximum von  $1,9 \text{ g Ba(OH)}_2$  pro  $100 \text{ ml}$  Lösung in  $30\%$  iger Lauge auf. Während die Löslichkeit von Bariumhydroxid in starken Laugen sonst sehr gering ist, erreicht sie in diesem Bereich durch Bildung von komplexen Hydroxoanionen die Hälfte der Löslichkeit in reinem Wasser ( $3,9 \text{ g Ba(OH)}_2$  pro  $100 \text{ ml}$  Lösung) [28]. Dieser Effekt kann ausgenutzt werden, da bei  $30\%$  igen Laugen unter hydrothermalen Bedingungen die Konzentration der gelösten Oxide schon ausreichen kann, um - zusammen mit der vergleichsweise hohen Bariumkonzentration - das Löslichkeitsprodukt der Bariumhydroxometallate zu überschreiten und bei langsamem Abkühlen eine Kristallisation zu erreichen.

Chloride sind im allgemeinen als Edukte ungünstig, weil Chloridionen meist leicht in Kristallstrukturen eingebaut werden. Außerdem werden die Produkte leicht durch in den entsprechenden Laugen schwerlösliches Natrium- oder Kaliumchlorid verunreinigt; darum wurden die Oxide, Nitrate oder Hydroxide als Ausgangssubstanzen benutzt.

Die Hydroxide von Strontium oder Barium erwiesen sich ebenfalls als ungünstige Edukte, da sie einen hohen Carbonatanteil enthielten und auch nach Umkristallisation auf Dauer keine reinen Hydroxide vorlagen. Aufgrund der Schwerlöslichkeit der Carbonate konnte so kein reines Pulver der gewünschten Produkte erhalten werden. Die Nitrate sind im Gegensatz dazu carbonatfrei und leicht löslich, so daß sie keine Verunreinigung der Produkte verursachten.

Bei vielen Reaktionsansätzen wurde ein Einfluß von Kationen wie Silber(I) und auch organischen Substanzen wie z.B. Methylamin auf die Kristallisation beobachtet. Die Wirkung von „Verunreinigungen“ (damit sind auch bewußt zugesetzte Substanzen gemeint) auf die Bildung und das Wachstum von Kristallen in Bezug auf die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts und die Morphologie ist intensiv untersucht worden [29-31] und wird häufig zur gezielten Beeinflussung der Kristallisation eingesetzt. Die Wirkung dieser Zusätze beruht meist auf Adsorption an bestimmten Kristallflächen und der Hemmung bzw. Begünstigung des Wachstums aller oder spezifischer Flächen der gewünschten Verbindung; so bildet z.B. Natriumchlorid bei Zusatz von Formamid oktaedrische, mit Polyvinylchlorid nadelförmige und mit Hexacyanoferrat(II)-ionen dendritische Kristalle. Eine weitere mögliche Wirkungsweise, vor allem der in dieser Arbeit vorgestellten hydrothermalen Synthesen mit Silberionen bzw. dem sich bildenden Silberoxid, ist die Funktion als Kristallisationskeim, wodurch in diesen zur Übersättigung neigenden Lösungen schon bei höheren Temperaturen eine Gleichgewichtseinstellung erfolgen kann.

Ternäre Hydroxide sind meist nicht luftstabil; die Präparation der Produkte für weitere Untersuchungen kann also nicht an Luft stattfinden. Das Arbeiten in mit Argon gefüllten Handschuhboxen ist erst nach dem Waschen und Trocknen möglich, wobei Zersetzung eintreten kann. So wurden die Produkte in der Mutterlauge auf Uhrgläsern unter Paraffinöl mikroskopiert und Einkristalle ausgewählt und präpariert. Es zeigte sich, daß langsam (im Verlauf mehrerer Wochen) Sauerstoff eindiffundiert und so Oxidationen stattfinden; die Bildung von Carbonaten wurde jedoch nicht beobachtet.

Die Einkristalle wurden in Markröhrchen eingebracht, die zuvor evakuiert, mit trockenem Argon geflutet und mit einem Tropfen Paraffinöl verschlossen wurden, so daß sich die Kristalle in inerter Atmosphäre befanden.

Zur Präparation der Pulverproben und zur längeren Aufbewahrung in einer Schutzgasbox wurden die Kristalle unter Schutzgas (trockenes Argon) über eine Fritte von der Mutterlauge abfiltriert, mit Methanol oder Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.



## 2 Übersicht über Hydroxoantimonate

Während Antimon(III)-oxid nur schwach basisch reagiert und sich nur in starken Mineralsäuren löst, läßt es sich in Alkalilaugen wesentlich leichter lösen. In saurer Lösung liegen Kationen der Zusammensetzung  $[\text{Sb}_2(\text{OH})_2]^{4+}$  vor [32], sie kristallisieren in Form basischer Salze wie z.B.  $\text{Sb}_4\text{O}_5(\text{OH})\text{ClO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  [32],  $\text{Sb}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2$  [33] und  $\text{Sb}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [34]. Ein reines Antimon(III)-hydroxid bzw. die Antimon(III)-säure  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  kann nicht isoliert werden, es existieren nur stark wasserhaltige, amorphe Niederschläge von  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Es ist nicht genau bekannt, welche Zusammensetzung die in alkalischer Lösung vorliegenden Ionen haben; in Dialyseversuchen wurde ein Ionengewicht ermittelt, das auf das Ion  $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$  [35] hinweist. Es gibt jedoch keine bekannte Kristallstruktur eines reinen Hydroxoantimonats(III). *Scholder* beschreibt die Synthese eines Natriumhexaantimonat(III)-hydrats  $\text{Na}_2\text{Sb}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [36], das möglicherweise Hydroxidgruppen enthält; es konnte jedoch nicht reproduziert werden. Für die von *Palekha* et al. [37] formulierten Verbindungen  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$  und  $\text{M}^{\text{II}}[\text{Sb}(\text{OH})_4]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (mit  $\text{M} = \text{Mg} - \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ) wird kein struktureller Nachweis erbracht. Die Kristallstruktur des Barium-Oxohydroxoantimonats(III)  $\text{BaSb}_3\text{O}_5(\text{OH})$  [38] wird beschrieben, allerdings wurde die Lage des Hydroxidions nicht bestimmt. In dem Strontium-oxoselenoantimonat(III)  $\text{Sr}_{10}[\text{Sb}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_2]_2[\text{SbSe}_3]_2\text{Se} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [39] liegen Ringe der Zusammensetzung  $[\text{Sb}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_2]^{6-}$  vor; die Struktur dieser Einheit ist verwandt mit der des Minerals Cetineit, einem Oxoantimonat(III) (s. Kapitel 10).

Die Tendenz zur Kondensation zu ternären Oxiden ist bei Antimon(III) in basischer Lösung sehr groß, darum wurden viele verschiedene Syntheserouten und unterschiedliche Kationen zur Kristallisation eines Hydroxoantimonats(III) ausprobiert. In 50%iger Natronlauge entstanden unter hydrothermalen Bedingungen Einkristalle von  $\text{NaSbO}_2$ , sie sind isotyp zu  $\text{NaBiO}_2$  [40]. In 50%iger Kalilauge dagegen konnte ein bislang unbekanntes Kalium-oxohydroxoantimonat(III)-hydrat einkristallin erhalten werden.

Versuche mit Salzen der Erdalkalimetalle führten zur Kristallisation von  $\text{SrSb}_2\text{O}_4$  und  $\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{O}_5$  [41]; aus Bariumionen enthaltenden Reaktionsansätzen kristallisierte dagegen auch bei Zusatz von Hydraziniumsalzen als Reduktionsmittel immer die extrem schwerlösliche Antimon(V)-verbindung  $\text{Ba}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5](\text{OH})_2$  [42]. Zur Verhinderung der Kondensation könnten voluminöse Kationen wie z.B. kationische Komplexe beitragen, darum wurde Kupfertetrammin-Lösung bei Raumtemperatur mit einer Lösung von Antimon(III) in 20%iger Natronlauge umgesetzt; hier kristallisierte jedoch auch ein Oxoantimonat der Zusammensetzung  $\text{CuSb}_2\text{O}_4$ .

Die Strukturen vieler Hexahydroxoantimonate(V) sind gut bekannt. So werden die Strukturen von  $\text{M}^{\text{I}}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  mit  $\text{M} = \text{Na}, \text{Ag}$  [1,2],  $\text{Ba}[\text{Sb}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [4] und  $\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$  mit  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}$  [3,5] in der Literatur vorgestellt. Die Interpretation dieser Substanzen als Hydroxoverbindungen wurde von *Pauling* [43] 1933 anhand von theoretischen Überlegungen zum Verhältnis der Ionenradien und der Koordinationszahlen abgeleitet, die Röntgenstrukturanalyse bestätigte diese Zuordnung.

Die freie Antimon(V)-säure  $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  ist nicht bekannt. Antimon(V)-säure wird allgemein als einbasige Säure beschrieben, die Existenz von höheren Salzen wird in der Literatur ausgeschlossen [44-48]. Diese Einschätzung beruhte auf der Analyse des Wassergehalts und der Entwässerungsgeschwindigkeit von Antimon(V)-oxidhydraten und anderen Verbindungen der Antimonsäure, außerdem auf potentiometrischen Titrations mit verschiedenen Laugen [46,48]. Der dabei gefundene zweite Knickpunkt der Kurve wurde als Effekt der Bildung von höheren Antimonsäuren wie Di- und Triantimonsäure interpretiert, wie er in sauren Lösungen auftritt. Nur in wenigen Veröffentlichungen wird ein zweifach negatives Oxopentahydroxoantimonat(V)-Ion als mögliche Spezies formuliert [49].

In früheren Arbeiten konnte die Existenz dieses zweiwertigen Anions  $[\text{SbO}(\text{OH})_5]^{2-}$  durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen von  $\text{K}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$ ,  $\text{Ba}[\text{SbO}(\text{OH})_5]$  [50] und  $\text{Ba}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5](\text{OH})_2$  [42] bewiesen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kristallisation weiterer Verbindungen mit diesem Anion untersucht. So konnte die Verbindung  $\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$  erhalten werden. Reaktionsansätze mit Silbernitrat ergaben statt des erwarteten Silberantimonats Kristalle der höher kondensierten Verbindung  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$ . Bei Zusatz von Thallium(I) zur Reaktionslösung entstehen unter hydrothermalen Bedingungen Kristalle des Oxoantimonats  $\text{Tl}_{10}\text{Sb}_2\text{O}_{10}$  [51].

Eine weitere Frage, die sich bei Betrachtung der bisher gefundenen Strukturen der Hydroxoantimonate ergibt, ist die bislang ungeklärte Struktur von Kalium-hexahydroxoantimonat,  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ . In der Literatur sind viele Arbeiten zur Zusammensetzung bzw. zum Aufbau von Kalium-hydroxoantimonaten(V) beschrieben; in keiner Veröffentlichung konnte sicher ein Kalium-hexahydroxoantimonat charakterisiert werden. Während die Struktur des reinen Oxoantimonats  $\text{KSbO}_3$  [52] schon 1940 durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde, gibt es zu Hydroxoverbindungen bezüglich Zusammensetzung und Aufbau sehr verschiedene und oft widersprüchliche Angaben. Meist werden verschiedene Hydrate  $\text{KSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  formuliert (z.B.  $2\text{KSbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [53]; auch  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  [54]). Sehr häufig wird die Zusammensetzung  $\text{KSbO}_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$  beschrieben [49,55,56]. Das IR-Spektrum dieser Verbindungen stimmt nicht mit dem Aufbau eines  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ -Ions überein. Auch die Struktur der isoelektronischen Verbindung  $\text{K}[\text{TeO}(\text{OH})_5]$  ist nicht bekannt; nur das Monohydrat  $\text{K}[\text{TeO}(\text{OH})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [57] ist strukturell charakterisiert.

In basischer Lösung werden weitere Verbindungen wie z.B.  $\text{K}_4\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 5,65\text{H}_2\text{O}$  [49] beschrieben, die wahrscheinlich mit  $\text{K}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$  übereinstimmen.

Da Kaliumionen deutlich größer sind als Natriumionen und eine höhere Koordination bevorzugen, könnte eine andere Struktur als die von  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  ausgebildet werden. Die Versuche, Einkristalle der Verbindung darzustellen, schlugen fehl; als Reaktionsprodukte wurden nur amorphe Pulver erhalten. Auch das als Edukt benutzte  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  ist vollständig röntgenamorph. Es konnten jedoch Kristalle der bislang unbekannt Verbindung  $\text{K}_2[\text{SbO}(\text{OH})_4]_2$  erhalten werden. Nach Röntgenpulverdiffraktogrammen ist sie wahrscheinlich identisch mit „ $\text{KSbO}_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ “ [49]; zum Vergleich dieser Verbindungen wurden außerdem die IR-Spektren von  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  und  $\text{K}_2[\text{SbO}(\text{OH})_4]_2$  aufgenommen.

### 3 Kalium-hydroxooxo-antimonat(III)-hydrat, $\text{K}_3\text{Sb}_{14}\text{O}_{18}(\text{OH})_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

#### 3.1 Synthese

Bei der Umsetzung hoch konzentrierter Lösungen von Antimon(III)-oxid in 50% iger Kalilauge in Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz entstehen bei langsamem Abkühlen von 150 °C auf Raumtemperatur in 120 Stunden Kristalle der Zusammensetzung  $\text{K}_3\text{Sb}_{14}\text{O}_{18}(\text{OH})_9 \cdot (1,5+x)\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{K}_3\text{Sb}_{14}\text{O}_{18}(\text{OH})_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in Plättchen oder Stäbchen, die oft zu einem Ende hin keilförmig zulaufen und einen spitzen Winkel von wenigen Grad ausbilden. Dies deutet auf eine Verzwillingung hin, die aber im polarisierten Licht nicht zu sehen ist. Außerdem sind die Kristalle senkrecht zur Normale der Plättchen leicht spaltbar und zerfallen in dünne Plättchen, so daß sowohl die Auswahl als auch die Präparation eines Einkristalls sehr sorgfältig erfolgen muß. In Analogie zu den Bismut(III)-verbindungen (s. Kapitel 10) wurde den Reaktionslösungen Methylamin als Methylammoniumchlorid zugesetzt; die so erhaltenen Produkte enthielten für eine Strukturuntersuchung besser geeignete Kristalle.

Die Kristalle sind farblos und zersetzen sich nach wenigen Tagen in der Mutterlauge zu weißem, amorphem Pulver. Sie sind nicht stabil an Luft oder unter trockenem Argon; wahrscheinlich zerfallen sie durch Wasserabgabe. Darum lassen sie sich nicht waschen und trocknen; eine genauere Bestimmung des Wassergehalts und auch der Wasserabgabe bei Erhitzen konnte somit nicht erfolgen.

Einwaage:	1 g $\text{Sb}_2\text{O}_3$
	0,3 g $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$
	7,5 g KOH / 7,5 g $\text{H}_2\text{O}$
Temperaturprogramm:	RT —1h→ 150 °C —30 h→ 150 °C —120 h→ RT

Als Nebenprodukt entstanden in einigen Reaktionsansätzen mit höherer Antimon(III)-oxid-Konzentration (1,2 g) größere, ebenfalls farblose Kristalle von  $\text{KSb}_3\text{O}_5$  [58].

#### 3.2 Strukturbestimmung

Ein geeigneter Einkristall wurde unter dem Polarisationsmikroskop der Mutterlauge entnommen, in Paraffinöl überführt und in ein inertisiertes, mit Paraffinöl verschlossenes Markröhrchen eingebracht. Auf dem IPDS wurde ein Intensitätsdatensatz gemessen. Ein Strukturmodell wurde mit dem Programm SHELXS-96 [15] mit Direkten Methoden berechnet, die Verfeinerung erfolgte mit Least-Squares-Verfahren im Programm SHELXL-96 [16]. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch nach Kristallgestaltoptimierung mit Hilfe der Programme X-RED und X-SHAPE [17,18].

Die Struktur von  $\text{K}_3\text{Sb}_{14}\text{O}_{18}(\text{OH})_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  besteht aus zu Schichten angeordneten Ketten, zwischen denen große Hohlräume liegen. In diesen ca. 23 % der Elementarzelle umfassenden Hohlräumen befinden sich nicht geordnete Wassermoleküle. Nur fünf mögliche Sauerstofflagen konnten in diesem Bereich bestimmt werden; diese Wassermoleküle bilden mäßig starke Wasserstoffbrückenbindungen zu den Oxid- und

Hydroxidionen des Gerüsts der Struktur aus. In den verbleibenden Hohlräumen können keine weiteren Lagen von Sauerstoffatomen bestimmt werden. Durch diese verteilte, nicht zuzuordnende Elektronendichte in der Struktur steigt der wR2-Wert; die schlechte Qualität des Intensitätsdatensatzes führt dazu, daß im geordneten Gerüst der Struktur nur für die Schweratome Antimon und Kalium die anisotropen Auslenkungsparameter bestimmt werden können. Auch eine Tieftemperatur-Einkristalluntersuchung bei  $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$  ergab keine besseren Ergebnisse. Aufgrund dieser Probleme können die Lagen der Wasserstoffatome nicht aus der Differenzfourierkarte ermittelt werden.

Die Summenformel ergibt sich aus der Interpretation aller im Gerüst gebundenen Sauerstoffatome als Oxid- oder Hydroxidionen; die nicht direkt an Antimon oder Kalium gebundenen Sauerstoffatome werden Wassermolekülen zugeordnet. Eine Unterscheidung zwischen Oxid- oder Hydroxidionen im Gerüst kann nicht getroffen werden; es zeigen sich keine deutlichen Unterschiede bezüglich der Bindungslängen. Wahrscheinlich liegt hier eine Fehlordnung vor; auf jeden Fall muß es sich aufgrund der Forderung der Elektroneutralität der gesamten Struktur um ein Oxohydroxo-antimonat(III) handeln. Eine Interpretation aller an Antimon gebundenen Sauerstoffionen als Oxid führt zu einem Überschuß negativer Ladung. Damit ist  $\text{K}_3\text{Sb}_{14}\text{O}_{18}(\text{OH})_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  eine der ersten Verbindungen, in denen eine Koordination von Antimon(III) durch Hydroxidionen in der anionischen Einheit nachgewiesen ist. Bei Berücksichtigung der in den Hohlräumen bestimmten Wassermoleküle ergibt sich die Summenformel  $\text{K}_3\text{Sb}_{14}\text{O}_{18}(\text{OH})_9 \cdot (1,5+x)\text{H}_2\text{O}$ .

Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte in der azentrischen Raumgruppe  $\text{Pmn}2_1$  (Nr. 31). Eine Lösung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $\text{Pmmn}$  (Nr. 59) gelang trotz des hohen Flack x-Parameters von 0,40(18) nicht; der wR2-Wert verdoppelte sich bei Annahme eines Inversionszentrums. Bei Vergleich der Strukturen in beiden Raumgruppen zeigt sich, daß nur die Lagen der Kaliumionen K5 und K6 die Zentrosymmetrie brechen; nach einer Umstellung werden diese beiden Lagen nicht genau aufeinander abgebildet, sondern es bleiben zwei Lagen mit einem Abstand von ca. 63 pm bestehen. Außerdem zeigt sich bei zentrosymmetrischer Aufstellung eine geringfügige Verzerrung des Gerüsts der Struktur, die zu größeren Auslenkungsparametern und ungünstigeren Antimon-Sauerstoff-Abständen führt. Zur Überprüfung wurde eine Strukturlösung in der Raumgruppe P1 durchgeführt; eine Analyse der Symmetrie dieser Lösung ergab die azentrische Raumgruppe  $\text{Pmn}2_1$ .

Die Lagen K5 und K6 sind unterbesetzt, die Besetzungsfaktoren sind 0,96(11) und 0,89(10). Diese Ionen sind ungünstig durch Sauerstoff koordiniert, da zu einer Seite die nicht geordneten Wassermoleküle in den Hohlräumen als Liganden auftreten. Eine genaue Koordinationszahl bzw. ein Koordinationspolyeder kann für diese Kaliumionen nicht angegeben werden. So sind die Kaliumatome zu einem geringen Prozentsatz durch die Protonierung eines Oxid- oder Hydroxidions ersetzt. Aufgrund der Abstände ist auch der teilweise Ersatz dieser Kaliumionen durch ein Wassermolekül, das über Wasserstoffbrückenbindungen an das Gerüst der Struktur koordiniert, denkbar. Eine weitere Unterbesetzung tritt auf der Lage O33 auf; dieses Sauerstoffatom liegt in einem der Hohlräume. Die Unterbesetzung der Lage resultiert aus der nicht geordneten Besetzung dieser Hohlräume durch Wassermoleküle.

Angaben zur Strukturlösung sind in den Tabellen 3.1-4 zusammengestellt.

**Tabelle 3.1:** Kristallographische Daten von  $K_3Sb_{14}O_{18}(OH)_9 \cdot xH_2O$  und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten [pm]	a = 1652,4(2) b = 1015,0(2) c = 2554,4(4)
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	4284(2)
Zahl der Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	3,564
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pmn2_1$ (Nr. 31)
Meßgerät	IPDS (STOE)
verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$ )
Meßtemperatur [K]	293(2)
Meßbereich	$5,32^\circ < 2\theta < 50,00^\circ$
Indexbereich	$-21 < h < 24, -15 < k < 15, -38 < l < 35$
F(000)	4064
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorenzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch (nach Kristallgestaltoptimierung) [17,18]
Extinktionskoeffizient	0,0002
$\mu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	84,3
Zahl der gemessenen Reflexe	25321
davon symmetrieunabhängig	5431
beobachtete Reflexe ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	3805
Parameter	286
$R_{\text{int}}$	0,135
Strukturbestimmung	SHELXS-96 und SHELXL-96 [15,16]
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [59]
Goodness of Fit	0,987
R1; wR2 ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	0,074; 0,182
R1; wR2 (alle Daten)	0,103; 0,198
Flack x-Parameter	0,40(18)

**Tabelle 3.2:** Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter in  $K_3Sb_{14}O_{18}(OH)_9 \cdot xH_2O$ 

	Wyckoff- Lage	Besetzungs- faktor	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$ [ $10^{-1}$ pm <sup>2</sup> ]
K1	2a		0	0,764(1)	0,2057(7)	31(4)
K2	2a		0	0,747(2)	0,0586(6)	37(4)
K3	2a		0	0,7218(1)	0,9097(7)	43(5)
K4	2a		0	0,736(2)	0,7639(6)	36(4)
K5	2a	0,96(11)	0	0,740(3)	0,621(2)	90(12)*
K6	2a	0,89(10)	0	0,777(2)	0,351(1)	68(11)*
Sb1	4b		0,6141(2)	0,5116(3)	0,7783(2)	32,9(8)
Sb2	4b		0,8937(2)	0,4569(3)	0,1290(2)	28,2(7)
Sb3	4b		0,7142(3)	0,2237(3)	0,8031(2)	43(1)
Sb4	4b		0,7877(3)	0,7505(3)	0,1358(2)	41,0(9)
Sb5	4b		0,6031(3)	0,9236(3)	0,7637(2)	46(1)
Sb6	4b		0,6036(2)	0,9497(3)	0,6315(2)	39,9(8)
Sb7	4b		0,8940(2)	0,4284(3)	0,8440(2)	33,9(8)
Sb8	4b		0,6155(2)	0,5397(3)	0,1946(2)	33,6(8)
Sb9	4b		0,7871(3)	0,7195(3)	0,8359(2)	44(1)
Sb10	4b		0,7141(3)	0,2529(3)	0,1696(2)	38,8(9)
Sb11	4b		0,6048(3)	0,9788(3)	0,3405(2)	41,6(9)
Sb12	4b		0,6032(3)	0,9511(3)	0,2070(2)	41,6(9)
Sb13	4b		0,7141(3)	0,4512(4)	0,9020(2)	56(1)
Sb14	4b		0,7133(3)	0,4815(4)	0,0698(2)	51(1)
O1	4b		0,588(2)	0,519(3)	0,850(2)	44(8)*
O2	4b		0,615(2)	0,321(3)	0,780(1)	29(6)*
O3	2a		0	0,500(4)	0,253(2)	26(8)*
O4	4b		0,890(2)	0,647(3)	0,138(2)	42(8)*
O5	4b		0,834(2)	0,443(3)	0,060(1)	28(7)*
O6	2a		0	0,476(4)	0,087(2)	49(1)*
O7	4b		0,704(2)	0,246(3)	0,874(1)	37(7)*
O8	4b		0,668(3)	0,050(4)	0,806(2)	66(10)*
O9	4b		0,740(2)	0,697(3)	0,073(2)	45(8)*
O10	4b		0,662(2)	0,104(3)	0,600(2)	47(9)*
O11	2a		0	0,989(4)	0,281(2)	33(9)*
O12	4b		0,6256(2)	0,023(3)	0,704(2)	42(7)*

$$U_{eq} = \frac{1}{3} (U_{11} + U_{22} + U_{33}) [60]$$

\* isotroper Auslenkungsparameter

## Fortsetzung von Tabelle 3.2:

	Wyckoff- Lage	Besetzungs- faktor	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$ [ $10^{-1}$ pm <sup>2</sup> ]
O13	2a		0	0,972(5)	0,120(2)	51(12)*
O14	4b		0,840(2)	0,411(3)	0,910(2)	50(8)*
O15	4b		0,891(2)	0,625(3)	0,842(2)	34(7)*
O16	2a		0	0,437(3)	0,882(2)	20(8)*
O17	4b		0,580(2)	0,560(3)	0,123(2)	55(9)*
O18	2a		0	0,458(3)	0,721(2)	22(8)*
O19	4b		0,625(3)	0,341(4)	0,202(2)	61(10)*
O20	4b		0,751(3)	0,662(4)	0,907(2)	68(10)*
O21	4b		0,656(2)	0,133(3)	0,374(2)	39(8)*
O22	4b		0,685(2)	0,282(3)	0,095(2)	48(9)*
O23	4b		0,651(2)	0,079(3)	0,161(2)	46(8)*
O24	4b		0,623(2)	0,059(3)	0,2752(0)	35(7)*
O25	2a		0	0,930(4)	0,852(2)	44(11)*
O26	2a		0	0,966(4)	0,690(2)	47(12)*
O27	4b		0,741(2)	0,472(3)	0,830(2)	43(8)*
O28	4b		0,739(2)	0,496(3)	0,146(2)	40(8)*
O29	4b		0,894(2)	0,613(4)	0,987(3)	80(9)*
O30	2a		0	0,132(5)	0,779(3)	71(16)*
O31	2a		0	0,165(4)	0,198(2)	35(10)*
O32	4b		0,794(2)	0,849(3)	0,963(2)	54(7)*
O33	4b	0,85(1)	0,863(4)	0,234(7)	0,998(3)	50*
O34	4b		0,667(3)	0,045(5)	0,058(2)	88(13)*

$$U_{eq} = \frac{1}{3} (U_{11} + U_{22} + U_{33}) [60]$$

\* isotroper Auslenkungsparameter

**Tabelle 3.3:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $K_3Sb_{14}O_{18}(OH)_9 \cdot xH_2O$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
K1	21(8)	29(7)	42(10)	-18(6)	0	0
K2	52(11)	38(8)	20(8)	3(5)	0	0
K3	73(13)	17(7)	40(10)	12(6)	0	0
K4	50(11)	37(7)	20(8)	-4(6)	0	0
Sb1	29(2)	31(2)	35(2)	0(2)	-6(2)	-4(1)
Sb2	28(2)	29(2)	27(2)	3(1)	-2(2)	-4(1)
Sb3	36(3)	45(2)	49(3)	-7(2)	-11(2)	12(2)
Sb4	26(2)	42(2)	56(3)	8(2)	10(2)	6(1)
Sb5	60(3)	25(2)	53(3)	-7(2)	-13(2)	8(2)
Sb6	39(2)	28(2)	53(3)	-8(2)	-4(2)	10(1)
Sb7	40(2)	31(2)	30(2)	0(2)	-1(2)	-3(1)
Sb8	32(2)	27(2)	42(2)	-1(2)	1(2)	-1(1)
Sb9	27(2)	43(2)	62(3)	-7(2)	-4(2)	8(2)
Sb10	33(2)	41(2)	43(2)	-1(2)	9(2)	9(2)
Sb11	40(2)	29(2)	56(3)	7(2)	-2(2)	7(2)
Sb12	51(2)	23(2)	50(3)	0(2)	10(2)	9(1)
Sb13	64(3)	64(2)	41(3)	-15(2)	29(2)	-30(2)
Sb14	48(3)	57(2)	47(3)	14(2)	-14(2)	-22(2)



**Tabelle 3.4:** Wichtige Abstände und Winkel in  $K_3Sb_{14}O_{18}(OH)_9 \cdot xH_2O$ ; Abstände in pm

K1 - O4 (2x)	279(4)	K3 - O25	258(5)
K1 - O2 (2x)	282(3)	K3 - O15 (2x)	268(4)
K1 - O3	293(4)	K3 - O29 (2x)	286(6)
K1 - O11	297(5)	K3 - O16	297(3)
K1 - O12 (2x)	300(3)	K3 - O21 (2x)	310(3)
K1 - O13	303(5)	O - K3 - O	55,2(8)° - 86(1)°
O - K1 - O	56,4(7)° - 85(1)°		
K2 - O13	277(5)	K4 - O19 (2x)	271(4)
K2 - O6	284(5)	K4 - O15 (2x)	292(3)
K2 - O29 (2x)	287(6)	K4 - O24 (2x)	292(3)
K2 - O16	297(4)	K4 - O25	298(5)
K2 - O21 (2x)	310(3)	K4 - O26	300(5)
K2 - O10 (2x)	326(4)	K4 - O18	302(4)
O - K2 - O	54,6(9)° - 86(1)°	O - K4 - O	57,3(8)° - 88(1)°
K5 - O11	280(5)	K6 - O26	289(6)
K5 - O2 (2x)	281(3)	K6 - O19 (2x)	303(5)
K5 - O1 (2x)	334(4)	K6 - O22 (2x)	314(4)
		K6 - O23 (2x)	325(4)
Sb1 - O1	189(4)	O2 - Sb1 - O3	87(2)°
Sb1 - O2	193(3)	O1 - Sb1 - O2	91(2)°
Sb1 - O3	200(2)	O1 - Sb1 - O3	96(2)°
Sb2 - O4	194(3)	O5 - Sb2 - O6	88(2)°
Sb2 - O5	203(3)	O4 - Sb2 - O6	90(2)°
Sb2 - O6	207(3)	O4 - Sb2 - O5	99(2)°
Sb3 - O7	183(3)	O7 - Sb3 - O8	92(2)°
Sb3 - O8	192(4)	O2 - Sb3 - O8	98(2)°
Sb3 - O2	200(3)	O2 - Sb3 - O7	99(1)°
Sb4 - O9	187(4)	O9 - Sb4 - O10	90(2)°
Sb4 - O10	193(4)	O4 - Sb4 - O10	93(2)°
Sb4 - O4	199(3)	O4 - Sb4 - O9	103(2)°
Sb5 - O12	187(3)	O8 - Sb5 - O12	90(2)°
Sb5 - O11	199(2)	O8 - Sb5 - O11	93(2)°
Sb5 - O8	199(4)	O11 - Sb5 - O12	96(2)°

**Fortsetzung von Tabelle 3.4:** Wichtige Abstände und Winkel in  $K_3Sb_{14}O_{18}(OH)_9 \cdot xH_2O$ 

Atomabstände [pm]		Winkel	
Sb6 - O13	191(2)	O10 - Sb6 - O12	90(2)°
Sb6 - O10	201(4)	O10 - Sb6 - O13	93(2)°
Sb6 - O12	202(4)	O12 - Sb6 - O13	98(2)°
Sb7 - O14	191(4)	O14 - Sb7 - O16	89(2)°
Sb7 - O15	200(3)	O15 - Sb7 - O16	89(2)°
Sb7 - O16	201(2)	O14 - Sb7 - O15	96(2)°
Sb8 - O17	194(4)	O17 - Sb8 - O18	92(2)°
Sb8 - O18	203(2)	O18 - Sb8 - O19	93(2)°
Sb8 - O19	203(4)	O17 - Sb8 - O19	102(2)°
Sb9 - O15	197(3)	O15 - Sb9 - O21	85(2)°
Sb9 - O20	201(4)	O20 - Sb9 - O21	85(2)°
Sb9 - O21	202(3)	O15 - Sb9 - O20	93(2)°
Sb10 - O19	192(4)	O22 - Sb10 - O23	84(2)°
Sb10 - O22	200(4)	O19 - Sb10 - O23	93(2)°
Sb10 - O23	207(3)	O19 - Sb10 - O22	99(2)°
Sb11 - O24	189(3)	O21 - Sb11 - O25	87(2)°
Sb11 - O21	198(3)	O21 - Sb11 - O24	89(2)°
Sb11 - O25	199(2)	O24 - Sb11 - O25	94(2)°
Sb12 - O23	192(4)	O23 - Sb12 - O26	86(2)°
Sb12 - O26	195(3)	O23 - Sb12 - O24	95(2)°
Sb12 - O24	208(3)	O24 - Sb12 - O26	95(2)°
Sb13 - O27	191(4)	O7 - Sb13 - O27	79(1)°
Sb13 - O14	213(4)	O14 - Sb13 - O27	83(2)°
Sb13 - O7	221(3)	O20 - Sb13 - O27	84(2)°
Sb13 - O20	223(4)	O14 - Sb13 - O20	85(2)°
		O7 - Sb13 - O14	86(1)°
Sb14 - O28	199(4)	O22 - Sb14 - O28	80(2)°
Sb14 - O5	204(3)	O9 - Sb14 - O28	82(2)°
Sb14 - O22	218(3)	O5 - Sb14 - O28	86(2)°
Sb14 - O9	223(3)	O5 - Sb14 - O9	90(1)°
		O5 - Sb14 - O22	94(1)°

**Fortsetzung von Tabelle 3.4:** Wichtige Abstände und Winkel in  $K_3Sb_{14}O_{18}(OH)_9 \cdot xH_2O$ ;  
Abstände in pm

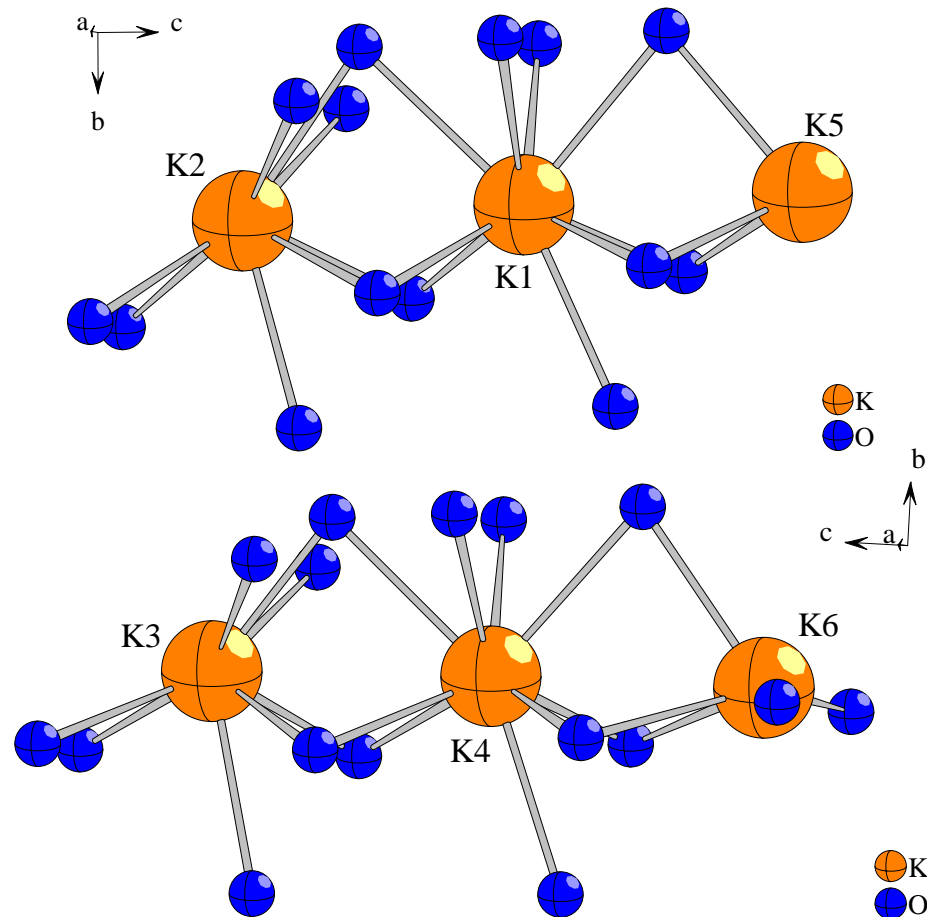
mögliche Wasserstoffbrückenbindungen der Kristallwassermoleküle:			
O30 ... O24(2x)	282(5)	O31 ... O12 (2x)	282(4)
O32 ... O20	280(6)	O33 ... O5	268(7)
O32 ... O21	290(6)	O33 ... O14	291(8)
O32 ... O9	291(6)		
O32 ... O29	291(4)	O34 ... O22	260(6)
		O34 ... O13	267(6)

### 3.3 Strukturbeschreibung

$K_3Sb_{14}O_{18}(OH)_9 \cdot xH_2O$  kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Pmn2_1$  (Nr. 31) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Aufgrund der nur geringen Abweichung von der Zentrosymmetrie sind je zwei der Atomlagen fast symmetrieäquivalent, je zwei der beschriebenen Polyeder und ihre Verknüpfungen sind somit nahezu gleich.

Kalium liegt auf sechs unterschiedlichen kristallographischen Lagen (Abb. 3.1). Die Kaliumatome K1 und K4 sind in einem verzerrten dreifach überkappten trigonalen Prisma von neun Sauerstoffatomen umgeben; die Abstände liegen für K1 im Bereich von 279(4) bis 300(3) pm für die Atome des Prismas und 293(4) bis 303(5) pm für die überkappenden Sauerstoffatome; diese Abstände liegen für K4 bei 271(4) bis 292(3) pm und 298(5) bis 302(4) pm. Die Umgebung der Kaliumatome K2 und K3 ist nicht vollständig bestimmbar, da ein Teil dieser Koordinationssphären von in den Hohlräumen liegenden, fehlgeordneten Wassermolekülen gebildet wird. Die Koordinationspolyeder lassen sich jedoch ebenfalls zu stark verzerrten dreifach überkappten trigonalen Prismen ergänzen. Die Atome der Basis der Prismen bilden zu Kalium Abstände von 287(6) bis 326(4) pm für K2 und 268(4) bis 310(3) pm für K3 aus. Eines der überkappenden Sauerstoffatome liegt nicht über einer Fläche des Prismas, sondern über einer Kante; daraus resultiert die starke Verzerrung des Polyeders und die Lücke in der Koordinationssphäre auf der Seite der Hohlräume, wo ein oder auch mehrere weitere Sauerstoffliganden die Koordinationssphäre füllen können. Die Verzerrung der Koordinationspolyeder der Kaliumionen resultieren aus der wesentlich weniger flexiblen Umgebung der Antimonionen.

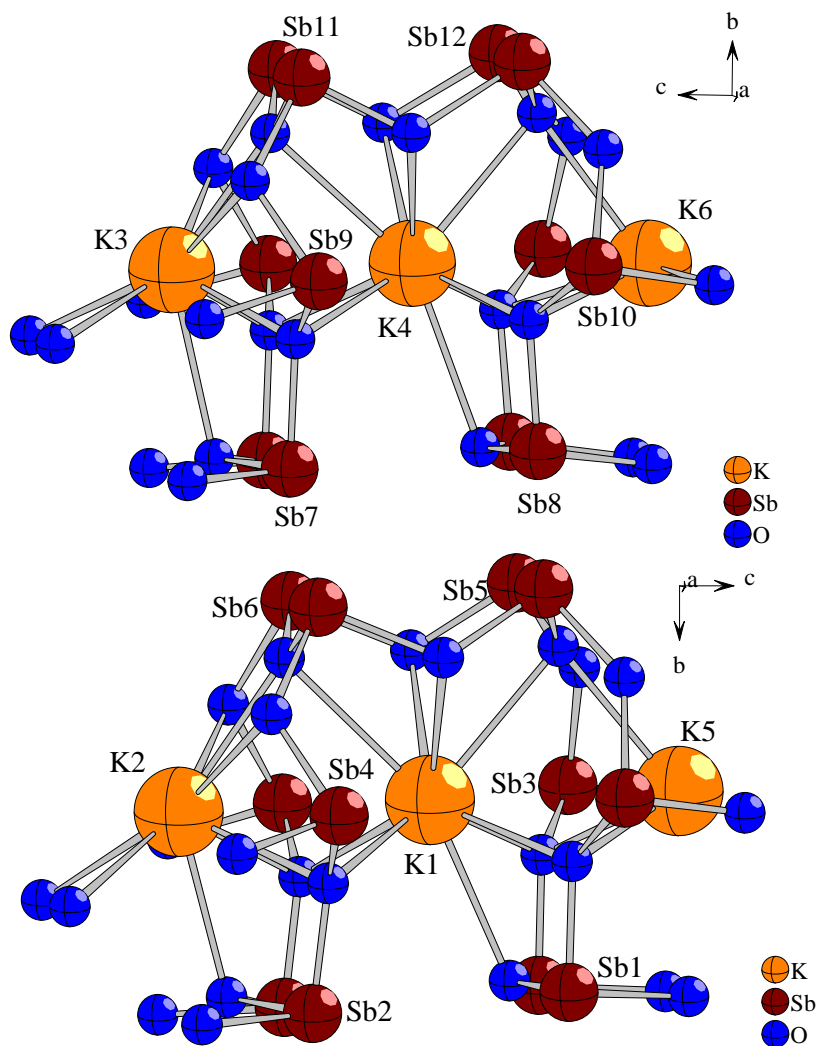
Die Kaliumlagen K5 und K6 sind unterbesetzt, die Besetzungsfaktoren sind 0,96(11) und 0,89(10). Da noch größere Teile ihrer Koordinationssphäre im Bereich der Hohlräume liegen, sind die Koordinationspolyeder noch unvollständiger. Daraus folgt wahrscheinlich auch die Unterbesetzung, da die Koordination stark unregelmäßig ist; statt Kalium kann leicht eines der Oxid- oder Hydroxidionen protoniert werden. Zu den Sauerstoffatomen des Gerüsts treten folgende Abstände auf: für K5 können fünf Liganden zwischen 280(5) und 334(4) pm gefunden werden, für K6 sieben Liganden mit Abständen von 289(6) bis 325(4) pm.



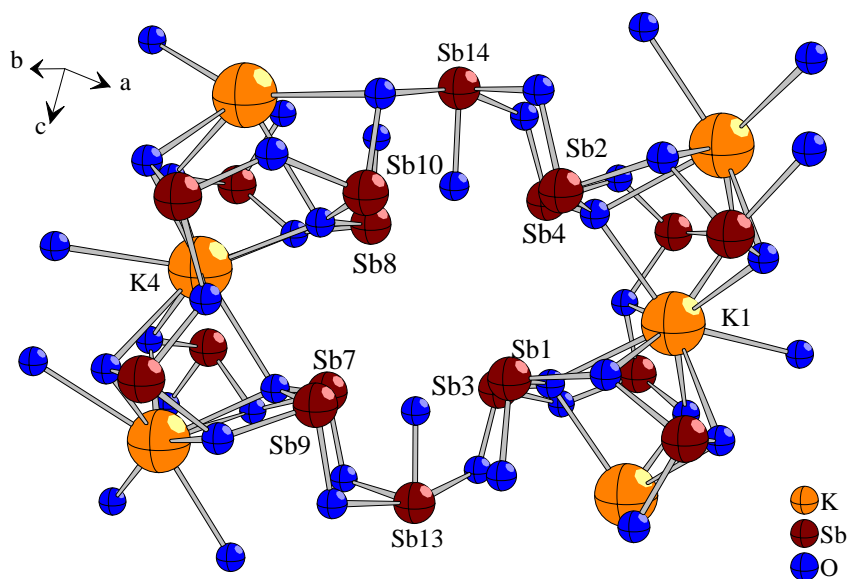
**Abb. 3.1:** Koordination und Verknüpfung der Kaliumionen in  $K_3Sb_{14}O_{18}(OH)_9 \cdot xH_2O$

Je drei der Kaliumionen bilden zusammen mit zwölf Antimonatomen eine über Sauerstoff verknüpfte Einheit; K1 und K4 liegen dabei in der Mitte eines Käfigs, gebildet aus Antimon und Sauerstoff. K2 und K5 bzw. K3 und K6 liegen jeweils am Rand dieses Käfigs (Abb. 3.2).

Die Käfige werden von je sechs kristallographisch verschiedenen Antimon(III)-ionen aufgebaut, die  $\psi^1$ -tetraedrisch umgeben sind. Die Lagen Sb1 bis Sb6 bilden den Käfig um K1; sie zeigen Antimon-Sauerstoff-Abstände zwischen 183(3) und 207(3) pm mit Winkeln von 87(2)° bis 103(2)°. Im zweiten Käfig um K4, gebildet von Sb7 bis Sb12, betragen die entsprechenden Werte 189(3) bis 208(3) pm und 84(2)° bis 102(2)°. Die Winkel sind deutlich kleiner als der ideale Innenwinkel eines Tetraeders von 109°, diese Verzerrung ergibt sich aus dem Platzbedarf des freien Elektronenpaares. Die Tetraeder sind über Ecken miteinander verknüpft, über je eine Kante verbrücken sie zum zentralen Kaliumion. Die freien Elektronenpaare zeigen von Kalium weg und liegen an der Außenseite des Käfigs.



**Abb. 3.2:** Koordinationssphären der Kaliumatome in  $K_3Sb_{14}O_{18}(OH)_9 \cdot xH_2O$  und die Verknüpfung zu den Antimon-Käfigen



**Abb. 3.3:** Verknüpfung der Käfige über Ringe aus Antimon(III) und Sauerstoff; die freien Elektronenpaare der acht inneren Antimonatome zeigen in den Ring

Zwischen den zwei kristallographisch verschiedenen Käfigen liegt ein Ring mit zwei Ebenen von je vier Antimonatomen, die über die Koordinationpolyeder von Sb13 und Sb14 verknüpft sind (Abb. 3.3). Die freien Elektronenpaare dieser insgesamt acht Antimon(III)-ionen zeigen in den Ring; der kürzeste Abstand zwischen zwei Antimonatomen im Ring beträgt 383(1) pm. Die freien Elektronenpaare von Sb13 und Sb14 weisen von dem Ring weg. Im Inneren des Ringes konnte keine Restelextronendichte gefunden werden; er ist mit den Elektronenpaaren gefüllt und kann nicht von Wassermolekülen besetzt werden. Sb13 und Sb14 verbrücken nicht zu Kalium, sie sind  $\psi^1$ -trigonal bipyramidal umgeben. Das freie Elektronenpaar liegt in der äquatorialen Ebene, dadurch verzerren sich die Winkel. In der äquatorialen Ebene beträgt der Winkel zwischen den Sauerstoffliganden nur 83(2)° bzw. 86(2)°; die axialen Sauerstoffatome bilden zueinander Winkel von je 161(1)° aus. Die Antimon-Sauerstoff-Abstände in der äquatorialen Ebene sind mit 191(4) bis 231(4) pm deutlich kleiner als die Abstände zu den axialen Liganden mit 218(3) bis 223(4) pm. Die Strukturlösung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe Pmmn hebt die vorhandene Verzerrung des Ringes auf, er wird aufgrund der zusätzlichen Spiegelebene bzw. der Einführung eines Inversionszentrums planar. Dies wirkt sich ungünstig auf die Abstände und Winkel in diesem System aus; der Ring enthält kein Inversionszentrum und führt so zusammen mit den Kaliumlagen K5 und K6 zur azentrischen Raumgruppe.

Die Käfige und Ringe sind zu Ketten entlang [100] angeordnet und bilden das Grundgerüst dieser Struktur (Abb. 3.4 und 3.5). In Richtung [001] werden die Ketten über eine Kante der Koordinationpolyeder von Kalium verknüpft. Diese verbrückenden Sauerstoffatome, beide O29, wurden aufgrund des Abstands von 286(6) bzw. 287(6) pm zu Kalium als Hydroxidionen interpretiert; O29 gehört zur Basis des trigonalen Prismas der Koordinationssphäre. Diese Interpretation ist willkürlich, O29 kann auch zu einem Wassermolekül gehören. Da die Wasserstofflagen nicht gefunden werden können und auch der Wassergehalt der Kristalle nicht bestimmt werden kann, weil sich die Kristalle nicht unzersetzt waschen und trocknen lassen, kann hier keine Unterscheidung getroffen werden. Die Sauerstoffatome O1 bis O28 sind an Antimon gebunden, sie wurden darum als Oxid- oder Hydroxidionen gedeutet. Die weiteren Sauerstofflagen O30 bis O34 in den Hohlräumen zwischen den Ketten wurden Wassermolekülen zugeordnet; sie zeigen Abstände zu Sauerstoffatomen des Grundgerüsts, die mit 260(6) bis 291(8) pm der Länge von Wasserstoffbrückenbindungen entsprechen.

Die lose zu Schichten verknüpften Ketten bilden in (010) gewellte Schichten (Abb. 3.6). Zwischen diesen Schichten liegen die freien Elektronenpaare einiger Antimon(III)-ionen, die aber diesen Raum nicht komplett füllen können. Die insgesamt hohe, jedoch stark verteilte Restelextronendichte läßt auf nicht ausgeordnetes Kristallwasser schließen; bis auf die Lagen O30 bis O34 konnten auch bei Annahme der Unterbesetzung keine weiteren Sauerstofflagen sinnvoll zugeordnet werden. Die Hohlräume zwischen den Ketten und den Schichten umfassen ca. 23 % des Volumens; daraus ergibt sich die große Varianz des Wassergehalts und die weite Verteilung der Elektronendichte und damit die schlechte Qualität des Datensatzes.

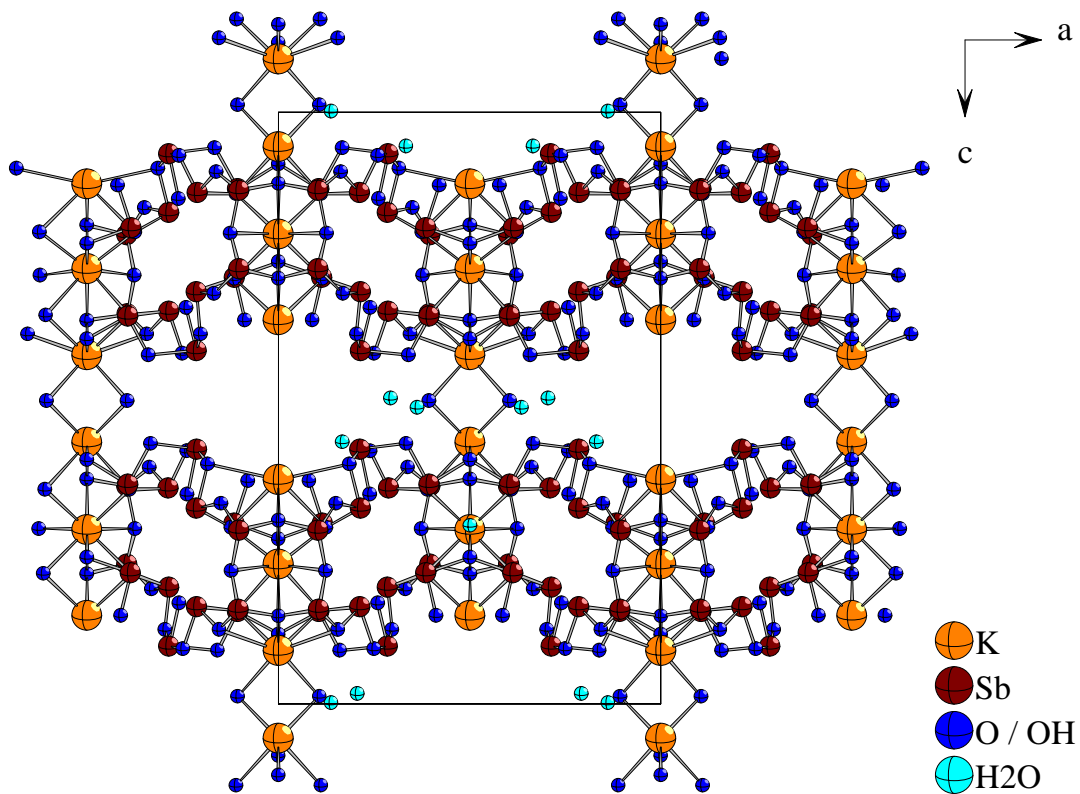


Abb. 3.4: Projektion der Struktur von  $K_3Sb_{14}O_{18}(OH)_9 \cdot xH_2O$  auf (010)

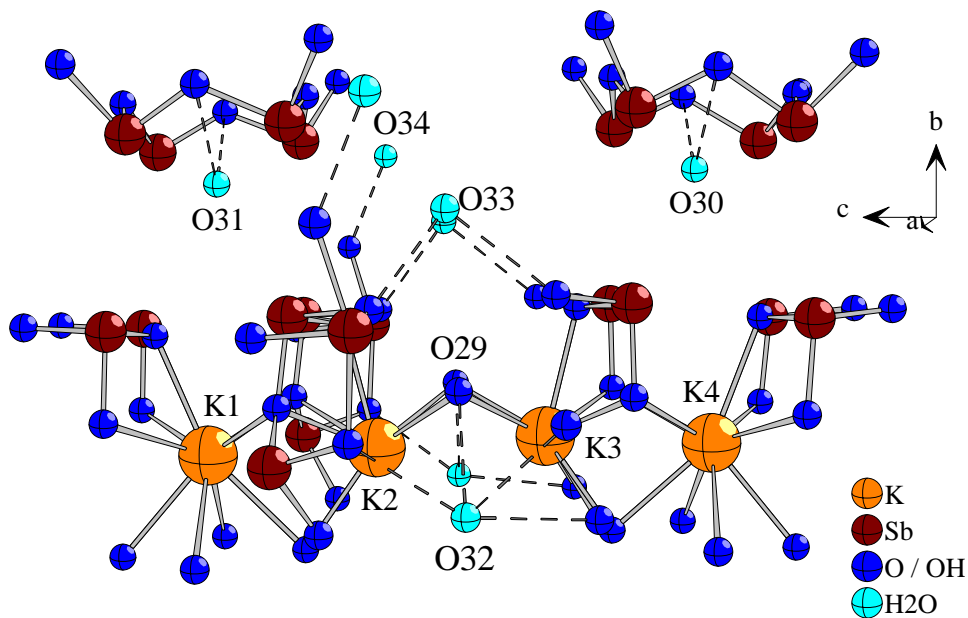
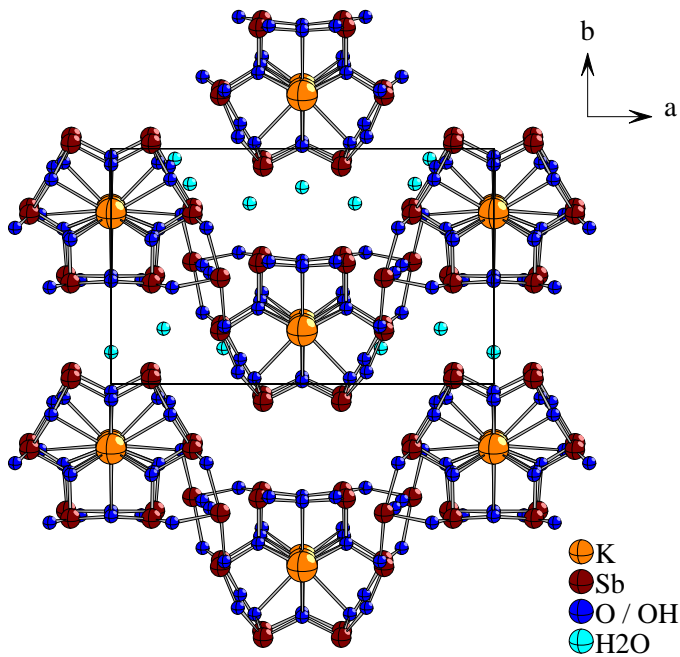


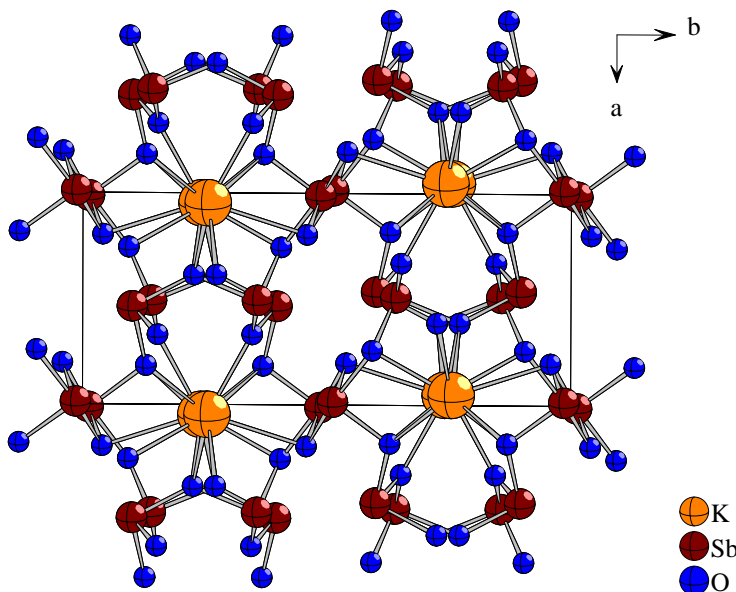
Abb. 3.5: Verknüpfung der Käfige entlang [001] über O29 und die Lage der Wasseratome zwischen den Ketten





**Abb. 3.6:** Projektion der Struktur von  $K_3Sb_{14}O_{18}(OH)_9 \cdot xH_2O$  auf (001)

Die Struktur zeigt Ähnlichkeiten zum Aufbau des Oxoantimonats  $KSb_3O_5$  [58] (Abb. 3.7). Auch hier ist Kalium käfigartig von über Ecken verknüpften  $\psi^1$ -Tetraedern der Antimon(III)-ionen umgeben; diese Käfige sind jedoch aufgrund der höheren Verknüpfung zum reinen Oxid nicht so deutlich ausgeprägt. Entlang [001] liegen die Kaliumionen hintereinander, die Käfige gehen in dieser Richtung im deutlichen Unterschied zu  $K_3Sb_{14}O_{18}(OH)_9 \cdot xH_2O$  direkt ineinander über. So bilden sich keine ausgeprägten Ketten senkrecht dazu aus; auch in dieser Richtung verläuft die Verknüpfung direkt. Die Schichten in (100) schließen ohne Hohlraum direkt aneinander an; die freien Elektronenpaare zeigen in  $KSb_3O_5$  in Kanäle zwischen je vier der Käfige. Insgesamt kann man die Verwandtschaft der beiden Strukturen durch Aufbrechen der dichten Struktur des reinen Oxoantimonats beim Ersatz von Oxid durch Hydroxid und Wasser beschreiben; die Hohlräume schieben sich zwischen die Strukturelemente. Interessant ist das Auftreten der dichteren Verbindung als Nebenprodukt in Reaktionsansätzen mit besonders hoher Antimonoxidkonzentration, was ebenfalls für die Verwandtschaft der Strukturen spricht.



**Abb. 3.7:** Projektion der Struktur von  $KSb_3O_5$  auf (001)



## 4 Kupferoxoantimonat(III), $\text{CuSb}_2\text{O}_4$

### 4.1 Synthese

Da die Kristallisation von Antimon(III)-hydroxoverbindungen schwierig ist, wurden möglichst viele verschiedene Kationen eingesetzt. Viele Kationen der Übergangsmetalle sind in basischer Lösung für Umsetzungen nicht zugänglich, da ihre Hydroxide schwerlöslich sind. Dies kann bei Kupfer(II)-ionen durch Verwendung einer Lösung von Kupfer in konzentrierter Ammoniaklösung umgangen werden. Dabei verhindert die Bildung des Tetramminkupfer-Komplexes, daß Kupferhydroxid ausfällt. Andere Amminkomplexe, z.B. von Nickel, sind nicht stark genug. Hier werden von den zur Lösung des Antimon(III) benötigten Laugenkonzentrationen die entsprechenden Hydroxide ausgefällt.

Einkristalle von  $\text{CuSb}_2\text{O}_4$  bilden sich bei der langsamen Diffusion von Kupfersulfat-pentahydrat, gelöst in konzentriertem Ammoniak, in eine Lösung von Antimon(III)-oxid in 20% iger Natronlauge bei Raumtemperatur. Als Nebenprodukt kristallisierten durch die Verdünnung der Lösung und damit dem Sinken des pH-Wertes oktaedrische, farblose Kristalle von Antimon(III)-oxid aus. Durch schnelles Mischen der beiden Lösungen konnte ein reines Pulver der Verbindung erhalten werden, was durch Röntgenpulverdiffraktometrie nachgewiesen wurde (Abb. 4.1). Eine ähnliche Synthese für  $\text{CuSb}_2\text{O}_4$  wurde 1899 von *Harding* [61] publiziert; er erhielt ein Pulver der Verbindung durch Mischung einer alkalischen Antimon(III)-lösung mit Kupfertartratlösung.

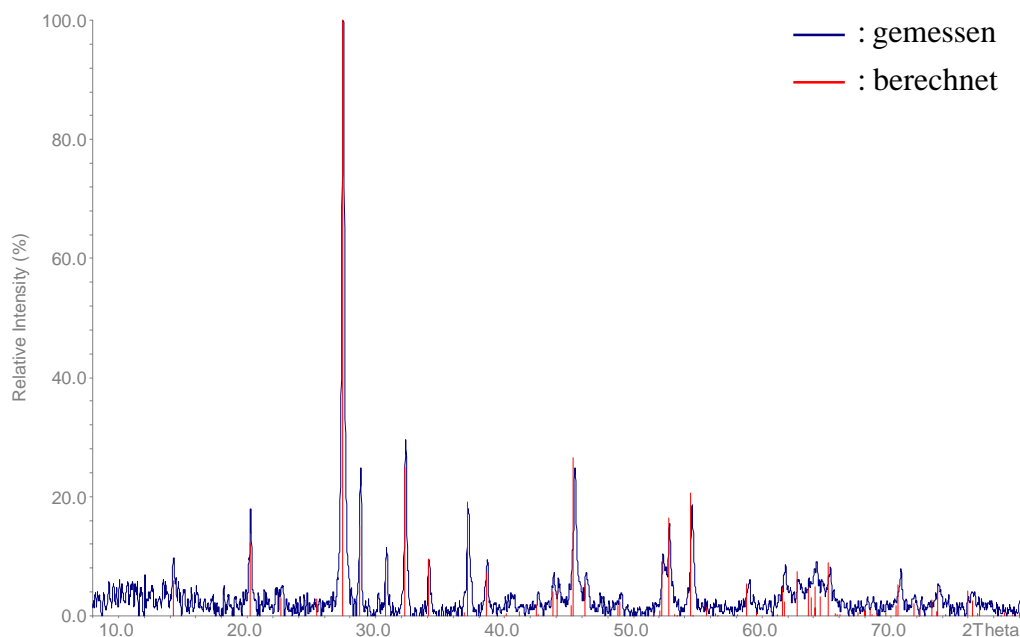
$\text{CuSb}_2\text{O}_4$  kristallisiert in hell-blaugrünen Plättchen, die gegen Wasser und Luft stabil sind.

Darstellung des reinen Pulvers:

Einwaage:                      1 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , gelöst in 10 ml konz.  $\text{NH}_3$ -Lösung  
   0,5 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , gelöst in 5 g  $\text{NaOH}$  / 20 g  $\text{H}_2\text{O}$

Obwohl einige isotype Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) [62,63] bekannt sind, wurde die Struktur der Kupferverbindung bislang nicht in der Literatur beschrieben. Dies liegt vermutlich daran, daß die Synthesen dieser Verbindungen Festkörperreaktionen des entsprechenden Metalloxids mit Antimon(III)-oxid bei 800 – 1000 °C [62,64] sind. Bei diesen Temperaturen zerfällt jedoch Kupfer(II)-oxid; außerdem ist in diesem Temperaturbereich bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens von  $\text{CuSb}_2\text{O}_4$  eine Redoxreaktion zwischen Antimon(III) und Kupfer(II) zu beobachten.

Bei Umsetzungen einer heißen, alkalischen Bismutnitrat-Lösung mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung entstanden tiefblaue Einkristalle der strukturell ähnlichen, aber nicht isotypen Verbindung  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  (P4/ncc;  $a = 850,63(1)$  pm;  $c = 582,22(1)$  pm;  $Z = 4$ ; [65,66]), als Hauptprodukt fielen hier jedoch gelbe Kristalle von Bismut(III)-oxid an.



**Abb. 4.1:** Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{CuSb}_2\text{O}_4$ ; Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm

## 4.2 Strukturbestimmung

Ein geeigneter Einkristall von  $\text{CuSb}_2\text{O}_4$  wurde unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt und in ein Markröhrchen überführt. Auf dem IPDS wurde ein Intensitätsdatensatz gemessen. Mit dem Programm SHELXS-96 [15] wurde mit Direkten Methoden ein Strukturmodell berechnet und dieses mit dem Programm SHELXL-96 [16] nach Least-Squares-Verfahren verfeinert. Die Lagen der restlichen Atome konnten aus Differenzfouriersynthesen ermittelt werden. Für alle Atome konnten die anisotropen Auslenkungsparameter bestimmt werden. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch nach der Optimierung der Kristallgestalt mit Hilfe der Programme X-RED und X-SHAPE [17,18]. Angaben zur Strukturlösung sind in den Tabelle 4.1-4 zusammengestellt.

**Tabelle 4.1:** Kristallographische Daten von  $\text{CuSb}_2\text{O}_4$  und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten [pm]	a = 877,5(2) c = 580,3(1)
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	446,8(2)
Zahl der Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	5,516
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P4_2/\text{mbc}$ (Nr. 135)
Meßgerät	IPDS (STOE)
verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$ )
Meßtemperatur [K]	293(2)
Meßbereich	$6,56^\circ < 2\theta < 47,93^\circ$
Indexbereich	$-11 < h < 11, -11 < k < 7, -6 < l < 6$
F(000)	652
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorenzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch (nach Kristallgestaltoptimierung) [17,18]
$\mu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	156,9
Zahl der gemessenen Reflexe	1518
davon symmetrieunabhängig	186
beobachtete Reflexe ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	157
Parameter	21
$R_{\text{int}}$	0,056
Strukturbestimmung	SHELXS-96 und SHELXL-96 [15,16]
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [59]
Goodness of Fit	0,932
R1; wR2 ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	0,025; 0,047
R1; wR2 (alle Daten)	0,031; 0,047

**Tabelle 4.2:** Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter in  $\text{CuSb}_2\text{O}_4$ 

	Wyckoff- Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$ [ $10^{-1}$ pm <sup>2</sup> ]
Cu	4d	0	1/2	1/4	11,0(5)
Sb	8h	0,68742(8)	0,34654(9)	0	14,2(3)
O1	8h	0,9068(9)	0,3804(9)	0	15(2)
O2	8g	0,3052(6)	x + 0,5	1/4	30(3)

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} (U_{11} + U_{22} + U_{33}) [60]$$

**Tabelle 4.3:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $\text{CuSb}_2\text{O}_4$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu	15,5(7)	15,5(7)	2(2)	0	0	-5,9(7)
Sb	14,3(5)	16,0(5)	12,2(5)	0	0	-1,2(3)
O1	18(4)	17(4)	9(6)	0	0	-2(3)
O2	39(4)	39(4)	12(6)	-6(3)	6(3)	-29(5)

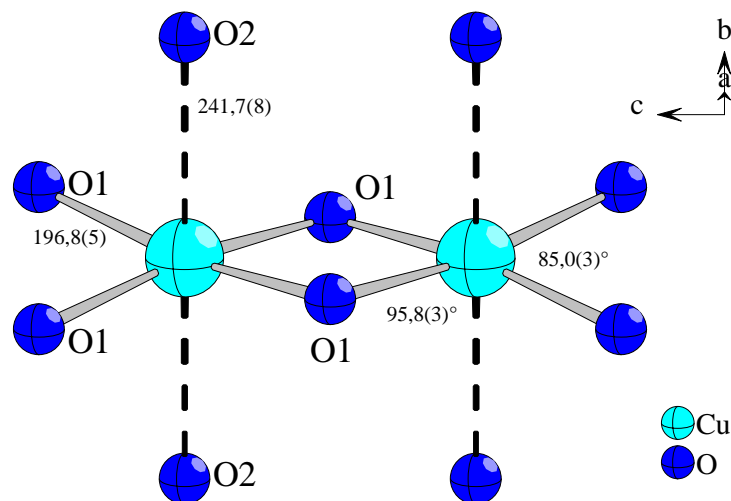
**Tabelle 4.4:** Wichtige Abstände und Winkel in  $\text{CuSb}_2\text{O}_4$ 

Atomabstände [pm]		Winkel	
Cu - O1 (4x)	196,8(5)	O1 - Cu - O1	85,0(3)°
Cu - O2 (2x)	241,7(8)	O1 - Cu - O2	85,2(3)°
		O1 - Cu - O2	94,8(3)°
		O1 - Cu - O1	95,8(3)°
Sb - O1	194,8(8)	O1 - Sb - O2	94,1(3)°
Sb - O2 (2x)	197,0(4)	O2 - Sb - O2	94,8(3)°

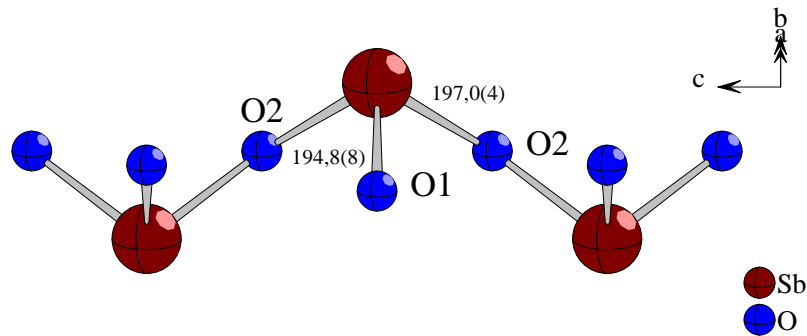
### 4.3 Strukturbeschreibung

$\text{CuSb}_2\text{O}_4$  kristallisiert isotyp zu  $\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) [62,63], ein weiterer Vertreter dieses Strukturtyps ist Mennige,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  [67] ( $= \text{Pb}^{\text{IV}}\text{Pb}^{\text{II}}_2\text{O}_4$ ). Diese Verbindungen kristallisieren im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe  $\text{P4}_2/\text{mbc}$  (Nr. 135) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Die Kupferionen sind verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert (Abb. 4.2). Aufgrund des Jahn-Teller-Effekts beim  $d^9$ -Systems der Kupfer(II)-Ionen sind die Oktaeder gestreckt, es resultiert eine [4+2]-Koordinations. Die äquatorialen Sauerstoffatome O1 haben zu Kupfer einen Abstand von 196,8(5) pm, die axialen Sauerstoffatome O2 zeigen dagegen einen Abstand von 241,7(8) pm. Diese Werte liegen im üblichen Bereich für diese Koordination an Kupfer. Die äquatoriale Ebene ist verzerrt. Es treten O1-Cu-O1-Winkel von  $85,0(3)^\circ$  und  $95,8(3)^\circ$  auf, der Torsionswinkel beträgt ca.  $13^\circ$ . Die Oktaeder sind entlang [001] über transständige Kanten verknüpft, der Abstand der Kupferatome innerhalb dieser Kette beträgt die Hälfte der Gitterkonstante in Richtung [001], 290,2(1) pm. Diese Verzerrung wirkt sich nur geringfügig auf die Gitterkonstanten aus. Die Gitterkonstanten der anderen Antimonate  $\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{O}_4$  liegen in den Bereichen  $a = 850 - 870$  pm und  $c = 590 - 600$  pm; in dem Kupferantimonat sind  $a = 877,5(2)$  pm und  $c = 580,3(1)$  pm. Es zeigt sich der erwartete Effekt, daß die tetragonale Streckung des Oktaeders zu einer längeren Gitterkonstante in Richtung [100] und zu einer Verkürzung in Richtung [001] führt, das Verhältnis der Gitterkonstanten  $c : a$  sinkt damit von im Schnitt 0,69 auf 0,66.

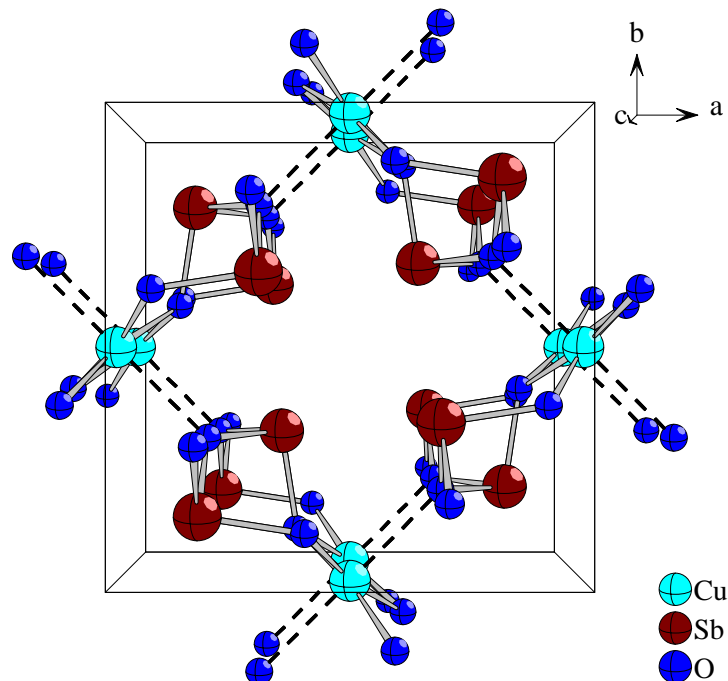


**Abb. 4.2:** Koordination von Kupfer in  $\text{CuSb}_2\text{O}_4$  und die Verknüpfung der Polyeder; Abstände in pm



**Abb. 4.3:** Koordination von Antimon(III) in  $\text{CuSb}_2\text{O}_4$  und die Verknüpfung der Polyeder; Abstände in pm

Die Antimon(III)-ionen sind  $\psi^1$ -tetraedrisch von Sauerstoff umgeben und ebenfalls parallel zu [001] über Ecken zu Ketten verknüpft (Abb. 4.3). Der Abstand zu O1 beträgt 194,8(8) pm, der Abstand zu den verbrückenden Oxidionen O2 ist mit 197,0(4) pm nur geringfügig länger. Durch das freie Elektronenpaar am Zentralatom sind die Tetraederwinkel gestaucht, es treten folgende Werte auf: O1-Sb-O2  $94,1(3)^\circ$  und O2-Sb-O2  $94,8(3)^\circ$ . Diese Ketten verknüpfen je zwei der Oktaederstränge des Kupfers. Die freien Elektronenpaare der Antimon(III)-ionen zeigen wechselweise von der Kette weg in Kanäle, die von je vier dieser Ketten gebildet werden (Abb. 4.4). Dabei zeigen je zwei der Elektronenpaare genau aufeinander zu; die Antimonatome haben über den Kanal hinweg einen Abstand von 425,1(1) pm voneinander.

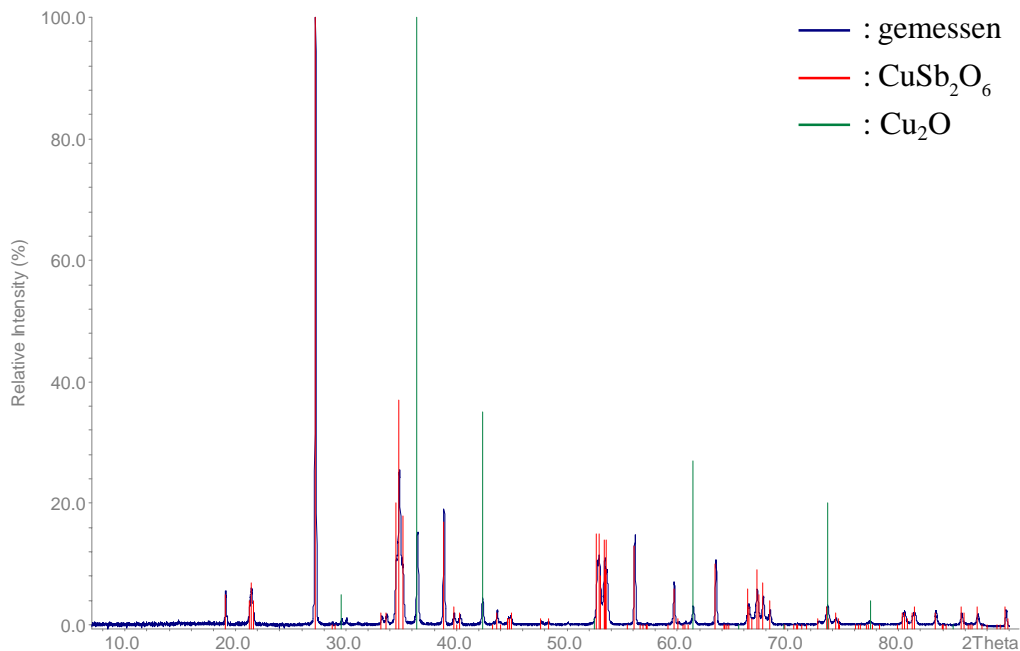


**Abb. 4.4:** Perspektivische Ansicht der Elementarzelle von  $\text{CuSb}_2\text{O}_4$

#### 4.4 Thermisches Verhalten

Die thermische Zersetzung von  $\text{CuSb}_2\text{O}_4$  wurde an einem reinen Pulver mit DTA/TG und Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie (Bühler-Ofen) untersucht.

Die Ergebnisse der DTA/TG-Messungen sind nicht aussagekräftig, da die Zersetzung im Vergleich zum Meßzeitraum, auch bei kleiner Aufheizrate, sehr langsam ist und die Gleichgewichtseinstellung nicht erfolgt. Darum sind keine getrennten DTA-Signale zu beobachten, und die Gewichtsabnahme ist nicht in Stufen aufgelöst, sondern kontinuierlich. Innerhalb des Meßzeitraums wird die Zersetzung nicht abgeschlossen. Das Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstands der DTA/TG-Messungen zeigt ein Substanzgemisch aus Kupfer(I)-oxid und Kupferantimonat(V) (Abb. 4.5); die Reflexe dieser Verbindung entstanden dagegen bei den Messungen auf dem Bühlerofen nicht.



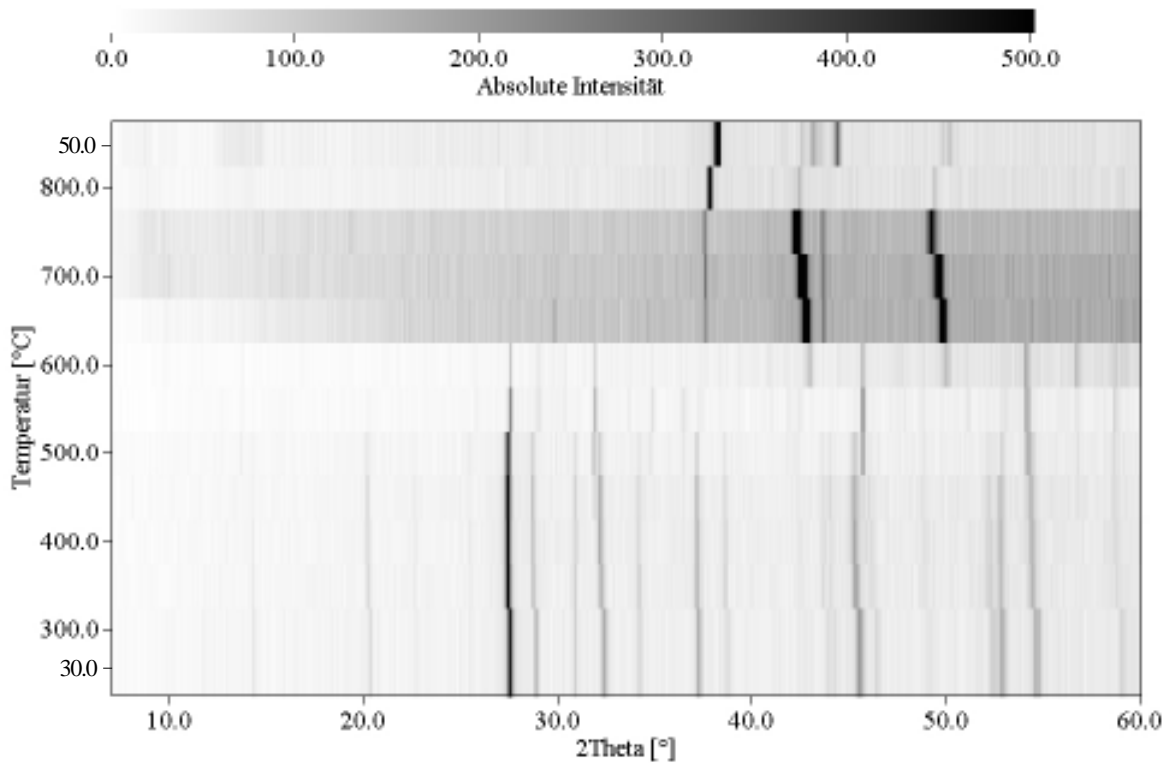
**Abb. 4.5:** Röntgenpulverdiffraktogramm der Abbauprodukte von  $\text{CuSb}_2\text{O}_4$  der DTA; Vergleich mit den Diffraktogrammen von Kupfer(I)-oxid [68] und Kupfer(II)-antimonat(V),  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$  [69]

Da bei der temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie der Untersuchungszeitraum lang genug für die Einstellung des Gleichgewichts ist, konnte hier der thermische Abbau von  $\text{CuSb}_2\text{O}_4$  untersucht werden. Die Ergebnisse der Messung sind in Abb. 4.6 in Guinier-Simon-Auftragung dargestellt.

Der thermische Abbau wurde bei 30 °C und im Bereich von 350 °C bis 800 °C in Schritten von 50° verfolgt, anschließend wurde noch ein Diffraktogramm bei 50 °C gemessen.

Bis 450 °C liegt die Ausgangsverbindung vor. Die Zersetzung beginnt bei 500 °C und ist bei 550 °C abgeschlossen. Es entsteht ein Substanzgemisch aus Kupfer(I)-oxid, Antimon(III)-oxid (Senarmonit) und einer geringen Menge des gemischtvalenten Antimon(III)/(V)-oxids (Cervantit) (Abb. 4.7).

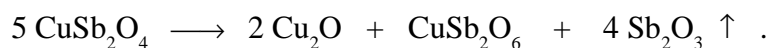
Ab 600 °C zeigen die Diffraktogramme einen hohen Untergrund, und die entstandenen Verbindungen sind nur wenig kristallin, darum ist eine genaue Zuordnung zu einzelnen Antimonoxiden schwierig. Deutlich zu



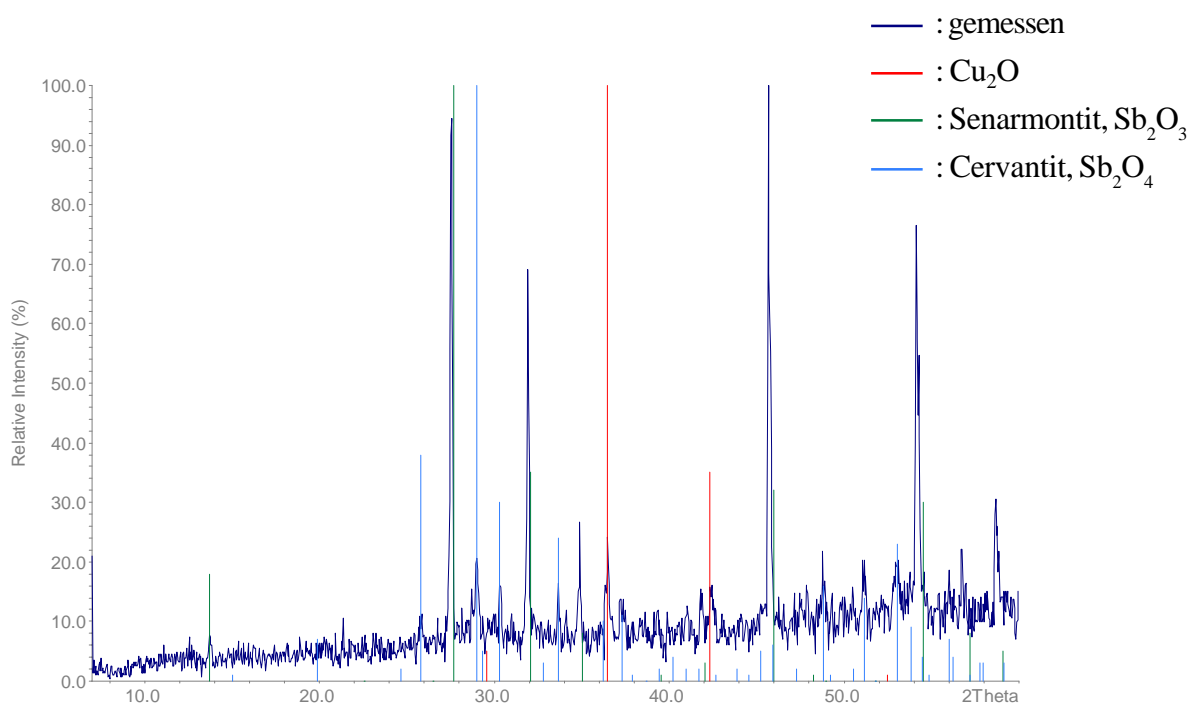
**Abb. 4.6:** Guinier-Simon-Auftragung der Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{CuSb}_2\text{O}_4$

erkennen sind die Reflexe von Antimon(III)-oxid und elementarem Kupfer, dessen Reduktion bei dieser Temperatur vollständig ist. Die Antimonoxide sublimieren ab; über 600 °C werden nur noch die Reflexe von elementarem Kupfer und Silber (Probenträger) detektiert. Das Absublimieren der Antimonoxide wird auch durch die TG-Messungen bestätigt, da der beobachtete Masseverlust nicht allein durch Sauerstoffabgabe zu erklären ist.

Bei diesen Temperaturen zerfällt reines Kupfer(II)-oxid noch nicht zu dem einwertigen Oxid und elementarem Sauerstoff (die Reaktion zu Kupfer(I)-oxid und Sauerstoff unter Inertgas wird erst bei 900 °C beobachtet [44]). Die Messung wurde unter Inertgas (Stickstoff) durchgeführt und Antimon konnte somit nicht von Luftsauerstoff oxidiert werden, deshalb muß eine Redoxreaktion zwischen Antimon(III) und Kupfer(II) angenommen werden. Diese könnte auch zu Problemen bei einer Festkörpersynthese von  $\text{CuSb}_2\text{O}_4$  führen. In diesem Zusammenhang ist die Synthese des Kupferantimonats(V) interessant [69-71].  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$  entsteht bei der Umsetzung von Kupfer(II)-oxid und Antimon(III)-oxid ab 750 °C an der Luft (bei sehr geringer Aufheizrate, um das Absublimieren des Antimonoxids zu verhindern). Die Reaktion ist bei 1000 °C vollständig. Bei diesen hohen Temperaturen entstehen durch Luftoxidation keine reinen Antimon(V)-verbindungen, dazu ist hoher Sauerstoffdruck erforderlich. Diese Reaktion bestätigt so die Vermutung einer Redoxreaktion zwischen Antimon und Kupfer, die nach folgender Reaktionsgleichung abläuft:







**Abb. 4.7:** Röntgenpulverdiffraktogramm der Abbauprodukte von  $\text{CuSb}_2\text{O}_4$  bei  $450^\circ\text{C}$ ; Vergleich mit den Diffraktogrammen von Kupfer(I)-oxid [68], Senarmontit,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  [72], und Cervantit,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  [73]

Die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie und der DTA/TG-Messung unterscheiden sich aufgrund der anderen Heizraten der Geräte. Obwohl die DTA/TG-Messung insgesamt kürzer ist, ist die Heizrate über diese Zeit langsam und kontinuierlich. Dies führt zur Bildung des Kupferantimonats(V), während der Bühler-Ofen zwar durch längere Einzelmessungen und Zeit zwischen den Messungen eine bessere Gleichgewichtseinstellung erreicht und die einzelnen Schritte besser auflöst, durch die höhere Heizrate findet jedoch mit der Sublimation des Antimonoxids ein anderer Prozeß verstärkt statt.

#### 4.5 Magnetische Eigenschaften

Bei den zu  $\text{CuSb}_2\text{O}_4$  isotypen Oxoantimonaten(III)  $\text{MnSb}_2\text{O}_4$  und  $\text{NiSb}_2\text{O}_4$  wurde Antiferromagnetismus beobachtet, die Néel-Temperaturen liegen bei diesen Verbindungen bei 60 K bzw. 46 K [64]. Dabei bilden sich verschiedene Anordnungen der Spins der ungepaarten Elektronen der d-Orbitale innerhalb oder zwischen den Ketten aus. Die strukturell verwandte Verbindung  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  zeigt schwachen Ferromagnetismus [74]. Da viele Kupfer(II)-verbindungen aufgrund des ungepaarten Elektrons Magnetismus zeigen, konnten auch bei dieser Kupferverbindung interessante magnetische Eigenschaften vermutet werden. Eine Untersuchung auf dem S600 SQUID-Magnetometer der Fa. Cryogenic des II. Physikalischen Instituts zwischen 3 und 300 K zeigte normales paramagnetisches Verhalten (Abb. 4.8).

Für die erhaltenen Meßwerte der Suszeptibilität wurde eine diamagnetische Korrektur durchgeführt; aus Inkrementen [75] ergab sich  $\chi_m^{\text{Dia}} = 120 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

Im Bereich von 50 – 300 K kann die beobachtete molare Suszeptibilität mit dem Curie-Weiß-Gesetz beschrieben werden (Abb. 4.8). Die Auftragung der reziproken Suszeptibilität gegen die Temperatur ergibt in diesem Bereich eine Gerade, die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt wurde. Daraus lassen sich die Curiekonstante mit einem Wert von  $C = 0,55 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  und die Weiß'sche Konstante mit  $\theta = -12,94 \text{ mol cm}^{-3}$  ermitteln, der g-Faktor wurde mit  $g = 2,42$  berechnet.

Zum Vergleich des gemessenen und berechneten effektiven magnetischen Moments wurde die oktaedrische Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta_o$  bestimmt. Dazu wurde ein Absorptionsspektrum im Bereich von  $30000 - 5000 \text{ cm}^{-1}$  an einem KBr-Preßling bei Raumtemperatur gemessen (Abb. 4.9). Die maximale Absorption liegt bei  $13000 \text{ cm}^{-1}$ , dieser Wert repräsentiert die Summe aus  $\Delta_o$  und einer durch die Jahn-Teller-Verzerrung des Oktaeders verursachten Verschiebung. Die Verzerrung führt zu einer weiteren Aufspaltung der Energieniveaus und damit zu drei Übergängen, die Gesamtenergie des Systems wird abgesenkt.  $\Delta_o$  kann darum nicht direkt aus dem Absorptionsspektrum abgelesen werden wie bei einem unverzerrten Oktaeder.

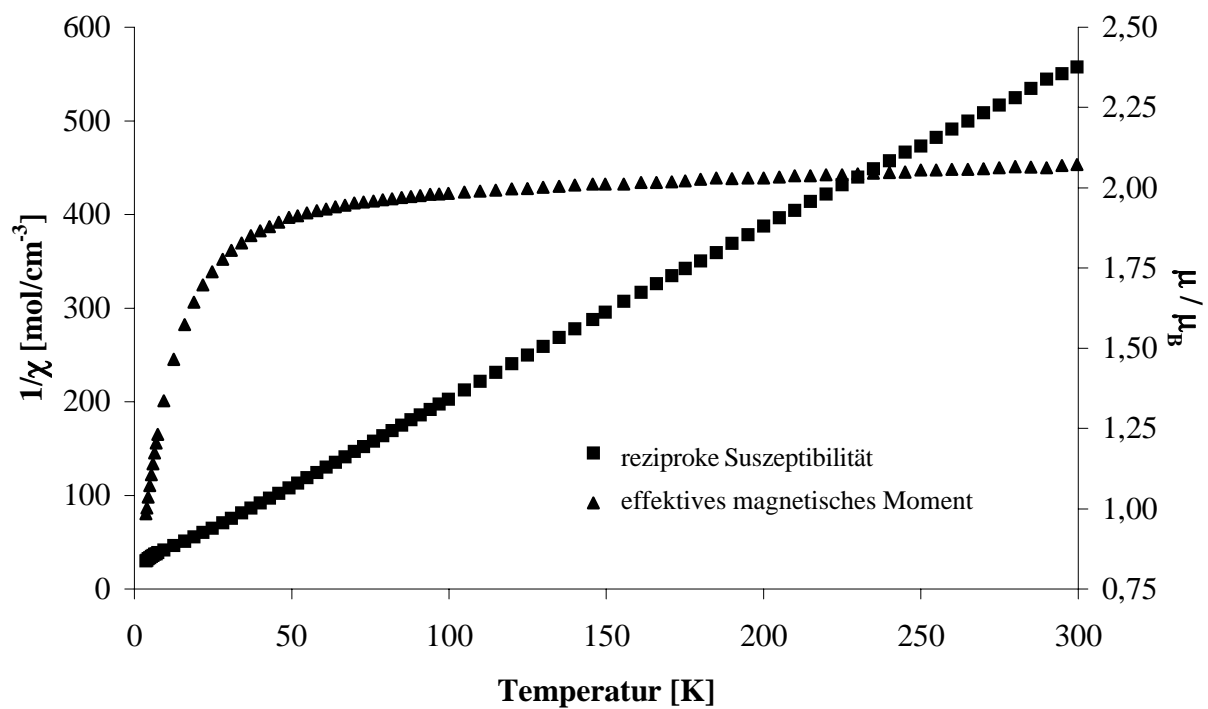
Aufgrund der sehr breiten, sich überlagernden Banden können nur ungefähre Werte ermittelt werden; aus diesem Spektrum und Vergleich mit Literaturwerten ergibt sich  $\Delta_o \approx 9375 \text{ cm}^{-1}$ .

Für das  $d^9$ -System des Kupfer(II)-ions errechnet sich bei der ausschließlichen Betrachtung des Spins des ungepaarten Elektrons ein Wert von  $\mu_{\text{eff}}^{\text{s.o.}} = 1,73 \mu_B$ . Daraus kann das effektive magnetische Moment nach

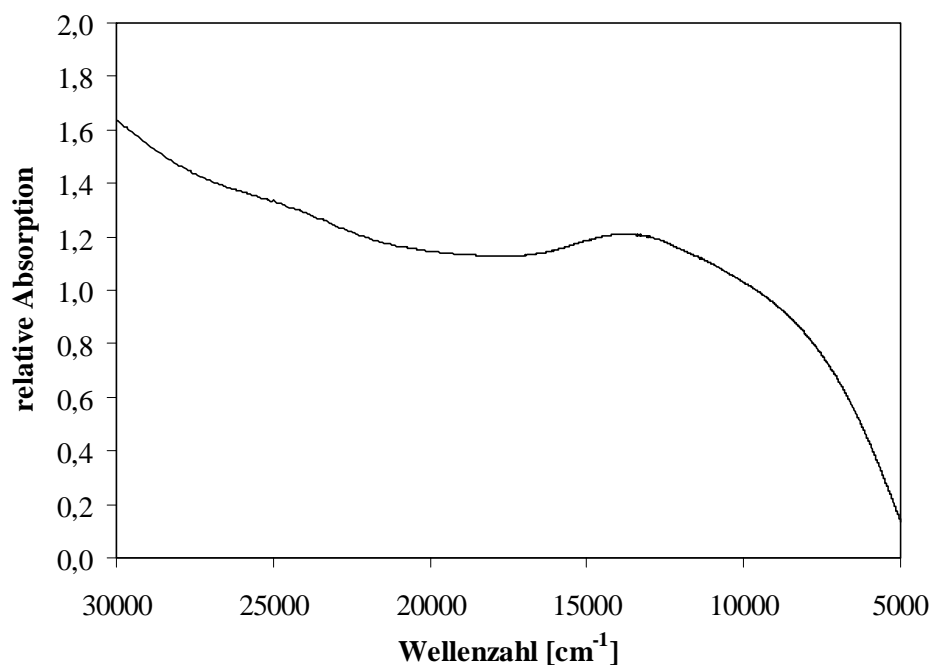
$$\mu_{\text{eff}} = \mu_{\text{eff}}^{\text{s.o.}} \left( 1 - \frac{2 k^2 \lambda_0}{|\Delta_o|} \right)$$

mit  $k$ : Bahnreduktionsparameter;  $\lambda_0 = -\zeta$ : Spin-Bahn-Kopplungsparameter

berechnet werden. Mit  $\zeta = 830 \text{ cm}^{-1}$  [75] und  $k = 0,95$  ergibt sich ein mit dem gemessenen effektiven magnetischen Moment  $\mu_{\text{eff}} = 2,07 \mu_B$  vergleichbarer Wert von  $\mu_{\text{eff}}^{\text{ber.}} = 2,01 \mu_B$ .



**Abb. 4.8:** Auftragung der reziproken molaren Suszeptibilität  $\chi_m$  und des effektiven magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}}$  gegen die Temperatur



**Abb. 4.9:** Absorptionsspektrum von  $\text{CuSb}_2\text{O}_4$

## 5 Strontiumoxoantimonat(III), $\text{SrSb}_2\text{O}_4$

### 5.1 Synthese

Bei der Umsetzung geringer Mengen Strontiumnitrat mit Antimon(III)-oxid in 37%iger Natronlauge in einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz, der für 50 Stunden auf 120 °C gehalten und dann in 150 Stunden gleichmäßig abgekühlt wird, entstehen neben farblosen Kristallplättchen von Strontiumhydroxid-octahydrat ebenfalls farblose, sehr dünne Kristallplättchen von  $\text{SrSb}_2\text{O}_4$ . Leider gelang es wegen der Schwerlöslichkeit des Strontiumhydroxids in starken Alkalilaugen nicht, diese Verbindung rein darzustellen, so daß außer Einkristalluntersuchungen keine weiteren Messungen möglich waren.

Bei Versuchen mit 50%iger Natronlauge entstanden Einkristalle eines anderen Strontiumoxoantimonats(III) mit der Zusammensetzung  $\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{O}_5$  [41].

Einwaage:	0,1 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
	0,1 g $\text{Sb}_2\text{O}_3$
	3 g NaOH / 5 g $\text{H}_2\text{O}$
Temperaturprogramm:	RT —1h→ 120 °C —50 h→ 120 °C —150 h→ RT

Nach *Wanmaker et al.* [76] wurde ein Oxoantimonat mit der Zusammensetzung  $\text{SrSb}_2\text{O}_4$  aus den binären Oxiden bei 945 °C dargestellt. Die angegebenen Reflexe des Röntgenpulverdiffraktogramms stimmen jedoch nicht mit jenen des simulierten Diffraktogramms der hier beschriebenen Struktur überein.

### 5.2 Strukturbestimmung

Ein geeigneter Einkristall wurde unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt, in Paraffinöl überführt und in ein inertisiertes, mit Paraffinöl verschlossenes Markröhrchen eingebracht. Auf dem IPDS wurde ein Intensitätsdatensatz gemessen. Ein Strukturmodell wurde mit dem Programm SHELXS-96 [15] mit Direkten Methoden berechnet, die Verfeinerung erfolgte mit Least-Squares-Verfahren im Programm SHELXL-96 [16]. Die Lagen der leichten Atome konnten aus Differenzfouriersynthesen ermittelt werden. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch nach Kristallgestaltoptimierung mit Hilfe der Programme X-RED und X-SHAPE [17,18].

Für alle Atome konnten die anisotropen Auslenkungsparameter bestimmt werden. Angaben zur Strukturlösung sind in den Tabellen 5.1-4 zusammengestellt.

**Tabelle 5.1:** Kristallographische Daten von SrSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten [pm; grad]	a = 643,7(2) b = 418,3(2) c = 1005,4(3) $\beta = 105,63(3)^\circ$
Zellvolumen [ $10^6$ pm <sup>3</sup> ]	260,7(2)
Zahl der Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	5,084
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /m (Nr. 11)
Meßgerät	IPDS (STOE)
verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07$ pm)
Meßtemperatur [K]	293(2)
Meßbereich	$6,58^\circ < 2\theta < 55,94^\circ$
Indexbereich	$-8 < h < 8, -5 < k < 5, -13 < l < 13$
F(000)	352
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorenzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch (nach Kristallgestaltoptimierung) [17,18]
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	195,8
Zahl der gemessenen Reflexe	1908
davon symmetrieunabhängig	652
beobachtete Reflexe ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	503
Parameter	43
R <sub>int</sub>	0,099
Strukturbestimmung	SHELXS-96 und SHELXL-96 [15,16]
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [59]
Goodness of Fit	1,008
R1; wR2 ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	0,047; 0,111
R1; wR2 (alle Daten)	0,070; 0,118

**Tabelle 5.2:** Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter in SrSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

	Wyckoff- Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> [10 <sup>-1</sup> pm <sup>2</sup> ]
Sr	2e	0,7455(3)	1/4	0,9932(2)	13,3(4)
Sb1	2e	0,4812(2)	1/4	0,3188(2)	13,3(4)
Sb2	2e	0,9354(2)	1/4	0,6854(2)	13,4(4)
O1	2e	0,062(2)	1/4	0,880(1)	16(3)
O2	2e	0,468(2)	1/4	0,125(2)	13(3)
O3	2e	0,623(2)	1/4	0,700(2)	21(3)
O4	2e	0,163(2)	1/4	0,309(2)	21(3)

$$U_{eq} = \frac{1}{3} [U_{22} + \frac{1}{\sin^2 \beta} (U_{11} + U_{33} + 2 U_{12} \cos \beta)] \quad [60]$$

**Tabelle 5.3:** Anisotrope Auslenkungsparameter in SrSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Sr	11,3(7)	9,9(7)	19,9(9)	0	6,4(6)	0
Sb1	12,4(6)	11,0(6)	16,1(6)	0	3,2(5)	0
Sb2	14,5(6)	9,8(6)	18,0(7)	0	8,1(5)	0
O1	19(6)	23(6)	8(6)	0	6(5)	0
O2	10(6)	12(5)	19(7)	0	5(5)	0
O3	16(6)	1(5)	51(9)	0	18(6)	0
O4	25(7)	6(5)	38(9)	0	20(6)	0

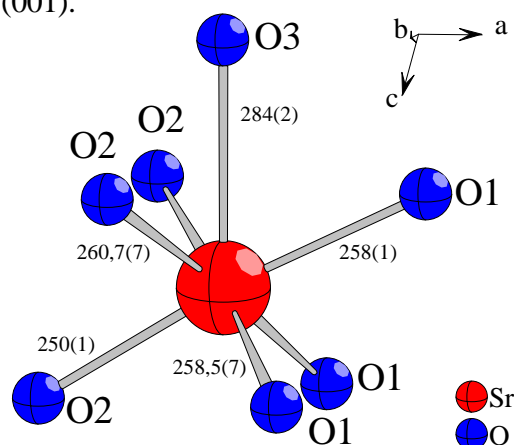
**Tabelle 5.4:** Wichtige Abstände und Winkel in  $\text{SrSb}_2\text{O}_4$ 

Atomabstände [pm]		Winkel	
Sr - O2	250(1)	O1 - Sr - O2	72,5(3)
Sr - O1	258(1)	O2 - Sr - O2	83,0(4)°
Sr - O1 (2x)	258,5(7)	O1 - Sr - O1	83,4(3)°
Sr - O2 (2x)	260,7(7)	O1 - Sr - O2	92(3)°
Sr - O3	284(2)	O1 - Sr - O2	100,4(3)
		O1 - Sr - O1	108,0(5)°
Sb1 - O2	193(1)	O3 - Sb1 - O4	73,4(3)°
Sb1 - O4	202(2)	O2 - Sb1 - O3	89,1(4)°
Sb1 - O3 (2x)	218,8(4)	O2 - Sb1 - O4	100,4(5)°
		O3 - Sb1 - O3	145,8(6)
Sb2 - O1	191(1)	O3 - Sb2 - O4	72,7(3)°
Sb2 - O3	206(1)	O1 - Sb2 - O4	91,1(4)°
Sb2 - O4 (2x)	219,1(4)	O1 - Sb2 - O3	94,7(6)°
		O4 - Sb2 - O4	145,4(6)°

### 5.3 Strukturbeschreibung

$\text{SrSb}_2\text{O}_4$  kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/m$  (Nr. 11) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Strontium ist von sieben Sauerstoffatomen in einem einfach überkappten, entlang der dreizähligen Achse gestauchten Oktaeder koordiniert (Abb. 5.1). Die sechs Sauerstoffatome des Oktaeders (3x O1 und 3x O2) bilden Abstände zu Strontium im Bereich von 250(1) bis 260,7(7) pm aus, die äquatoriale Ebene des Oktaeders ist jedoch zur Richtung der axialen Liganden stark gekippt (ca. 71° statt der idealen 90°). Das überkappende Oxidion O3 hat einen deutlich größeren Abstand zu Strontium von 284(2) pm. Die Oktaeder verknüpfen über je sechs Kanten zu Schichten in (001).

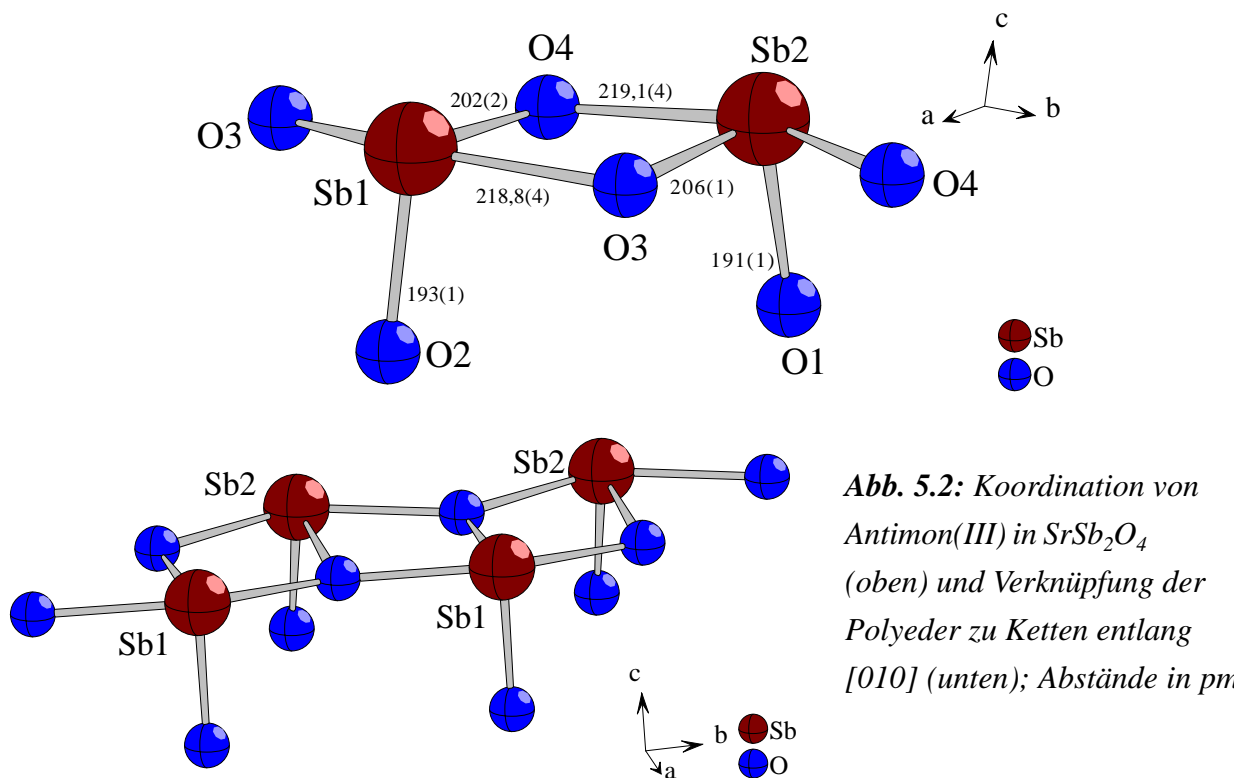


**Abb. 5.1:** Koordination von Strontium in  $\text{SrSb}_2\text{O}_4$ ; Abstände in pm

Die Antimonatome liegen auf zwei kristallographisch unterschiedlichen Lagen (Abb. 5.2). Beide sind  $\psi^1$ -trigonal-bipyramidal von Sauerstoff umgeben. Dabei sind die Abstände für die äquatorialen Liganden mit 191(1) bis 206(1) pm kürzer als zu den axialen Sauerstoffatomen mit 218,8(4) bzw. 219,1(4) pm. Aufgrund des freien Elektronenpaares in der äquatorialen Ebene sind die Innenwinkel des Polyeders gestaucht; in der Ebene treten statt  $120^\circ$  bei Sb1  $100,4(5)^\circ$  und bei Sb2  $94,7(6)^\circ$  auf. Die axialen Liganden schließen miteinander fast gleiche Winkel von  $145,8(6)^\circ$  und  $145,4(6)^\circ$  ein.

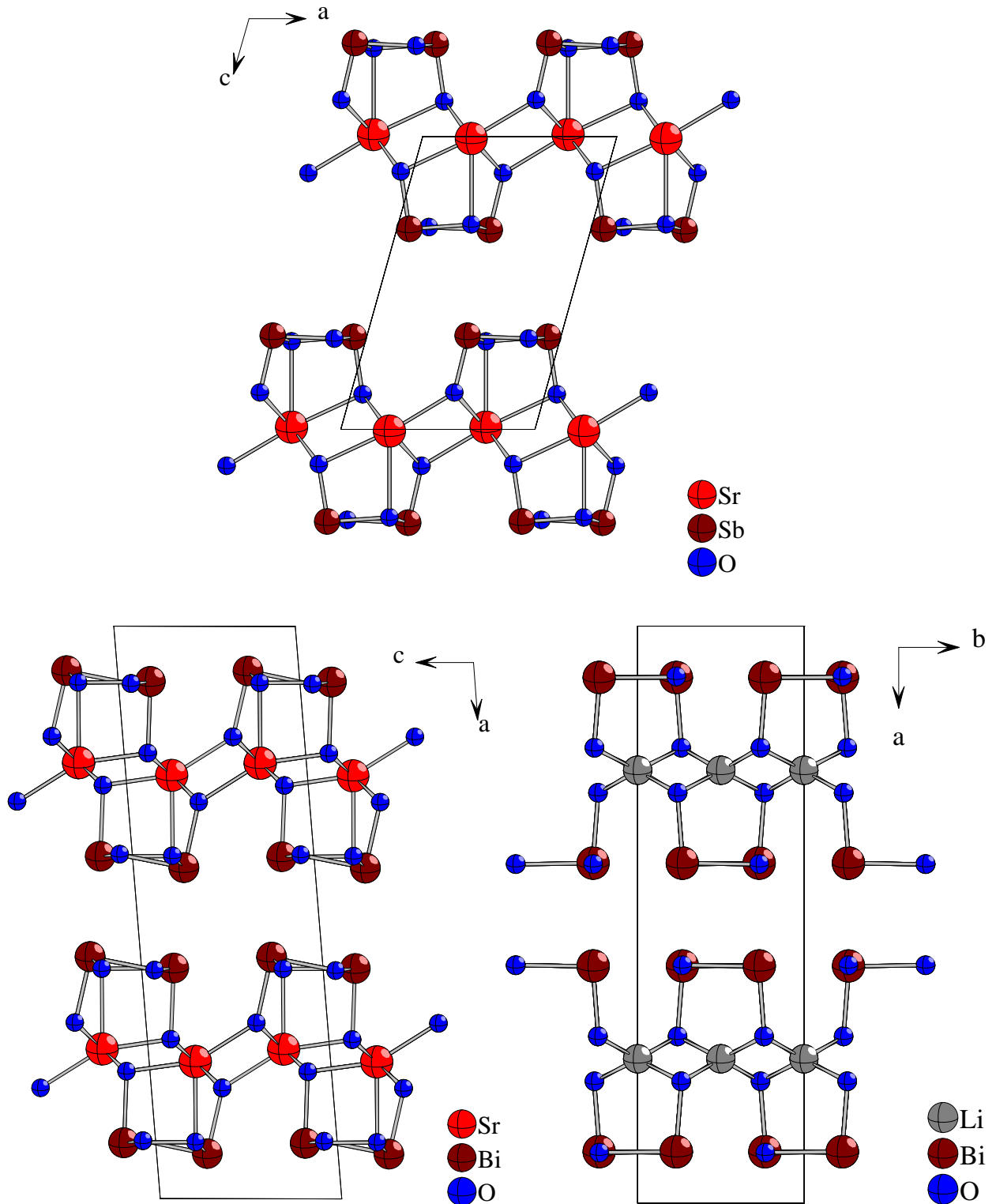
Die Polyeder sind über cis-ständige Kanten zu leiterähnlichen Strängen parallel [010] verknüpft (Abb. 5.2). Die freien Elektronenpaare der Antimon(III)-ionen zeigen auf entgegengesetzte Seiten dieses Stranges; sie schließen einen Winkel von ungefähr  $90^\circ$  ein. Die Stränge liegen abwechselnd unter und über den Oktaederschichten der Strontiumionen, von denen die Elektronenpaare ebenfalls wegweisen. Diese Schichten sind entlang [001] gestapelt (Abb. 5.3), zwischen diesen Schichten liegen jeweils versetzt die freien Elektronenpaare. Der Zusammenhalt in Richtung [001] verläuft nur über van-der-Waals-Wechselwirkungen, die kürzesten Abstände der Antimonatome zwischen den Schichten betragen 404(1) und 415,1(6) pm.

Die Struktur von  $\text{SrSb}_2\text{O}_4$  ist eng verwandt mit der Struktur der analogen Bismutverbindung,  $\text{SrBi}_2\text{O}_4$  [77].  $\text{SrBi}_2\text{O}_4$  wurde auf festkörperchemischem Weg aus Strontiumcarbonat und Bismut(III)-oxid bei  $750^\circ\text{C}$  dargestellt. Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $C2/m$ . Die Umgebungen und Verknüpfungen von Strontium und Bismut sind vergleichbar zu jenen in  $\text{SrSb}_2\text{O}_4$ . Die Abstände zwischen Bismut und Sauerstoff liegen zwischen 218(6) und 244(6) pm und sind damit etwas größer als in  $\text{SrSb}_2\text{O}_4$ . Der Abstand der Bismutatome zwischen den Schichten bleibt jedoch mit 404,0(1) pm fast gleich; dies wird durch eine Verzerrung der Schichten erreicht. Die Stränge der Bismutatome liegen schräg zu der Schicht der Strontiumionen, deren Koordinationpolyeder dabei deutlich verzerrt wird (Abb. 5.3). Eine ebenfalls sehr ähnliche Struktur wird von  $\text{LiBiO}_2 (= \text{Li}_2\text{Bi}_2\text{O}_4)$  [78] ausgebildet; zwischen den Strängen der Bismut-





atome liegen hier Schichten mit verzerrt tetraedrisch koordinierten, über Kanten verknüpften Lithiumionen.  $\text{LiBiO}_2$  kristallisiert in der Raumgruppe  $Ibam$ . In dieser Struktur sind die Stränge verschiedener Schichten jedoch nicht versetzt, sondern direkt übereinander angeordnet, es bilden sich wieder Abstände zwischen den Bismutatomen von 406 pm zwischen den Schichten aus.



**Abb. 5.3:** Projektion der Strukturen von  $\text{SrSb}_2\text{O}_4$  (oben),  $\text{SrBi}_2\text{O}_4$  [77] (unten links) und  $\text{LiBiO}_2$  [78] (unten rechts) auf  $(010)$  bzw.  $(001)$

## 6 Natrium-pentahydroxooxoantimonat(V), $\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$

### 6.1 Synthese

Während Natrium-hexahydroxoantimonat(V) schwerlöslich und leicht zu kristallisieren ist, ist das Natriumsalz des zweifach negativen Oxopentahydroxoantimonats(V) nicht einfach zu erhalten. Die entsprechenden Kaliumsalze verhalten sich genau entgegengesetzt;  $\text{K}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$  ist schwerlöslich.

Bei Zugabe von Natronlauge zu einer Lösung von Kalium-hexahydroxoantimonat(V) fällt sofort  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  aus, welches sich nur sehr schwer durch längeres Erhitzen in Natronlauge wieder in Lösung bringen läßt. Gibt man dagegen  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  in kochende 50%ige Natronlauge, bildet sich recht schnell eine klare Lösung, aus der innerhalb einer Woche neben dem Hauptprodukt  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  extrem dünne, folienartige Plättchen von  $\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$  auskristallisieren, die auch bei noch längerem Stehen keine besseren Kristalle ausbilden. Diese Kristalle sind nicht geeignet für eine Röntgeneinkristalluntersuchung; außerdem lassen sie sich nicht für eine Messung präparieren, da sie schon beim Überführen eines Kristalls aus der Mutterlauge in Paraffinöl zerbrechen.

Durch Zusatz von Ethylenglykol zur Reaktionslösung kann die Eignung der Kristalle für Röntgenbeugungsuntersuchungen verbessert werden, die Plättchen werden etwas dicker und dadurch mechanisch stabiler. Allerdings sind die so bereiteten Reaktionsansätze nicht rein, als Nebenprodukt entstehen Kristalle von  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  und evtl. auch Natriumglykolate. Ein guter Einkristall konnte schließlich aus einem Ansatz mit Antimon(III)-oxid und Glykol erhalten werden, der mehrere Wochen unter Paraffinöl an der Luft stand. Durch die Diffusion des Sauerstoffs durch das Paraffinöl wird Antimon langsam oxidiert, und es entstehen verhältnismäßig dicke, sechseckige Plättchen von  $\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$ .

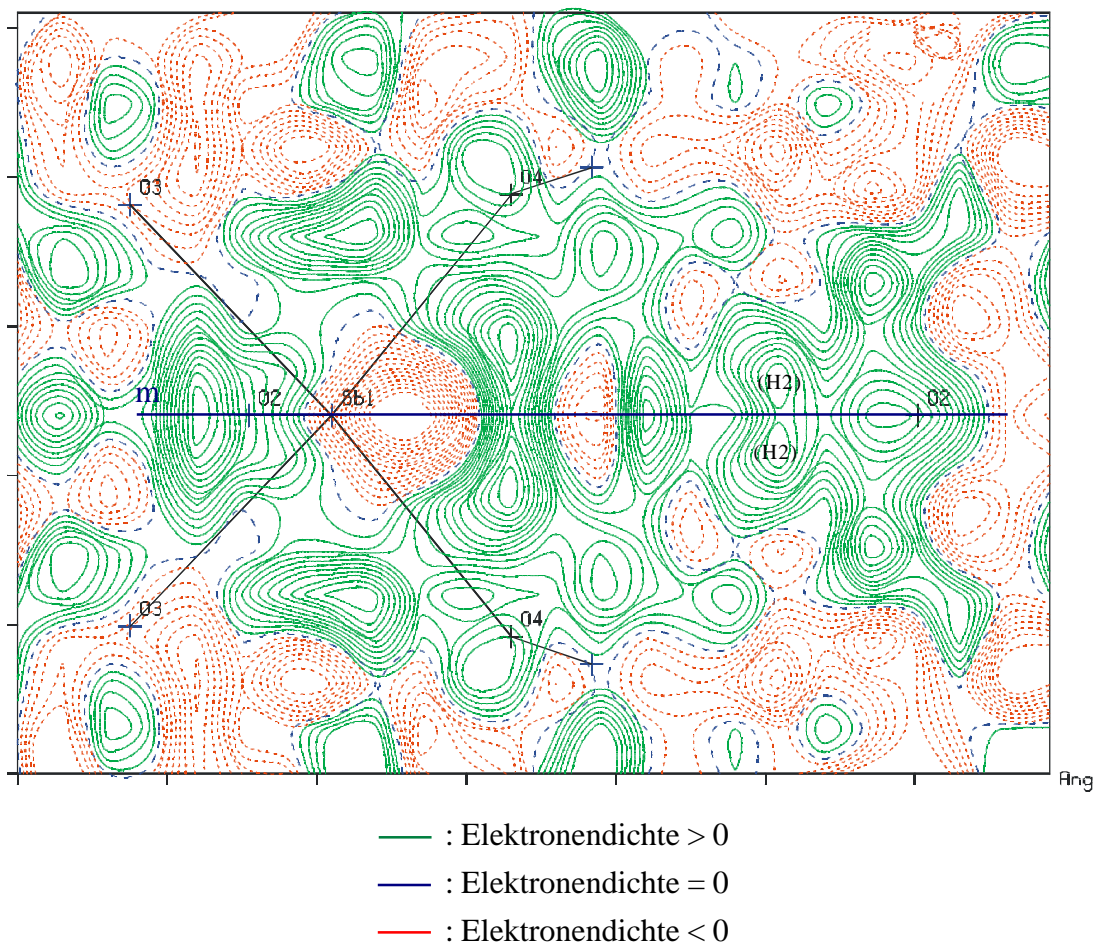
Einwaage:	0,1 g $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 0,1 g Ethylenglykol 5 g NaOH / 5 g $\text{H}_2\text{O}$
Temperaturprogramm:	RT —1h→ 150 °C —10 h→ 150 °C —100 h→ RT Kristallisation nach mehreren Wochen unter Paraffinöl

### 6.2 Strukturbestimmung

Ein geeigneter Einkristall wurde unter dem Polarisationsmikroskop der Mutterlauge entnommen, in Paraffinöl überführt und in ein inertisiertes, mit Paraffinöl verschlossenes Markröhrchen eingebracht. Auf dem IPDS wurde ein Intensitätsdatensatz gemessen. Ein Strukturmodell wurde mit dem Programm SHELXS-96 [15] mit Direkten Methoden berechnet, die Verfeinerung erfolgte mit Least-Squares-Verfahren im Programm SHELXL-96 [16]. Die Lagen der leichten Atome konnten aus Differenz-fouriersynthesen ermittelt werden. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch nach Kristallgestalt-optimierung mit Hilfe der Programme X-RED und X-SHAPE [17,18].

Für alle Atome bis auf die Wasserstoffatome konnten die anisotropen Auslenkungsparameter bestimmt werden. Aufgrund der Abstände konnte das Sauerstoffatom O1 einem Oxidion zugeordnet werden; O2 bis O4 gehören zu Hydroxidionen. Die entsprechenden Wasserstoffatomlagen H3 und H4 konnten gefunden werden. Die Lagen der Wasserstoffatome konnten nicht frei verfeinert werden, sie wurden auf den Werten der Differenzfourierkarte festgehalten. Zu den Wasserstoffatomen wurden die isotropen Auslenkungsparameter bestimmt. Auch O2 gehört zu einem Hydroxidion, die Lage des gebundenen Wasserstoffs konnte jedoch nicht bestimmt werden, da eine Fehlordnung auf zwei halbbesetzten Positionen hätte berechnet werden müssen. Eine Differenzfourierkarte der Elektronendichte (Abb. 6.1) zeigt, daß das Wasserstoffatom H2 zu beiden Seiten der Spiegelebene liegt; O2 liegt auf dieser Spiegelebene. Diese Lagen sind in Bezug auf die Abstände sinnvoll, die Elektronendichte ist jedoch zu klein zur Verfeinerung der Atomlagen.

Angaben zur Strukturlösung sind in den Tabellen 6.1-4 zusammengestellt.



**Abb. 6.1:** Differenzfourierkarte der Restelektronendichte in  $\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$ ; dargestellt ist die Ebene durch die Sauerstoffatome O2 und O4 mit den Maxima der möglichen Positionen der Wasserstoffatome H2 zu beiden Seite der Spiegelebene, die senkrecht zu Papierebene steht

**Tabelle 6.1:** Kristallographische Daten von  $\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$  und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten [pm; grad]	a = 465,1(1) b = 1024,8(2) c = 595,2(2) $\beta = 92,65(3)^\circ$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	283,4(1)
Zahl der Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	3,149
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$ (Nr. 11)
Meßgerät	IPDS (STOE)
verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$ )
Meßtemperatur [K]	293(2)
Meßbereich	$6,86^\circ < 2\theta < 56,15^\circ$
Indexbereich	$-6 < h < 5, -13 < k < 13, -7 < l < 7$
F(000)	252
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorenzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch (nach Kristallgestaltoptimierung) [17,18]
$\mu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	46,1
Zahl der gemessenen Reflexe	2565
davon symmetrieunabhängig	721
beobachtete Reflexe ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	646
Parameter	48
$R_{\text{int}}$	0,043
Strukturbestimmung	SHELXS-96 und SHELXL-96 [15,16]
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [59]
Goodness of Fit	0,988
$R1; wR2$ ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	0,025; 0,060
$R1; wR2$ (alle Daten)	0,031; 0,062

**Tabelle 6.2:** Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter in  $\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$ 

	Wyckoff- Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$ [ $10^{-1}$ pm <sup>2</sup> ]
Na	4f	0,4459(4)	0,5866(2)	0,2482(3)	18,4(4)
Sb	2e	0,52529(8)	1/4	0,23137(6)	9,5(2)
O1	2e	0,7776(9)	1/4	0,9855(7)	12,6(8)
O2	2e	0,3137(9)	1/4	0,5184(7)	15,5(9)
O3	4f	0,7359(6)	0,6121(3)	0,9037(5)	14,8(6)
O4	4f	0,2563(7)	0,6054(4)	0,6071(5)	16,3(7)
H3	4f	0,9088	0,6389	0,9412	54(22)*
H4	4f	0,1188	0,5875	0,6620	41(21)*

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [U_{22} + 1/\sin^2 \beta (U_{11} + U_{33} + 2 U_{12} \cos \beta)] \quad [60] \quad * \text{ isotroper Auslenkungsparameter}$$

**Tabelle 6.3:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Na	28(1)	14(1)	12,5(8)	-0,6(7)	0,6(8)	-0,2(7)
Sb	10,5(2)	8,6(2)	9,3(2)	0	0,0(2)	0
O1	10(2)	15(3)	13(2)	0	-2(2)	0
O2	17(2)	20(3)	10(2)	0	4(2)	0
O3	12(2)	11(2)	21(2)	2(1)	-4(1)	0(1)
O4	15(2)	19(2)	15(2)	-5(1)	2(1)	-5(1)

**Tabelle 6.4:** Wichtige Abstände und Winkel in Na<sub>2</sub>[SbO(OH)<sub>5</sub>]

Atomabstände [pm]		Winkel		
Na - O4	235,6(4)	O - Na - O	66,7(2)° - 107,5(2)°	
Na - O3	236,9(4)			
Na - O1	238,4(4)			
Na - O2	241,7(4)			
Na - O3	251,9(4)			
Na - O4	253,4(4)			
Sb - O1	191,8(4)	O2 - Sb - O4	81,4(2)°	
Sb - O3 (2x)	200,7(4)	O3 - Sb - O4	87,5(2)°	
Sb - O2	201,1(4)	O3 - Sb - O3	89,5(2)°	
Sb - O4 (2x)	201,6(4)	O2 - Sb - O3	91,7(2)°	
		O1 - Sb - O4	93,0(2)°	
		O1 - Sb - O3	94,3(2)°	
		O4 - Sb - O4	94,7(2)°	
Wasserstoffbrückenbindungssystem				
	O-H	H···O	O···O	O-H···O
O3 - H3···O1	87	188,6	272,3(5)	161,2°
O4 - H4···O3	75	235,4	306,2(5)	156,9°
O2···O4	-	-	309,8(6)	-

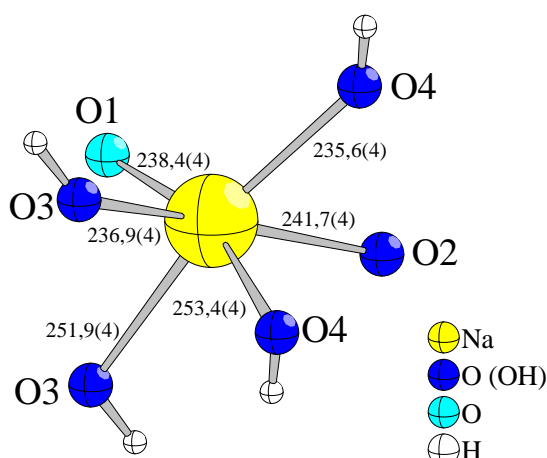
### 6.3 Strukturbeschreibung

$\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$  kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/m$  (Nr. 11) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

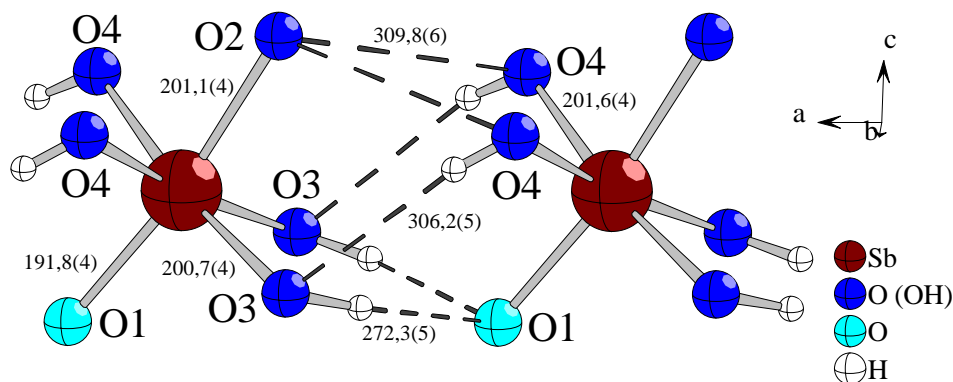
Natrium ist verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert (Abb. 6.2). Es treten Abstände im Bereich von 235,6(4) bis 253,4(4) pm auf. Die recht starke Verzerrung des Polyeders kann an den Innenwinkeln des Oktaeders abgelesen werden, sie liegen zwischen  $66,7(2)^\circ$  und  $107,5(2)^\circ$  und weichen damit deutlich von  $90^\circ$  ab.

Antimon ist ebenfalls oktaedrisch umgeben, dieses Koordinationspolyeder ist jedoch weniger verzerrt (Abb. 6.3). Das Sauerstoffatom O1 liegt mit 191,8(4) pm um 10 pm näher an Antimon als die restlichen Liganden, es kann als Oxidion gedeutet werden. Ähnliche Abstände von ca. 190 pm für den Oxidliganden und ca. 200 pm für Hydroxidgruppen werden in dem Ion  $[\text{SbO}(\text{OH})_5]^{2-}$  (z.B. in  $\text{K}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$  und  $\text{Ba}[\text{SbO}(\text{OH})_5]$  [50]) und dem strukturell ähnlichen  $[\text{TeO}(\text{OH})_5]^-$  (in  $\text{K}[\text{TeO}(\text{OH})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [57]) gefunden.

Zwischen den Polyedern können Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden, die gefundenen Wasserstofflagen zeigen sinnvolle Abstände und bilden O-H-O-Winkel von ca.  $160^\circ$  aus. Der kürzeste O-O-Abstand von 272,3(5) pm tritt dabei in der Wasserstoffbrückenbindung zwischen O1 und O3 auf; erwartungsgemäß ist das Oxidion der beste Akzeptor in diesem System. Hydroxidionen sind schlechtere Akzeptoren, die zwischen den Hydroxidionen möglichen Wasserstoffbrückenbindungen sind mit



**Abb. 6.2:** Koordination von Natrium in  $\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$ ; Abstände in pm



**Abb. 6.3:** Koordination von Antimon(V) in  $\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$  und die mögliche Wasserstoffbrücken zwischen den Polyedern; Abstände in pm (angegeben sind die O-O-Abstände)

306,2(5) und 309,8(6) pm im Bereich von schwachen Wasserstoffbrücken. Die Winkel H-O-H sind mit  $58,2^\circ$  und  $59,2^\circ$  für eine Wechselwirkung der Wasserstoffatome mit den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome zu klein, eine mögliche Wasserstoffbrücke kann nur auf der elektrostatischen Anziehung beruhen.

Die Lage des Wasserstoffatoms H2 konnte nicht bestimmt werden, da es wahrscheinlich fehlgeordnet ist. Das Sauerstoffatom O2 liegt auf der speziellen Lage 2e und damit genau auf der Spiegelebene, die das Oktaeder entlang der Linie O1-Sb-O2 schneidet. Auf beiden Seiten dieser Spiegelebene liegen die möglichen Akzeptoren der Wasserstoffbrückenbindung, die Sauerstoffatome O4. Das Wasserstoffatom konnte nicht auf dieser Spiegelebene gefunden werden. Außerdem würde bei einer solchen Lage von H2 die Abweichung des Winkels O2-H2-O4 von  $180^\circ$  sehr groß; die Wechselwirkung zählt mit einem Abstand von O2 zu O4 von 309,8(6) pm schon zu den schwachen Wasserstoffbrücken und würde mit einem ungünstigen Winkel und einem entsprechend weiteren Abstand zwischen dem Wasserstoffatom und dem Akzeptor noch stärker geschwächt. Statt dessen liegt H2 auf beiden Seiten neben der Spiegelebene; eine Differenzfourierkarte der Ebene der Sauerstoffatome zeigt dort zwei Maxima, die von den Abständen und Winkeln zu den Sauerstoffatomen sinnvolle Positionen für H2 darstellen (Abb 6.1).

Die Gesamtstruktur von  $\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$  läßt sich vom Brucit,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [79], ableiten. Es treten jedoch Verzerrungen wegen der unterschiedlichen Radien von Natrium und Antimon und außerdem wegen der Deprotonierung eines Sauerstoffliganden zum Oxid auf; darum bildet sich mit der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  eine niedrigere Symmetrie aus. Sauerstoff bildet eine verzerrte, hexagonal-dichteste Kugelpackung, in der jede zweite Schicht der Oktaederlücken zu je  $1/3$  von Antimon und zu  $2/3$  von Natrium besetzt ist (Abb. 6.4 und 6.5). Die Antimonatome liegen dabei jeweils übereinander, so daß im Gegensatz zu den Strukturen von  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  (s. Kapitel 13) keine Verdreifachung der Achse in der Stapelrichtung [100] gegenüber der Brucitstruktur auftritt. Die Wasserstoffatome zeigen von den mit Kationen besetzten Schichten weg und verbinden die Schichten untereinander. Die nur schwachen Wasserstoffbrückenbindungen mit ungünstiger Geometrie erklären das Wachstum als sehr dünne Plättchen.

Die Verbindung  $\text{K}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$  [50] kristallisiert nicht isotyp; die Strukturen sind nur wenig ähnlich (Abb. 6.6). Aufgrund der Größe der Kaliumionen ist die Lage in den Oktaederlücken einer dichtesten Packung aus Sauerstoffatomen ungünstig, bevorzugt wird eine höhere Koordination. Die Kaliumionen liegen so nicht mehr in den Schichten, sondern ausgelenkt darüber und darunter. Dadurch wird das Gitter stark verzerrt, es fehlen die leeren Schichten und die Struktur von  $\text{K}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$  kann nicht von Brucit abgeleitet werden. Eine ähnliche Verzerrung wird bei Vergleich der Strukturen von  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  (s. Kapitel 13) und  $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  [80] beobachtet, hier ist die Verzerrung bei der Kaliumverbindung jedoch deutlich geringer und die Brucit-Struktur bleibt weitgehend erhalten.



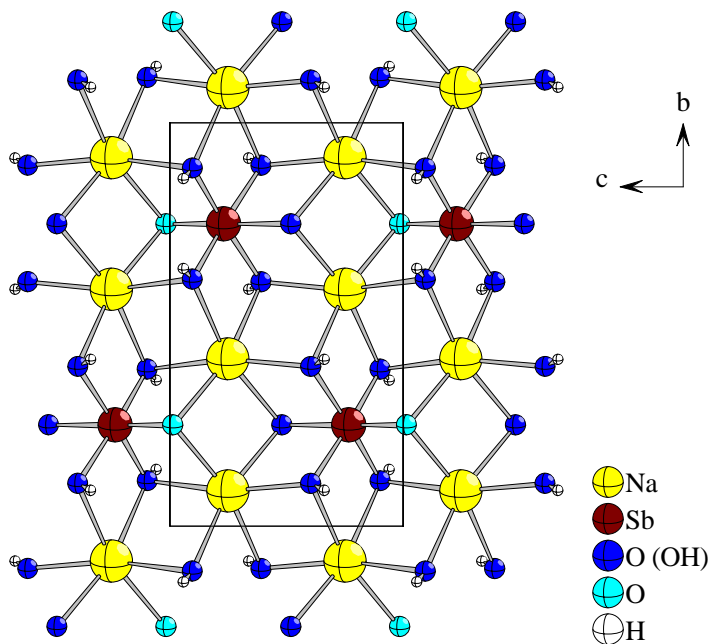


Abb. 6.4: Aufsicht auf eine Schicht parallel (100) in  $\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$

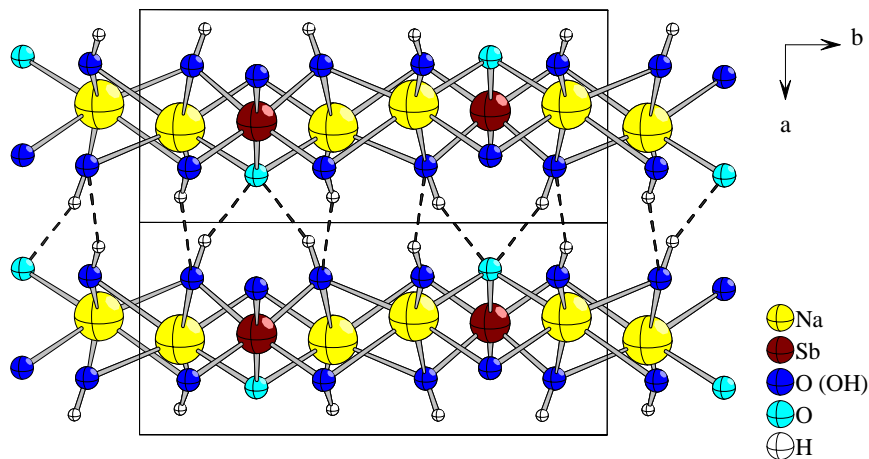


Abb. 6.5: Projektion der Struktur von  $\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$  auf (001); mögliche Wasserstoffbrücken zwischen den Schichten

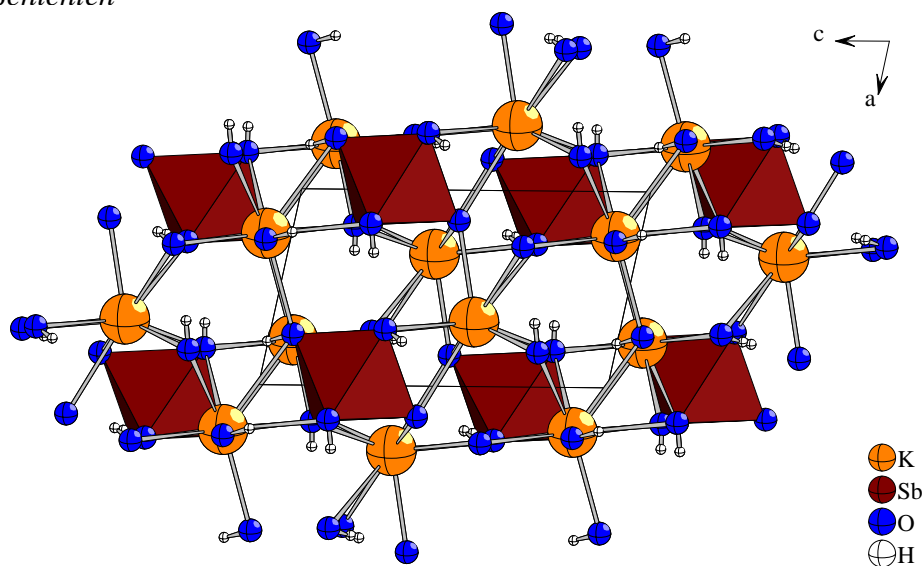


Abb. 6.6: Projektion der Struktur von  $\text{K}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$  [50] auf (010)

## 7 Natrium-hydroxotrioxoantimonat(V), $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$

### 7.1 Synthese

In Lösungen von Antimon(V) in Natronlauge entstehen je nach Konzentration Kristalle von  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  oder  $\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$ . Bei Versuchen zur Kristallisation von Silberhydroxoantimonaten durch Zugabe von Silbernitrat wurde bei hohen Laugenkonzentrationen jedoch die Kristallisation einer weiteren, stärker kondensierten Phase mit der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$  beobachtet, die ohne Silberionen nicht reproduziert werden konnte. Die Umsetzung von  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  und Silbernitrat in 55%iger Natronlauge in einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz bei 200 °C und langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur führt zur Bildung von Einkristallen dieser Verbindung. Dabei sind zwei Mechanismen denkbar, wie Silber die Kristallisation beeinflussen kann. Zum einen ist es möglich, daß das in starker Natronlauge sofort entstehende, amorphe Silberoxid als Kristallisationskeim wirkt; zum anderen ist zumindest ein Teil des Silbers gelöst (wie die Entstehung von Silberoxobismutaten in analogen Reaktionsansätzen mit Bismut beweist) und kann das Kristallwachstum durch Adsorption direkt beeinflussen. Der Einbau von Silber in die Struktur kann jedoch anhand der Elektronendichte im Kristall ausgeschlossen werden. Eine ähnliche günstige Wirkung von Silber auf die Kristallisation wird bei der Darstellung von  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  (s. Kapitel 13) beobachtet.

$\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$  kristallisiert in kleinen, farblosen Latten, die in Wasser gewaschen werden können und auch bei Zusatz von Hydrogensulfidlösung nicht sofort reagieren; die Isolierung der Kristalle und die Darstellung eines reinen Pulvers ist jedoch durch das anfallende amorphe Silberoxid nicht möglich.

Einwaage:	0,1 g $\text{AgNO}_3$
	0,5 g $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$
	6 g $\text{NaOH}$ / 5 g $\text{H}_2\text{O}$
Temperaturprogramm:	RT —1h→ 200 °C —100 h→ 200 °C —150 h→ RT

### 7.2 Strukturbestimmung

Ein Einkristall von  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$  wurde unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt und in ein Markröhrchen überführt. Auf dem IPDS II wurde ein Intensitätsdatensatz gemessen. Im Programm SHELXS-96 [15] wurde mit Direkten Methoden ein Strukturmodell berechnet, welches mit dem Programm SHELXL-96 [16] mit Least-Squares-Verfahren verfeinert wurde. Die Lagen der leichten Atome konnten aus Differenzfouriersynthesen ermittelt werden. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch nach Kristallgestaltoptimierung mit Hilfe der Programme X-RED und X-SHAPE [17,18].

Die anisotropen Auslenkungsparameter aller Atome bis auf das Wasserstoffatom konnten ermittelt werden. Die Lage des Wasserstoffatoms konnte in der Differenzfourierkarte gefunden und frei verfeinert werden; es wurde der isotrope Auslenkungsparameter bestimmt. Angaben zur Strukturlösung sind in den Tabellen 7.1-4 zusammengestellt.

**Tabelle 7.1:** Kristallographische Daten von  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$  und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten [pm; grad]	a = 534,6(1) b = 550,4(2) c = 1258,0(3) $\beta = 92,28(2)^\circ$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	369,8(2)
Zahl der Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	4,180
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Meßgerät	IPDS II (STOE)
verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$ )
Meßtemperatur [K]	293(2)
Meßbereich	$6,48^\circ < 2\theta < 59,99^\circ$
Indexbereich	$-8 < h < 6, -8 < k < 8, -20 < l < 19$
F(000)	424
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorenzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch (nach Kristallgestaltoptimierung) [17,18]
Extinktionskoeffizient	0,0069
$\mu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	70,1
Zahl der gemessenen Reflexe	4419
davon symmetrieunabhängig	1079
beobachtete Reflexe ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	830
Parameter	69
$R_{\text{int}}$	0,067
Strukturbestimmung	SHELXS-96 und SHELXL-96 [15,16]
Streifaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [59]
Goodness of Fit	0,984
R1; wR2 ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	0,037; 0,076
R1; wR2 (alle Daten)	0,056; 0,080

**Tabelle 7.2:** Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter in Na<sub>2</sub>SbO<sub>3</sub>(OH)

	Wyckoff- Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> [10 <sup>-1</sup> pm <sup>2</sup> ]
Na1	4e	0,6128(7)	0,0638(6)	0,1334(3)	20,2(7)
Na2	4e	0,7862(6)	0,5781(6)	0,2147(3)	17,3(6)
Sb	4e	0,74321(9)	0,02775(7)	0,43699(4)	10,2(2)
O1	4e	0,622(1)	0,9000(9)	0,3054(4)	13(1)
O2	4e	0,0705(9)	0,8404(9)	0,4324(5)	12(1)
O3	4e	0,566(1)	0,7823(9)	0,5276(4)	10,2(9)
O4	4e	0,878(1)	0,324(1)	0,3607(5)	16(1)
H4	4e	0,92(3)	0,43(3)	0,40(1)	49(39)*

$$U_{eq} = \frac{1}{3} [U_{22} + 1/\sin^2 \beta (U_{11} + U_{33} + 2 U_{12} \cos \beta)] \quad [60] \quad * \text{ isotroper Auslenkungsparameter}$$

**Tabelle 7.3:** Anisotrope Auslenkungsparameter in Na<sub>2</sub>SbO<sub>3</sub>(OH)

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Na1	26(2)	16(2)	18(2)	1(1)	3(2)	2(1)
Na2	19(2)	18(2)	16(2)	0(1)	3(2)	1(1)
Sb	9,2(2)	11,0(3)	10,3(2)	0,2(2)	-0,3(2)	0,3(2)
O1	16(3)	14(2)	9(3)	-2(2)	-2(2)	0(2)
O2	6(2)	16(2)	14(3)	-4(2)	-5(2)	1(2)
O3	8(2)	14(2)	10(3)	3(2)	5(2)	-1(2)
O4	18(3)	13(2)	18(3)	5(2)	0(3)	-3(2)

**Tabelle 7.4:** Wichtige Abstände und Winkel in  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$ 

Atomabstände [pm]		Winkel		
Na1 - O3	233,1(6)	O - Na1 - O	71,1(2)° - 112,1(3)°	
Na1 - O1	234,3(6)			
Na1 - O1	238,1(6)			
Na1 - O2	244,5(6)			
Na1 - O3	251,2(6)			
Na1 - O4	293,9(7)			
Na2 - O1	230,0(6)	O - Na2 - O	75,3(2)° - 119,7(2)°	
Na2 - O4	234,3(6)			
Na2 - O1	239,7(6)			
Na2 - O2	241,5(6)			
Na2 - O4	246,9(7)			
Na2 - O3	270,0(7)			
Sb - O1	188,9(5)	O - Sb - O	85,6(3)° - 97,5(3)°	
Sb - O3	202,1(5)			
Sb - O2	202,2(5)			
Sb - O3	202,7(5)			
Sb - O2	203,4(5)			
Sb - O4	204,0(5)			
Wasserstoffbrückenbindung				
	O-H	H··O	O··O	O-H··O
O4 - H4 ... O2	80(15)	245(1)	314,1(7)	145(1)°

### 7.3 Strukturbeschreibung

$\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$  kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Die Natriumatome liegen auf zwei kristallographisch unterschiedlichen Lagen; beide sind in einem stark verzerrten Oktaeder von Sauerstoff koordiniert (Abb. 7.1). Dabei liegen je fünf Abstände zu den Liganden in dem für Natrium üblichen Bereich, und zwar zwischen 233,1(6) und 251,2(7) pm; je ein Na-O-Abstand ist jedoch größer (Na1 - O4 293,9(7) pm und Na2 - O3 270,0(7) pm). Diese Abstände ergeben sich aus der starken Verzerrung der vorhandenen Struktur motive; eine Wechselwirkung zwischen den Atomen ist jedoch anzunehmen, da ansonsten die Koordinationssphäre der Natriumatome eine Lücke aufweisen würde. Die angrenzenden Liganden sind in Richtung auf dieses weiter entfernte Atom von ihren idealen Plätzen ausgelenkt. Je vier dieser Oktaeder sind zu einer Kette verbrückt, dabei sind Na2 und Na1 über eine gemeinsame Fläche der Oktaeder und zwei Polyeder um Na1 untereinander über eine Kante verknüpft (Abb. 7.2).

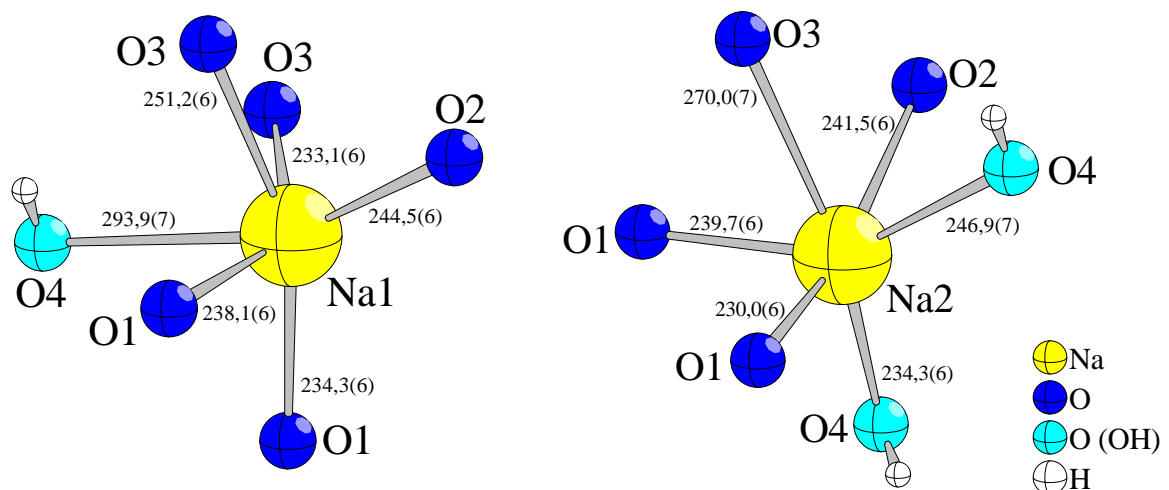


Abb. 7.1: Koordination von Natrium in  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$ ; Abstände in pm

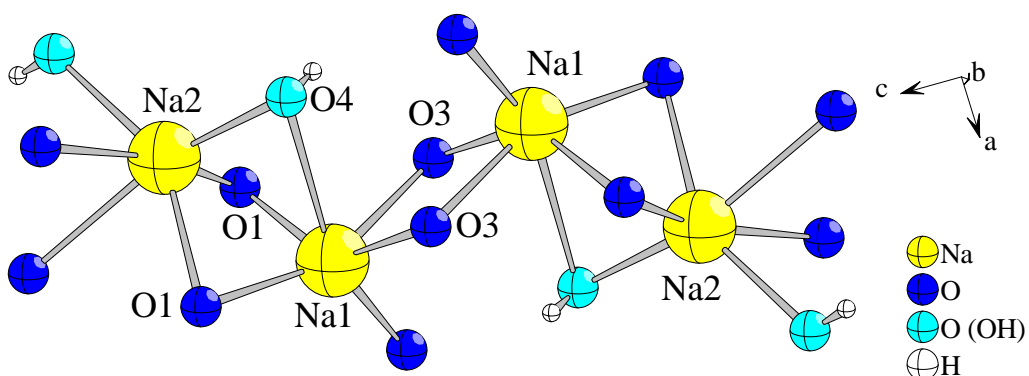
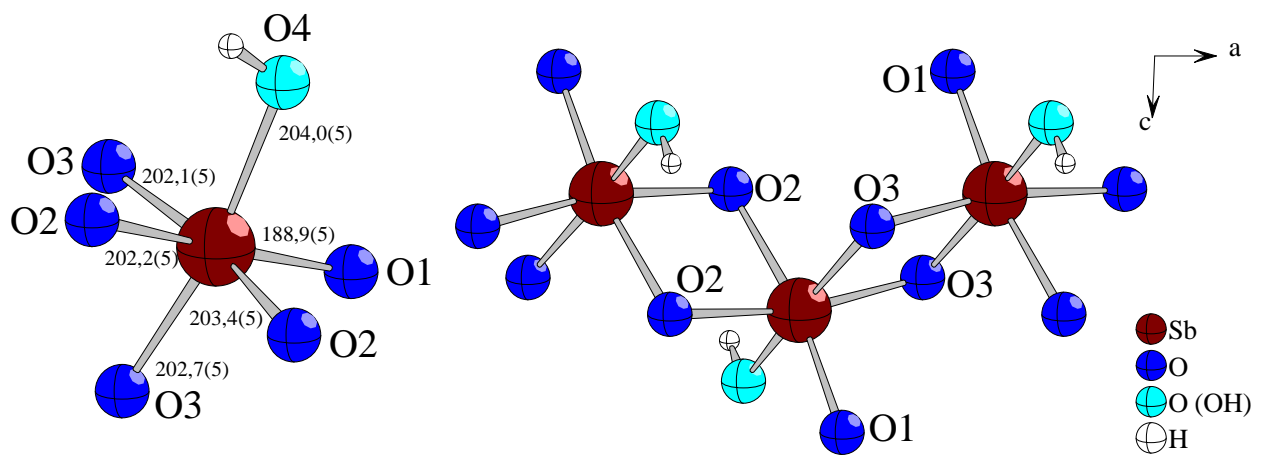


Abb. 7.2: Verknüpfung der Koordinationspolyeder um Natrium zu kurzen Ketten von vier Oktaedern

Antimon(V) ist von sechs Sauerstoffatomen in einem nur leicht verzerrten Oktaeder koordiniert (Abb. 7.3). Wie erwartet ist die Koordinationssphäre des Antimons weniger flexibel als diejenige der Natriumionen. O1, O2 und O3 sind Oxidionen, O4 gehört zu dem Hydroxidion. O1 bildet mit 188,9(5) pm zum Zentralatom einen um ca. 10 pm kürzeren Abstand als die anderen Liganden. Dies stimmt mit dem erwarteten Sb-O-Abstand für ein terminales Oxidion gut überein (s. auch die Abstände in  $\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_3]$ , Kapitel 6). O2 und O3 verbrücken jeweils zwei Antimonatome, die Oktaeder sind dadurch über zwei benachbarte Kanten zu Ketten entlang [100] verknüpft. Die Abstände der verbrückenden Oxidionen liegen im gleichen Bereich wie eine Sb-OH-Bindung. Das Hydroxidion mit O4 zeigt den größten Abstand von 204,0(6) pm, es ist ebenfalls nur an ein Antimonatom koordiniert. Aus diesem Aufbau ergibt sich die Niggli-Formel  $\text{Na}_2 \text{ } ^\infty [\text{SbO}(\text{OH})\text{O}_{4/2}]$ .



**Abb. 7.3:** Koordination und Verknüpfung von Antimon(V) in  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$  zu Ketten entlang [100]; Abstände in pm

Die Sauerstoffatome bilden eine stark verzerrte hexagonal-dichteste Packung mit der Stapelrichtung [010], die Kationen besetzen 3/4 der Oktaederlücken jeder Schicht. Die Schichten sind stark gewellt (Abb. 7.4). Innerhalb einer Schicht liegen die Ketten der Antimonatome, die durch die oben beschriebenen Einheiten aus je vier Natriumatomen getrennt werden. Abwechselnd mit diesen von Natrium besetzten Oktaederlücken liegen zwei verschiedene weitere Oktaederlücken: eine dieser Lücken ist leer, in die andere ragen zwei Wasserstoffatome des Hydroxidions (Abb. 7.5). Aufgrund der unterschiedlichen Besetzung der Oktaederlücken, der verschiedenen Größe der Kationen und der verschiedenen langen Abstände zu den zwei Packungsteilchen (Oxid und Hydroxid) kommt es zu der beschriebenen Verzerrung der Struktur, das Grundmotiv der hexagonal-dichtesten Packung bleibt jedoch erhalten.

Je zwei Wasserstoffatome zeigen in eine Oktaederlücke (Abb. 7.6). Die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke ist möglich, das Oxidion O2 liegt zu O4 in einem Abstand von 276,1(4) pm, der Winkel O4-H4...O2 beträgt  $145^\circ$ . Der Winkel ist für eine Wasserstoffbrücke ungünstig, der Abstand fällt in den Bereich der mäßig starken Wasserstoffbrückenbindungen.

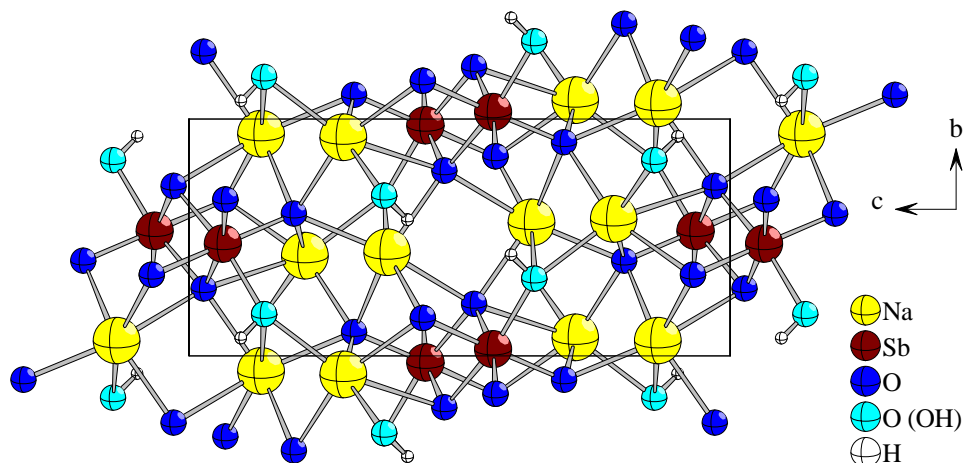


Abb. 7.4: Projektion der Struktur von  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$  auf (100)

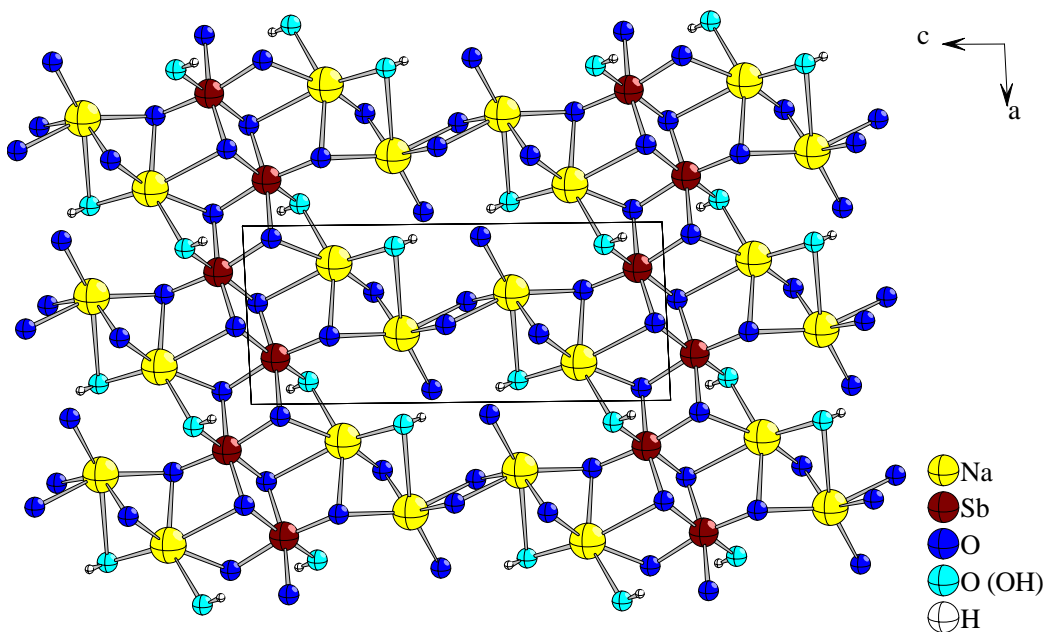


Abb. 7.5: Projektion einer Schicht in  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$  auf (010)

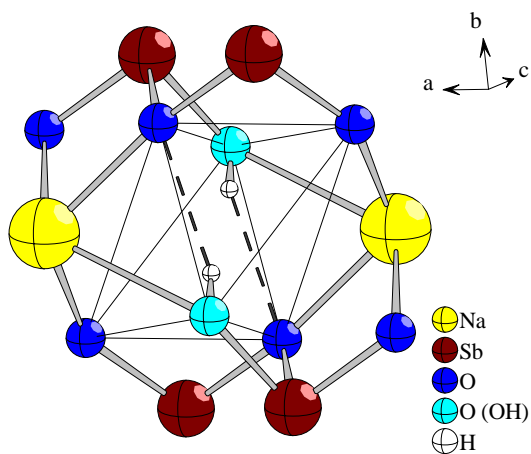


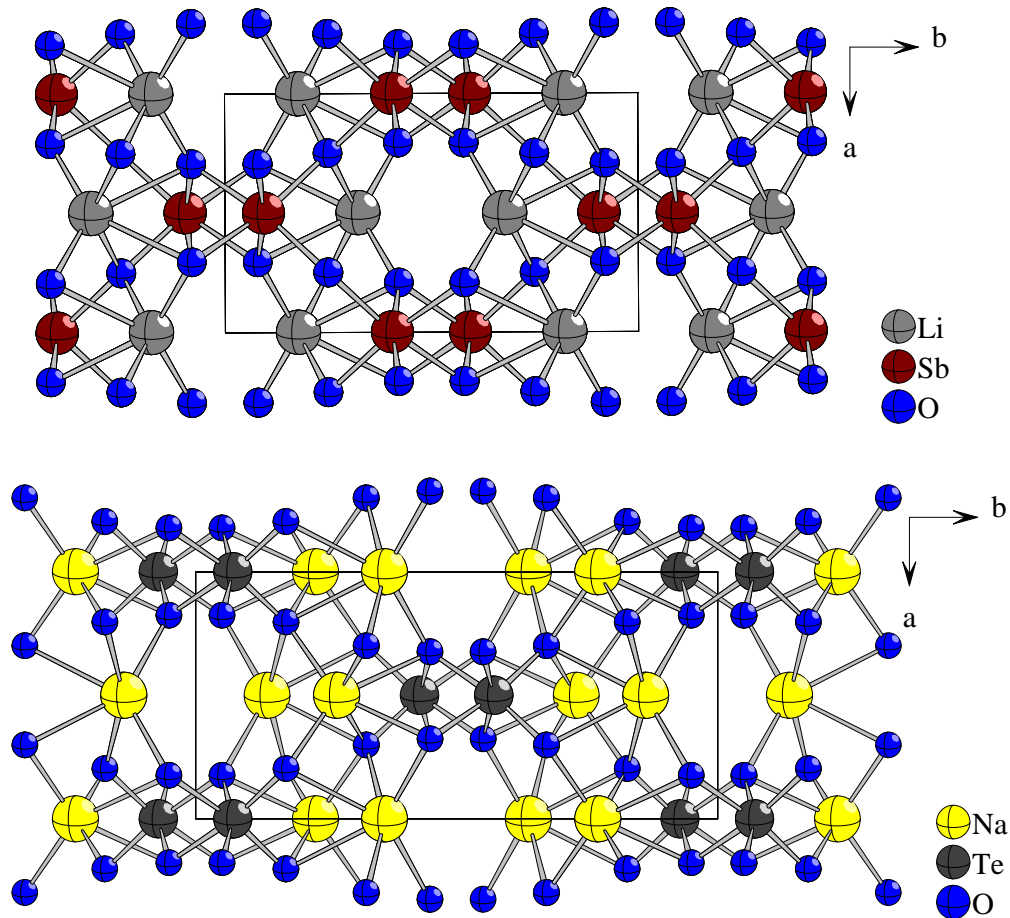
Abb. 7.6: Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$ , die bis auf Wasserstoff leere Oktaederlücke ist mit dünnen Linien eingezeichnet



In  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$  ist die Wasserstoffbrücke nicht strukturbestimmend, der Zusammenhalt der Atome im Kristall ist sicher wesentlich von den Wechselwirkungen zwischen den Kationen und Anionen in der zu 3/4 besetzten dichtesten Kugelpackung geprägt. Der Energiegewinn durch die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindung wird im Vergleich dazu sehr gering sein. Die Lage des Wasserstoffatoms läßt sich auch anders erklären; das Prinzip, daß Wasserstoff in einer freien Lücke in einem Gitter liegt, tritt auch in anderen Verbindungen wie z.B. den Hydrogranaten auf [10]. Verbindungen wie  $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$  ( $= \{\text{Ca}_3\}[\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]$ ) kristallisieren analog zum Granat  $\{\text{Ca}_3\}[\text{Al}_2\text{Si}_3(\text{OH})_{12}]$ ; die tetraedrische Lücke, die in Granat mit Silicium besetzt ist, bleibt unbesetzt. In diesen freien Raum innerhalb der Struktur zeigen die Wasserstoffatome der Hydroxidionen. Mögliche Wasserstoffbrücken spielen bei der Ausbildung dieser Strukturen keine wichtige Rolle; wesentlich ist die Packung der restlichen Atome. Starke strukturbestimmende Wasserstoffbrücken mit ihren speziellen Anforderungen an die Abstände und die Geometrie sind oft ungünstig für das Volumen (ein klassisches Beispiel dafür ist das Volumen von Eis, dessen Struktur stark von Wasserstoffbrücken bestimmt wird). In  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$  zeigt das Wasserstoffatom wahrscheinlich daher in eine leere Oktaederlücke, da dies in der ohnehin stark verzerrten Struktur günstig ist, und die evtl. ausgebildete Wasserstoffbrücke beeinflusst die Struktur weniger als die Aufweitung der „leeren“ Oktaederlücke durch den Platzbedarf der Wasserstoffatome.

Es gibt einige zur Struktur von  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$  verwandte Verbindungen von Antimon(V) und auch von Tellur(VI). Zieht man formal von der Summenformel die Hydroxidgruppe ab und entfernt zum Ladungsausgleich entsprechend eines der einwertigen Kationen, kommt man zur Zusammensetzung  $\text{M}^{\text{I}}\text{SbO}_3$ . Die Struktur von  $\text{LiSbO}_3$  [81] läßt sich so ableiten.  $\text{LiSbO}_3$  kristallisiert in der Raumgruppe Pnna; Antimon und Lithium sind oktaedrisch von Sauerstoff umgeben. Sauerstoff ist gemäß einer verzerrten hexagonal-dichtesten Packung angeordnet, jede Schicht der Oktaederlücken ist zu 2/3 besetzt. Die Oktaeder von Antimon bilden wieder kantenverknüpfte Ketten entlang [001] aus, die Lithiumionen befinden sich zwischen diesen Ketten. Da im Vergleich zu  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$  ein Packungsteilchen weniger vorhanden ist, sind die Ketten nicht durch drei, sondern nur durch zwei nebeneinander liegende Oktaederlücken getrennt; die entsprechende Niggli-Formel der anionischen Einheit ist durch die nun direkte Verknüpfung der Ketten in übereinander liegenden Schichten  ${}^3[\text{SbO}_{6/3}]$  (Abb. 7.7). Während in der Struktur von  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$  die von Natrium besetzten Oktaederlücken jeweils zueinander kantenverknüpft sind, besetzt Lithium versetzt jede zweite Oktaederlücke der beiden Stränge entlang [001]. Aufgrund der für Lithium ungünstigen oktaedrischen Koordination werden die Schichten verzerrt, die Verzerrung ist jedoch deutlich geringer als in  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$ . Aufgrund dieser Zusammenhänge könnte für  $\text{NaSbO}_3$  [82,83] ebenfalls dieser Strukturtyp angenommen werden; in dieser Struktur liegen jedoch die Natrium- und Antimonionen in unterschiedlichen Schichten einer hexagonal-dichtesten Packung von Sauerstoffatomen; entsprechend ist auch die Verknüpfung anders.

Eine weitere Variation dieses Strukturtyps kann durch den Ersatz von Antimon(V) durch Tellur(VI) herbeigeführt werden; die höhere positive Ladung des Zentralteilchens kann auf zwei Arten berücksichtigt werden. In  $\text{KTeO}_3(\text{OH})$  [84] fällt zum Ladungsausgleich ein einwertiges Kation, hier Kalium, weg.  $\text{KTeO}_3(\text{OH})$  kristallisiert in der Raumgruppe  $\text{P}2_1/a$ . Die Koordinationspolyeder der Tellur(VI)-ionen bilden hier ebenfalls Ketten kantenverknüpfter Oktaeder; die dazwischen liegenden Lücken werden zu 1/3 mit Kaliumionen gefüllt. Wie auch bei  $\text{LiSbO}_3$  sind diese Oktaeder nicht miteinander verknüpft; die Lage



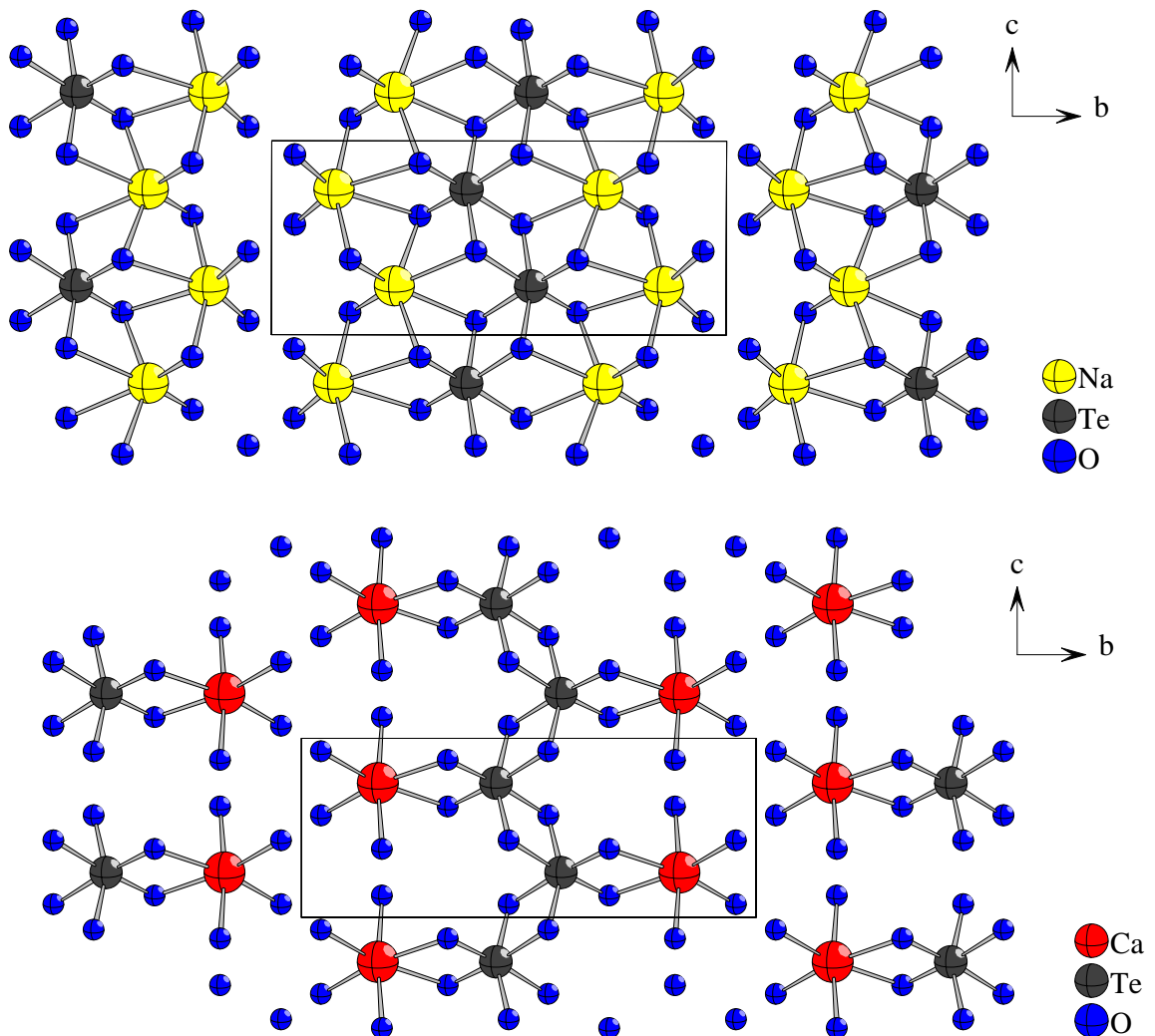
**Abb. 7.7:** Projektion der Kristallstrukturen von  $\text{LiSbO}_3$  [81] (oben) und  $\text{Na}_2\text{TeO}_4$  [85] (unten) auf die Ebene senkrecht zu den anionischen Ketten; da  $\text{LiSbO}_3$  ein Packungsteilchen weniger enthält, sind die Ketten dreidimensional miteinander verknüpft

des Wasserstoffatoms wurde nicht bestimmt.

Eine andere Möglichkeit, die Elektroneutralität bei Einbau von Tellur(IV) in die Struktur herzustellen, liegt in der Deprotonierung der Hydroxidgruppe und der Ausbildung eines reinen Oxids. Dies wird in der Struktur von  $\text{Na}_2\text{TeO}_4$  verwirklicht; diese Struktur wird mit den Raumgruppen  $\text{Pbcn}$  [85] und  $\text{P2}_1/\text{c}$  [86] beschrieben. Aufgrund der gleichen Anzahl der Ionen und den zu erwartenden gleichen Abständen lassen sich  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$  und  $\text{Na}_2\text{TeO}_4$  gut vergleichen; Unterschiede können auf den Einfluß der Hydroxidgruppe zurückgeführt werden. Die Verteilung der Natriumionen auf die Oktaederlücken zwischen den Strängen  ${}_{\infty}^1[\text{SbO}(\text{OH})\text{O}_{4/2}]^2-$  bzw.  ${}_{\infty}^1[\text{TeO}_2\text{O}_{4/2}]^2-$  ist verschieden; in  $\text{Na}_2\text{TeO}_4$  liegen zu beiden Seiten neben diesen Ketten analoge mit Natriumatomen besetzte Ketten, ein Strang in der Mitte wird nicht besetzt (Abb. 7.8). Bei  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$  dagegen bilden sich die beschriebenen vierkernigen Einheiten zwischen den Ketten der Antimonatome aus, die Verknüpfung der Oktaeder von Natrium wird durch die endständige Hydroxidgruppe verhindert und so eine andere Anordnung der Kationen erzwungen. Dies und die unterschiedlichen Abstände von Oxid- und Hydroxidliganden zu den Zentralteilchen führen in  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$  zu einer starken Verzerrung der Struktur zu gewellten Schichten. Während in  $\text{Na}_2\text{TeO}_4$  nur die Sauerstoffatome wellenförmig aus der idealen Packung ausgelenkt sind und die Kationen jeweils in einer Ebene

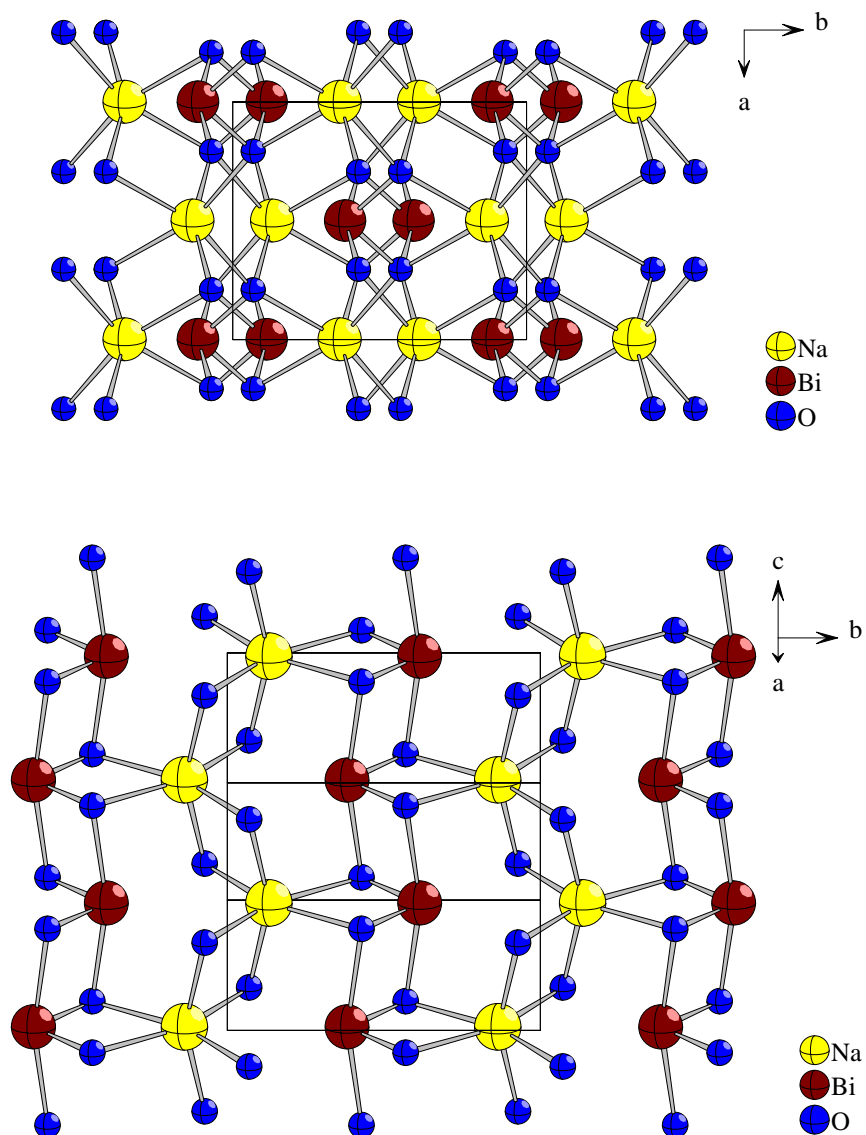
liegen (Abb. 7.7), sind in  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$  auch die Schichten der Kationen verzerrt. In der ebenfalls Hydroxidionen enthaltenden Struktur von  $\text{KTeO}_3(\text{OH})$  kann ein solcher Einfluß der Wasserstoffatome nicht festgestellt werden. Dies könnte an der insgesamt geringeren Besetzung durch die Kationen und der größeren Anzahl freier Oktaederlücken liegen.

Eine weitere Variante des Strukturtyps wird durch den Einbau zweiwertiger Kationen wie der Erdalkaliumatome Calcium und Strontium anstelle der Alkaliionen erhalten (Abb. 7.8); in  $\text{CaTeO}_4$  und  $\text{SrTeO}_4$  [87] erfolgt die Besetzung der Oktaederlücken zwischen den Strängen  ${}^1[\text{TeO}_2\text{O}_{4/2}]$  ähnlich zur Verteilung in der Kaliumverbindung  $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ , in der auch nur ein Kation vorliegt, die Verknüpfung zwischen den anionischen Ketten und den Koordinationssphären der Kationen unterscheidet sich jedoch geringfügig.



**Abb. 7.8:** Projektion senkrecht zu einer dichtest gepackten Schicht in den Kristallstrukturen von  $\text{Na}_2\text{TeO}_4$  [85] (oben) und  $\text{CaTeO}_4$  [87] (unten)

Das Verknüpfungsprinzip dieser Strukturen scheint sehr günstig zu sein, denn auch die isotypen Verbindungen  $MSbO_2$  [88] und  $MBiO_2$  mit  $M = Na - Cs$  [40,89] bilden verwandte Strukturen aus (Abb. 7.9). Antimon(III) bzw. Bismut(III) sind jeweils  $\psi^1$ -trigonal-bipyramidal von Sauerstoff umgeben; diese Polyeder sind über zwei benachbarte Kanten zu Ketten verknüpft. Dies ähnelt den Ketten in  $SrSb_2O_4$ , in diesen Verbindungen zeigen jedoch die freien Elektronenpaare genau zu entgegengesetzten Seiten der Kette und schließen einen Winkel von  $180^\circ$  ein. Im Vergleich zu den oben beschriebenen Strukturen fehlt ein Packungsteilchen, das freie Elektronenpaar weist in eine Lücke in der Packung. Die Schichten sind nicht dichtest gepackt, sie weisen Fehlstellen auf. Die Alkaliatome sind oktaedrisch umgeben; diese Oktaeder sind nach dem bekannten Motiv zu Ketten kantenverknüpft.



**Abb. 7.9:** Projektion der Kristallstruktur von  $NaBiO_2$  [40] auf  $(001)$  (oben) und perspektivische Ansicht einer Schicht in  $(100)$  (unten)

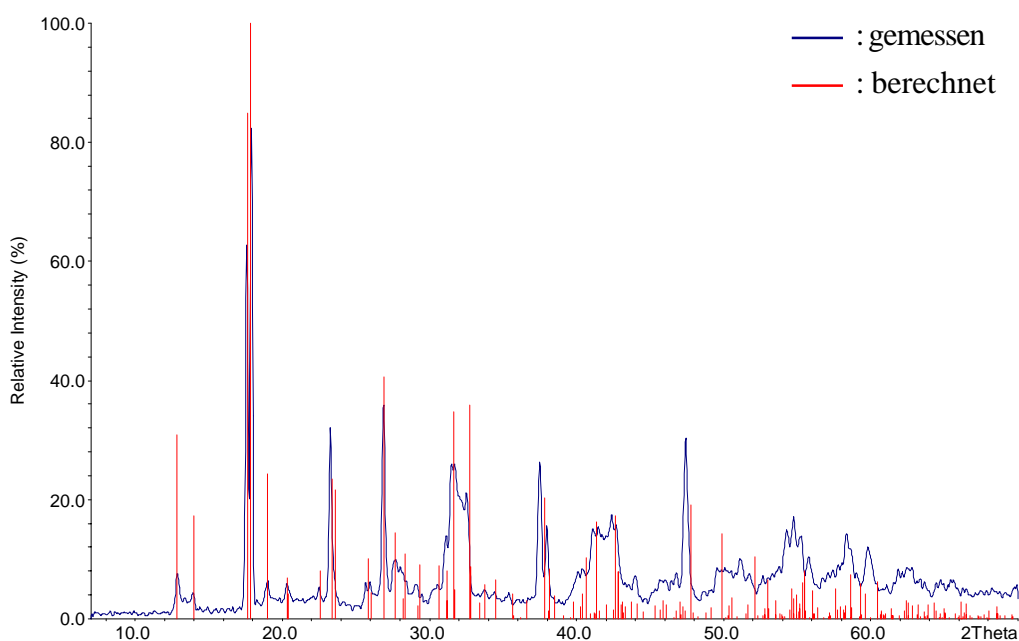
## 8 Kalium-di- $\mu$ -oxobis(tetrahydroxoantimoant(V)), $K_2[SbO(OH)_4]_2$

### 8.1 Synthese

Beim langsamen Abkühlen von leicht alkalischen, konzentrierten Lösungen von Kaliumhexahydroxoantimonat in Stahlautoklaven mit Teflon-Einsatz entstehen farblose, sehr harte Kristalle mit der Zusammensetzung  $K_2[SbO(OH)_4]_2$ . Diese Kristalle wachsen sphärolithisch und sind meist keine Einkristalle. Durch Zusätze von Glykol, Methylammoniumchlorid oder auch Silbernitrat, die bei anderen Verbindungen zu besserem Kristallwachstum führten, konnten keine besseren Ergebnisse erzielt werden. Nur eine sehr geringe Abkühlrate konnte die Qualität der Kristalle geringfügig verbessern. Die Verbindung konnte rein dargestellt werden (Abb. 8.1), die Kristalle zerfallen jedoch nach wenigen Tagen auch unter Schutzgas zu amorphem Pulver.

Einwaage:                                    1 g  $K[Sb(OH)_6]$   
     0,5 g KOH / 5 g  $H_2O$   
 Temperaturprogramm:                    RT —1h→ 120 °C —10 h→ 120 °C —150 h→ RT

Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt große Ähnlichkeit zu einem von *Colin* et al. veröffentlichten Pulverdiffraktogramm; die Zusammensetzung dieser Verbindung wurde von ihnen nach Elementaranalyse und der Untersuchung des thermischen Verhaltens als  $KSbO_3 \cdot 2,2H_2O$  und nach Trocknung  $KSbO_3 \cdot 2H_2O$  [49] angegeben; dies entspricht der Zusammensetzung  $K[SbO(OH)_4]$ .



**Abb. 8.1:** Röntgenpulverdiffraktogramm von  $K_2[SbO(OH)_4]_2$ ; Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm

## 8.2 Strukturbestimmung

Ein Einkristall von  $K_2[SbO(OH)_4]_2$  wurde unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt und aus der Mutterlauge in Paraffinöl überführt. Anschließend wurde der Einkristall in ein inertisiertes Markröhrchen eingebracht und auf dem IPDS ein Intensitätsdatensatz erstellt. Die Berechnung des Strukturmodells erfolgte mit Direkten Methoden im Programm SHELXS-96 [15], eine Verfeinerung nach Least-Squares-Verfahren wurde mit dem Programm SHELXL-96 [16] durchgeführt. Die weiteren Atome konnten aus Differenzfouriersynthesen ermittelt werden. Eine numerische Absorptionskorrektur wurde nach dem Vermessen der Kristallgestalt mit dem Programm FACEIT durchgeführt. Die anisotropen Auslenkungsparameter aller Atome konnten berechnet werden, die Lagen der Wasserstoffatome konnten nicht bestimmt werden.

Nachdem die Lagen aller Atome der Struktur zugeordnet wurden, verblieb ein hoher Restelektronendichtepeak von  $7,83 \cdot 10^{-6} \text{ e}/\text{pm}^3$  auf einem Inversionszentrum, der auf eine Fehlordnung der Schweratome hinweist. Ein Zwillingsgesetz konnte nicht gefunden werden, die Fehlordnung kann auf eine Verschiebung der in der Struktur vorhandenen Ketten zurückgeführt werden. Aufgrund der im Verhältnis zu den anderen Schweratomen geringen Elektronendichte kann diese Fehlordnung nur einen geringen Teil des Kristalls betreffen. Diese Restelektronendichte führt zu einem relativ hohen  $wR2$ -Wert von 0,138.

Angaben zur Strukturlösung sind in den Tabellen 8.1-4 zusammengestellt.

**Tabelle 8.1:** Kristallographische Daten von  $K_2[SbO(OH)_4]_2$  und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten [pm; grad]	a = 531,5(2) b = 678,9(2) c = 711,0(2) $\alpha = 95,72(3)^\circ$ $\beta = 96,39(3)^\circ$ $\gamma = 107,24(3)^\circ$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	241,1(1)
Zahl der Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	3,373
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)
Meßgerät	IPDS (STOE)
verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$ )
Meßtemperatur [K]	293(2)
Meßbereich	$5,82^\circ < 2\theta < 49,98^\circ$
Indexbereich	$-6 < h < 6, -8 < k < 8, -9 < l < 9$
F(000)	228
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorenzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch (nach Ausmessen des Kristalls)
$\mu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	60,6
Zahl der gemessenen Reflexe	1920
davon symmetrieunabhängig	800
beobachtete Reflexe ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	719
Parameter	64
$R_{\text{int}}$	0,052
Strukturbestimmung	SHELXS-96 und SHELXL-96 [15,16]
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [59]
Goodness of Fit	1,108
R1; wR2 ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	0,057; 0,135
R1; wR2 (alle Daten)	0,063; 0,138

**Tabelle 8.2:** Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter in  $K_2[SbO(OH)_4]_2$ 

	Wyckoff- Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$ [ $10^{-1}$ pm <sup>2</sup> ]
K	2i	0,2730(7)	0,6041(5)	0,8302(5)	30,1(8)
Sb	2i	0,4935(2)	0,1635(2)	0,6626(1)	16,8(4)
O1	2i	0,711(2)	0,131(2)	0,456(1)	19(2)
O2	2i	0,256(2)	0,165(2)	0,856(2)	26(2)
O3	2i	0,721(2)	0,450(2)	0,760(2)	26(2)
O4	2i	0,265(2)	0,287(2)	0,505(2)	24(2)
O5	2i	0,718(2)	0,070(2)	0,857(2)	21(2)

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j \quad [60]$$

**Tabelle 8.3:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $K_2[SbO(OH)_4]_2$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
K	30(2)	34(2)	26(2)	5(2)	0(2)	11(2)
Sb	13,2(6)	21,5(6)	15,3(5)	7,6(3)	0,1(4)	4,0(4)
O1	16(5)	22(5)	18(4)	6(4)	0(4)	3(4)
O2	20(5)	39(6)	25(5)	12(4)	9(4)	13(5)
O3	21(6)	27(5)	26(5)	7(4)	0(4)	1(4)
O4	16(5)	26(5)	24(5)	10(4)	-5(4)	-2(4)
O5	17(5)	30(5)	19(5)	15(4)	0(4)	8(4)



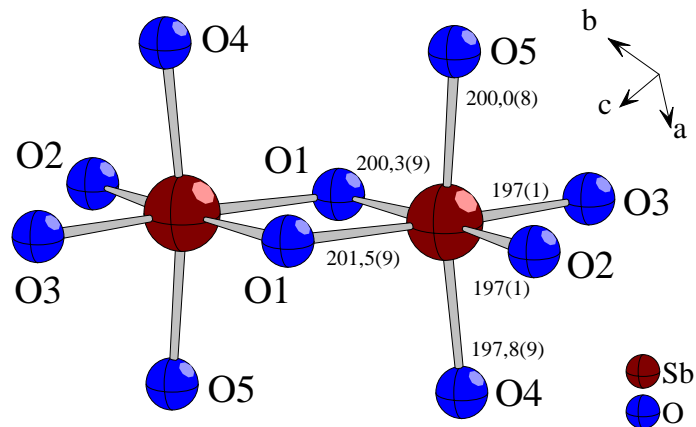
**Tabelle 8.4:** Wichtige Abstände und Winkel in  $K_2[SbO(OH)_4]_2$ 

Atomabstände [pm]		Winkel	
K - O3	277(1)	O - K - O	54,0(3)° - 106,1(3)°
K - O1	283,8(9)		
K - O3	294(1)		
K - O5	297(1)		
K - O3	297(1)		
K - O2	298(1)		
K - O4	299(1)		
K - O2	307(1)		
Sb - O2	197(1)	O - Sb - O	80,7(4)° - 93,9(4)°
Sb - O3	197(1)		
Sb - O4	197,8(9)		
Sb - O5	200,0(8)		
Sb - O1	200,3(9)		
Sb - O1	201,5(9)		

### 8.3 Strukturbeschreibung

$K_2[SbO(OH)_4]_2$  kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1 (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

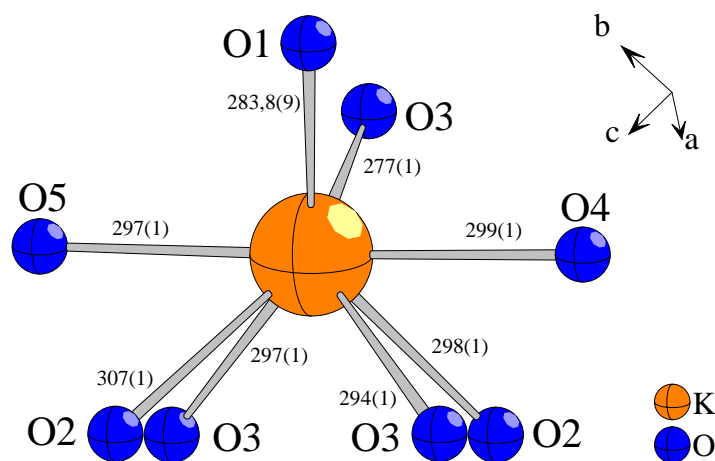
Antimon(V) ist in  $K_2[SbO(OH)_4]_2$  oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben, je zwei der Oktaeder sind über eine Kante zu Dimeren  $[SbO_{2,2}(OH)_4]_2^{2-}$  verknüpft (Abb. 8.2). Alle Liganden zeigen zum Zentralatom Abstände im engen Bereich von 197(1) bis 201,5(9) pm. Da die Wasserstoffatome nicht gefunden werden konnten, erfolgte die Einteilung in Oxid- und Hydroxidliganden anhand des Vergleichs der Bindungsabstände mit anderen Verbindungen. Chemisch ist die Deprotonierung der verbrückenden Atome, die an zwei hoch geladene Zentralteilchen koordinieren, zu erwarten; sie müssen die Sauerstoffatome mit der höchsten Azidität in diesem Dimer sein. Diese beiden Sauerstoffatome O1 bilden zu Antimon Abstände von 200,3(9) und 201,5(9) pm aus, die terminalen Sauerstoffliganden zeigen Abstände von 197(1) bis 200,0(8) pm. Für terminale Oxidliganden werden Abstände im Bereich von ca. 190 pm gefunden (s.  $Na_2[SbO(OH)_5]$  in Kapitel 6). Solche kurzen Abstände treten in  $K_2[SbO(OH)_4]_2$  nicht auf, die terminalen Liganden müssen darum als Hydroxidgruppen interpretiert werden. Die Abstände der verbrückenden Sauerstoffatome lassen sich dagegen gut mit den Abständen der verbrückenden Oxidionen in  $Na_2SbO_3(OH)$  von 202,1(5) bis 203,4(5) pm vergleichen. Die Winkel des Oktaeders liegen im Bereich von 80,7(4)° bis 93,9(4)°, das Koordinationpolyeder ist verzerrt.



**Abb. 8.2:** Koordination und Verknüpfung von Antimon(V) in  $K_2[SbO(OH)_4]_2$ ; Abstände in pm

Die Koordinationssphäre der Kaliumionen ist ein verzerrtes zweifach überkappedes trigonales Prisma (Abb. 8.3). Die Sauerstoffatome des Prismas zeigen Abstände von 277(1) bis 307(1) pm, die überkappenden Sauerstoffatome haben mit 297(1) und 299(1) pm keine größere Entfernung zu Kalium. Die trigonalen Prismen sind über eine viereckige Fläche miteinander verknüpft; die angrenzenden trigonalen Flächen bilden jeweils eine Oktaederfläche der Antimonumgebung (Abb. 8.4). Die axialen Sauerstoffatome dieser Oktaeder, O4 und O5, bilden die Kappen des Koordinationpolyeders des Kaliums. So werden die Dimere zu Strängen entlang [011] verbunden. Über eine weitere Kante und zwei Ecken verbrücken die Prismen zu Kaliumionen anderer Stränge so, daß die Stränge nach dem Motiv einer primitiven Stabpackung geordnet sind (Abb. 8.5).

Der beschriebene Restelektronendichtepeak liegt zwischen zwei Dimeren in der Mitte der Fläche, über die zwei Kaliumionen verknüpft sind. Dies deutet auf eine Fehlordnung hin, bei der einige Ketten um 306 pm (dies entspricht der Breite eines Oktaeders) entlang [011] verschoben sind. Diese Restelektronendichte ist damit fehlgeordneten Antimonatomen zuzuordnen; weitere Atome dieser fehlgeordneten Ketten können aufgrund der zu erwartenden, noch niedrigeren Elektronendichte nicht gefunden werden. Es ist auch möglich, die Struktur als extrem stark verzerrte dichteste Packung der Sauerstoff- und Kaliumatome zu interpretieren; die Fehlordnung könnte in diesem Modell dann als Verschiebung der dichtesten



**Abb. 8.3:** Koordinationssphäre von Kalium in  $K_2[SbO(OH)_4]_2$ ; Abstände in pm

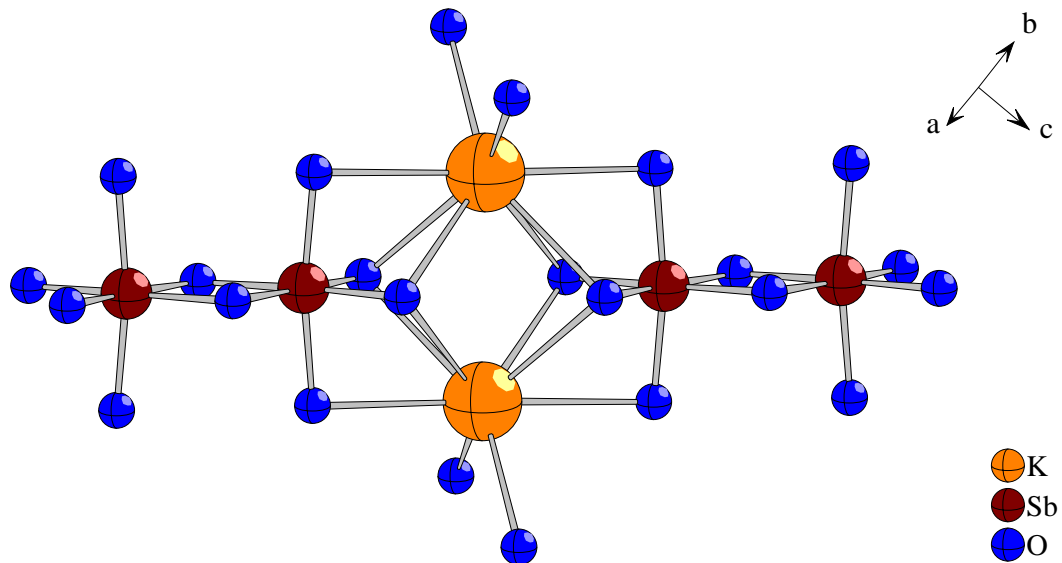


Abb. 8.4: Verknüpfung der Dimere  $[SbO_{2/2}(OH)_4]_{2^{2-}}$  zu Strängen entlang  $[011]$

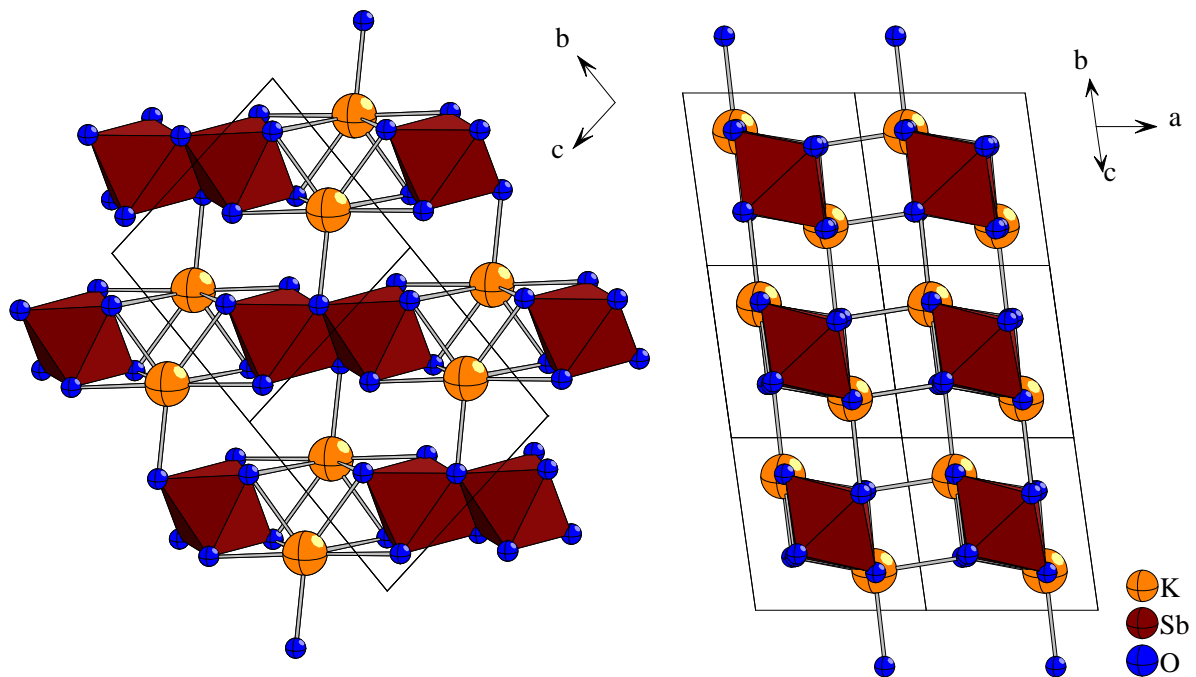


Abb. 8.5: Projektionen der Struktur von  $K_2[SbO(OH)_4]_2$  auf  $(100)$  (links) und  $(011)$  (rechts)

Schichten gegeneinander gedeutet werden. Aufgrund der großen Verzerrung dieser Packung durch die unterschiedliche Größe der Packungsteilchen ist diese Deutung jedoch nicht gut zur Beschreibung der Struktur geeignet.

Zwischen den Strängen ergeben sich vielfältige Möglichkeiten, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Da die Lagen der Wasserstoffatome nicht bestimmt werden konnten, ist keine Diskussion des sicherlich vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungssystems möglich. Bei der Vielzahl der O-O-Abstände im Bereich von Wasserstoffbrückenbindungen ist außerdem anzunehmen, daß die Wasserstoffatome nicht geordnet sind, dies könnte neben der vorhandenen geringfügigen Fehlordnung die Bestimmung der Lage der Wasserstoffatome erschweren.

## 8.4 Thermisches Verhalten

Das thermische Verhalten von  $K_2[SbO(OH)_4]_2$  wurde im Bereich zwischen Raumtemperatur und  $800\text{ }^\circ\text{C}$  mittels DTA/TG und Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht.

Zur Verfolgung der Zersetzung anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen wurde eine Probe unter Schutzgas fein zerrieben und auf ein Kupferblech in den Bühlerofen eingebracht. Das Aufheizen erfolgte bis  $150\text{ }^\circ\text{C}$  in  $25^\circ$ -Schritten, bis  $350\text{ }^\circ\text{C}$  in  $50^\circ$ -Schritten und anschließend bis  $750\text{ }^\circ\text{C}$  in  $100^\circ$ -Schritten. Zuletzt wurde eine Messung nach dem Abkühlen bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  vorgenommen (Abb. 8.6).

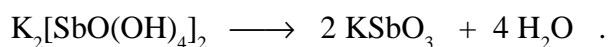
Bis  $150\text{ }^\circ\text{C}$  liegt die Ausgangssubstanz vor, das Diffraktogramm bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$  zeigt durch breiter und schwächer werdende Reflexe die beginnende Zersetzung. Im anschließenden Bereich bis  $450\text{ }^\circ\text{C}$  werden nur die Reflexe des Kupferblechs detektiert, die Probe ist amorph.

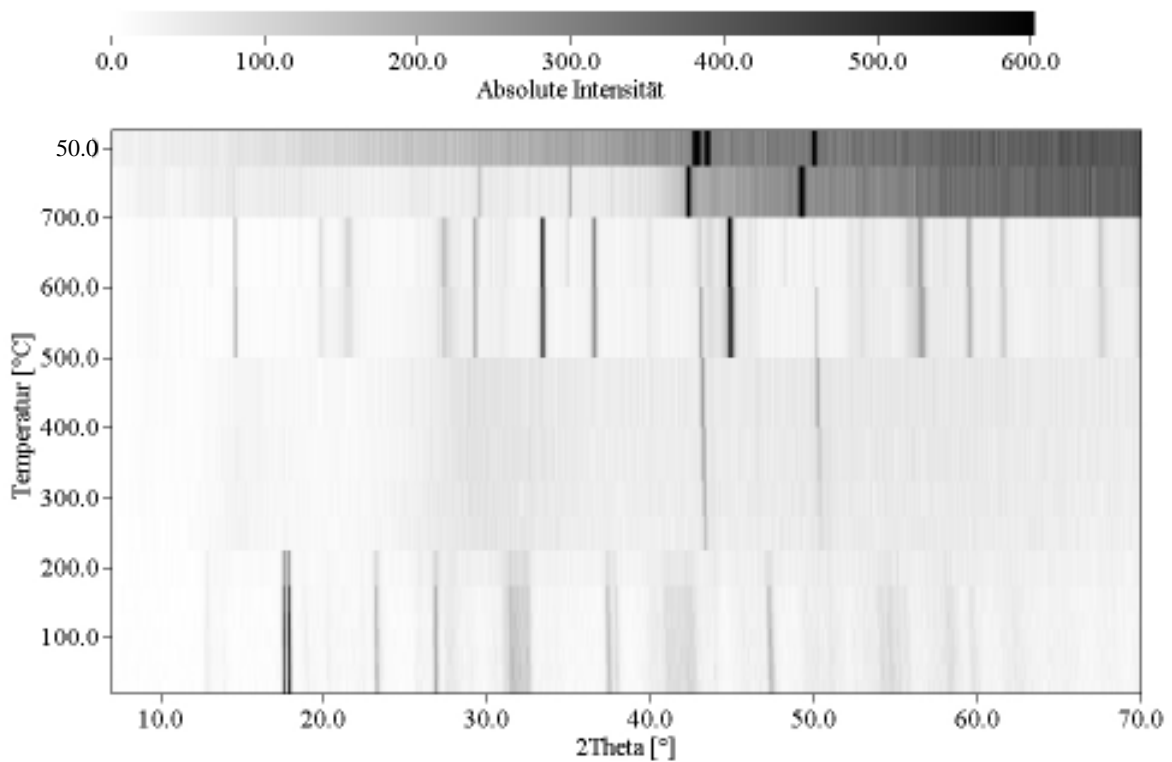
Ab  $550$  bis  $650\text{ }^\circ\text{C}$  zeigen die Diffraktogramme das Reflexmuster von  $KSbO_3$  (Abb. 8.7). Der Untergrund ist gering, die beiden Reflexe des elementaren Kupfers sind nur bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  noch zu sehen. Diese Phase verschwindet bei  $750\text{ }^\circ\text{C}$  vollkommen, es zeigt sich ein während der Messung stark anwachsender Untergrund. Die Probe hat sich zersetzt und schmilzt bei dieser Temperatur langsam auf. Neben den Reflexen des Kupfers, die sehr intensiv hervortreten, werden zwei weitere, schwächere Signale bei kleineren  $2\theta$ -Werten detektiert; sie entsprechen den zwei stärksten Reflexen im Diffraktogramm von  $K_4Sb_2O_7$  [90]. Aufgrund des Aufschmelzens der Probe wurde die Messung abgebrochen; ein abschließend bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  gemessenes Diffraktogramm zeigt keine Reflexe einer beim Abkühlen auskristallisierten Phase. Außer den Reflexen des Kupferblechs zeigt sich aber ein Reflex, der wahrscheinlich einer Kupfer-Antimon-Legierung zuzuordnen ist; die Schmelze hat mit dem Proben Träger reagiert und Antimon wurde offensichtlich reduziert.

Die Ergebnisse der DTA/TG-Messung stimmen gut mit jenen der Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie überein (Abb. 8.8). Die Zersetzung beginnt bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , in einem Schritt werden ca. 10 % der Masse der Probe abgegeben. Dieser Schritt korreliert mit einem deutlichen endothermen DTA-Signal bei  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Bei ca.  $300\text{ }^\circ\text{C}$  verlangsamt sich die Wasserabgabe, es tritt in der TG zwar ein Knick, aber kein flaches Plateau auf. Diese weitere langsame Zersetzung ist von einem deutlich kleineren, nicht so scharfen endothermen DTA-Signal bei  $430\text{ }^\circ\text{C}$  begleitet. Ab  $500\text{ }^\circ\text{C}$  ist die Zersetzung abgeschlossen, insgesamt entspricht dies einem Masseverlust von 15,5 %. Eine Abgabe allen in der Struktur enthaltenen Wasserstoffs als Wasser führt zu einem Masseverlust von ca. 17 %, dies stimmt ungefähr überein.

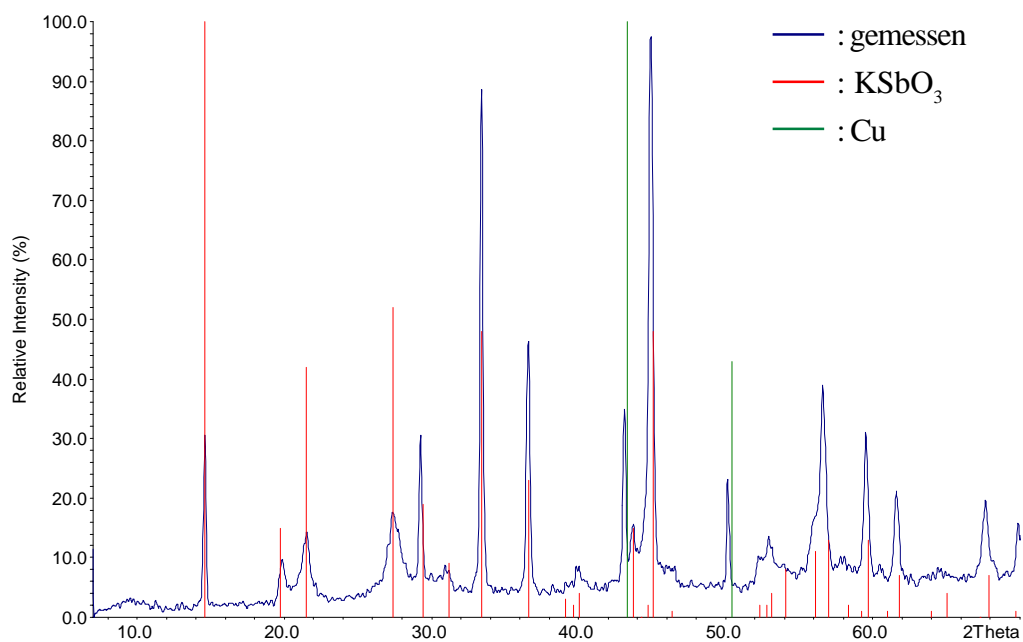
Ein DTA-Signal, das die der Entstehung einer kristallinen Phase oder deren Zersetzung bzw. dem Aufschmelzen zugeordnet werden kann, wird nicht detektiert. Vom Rückstand der DTA/TG-Messung wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm angefertigt, auch bei dieser Messung entstand  $KSbO_3$  (Abb. 8.9).

Der thermische Abbau von  $K_2[SbO(OH)_4]_2$  verläuft damit nach der Reaktionsgleichung





**Abb. 8.6:** Guinier-Simon-Auftragung der Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von  $K_2[SbO(OH)_4]_2$



**Abb. 8.7:** Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms bei 550 °C mit dem Diffraktogramm von  $KSbO_3$  [52] und dem Diffraktogramm von elementarem Kupfer [91], das als Probenträger verwendet wurde

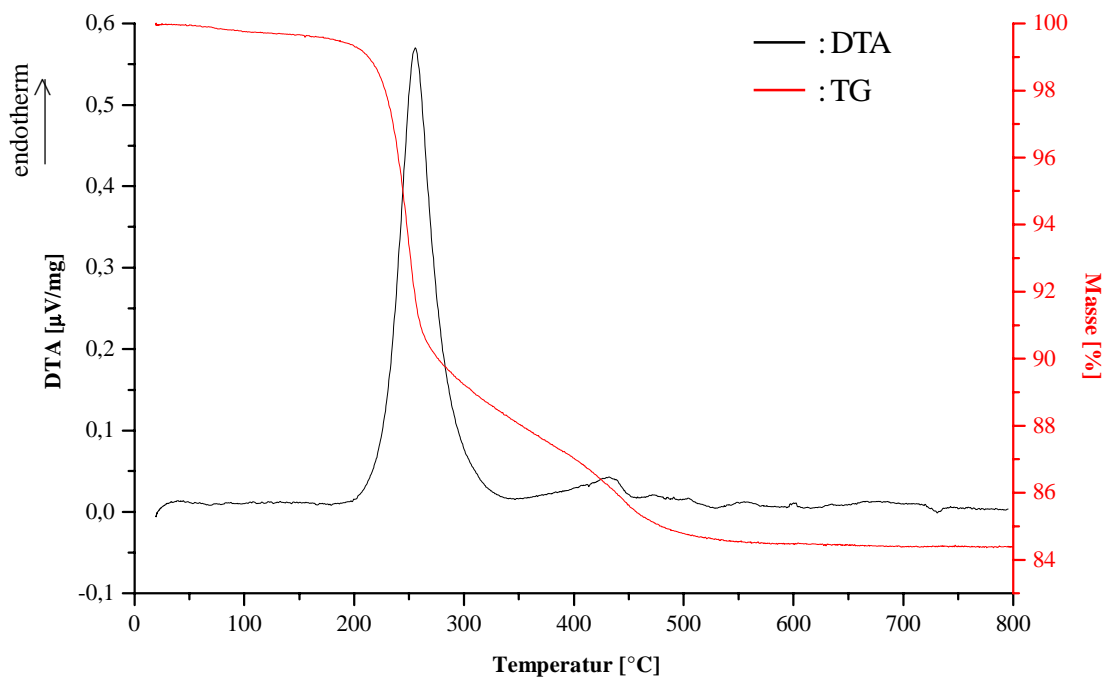


Abb. 8.8: Auftragung der DTA- und TG-Signale gegen die Temperatur

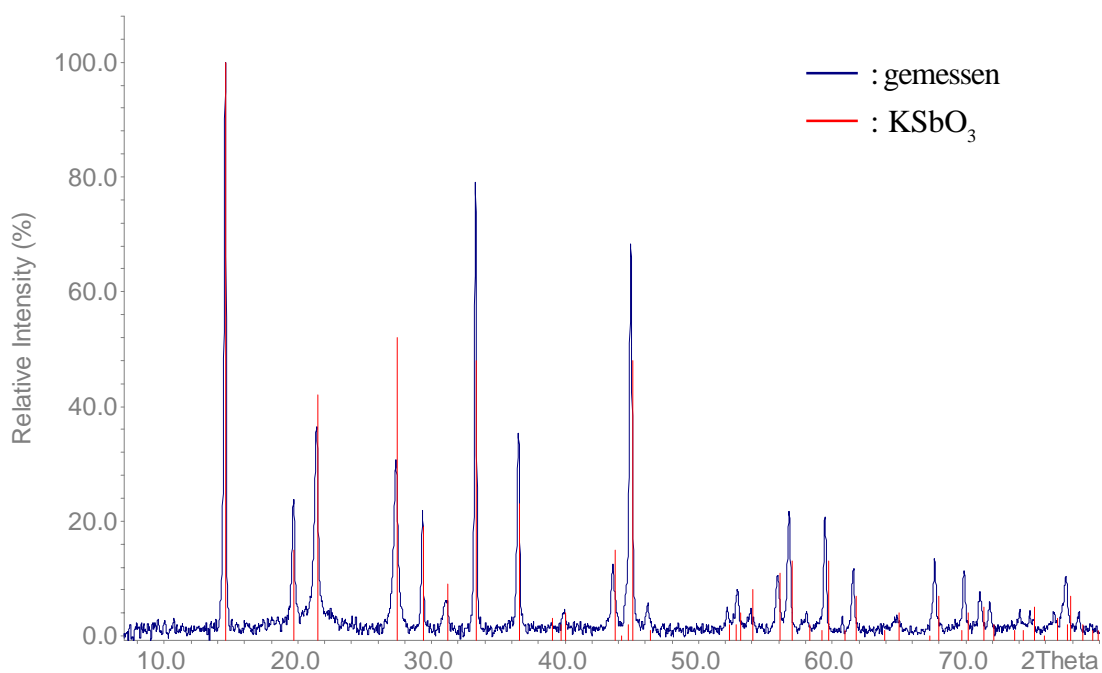


Abb. 8.9: Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms des Rückstand der DTA/TG-Messung mit dem Diffraktogramm von  $\text{K}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  [52]

## 8.5 Vergleich der IR-Spektren

Zum Vergleich untereinander und mit Literaturdaten wurden die IR-Spektren von  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  und  $\text{K}_2[\text{SbO}(\text{OH})_4]_2$  aufgenommen (Tab. 8.5 und Abb. 8.10). Die Proben wurden mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet, die Messungen wurden an KBr-Preßlingen vorgenommen.

Das IR-Spektrum von  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  stimmt gut mit früher veröffentlichten Spektren [49,92-94] überein. Dabei fällt auf, daß in allen drei Spektren und auch in der Literatur immer die Banden von Wasser beobachtet werden, obwohl die Substanzen getrocknet und unter Schutzgas gehandhabt wurden. Hier wird die starke Adsorption von Wassermolekülen an der Oberfläche über Wasserstoffbrückenbindungen vermutet [94].

Als Probe von  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  wurde das in Reaktionsansätzen als Edukt eingesetzte Pulver benutzt. Dieses Pulver ist röntgenamorph; die Kristallstruktur von  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  ist nicht bekannt. Aufgrund des IR-Spektrums kann jedoch angenommen werden, daß  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  isotyp zu  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  und vielen weiteren Hydroxometallaten der Zusammensetzung  $\text{A}[\text{M}(\text{OH})_6]$  ist, die im Stottit-Typ,  $\text{Fe}[\text{Ge}(\text{OH})_6]$  [95] kristallisieren. Dies ist eine verzerrte Variante der Rheniumtrioxid-Struktur, bei der die Oktaeder abwechselnd von zwei verschiedenen Ionen besetzt sind. Die IR-Banden sind schlecht aufgelöst, was durch die nicht kristalline Probe zu begründen ist. Die Lage der Banden läßt sich gut mit den Signalen von  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  vergleichen.

Dagegen zeigen sich im Spektrum von  $\text{K}_2[\text{SbO}(\text{OH})_4]_2$  andere Bandenlagen. Im Bereich der out-of-plane-Deformationsschwingungen  $\gamma_{\text{Sb-O}}$  zeigt sich eine deutlich zu höheren Wellenzahlen verschobene Bande bei  $816 \text{ cm}^{-1}$ . Dies könnte durch starke Kovalenz der Antimon-Sauerstoff-Bindung und einen nur wenig flexiblen Winkel verursacht werden; diese Bande kann den verbrückenden Sauerstoffatomen des zweikernigen Komplexes zugeordnet werden. Bei ca.  $2200 \text{ cm}^{-1}$  werden Kombinationsschwingungen der in-plane-Deformationsschwingungen  $\delta_{\text{Sb-OH}}$  und auch Kombinationen von  $\delta_{\text{Sb-OH}}$  mit den Streckschwingungen gefunden, hier liegen bei  $\text{K}_2[\text{SbO}(\text{OH})_4]_2$  zwei Banden.

Eine genauere Aussage über Wasserstoffbrückenbindungen in allen Substanzen ist wegen der breiten Banden der Streckschwingungen des Wassers nicht möglich. Wasserstoffbrückenbindungen ergeben scharfe Peaks im Bereich von  $3000$  bis  $3200 \text{ cm}^{-1}$ ; dabei verschiebt sich die Lage der IR-Bande bei starken Wasserstoffbrücken zu kleineren Wellenzahlen [96]. Hier werden diese möglichen Signale von den breiten Banden des Wassers überlagert.

Ein Vergleich mit den IR-Spektren in der Literatur ist aufgrund der oft schlechten Qualität der Spektren mit sehr breiten Banden schwierig; außerdem passen viele der in Elementaranalysen bestimmten Zusammensetzungen  $\text{KSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  weder mit der Zusammensetzung  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  noch  $\text{K}_2[\text{SbO}(\text{OH})_4]_2$  überein, so daß ein Vergleich nicht sinnvoll erscheint. Das IR-Spektrum von  $\text{KSbO}_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$  [56] stimmt trotz breiter Banden gut mit dem hier gemessenen Spektrum überein, vor allem zeigt sich hier ebenfalls eine Bande knapp über  $800 \text{ cm}^{-1}$ . Auch die Röntgenpulverdiffraktogramme beider Verbindungen zeigen viele Ähnlichkeiten; es handelt sich also mit großer Sicherheit um die gleiche Substanz. Außer den beschriebenen Messungen wurden an  $\text{KSbO}_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$  jedoch keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

**Tabelle 8.5:** Vergleich der IR-Banden von  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  und  $\text{K}_2[\text{SbO}(\text{OH})_4]_2$

$\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	$\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	$\text{K}_2[\text{SbO}(\text{OH})_4]_2$	Zuordnung
519	451	519	$\nu_{\text{L H}_2\text{O}}$
579	577	594	$\nu_{\text{Sb-O}}$
623			
673	673	692	$\gamma_{\text{Sb-O}}$
719		816	
1028		1043	$\delta_{\text{Sb-OH}}$
1068	1059	1105	
1101		1144	
1385	1331	1392	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$
1618	1635	1606	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$
2129	2210	2116	$2\delta_{\text{Sb-OH}}$
		2314	
3194	3209	3173	$\nu_{\text{OH}}$
3317	3369		$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$
3414			



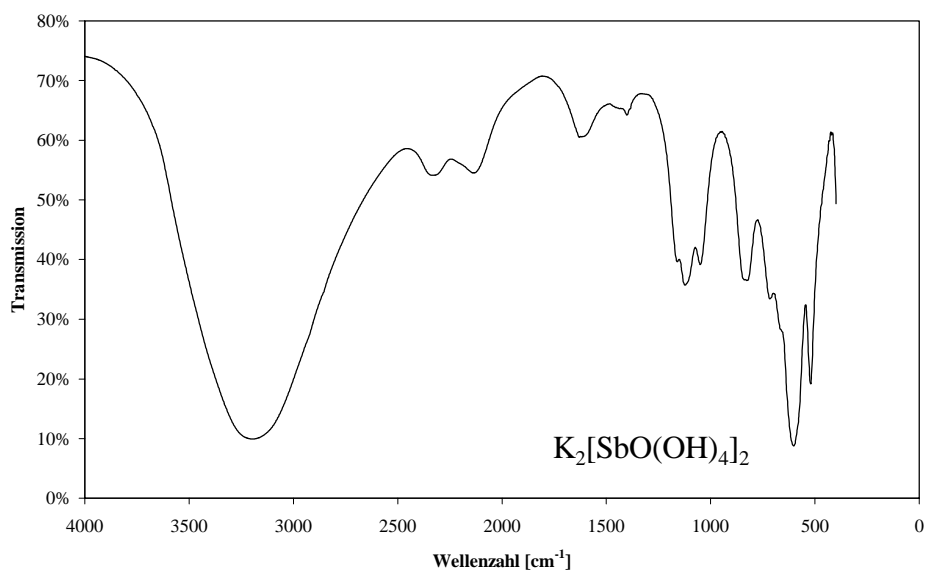
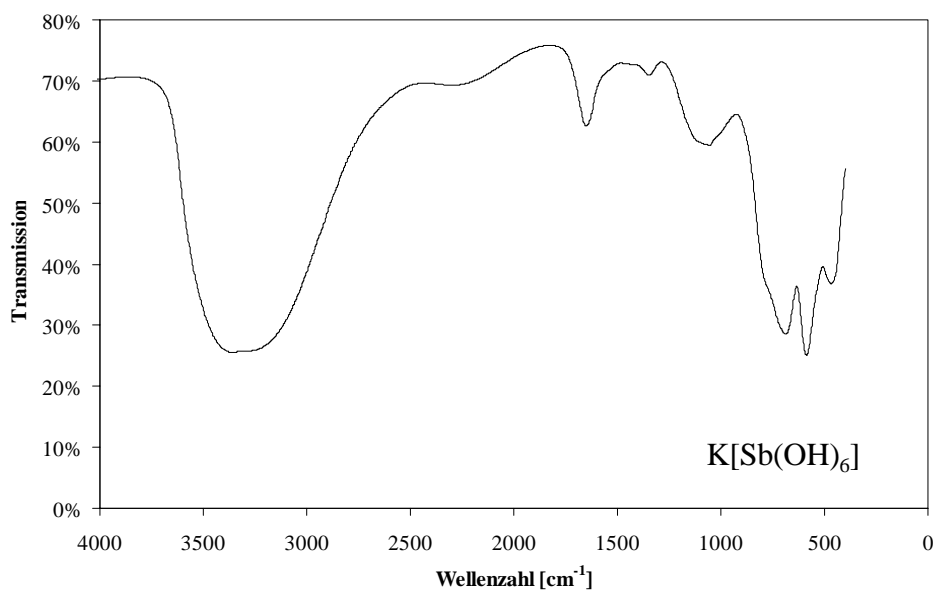
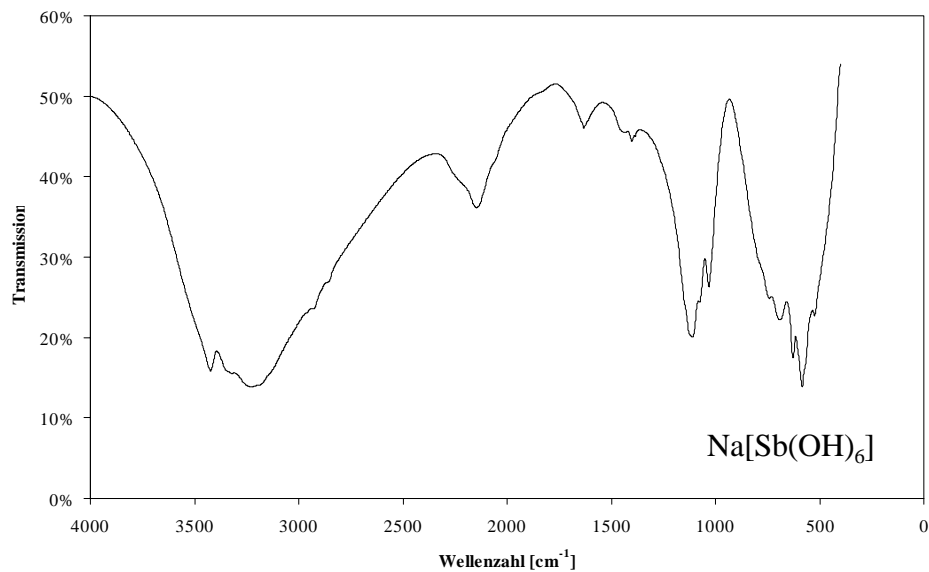


Abb. 8.10: IR-Spektren von  $\text{Na[Sb(OH)}_6]$ ,  $\text{K[Sb(OH)}_6]$  und  $\text{K}_2[\text{SbO(OH)}_4]_2$

## 9 Übersicht über Hydroxobismutate

Obwohl viele Bismut(III)-oxohydroxokomplexe bekannt sind, liegt in diesen Bismut meist in der kationischen Einheit vor. Die basischen Salze von Mineralsäuren wie Sulfate, Nitrate und Perchlorate werden in stark saurer Lösung dargestellt; in diesen Lösungen wie auch in den Kristallstrukturen ist Bismut in einem sechskernigen Komplex gebunden, in dem die Bismutatome oktaedrisch angeordnet sind. Über den Flächen bzw. Kanten liegen die Oxid- oder Hydroxidionen, so daß sich die Formeln  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$  [97-100] bzw. in Lösung  $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$  [101] ergeben. Die freien Elektronenpaare zeigen von diesem Komplex weg, sie sind sterisch aktiv.

Die Struktur des reinen Bismuthydroxids ist unbekannt, es fällt bei der Zugabe von Lauge zu einer Bismut-salzlösung als weißes, amorphes, nicht definiertes Hydroxid-hydrat aus. Bei der Umsetzung von Bismut-verbindungen in starken Alkalilaugen entsteht meist Bismut(III)-oxid. Es werden nur wenige anionische Hydroxobismutkomplexe beschrieben. Nähere Angaben zu den von *Scholder* [102] in einer kurzen Übersicht formulierten Verbindungen  $\text{Na}[\text{Bi}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{Na}_4[\text{Bi}(\text{OH})_7 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_3[\text{Bi}(\text{OH})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  werden nicht gemacht, ein angekündigter Artikel ist nicht erschienen. Die letzte Verbindung ist vermutlich identisch mit  $\text{Na}_3[\text{BiO}(\text{OH})_3]\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [103].

Bei der Umsetzung von Bismut(III)-nitrat-pentahydrat mit Bariumnitrat in 30%iger Natronlauge unter hydrothermalen Bedingungen konnten Kristalle der Zusammensetzung  $\text{BaNa}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_2$  erhalten werden [104]; im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Verbindung weiter untersucht.

Trotz Versuchen mit verschiedenen Kationen und Laugenkonzentrationen konnten keine weiteren Hydroxobismutate dargestellt werden; neben gelben Kristallen von Bismutoxid konnten die Oxobismutate  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  [65,66] (s. Kapitel 4) und die Silberbismutate  $\text{Ag}_3\text{BiO}_3$ ,  $\text{Ag}_5\text{BiO}_4$  und  $\text{Ag}_4\text{Bi}_2\text{O}_5$  einkristallin dargestellt werden, deren Synthese bislang nur durch Festkörperreaktion unter hohem Sauerstoffdruck beschrieben wurde [105,106].

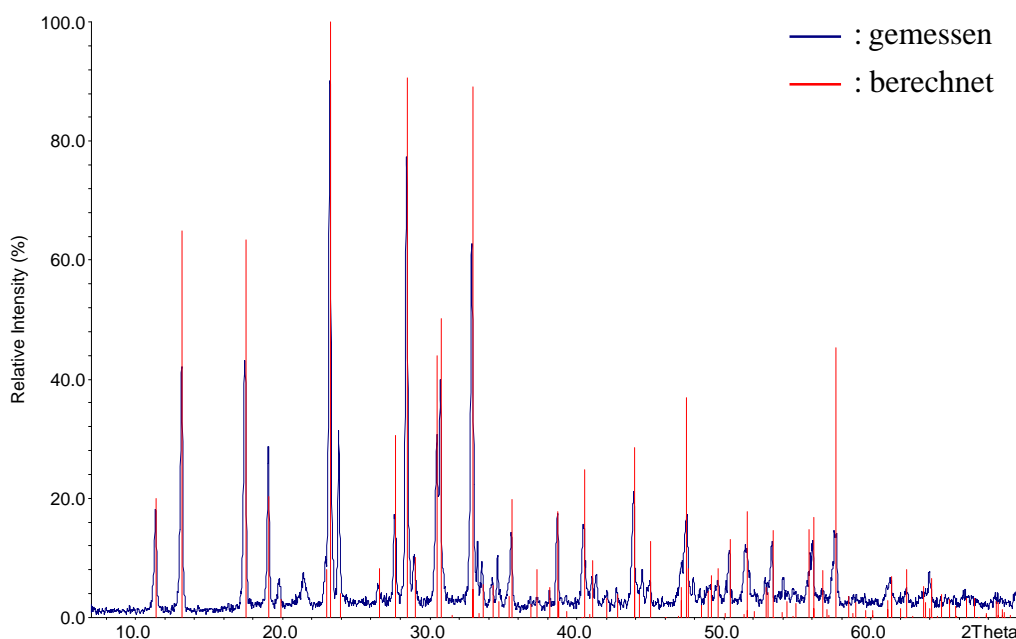
Versuche zur Darstellung von Bismut(V)-verbindungen in konzentrierten Alkalilaugen ergaben reine Pulver von  $\text{NaBiO}_3$  [107] und  $\text{KBiO}_3$  [108], die durch Röntgenpulverdiffraktometrie nachgewiesen wurden. Auch die in der Literatur beschriebenen Umsetzungen von Bismut(V) unter hydrothermalen Bedingungen führen zur Bildung reiner Oxide [109-111].

## 10 Bariumnatrium-dioxotrihydroxodibismutat(III)-dihydroxid-hydrat, $\text{BaNa}_{1-x}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x$ ( $0 \leq x \leq 1/3$ )

### 10.1 Synthese

Bei der Umsetzung von Bariumnitrat und Bismutnitrat in 37%iger Natronlauge in Teflonbehältern unter hydrothermalen Bedingungen entstanden sehr dünne, zerbrechliche, farblose Nadeln mit der Zusammensetzung  $\text{BaNa}_{1-x}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x$  mit  $0 \leq x \leq 1/3$ . Bei sehr geringer Bismut-Konzentration konnte das Produkt rein dargestellt werden (Abb. 8.1), bei höherer Konzentration und sehr kleiner Abkühlrate konnten für eine Strukturanalyse ausreichend große Einkristalle erhalten werden. Diese Kristalle zeigen einen hohen Gehalt an Natrium ( $x = 0$  und  $0,20(4)$ ). Als Nebenprodukt entstehen hierbei jedoch gelbe Kristalle von Bismut(III)-oxid.

Die Qualität der Kristalle konnte durch den Zusatz von wenig Methylammoniumchlorid weiter verbessert werden, vor allem die Dicke der Nadeln nahm deutlich zu. Wahrscheinlich durch die Oxidation des Methylamins zu Methanol und weiter zu Carbonationen treten aber in diesen Reaktionsansätzen als zusätzliche Verunreinigung häufig dünne Kristallplättchen von Bariumcarbonat auf. Der Zusatz von Methylammoniumchlorid erfolgte in Analogie zur Synthese der Cetineite, einer mit  $\text{BaNa}_{1-x}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x$  verwandten Verbindungsklasse [112]. In keinem Fall wurde Methylamin in die Struktur eingebaut, bei Zugabe von Methylammoniumchlorid stieg jedoch der Wassergehalt ( $x = 0,24(2)$ ). Bei der Verwendung einer Mischung von Natrium- und Kaliumhydroxid im Verhältnis 1:1 und gleichbleibender Gesamtkonzentration der Lauge entstehen Kristalle mit noch niedrigerem Natriumgehalt ( $x = 0,27(3)$ ).



**Abb. 10.1:** Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{BaNa}_{1-x}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x$ , Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm; der breite Reflex bei  $22^\circ$  wird durch Silikonfett auf dem Probenträger verursacht

Die Kristalle von  $\text{BaNa}_{1-x}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x$  sind für kurze Zeit in Wasser stabil. Je nach Größe und damit der Oberfläche der Kristalle können sie kurz an Luft aufbewahrt werden, zerfallen jedoch durch Wasserabgabe bei sehr dünnen Nadeln schon nach einem Tag, größere Kristalle zersetzen sich nach ca. zwei Wochen. Durch die Wasserabgabe zerfallen die Kristalle auch unter Schutzgas und lassen sich somit nicht längere Zeit aufbewahren.

Darstellung des reinen Pulvers:

Einwaage:	0,1 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
	0,05 g $\text{Bi}_2\text{O}_3$
	3 g NaOH / 5 g $\text{H}_2\text{O}$
Temperaturprogramm:	RT —1h→ 180 °C —50 h→ 180 °C —150 h→ RT

Darstellung guter Einkristalle:

Einwaage:	0,1 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
	0,1 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	0,1 g $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$
	3 g NaOH / 5 g $\text{H}_2\text{O}$
Temperaturprogramm:	RT —1h→ 180 °C —20 h→ 180 °C —150 h→ RT

Bei höherer Laugenkonzentration (50%) entstehen unter hydrothermalen Bedingungen Einkristalle von  $\text{Ba}_2\text{Bi}_5\text{O}_8(\text{OH})_3$  [113].

Versuche zur Kristallisation eines Strontiumsalzes führten bislang nicht zu für Röntgenuntersuchungen geeigneten Einkristallen; es konnten dünne, auch in der Mutterlauge nur kurze Zeit stabile Nadeln erhalten werden, die vermutlich der isotypen Strontiumverbindung entsprechen.

## 10.2 Strukturbestimmung

Zur Röntgenstrukturanalyse wurden mehrere Einkristalle unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt und von der Mutterlauge zunächst in Paraffinöl, dann in ein inertisiertes Markröhrchen überführt. Auf dem IPDS wurde ein Intensitätsdatensatz gemessen. Aus diesen Daten wurde mit Hilfe der direkten Methoden im Programm SHELXS-96 [15] ein Strukturvorschlag berechnet, weitere Atome wurden aus Differenzfouriersynthesen ermittelt. Die Lageparameter der Atome wurden mit Least-squares-Verfahren im Programm SHELXL-96 [16] verfeinert. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch nach Kristallgestaltoptimierung mit Hilfe der Programme X-RED und X-SHAPE [17, 18]. Bei der Kristallgestaltoptimierung wurde die Länge der Nadel festgehalten, da aufgrund der Orientierung des Kristalls zum Röntgenstrahl keine Reflexe mit Information über diese Länge im Datensatz enthalten waren.

Für die Schweratome Bismut und Barium sowie eine Natrium- und drei Sauerstofflagen konnten anisotrope Auslenkungsparameter berechnet werden. Das Sauerstoffatom O4 ist fehlgeordnet, es wird, um je ca. 30 bis 40 pm in Richtung [001] ausgelenkt, neben der Lage  $x, 0, 1/4$  (6g) mit halber Besetzung gefunden. Bei einem Einkristall mit dem Wassergehalt  $x = 0,24(2)$  wurde der Schwerpunkt der Elektrodichte auf der Lage 6g beobachtet, hier wurde keine Fehlordnung berechnet. In keinem Kristall konnten die anisotropen Auslenkungsparameter für O4 bestimmt werden. Das Sauerstoffatom O5 ist noch stärker fehlgeordnet, es wird ebenfalls in Richtung [001] um je ca. 36 bis 46 pm von der Lage 6g ausgelenkt gefunden. Trotz dieser Berücksichtigung der Fehlordnung bleibt der isotrope Auslenkungsparameter sehr hoch, eine weitere Aufspaltung auf dann nur noch zu 1/4 besetzte Lagen führte nicht zu sinnvollen Auslenkungsparametern. Darum wurde O5 nur isotrop auf den halb besetzten Lagen verfeinert.

In jeder Elementarzelle liegen noch zwei von Natriumionen besetzte Lagen, die ebenfalls nicht voll besetzt sind. Im Kristall mit  $x = 0$  wurde eine Besetzung von 1/3 für die Lage von Na2 auf 0,0,0 (2a) und 2/3 für die Lage Na3 auf 0,0,1/4 (2b) gefunden, dies entspricht in der Summe einer voll besetzten Natriumlage. Die anisotropen Auslenkungsparameter dieser Natriumionen konnten bestimmt werden. In weiteren Kristallen wurde dagegen die Lage Na3 nicht besetzt, die Lage von Na2 war jeweils unterbesetzt. Die Verfeinerung erfolgte nur isotrop. Zur Herstellung der Elektroneutralität sind in diesen Fällen Hydroxidionen protoniert, diese Wassermoleküle können auf den Lagen von O4 oder O5 eingebaut sein.

Die Lage eines Wasserstoffatoms konnte in der Differenzfourierkarte gefunden und frei verfeinert werden; es wurde der isotrope Auslenkungsparameter berechnet. Aufgrund der beschriebenen Fehlordnungen konnten die restlichen Wasserstofflagen nicht bestimmt werden.

Angaben zur Strukturlösung sind in den Tabellen 10.1-4 zusammengestellt.

**Tabelle 10.1:** Kristallographische Daten von  $\text{BaNa}_{1-x}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x$  und ihre Bestimmung

Wassergehalt	x = 0	x = 0,20(4)	x = 0,24(2)	x = 0,27(3)
Gitterkonstanten [pm]	a = 1557,2(3) c = 589,13(8)	a = 1561,7(2) c = 589,66(6)	a = 1570,2(2) c = 587,68(5)	a = 1573,4(2) c = 586,38(5)
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	1237,1(3)	1245,5(2)	1254,9(2)	1257,1(2)
Zahl der Formeleinheiten	6			
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	5,608	5,527	5,479	5,464
Kristallsystem	hexagonal			
Raumgruppe	$P6_3/mcm$ (Nr. 193)			
Meßgerät	IPDS (STOE)			
verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$ )			
Meßtemperatur [K]	293(2)			
Meßbereich ( $2\theta$ )	5,24° - 48,30°	5,24° - 56,27°	5,18° - 56,23°	5,18° - 56,15°
Indexbereich	-17 < h < 17, -17 < k < 17, - 6 < l < 6	-20 < h < 20, -20 < k < 20, - 7 < l < 7	-20 < h < 20, -20 < k < 20, - 7 < l < 7	-20 < h < 20, -20 < k < 20, - 7 < l < 6
F(000)	1770	1752	1750	1748
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorenzfaktoren			
Absorptionskorrektur	numerisch (nach Kristallgestaltoptimierung) [17,18]			
$\mu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	455,2	452,0	448,6	447,8
Zahl der gemessenen Reflexe	7307	11386	11406	11474
davon symmetrieunabhängig	375	571	588	561
beobachtete Reflexe ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	338	439	522	467
Parameter	39	36	39	36
$R_{\text{int}}$	0,083	0,128	0,053	0,080
Strukturbestimmung	SHELXS-96 und SHELXL-96 [15,16]			
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [59]			
Goodness of Fit	1,061	0,986	1,109	1,072
$R1; wR2$ ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	0,037; 0,094	0,038; 0,084	0,032; 0,079	0,040; 0,101
$R1; wR2$ (alle Daten)	0,041; 0,095	0,056; 0,088	0,039; 0,081	0,050; 0,105

**Tabelle 10.2:** Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter in  $\text{BaNa}_{1-x}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x$ 

	Wyckoff-Lage	Besetzungsfaktor	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$ [ $10^{-1}$ pm <sup>2</sup> ]
Wassergehalt $x = 0$						
Na1	4d		1/3	2/3	0	26(3)
Na2	2a	0,68	0	0	0	55(46)
Na3	2b	0,32	0	0	1/4	72(24)
Ba	6g		0,2363(2)	0	1/4	41,5(7)
Bi	12j		0,56349(5)	0,84838(5)	1/4	24,3(4)
O1	12i		0,8227(5)	2x	0	28(3)
O2	6g		0,711(2)	0	1/4	39(6)
O3	12j		0,462(1)	0,6821(9)	1/4	28(4)
O4	12k	1/2	0,417(3)	0	0,305(10)	79(14)*
O5	12k	1/2	0,876(3)	0	0,328(9)	83(14)*
Wassergehalt $x = 0,20(4)$						
Na1	4d		1/3	2/3	0	17(3)
Na2	2a	0,19(6)	0	0	0	50*
Na3	2b	0,21(6)	0	0	1/4	50*
Ba	6g		0,2340(2)	0	1/4	37,3(6)
Bi	12j		0,56396(5)	0,84837(5)	1/4	17,2(3)
O1	12i		0,8225(5)	2x	0	23(3)
O2	6g		0,713(2)	0	1/4	27(5)
O3	12j		0,460(1)	0,6807(9)	1/4	26(4)
O4	12k	1/2	0,418(3)	0	0,319(8)	69(13)*
O5	12k	1/2	0,876(3)	0	0,325(8)	73(14)*
Wassergehalt $x = 0,24(2)$						
Na1	4d		1/3	2/3	0	19(2)
Na2	2a	0,29(6)	0	0	0	34(19)*
Ba	6g		0,2272(1)	0	1/4	32,4(4)
Bi	12j		0,56499(4)	0,84863(4)	1/4	16,6(2)
O1	12i		0,8231(4)	2x	0	19(2)
O2	6g		0,710(1)	0	1/4	30(4)
O3	12j		0,4598(8)	0,6835(8)	1/4	26(3)
O4	6g		0,429(1)	0	1/4	37(5)*
O5	12k	1/2	0,883(2)	0	0,312(14)	90(33)
H3	12j		0,4784	0,6452	1/4	47(69)*
Wassergehalt $x = 0,27(3)$						
Na1	4d		1/3	2/3	0	22(3)
Na2	2a	0,20(8)	0	0	0	20(29)*
Ba	6g		0,2269(2)	0	1/4	34,4(5)
Bi	12j		0,56484(5)	0,84845(5)	1/4	17,4(3)
O1	12i		0,8224(4)	2x	0	18(3)
O2	6g		0,709(2)	0	1/4	30(5)
O3	12j		0,460(1)	0,6837(9)	1/4	26(3)
O4	12k	1/2	0,431(1)	0	0,299(4)	13(5)*
O5	12k	1/2	0,878(3)	0	0,319(7)	62(11)*

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [U_{33} + \frac{4}{3} (U_{11} + U_{22} - U_{12})] \quad [60]$$

\* isotroper Auslenkungsparameter

**Tabelle 10.3:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $\text{BaNa}_{1-x}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Wassergehalt $x = 0$						
Na1	26(4)	26(4)	27(9)	0	0	13(2)
Na2	77(20)	77(20)	63(64)	0	0	38(10)
Na3	55(33)	55(33)	56(116)	0	0	27(17)
Ba	64(1)	26(1)	22(2)	0	0	13,0(5)
Bi	28,1(6)	31,1(5)	18,3(7)	0	0	18,1(4)
O1	33(5)	26(7)	22(9)	0	-1(5)	13(4)
O2	39(10)	25(11)	47(17)	0	0	12(6)
O3	18(6)	19(7)	40(10)	0	0	5(6)
Wassergehalt $x = 0,20(4)$						
Na1	20(4)	20(4)	12(7)	0	0	10(2)
Ba	61(2)	18,8(9)	18(2)	0	0	9,4(5)
Bi	19,5(4)	22,5(4)	14,1(5)	0	0	13,7(3)
O1	21(5)	26(7)	24(9)	0	-2(5)	13(4)
O2	26(8)	4(8)	45(14)	0	0	2(4)
O3	21(7)	15(7)	46(10)	0	0	11(6)
Wassergehalt $x = 0,24(2)$						
Na1	19(3)	19(3)	20(5)	0	0	9(2)
Ba	48,9(7)	14,6(6)	22,3(8)	0	0	7,3(3)
Bi	16,6(3)	19,0(3)	17,5(3)	0	0	11,3(2)
O1	23(4)	21(5)	12(5)	0	-9(4)	11(3)
O2	24(6)	7(7)	51(11)	0	0	4(3)
O3	17(5)	17(5)	35(7)	0	0	2(4)
O5	45(10)	82(21)	155(100)	0	19(23)	41(10)
Wassergehalt $x = 0,27(3)$						
Na1	26(4)	26(4)	13(8)	0	0	13(2)
Ba	54(1)	16,7(8)	20(2)	0	0	8,3(4)
Bi	19,5(4)	21,6(4)	14,8(5)	0	0	13,0(3)
O1	27(5)	18(6)	7(7)	0	-4(5)	9(3)
O2	35(9)	3(8)	40(15)	0	0	1(4)
O3	17(6)	14(6)	38(10)	0	0	1(5)



**Tabelle 10.4:** Wichtige Abstände und Winkel in  $\text{BaNa}_{1-x}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x$ ;  
Abstände in pm

Wassergehalt	x = 0	x = 0,20(4)	x = 0,24(2)	x = 0,27(3)
Na1 - O3 (6x)	240(1)	239(1)	237,6(9)	238(1)
O3 - Na1 - O3	86,2(3)° - 101,1(6)°	85,9(3)° - 100,7(5)°	85,8(3)° - 102,3(5)°	86,2(3)° - 102,0(6)°
Na2 - O5 (6x)	218(5)	220(5)	215(5)	219(4)
Na2 - O5 (6x)	273(5)	273(5)	260(6)	268(4)
Na3 - O5 (6x)	199(5)	199(4)	-	-
Na3 - O5 (6x)	315(5)	317(5)	-	-
Ba - O1 (4x)	284,6(7)	286,1(8)	288,2(6)	289,7(7)
Ba - O5 (2x)	304(5)	304(5)	310(7)	302(4)
Ba - O2 (2x)	305,7(6)	306,4(6)	310,1(5)	310,1(7)
Ba - O5 (4x)	322,0(8)	319,8(7)	311(1)	312,0(6)
Ba - O4	283(4)	291(4)	317(2)	323(2)
O - Ba - O	57,17(2)° - 117,1(2)°	57,07(3)° - 116,6(2)°	56,66(2)° - 114,6(2)°	56,74(2)° - 114,1(2)°
Bi - O1 (2x)	211,4(7)	211,0(7)	211,1(5)	210,2(6)
Bi - O3	226(1)	229(2)	227(1)	227(1)
Bi - O2	233(1)	234(1)	232,6(8)	233(1)
O3 - Bi - O1	85,8(4)°	86,1(3)°	86,9(3)°	86,5(3)°
O2 - Bi - O1	78,9(5)°	78,9(4)°	79,6(3)°	80,1(4)°
O1 - Bi - O1	88,3(4)°	88,7(4)°	88,2(3)°	88,5(3)°
O3 - Bi - O2	158,7(6)°	158,9(5)°	161,2(5)°	161,3(6)°
O3 - H3	-	-	79(1)	-
H3 - O4	-	-	227(1)	-
O3 - O4	299(2)	302(2)	304(1)	306(2)
O3 - H3 - O4	-	-	165(1)°	-

### 10.3 Strukturbeschreibung

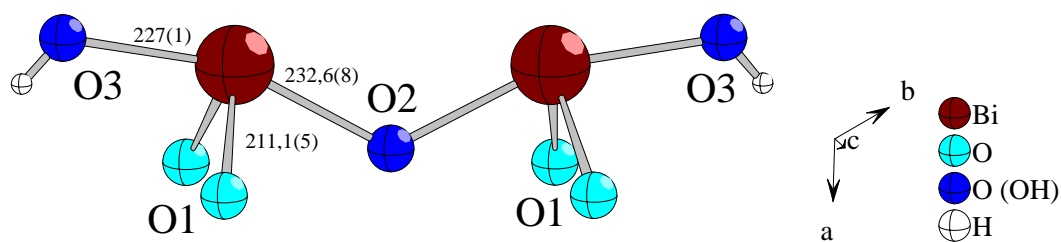
$\text{BaNa}_{1-x}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x$  kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem in der Raumgruppe  $\text{P6}_3/\text{mcm}$  (Nr. 193) mit sechs Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Bismut ist  $\psi^1$ -trigonal-bipyramidal von vier Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 10.2). Die längeren Bindungen zu den Sauerstoffatomen O2 und O3 befinden sich axial, die kürzeren Bindungen zu O1 und das freie Elektronenpaar sind äquatorial angeordnet. Aufgrund des freien Elektronenpaars ist das Polyeder verzerrt, die Winkel zwischen den Liganden sind deshalb deutlich kleiner als im idealen Polyeder. Die axialen Hydroxidgruppen schließen nur einen Winkel von ca.  $160^\circ$  statt  $180^\circ$  ein; der Winkel zwischen den beiden äquatorialen Sauerstoffatomen beträgt nur  $88^\circ$  statt  $120^\circ$ . Eine Bestimmung der Wasserstofflagen war aufgrund der beschriebenen Fehlernungen nur im Falle von O3 möglich, die Einteilung der Sauerstoffatome in Oxo- und Hydroxo-Gruppen erfolgte darum über den Vergleich der Bindungslängen untereinander und mit Literaturdaten.

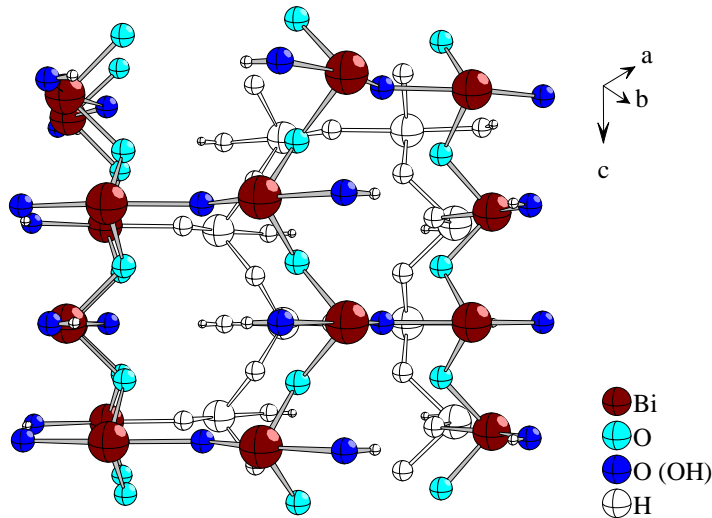
Aus Neutronen- und Röntgenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen der Verbindung Tetraoxo-tetrahydrohexabismut(III)-perchlorat-heptahydrat  $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ClO}_4)_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [97] geht hervor, daß dort die Bindungslängen in folgenden Bereichen liegen:  $\text{Bi-O}^{2-}$ : 210(1) - 220(1) pm;  $\text{Bi-OH}$ : 229(1) - 248(1) pm. Die Koordinationssphäre der Bismut(III)-ionen ist ebenfalls mit jener der Verbindung  $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ClO}_4)_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  vergleichbar, in beiden Fällen ist Bismut  $\psi^1$ -trigonal-bipyramidal von vier Sauerstoffatomen und dem freien Elektronenpaar umgeben. Auch weitere Veröffentlichungen zeigen diese Einteilung der Abstände von  $\text{Bi-O}^{2-}$ : 210 - 230 pm und  $\text{Bi-OH}$ : 225 - 250 pm [98-100, 114].

O1 hat mit 211 pm einen deutlich kürzeren Abstand zu Bismut als die anderen Sauerstoffatome O2 und O3 (227 und 233 pm), der gut zu den Bismut-Oxid-Abständen in der Literatur paßt; außerdem spricht auch die tetraedrische Koordination von O1 durch je zwei Bismut- und Bariumatome gegen eine Hydroxidgruppe, so daß O1 als Oxidion interpretiert werden muß.

Die Bismutatome werden durch die Oxidionen O1 zu Ketten entlang [001] verknüpft, die senkrecht dazu über die Hydroxidgruppe O2 verbunden werden. O3 ist endständig, erwartungsgemäß ist der Abstand von O3 zu Bismut etwas kleiner (ca. 6 pm). Sechs dieser Ketten bilden eine Röhre parallel zu [001] (Abb. 10.3). Damit bildet sich ein Bismut-Sauerstoff-Gerüst, das mit der Niggli-Formel  ${}^\infty_2[\text{BiO}_{2/2}(\text{OH})_{2/2}(\text{OH})]$  beschrieben werden kann.

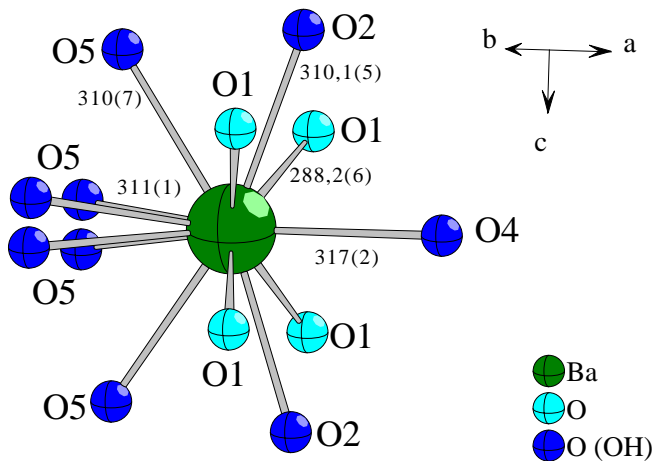


**Abb. 10.2:** Koordinationssphäre von Bismut in  $\text{BaNa}_{1-x}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x$ ; Abstände in pm



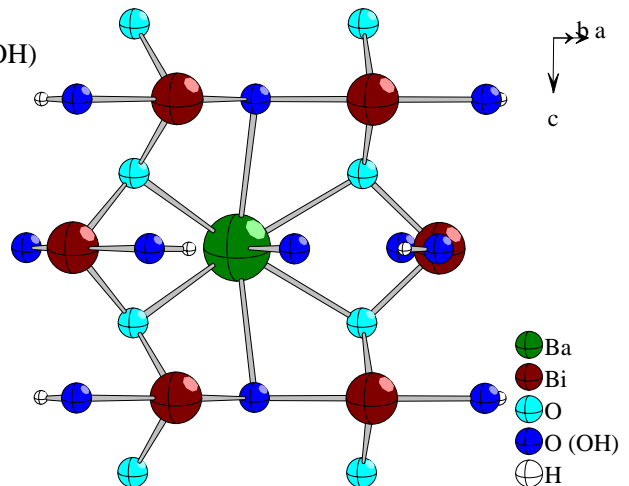
**Abb. 10.3:** Seitenansicht einer der aus Bismut und Sauerstoff aufgebauten Röhren entlang [001]; die hinteren Atome sind weiß gezeichnet

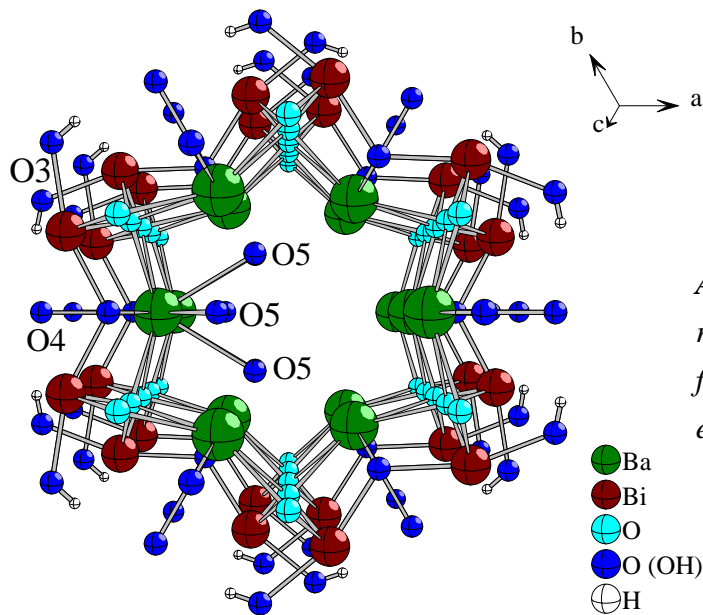
Die Bariumionen werden von zehn Sauerstoffatomen in einem unregelmäßigen Polyeder koordiniert (Abb. 10.4), sie bilden einen zweiten Ring von Schweratomen im Inneren der aus Bismut und Sauerstoff gebildeten Röhren und sind mit den Koordinationspolyedern von Bismut über O1 und O2 verbunden. Die Abstände zwischen Barium und Sauerstoff liegen im Bereich von 283 bis 322 pm; die Abweichungen der Abstände zwischen den verschiedenen Kristallen sind größer als bei Bismut, da die Koordinationssphäre von Barium flexibler ist. Man kann sich die Röhren auch als aus zwölfgliedrigen Ringe aus Bismut und Sauerstoff aufgebaut denken; hinter jedem dieser miteinander allseits seitenverknüpften Ringen liegt jeweils ein Bariumatom, das von den sechs Sauerstoffatomen des Rings koordiniert ist. Innerhalb dieses Grundgerüsts treten keine Fehlordnungen auf (Abb. 10.5 und 10.6).



**Abb. 10.4:** Koordinationssphäre von Barium in  $BaNa_{1-x}[Bi_2O_2(OH)_3](OH)_{2-x}(H_2O)_x$ , die Lagen der Sauerstoffatome O5 sind jeweils nur halb besetzt; Abstände in pm

**Abb. 10.5:** Verknüpfung der Koordinationspolyeder der Bariumatome mit den aus Bismut und Sauerstoff gebildeten Röhren

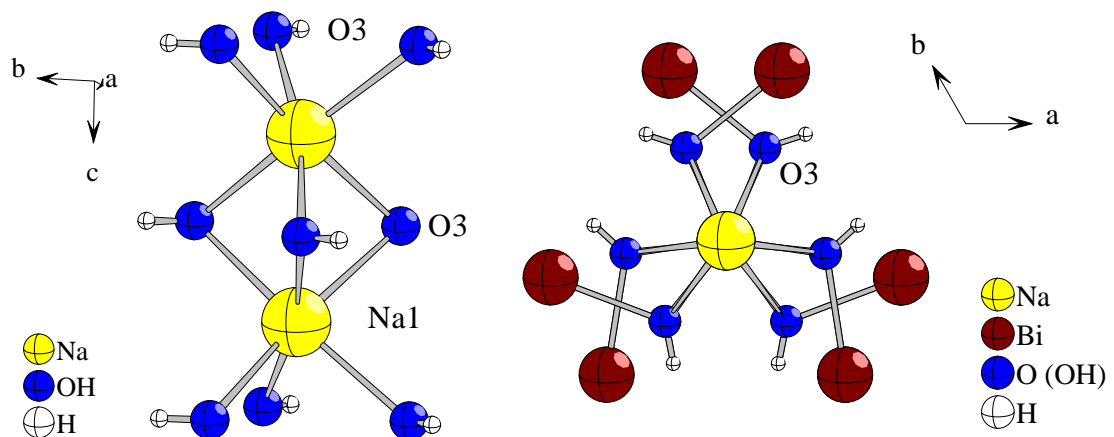




**Abb. 10.6:** Perspektivische Ansicht der Röhren entlang [001], die Verknüpfung zu den fehlgeordneten Sauerstoffatomen O5 ist für ein Bariumatom gezeigt

Die terminale Hydroxidgruppe O3 ist an die Natriumatome Na1 koordiniert (Abb. 10.7). Na1 ist nahezu regelmäßig oktaedrisch von O3 umgeben und verbindet so je drei Röhren miteinander; die Oktaeder sind entlang [001] über Flächen miteinander verknüpft. Das Wasserstoffatom H3 zeigt auf die Lage von O4, die Abstände liegen im Bereich einer Wasserstoffbrückenbindung. Der Abstand zwischen O4 und H3 beträgt 227(1) pm, der Abstand zwischen den Sauerstoffatomen 304(2) pm und die drei Atome schließen einen Winkel von 165(1)° ein.

Das Sauerstoffatom O4 ist nur an ein Bariumatom gebunden und liegt zwischen den Röhren in einem Kanal. Weitere Koordinationen zu den Kationen können von O4 nicht ausgebildet werden, da in diese Kanäle zwischen den Röhren die freien Elektronenpaare der Bismut(III)-ionen zeigen, so daß keine geeigneten weiteren Bindungspartner zur Verfügung stehen. Dadurch ist die Lage von O4 in Richtung [001] flexibel, und es ergibt sich die beschriebene Fehlordnung um die Lage  $x,0,1/4$  (6g). In den Fällen, in denen O4 mit diesem Fehlordnungsmodell beschrieben werden muß, konnte die Lage des Wasserstoffatoms H3 nicht in der Differenzfourierkarte gefunden werden, auch hier ist aber die Ausbildung der Wasserstoffbrücke anzunehmen.

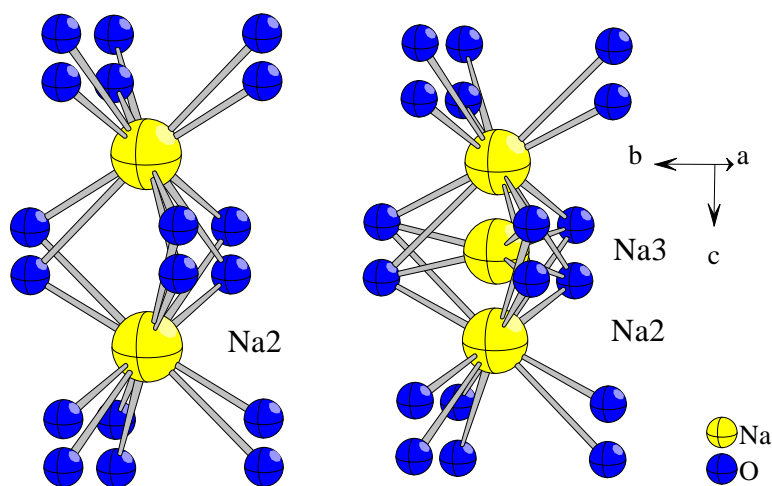


**Abb. 10.7:** Koordination und Verknüpfung von Na1 zwischen den Röhren in  $BaNa_{1-x}[Bi_2O_2(OH)_3](OH)_{2-x}(H_2O)_x$

Innerhalb der aus Sauerstoff und den Schweratomen gebildeten Röhren liegen die Sauerstoffatome O5 und die beiden Natriumlagen Na2 und Na3 (Abb. 10.8). Diese Atome sind fehlgeordnet bzw. unterbesetzt, eine Differenzfourier-Karte der Elektronendichte in der Röhre (Abb. 10.9) zeigt die weite und in verschiedenen Kristallen unterschiedliche Verteilung der Elektronendichte. Die Atome Na2 sind oktaedrisch von O5 koordiniert, aufgrund der starken Fehlordnung von O5 ist ein möglicher Abstand Na2-O5 mit 215 bis 220 pm sehr kurz. Dies ist jedoch nur der Abstand zwischen der Natriumlage und einem Schwerpunkt der Elektronendichte, die O5 zugeordnet wird; dies ist die über alle Anordnungen gemittelte Elektronendichte. Bei den Kristallen, die ohne Zugabe von Methylamin synthetisiert wurden, wird noch eine weitere Natriumlage, Na3, gefunden. Diese liegt zwischen den drei Sauerstoffatomen O5 einer Oktaederfläche, ist also nahezu trigonal-planar umgeben, mit einem Abstand von 199 pm, und ist damit noch ungünstiger koordiniert. Auch hier ist die starke Fehlordnung von O5 zu beachten, auch für Na3 gibt es durch die große Verteilung der Elektronendichte von O5 die Möglichkeit der oktaedrischen Koordination. Der Abstand der Natriumlagen zueinander ist mit 147 pm zu kurz, es können nicht beide Positionen nebeneinander besetzt werden.

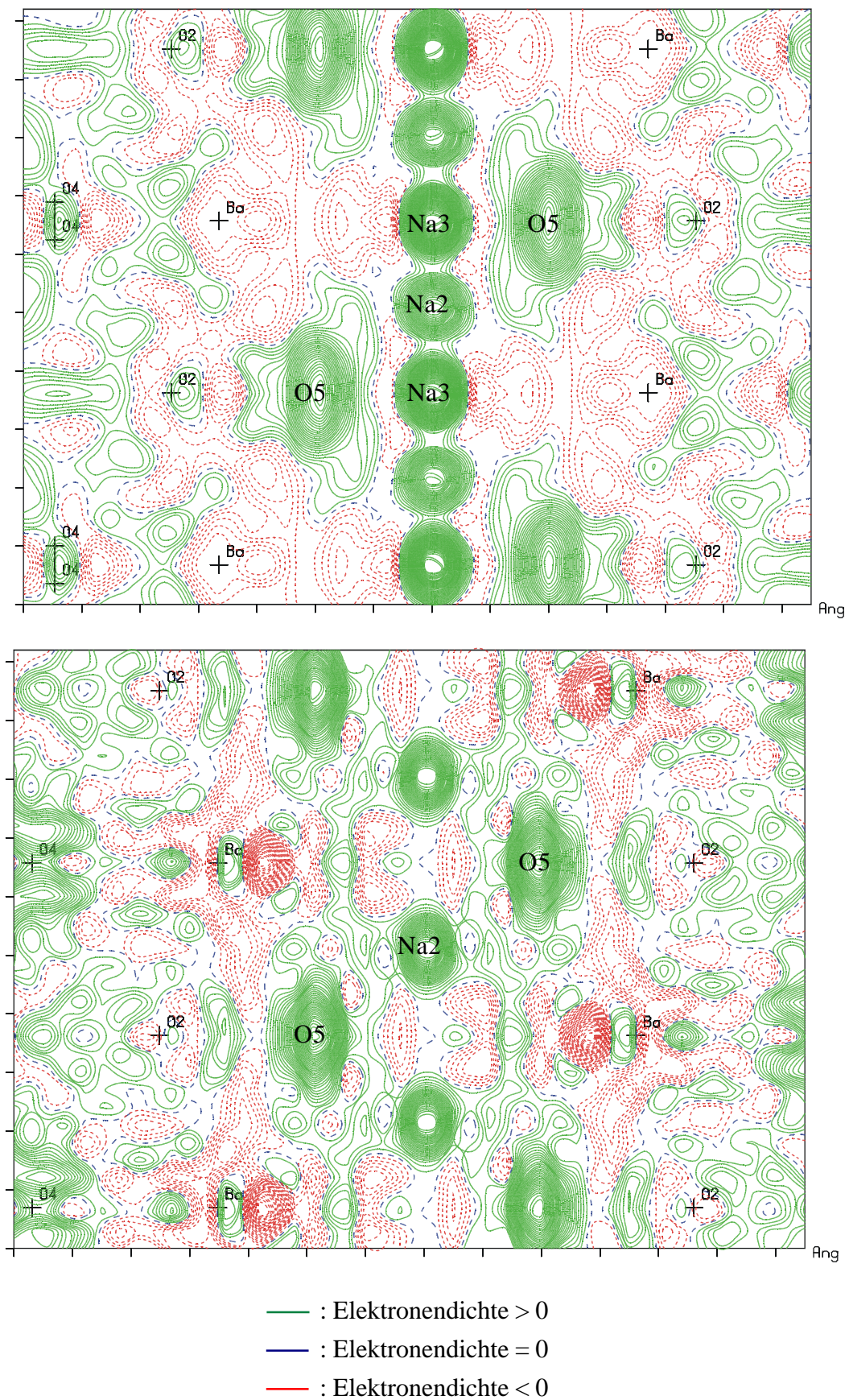
Es zeigt sich, daß die Verbindung eine gewisse Phasenbreite besitzt. Sind die möglichen Natriumlagen voll besetzt, so ergibt sich die Summenformel  $\text{BaNa}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_2$ . Ist dagegen der Kanal in der Mitte der Röhren nicht voll besetzt, so müssen Wassermoleküle statt Hydroxidionen eingebaut sein, um die Elektroneutralität herzustellen. Wahrscheinlich ist die Hydroxidgruppe O5 in den Kanälen protoniert, es ist jedoch auch möglich, daß die Hydroxidgruppe O4 zum Teil protoniert ist.

Sind keine Natriumionen in den Röhren eingebaut, ergibt sich die wasserreiche Grenzformel  $\text{BaNa}_{2/3}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_{5/3}(\text{H}_2\text{O})_{1/3}$ . Daraus folgt für beliebige Besetzung durch Natrium oder Wasser die Summenformel  $\text{BaNa}_{1-x}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x$  ( $0 \leq x \leq 1/3$ ).



**Abb. 10.8:** Koordinationssphären von Natrium in  $\text{BaNa}_{1-x}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x$ ; links: Na2, rechts: Na2 und Na3, diese beiden Besetzungen wurden innerhalb der Röhren gefunden

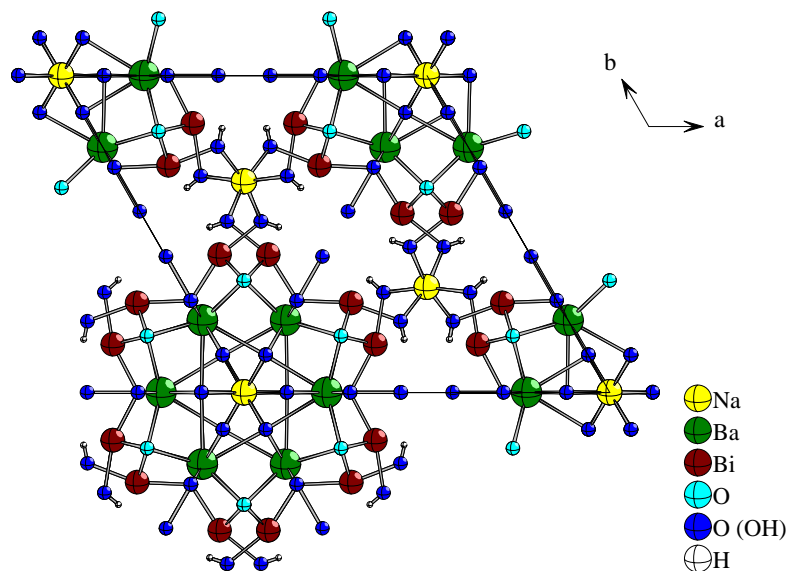




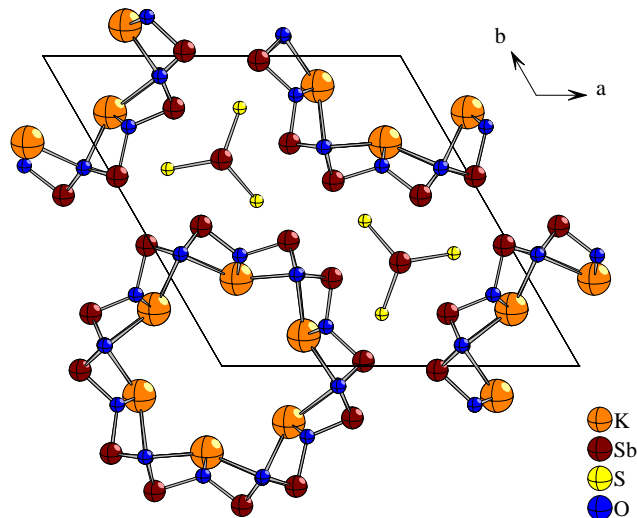
**Abb. 10.9:** Differenzfourier-Karten parallel zu den Röhren in der Struktur von  $BaNa_{1-x}[Bi_2O_2(OH)_3](OH)_{2-x}(H_2O)_x$ ; Elektronendichte in den Kristallen mit  $x = 0$  (oben) und  $x = 0,24(2)$  (unten)

In Tabelle 10.1 sind die Daten verschiedener Einkristalluntersuchungen zusammengestellt. Offensichtlich besteht ein Zusammenhang zwischen der Gitterkonstante  $a$  und damit auch dem Volumen und dem Wassergehalt  $x$ ; die Protonierung der Wassermoleküle und das Fehlen der Natriumionen in der Mitte der Röhren führen zu längeren Gitterkonstanten in der Ebene (001) und damit zu größerem Volumen. Die Länge der Gitterkonstante  $c$  verläuft dagegen nicht einheitlich. Dabei ist zu bedenken, daß die Besetzung der Natriumlage nur durch Röntgendaten anhand der Elektronendichte ermittelt wurde; vier Datensätze sind außerdem zu wenig, um eine genauere Beziehung zwischen den Größen abzuleiten.

Nur indirekt können mit diesem Ergebnis die Resultate der Entwässerung in der Hochtemperatur-Diffraktometerkammer in Bezug gesetzt werden; hier zeigt sich die Verkleinerung der Gitterkonstanten in (001) und dem Volumen und – in geringerem Maße – auch senkrecht zu dieser Ebene bei Wasserabgabe. Statt der Wassermoleküle werden bei der Entwässerung aber keine Natriumionen eingebaut. In beiden Fällen zeigt sich der Zusammenhang zwischen dem Inhalt der Röhren und der Gitterkonstante  $a$  bzw. dem Volumen, und daß die Verbindung in Bezug auf den Wassergehalt in bestimmtem Rahmen flexibel ist.



**Abb. 10.10:** Projektion der Struktur von  $BaNa_{1-x}[Bi_2O_2(OH)_3](OH)_{2-x}(H_2O)_x$  auf (001)



**Abb. 10.11:** Projektion der Struktur von  $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$  [115], einer zum Mineral Cetineit verwandten Verbindung, auf (001)

Die beschriebene Struktur zeigt sehr große Ähnlichkeiten zu der Struktur des Minerals Cetineit (Abb. 10.10 und 10.11). 1975 wurde von *Graf* und *Schäfer* erstmals eine Verbindung  $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$  vorgestellt [115]; die Darstellung erfolgte durch die Umsetzung von Antimon(III)-sulfid mit Kaliumsulfid in hochkonzentrierten Alkalilaugen. Die Kristalle sind orangefarben. Die Röntgenstrukturanalyse ergab folgende Parameter:  $P6_3$  (Nr. 173),  $a = 1425,6(5)$  pm;  $c = 562,1(2)$  pm;  $V_{EZ} = 989,3 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 2$ . Im Folgenden wurden zwei verwandte Verbindungen beschrieben [116,117]. 1987 wurde in einer Antimon-sulfidmine in Le Cetine (Toskana, Italien) von *Sabelli* und *Vezzalini* das Mineral Cetineit mit der Zusammensetzung  $(K,Na)_{3-x}(Sb_2O_3)_3(SbS_3)(OH)_x \cdot (2,8-x)H_2O$  entdeckt [118]. Weitere strukturell verwandte Verbindungen wurden in den anschließenden Jahren untersucht, eine allgemeine Summenformel wird mit  $A_6[B_{12}O_{18}](CX_3)_2[D_x(H_2O,OH,O)_{6-y}]$  angegeben ( $A = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ ;  $B = C = Sb^{III}$ ;  $X = S^{2-}, Se^{2-}$ ;  $D = Na^+, Sb^{3+}, C^{4+}$ ) [112,119]. Nicht alle möglichen Kombinationen konnten dargestellt werden, so ließen sich die großen Kationen  $Ba^{2+}$ ,  $Rb^+$  und  $Cs^+$  nur in den Selenidverbindungen in die Struktur einbauen. Die Darstellung von Arsen(III)- oder Bismut(III)-verbindungen gelang ebenfalls nicht.

Diese Verbindungen enthalten ebenfalls die beschriebenen Röhren mit der Symmetrie  $6_3$ . Hier liegt an der Stelle der Bismutatome Antimon(III), und statt Bariumionen sind verschiedene Alkali- oder Erdalkalitionen eingebaut. Antimon ist im Gegensatz zum  $\psi^1$ -trigonal-planar koordinierten Bismut nur  $\psi^1$ -tetraedrisch umgeben. Diese Röhren zeigen analoge Fehlordnungen; in der ersten Strukturbestimmung von Schäfer sind die Röhren als leer beschrieben, später wurde auch für die Cetineite eine Besetzung mit Wasser, Carbonationen, oktaedrisch koordinierten Alkalitionen oder auch Antimon(III) bestimmt. Der Einbau von Carbonat in die Bismutverbindung, vor allem auf der trigonal-planar koordinierten Lage von  $Na_3$ , ist jedoch unwahrscheinlich, da bei dieser Synthese kein Methylammoniumchlorid zugegeben wurde und in keinem dieser Ansätze das schwerlösliche Bariumcarbonat ausfiel. Auch sind die Abstände zu groß für eine Bindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff. Die Besetzung durch Bismut, wie sie analog von Antimon beschrieben wird, ist aufgrund der wesentlich zu geringen Elektronendichte und der extrem ungünstigen Koordinationssphäre ebenfalls nicht anzunehmen.

Der wichtigste Unterschied im Aufbau der Strukturen besteht in der Verknüpfung der Röhren. Während in  $BaNa_{1-x}[Bi_2O_2(OH)_3](OH)_{2-x}(H_2O)_x$  die Röhren über die Natriumatome auf der Lage  $Na1$  miteinander verbunden sind, liegen in den Cetineiten zwischen den Röhren Stapel aus  $\psi^1$ -tetraedrisch koordinierten Sulfidoantimonat(III)-ionen. Diese begründen die orange Farbe der Cetineite. Durch diese andere Verknüpfung fallen die Kanäle zwischen den Röhren weg. Die Röhren selber sind gegen die höchstsymmetrische Lage um  $21^\circ$  gedreht, wodurch die Spiegelebenen senkrecht zu den Richtungen  $[100]$  und  $[110]$  wegfallen. Durch diesen Symmetrieabbau ergibt sich die Raumgruppe  $P6_3/m$ . Bei Kristallen dieser Symmetrie sind die  $\psi^1$ -Tetraeder des  $SbS_3^{3-}$  nicht geordnet; sind diese  $\psi^1$ -Tetraeder alle gleich orientiert, wird die Symmetrie weiter abgebaut zur Raumgruppe  $P6_3$ . Den Cetineiten gilt wegen ihrer Eigenschaften als Photohalbleiter besonderes Interesse [120-122]; diese Leitung erfolgt aber über elektronische Bänder entlang der Antimonsulfidketten und ist darum bei  $BaNa_{1-x}[Bi_2O_2(OH)_3](OH)_{2-x}(H_2O)_x$  nicht zu finden.

Die Gitterkonstanten der Cetineite sind jeweils sehr ähnlich, sie befinden sich im Bereich von  $a = 1415 - 1472$  pm und  $c = 555 - 565$  pm. Beim Vergleich mit  $BaNa_{1-x}[Bi_2O_2(OH)_3](OH)_{2-x}(H_2O)_x$  fällt auf, daß



hier die Gitterkonstante  $a$  mit 1557,2(3) bis 1573,4(2) pm signifikant größer ist, die Röhren haben durch die andere Orientierung zueinander und durch die Verknüpfung über die Natriumatome einen größeren Abstand. In Richtung [001] macht sich dieser andere Aufbau nicht bemerkbar, die Gitterkonstante  $c$  ist mit 586,38(5) bis 589,66(6) pm nur wenig größer als die der Cetineite. Die Länge von  $c$  wird hauptsächlich durch den Einbau der großen Kationen Barium und Bismut bestimmt.

#### 10.4 Thermisches Verhalten

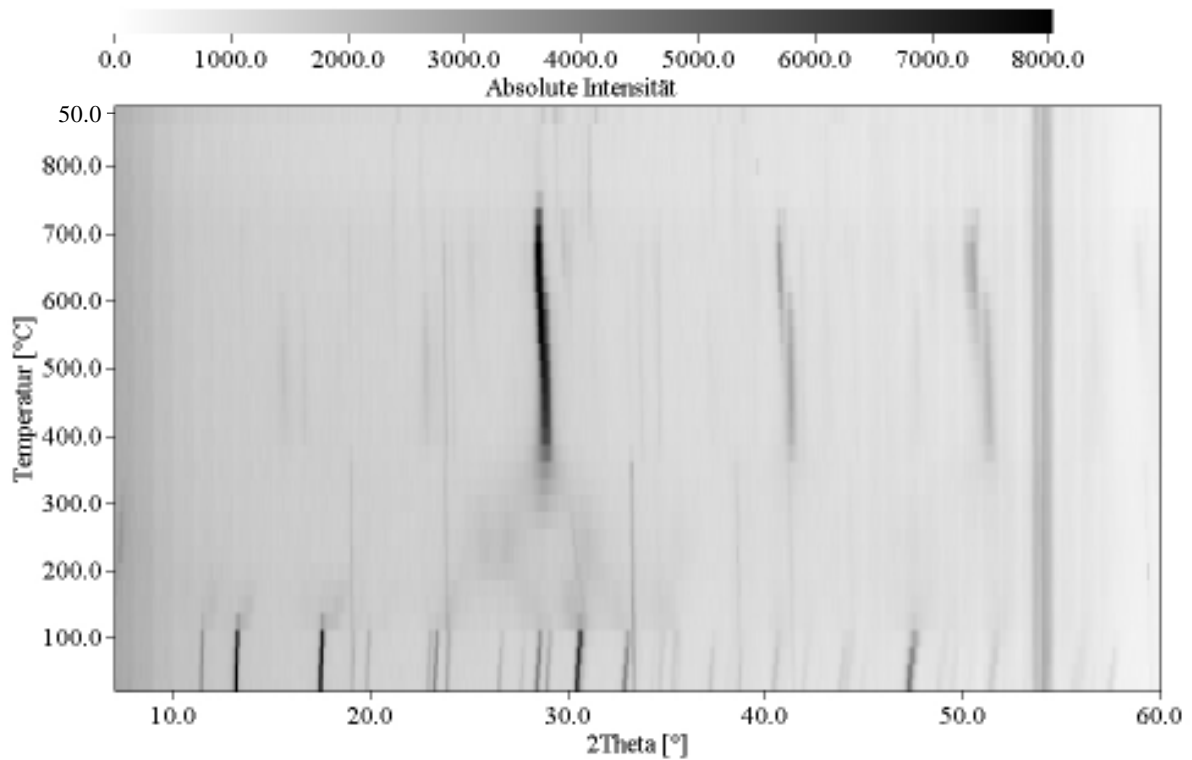
Das thermische Verhalten von  $\text{BaNa}_{1-x}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x$  wurde anhand von DTA/TG-Messungen und durch temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht.

Zur Verfolgung der Zersetzung mittels der Röntgenpulverdiffraktometrie wurde eine Probe zerrieben, auf ein Silberblech aufgebracht und in der Hochtemperaturdiffraktometerkammer (Bühler-Ofen) in 25°-Schritten auf 850 °C erhitzt (Abb. 10.12).

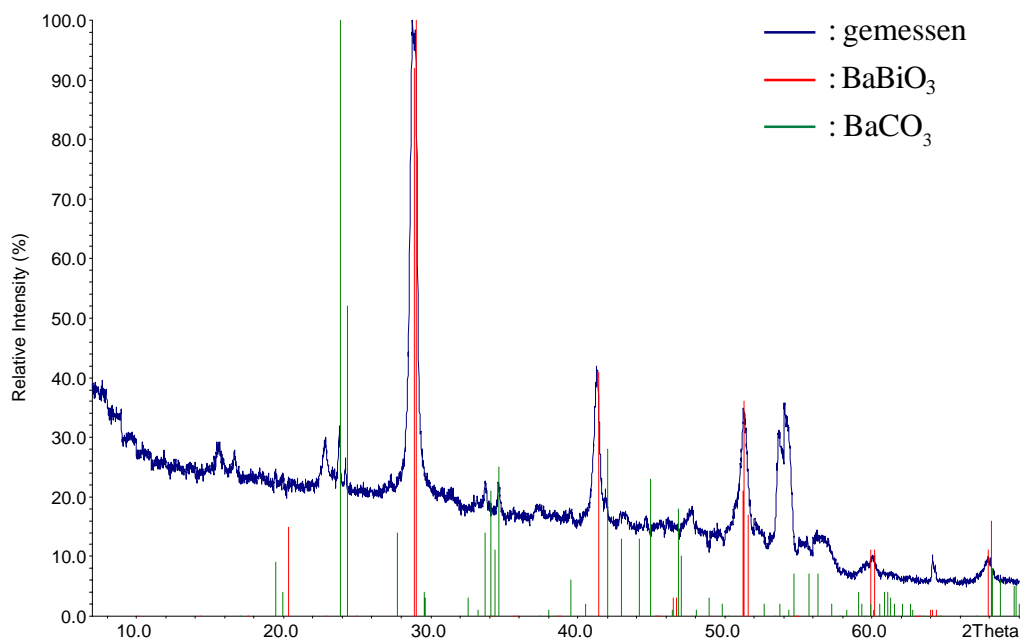
Bis ca. 100 °C ist die Ausgangssubstanz stabil. Dabei wird jedoch eine Verschiebung der Reflexe zu höheren Beugungswinkeln  $2\theta$  beobachtet; dies bedeutet statt der erwarteten Vergrößerung der Gitterkonstanten aufgrund der Ausdehnung beim Erhitzen eine Verkleinerung, die mit Wasserabgabe aus den Kanälen erklärt werden kann. Zur genaueren Untersuchung dieses Phänomens wurde in diesem Bereich eine weitere Messung durchgeführt.

Bei 125 °C sind nur noch wenige, breite Reflexe von  $\text{BaNa}_{1-x}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x$  zu sehen, es entsteht ein hoher Untergrund. Bis ca. 400 °C werden keine deutlichen, scharfen Reflexe detektiert. In diesem Temperaturbereich liegt das bei der Zersetzung der Ausgangssubstanz verbleibende Gemisch aus Oxiden und Hydroxiden wahrscheinlich flüssig vor (zum Vergleich: der Schmelzpunkt reinen Natriumhydroxids liegt bei 318,4 °C).

Ab 400 °C entsteht ein Reflexmuster, welches durch Vergleich der Verbindungsklasse  $\text{BaBiO}_3$  zugeordnet werden kann (Abb 10.13). Dies sind Verbindungen aus einem Bereich des Phasendiagramms Barium – Bismut - Sauerstoff, die meist als gemischtvalent mit der Summenformel  $\text{Ba}_2\text{Bi}^{\text{III}}\text{Bi}^{\text{V}}\text{O}_6$  [123] beschrieben werden; sehr ähnliche Diffraktogramme zeigen auch Verbindungen mit den Zusammensetzungen  $\text{BaBi}_3\text{O}_{5,5}$  [124] und Defektstrukturen wie  $\text{BaBiO}_{3-x}$  [125,126]. Sie sind kubisch und gehören zum Strukturtyp der Perowskite. In diesem Fall ist eine Oxidation zum Bismut(V) sehr unwahrscheinlich, da die Messung in einer Stickstoff-Atmosphäre vorgenommen wurde und kein Oxidationsmittel beim Zerfall der Verbindung selber entstehen kann. Wahrscheinlicher ist die Ausbildung einer Defektstruktur oder der Einbau von Hydroxid- anstelle von Oxidionen. Bei 550 °C entstehen weitere Reflexe, die sich ebenfalls der Verbindungsklasse  $\text{BaBiO}_3$  zuordnen lassen; diese neuen Reflexe liegen um wenige Grad neben den zuerst entstandenen Reflexen und existieren kurzzeitig nebeneinander, bis die erste Phase bei 625 °C vollständig verschwindet. Dies spricht gegen eine Phasenumwandlung einer einheitlichen Substanz; es können Kristalle mit leicht verschiedener Zusammensetzung vorliegen, die nacheinander eine solche Phasenumwandlung eingehen, oder bei der höheren Temperatur entstehen Kristalle der zweiten Phase. Im Temperaturbereich von 480 bis 530 °C wird eine Phasenumwandlung für Systeme der Zusammensetzung  $\text{BaBiO}_{2,5}$  beobachtet [123,125], dies spricht für eine Phasenumwandlung und gegen die Kristallisation einer neuen Phase.



**Abb. 10.12:** Guinier-Simon-Auftragung der Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von  $BaNa_{1-x}[Bi_2O_2(OH)_3](OH)_{2-x}(H_2O)_x$  (die breiten Reflexe bei  $2\theta = 54^\circ$  stammen von einem Berylliumfenster in der Apparatur)



**Abb. 10.13:** Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms bei  $450^\circ\text{C}$  mit dem Diffraktogramm von  $BaBiO_3$  [123] und dem Diffraktogramm von Bariumcarbonat (Witherit) [127], das als Verunreinigung vorliegt; die breiten Reflexe bei  $2\theta = 54^\circ$  stammen von einem Berylliumfenster in der Apparatur

Obwohl  $\text{BaBiO}_3$  bis  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  stabil ist (es wird meist durch Festkörperreaktion bei über  $700\text{ }^\circ\text{C}$  dargestellt), sind ab  $750\text{ }^\circ\text{C}$  keine scharfen Reflexe mehr zu beobachten. Die Zersetzung der Kristalle kann bei Vergleich mit den Ergebnissen der DTA durch die Abgabe der letzten Hydroxidionen als Wasser erklärt werden. Diese Zersetzung bestätigt die Vermutung, daß Hydroxidionen in das Perowskitgitter eingebaut sein müssen.

Bis  $850\text{ }^\circ\text{C}$  können keine neuen kristallinen Substanzen mehr gefunden werden, auch beim Abkühlen und einer abschließenden Messung bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  wird nur ein hoher Untergrund ohne scharfe Reflexe detektiert.

Die DTA/TG-Messung bestätigt die Ergebnisse der Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie (Abb. 10.14). Die Wasserabgabe wird im Folgenden auf die Zusammensetzung  $\text{Ba}_6\text{Na}_4[\text{Bi}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})_{18}](\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$  bezogen; dies entspricht dem Inhalt einer Elementarzelle. Der hohe Wassergehalt kann wegen der Darstellung mit Methylamin angenommen werden.

Direkt nach Beginn der Messung beginnt die Gewichtsabnahme; bis  $100\text{ }^\circ\text{C}$  werden ca. 1,5 Wassermoleküle abgegeben. Dies kann als Abgabe der Wassermoleküle in den Kanälen unter Erhalt der Röhrenstruktur gedeutet werden. Nach  $125 - 150\text{ }^\circ\text{C}$  verläuft der Masseverlust schneller, die Ausgangsverbindung zersetzt sich und gibt in diesem ersten Schritt insgesamt 10 Wassermoleküle ab. Schon bei  $220\text{ }^\circ\text{C}$  werden in einem weiteren Schritt 1,5 Wassermoleküle frei; ein Vergleich mit der Pulverdiffraktometrie ist in diesem Bereich nicht möglich, da die Produkte röntgenamorph sind. Beide Zersetzungsschritte zeigen ein endothermes DTA-Signal.

Zwischen  $270\text{ }^\circ\text{C}$  und  $680\text{ }^\circ\text{C}$  ändert sich die Masse der Probe nicht, in diesem Temperaturbereich liegt die Kristallisation der Perowskit-Phase. Hier wird ein exothermes DTA-Signal erwartet, da bei der Kristallisation der Phase Energie frei werden sollte; detektiert wird jedoch ein breites endothermes Signal. Der Massenverlust bis zu diesem Punkt beweist die Möglichkeit des Einbaus von Hydroxidionen in die Perowskit-Kristalle, da noch nicht alle Wasserstoffatome in Form von Wasser abgegeben wurden. Bei  $620\text{ }^\circ\text{C}$  liegt ein weiterer endothermer Prozeß, der nicht von einer Massenabnahme begleitet wird. Hier könnte es sich um die Phasenumwandlung der Perowskit-Kristalle handeln, zumal das DTA-Signal nur schwach ist.

Der letzte Abbauschritt beginnt bei  $680\text{ }^\circ\text{C}$ , insgesamt werden in diesem Schritt 4,5 Wassermoleküle abgegeben. Diese letzte Entwässerung liegt im Bereich des Zerfalls von  $\text{BaBiO}_3$  auf dem Bühler-Ofen; die Zersetzung der Kristalle und die Wasserabgabe verlaufen bei der gleichen Temperatur. Auch dieser Schritt wird von einem endothermen DTA-Signal bei  $720\text{ }^\circ\text{C}$  begleitet. Insgesamt werden, bezogen auf die oben genannte Formel, 16 Wassermoleküle abgegeben, dies entspricht der vollständigen Abgabe von Wasserstoff als Wasser und der Bildung eines reinen Oxids. Zur Überprüfung der Vergleichbarkeit der beiden Abbauprozesse wurde vom Rückstand der DTA/TG-Messung ein Pulverdiffraktogramm erstellt (Abb. 10.15). Dies beweist die Bildung von  $\text{BaBiO}_3$ , das sich offenbar in der DTA/TG-Messung nicht vollständig zersetzt hat; möglich ist die Bildung von Defektstrukturen  $\text{BaBiO}_{3-x}$ . Die Zuordnung zu den einzelnen Reflexmustern ergab die Bildung einer kristallinen Phase mit der Zusammensetzung  $\text{BaBiO}_{2,5}$  [126], die auf dem Bühler-Ofen nicht kristallisierte. Unter dem Mikroskop konnten neben dem Hauptbestandteil,

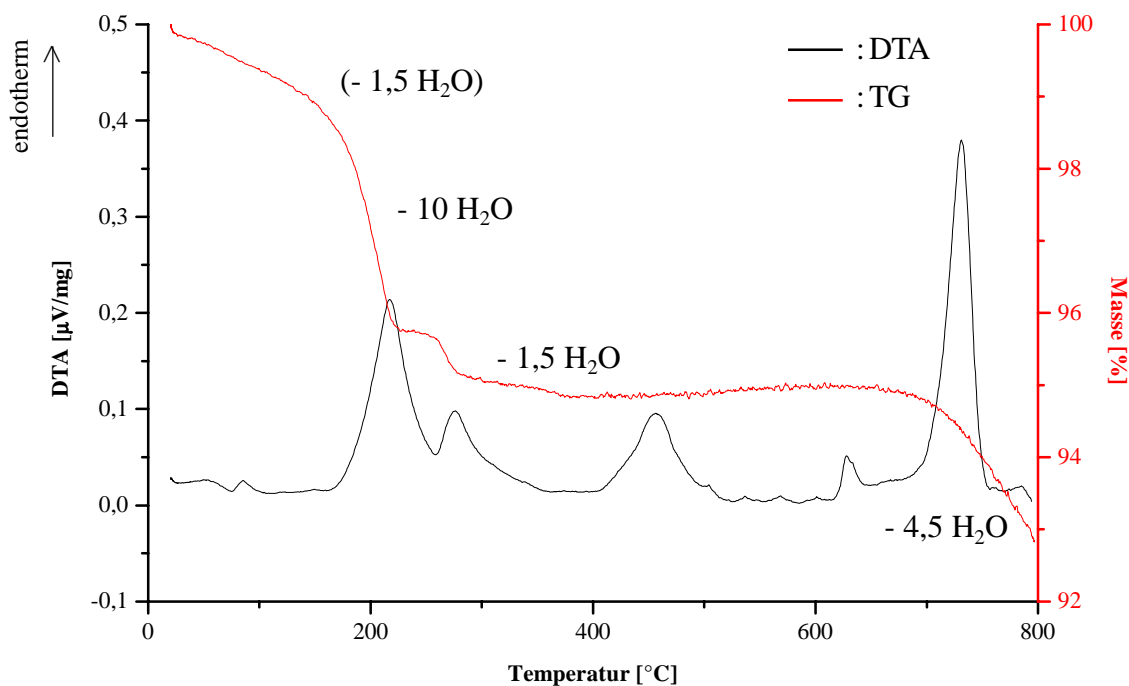


Abb. 10.14: Auftragung der DTA- und TG-Signale gegen die Temperatur

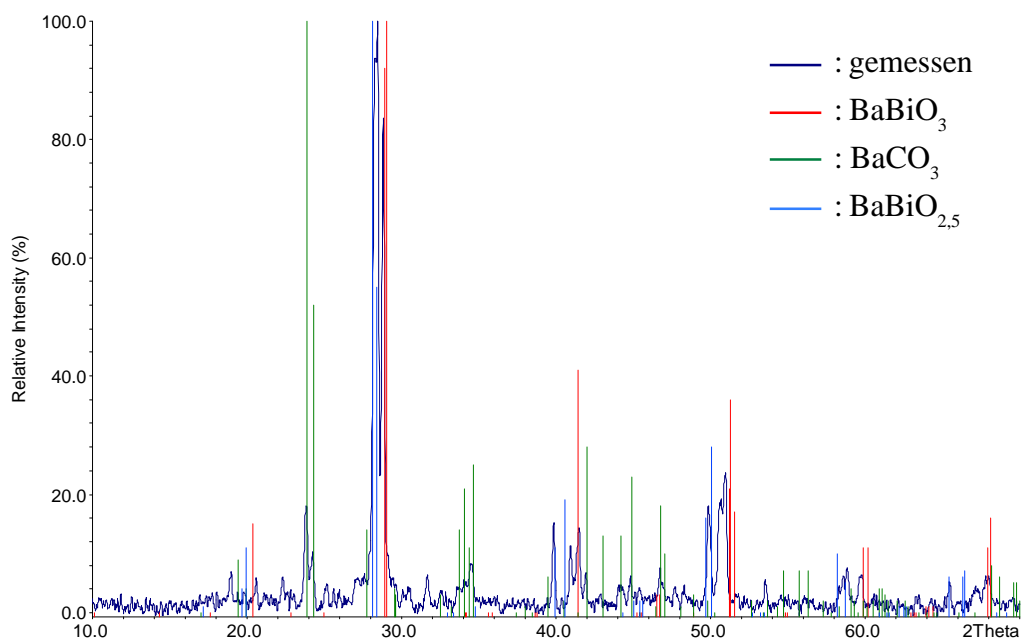


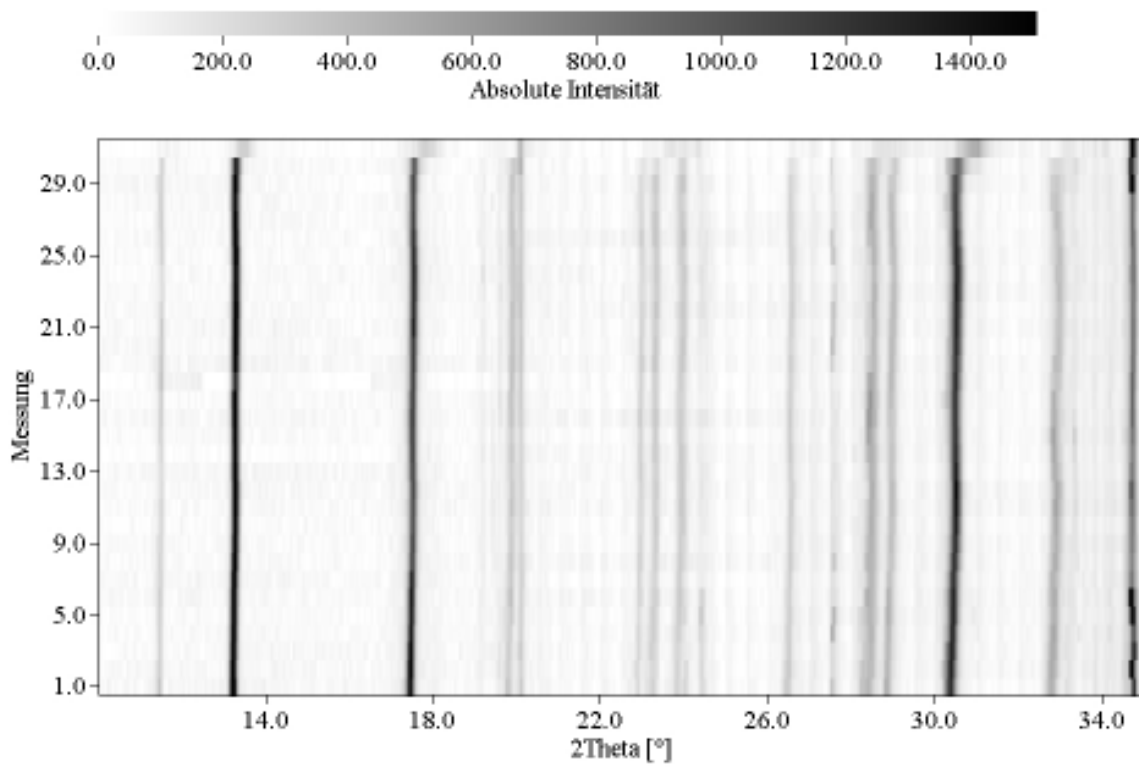
Abb. 10.15: Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstands der DTA/TG-Messung, Vergleich mit den Diffraktogrammen von BaBiO<sub>3</sub> [123], BaBiO<sub>2,5</sub> [126] und BaCO<sub>3</sub> (Witherit) [127]

einem rostrotten Pulver, einige gelbe Kristalle (wahrscheinlich Bismut(III)-oxid) und wenige farblose Kristalle (Bariumcarbonat, das als Verunreinigung bei der Darstellung der Ausgangssubstanz entsteht) beobachtet werden.

Aufgrund der beschriebenen Verkleinerung der Gitterkonstanten bei Erwärmung wurde eine weitere Hochtemperatur-Pulverdiffraktometer-Untersuchung zwischen 30 °C und 100 °C durchgeführt. Dazu wurde die Probe jeweils in 10°-Schritten erst auf 90 °C erwärmt, dann wieder auf 40 °C abgekühlt, ein weiteres Mal auf 100 °C erhitzt, noch einmal abgekühlt und anschließend in 20° -Schritten auf 200 °C aufgeheizt (Abb. 10.16). Mit den Diffraktogrammen der ersten Temperaturschleifen wurde anhand von ausgewählten Reflexen eine Gitterkonstantenverfeinerung durchgeführt (Abb. 10.17). Die erhaltenen Gitterkonstanten sind nur zum relativen Vergleich geeignet, da ohne internen Standard gemessen wurde. Es läßt sich feststellen, daß sich die Gitterkonstante *a* deutlich ändert und auch einen einheitlichen Verlauf mit der Temperatur zeigt, während die Auswirkung der Entwässerung auf die Gitterkonstante *c* nicht so regelmäßig ist. Zum einen ist hier die prozentuale Änderung erwartungsgemäß deutlich kleiner, da sich eine Änderung des Radius der Kanäle in der Struktur hauptsächlich parallel und weniger senkrecht dazu auswirken sollte. Die im Vergleich schlechteren Ergebnisse für *c* liegen außerdem daran, daß sich durch die Kristallgestalt Ausrichtungseffekte nicht vermeiden lassen, die Nadeln liegen bevorzugt parallel zum Probenträger. Darum eignen sich nur wenige Reflexe mit Anteilen der Gitterkonstante *c* zur Verfeinerung, die meisten sind entweder aufgrund der Symmetrie ausgelöscht oder wegen der Ausrichtung der Kristalle zum Röntgenstrahl schwach und damit nicht eindeutig zuzuordnen.

Das Volumen und die Gitterkonstante *a* ändern sich parallel. Beide fallen beim ersten Erwärmen der Kristalle stark ab (das Volumen sinkt von 1250 auf  $1243 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ), beim Abkühlen verlangsamt sich die Abnahme. In diesem Bereich überlagern sich der weitere Wasserverlust und die Abnahme durch die Erniedrigung der Temperatur. Beim zweiten Aufheizen wird ein geringfügiger Anstieg beobachtet, der durch die Ausdehnung der Gitterkonstanten bei höherer Temperatur verursacht wird. Auch danach sinken sowohl das Volumen als auch *a* weiter, der Anstieg wird darum sicher auch noch von einer weiteren Volumenabnahme durch die noch nicht abgeschlossene Wasserabgabe überlagert. Bei der letzten Verfeinerung bei 31 °C liegen die Werte bei  $a = 15,56(2) \text{ pm}$ ,  $c = 588(7) \text{ pm}$  und das Volumen beträgt  $1233(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ .

Beim anschließenden schnelleren Erhitzen können noch bis 150 °C die jetzt breiter werdenden Reflexe von  $\text{BaNa}_{1-x}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x$  detektiert werden, bei 200 °C ist die Substanz zersetzt und es zeigen sich nur noch wenige, breite Reflexe.



**Abb. 10.16:** Guinier-Simon-Auftragung der Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{BaNa}_{1-x}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x$  der zweiten Messung im Bereich von  $30\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ; dargestellt ist nur der Winkelbereich von  $7^\circ < 2\theta < 35^\circ$

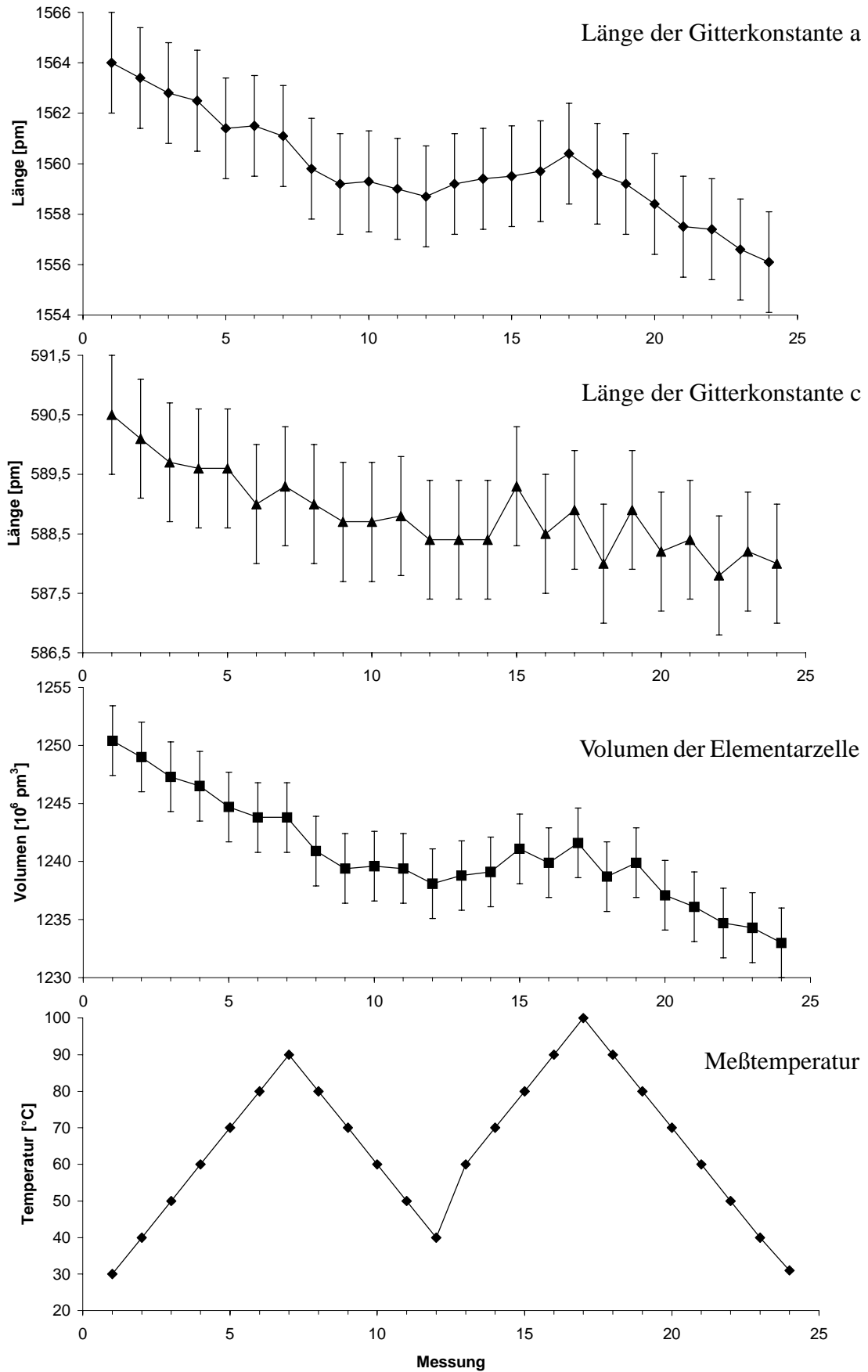


Abb. 10.17: Auftragung der Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerung der Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramme von  $\text{BaNa}_{1-x}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x$

## 11 Übersicht über Hydroxostannate und Hydroxoplumbate

Zinn und Blei kommen in den Oxidationsstufen +II und +IV vor. Die Kristallisation von Hydroxometallaten wird bei beiden Metallen in der höheren Oxidationsstufe häufig beobachtet; in der niedrigeren Oxidationsstufe dagegen ist die Tendenz zur Kondensation und zur Bildung von Oxoverbindungen stärker ausgeprägt.

Zinn(II) bildet einige ternäre Hydroxoverbindungen wie z.B.  $\text{Ba}[\text{SnO}(\text{OH})_2]$  [128]. Die Synthese muß bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen erfolgen, da in alkalischer Lösung Zinn(II) leicht disproportioniert. So konnte bei hydrothormaler Umsetzung von Zinn(II)-sulfat in 20% iger konzentrierter Natronlauge bei 100 °C die Bildung von elementarem Zinn und Natriumstannat(IV) beobachtet werden. Die Verwendung von elementarem Zinn als Edukt in mindestens 30% iger Alkalilauge führt folglich direkt zu Stannaten(IV); dies wurde aufgrund der Alterungsprozesse von Zinndioxid und der Probleme bei der Aufbewahrung und Handhabung von Zinntetrachlorid zur experimentell einfachen Darstellung von Stannaten(IV) genutzt.

Von Blei(II) sind keine anionischen Hydroxoverbindungen bekannt. Obwohl sich das amorphe, stark wasserhaltige Bleidihydroxid bei Zugabe überschüssiger Lauge leicht in Form von Hydroxokomplexen löst, sind bisher solche Komplexe nicht in Kristallstrukturen gefunden worden. Die Tendenz zur Kondensation und zur Bildung von Bleioxid ist sehr groß, auch aus verdünnten Lösungen kristallisiert (z. T. erst nach mehreren Wochen) gelbes oder rotes Bleioxid aus. Entsprechend ist reines Bleihydroxid unbekannt. Bei Versuchen zur Kristallisation von Hydroxoplumbaten(II) wurde als mögliches Kation Thallium(I) eingesetzt, durch partielle Oxidation zu Thallium(III) entstanden bei dieser Umsetzung Kristalle des gemischtvalenten Blei-thallium(I)/(III)-oxids  $\text{PbTl}_5\text{Tl}_3\text{O}_8$  (s. Kapitel 18).

Im Gegensatz dazu sind viele Hydroxoplumbate(IV) strukturell bekannt. Auch hier liegen in saurer Lösung kationische Komplexe vor. Beschrieben werden die Komplexe  $[\text{Pb}_6\text{O}(\text{OH})_6]^{4+}$  [129-131] und  $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+}$  [132,133]. Im ersten Komplex bilden die Bleiionen drei flächenverknüpfte Tetraeder, wobei über den äußeren Flächen je ein Hydroxidion und im Inneren des mittleren Tetraeders ein Oxidion sitzt; im zweiten Komplex liegen die Hydroxidionen über den Flächen des von Blei gebildeten Tetraeders.

Die Verbindungen  $\text{M}^I_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) [80] und  $\text{M}^I_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) [134] sind strukturell eng verwandt mit Brucit,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [79], bzw. Cadmiumiodid. Bei den größeren Kationen treten Verzerrungen auf, da sie nicht in die Oktaederlücken der Brucit-Struktur passen; sie liegen etwas ausgelenkt in den Schichten der Sauerstoffatome, die die Packung bilden. Auch  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  zeigt diese Struktur. Hydroxoverbindungen mit zweiwertigen Kationen lassen sich von Stottit,  $\text{Fe}[\text{Ge}(\text{OH})_6]$  [95], bzw. einer verzerrten Varianten des Rheniumtrioxids ableiten. Von diesem Typ sind viele Verbindungen strukturell untersucht worden, z.B. die Hexahydroxostannate(IV) von Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Zn, Cd [6,135] und die Hexahydroxoplumbate von Ca und Cd [136]. Die deutlich größeren Kationen Strontium und Barium bilden andere Strukturen aus, sie passen nicht in die Oktaederlücken dieses Strukturtyps.

Die Struktur des als  $\text{Ba}_2\text{SnO}_2(\text{OH})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  [137] beschriebenen Bariumstannats ist isotyp zu  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .



## 12 Barium-hexahydroxostannat(IV)-dihydroxid, $\text{Ba}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$

### 12.1 Synthese

Einkristalle von  $\text{Ba}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$  entstehen aus einer Lösung von elementarem Zinn in heißer 37%iger Natronlauge beim langsamen Abkühlen der Reaktionslösung in 100 Stunden. Neben dem Produkt bleibt nicht umgesetztes Zinn zurück.

Die Kristalle sind farblos und schlecht ausgebildet, sie sind nicht stabil gegen Wasser und Luft.

Einwaage:	0,2 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
	0,2 g Sn
	3 g NaOH / 5 g $\text{H}_2\text{O}$
Temperaturprogramm:	RT —1h→ 150 °C —20 h→ 150 °C —100 h→ RT

### 12.2 Strukturbestimmung

Ein geeigneter Einkristall wurde unter dem Polarisationsmikroskop der Mutterlauge entnommen, in Paraffinöl überführt und in ein inertisiertes, mit Paraffinöl verschlossenes Markröhrchen eingebracht. Auf dem IPDS wurde ein Intensitätsdatensatz gemessen. Ein Strukturmodell wurde mit dem Programm SHELXS-96 [15] mit Direkten Methoden berechnet, die Verfeinerung erfolgte mit Least-Squares-Verfahren im Programm SHELXL-96 [16]. Die Lagen der leichten Atome konnten aus Differenzfouriersynthesen ermittelt werden. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch nach Kristallgestaltoptimierung mit Hilfe der Programme X-RED und X-SHAPE [17,18].

Die Positionen der Wasserstoffatome konnten in der Differenzfourierkarte gefunden und anschließend frei verfeinert werden. Die Auslenkungsparameter von Wasserstoff wurden isotrop berechnet, von den schweren Atomen konnten die anisotropen Auslenkungsparameter bestimmt werden. Angaben zur Strukturlösung sind in den Tabellen 12.1-4 zusammengestellt.

**Tabelle 12.1:** Kristallographische Daten von  $\text{Ba}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$  und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten [pm]	a = 872,1(1) b = 887,5(1) c = 1053,9(2)
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	815,7(2)
Zahl der Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	4,310
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca (Nr. 61)
Meßgerät	IPDS (STOE)
verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$ )
Meßtemperatur [K]	293(2)
Meßbereich	$7,20^\circ < 2\theta < 56,16^\circ$
Indexbereich	$-11 < h < 10, -11 < k < 11, -13 < l < 13$
F(000)	936
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorenzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch (nach Kristallgestaltoptimierung) [17,18]
$\mu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	118,3
Zahl der gemessenen Reflexe	6315
davon symmetrieunabhängig	980
beobachtete Reflexe ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	883
Parameter	68
$R_{\text{int}}$	0,033
Strukturbestimmung	SHELXS-96 und SHELXL-96 [15,16]
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [59]
Goodness of Fit	1,184
R1; wR2 ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	0,022; 0,058
R1; wR2 (alle Daten)	0,026; 0,059

**Tabelle 12.2:** Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter in  $\text{Ba}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$ 

	Wyckoff- Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$ [ $10^{-1}$ pm <sup>2</sup> ]
Ba	8d	0,21918(3)	0,22238(3)	0,22885(3)	11,1(2)
Sn	4b	0	0	1/2	7,3(2)
O1	8d	0,2200(4)	0,4754(4)	0,0692(4)	14,6(7)
O2	8d	0,9992(5)	0,7182(4)	0,0717(4)	15,0(7)
O3	8d	0,9231(5)	0,4284(4)	0,1736(3)	15,8(7)
O4	8d	0,4361(5)	0,0777(5)	0,3679(4)	18,3(7)
H1	8d	0,29(2)	0,46(2)	0,02(1)	73(36)*
H2	8d	0,025(9)	0,773(9)	0,006(7)	28(20)*
H3	8d	0,980(7)	0,473(9)	0,235(8)	25(19)*
H4	8d	0,492(9)	0,03(1)	0,41(1)	43(25)*

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} (U_{11} + U_{22} + U_{33}) \text{ [60]}$$

\* isotroper Auslenkungsparameter

**Tabelle 12.3:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $\text{Ba}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ba	9,6(2)	10,7(2)	12,9(2)	0,82(9)	0,33(9)	-0,84(9)
Sn	8,1(2)	7,5(2)	6,4(2)	-0,2(2)	0,1(2)	0,5(2)
O1	10(2)	18(2)	16(2)	-3(2)	-2(2)	1(2)
O2	22(2)	8(2)	15(2)	-1(2)	3(2)	0(2)
O3	22(2)	20(2)	5(2)	3(2)	2(2)	-7(2)
O4	16(2)	19(2)	20(2)	1(2)	0(2)	5(2)

**Tabelle 12.4:** Wichtige Abstände und Winkel in  $\text{Ba}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$ 

Atomabstände [pm]		Winkel		
Ba - O4	271,5(4)	O - Ba - O	53,8(1)° - 124,1(2)°	
Ba - O3	275,0(4)			
Ba - O1	280,7(4)			
Ba - O1	281,4(4)			
Ba - O2	283,7(4)			
Ba - O2	296,3(4)			
Ba - O4	296,4(4)			
Ba - O3	306,6(4)			
Ba - O3	321,8(4)			
Sn - O3 (2x)	205,0(4)	O1 - Sn - O3	87,5(2)°	
Sn - O1 (2x)	206,4(4)	O2 - Sn - O3	87,9(2)°	
Sn - O2 (2x)	207,9(4)	O1 - Sn - O2	88,5(2)°	
		O1 - Sn - O2	91,5(2)°	
		O2 - Sn - O3	92,1(2)°	
		O1 - Sn - O3	92,5(2)°	
Wasserstoffbrückenbindungssystem				
	O-H	H···O	O···O	O-H···O
O1 - H1···O4	83(12)	205(10)	287,7(6)	171(1)°
O2 - H2···O4	87(10)	200(10)	286,6(6)	171(1)°
O3 - H3···O4	90(8)	184(10)	273,0(5)	170(1)°
O4 - H4	82(10)	-	-	-

### 12.3 Strukturbeschreibung

$\text{Ba}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$  kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Pbca$  (Nr. 61) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Die Bariumionen sind von neun Sauerstoffatomen in einem unregelmäßigen Polyeder umgeben und zeigen Abstände zu den Liganden von 271,5(4) bis 321,8(4) pm (Abb. 12.1). Die Koordinationssphäre wird von sieben Hydroxidionen der Stannationen und zwei freien Hydroxidionen O4 gebildet. Barium ist leicht verzerrt tetraedrisch von vier Stannationen umgeben, von denen drei über eine Kante und eines über eine Ecke verknüpft sind.

Die Hexahydroxostannat-ionen sind oktaedrisch aufgebaut, die Abstände zwischen Zinn und den Sauerstoffatomen liegen im Intervall von 205,0(4) bis 207,9(4) pm (Abb. 10.1). Die geringe Verzerrung zeigt sich in den fast idealen Winkeln von  $87,5(2)^\circ$  bis  $92,5(2)^\circ$ .

Die Gesamtstruktur von  $\text{Ba}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$  leitet sich von der  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ -Struktur (Abb. 12.2) ab. Die Stannatanionen bilden eine kubisch-dichteste Packung, in den Tetraederlücken liegen die Bariumatome. Günstiger ist eine andere Betrachtung dieser Struktur, wonach die Bariumatome ein leicht verzerrtes kubisch-primitives Gitter bilden. In den würfelförmigen Lücken dieses Gitters liegen abwechselnd die Stannationen und die freien Hydroxidgruppen. Über diesen Ansatz läßt sich die Struktur mit weiteren Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{Ba}_2[\text{M}^{\text{IV-x}}(\text{OH})_6](\text{OH})_{2-x}$  vergleichen (s. Kapitel 14).

Die freien Hydroxidionen sind die Akzeptoren von drei Wasserstoffbrückenbindungen und verknüpfen so je drei Stannatanionen miteinander (Abb. 12.3). Die Wasserstoffbrücken sind von mittlerer Länge, es treten O-O-Abstände von 273,0(5), 286,6(6) und 287,7(6) pm auf. Die Wasserstoffbrücken sind fast linear mit O-H-O-Winkeln von  $170^\circ$  bzw.  $171^\circ$ . Außer diesen Wechselwirkungen sind in der Koordinationssphäre des Sauerstoffatoms O4 noch zwei Bariumatome; sie behindern die Ausbildung günstigerer Winkel zwischen dem direkt gebundenen Wasserstoffatom H4 und den Wasserstoffbrückenbindungen (diese liegen im Bereich von  $80^\circ$  bis  $87^\circ$ ).

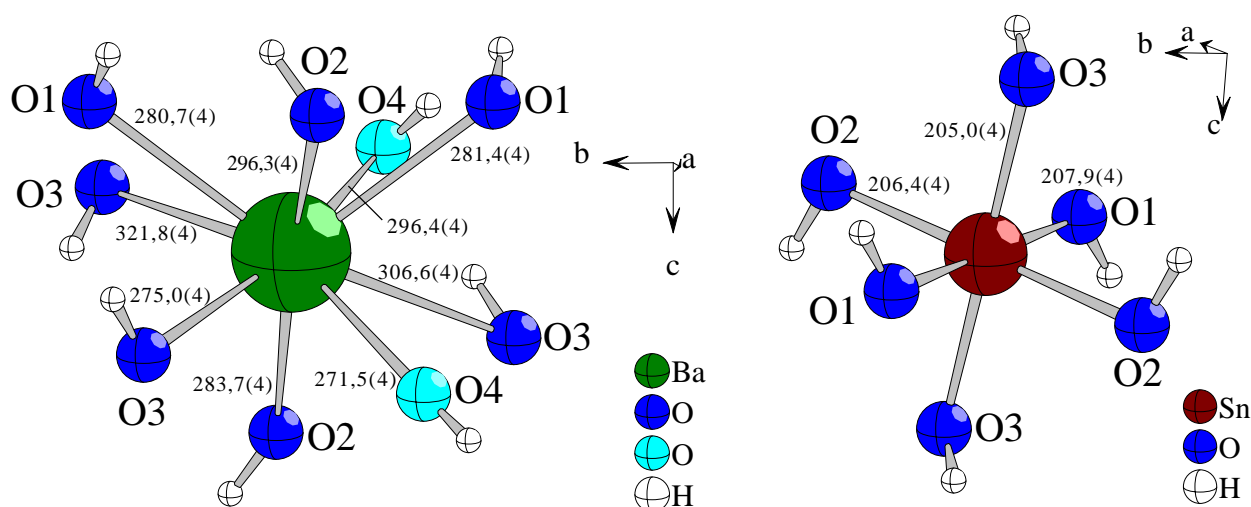
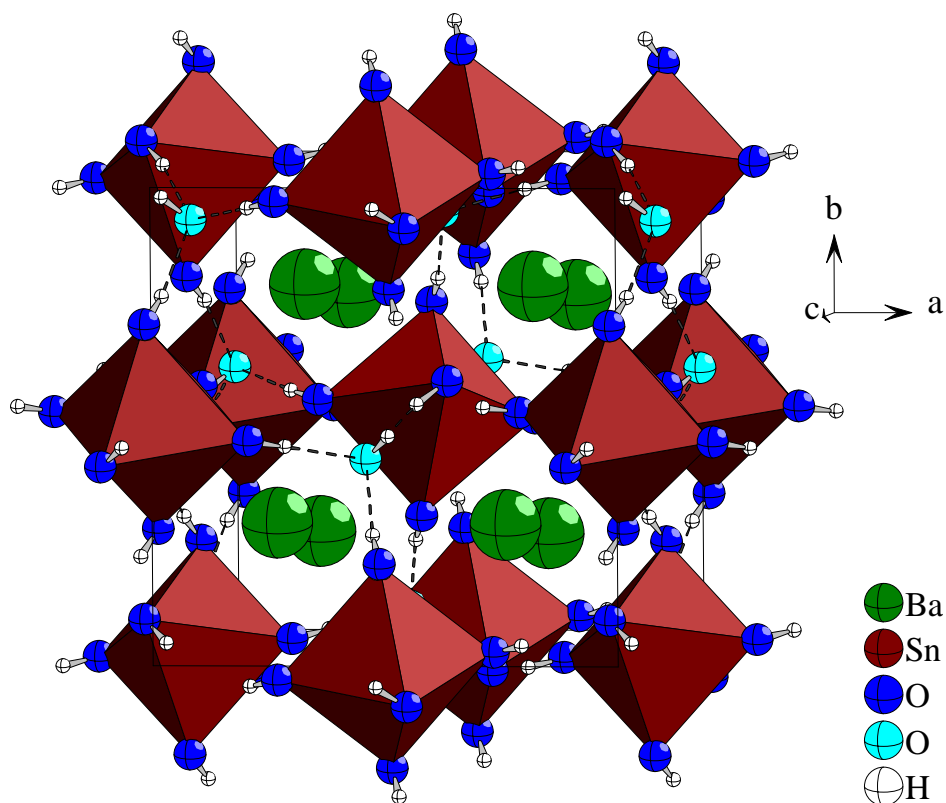
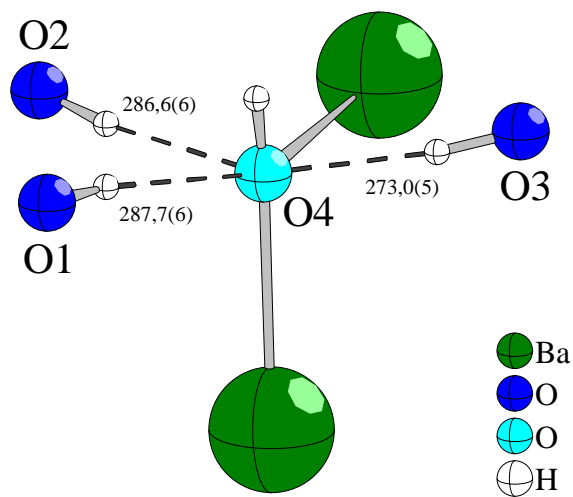


Abb. 12.1: Koordinationspolyeder von Barium und Zinn in  $\text{Ba}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$ ; Abstände in pm



**Abb. 12.2:** Perspektivische Ansicht der Struktur von  $Ba_2[Sn(OH)_6](OH)_2$



**Abb. 12.3:** Wasserstoffbrückenbindungen in  $Ba_2[Sn(OH)_6](OH)_2$ ; O-O- Abstände in pm

## 13 Natrium-hexahydroxoplumbat(IV), $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$

### 13.1 Synthese

Die Synthese von  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  wird von *Scholder* und *Kindler* [13] beschrieben. Sie erhitzten Bleidioxid mit 50%iger Natronlauge in einem Rundkolben aus Feinsilber im Rückfluß. Das zunächst entstandene  $\text{Na}_2\text{PbO}_3$  wurde anschließend durch Verdünnen der Lösung in  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  überführt. Die Kristalle sind isotyp zu  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ ; sie kristallisieren in der Raumgruppe R-3. Eine Einkristall-Röntgenstrukturbestimmung wurde nicht durchgeführt.

Bei einer ähnlichen Synthese werden ca. 0,5 g Bleidioxid in ca. 20 ml kochende 50%ige Natronlauge gegeben. Beim Abkühlen kristallisieren dünne sechseckige Plättchen von  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  aus.

Bei der Umsetzung von Bleidioxid in konzentrierter Natronlauge in einem Teflonbehälter im Stahlautoklaven fällt als Hauptprodukt ein sehr feines, röntgenamorphes gelbes Pulver an, welches nicht genau charakterisiert werden konnte. Aufgrund der Synthese und der Farbe ist diese Phase wahrscheinlich Natriumoxoplumbat(IV),  $\text{Na}_2\text{PbO}_3$  [13]; nach einiger Zeit unter Paraffinöl entstehen durch Umkristallisation feine Plättchen von  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ .

Die so erhaltenen Kristalle von  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  sind für eine Röntgenstrukturbestimmung nur sehr schlecht geeignet, sie zeigen Stapelfehlorderungen. Wesentlich bessere und größere Einkristalle konnten bei Zusatz von Silbernitrat zu den Reaktionsansätzen erhalten werden. Isometrische Kristalle von  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  mit schön ausgebildeten Flächen bilden sich in 30%iger Natronlauge im Teflonbehälter bei 150 °C und langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur in 50 Stunden. Wie auch schon bei Antimon(V) beobachtet, scheint sich der Zusatz von Silber deutlich auf die Keimbildung und / oder das Kristallwachstum auszuwirken, obwohl auch in diesem Fall kein Einbau von Silberionen in die Struktur festgestellt werden konnte. Durch das zurückbleibende Silberoxid und evtl. auch nicht umgesetztes Bleidioxid sind diese Ansätze jedoch nicht rein und für weitere Untersuchungen unbrauchbar.

Bei analogen Ansätzen in Kalilauge entstanden Einkristalle von  $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  [138].

Einwaage:	0,1 g $\text{AgNO}_3$
	0,5 g $\text{PbO}_2$
	2 g $\text{NaOH}$ / 5 g $\text{H}_2\text{O}$
Temperaturprogramm:	RT —1h→ 150 °C —50 h→ 150 °C —50 h→ RT

### 13.2 Strukturbestimmung

Ein geeigneter Einkristall wurde unter dem Polarisationsmikroskop der Mutterlauge entnommen, in Paraffinöl überführt und in ein inertisiertes, mit Paraffinöl verschlossenes Markröhrchen eingebracht. Auf dem IPDS wurde ein Intensitätsdatensatz gemessen. Ein Strukturmodell wurde mit dem Programm SHELXS-96 [15] mit Direkten Methoden berechnet, die Verfeinerung erfolgte mit Least-Squares-Verfahren im Programm SHELXL-96 [16]. Die Lagen der leichten Atome konnten aus Differenzfouriersynthesen ermittelt werden. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch nach Kristallgestaltoptimierung mit Hilfe der Pro-

gramme X-RED und X-SHAPE [17,18].

Die Lage des Wasserstoffatoms konnte in der Differenzfourierkarte gefunden werden, die Lageparameter wurden festgehalten. Die Auslenkungsparameter der schweren Atome wurden anisotrop verfeinert, die des Wasserstoffatoms nur isotrop. Angaben zur Strukturlösung sind in den Tabellen 13.1-4 zusammengestellt.

**Tabelle 13.1:** Kristallographische Daten von  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten [pm]	a = 604,34(6) c = 1426,4(3)
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	451,2(1)
Zahl der Formeleinheiten	3
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	3,922
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R-3 (Nr. 148)
Meßgerät	IPDS II (STOE)
verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$ )
Meßtemperatur [K]	293(2)
Meßbereich	$8,30^\circ < 2\theta < 54,78^\circ$
Indexbereich	$-9 < h < 8, -9 < k < 7, -21 < l < 21$
F(000)	474
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorenzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch (nach Kristallgestaltoptimierung) [17,18]
$\mu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	270,9
Zahl der gemessenen Reflexe	3406
davon symmetrieunabhängig	233
beobachtete Reflexe ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	233
Parameter	16
$R_{\text{int}}$	0,068
Strukturbestimmung	SHELXS-96 und SHELXL-96 [15,16]
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [59]
Goodness of Fit	1,272
R1; wR2 ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	0,020; 0,049
R1; wR2 (alle Daten)	0,020; 0,049



**Tabelle 13.2:** Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter in  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ 

	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$ [ $10^{-1}$ pm <sup>2</sup> ]
Na	6c	0	0	0,1680(4)	20(1)
Pb	3b	0	0	1/2	8,4(2)
O	18f	0,3014(9)	0,0020(9)	0,4178(4)	18(1)
H	18f	0,2729	0,0324	0,3524	104(57)*

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [U_{33} + \frac{4}{3} (U_{11} + U_{22} - U_{12})] \quad [60]$$

\* isotroper Auslenkungsparameter

**Tabelle 13.3:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Na	15(2)	15(2)	29(3)	0	0	7,4(7)
Pb	7,2(2)	7,2(2)	10,8(3)	0	0	3,6(1)
O	18(2)	21(3)	20(3)	1(2)	4(2)	12(2)

**Tabelle 13.4:** Wichtige Abstände und Winkel in  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ 

Atomabstände [pm]		Winkel	
Na - O (3x)	242,2(5)	O - Na - O	75,4(3)° - 99,2(2)°
Na - O (3x)	242,5(6)		
Pb - O (6x)	216,1(5)	O - Pb - O	86,6(2)°
		O - Pb - O	93,4(2)°

mögliche Wasserstoffbrückenbindungen

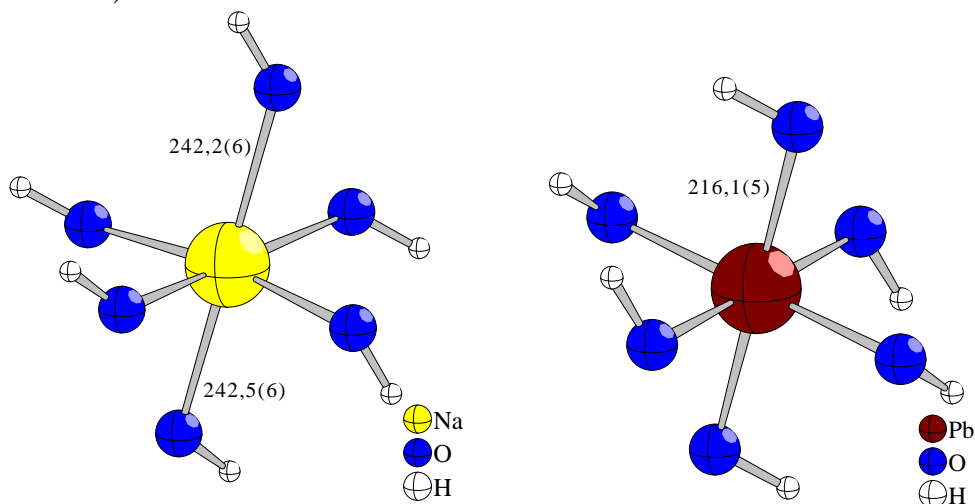
	O-H	H··O	O··O	O-H··O
O - H··O	98	245 238	304,9(5) 320,4(5)	119° 141°

### 13.3 Strukturbeschreibung

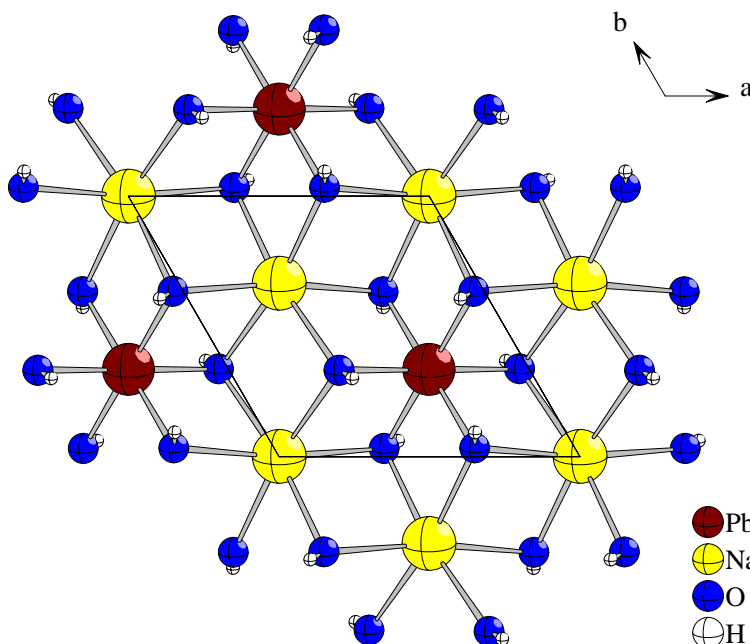
$\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  kristallisiert im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe R-3 (Nr. 148) mit drei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Sowohl Natrium als auch Blei sind in  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  oktaedrisch von Hydroxidionen umgeben (Abb. 13.1). Das Koordinationspolyeder von Natrium ist etwas verzerrt, was sich in Winkeln von  $75,4(3)^\circ$  bis  $99,2(2)^\circ$  zeigt. Die Abstände zwischen Liganden und Zentralteilchen sind jeweils im Rahmen der Standardabweichung gleich (für Natrium 242,2(6) und 242,5(6) pm, für Blei 216,1(5) pm). Die Winkel um Blei liegen mit  $86,6(2)^\circ$  und  $93,4(2)^\circ$  dicht bei  $90^\circ$ .

Die Gesamtstruktur von  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  leitet sich ab von Brucit,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [79], und ist isotyp zu Natriumhexahydroxostannat(IV) [7]. Die Sauerstoffatome bilden eine hexagonal-dichteste Kugelpackung, in der jede zweite Schicht der Oktaederlücken voll besetzt ist, und zwar zu  $1/3$  von Blei und zu  $2/3$  von Natrium (Abb. 13.2).



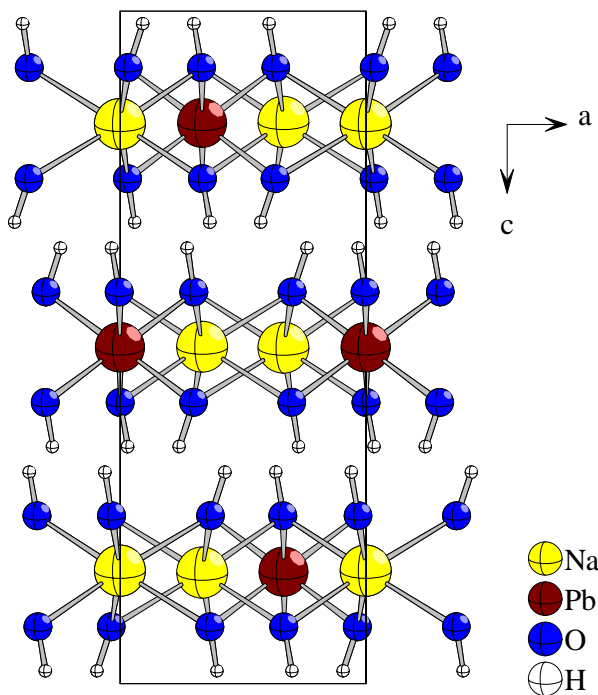
**Abb. 13.1:** Koordinationspolyeder von Natrium (links) und Blei(IV) (rechts) in  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ ; Abstände in pm



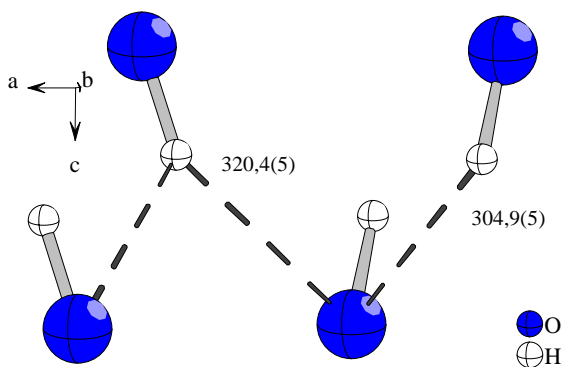
**Abb. 13.2:** Projektion einer Schicht in  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  auf (001)

Die Schichten sind entlang [001] gestapelt, eine Elementarzelle umfasst drei Schichten (Abb. 13.3). Im Gegensatz zur ebenfalls von Brucit abgeleiteten Struktur des  $\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$  (s. Kapitel 6) liegen jedoch die komplexen Anionen in Richtung [001] nicht genau übereinander, sondern sind um je  $1/3(a+b)$  gegeneinander verschoben. Daraus ergibt sich die R-Zentrierung der Elementarzelle und damit eine Verdreifachung der c-Achse ( $c = 1426,4(3)$  gegen  $c = 477,9(2)$  pm bei Brucit); die a-Achse ist im Vergleich zu Brucit verdoppelt ( $a = 604,34(6)$  gegen  $a = 314,8(1)$  pm bei Brucit).

Die Wasserstoffatome der Hydroxidgruppen ragen in die leere Schicht, sie liegen auf den Flächen der nicht besetzten Oktaederlücken. Daraus ergibt sich ein mögliches Wasserstoffbrückenbindungssystem (Abb. 13.4), die Werte der Bindungslängen und -winkel liegen im Bereich der schwachen Wasserstoffbrücken. Die Winkel O-H-O sind mit  $119^\circ$  bzw.  $141^\circ$  ungünstig, die Winkel H-O-H sind ebenfalls mit  $61^\circ$  bzw.  $69^\circ$  deutlich zu klein für eine starke Wechselwirkung. Die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen betragen  $304,9(5)$  und  $320,4(5)$  pm. Allgemein werden bei den mit Brucit verwandten Strukturen nur schwache Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet. Dies resultiert aus dem Mangel an möglichen Akzeptoren, da die freien Elektronenpaare aller Sauerstoffatome in die mit Schweratomen besetzte Schicht zeigen. Eine Ausbildung günstiger Winkel zu einem zweiten Hydroxidion ist damit ausgeschlossen.



**Abb. 13.3:** Projektion der Struktur von  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  auf (010)



**Abb. 13.4:** mögliche schwache Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ ; O-O-Abstände in pm

## 14 Barium-hexahydroxoplumbat(IV)-dihydroxid, $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$

### 14.1 Synthese

Nach *Scholder* [13] kann  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$  als weißes Pulver durch Bodenkörperumwandlung aus  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  und Bariumchlorid in siedender Natronlauge erhalten werden.

Bei der hydrothermalen Umsetzung von Blei(IV)-dioxid mit Bariumnitrat in 50%iger Natronlauge entstanden keine Kristalle von  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$ , es entstanden nur amorphes Pulver und Kristalle von Bariumhydroxid. Im Lauf mehrerer Wochen kristallisierten aus diesen Reaktionsansätzen unter Paraffinöl bei Raumtemperatur isometrische, farblose Kristalle von  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$ . Diese Kristalle sind extrem feuchtigkeitsempfindlich und zersetzen sich, sobald sie aus der Mutterlauge entnommen werden. Langsame Zersetzung tritt auch unter Schutzgas ein.

Einwaage:	1,5 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
	0,5 g $\text{PbO}_2$
	5 g NaOH / 5 g $\text{H}_2\text{O}$
Temperaturprogramm:	RT —1h→ 150 °C —20 h→ 150 °C —50 h→ RT
	Kristallisation nach mehreren Wochen unter Paraffinöl

### 14.2 Strukturbestimmung

Ein geeigneter Einkristall wurde unter dem Polarisationsmikroskop der Mutterlauge entnommen, in Paraffinöl überführt und in ein inertisiertes, mit Paraffinöl verschlossenes Markröhrchen eingebracht. Auf dem IPDS II wurde ein Intensitätsdatensatz gemessen. Ein Strukturmodell wurde mit dem Programm SHELXS-96 [15] mit Direkten Methoden berechnet, die Verfeinerung erfolgte mit Least-Squares-Verfahren im Programm SHELXL-96 [16]. Die Lagen der leichten Atome konnten aus Differenzfouriersynthesen ermittelt werden. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch nach Kristallgestaltoptimierung mit Hilfe der Programme X-RED und X-SHAPE [17,18]. Für alle Atome konnten die anisotropen Auslenkungsparameter berechnet werden; die Lagen der Wasserstoffatome konnten nicht bestimmt werden.

Die Kristalle von  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$  sind systematisch verzwillingt, alle untersuchten Kristalle aus verschiedenen Reaktionsansätzen zeigten meroedrische Zwillingsbildung. Das Zwillingsselement ist eine Spiegelebene in (010), durch die die Raumgruppe eines Individuums  $\text{P}2_1/n$  in die zentrierte Raumgruppe  $\text{I}2/m$  überführt wird. Im Ursprung der Elementarzelle und in der Zellenmitte liegen symmetrieäquivalente Bleiatome, die durch die zusätzliche Spiegelebene translationsäquivalent werden. Daraus folgt bei der Betrachtung der Gesamtsymmetrie die Innenzentrierung. Blei und das Sauerstoffatom O1 liegen auf dem Zwillingsselement und die Bariumatome werden durch die Spiegelebene ineinander überführt, so daß diese Lagen auch in der höheren Symmetrie voll besetzt sind. Die Lagen der restlichen Sauerstoffatome O2-4 sind nur halb besetzt; auch bei freier Verfeinerung der Besetzungsfaktoren ergibt sich ein Verhältnis von 0,5 : 0,5 der beiden Individuen. Eine Überstruktur konnte nicht gefunden werden. Die Verfeinerung der Struk-

tur in der niedriger symmetrischen Raumgruppe mit Berücksichtigung des Zwillingsgesetzes war nur möglich, wenn die Lagen der Atome auf (010) festgehalten wurden. Außerdem war die Berechnung der anisotropen Auslenkungsparameter in  $P2_1/n$  nicht möglich, die Verfeinerung wurde instabil. Dies führt zu deutlich schlechteren R-Werten im Vergleich zur Lösung in  $I2/m$ . Zur Überprüfung der Strukturlösung wurde eine zusätzliche Berechnung der Struktur in der Raumgruppe  $P1$  durchgeführt, diese bestätigte jedoch sowohl die Struktur als auch das gefundene Zwillingsgesetz.

Das innenzentrierte Gitter wurde nicht auf eine C-Zentrierung umgestellt, da der monokline Winkel in dieser Aufstellung  $128,59(1)^\circ$  betragen würde.

Angaben zur Strukturlösung sind in den Tabellen 14.1-4 zusammengestellt.

**Tabelle 14.1:** Kristallographische Daten von  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$  und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten [pm; grad]	a = 658,2(2) b = 1008,0(3) c = 660,7(2) $\beta = 102,5(3)^\circ$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	427,9(2)
Zahl der Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	4,796
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$I2/m$ (Nr. 12) / $P2_1/n$ (Nr. 14)
Meßgerät	IPDS II (STOE)
verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$ )
Meßtemperatur [K]	293(2)
Meßbereich	$7,50^\circ < 2\theta < 60,00^\circ$
Indexbereich	$-10 < h < 10, -13 < k < 16, -10 < l < 10$
F(000)	532
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorenzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch (nach Kristallgestaltoptimierung) [17,18]
Extinktionskoeffizient	0,0057 / 0,0066
$\mu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	275,0
Zahl der gemessenen Reflexe	2955
davon symmetrieunabhängig	661
beobachtete Reflexe ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	530
Parameter	44 / 19
$R_{\text{int}}$	0,097
Strukturbestimmung	SHELXS-97 und SHELXL-97 [15,16]
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [59]
Goodness of Fit	1,016 / 1,201
$R1; wR2$ ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	0,035; 0,078 / 0,060; 0,160
$R1; wR2$ (alle Daten)	0,043; 0,082 / 0,067; 0,164

**Tabelle 14.2:** Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter in  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$ 

	Wyckoff- Lage	Besetzungs- faktor	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}} [10^{-1} \text{ pm}^2]$
Aufstellung in I2/m:						
Ba	4h		1/2	0,71530(6)	0	20,6(3)
Pb	2a		0	0	0	17,4(3)
O1	4i		0,180(2)	0	0,314(2)	29(2)
O2	8j	1/2	0,248(2)	0,080(2)	0,871(2)	23(3)
O3	8j	1/2	0,072(2)	0,381(2)	0,828(3)	27(3)
O4	8j	1/2	0,078(3)	0,202(1)	0,928(2)	19(3)
Aufstellung in $\text{P}2_1/\text{n}$ mit Spiegelebene in (010):						
Ba	4e		0,5000	0,7150	0,000	21,3(5)*
Pb	2a		0	0	0	18,1(5)*
O1	4e		0,179(3)	0,000	0,315(3)	29(4)*
O2a	4e		0,247(3)	0,920(3)	0,873(4)	22(4)*
O3a	4e		0,080(4)	0,204(2)	0,927(4)	17(4)*
O4a	4e		0,927(4)	0,380(3)	0,173(4)	29(5)*

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [U_{22} + 1/\sin^2 \beta (U_{11} + U_{33} + 2 U_{12} \cos \beta)] \quad [60]$$

\*isotroper Auslenkungsparameter

**Tabelle 14.3:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Aufstellung in I2/m:						
Ba	25,0(5)	19,0(4)	18,7(5)	0	6,8(4)	0
Pb	23,5(4)	14,2(3)	15,9(4)	0	7,5(3)	0
O1	30(5)	49(6)	5(4)	0	0(3)	0
O2	27(6)	26(5)	21(6)	9(6)	16(5)	-2(5)
O3	28(6)	26(6)	28(7)	0(6)	9(6)	8(5)
O4	30(7)	19(5)	11(6)	2(5)	8(5)	-9(4)

**Tabelle 14.4:** Wichtige Abstände und Winkel in  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$ ; Abstände in pm

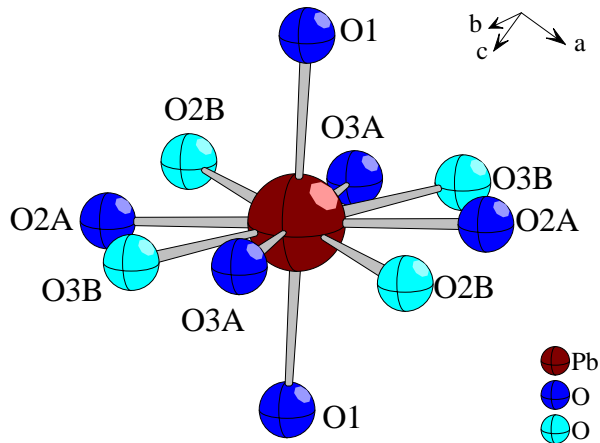
	I2/m	P2 <sub>1</sub> /n
Ba - O2 (2/2 x)	267(2)	267(3)
Ba - O4 (2/2 x)	269(2)	268(3)
Ba - O3 (2/2 x)	276(2)	276(3)
Ba - O3 (2/2 x)	284(2)	282(2)
Ba - O1 (2x)	287,4(6)	286(1)
Ba - O4 (2/2 x)	296(2)	295(3)
Ba - O2 (2/2 x)	296(2)	297(2)
O - Ba - O	61,8(3) <sup>°</sup> - 96,0(4) <sup>°</sup>	60,1(6) <sup>°</sup> - 98,2(6) <sup>°</sup>
Pb - O1 (2x)	215,3(9)	216(2)
Pb - O2 (4/2 x)	216(1)	214(2)
Pb - O3 (4/2 x)	218(1)	220(2)
O - Pb - O	84,0(4) <sup>°</sup> - 96,0(4) <sup>°</sup>	83,4(7) <sup>°</sup> - 96,0(6) <sup>°</sup>
Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen:		
O4 - O3	274(2)	274(3)
O4 - O2	302(2)	281(4)
O4 - O1 (2x)	290(2)	284(3)

### 14.3 Strukturbeschreibung

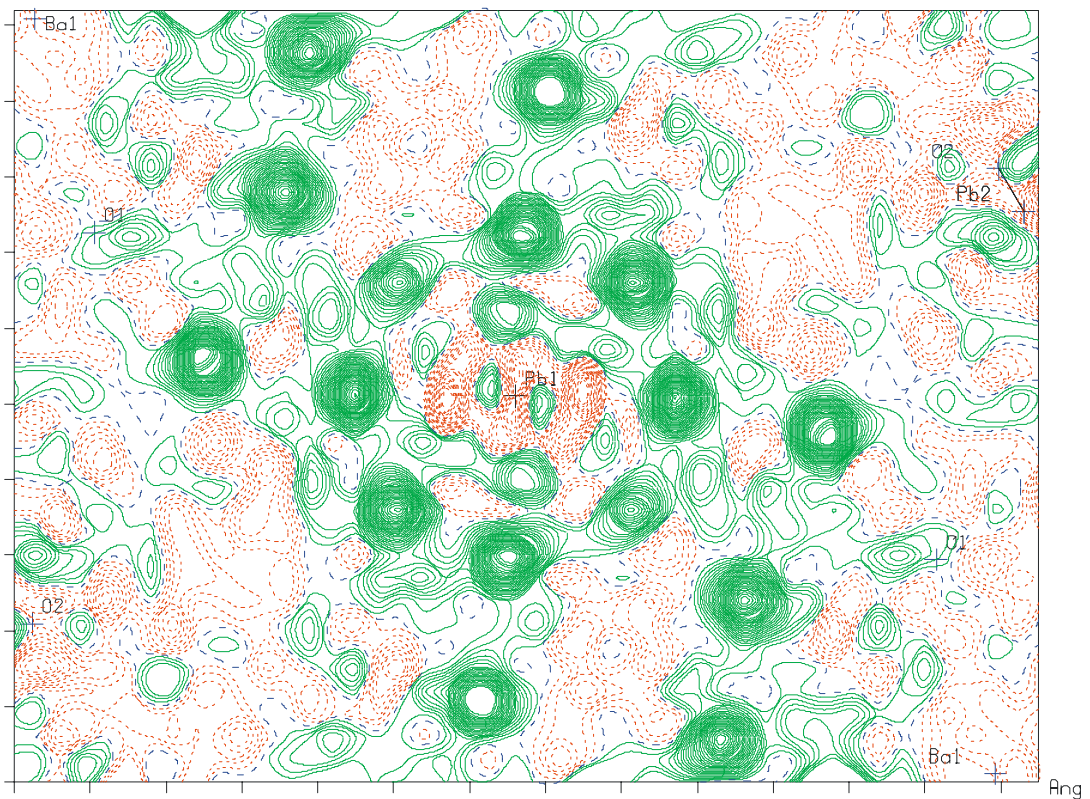
$\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$  kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Kristalle sind meroedrische Zwillinge, die Struktur wird durch eine Spiegelebene in (010) in die Raumgruppe I2/m (Nr. 12) überführt. Aufgrund der Probleme der Strukturlösung in P2<sub>1</sub>/n beziehen sich die Werte der Abstände und Winkel im Folgenden auf die Lösung in der höher symmetrischen Raumgruppe.

Blei ist oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert (Abb. 14.1 und 14.2). Sowohl die Bleiatome als auch die axialen Sauerstoffatome O1 liegen auf dem Zwillingsselement und sind somit voll besetzt; in der äquatorialen Ebene werden jedoch acht Sauerstoffatome im Abstand von 155(3) bis 199(2) pm und mit Winkeln von ca. 45<sup>°</sup> zueinander gefunden. Die Elektronendichte auf diesen Lagen O2 und O3 ist halb so groß wie die der axialen Liganden, die Lagen werden durch das Zwillingsgesetz ineinander überführt. Die Abstände von Blei betragen zwischen 215,3(9) und 218(1) pm. Bei Betrachtung von nur vier der acht äquatorialen Liganden liegen die Winkel bei 84,0(4)<sup>°</sup> bis 96,0(4)<sup>°</sup>. Die acht äquatorialen Liganden liegen nicht genau auf einer Ebene, sie bilden einen Torsionswinkel von ca. 10<sup>°</sup> aus.





**Abb. 14.1:** Koordinationssphäre von Blei(IV) in  $Ba_2[Pb(OH)_6](OH)_2$ ; die beiden Individuen werden durch eine Spiegelebene durch Pb und O1 ineinander überführt

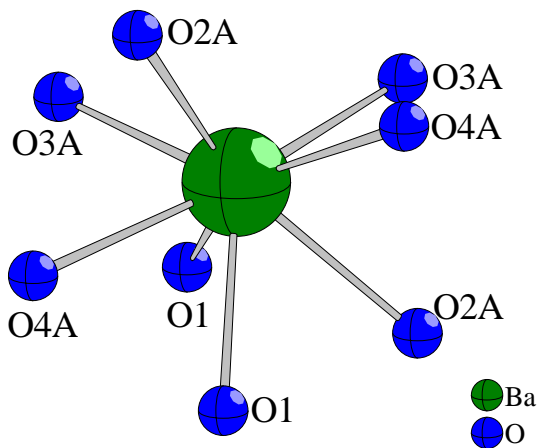


- : Elektronendichte > 0
- : Elektronendichte = 0
- : Elektronendichte < 0

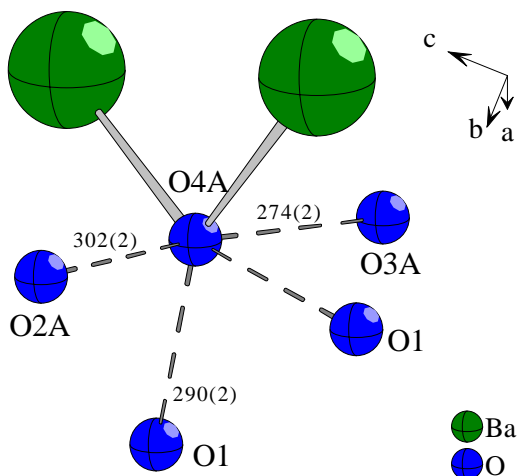
**Abb. 14.2:** Differenzfourier-Karte der äquatorialen Ebene der Koordinationssphäre von Blei bei Strukturlösung in P1; die scheinbar verschieden große Elektronendichte der Sauerstoffatome ergibt sich aus der Verzerrung dieser Ebene mit einem Torsionswinkel von ca.  $10^\circ$ . Die weiteren, nicht direkt an Blei koordinierten Elektronendichtemaxima bezeichnen die Lage der freien Hydroxidgruppen O4a und O4b.

Barium ist unregelmäßig von acht Sauerstoffatomen umgeben, die Abstände liegen zwischen 267(2) und 296(2) pm (Abb. 14.3). Das Hydroxidion O4 koordiniert nur an Barium; die restlichen Liganden verbrücken über zwei Kanten und zwei Ecken zu vier der Koordinationspolyeder von Blei. Barium ist verzerrt tetraedrisch von Blei umgeben, die Struktur lässt sich als verzerrte Variante des Kaliumhexachloroplatinats beschreiben (Abb. 14.5-14.7). Die  $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$ -Oktaeder bilden eine verzerrte kubisch dichteste Packung, in deren Tetraederlücken die Bariumatome liegen.

In Analogie zu dieser Verbindung kann auch in  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$  die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen angenommen werden. Die Lagen der Wasserstoffatome konnten nicht bestimmt werden, mögliche Wasserstoffbrücken können nur anhand der O-O-Abstände diskutiert werden. Die zu Blei koordinierenden Hydroxidgruppen sind stärker azide als die freie Hydroxidgruppe O4, wahrscheinlich fungieren diese Hydroxidgruppen darum als Donoren und die freie Hydroxidgruppe als Akzeptor. Die Abstände von 274(2) bis 302(2) pm liegen im Bereich der mittelstarken bis schwachen Wasserstoffbrückenbindungen (Abb. 14.4).



**Abb. 14.3:** Koordinationssphäre von Barium in  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$ ; dargestellt sind nur die Atome eines Individuums



**Abb. 14.4:** Umgebung des Hydroxidions O4, O-O-Abstände möglicher Wasserstoffbrückenbindungen in pm

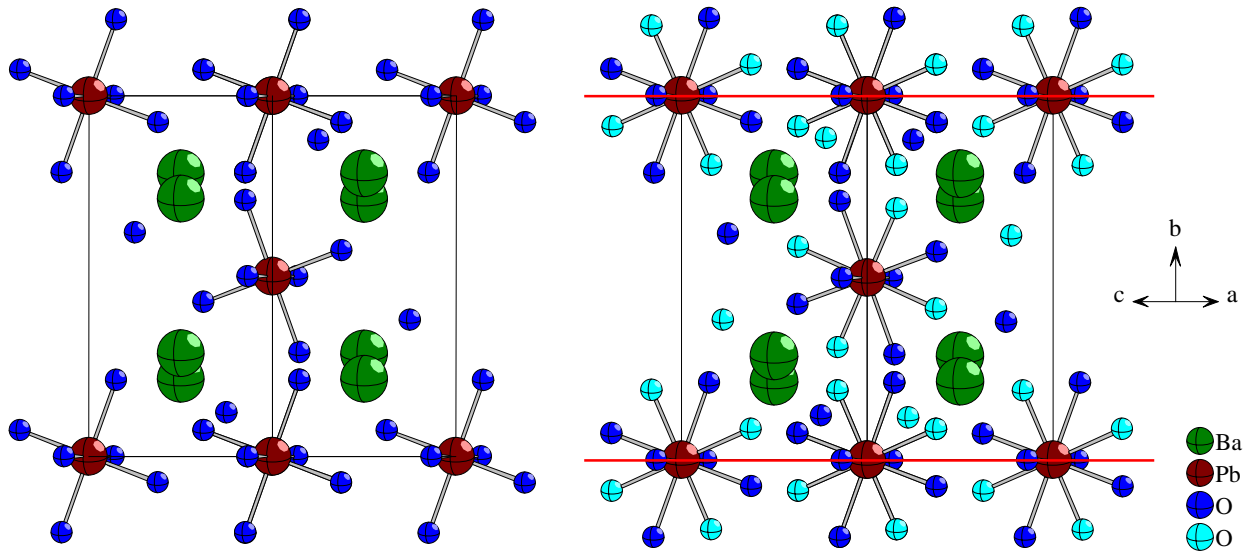


Abb. 14.5: Projektion der Struktur von  $Ba_2[Pb(OH)_6](OH)_2$  auf (101); links: ein Individuum, rechts: beide Individuen mit der Spiegelebene in (010)

Abb. 14.6: Projektion der Struktur von  $Ba_2[Pb(OH)_6](OH)_2$  auf (010)

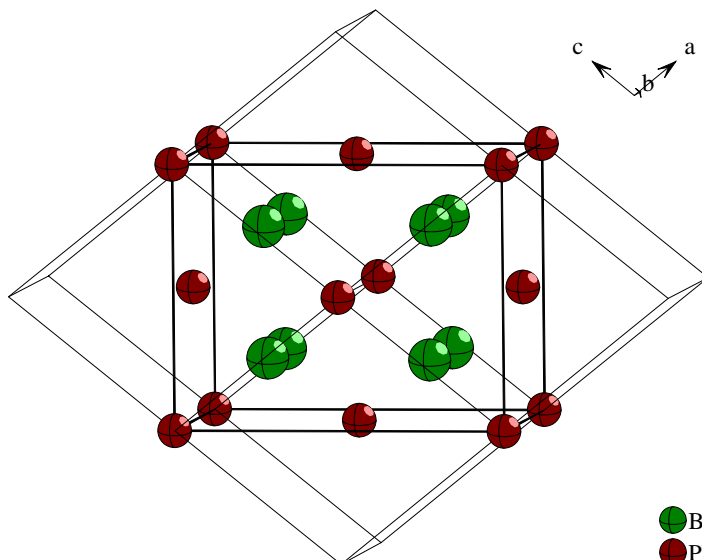
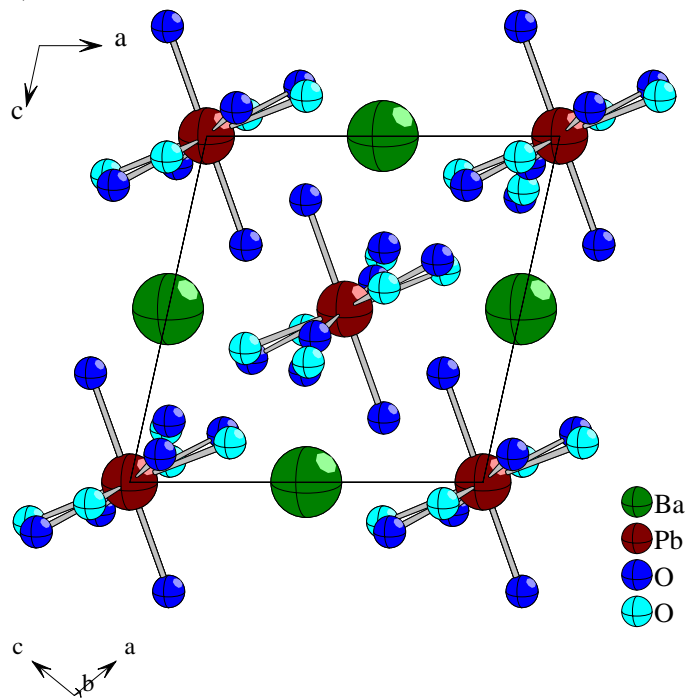


Abb. 14.7: Verwandtschaft der Strukturen von  $Ba_2[Pb(OH)_6](OH)_2$  und  $K_2[PtCl_6]$ , dargestellt sind nur die Schweratome

Die Strukturen der Verbindungen  $\text{Ba}_2[\text{M}^{\text{IV-X}}(\text{OH})_6](\text{OH})_{2-x}$  mit  $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}$  [139],  $\text{Cu}^{\text{II}}$  [140],  $\text{Zn}^{\text{II}}$  [141],  $\text{Tl}^{\text{III}}$  [142],  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{IV}}$  und  $\text{Sb}^{\text{V}}$  [42] sind eng miteinander verwandt. Sie lassen sich vom Kaliumhexachloroplatinat-Typ ableiten. Die Bariumionen liegen jeweils an Stelle der Kaliumionen und bilden so ein kubisch-primitives Gitter, die kubischen Lücken werden mit den komplexen Anionen und den „freien“ Hydroxidionen aufgefüllt.

Bei den Verbindungen mit den zweiwertigen Kationen Mangan, Kupfer und Zink ist  $x = 2$ ; es ergibt sich die Zusammensetzung  $\text{Ba}_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_6]$ . Sie kristallisieren zueinander isotyp in der Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$ , jede zweite der kubischen Lücken ist mit einem komplexen Anion besetzt. Durch die Einführung des höher geladenen Thallium(III) wird zum Ladungsausgleich eine weitere Hydroxidgruppe in die Struktur eingebaut, damit resultiert aus  $x = 1$  die Zusammensetzung  $\text{Ba}_2[\text{Tl}(\text{OH})_6](\text{OH})$ . Hier sind die kubischen Lücken abwechselnd mit einem Thalliumion und einer freien Hydroxidgruppe gefüllt; das Hydroxidion koordiniert an zwei Bariumionen und ist deutlich aus dem Zentrum der Lücke ausgelenkt. Es werden zwei Wasserstoffbrückenbindungen der Hydroxidgruppen des komplexen Anions zu den freien Hydroxidgruppen ausgebildet.

Die Strukturen der Verbindungen  $\text{Ba}_2[\text{M}^{\text{IV}}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$  der vierwertigen Kationen Zinn und Blei werden in der vorliegenden Arbeit beschrieben; hier liegen in jeder zweiten Lücke zwei freie Hydroxidionen vor. Auch sie bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den komplexen Anionen aus.

Der Einbau von Antimon(V) führt zu einer Änderung der Struktur, die auf der Ausbildung einer neuen starken Wasserstoffbrückenbindung beruht. Durch die Deprotonierung des Hexahydroxoantimonions in 30%iger Natronlauge ergibt sich die Zusammensetzung  $\text{Ba}_2[\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}(\text{OH})_5](\text{OH})_2$ . Der Oxoligand ist ein guter Wasserstoffbrückenakzeptor; es bilden sich Ketten von über eine sehr kurze Wasserstoffbrückenbindung von 243,3(5) pm verknüpften Oktaedern aus. Das Wasserstoffatom wird auf einem Inversionszentrum in der Mitte dieser Wasserstoffbrückenbindung gefunden, Donor und Akzeptor sind kristallographisch gleich und nicht unterscheidbar. Durch diese Wasserstoffbrückenbindung liegen die Antimonationen nicht mehr in allen Raumrichtungen in jeder zweiten kubischen Lücke der kubisch-primitiven Packung der Bariumatome, sondern bilden Ketten entlang [100] aus und sind damit ebenfalls kubisch-primitiv angeordnet. Entsprechend liegen die beiden freien Hydroxidionen in dieser Struktur in den verbleibenden, entlang [100] über eine Fläche verbundenen, kubischen Lücken. Sie wirken als Akzeptoren von weiteren zwei Wasserstoffbrückenbindungen der Hydroxidliganden des Antimons.

Der Vergleich dieser Strukturen zeigt den möglichen Einfluß von Wasserstoffbrückenbindungen auf die Struktur von Verbindungen mit sehr ähnlicher Zusammensetzung und auch sehr ähnlichen Ionenradien.

## 15 Barium-hexahydroxoplumbat-dihydroxid-octahydrat, Ba<sub>2</sub>[Pb(OH)<sub>6</sub>](OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O

### 15.1 Synthese

Bei der Umsetzung von Bariumnitrat und Bleidioxid in 30% iger Natronlauge in einem Teflonbehälter im Stahlautoklaven bei 150 °C und langsamem Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur in 50 Stunden entstehen neben amorphem, nicht umgesetztem Bleidioxid farblose, gut ausgebildete rhombenförmige Kristallplättchen von Ba<sub>2</sub>[Pb(OH)<sub>6</sub>](OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O. Die Kristalle sind sehr empfindlich und zersetzen sich schon mit Spuren von Wasser. Auch unter Schutzgas sind sie nur kurze Zeit stabil. Beim Abkühlen eines Kristalls für eine Tieftemperatur-Röntgeneinkristalluntersuchung zersetzte sich der Kristall ebenfalls, evtl. findet bei tiefen Temperaturen eine Phasenumwandlung statt. Eine Raumtemperaturmessung konnte jedoch mit einem frisch präparierten Einkristall durchgeführt werden. Leider konnte kein reines Pulver dieser Verbindung erhalten werden.

Einwaage:	0,3 g Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	0,3 g PbO <sub>2</sub>
	2 g NaOH / 5 g H <sub>2</sub> O
Temperaturprogramm:	RT —1h→ 150 °C —50 h→ 150 °C —50 h→ RT

### 15.2 Strukturbestimmung

Ein geeigneter Einkristall wurde unter dem Polarisationsmikroskop der Mutterlauge entnommen, in Paraffinöl überführt und in ein inertisiertes, mit Paraffinöl verschlossenes Markröhrchen eingebracht. Auf dem IPDS wurde ein Intensitätsdatensatz gemessen. Ein Strukturmodell wurde mit dem Programm SHELXS-96 [15] mit Direkten Methoden berechnet, die Verfeinerung erfolgte mit Least-Squares-Verfahren im Programm SHELXL-96 [16]. Die Lagen der leichten Atome konnten aus Differenzfouriersynthesen ermittelt werden, die anisotropen Auslenkungsparameter wurden bestimmt. Eine numerische Absorptionskorrektur wurde nach dem Vermessen der Kristallgestalt mit dem Programm FACEIT durchgeführt.

Die Lagen der Wasserstoffatome konnten mit zwei Ausnahmen in der Differenzfourier-Karte gefunden werden, die Lagen wurden festgehalten. Ihre Auslenkungsparameter wurden isotrop berechnet. Aufgrund der Koordination zu den Schweratomen und der möglichen Ausbildung von Wasserstoffbrücken konnten die Sauerstoffatome Wasser- bzw. Hydroxidmolekülen zugeordnet werden. Die gefundenen Wasserstoffatome unterstützen diese Zuordnung, bei zwei Wassermolekülen konnte allerdings nur ein Wasserstoffatom gefunden werden. Im ersten Fall, O7, ist ein Wasserstoffatom H7a in einer Wasserstoffbrückenbindung festgehalten, es liegt jedoch kein Sauerstoffatom in passendem Abstand zur Ausbildung einer solchen Wechselwirkung mit H7b. Dieses Wasserstoffatom ist wahrscheinlich fehlgeordnet, das Wassermolekül kann um die Achse H7a – O7 gedreht in der Struktur liegen. Im zweiten Fall liegt das Wassermolekül O4 so, daß das Wasserstoffatom H4b sehr dicht zu der Schicht der Kationen Barium und

Blei liegen muß, die Bestimmung einer Wasserstofflage neben diesen Schweratomen ist nicht möglich. Angaben zur Strukturlösung sind in den Tabellen 15.1-4 zusammengestellt.

**Tabelle 15.1:** Kristallographische Daten von  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten [pm; grad]	a = 626,5(2) b = 866,1(2) c = 885,9(2) $\alpha = 115,71(3)^\circ$ $\beta = 91,01(3)^\circ$ $\gamma = 109,69(3)^\circ$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	400,1(2)
Zahl der Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	3,162
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)
Meßgerät	IPDS (STOE)
verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$ )
Meßtemperatur [K]	293(2)
Meßbereich	$5,20^\circ < 2\theta < 54,98^\circ$
Indexbereich	$-8 < h < 8, -10 < k < 10, -11 < l < 11$
F(000)	346
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorenzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch (nach Ausmessen des Kristalls)
Extinktionskoeffizient	0,0106
$\mu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	147,5
Zahl der gemessenen Reflexe	3479
davon symmetrieunabhängig	1708
beobachtete Reflexe ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	1182
Parameter	99
$R_{\text{int}}$	0,040
Strukturbestimmung	SHELXS-96 und SHELXL-96 [15,16]
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [59]
Goodness of Fit	0,913
R1; wR2 ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	0,026; 0,050
R1; wR2 (alle Daten)	0,048; 0,053

**Tabelle 15.2:** Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter in  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}} [10^{-1} \text{ pm}^2]$
Ba	2i	0,84786(7)	0,69389(6)	0,96196(5)	12,6(2)
Pb	1d	1/2	0	0	10,4(2)
O1	2i	0,2190(9)	0,0480(8)	0,1271(6)	13(1)
O2	2i	0,2511(9)	0,7244(8)	0,8269(6)	16(1)
O3	2i	0,407(1)	0,1128(9)	0,8485(6)	16(1)
O4	2i	0,637(1)	0,5509(9)	0,1829(7)	24(2)
O5	2i	0,823(1)	0,3243(9)	0,8205(7)	21(2)
O6	2i	0,331(2)	0,135(1)	0,4903(8)	33(2)
O7	2i	0,747(2)	0,533(1)	0,5906(9)	42(2)
O8	2i	0,192(1)	0,804(1)	0,5223(8)	35(2)
H1	2i	0,2888	0,0639	0,2219	24(25)*
H2	2i	0,2379	0,7486	0,7429	37(30)*
H3	2i	0,3407	0,0244	0,7408	60(39)*
H4a	2i	0,6303	0,6433	0,2802	43(32)*
H5a	2i	0,8070	0,2577	0,6816	24(24)*
H5b	2i	0,7076	0,2990	0,8556	64(43)*
H6a	2i	0,4896	0,1671	0,4881	36(29)*
H6b	2i	0,2398	0,0400	0,4812	64(47)*
H7a	2i	0,7523	0,3983	0,5152	64(40)*
H8	2i	0,0354	0,7839	0,5506	47(32)*

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} \mathbf{a}_i^* \mathbf{a}_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j \quad [60]$$

\* isotroper Auslenkungsparameter

**Tabelle 15.3:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ba	11,9(3)	11,2(4)	16,1(3)	6,6(3)	3,7(3)	5,7(3)
Pb	10,7(3)	8,7(4)	12,9(3)	5,5(2)	2,6(2)	4,5(2)
O1	10(3)	20(3)	14(3)	10(2)	3(2)	8(2)
O2	20(3)	7(3)	15(3)	2(2)	0(2)	2(2)
O3	25(3)	20(3)	13(3)	11(2)	4(2)	13(2)
O4	24(3)	24(4)	20(3)	7(3)	3(3)	9(3)
O5	25(3)	19(4)	19(3)	9(3)	4(3)	10(3)
O6	43(4)	28(4)	25(4)	12(3)	2(3)	14(3)
O7	50(5)	49(5)	30(4)	20(4)	11(3)	19(4)
O8	34(4)	31(5)	26(3)	5(3)	6(3)	8(3)

**Tabelle 15.4:** Wichtige Abstände und Winkel in  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 

Atomabstände [pm]		Winkel		
Ba - O3	276,2(6)	O - Ba - O	63,6(2)° - 144,9(2)°	
Ba - O2	279,5(6)			
Ba - O1	281,9(6)			
Ba - O5	283,3(6)			
Ba - O1	285,2(6)			
Ba - O4	286,6(6)			
Ba - O5	288,5(6)			
Ba - O4	291,8(6)			
Ba - O7	291,9(7)			
Pb - O3 (2x)	214,3(6)	O1 - Pb - O3	86,1(2)°	
Pb - O1 (2x)	216,7(5)	O1 - Pb - O2	86,9(2)°	
Pb - O2 (2x)	217,0(6)	O2 - Pb - O3	88,6(3)°	
		O2 - Pb - O3	91,4(3)°	
		O1 - Pb - O2	93,1(2)°	
		O1 - Pb - O3	93,9(2)°	
Wasserstoffbrückenbindungssystem				
	O-H	H··O	O··O	O-H··O
O1 - H1··O6	87	217	298,1(8)	154°
O2 - H2··O8	87	224	310,9(8)	178°
O3 - H3··O8	90	195	283,6(8)	171°
O4 - H4a··O6	90	204	293(1)	171°
O5 - H5a··O8	109	165	273,0(8)	170°
O5 - H5b··O3	79	200	272,3(8)	151°
O6 - H6a··O8	94	194	287(1)	171°
O6 - H6b··O8	79	215	284(1)	145°
O7 - H7a··O8	108	180	282(1)	156°
O8 - H8	99	-	-	-
H5a - O5 - H5b	116°			
H6a - O6 - O6b	129°			



### 15.3 Strukturbeschreibung

$Ba_2[Pb(OH)_6](OH)_2 \cdot 8H_2O$  kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1 (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Barium ist in einem stark verzerrten dreifach überkappten trigonalen Prisma von Sauerstoff umgeben (Abb. 15.1). Vier der neun Sauerstoffliganden, O1 bis O3, werden Hydroxid zugeordnet, sie zeigen Abstände zu Barium von 276,2(6) bis 285,2(6) pm. Die Wassermoleküle (O4 bis O7) bilden leicht größere Abstände zwischen 283,3(7) und 291,9(7) pm aus.

Die Bleiatome sind oktaedrisch von Hydroxidgruppen koordiniert (Abb. 15.1), dabei treten Abstände im engen Bereich von 214,3(6) bis 217,0(6) pm auf. Das Koordinationspolyeder ist fast unverzerrt, wie an den Innenwinkeln zwischen  $86,9(2)^\circ$  und  $93,9(2)^\circ$  zu sehen ist. Die Oktaeder sind voneinander isoliert; sie sind über Kanten mit den Koordinationspolyedern des Bariums verknüpft. Diese sind auch untereinander

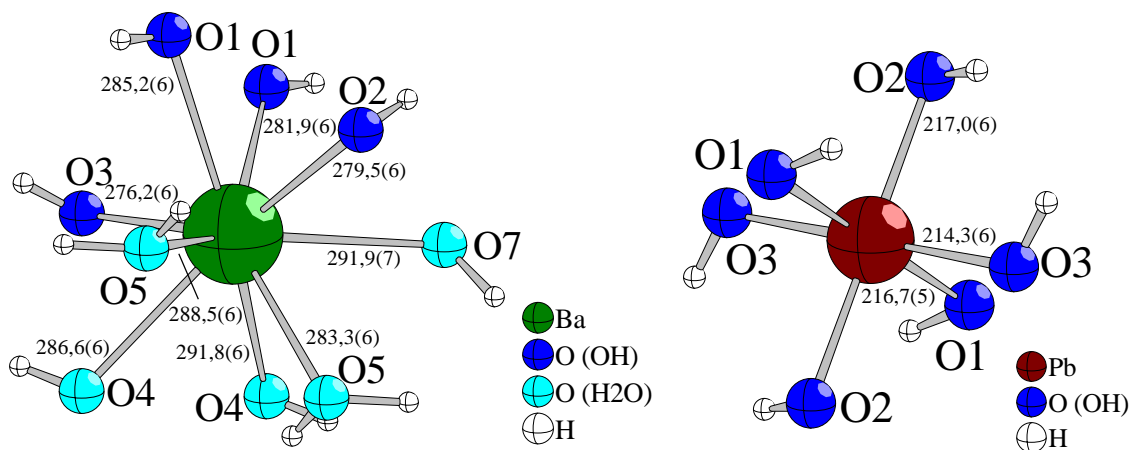


Abb. 15.1: Koordination von Barium und Blei in  $Ba_2[Pb(OH)_6](OH)_2 \cdot 8H_2O$ ; Abstände in pm

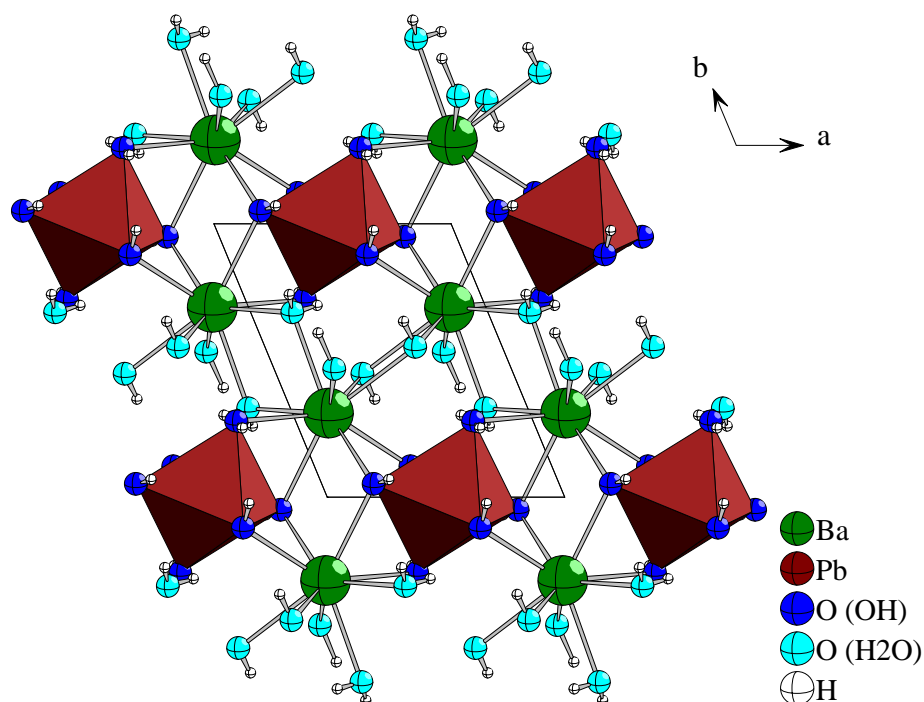
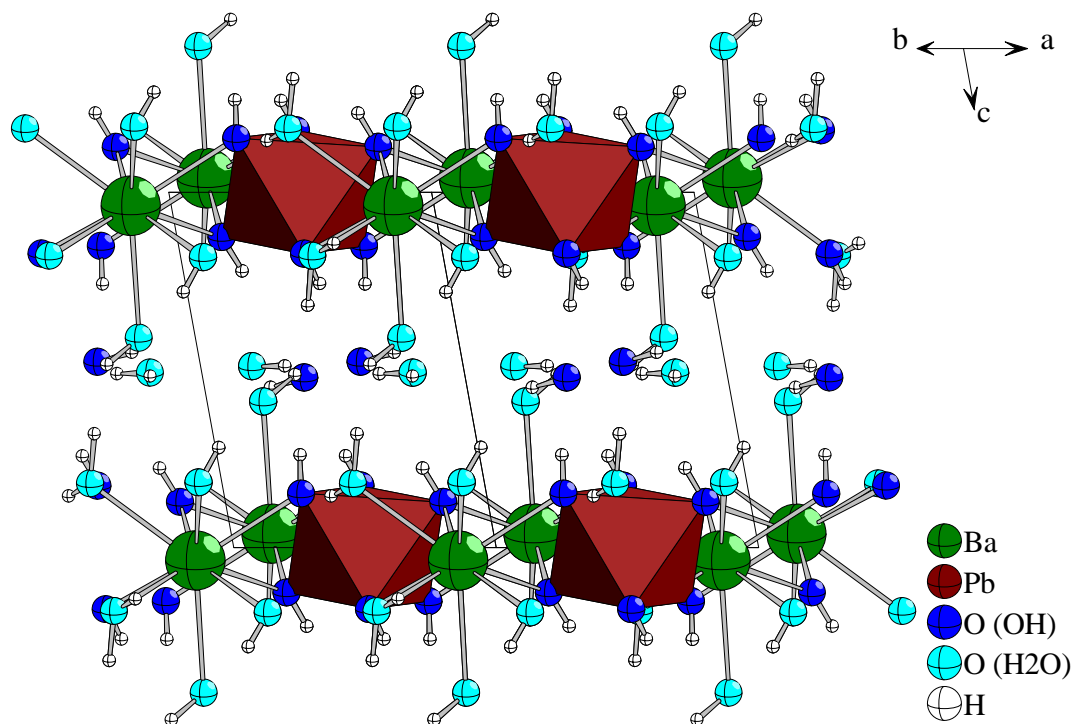


Abb. 15.2: Verknüpfung der Koordinationspolyeder von Barium und Blei zu Schichten in (001)

über Kanten verbrückt, es bilden sich Schichten parallel (001) aus (Abb. 15.2).

In Richtung [001] wechseln sich diese Schichten der Kationen mit weiteren Schichten ab, in denen Kristallwassermoleküle (O6 und O7) und eine Hydroxidgruppe O8 liegen (Abb. 15.3). O7 ist an Barium koordiniert, O6 und O8 dagegen bilden keine Bindungen zu den Kationen aus. Der Winkel H-O-H liegt in den beiden Wassermolekülen O5 und O6 mit  $116^\circ$  bzw.  $129^\circ$  über dem erwarteten Winkel, der in Wasser durch den Platzbedarf der freien Elektronenpaare an Sauerstoff kleiner sein sollte als der ideale Tetraederwinkel von  $109^\circ$ . Der Winkel kann durch die Bildung von Wasserstoffbrücken aufgeweitet sein, außerdem sind die Wasserstoffpositionen nicht frei verfeinert, was den Winkel ebenfalls beeinflussen kann.



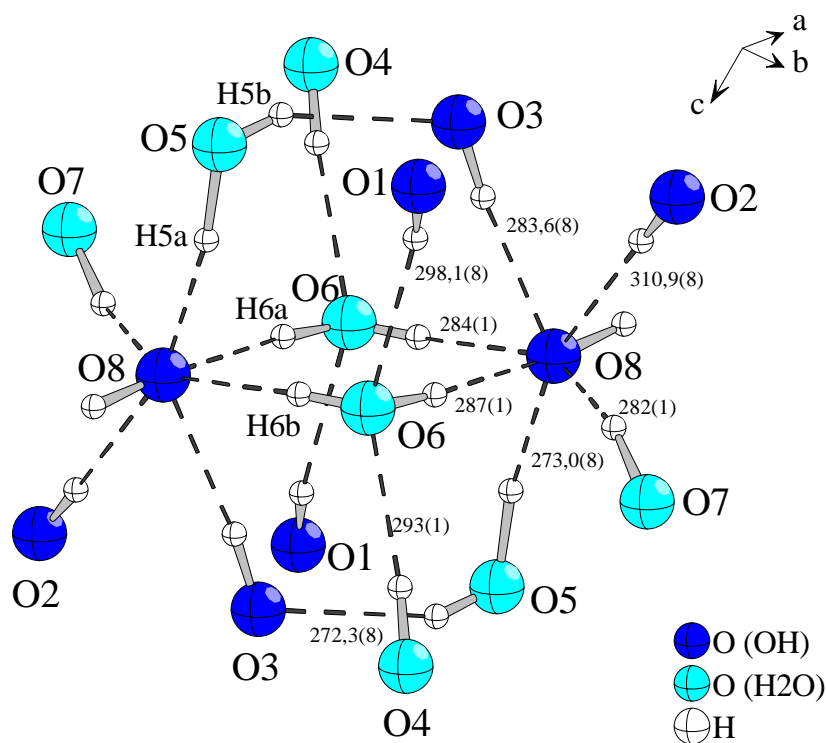
**Abb. 15.3:** Projektion der Struktur von  $Ba_2[Pb(OH)_6](OH)_2 \cdot 8H_2O$  auf (110); entlang [001] wechseln sich Schichten der Schweratome mit Schichten aus Wasser- und Hydroxidgruppen ab

Zwischen den Hydroxid- und Wassermolekülen bildet sich ein kompliziertes System von Wasserstoffbrückenbindungen aus (Abb. 15.4). Als Donoren fungieren dabei zum einen die an Blei(IV) koordinierten Hydroxidgruppen und zum anderen die Wassermoleküle; das freie Hydroxidion ist erwartungsgemäß kein Donor, sondern tritt nur als Akzeptor auf. Die Wassermoleküle O4 und O5 sind an Barium koordiniert und können darum nicht als Akzeptoren dienen, das Sauerstoffatom O6 dagegen kann sowohl als zweifacher Akzeptor als auch als zweifacher Donor wirken.

Es bilden sich zwei zueinander senkrechte Ringe aus möglichen Wasserstoffbrückenbindungen aus. Der erste liegt in der Zwischenschicht aus Wasser und Hydroxid; er ist aufgebaut aus acht Gliedern, und zwar dem Wassermolekül O6 und dem Sauerstoffatom O8 der freien Hydroxidgruppe. Der zweite umfaßt ebenfalls das Atom O8, die Hydroxidgruppe O3 und das Wassermolekül O5 und ist damit zwölfgliedrig.

Ein Problem ergibt sich bei der Interpretation der Bindungsverhältnisse an O8. Außer den beschriebenen möglichen vier Wechselwirkungen zwischen O8 und O6 (2x), O5 und O3 erfüllen auch O2 und O7 die üblichen Kriterien für eine Wasserstoffbrücke. Damit wäre O8 der Akzeptor von sechs Wasserstoffbrückenbindungen; bei einer Interpretation der Wasserstoffbrückenbindung als Wechselwirkung zwischen einem Wasserstoffatom und einem freien Elektronenpaar des Akzeptors ist das unmöglich, da nur drei freie Elektronenpaare zur Verfügung stehen. Drei der möglichen Wasserstoffbrückenbindungen (zu H3, H5a und H6a) sind annähernd linear mit O-O-Abständen zwischen 273,0(8) und 287(1) pm und Winkeln O-H-O von  $171^\circ$ , die drei anderen (zu H6b und H7a) zeigen mit  $145^\circ$  und  $156^\circ$  ungünstige Winkel bzw. einen recht langen Abstand von 310,9(8) pm (H2). Aber auch diese „ungünstigen“ Wasserstoffbrücken liegen im Bereich der in der Literatur diskutierten mäßig starken bis schwachen Wasserstoffbrücken, eine Wechselwirkung kann darum nicht vollständig ausgeschlossen werden. Nach *Steiner* [143] ist ein wesentlicher Anteil einer Wasserstoffbrücke die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem (negativ geladenen) Akzeptor und dem (positiv geladenen) Wasserstoffatom. Eine solche elektrostatische Anziehung ist nicht gerichtet und nicht auf eine bestimmte Anzahl begrenzt, diese Anziehung kann bei O8 also zumindest postuliert werden.

Ein weiteres Anzeichen für die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in dieser Verbindung ist die Größe und Qualität der Einkristalle. Trotz der vergleichsweise niedrigen Dichte und der vielen Kristallwassermoleküle, besonders trotz der nur aus Wasser und Hydroxid bestehenden Schicht, wachsen die Kristalle sehr gut, und – im Vergleich zu den in dieser Arbeit besprochenen Strukturen, die sich von Brucit ableiten lassen, wie  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  und  $\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$  – sind die Plättchen sehr dick. Es gibt keine Anzeichen für Stapelfehlernordnungen der Schichten.



**Abb. 15.4:** System der möglichen Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; O-O-Abstände in pm

Eine offensichtlich isotype Struktur ist von *Grimvall* mit der Summenformel  $\text{Ba}_2\text{SnO}_2(\text{OH})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  angegeben worden [137]. Die Synthese erfolgte nach *Scholder* [13], die Röntgenstrukturanalyse ergab die folgenden Werte: P-1,  $a = 877,1(3)$  pm;  $b = 881,6(4)$  pm;  $c = 617,5(2)$  pm;  $\alpha = 91,33(3)^\circ$ ;  $\beta = 67,70(3)^\circ$ ;  $\gamma = 116,16(3)^\circ$ ;  $V = 309,5(3) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>. Die Einteilung in Oxid-, Hydroxid- und Wassermoleküle erfolgte nach der Bindung an Schweratome; alle nicht an Zinn koordinierten Sauerstoffatome wurden als Wassermoleküle interpretiert, dadurch ergibt sich die genannte Summenformel. Sie entspricht bei anderer Einteilung der Zusammensetzung  $\text{Ba}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6](\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Für die von *Grimvall* angenommene Deprotonierung zu Oxidliganden gibt es keine Anzeichen; die Liganden von Zinn bzw. Blei sind bezüglich Abständen und Umgebungen gleich. Bei den komplexen Anionen mit Oxid- und Hydroxidliganden wie z.B. in  $\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$  (s. Kapitel 6) zeigt sich eine Verkürzung des Abstands der Oxidionen zum Zentralteilchen um ca. 10 pm. Diese Verkürzung tritt hier nicht auf, auch sind die Oktaeder nicht direkt verknüpft, wodurch diese Verkürzung teilweise wieder aufgehoben würde wie in  $\text{K}_2[\text{SbO}(\text{OH})_4]_2$  (s. Kapitel 8).

## 16 Übersicht über Hydroxothallate(III)

In der Literatur finden sich nur wenige Angaben zu Hydroxothallaten. Untersuchungen über die Löslichkeit von  $Tl_2O_3 \cdot xH_2O$  in hoch konzentrierten Alkalilaugen wurden von *Ivanov-Emin* et al. [144] durchgeführt; daraus ergab sich für Thallium(III) ein schwach amphoterer Charakter. Trotzdem werden bei der Umsetzung von Thallium(III)-salzen in alkalischer Lösung Thallium(III)-oxid-hydrate oder ternäre Hydroxide erhalten. Die einzige strukturell charakterisierte Verbindung ist  $Ba_2[Tl(OH)_6](OH)$  [142], zur Struktur von Natrium-hexahydroxothallat ist nur aus IR-spektroskopischen Untersuchungen das Vorliegen eines reinen Hydroxids (und nicht etwa eines Oxidhydrates mit gleicher Summenformel) bekannt [145].

Wie auch bei den anderen schweren Hauptgruppenmetallen ist das reine Hydroxid  $Tl(OH)_3$  nicht bekannt.

Thallium(I)-hydroxid ist leicht in Wasser und in überschüssiger Alkalilauge löslich. Da das Thallium(I)-Ion sehr groß und weich ist, wurde versucht, es als Kation zur Kristallisation verschiedener Hydroxometallate einzusetzen; strukturell könnte es ähnlich wie Rubidium eingebaut werden. Einkristalle von Cäsiumverbindungen sind aufgrund ihrer meist sehr hohen Löslichkeit schwierig zu erhalten. Die Umsetzung verschiedener Schwermetallsalze mit Thallium(I)-sulfat führte jedoch nicht zur Bildung solcher Thallium-hydroxometallate; in konzentrierten Laugen trat Oxidation zu Thallium(III) auf. Dies erwies sich als eine gute Darstellungsmethode für die sonst nur schwer einkristallin zu erhaltende Verbindung  $Na_3[Tl(OH)_6]$ . Bei weiteren Reaktionsansätzen konnte ein Blei-thallium(I)-thallium(III)-oxid erhalten werden, welches strukturelle Ähnlichkeit zum gemischtvalenten Thallium(I)/(III)-oxid  $Tl_4O_3$  aufweist.

## 17 Natrium-hexahydroxothallat, $Na_3[Tl(OH)_6]$

### 17.1 Synthese

Kristalle von  $Na_3[Tl(OH)_6]$  entstehen bei der Umsetzung von Thallium(III)-nitrat in konzentrierter siedender Natronlauge [145]; diese Kristalle sind jedoch nicht einkristallin und für Röntgen-Einkristalluntersuchungen nicht geeignet. Auch bei hydrothermalen Umsetzungen von Thallium(III)-verbindungen in Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz konnten keine ausreichend großen Einkristalle dargestellt werden.

Bessere Kristalle konnten bei der Umsetzung von Thallium(I)-sulfat mit Schwermetallsalzen wie z.B. Bismutnitrat in 50%iger Natronlauge unter hydrothermalen Bedingungen bei 150 °C und langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur in 60 Stunden erhalten werden. Die langsame Oxidation von Thallium(I) in konzentrierter Alkalilauge führt zu besserem Kristallwachstum. Obwohl immer noch Fehlorderungen auftraten, ließ sich die Struktur anhand dieser Kristalle aufklären. Ohne den Zusatz von Schwermetallsalzen wurde keine Bildung von  $Na_3[Tl(OH)_6]$  beobachtet.

$Na_3[Tl(OH)_6]$  kristallisiert in farblosen länglichen Plättchen, die sehr hydrolyseempfindlich sind und sich in Wasser oder an der Luft sofort rot färben. Läßt man die Reaktionsansätze einige Tage unter Paraffin an Licht stehen, bildet sich schwarzes Thallium(III)-oxid; diese Zersetzung erfolgt im Dunkeln langsamer im Verlauf einiger Wochen.

Einwaage:	0,2 g $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ (0,2 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ) 5 g NaOH / 5 g $\text{H}_2\text{O}$
Temperaturprogramm:	RT —1h→ 150 °C —20 h→ 150 °C —60 h→ RT

## 17.2 Strukturbestimmung

Ein geeigneter Einkristall wurde unter dem Polarisationsmikroskop der Mutterlauge entnommen, in Paraffinöl überführt und in ein inertisiertes, mit Paraffinöl verschlossenes Markröhrchen eingebracht. Auf dem IPDS wurde ein Intensitätsdatensatz gemessen. Ein Strukturmodell wurde mit dem Programm SHELXS-96 [15] mit Direkten Methoden berechnet, die Verfeinerung erfolgte mit Least-Squares-Verfahren im Programm SHELXL-96 [16]. Die Lagen der leichten Atome konnten aus Differenzfouriersynthesen ermittelt werden. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch nach Kristallgestaltoptimierung mit Hilfe der Programme X-RED und X-SHAPE [17,18].

Für alle Atome konnten die anisotropen Auslenkungsparameter bestimmt werden, die Lagen der Wasserstoffatome konnten nicht gefunden werden.

Das Gitter von  $\text{Na}_3[\text{Tl}(\text{OH})_6]$  zeigt Pseudosymmetrie, so daß zunächst eine orthorhombische C-zentrierte Zelle gefunden wird. Mit dieser Symmetrie kann die Struktur nicht beschrieben werden, Natrium und Thallium liegen in der Raumgruppe  $C222_1$  auf Mischpunktlagen oder auf unterbesetzten Lagen. In der primitiven monoklinen Zelle sind durch die systematischen Auslöschungen die Raumgruppen  $P2_1$  und  $P2_1/m$  möglich. Die Verfeinerung der Struktur erfolgte in der azentrischen Raumgruppe  $P2_1$ , trotz des hohen Flack x-Parameters von 0,37(4). Dieser wird wahrscheinlich durch die Fehlordnungen in der Struktur hervorgerufen, eine Verfeinerung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe war nicht möglich.

Auf der Lage Na5, die in einem ausgeordneten Einkristall von Natrium besetzt sein müßte, wurde in Differenzfouriersynthesen eine wesentlich höhere Elektronendichte gefunden. Auf dieser Lage konnte eine gemischte Besetzung von Natrium und Thallium mit 0,6 Na / 0,2 Tl verfeinert werden. Auf der ebenfalls von Natrium besetzten Lage Na6 wurde zu wenig Elektronendichte gefunden, hier wurde eine Unterbesetzung durch Natrium angenommen. Die genaue Zusammensetzung des Einkristalls berechnet sich so zu  $\text{Na}_{2,7}\text{Tl}_{1,1}(\text{OH})_6$ . Diese Fehlordnung konnte nicht durch ein Zwillingsgesetz beschrieben werden. Die fast gleichen Ionenradien von Natrium und Thallium(III) führen sehr leicht zu Fehlordnungen, dies kann auch ein Grund für das meist schlechte Kristallwachstum von  $\text{Na}_3[\text{Tl}(\text{OH})_6]$  sein. Trotzdem konnte bei diesem Einkristall außer den beschriebenen keine weitere Fehlordnung beobachtet werden; in den leeren Oktaederlücken der Struktur wurde keine Elektronendichte gefunden.

Angaben zur Strukturlösung sind in den Tabellen 17.1-4 zusammengestellt.

**Tabelle 17.1:** Kristallographische Daten von  $\text{Na}_3[\text{Tl}(\text{OH})_6]$  und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten [pm; grad]	a = 700,2(1) b = 951,5(2) c = 1026,6(2) $\beta = 109,99(1)^\circ$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	642,8(2)
Zahl der Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	3,878
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$ (Nr. 4)
Meßgerät	IPDS II (STOE)
verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$ )
Meßtemperatur [K]	293(2)
Meßbereich	$6,02^\circ < 2\theta < 59,98^\circ$
Indexbereich	$-11 < h < 9, -15 < k < 15, -16 < l < 16$
F(000)	672
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorenzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch (nach Kristallgestaltoptimierung) [17,18]
$\mu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	243,1
Zahl der gemessenen Reflexe	10849
davon symmetrieunabhängig	3750
beobachtete Reflexe ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	2888
Parameter	176
$R_{\text{int}}$	0,045
Strukturbestimmung	SHELXS-96 und SHELXL-96 [15,16]
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [59]
Goodness of Fit	0,949
R1; wR2 ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	0,029; 0,061
R1; wR2 (alle Daten)	0,046; 0,065
Flack x-Parameter	0,37(4)

**Tabelle 17.2:** Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter in  $\text{Na}_3[\text{Tl}(\text{OH})_6]$ 

	Wyckoff- Lage	Besetzungs- faktor	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$ [ $10^{-1}$ pm <sup>2</sup> ]
Na1	2a		0,0794(7)	0,255(1)	0,6561(4)	14(1)
Na2	2a		0,4159(8)	0,754(1)	0,3315(5)	14(1)
Na3	2a		0,9224(9)	0,4922(9)	0,8396(6)	19(2)
Na4	2a		0,4161(9)	0,4912(9)	0,8371(6)	21(2)
Na5 / Tl5	2a	0,6 0,2	0,2396(3)	0,5046(5)	0,4803(2)	15,2(6)
Na6	2a	0,8	0,734(1)	0,248(2)	0,0066(7)	12(2)*
Tl1	2a		0,25649(8)	0,24935(8)	0,01472(6)	8,4(1)
Tl2	2a		0,74158(9)	0,50107(1)	0,49307(8)	16,7(2)
O1	2a		0,408(2)	0,248(2)	0,8449(9)	13(2)
O2	2a		0,937(2)	0,248(2)	0,847(1)	16(2)
O3	2a		0,250(2)	0,015(2)	0,999(1)	18(3)
O4	2a		0,571(2)	0,242(2)	0,176(1)	20(2)
O5	2a		0,747(2)	0,743(3)	0,5017(9)	21(3)
O6	2a		0,253(2)	0,481(2)	0,004(1)	16(3)
O7	2a		0,747(2)	0,266(2)	0,4979(9)	14(3)
O8	2a		0,106(2)	0,252(3)	0,177(1)	19(2)
O9	2a		0,588(2)	0,500(2)	0,656(1)	16(3)
O10	2a		0,067(2)	0,498(2)	0,656(1)	16(3)
O11	2a		0,423(2)	0,508(2)	0,326(1)	19(3)
O12	2a		0,898(2)	0,497(3)	0,328(2)	29(3)

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [U_{22} + 1/\sin^2 \beta (U_{11} + U_{33} + 2 U_{12} \cos \beta)] \quad [60] \quad * \text{ isotroper Auslenkungsparameter}$$



**Tabelle 17.3:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $\text{Na}_3[\text{Ti}(\text{OH})_6]$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Na1	11(3)	18(3)	13(2)	3(3)	4(2)	2(3)
Na2	13(3)	13(3)	16(2)	2(3)	5(2)	2(3)
Na3	20(3)	14(3)	24(3)	-2(2)	7(3)	1(3)
Na4	19(3)	20(4)	24(3)	-3(3)	9(3)	-4(3)
Na5 / Ti5	14,1(8)	22,5(9)	7,3(8)	10,4(9)	1,5(5)	3,8(9)
Ti1	9,3(3)	8,1(3)	7,8(2)	1,7(4)	2,7(2)	0,1(3)
Ti2	14,2(4)	16,4(4)	20,0(3)	1,3(5)	6,6(3)	0,8(4)
O1	14(5)	14(5)	12(4)	0(5)	4(3)	-3(5)
O2	15(5)	19(5)	14(4)	2(5)	3(3)	-6(6)
O3	22(6)	18(7)	17(5)	-1(4)	9(5)	2(5)
O4	12(5)	19(6)	23(4)	1(5)	-1(4)	-2(6)
O5	13(5)	28(7)	20(5)	5(5)	4(4)	-1(6)
O6	18(7)	13(6)	15(5)	-5(4)	2(5)	-4(5)
O7	15(6)	7(6)	18(5)	4(3)	3(5)	2(4)
O8	24(5)	20(6)	17(4)	-2(5)	12(4)	-5(7)
O9	17(6)	16(6)	19(5)	3(5)	11(4)	-5(5)
O10	15(5)	7(5)	24(5)	-9(4)	3(4)	-2(5)
O11	25(6)	18(7)	16(4)	1(5)	11(4)	-1(6)
O12	34(7)	27(8)	21(5)	3(6)	5(5)	-2(8)

**Tabelle 17.4:** Wichtige Abstände und Winkel in  $\text{Na}_3[\text{Tl}(\text{OH})_6]$ ; Abstände in pm

Na1 - O10	232(2)	Na2 - O11	234(2)
Na1 - O5	233,7(9)	Na2 - O9	235(2)
Na1 - O7	234(1)	Na2 - O5	238(1)
Na1 - O1	245(1)	Na2 - O7	239,8(9)
Na1 - O12	246(3)	Na2 - O1	251,9(9)
Na1 - O2	249(1)	Na2 - O2	253(1)
O - Na1 - O	84,0(4)° - 98,6(4)°	O - Na2 - O	84,2(5)° - 94,7(5)°
Na3 - O2	233(2)	Na4 - O1	232(2)
Na3 - O6	236(1)	Na4 - O6	237(2)
Na3 - O3	237(1)	Na4 - O3	238(1)
Na3 - O10	242(2)	Na4 - O4	240(2)
Na3 - O9	246(2)	Na4 - O10	252(2)
Na3 - O8	248(3)	Na4 - O9	254(1)
O - Na3 - O	83,3(6)° - 97,4(6)°	O - Na4 - O	83,4(6)° - 96,9(6)°
Na5 / Tl5 - O11	235(1)	Na6 - O1	232(1)
Na5 / Tl5 - O12	237(2)	Na6 - O4	239(1)
Na5 / Tl5 - O9	249(1)	Na6 - O2	251(1)
Na5 / Tl5 - O7	249(2)	Na6 - O3	254(2)
Na5 / Tl5 - O10	249(1)	Na6 - O6	255(2)
Na5 / Tl5 - O5	250(2)	Na6 - O8	259(2)
O - Na5 / Tl5 - O	81,2(4)° - 95,1(7)°	O - Na6 - O	77,2(4)° - 99,9(4)°
Tl1 - O6	221(2)	Tl2 - O7	224(2)
Tl1 - O3	223(2)	Tl2 - O9	228(1)
Tl1 - O8	225,6(9)	Tl2 - O5	230(2)
Tl1 - O4	226(1)	Tl2 - O11	230(2)
Tl1 - O2	231(1)	Tl2 - O12	231(2)
Tl1 - O1	232,8(9)	Tl2 - O10	232(1)
O - Tl1 - O	88,2(6)° - 93,6(6)°	O - Tl2 - O	86,3(5)° - 93,7(5)°

### 17.3 Strukturbeschreibung

$\text{Na}_3[\text{Tl}(\text{OH})_6]$  kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

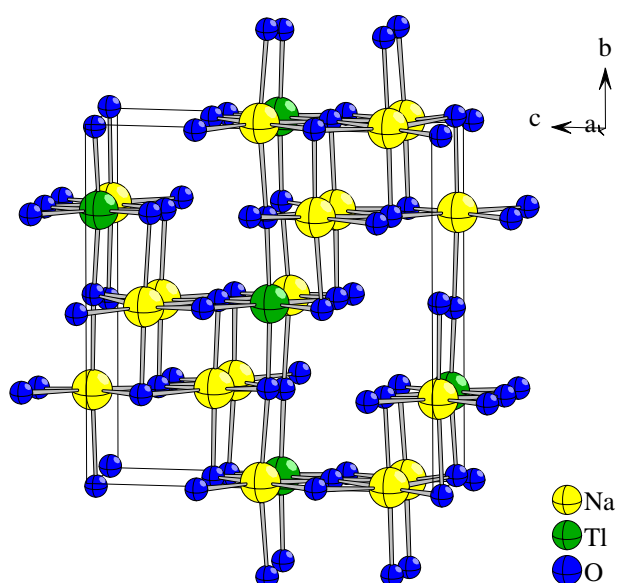
Sowohl Natrium als auch Thallium(III) sind oktaedrisch von sechs Hydroxidgruppen umgeben (Abb. 17.1). Die Abstände von Natrium zu Sauerstoff liegen im Bereich von 232(2) bis 259(2) pm, die Oktaeder sind geringfügig verzerrt mit Winkeln zwischen  $83,3(6)^\circ$  und  $98,6(4)^\circ$ . Die Koordinationspolyeder der fehlgeordneten Atome sind stärker verzerrt und zeigen Winkel zwischen  $77,2(4)^\circ$  und  $99,9(4)^\circ$ .

Die Abstände zwischen Thallium und Sauerstoff sind mit 221(2) bis 232,8(9) pm etwas kleiner, die Umgebung der Thalliumatome ist weniger verzerrt. Die Winkel liegen zwischen  $86,3(5)^\circ$  bis  $93,7(5)^\circ$ .

Die Sauerstoffatome bilden in  $\text{Na}_3[\text{Tl}(\text{OH})_6]$  eine leicht verzerrte kubisch-dichteste Kugelpackung mit der Stapelrichtung  $[011]$ , in der jede Schicht der Oktaederlücken zu  $1/6$  mit Thallium und zu  $1/2$  mit Natrium besetzt ist;  $1/3$  der Oktaederlücken bleibt frei (Abb. 17.2). Die Oktaeder sind über Kanten miteinander verknüpft. Die Struktur läßt sich als Defektvariante des NaCl-Typs ableiten.

Die Oktaeder bilden Bänder entlang  $[100]$  aus; in dieser Richtung sind die Lücken entweder von Natrium oder abwechselnd von Natrium und Thallium besetzt (Abb. 17.3). Je sechs Oktaederketten sind zu einem Block zusammengefaßt. Die erste und dritte Kette in Richtung  $[100]$  ist abwechselnd mit Na3 und Na4 besetzt, die vierte und sechste Kette wird von Na1 und Na2 gebildet. Die zweite und fünfte Kette enthält abwechselnd Natrium und Thallium (Na6 und Tl1 bzw. Na5 und Tl2). Diese Blöcke sind in der Ebene  $(100)$  zu einem Fischgrätenmuster so angeordnet, daß die mittleren Ketten, in denen nur Natrium liegt, für im Winkel von ca.  $70^\circ$  angeordnete Blöcke die äußeren Ketten bilden (Abb. 17.2).

Die nicht besetzten Oktaederlücken bilden ebenfalls Ketten entlang  $[100]$ , die beiden Lücken liegen nebeneinander. Diese Ketten liegen zwischen den Blöcken der besetzten Oktaeder.



**Abb. 17.1:** Perspektivische Ansicht der Elementarzelle von  $\text{Na}_3[\text{Tl}(\text{OH})_6]$ ; Natrium und Thallium sind oktaedrisch von Hydroxidgruppen umgeben

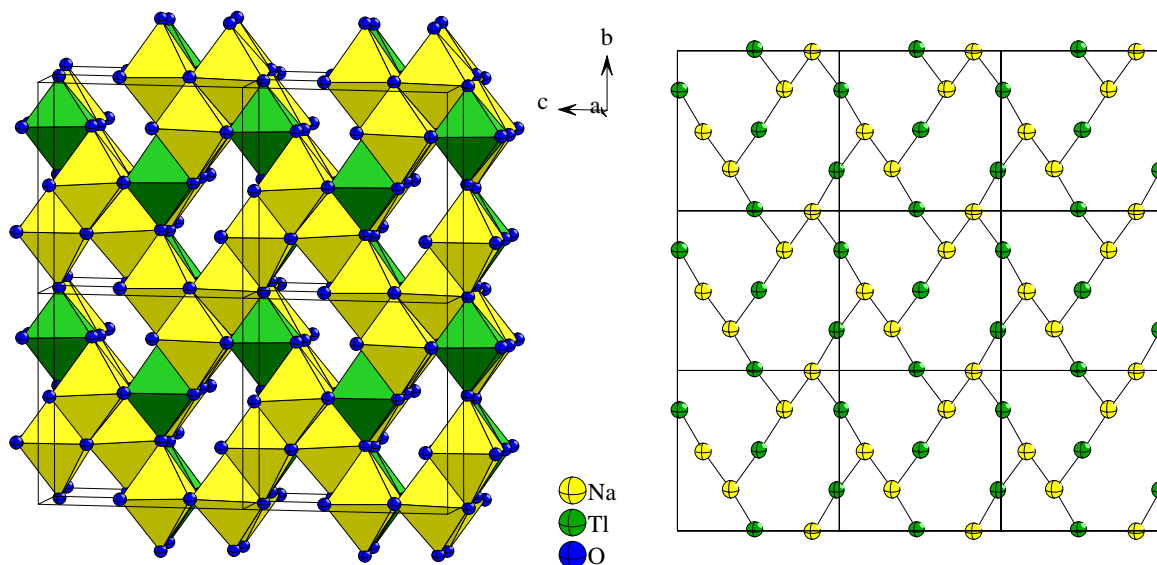


Abb. 17.2: Perspektivische Ansicht der Struktur von  $\text{Na}_3[\text{Tl}(\text{OH})_6]$  entlang  $[100]$  (links) und das Schema der Anordnung der Schweratome in  $(100)$  (rechts, alle Ketten, die Thallium enthalten, sind durch ein Thalliumatom repräsentiert)

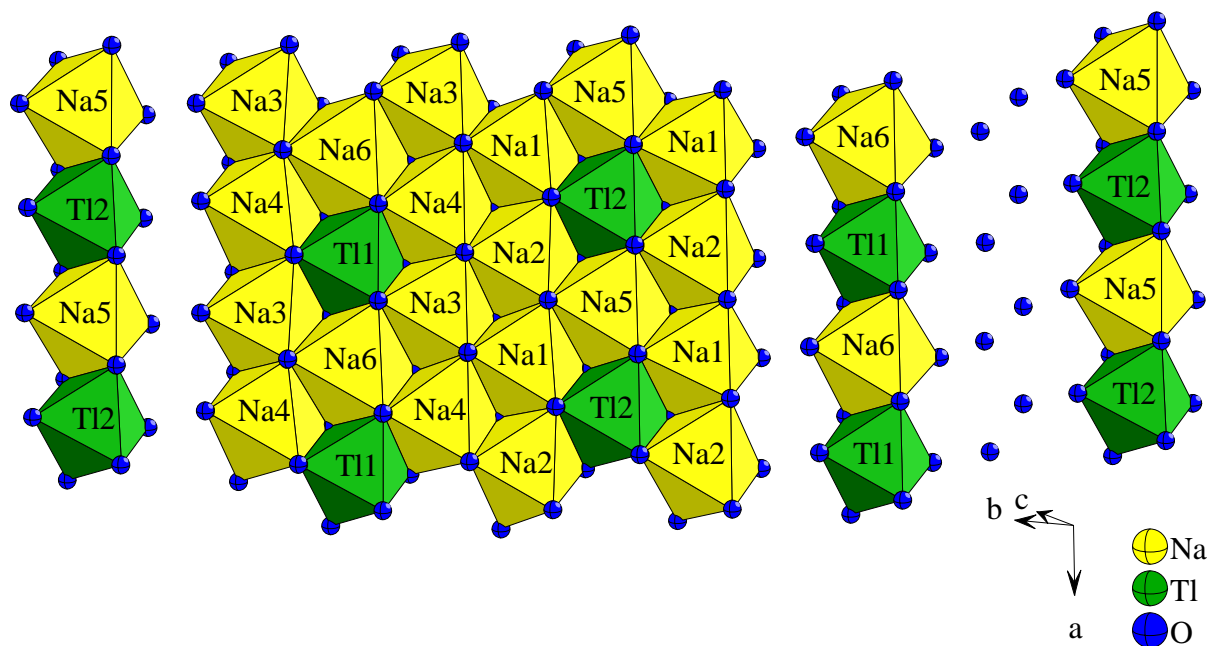
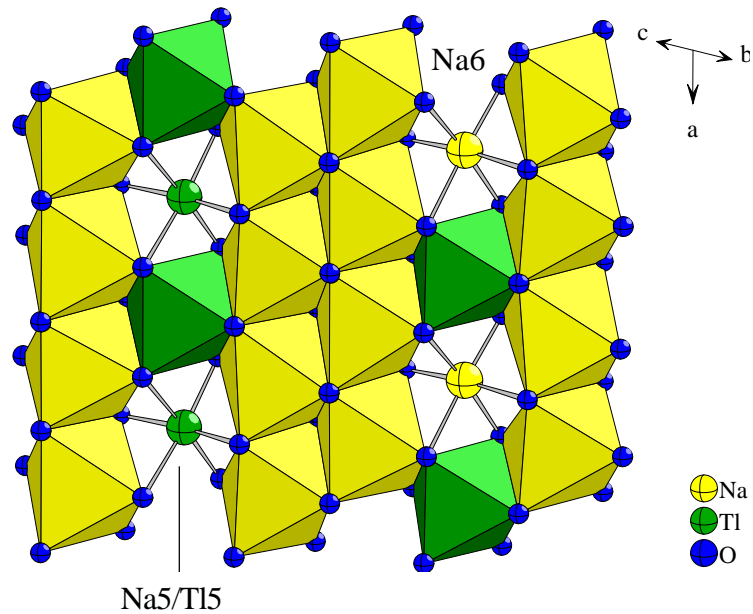


Abb. 17.3: Schicht aus der kubisch-dichtesten Kugelpackung in  $\text{Na}_3[\text{Tl}(\text{OH})_6]$ , abwechselnde Besetzung der Oktaederlücken in Richtung  $[100]$

Die fehlgeordneten Positionen sind die beiden Natriumlagen zwischen den Thalliumatomen. In der Kette mit Na5 und Tl2 ist die Lage Na5 zu einem Teil von Thallium besetzt (Na 0,6 / Tl 0,2); in der anderen Kette (Na6 und Tl1) ist die Lage Na6 unterbesetzt (0,8).

Die Wasserstoffatome zeigen in die leeren Oktaederlücken. Die O-O-Abstände zwischen den Sauerstoffatomen am Rand der Lücke liegen über 300 pm, so daß keine starken Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können. Es wird keine Elektronendichte eines Schweratoms in diesen Lücken gefunden, die Fehlordnung in der Struktur zeigt sich nur zwischen den von Natrium und Thallium besetzten Lagen.



**Abb. 17.4:** Fehlordnung in  $\text{Na}_3[\text{Tl}(\text{OH})_6]$ : die von Natrium und Thallium besetzte Lage Na5/Tl5 (hier durch Thallium repräsentiert) und die unterbesetzte Lage Na6

## 18 Blei(II)-pentathallium(I)-trithallium(III)-oxid, $\text{PbTl}_5\text{Tl}_3\text{O}_8$

### 18.1 Synthese

Bei Versuchen zur Darstellung eines Hydroxoplumbats(II) wurden verschiedene Kationen eingesetzt. Bei der Umsetzung von Blei(II)-nitrat mit Thallium(I)-sulfat in 50%iger Kalilauge bei 120 °C in einem Teflongefäß und langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur in 100 Stunden entstand durch partielle Oxidation von Thallium(I) ein Oxid der Zusammensetzung  $\text{PbTl}_5\text{Tl}_3\text{O}_8$  neben roten Kristallen von Blei(II)-oxid, farblosen Kristallen von Kaliumsulfat und eventuell auch wenig Blei(II)-sulfat.

$\text{PbTl}_5\text{Tl}_3\text{O}_8$  kristallisiert in tief dunkelroten, sehr dünnen Nadeln bzw. schmalen Latten, die das Licht stark reflektieren. Sie sind stabil gegen Luft und können mit Wasser gewaschen werden, sind jedoch aufgrund ihrer Gestalt und ihres Aufbaus mechanisch sehr empfindlich und lassen sich leicht längs entlang [001] in noch dünnere Nadeln aufspalten.

Einwaage:                    0,8 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   
                                   0,2 g  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$   
                                   5 g KOH / 5 g  $\text{H}_2\text{O}$

Temperaturprogramm:    RT —1h→ 120 °C —20 h→ 120 °C —100 h→ RT

### 18.2 Strukturbestimmung

Aufgrund der tiefen Farbe der Kristalle ist es nicht möglich, die Kristallqualität mit Hilfe polarisierten Lichts abzuschätzen. Es wurde darum nur anhand der Kristallgestalt ein Einkristall unter dem Mikroskop ausgewählt, in ein Markröhrchen überführt und auf dem IPDS II vermessen. Aus dem Intensitätsdatensatz wurde mit SHELXS-96 [15] mit Direkten Methoden ein Strukturmodell berechnet, welches in SHELXL-96 [16] mit Least-Squares-Verfahren verfeinert wurde. Die Lagen der Sauerstoffatome konnten aus Differenzfouriersynthesen ermittelt werden. Eine numerische Absorptionskorrektur erfolgte nach Kristallgestaltoptimierung mit Hilfe der Programme X-RED und X-SHAPE [17,18]. Bei der Kristallgestaltoptimierung wurde die Länge der Nadel nicht frei verfeinert, da aufgrund der Orientierung des Kristalls zum Röntgenstrahl keine Reflexe mit Information über diese Länge im Datensatz enthalten waren.

Thallium(I) und Blei(II) liegen auf „Mischpunktlagen“; für diese Lagen wurde die Verteilung festgehalten ( $\text{Pb} : \text{Tl} = 1 : 5$ ) und der Auslenkungsparameter für die verschiedenen Atomsorten gekoppelt. Für alle Atome konnten die anisotropen Auslenkungsparameter ermittelt werden.

Da sich Blei und Thallium anhand der Elektronendichte nicht unterscheiden lassen, wurde zunächst aufgrund der Koordination und der Abstände ein reines Thalliumoxid mit dem Verhältnis  $\text{Tl}^{\text{I}} : \text{Tl}^{\text{III}} : \text{O}^{\text{II}}$  von 6 : 3 : 8 postuliert. Bei dieser Summenformel fehlt noch eine positive Ladung; es bleiben zwei Möglichkeiten, die Elektroneutralität formal herzustellen. Die erste Möglichkeit ist, daß eines der Sauerstoffatome einer Hydroxidgruppe angehört und die richtige Summenformel folglich  $\text{Tl}_6\text{Tl}_3\text{O}_7(\text{OH})$  lauten müßte. Die Koordination von Sauerstoff zu den Schweratomen macht dies unwahrscheinlich, keines der Sauerstoff-

atome zeigt Abstände und Winkel, bei denen eine weitere Bindung zu einem Wasserstoffatom möglich wäre. Die zweite Möglichkeit besteht im Einbau eines Blei(II)-ions an der Stelle eines Thallium(I)-ions pro Formeleinheit. Die Verfeinerung der entsprechenden drei Lagen mit einer Besetzung von Pb : Tl von 1 : 5 ergibt sinnvolle Werte der (aneinander gekoppelten) anisotropen Temperaturfaktoren und der R-Werte der gesamten Strukturlösung; aufgrund der fast gleichen Elektronendichte ist dies jedoch kein Nachweis der Richtigkeit dieser Interpretation. Aus diesem Grund wurden einige Einkristalle mit dem EDAX-Verfahren (Röntgenfluoreszenz) untersucht; dies ergab den Einbau von Bleiatomen in die Struktur im erwarteten Verhältnis. Ein weiterer Hinweis ist die Beobachtung, daß diese Einkristalle in analogen Ansätzen ohne Einwaage von Blei(II)-salzen bei ansonsten gleichen Konzentrations- und Temperaturverhältnissen nicht entstanden sind.

Der Aufbau in vielen parallelen Strängen entlang [001] führt in dieser Richtung zu einer sehr kurzen Identitätsperiode, was sich in der kurzen Gitterkonstante  $c = 345,35(6)$  pm ausdrückt. Die Elementarzelle umfaßt in dieser Richtung nur ein Oktaeder; alle Atome liegen entweder in der Ebene (001) oder um  $1/2 c$  verschoben auf (002) auf speziellen Lagen. Da die Lageparameter der Sauerstoffatome eine relativ hohe Standardabweichung zeigen, wurde der Intensitätsdatensatz auf mögliche Überstrukturreflexe untersucht, solche Reflexe konnten jedoch nicht gefunden werden. Die Unsicherheit der Lageparameter kann auch durch die sehr hohe Absorption des Kristalls durch die große Elektronendichte der Schweratome und die vergleichsweise geringe Elektronendichte der Sauerstoffatome begründet sein. Eine Fehlordnung der Sauerstoffatome um die speziellen Lagen, z.B. wegen des Ersatzes von Thallium(I) durch Blei(II) und daraus resultierenden Verzerrungen, müßte an großen Auslenkungsparametern zu erkennen sein; die Auslenkungsparameter der Sauerstoffatome sind jedoch nicht besonders hoch.

Angaben zur Strukturlösung sind in den Tabellen 18.1-4 zusammengestellt.

**Tabelle 18.1:** Kristallographische Daten von  $\text{PbTi}_5\text{Ti}_3\text{O}_8$  und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten [pm]	a = 1771,6(4) b = 1017,4(3) c = 345,35(6)
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	622,4(2)
Zahl der Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	10,512
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbam (Nr. 55)
Meßgerät	IPDS II (STOE)
verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$ )
Meßtemperatur [K]	293(2)
Meßbereich	$6,10^\circ < 2\theta < 54,98^\circ$
Indexbereich	$-27 < h < 28, -16 < k < 16, -5 < l < 4$
F(000)	1588
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorenzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch (nach Kristallgestaltoptimierung) [17,18]
$\mu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	1123,1
Zahl der gemessenen Reflexe	5670
davon symmetrieunabhängig	833
beobachtete Reflexe ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	617
Parameter	53
$R_{\text{int}}$	0,076
Strukturbestimmung	SHELXS-96 und SHELXL-96 [15,16]
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [59]
Goodness of Fit	0,976
R1; wR2 ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	0,030; 0,057
R1; wR2 (alle Daten)	0,054; 0,062



**Tabelle 18.2:** Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter in  $\text{PbTi}_5\text{Ti}_3\text{O}_8$ 

	Wyckoff- Lage	Besetzungs- faktor	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$ [ $10^{-1}$ pm <sup>2</sup> ]
Tl1 / Pb1	4h	5/6 1/6	0,34978(5)	0,05630(9)	1/2	26,5(3)
Tl2 / Pb2	4g	5/6 1/6	0,51175(5)	0,19542(9)	0	23,4(2)
Tl3 / Pb3	4h	5/6 1/6	0,18403(6)	0,20725(9)	1/2	27,8(3)
Tl4	4g		0,15695(4)	0,89238(7)	0	12,2(2)
Tl5	2b		0	0	1/2	13,3(3)
O1	4g		0,575(1)	0,430(2)	0	27(4)
O2	4h		0,2169(8)	0,981(2)	1/2	20(4)
O3	4g		0,212(1)	0,701(2)	0	29(4)
O4	4h		0,5705(8)	0,681(2)	1/2	21(4)

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} (U_{11} + U_{22} + U_{33}) [60]$$

**Tabelle 18.3:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $\text{PbTi}_5\text{Ti}_3\text{O}_8$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Tl1 / Pb1	31,6(5)	25,6(5)	22,4(5)	0	0	-1,4(4)
Tl2 / Pb2	27,6(5)	23,4(4)	19,1(5)	0	0	4,2(4)
Tl3 / Pb3	39,7(5)	24,3(5)	19,4(5)	0	0	-3,8(4)
Tl4	14,5(4)	14,6(4)	7,7(4)	0	0	1,5(3)
Tl5	14,2(5)	18,0(5)	7,6(5)	0	0	3,4(4)
O1	28(8)	27(9)	26(9)	0	0	2(7)
O2	17(7)	21(8)	23(8)	0	0	0(6)
O3	35(9)	13(7)	39(11)	0	0	9(7)
O4	20(7)	14(7)	28(9)	0	0	-13(6)

**Tabelle 18.4:** Wichtige Abstände und Winkel in  $\text{PbTi}_5\text{Ti}_3\text{O}_8$ 

Atomabstände [pm]		Winkel	
Ti1 / Pb1 - O2	248(2)	O2 - Ti1 - O3	76,7(5)°
Ti1 / Pb1 - O3 (2x)	252(2)	O3 - Ti1 - O3	86,6(6)°
(Ti1 / Pb1 - O4	302(2) )		
Ti2 / Pb2 - O4 (2x)	259(2)	O1 - Ti2 - O4	78,5(5)°
Ti2 / Pb2 - O1	263(2)	O4 - Ti2 - O4	83,8(5)°
Ti3 / Pb3 - O2	238(2)	O2 - Ti3 - O3	78,3(5)°
Ti3 / Pb3 - O3 (2x)	253(2)	O3 - Ti3 - O3	86,1(6)°
(Ti3 / Pb3 - O1 (2x)	294(2) )		
Ti1 - Ti3	331,4(2)		
Ti4 - O3	217(2)	O1 - Ti4 - O4	81,1(5)°
Ti4 - O2 (2x)	222(1)	O2 - Ti4 - O4	82,7(4)°
Ti4 - O1	232(2)	O1 - Ti4 - O2	89,0(5)°
Ti4 - O4 (2x)	243(1)	O3 - Ti4 - O4	90,4(5)°
		O4 - Ti4 - O4	90,8(6)°
		O2 - Ti4 - O3	98,6(5)°
		O2 - Ti4 - O2	102,3(6)°
Ti5 - O4 (2x)	222(2)	O1 - Ti5 - O1	82,4(7)°
Ti5 - O1 (4x)	229(1)	O1 - Ti5 - O4	86,2(6)°
		O1 - Ti5 - O4	93,9(6)°
		O1 - Ti5 - O1	97,6(7)°

### 18.3 Strukturbeschreibung

$\text{PbTl}_5\text{Tl}_3\text{O}_8$  kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $\text{Pbam}$  (Nr. 55) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Die Thallium(III)-atome Tl4 und Tl5 sind leicht verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert (Abb. 18.1). Es treten Abstände von Tl4 zu Sauerstoff von 217(2) bis 243(1) pm auf; Tl5 ist etwas regelmäßiger koordiniert mit Abständen von 223(2) und 229(2) pm zu den Liganden. Diese Oktaeder sind über benachbarte Kanten miteinander verknüpft. Je drei Oktaeder liegen in der Ebene (001) nebeneinander (Tl4 – Tl5 – Tl4); senkrecht dazu in Richtung [001] bilden sie ein über Kanten verknüpftes Band mit dem Aufbau  $\infty^1[\text{OO}_{2/2}\text{TlO}_{3/3}\text{TlO}_{6/3}\text{O}_{3/3}\text{TlO}_{2/2}\text{O}]^{7-}$ .

Die Blei(II)- bzw. Thallium(I)-ionen sind  $\psi^1$ -tetraedrisch umgeben und liegen auf drei kristallographisch unterschiedlichen Lagen. Die Abstände zu Sauerstoff liegen zwischen 238(2) und 263(2) pm; die Winkel O-Tl/Pb-O weichen mit  $76,7(5)^\circ$  bis  $86,6(6)^\circ$  stark vom idealen Tetraederwinkel ab. Dies ist zum einen durch den Platzbedarf des freien Elektronenpaares in der Koordinationssphäre zu erklären, zum anderen können auch Packungseffekte der Bänder und weitere Wechselwirkungen der Thalliumionen zu der Verzerrung beitragen.

Die Atome Tl2/Pb2 liegen über einer Oktaederfläche des mittleren Thalliumatoms Tl5 der Bänder (Abb. 18.2). Die  $\psi^1$ -Tetraeder sind über eine Ecke zu Ketten entlang [001], parallel zu den Bändern, verknüpft.

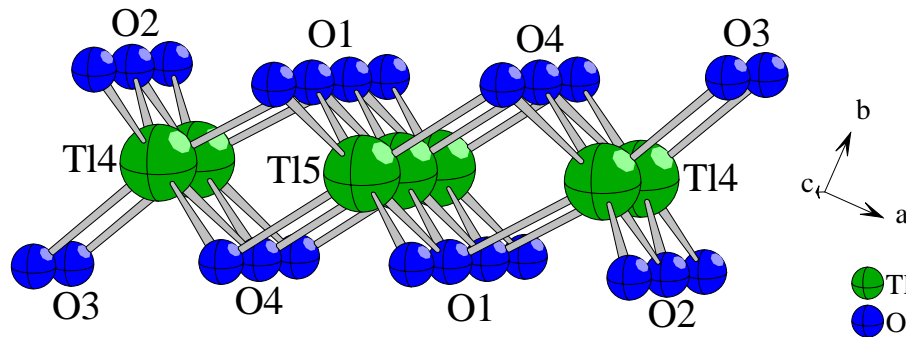


Abb. 18.1: Oktaedrische Koordination und Verknüpfung von Thallium(III) in  $\text{PbTl}_5\text{Tl}_3\text{O}_8$

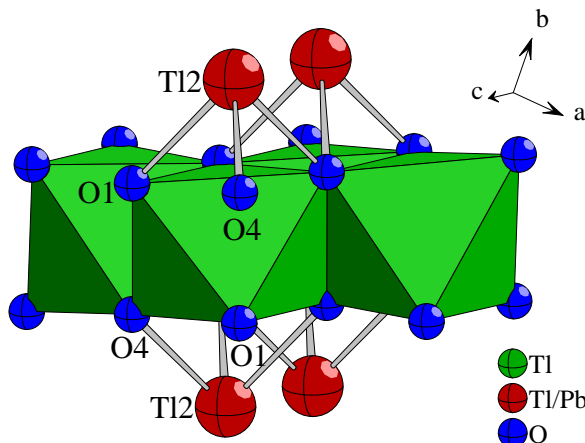
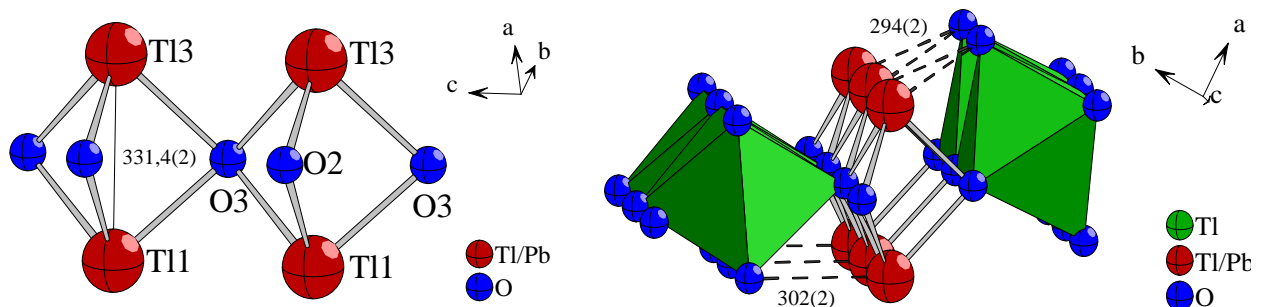


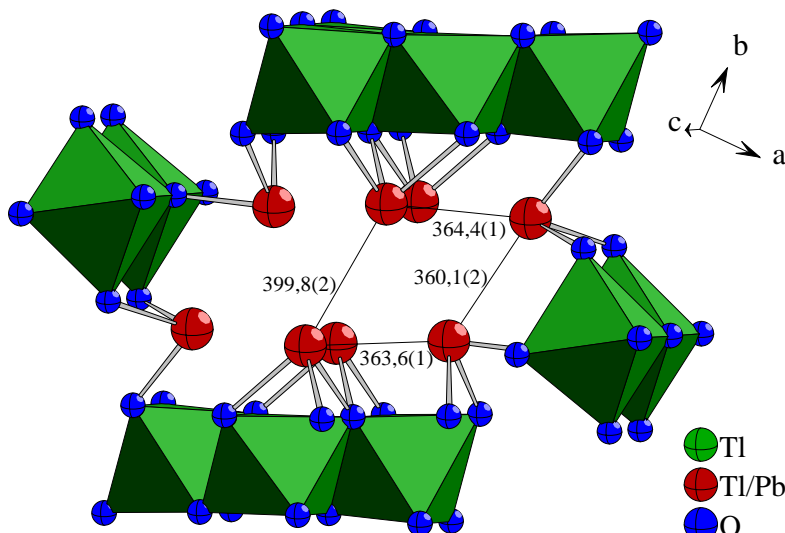
Abb. 18.2:  $\psi^1$ -tetraedrische Koordination und Verknüpfung von Tl2/Pb2 in  $\text{PbTl}_5\text{Tl}_3\text{O}_8$ , Anordnung zu den Bändern des oktaedrisch koordinierten Thallium(III)

Die beiden anderen Thallium(I)-Lagen verbrücken die Bänder miteinander (Abb. 18.3). Die  $\psi^1$ -Tetraeder von Tl1/Pb1 und Tl3/Pb3 sind über die Fläche verknüpft, daraus ergibt sich ein Abstand zwischen den Schweratomen von 331,4(2) pm. Diese Tetraeder sind wieder jeweils über eine Ecke zu Ketten parallel [001] verbrückt. Bei beiden Thalliumlagen tritt je ein weiterer Abstand zu einem Sauerstoffatom auf, der mit 302,3(2) pm für Tl1 und 294(2) pm für Tl3 deutlich größer ist als die Abstände zu den Atomen des  $\psi^1$ -Tetraeders. Da Thallium(I) ein weiches Kation mit sehr flexibler Koordinationssphäre ist, kann bei diesen Abständen eine schwache bindende Wechselwirkung nicht ausgeschlossen werden [146-148]. Diese weiteren Liganden sind nicht auf der Seite, an der das freie Elektronenpaar liegen muß, und würden die Umgebung von Tl1 zu einer verzerrten  $\psi^1$ -trigonalen Bipyramide und die Koordinationssphäre von Tl3 zu einem verzerrten  $\psi^1$ -Oktaeder aufweiten.

Die freien Elektronenpaare zeigen in flache Kanäle entlang [001] (Abb. 18.4); dabei liegen je vier Atome Tl1 und Tl3 in den Ecken des Kanals und um  $1/2 c$  versetzt dazu zwei Atome Tl2 in der Mitte. Die Kanäle sind zu eng, um außer den Elektronenpaaren noch weitere Atome, z.B. Kristallwassermoleküle, aufnehmen zu können. Der Abstand zwischen den am nächsten liegenden Thalliumatomen über den Kanal hinweg beträgt 360,1(2) pm.

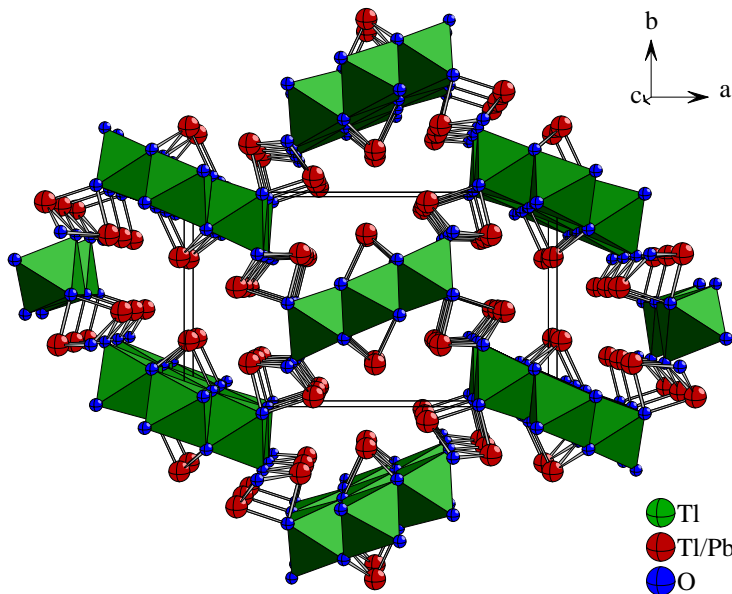


**Abb. 18.3:**  $\psi^1$ -tetraedrische Koordination und Verknüpfung von Tl1/Pb1 und Tl3/Pb3 (links) und die Anordnung dieser Ketten zwischen den Bändern des oktaedrisch koordinierten Thallium(III) (rechts), die weiteren möglichen Wechselwirkungen der Thallium(I)-ionen sind gestrichelt gezeichnet; Abstände in pm

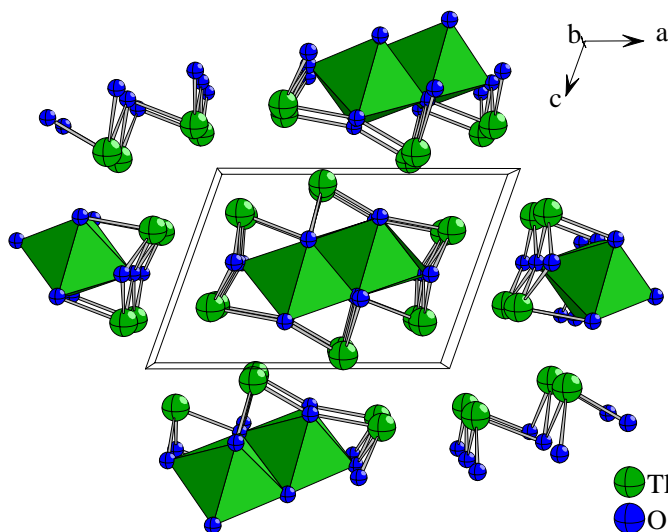


**Abb. 18.4:** Kanäle entlang [001] zwischen den verschiedenen Strängen in  $PbTl_5Tl_3O_8$ , in die die freien Elektronenpaare von Thallium(I) und Blei(II) zeigen; Abstände in pm

Die Kristallstruktur von  $\text{PbTl}_5\text{Tl}_3\text{O}_8$  weist Verwandtschaft zu der Struktur des gemischtvalenten Thalliumoxids  $\text{Tl}_4\text{O}_3$  ( $= \text{Tl}^{\text{I}}_3\text{Tl}^{\text{III}}\text{O}_3$ ) [146,149,150] auf (Abb. 18.5 und 18.6).  $\text{Tl}_4\text{O}_3$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/m$  mit den Gitterkonstanten  $a = 1088(1)$  pm,  $b = 345(1)$  pm,  $c = 761(1)$  pm,  $\beta = 109^\circ 35'(15')$  [146]. Die Kristalle sind schwarz und zeigen Halbleitereigenschaften und den photoelektrischen Effekt [149]. Auch in diesem Oxid ist Thallium(III) oktaedrisch von Sauerstoff umgeben; je zwei dieser kantenverknüpften Oktaeder sind ebenfalls zu Bändern entlang einer sehr kurzen, nur ein Oktaeder umfassenden Achse angeordnet. Über den Flächen dieser Oktaeder liegen die Thallium(I)-ionen mit  $\psi^1$ -tetraedrischer Koordination; je sechs der freien Elektronenpaare zeigen auch hier in Kanäle, die genauso aufgebaut sind wie in  $\text{PbTl}_5\text{Tl}_3\text{O}_8$ . Der Unterschied besteht in der Verknüpfung der Bänder untereinander, die in  $\text{Tl}_4\text{O}_3$  nur über die Kanäle der freien Elektronenpaare bewirkt wird. Diese Kristalle sind entsprechend schwer ein-kristallin darzustellen (die Synthese erfolgt über die Gasphase), die Kristallqualität wird als schlecht beschrieben. Außerdem folgt aus diesem Aufbau die hohe mechanische Empfindlichkeit der Kristalle von  $\text{Tl}_4\text{O}_3$ .



**Abb. 18.5:** Perspektivische Ansicht der Struktur von  $\text{PbTl}_5\text{Tl}_3\text{O}_8$  entlang  $[001]$



**Abb. 18.6:** Perspektivische Ansicht der Struktur von  $\text{Tl}_4\text{O}_3$  entlang  $[010]$

## 18.4 EDAX-Untersuchung

Zum Nachweis des Einbaus von Blei in die Struktur wurde die Röntgenfluoreszenz an drei Einkristallen gemessen. Die Kristalle wurden aus der Mutterlauge in wenig Wasser überführt, um evtl. oberflächlich anhaftendes Blei zu entfernen. Anschließend wurden die Einkristalle auf eine Graphitfläche aufgebracht. Die Ergebnisse sind in Abb. 18.7 aufgetragen. Das genaue Verhältnis von Thallium zu Blei läßt sich mit dieser Methode nicht bestimmen, da erstens die Fehler bei dieser Messung sehr groß sind und zweitens die Wellenlängen der charakteristischen Röntgenstrahlung von Thallium und Blei sehr dicht zusammen liegen, so daß für das stärkste Signal keine sinnvolle Trennung und Bestimmung der Integrale möglich ist. Bei den weiteren Peaks konnte ein Verhältnis von ca. 10 : 1 gefunden werden, was im Rahmen der möglichen Genauigkeit mit dem aufgrund der Elektroneutralität geforderten Verhältnis von 8 : 1 übereinstimmt. Wichtiger als diese quantitative Bestätigung ist der eindeutige qualitative Nachweis von Blei.

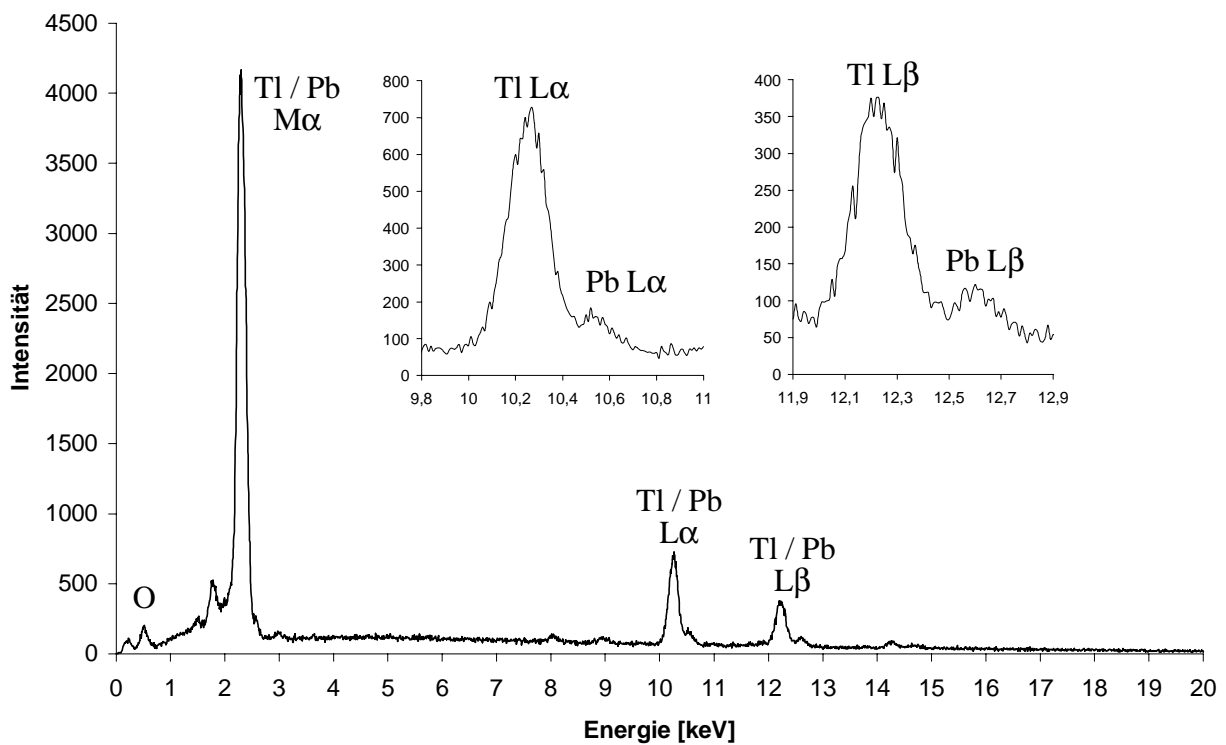


Abb. 18.7: Ergebnisse der EDAX-Messung an Kristallen von  $PbTl_5Tl_3O_8$



**Tabelle 19.1:** Kristallographische Daten von  $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten [pm]	a = 693,1(1) c = 381,13(6)
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	158,55(4)
Zahl der Formeleinheiten	1
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	4,061
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P-62m (Nr. 189)
Meßgerät	IPDS II (STOE)
verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$ )
Meßtemperatur [K]	293(2)
Meßbereich	$6,78^\circ < 2\theta < 59,85^\circ$
Indexbereich	$-11 < h < 11, -11 < k < 10, -6 < l < 6$
F(000)	170
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorenzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch (nach Kristallgestaltoptimierung) [17,18]
$\mu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	116,1
Zahl der gemessenen Reflexe	3798
davon symmetrieunabhängig	200
beobachtete Reflexe ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	200
Parameter	15
$R_{\text{int}}$	0,042
Strukturbestimmung	SHELXS-96 und SHELXL-96 [15,16]
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [59]
Goodness of Fit	1,315
R1; wR2 ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	0,018; 0,040
R1; wR2 (alle Daten)	0,018; 0,040
Flack x-Parameter	0,05(10)



**Tabelle 19.2:** Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter in Ba<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>

	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> [10 <sup>-1</sup> pm <sup>2</sup> ]
Ba	2c	1/3	2/3	0	12,5(2)
N	1a	0	0	0	24(2)
O1	3g	0,5510(8)	0	1/2	17,1(9)
O2	3f	0,1800(9)	0	0	39(2)
H1	3g	0,67(2)	0	1/2	20(40)*

$$U_{eq} = \frac{1}{3} [U_{33} + \frac{4}{3} (U_{11} + U_{22} - U_{12})] \quad [60]$$

\* isotroper Auslenkungsparameter

**Tabelle 19.3:** Anisotrope Auslenkungsparameter in Ba<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Ba	13,5(2)	13,5(2)	10,7(2)	0	0	6,74(8)
N	22(3)	22(3)	28(5)	0	0	11(2)
O1	17(2)	17(2)	17(2)	0	0	9(1)
O2	21(2)	25(3)	73(5)	0	0	13(2)

**Tabelle 19.4:** Wichtige Abstände und Winkel in Ba<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>

Atomabstände [pm]		Winkel	
Ba - O1 (6x)	278,56(7)	O - Ba - O	67,2(1)° - 137,22(1)°
Ba - O2 (3x)	298,7(5)		
N - O2 (3x)	124,8(6)	O - N - O	120°
O1 - H1	80(11)		

### 19.3 Strukturbeschreibung

$Ba_2(OH)_3NO_3$  kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem in der Raumgruppe P-62m (Nr. 189) mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle.

Die Bariumionen sind dreifach überkappt trigonal-prismatisch von Sauerstoff umgeben (Abb. 19.1). Aufgrund der hohen Symmetrie treten nur zwei verschiedene Abstände auf: die Hydroxidionen bilden das trigonale Prisma mit einem Abstand zu Barium von 278,56(7) pm, die Kappen werden von den Sauerstoffatomen der Nitratgruppe gebildet und zeigen einen Abstand von 298,7(5) pm. Entlang [001] sind die Prismen über die Basisflächen zu Strängen verknüpft, parallel zu (001) sind sie über eine Fläche miteinander verbunden und bilden sechsgliedrige Ringe, in deren Mitte jeweils die Nitrationen liegen. Im Unterschied zur Urantrichlorid-Struktur sind die Prismen nicht um 1/2 in Richtung [001] gegeneinander verschoben, die Bariumatome liegen auf gleicher Höhe (Abb. 19.2).

Die Stickstoffatome liegen im Ursprung der Elementarzelle auf der sechszähligen Achse, darum zeigen die Sauerstoffatome der Nitratgruppe zueinander den idealen Winkel von  $120^\circ$ . Der Abstand von Stickstoff zu Sauerstoff beträgt 124,8(6) pm.

Die Azentrizität der Struktur wird bei Betrachtung der Lage des Hydroxidions in der Elementarzelle deutlich (Abb. 19.3). Es liegt nicht genau auf der Flächendiagonalen der Ebene (001), sondern etwas ausgelenkt daneben. Dadurch kann die Zelle kein Symmetriezentrum enthalten.

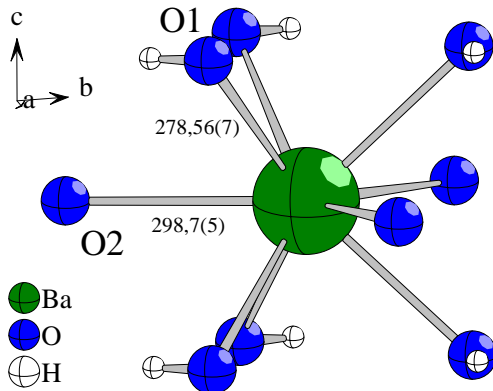


Abb. 19.1: Koordinationssphäre von Barium in  $Ba_2(OH)_3NO_3$

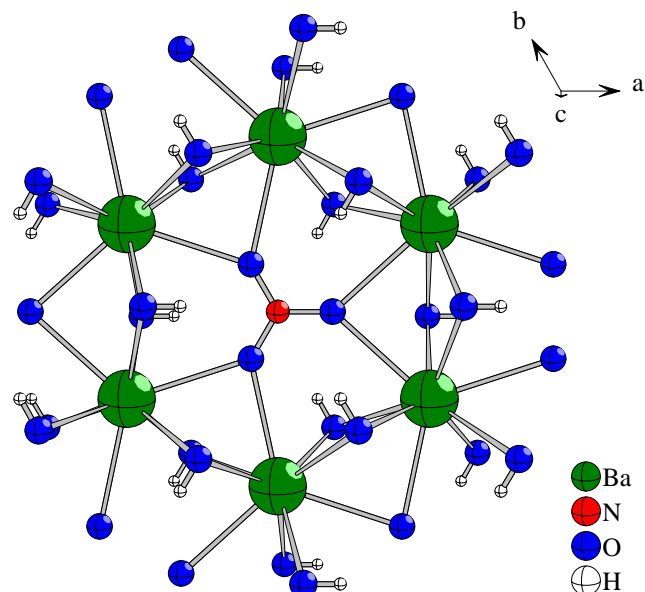
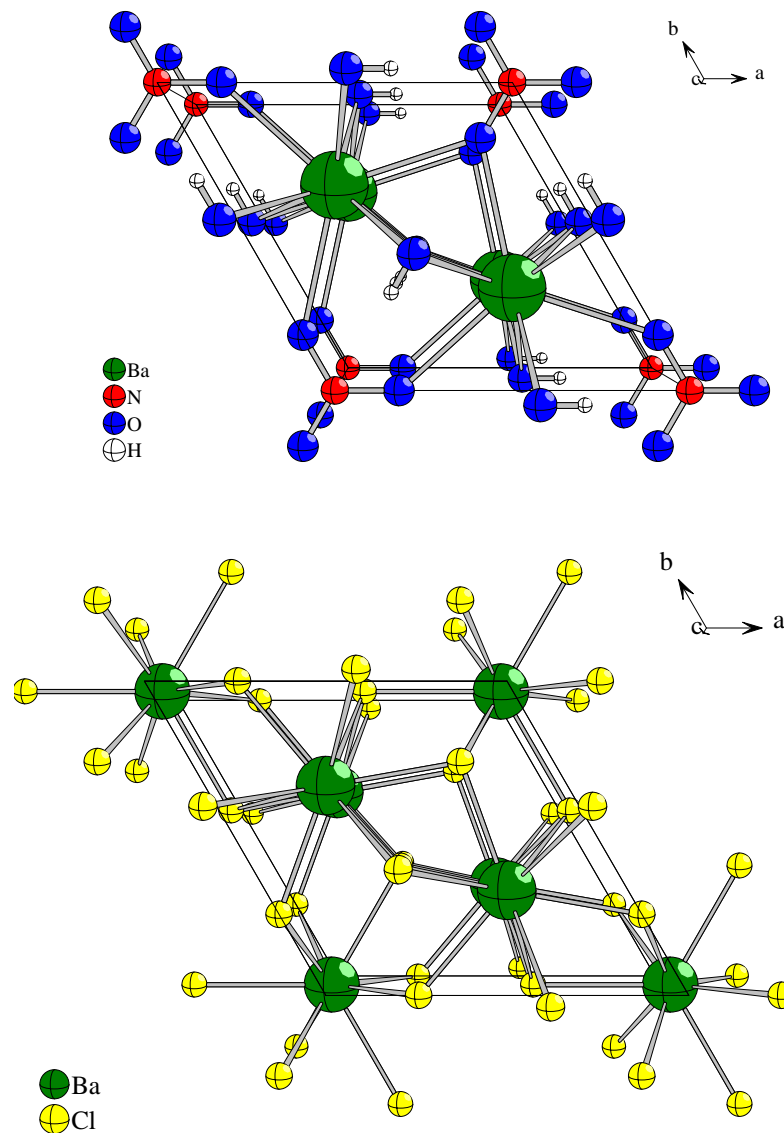


Abb. 19.2: Verknüpfung der Koordinationspolyeder von Barium untereinander und mit der Nitratgruppe

Die Struktur von  $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  ist verwandt mit der Struktur einer Hochtemperaturphase von  $\text{BaCl}_2$  (bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$ :  $a = 811,3(8)\text{ pm}$ ;  $c = 467,5(5)\text{ pm}$ , P-62m, antiisotyp zu  $\text{Fe}_2\text{P}$  [151]). Diese Struktur entsteht formal, wenn man anstatt der Stickstoffatome, die entlang [001] auf gleicher Höhe wie die Bariumionen in der Struktur von  $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  liegen, auf halber Höhe ein Bariumatom und alle Sauerstoffatome durch Chlor ersetzt. Dieses dritte Bariumatom in der Elementarzelle ist durch Chlor ebenfalls dreifach überkappt trigonal-prismatisch koordiniert, nur bilden die Kappen der übrigen beiden Bariumlagen jetzt das Prisma und umgekehrt (Abb. 19.3). So liegen die Stickstoffatome in  $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  in der Mitte der trigonalen Fläche dieses Prismas. In die dadurch frei bleibenden Hohlräume in der Struktur zeigen die Wasserstoffatome der Hydroxidgruppen. Es werden keine Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet; der Abstand der Sauerstoffatome der Hydroxid- und der Nitratgruppen beträgt  $332,2(3)\text{ pm}$ , und die Wasserstoffatome zeigen nicht in Richtung der Nitratgruppe.



**Abb. 19.3:** Perspektivische Ansicht der Elementarzellen von  $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  (oben) und der Hochtemperaturmodifikation von  $\text{BaCl}_2$  (unten)

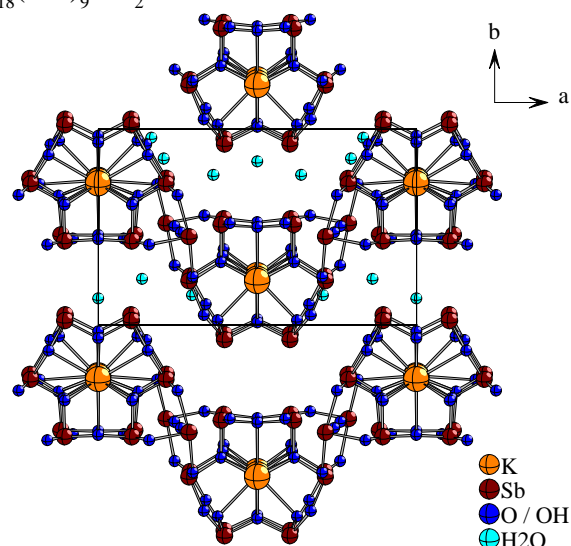
## 20 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten der schweren Hauptgruppenmetalle Antimon, Bismut, Zinn, Blei und Thallium in konzentrierten Alkalilaugen untersucht. Die Strukturen und das thermische Verhalten bislang unbekannter ternärer Oxo-, Oxohydroxo- und Hydroxometallate wurden bestimmt, außerdem konnten schon bekannte Verbindungen in diesen Systemen erstmals strukturell an Einkristallen charakterisiert werden. Die Strukturen wurden mit jenen bekannter ternärer Oxide und Hydroxide verglichen. Zusätzlich wurden bei einigen Verbindungen noch weitere Messungen des magnetischen Verhaltens und der IR-Spektren durchgeführt. Die Synthese erfolgte meist unter hydrothermalen Bedingungen in Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz in ca. 30 - 50% iger Alkalilaugen.

Es konnten die folgenden Verbindungen einkristallin erhalten werden:

Kalium-hydroxooxo-antimonat(III)-hydrat,  $K_3Sb_{14}O_{18}(OH)_9 \cdot xH_2O$

Gitterkonstanten	a = 1652,4(2) pm b = 1015,0(2) pm c = 2554,4(4) pm
Zellvolumen	4284(2) · 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Raumgruppe	Pmn2 <sub>1</sub> (Nr. 31)
R <sub>int</sub>	0,135
R1 = 0,103; wR2 = 0,198	
Flack x	0,40(8)

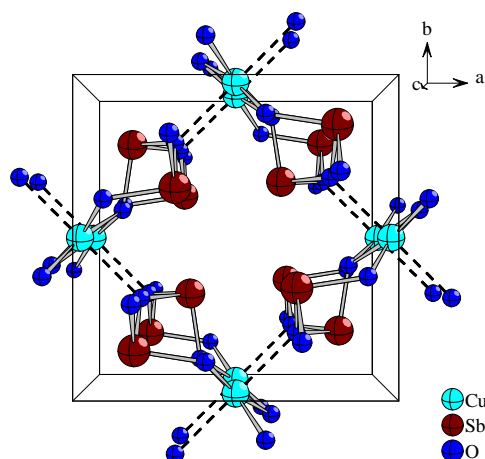


Diese Oxohydroxoverbindung ist eines der sehr wenigen Beispiele eines Oxohydroxoantimonats(III). Einkristalle der Verbindung werden bei der hydrothermalen Umsetzung von Antimon(III)-oxid in 50%iger Kalilauge erhalten. Die Struktur ist nahezu zentrosymmetrisch, eine Strukturlösung in der Raumgruppe Pmmn ist jedoch nicht möglich.

Zwei der Kaliumionen sind dreifach überkappt trigonal-prismatisch von Sauerstoff umgeben; diese Sauerstoffatome verbrücken die Kaliumatome zu einem Käfig, gebildet aus eckenverknüpften  $\psi^1$ -tetraedrisch koordinierten Antimon(III)-ionen. Die Koordinationssphären weiterer Kaliumlagen am Rand dieses Käfigs sind nicht vollständig bestimmbar, sie werden zum Teil von stark fehlgeordneten Wassermolekülen gebildet. Die Käfige sind in Richtung [100] über  $\psi^1$ -trigonal-bipyramidal koordinierte Antimonatome zu Ketten verknüpft. Zwischen den Käfigen bilden sich Ringe aus, in die die freien Elektronenpaare einiger Antimonatome zeigen. In Richtung [001] sind diese Ketten zu gewellten Schichten verknüpft, zwischen den Ketten und auch zwischen den Schichten befinden sich die stark fehlgeordneten Wassermoleküle.

Kupferoxoantimonat(III),  $\text{CuSb}_2\text{O}_4$ 

Gitterkonstanten	$a = 877,5(2) \text{ pm}$ $c = 580,3(1) \text{ pm}$
Zellvolumen	$446,8(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Raumgruppe	$P4_2/mbc$ (Nr. 135)
$R_{\text{int}} = 0,056$	
$R1 = 0,031$ ; $wR2 = 0,047$	



Hell-blaugrüne, luft- und wasserstabile Kristalle dieser Verbindung konnten durch Diffusion einer ammoniakalischen Kupfersalzlösung in eine Lösung von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  in 20%iger Natronlauge erhalten werden. Die Struktur ist isotyp zu verschiedenen bekannten Oxoantimonaten(III),  $\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{O}_4$ .

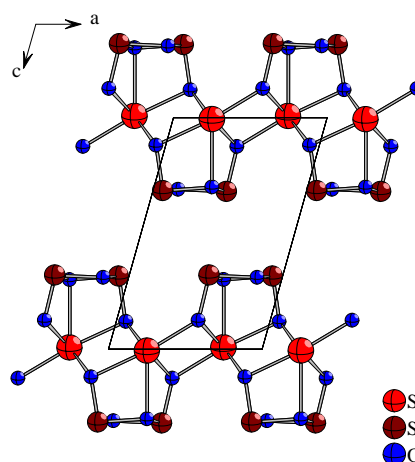
Die Struktur ist aus Ketten entlang  $[001]$  aufgebaut. Die Kupferionen sind von kantenverknüpften Oktaedern umgeben, die Jahn-Teller-Verzerrung zeigen. Dazwischen liegen die Ketten der eckenverknüpften  $\psi^1$ -tetraedrisch koordinierten Antimon(III)-ionen, deren freie Elektronenpaare in Kanäle zwischen diesen Ketten zeigen.

Die thermische Zersetzung verläuft abhängig von den Meßbedingungen verschieden; bei Hochtemperaturpulverdiffraktometrischen Untersuchungen auf dem Bühlerofen fand unter Inertgas eine Redoxreaktion zu elementarem Kupfer und  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  statt; die Antimonoxide sublimierten bei hohen Temperaturen ab. Bei DTA/TG-Messungen entstand neben  $\text{Cu}_2\text{O}$  auch  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$ .

Die Untersuchung des magnetischen Verhaltens ergab im Bereich von 50 K bis Raumtemperatur Paramagnetismus, dessen Temperaturabhängigkeit mit dem Curie-Weiß-Gesetz beschrieben werden kann.

Strontiumoxoantimonat(III),  $\text{SrSb}_2\text{O}_4$ 

Gitterkonstanten	$a = 643,7(2) \text{ pm}$ $b = 418,3(2) \text{ pm}$ $c = 1005,4(3) \text{ pm}$ $\beta = 105,63(3)^\circ$
Zellvolumen	$260,7(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Raumgruppe	$P2_1/m$ (Nr. 11)
$R_{\text{int}} = 0,099$	
$R1 = 0,070$ ; $wR2 = 0,118$	

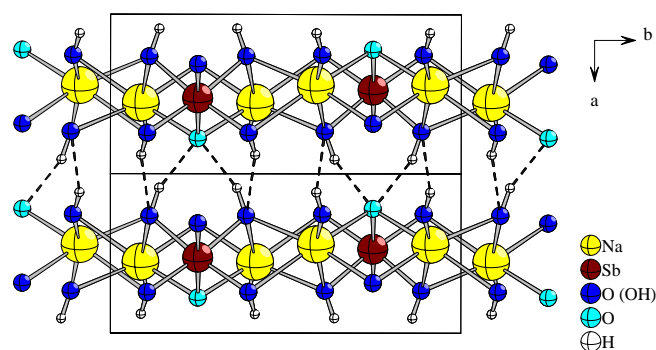


Einkristalle von  $\text{SrSb}_2\text{O}_4$  werden bei der hydrothermalen Umsetzung von  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  in 37%iger Natronlauge erhalten.

In der Struktur liegen über Kanten verknüpfte Schichten von verzerrt einfach überkappt oktaedrisch koordinierten Strontiumionen vor. Zu beiden Seiten dieser Schichten liegen versetzt Stränge von  $\psi^1$ -trigonal-bipyramidal von Sauerstoff umgebenen Antimon(III)-ionen, die über benachbarte Kanten verknüpft sind; zwischen den Schichten liegen nur die freien Elektronenpaare.

Natrium-pentahydroxooxoantimonat(V),  $\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$ 

Gitterkonstanten	$a = 465,1(1) \text{ pm}$
	$b = 1024,8(2) \text{ pm}$
	$c = 595,5(2) \text{ pm}$
	$\beta = 92,65(3)^\circ$
Zellvolumen	$283,4(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Raumgruppe	$P2_1/m$ (Nr. 11)
$R_{\text{int}} = 0,043$	
$R1 = 0,031$ ; $wR2 = 0,062$	

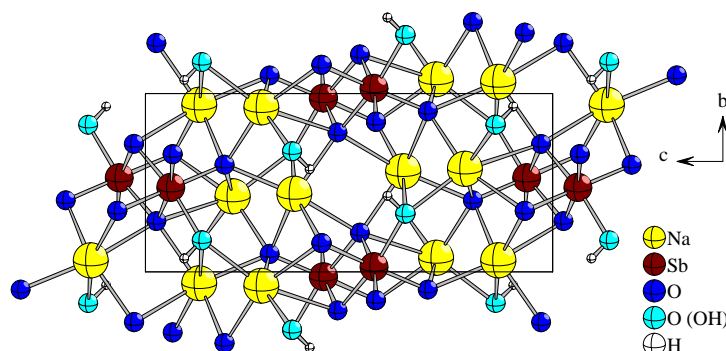


Dünne Kristallplättchen mit der Zusammensetzung  $\text{Na}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$  entstehen bei der Umsetzung von  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  in 50% iger Natronlauge; durch Zusatz von Ethylenglykol zur Reaktionsmischung können für eine Röntgenstrukturbestimmung ausreichend große Einkristalle erhalten werden.

Die Struktur leitet sich vom Brucit-Typ ab. Die Sauerstoffatome bilden eine verzerrte hexagonal-dichteste Packung; die Oktaederlücken jeder zweiten Schicht sind zu 1/3 mit Antimon und zu 2/3 mit Natrium besetzt. Nur zwei der drei Wasserstofflagen konnten bestimmt werden; es bilden sich mäßig schwache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen je zwei Hydroxidgruppen und dem Oxidion der nächsten Schicht aus. Zusätzlich können noch schwache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxidgruppen verschiedener Schichten postuliert werden.

Natrium-hydroxotrioxoantimonat(V),  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$ 

Gitterkonstanten	$a = 534,6(1) \text{ pm}$
	$b = 550,4(2) \text{ pm}$
	$c = 1258,0(3) \text{ pm}$
	$\beta = 92,28(2)^\circ$
Zellvolumen	$369,8(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
$R_{\text{int}} = 0,067$	
$R1 = 0,056$ ; $wR2 = 0,080$	



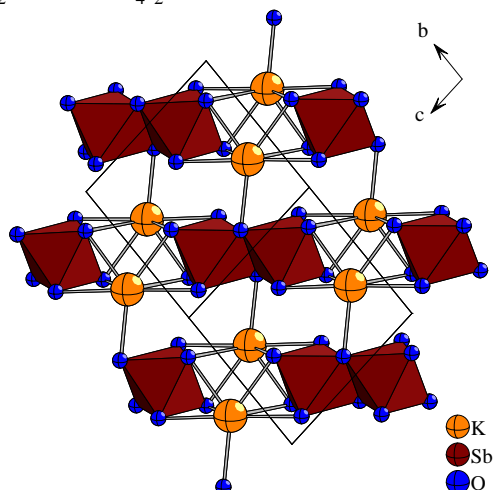
Zur Kristallisation von Silberantimonaten wurde  $\text{AgNO}_3$  in 55% iger Natronlauge mit  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  umgesetzt. Aus diesen Reaktionsansätzen kristallisierten dünne lattenförmige Kristalle mit der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$  aus, die ohne Zusatz von  $\text{Ag}^+$ -Ionen nicht reproduzierbar sind.

Die Sauerstoffatome bilden in  $\text{Na}_2\text{SbO}_3(\text{OH})$  eine stark verzerrte hexagonal-dichteste Packung. Antimon(V) und Natrium liegen in 3/4 der Oktaederlücken jeder Schicht, das Koordinationspolyeder um Natrium ist dabei sehr stark verzerrt. Die Antimonatome sind über Kanten zu Ketten entlang  $[100]$  verknüpft; zwischen diesen Ketten liegen je vier über Kanten verbrückte Natriumatome. Je zwei Wasserstoffatome der Hydroxidgruppen zeigen in eine Oktaederlücke; sie bilden höchstens schwache Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die Struktur ist verwandt mit jener zahlreicher anderer Oxo- und Oxohydroxometallate von Antimon und Tellur wie z.B.  $\text{Na}_2\text{TeO}_4$ .



Kalium-di- $\mu$ -oxobis(tetrahydroxoantimoant(V)),  $K_2[SbO(OH)_4]_2$ 

Gitterkonstanten	a = 531,5(2) pm
	b = 678,9(2) pm
	c = 711,0(2) pm
	$\alpha = 95,72(3)^\circ$
	$\beta = 96,39(3)^\circ$
	$\gamma = 107,24(3)^\circ$
Zellvolumen	$241,1(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)
$R_{\text{int}} = 0,052$	
$R1 = 0,063$ ; $wR2 = 0,138$	



Die Kristallstruktur von  $K[Sb(OH)_6]$  ist bislang unbekannt. Bei Versuchen zur Kristallisation dieser Verbindung wurden aus hochkonzentrierten Lösungen von käuflichem, röntgenamorphem  $K[Sb(OH)_6]$  in sehr verdünnter Kalilauge Kristalle der Zusammensetzung  $K_2[SbO(OH)_4]_2$  erhalten.

Antimon ist oktaedrisch von Sauerstoff umgeben; je zwei Polyeder sind über eine von Oxidionen gebildete Kante zu Dimeren verknüpft. Die Kaliumionen sind zweifach überkappt trigonal-prismatisch koordiniert; sie verknüpfen die Dimere zu Strängen entlang  $[011]$ . Diese Stränge sind noch dem Motiv einer primitiven Stabpackung angeordnet. Die Lagen der Wasserstoffatome konnten nicht bestimmt werden.

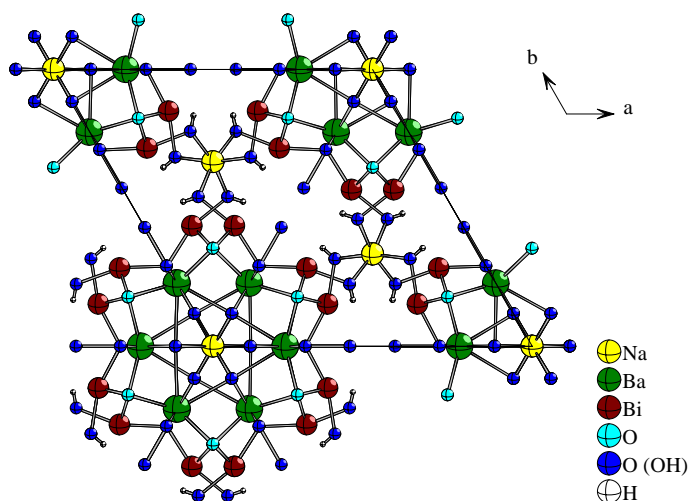
Das thermische Verhalten von  $K_2[SbO(OH)_4]_2$  wurde durch DTA/TG-Messungen und Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie untersucht. Die Verbindung zersetzt sich bei ab  $200^\circ\text{C}$ ; die Wasserabgabe erfolgt in einer deutlichen Stufe bei  $250^\circ\text{C}$  und ist bei  $500^\circ\text{C}$  abgeschlossen, es bildet sich  $KSbO_3$ .

Die IR-Spektren von  $Na[Sb(OH)_6]$  und  $K[Sb(OH)_6]$  sind sehr ähnlich; im Spektrum von  $K_2[SbO(OH)_4]_2$  tauchen weitere Banden auf, die den verbrückenden Oxidionen zugeordnet werden können.

## Bariumnatrium-dioxotrihydroxodibismutat(III)-dihydroxid-hydrat,



für $x = 0,24(2)$ :	
Gitterkonstanten	a = 1570,2(2) pm
	c = 587,68(5) pm
Zellvolumen	$1254,9(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Raumgruppe	$P6_3/mcm$ (Nr. 193)
$R_{\text{int}} = 0,053$	
$R1 = 0,039$ ; $wR2 = 0,081$	



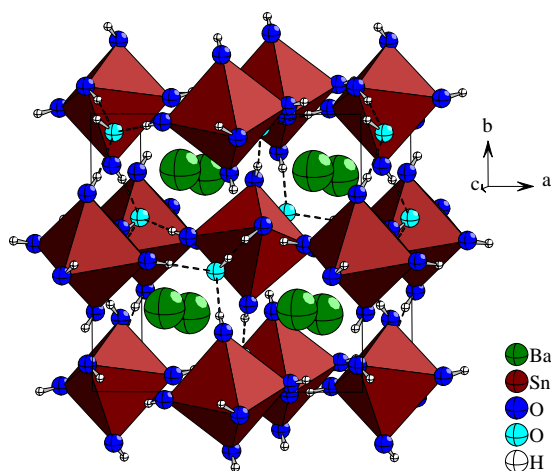
Bei der Umsetzung von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in 30%iger Natronlauge entstehen sehr dünne nadelförmige Kristalle mit der Zusammensetzung  $\text{BaNa}_{1-x}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x$ ; durch Zusatz von Methylamin können größere und dickere Nadeln mit einem geringeren Natriumgehalt erhalten werden.

Die Bismut(III)-ionen sind  $\psi^1$ -trigonal-bipyramidal von Sauerstoff umgeben. Die äquatorialen Oxidionen verknüpfen die Bismutatome entlang [001] zu Ketten; je sechs dieser Ketten sind über verbrückende Hydroxidgruppen zu Röhren parallel [001] angeordnet. Innerhalb der Röhren liegt ein weiterer Ring aus Bariumatomen; im Inneren der Röhren liegen fehlgeordnete Hydroxid- und Wassermoleküle, die an zwei mögliche, oft unterbesetzte Natriumlagen koordinieren. Über eine weitere Natriumlage werden die Röhren untereinander verknüpft. Analog aufgebaute Röhren treten im Mineral Cetineit auf.

Das thermische Verhalten der Verbindung wurde mittels DTA/TG-Messungen und Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Bis ca. 125 °C ist die Struktur der Ausgangssubstanz stabil; durch Wasserabgabe tritt eine Verkleinerung der Gitterkonstanten auf. Bei 150 °C zersetzt sich  $\text{BaNa}_{1-x}[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_3](\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x$ ; in zwei Schritten wird Wasser abgegeben. Im Bereich von 400 °C bilden sich Verbindungen, die der Substanzklasse  $\text{BaBiO}_3$  zugeordnet werden; sie zersetzen sich in einem letzten Schritt bei 750 °C.

#### Barium-hexahydroxostannat(IV)-dihydroxid, $\text{Ba}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$

Gitterkonstanten	a = 872,1(1) pm
	b = 887,5(1) pm
	c = 1053,9(2) pm
Zellvolumen	$815,7(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Raumgruppe	Pbca (Nr. 61)
$R_{\text{int}} = 0,033$	
$R_1 = 0,026$ ; $wR_2 = 0,059$	



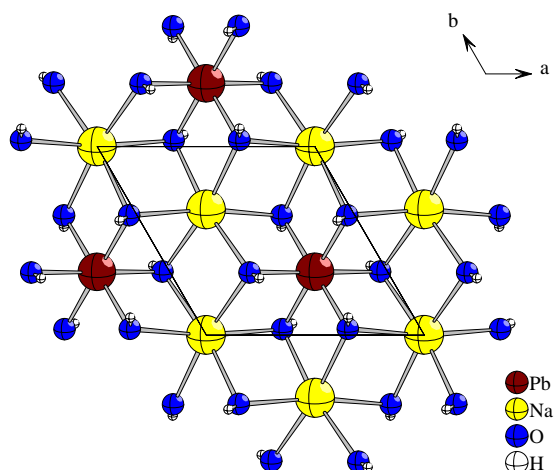
Einkristalle dieser Verbindung entstehen bei der Umsetzung von elementarem Zinn in heißer 37%iger Natronlauge.

Die Zinnatome sind oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert; Barium liegt von neun Sauerstoffatomen umgeben in einem unregelmäßigen Koordinationspolyeder vor. Die Struktur leitet sich vom  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ -Typ ab; die freien Hydroxidionen liegen in den leeren kubischen Lücken der kubisch-primitiven Packung der Bariumatome und sind die Akzeptoren von drei Wasserstoffbrückenbindungen. Diese Struktur tritt häufig bei Barium-hydroxometallaten des Typs  $\text{Ba}_2[\text{M}^{\text{IV-X}}(\text{OH})_6](\text{OH})_{2-x}$  auf.



Natrium-hexahydroxoplumbat(IV),  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ 

Gitterkonstanten	$a = 604,34(6) \text{ pm}$ $c = 1424,4(3) \text{ pm}$
Zellvolumen	$451,2(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Raumgruppe	R-3 (Nr. 148)
$R_{\text{int}} = 0,068$	
$R1 = 0,020$ ; $wR2 = 0,049$	

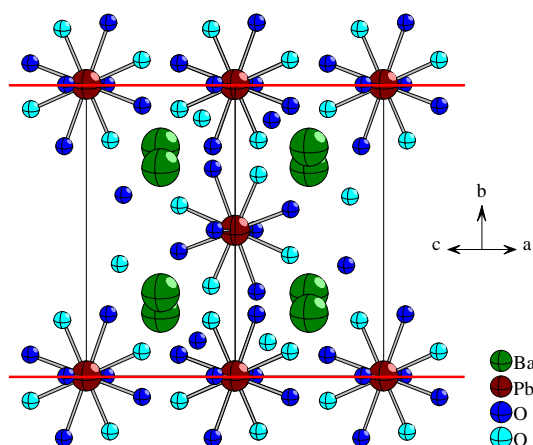


Bei der Umsetzung von  $\text{PbO}_2$  in 50% iger Natronlauge entstehen dünne Kristallplättchen mit der Zusammensetzung  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ ; isometrische Einkristalle dieser Verbindung wurden bei Zusatz von  $\text{AgNO}_3$  zur Reaktionslösung erhalten.

Natrium und Blei sind jeweils oktaedrisch von Sauerstoff umgeben; die Struktur leitet sich von Brucit ab. Die Sauerstoffatome bilden eine hexagonal-dichteste Packung, in jeder zweiten Schicht werden die Oktaederlücken zu 1/3 von Blei und 2/3 von Natrium besetzt. Diese Schichten sind gegeneinander verschoben; daraus resultiert die R-Zentrierung und damit die Verdreifachung der c-Achse gegenüber Brucit. Die Wasserstoffatome weisen in die Schichten der unbesetzten Oktaederlücken; evtl. bilden sich schwache Wasserstoffbrückenbindungen aus.

Barium-hexahydroxoplumbat(IV)-dihydroxid,  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$ 

Gitterkonstanten	$a = 658,2(2) \text{ pm}$ $b = 1008,0(3) \text{ pm}$ $c = 660,7(2) \text{ pm}$ $\beta = 102,5(3)^\circ$
Zellvolumen	$427,9(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Raumgruppe	$I2/m$ (Nr. 12) / $P2_1/n$ (Nr. 14)
$R_{\text{int}} = 0,097$	
$R1 = 0,043$ ; $wR2 = 0,082$ /	
$R1 = 0,067$ ; $wR2 = 0,164$	

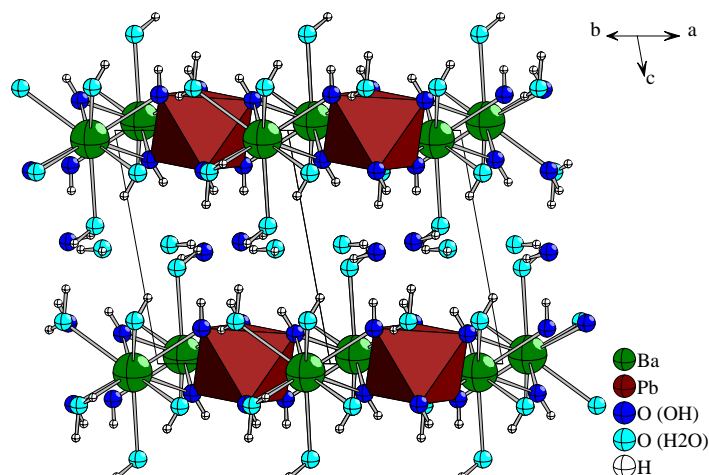


Durch Bodenkörperumwandlung kristallisierte aus Reaktionsansätzen von  $\text{PbO}_2$  und  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  in 50% iger Natronlauge  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$  aus. Die Kristalle bilden systematisch Zwillinge; Zwillingselement ist eine Spiegelebene in (010).

Die Bleiatome sind oktaedrisch koordiniert; Barium ist unregelmäßig von acht Sauerstoffatomen umgeben. Auch diese Struktur läßt sich vom  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ -Typ ableiten; die freien Hydroxidionen liegen in den leeren kubischen Lücken der kubisch-primitiven Packung der Bariumatome. Die Lagen der Wasserstoffatome konnten nicht bestimmt werden, die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen ist anzunehmen.

Barium-hexahydroxoplumbat-dihydroxid-octahydrat,  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 

Gitterkonstanten	$a = 626,5(2) \text{ pm}$
	$b = 866,1(2) \text{ pm}$
	$c = 885,9(2) \text{ pm}$
	$\alpha = 115,71(3)^\circ$
	$\beta = 91,01(3)^\circ$
	$\gamma = 109,69(3)^\circ$
Zellvolumen	$400,1(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)
$R_{\text{int}} = 0,040$	
$R1 = 0,048; wR2 = 0,053$	



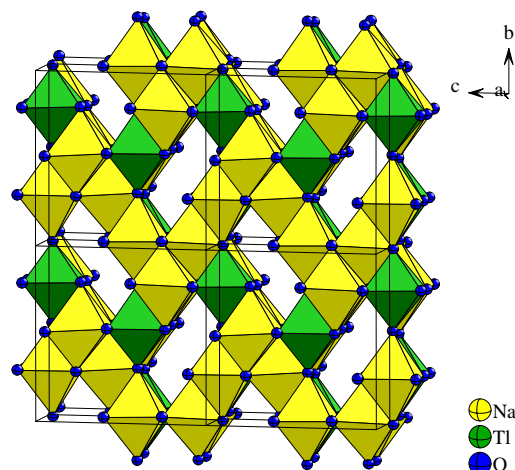
Durch Umsetzung von  $\text{PbO}_2$  und  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  in 30%iger Natronlauge unter hydrothermalen Bedingungen werden Einkristalle von  $\text{Ba}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6](\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  erhalten.

Blei ist oktaedrisch von sechs Hydroxidgruppen koordiniert. Barium ist von vier Hydroxid- und fünf Wassermolekülen in einem verzerrten dreifach überkappten trigonalen Prisma umgeben; die Koordinationspolyeder sind über Kanten zu Schichten in (001) verknüpft. Zwischen diesen mit Schweratomen besetzten Schichten liegen entlang [001] abwechselnd Schichten, in denen Wasser und ein Hydroxidion liegen. Der Zusammenhalt innerhalb dieser und zwischen den Schichten verläuft über ein kompliziertes Wasserstoffbrückenbindungssystem.

Die Struktur ist isotyp zu  $\text{Ba}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6](\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Natrium-hexahydroxothallat,  $\text{Na}_3[\text{Tl}(\text{OH})_6]$ 

Gitterkonstanten	$a = 700,2(1) \text{ pm}$
	$b = 951,5(2) \text{ pm}$
	$c = 1026,6(2) \text{ pm}$
	$\beta = 109,99(1)^\circ$
Zellvolumen	$642,8(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Raumgruppe	$P2_1$ (Nr. 4)
$R_{\text{int}} = 0,045$	
$R1 = 0,046; wR2 = 0,065$	
Flack x	$0,37(4)$

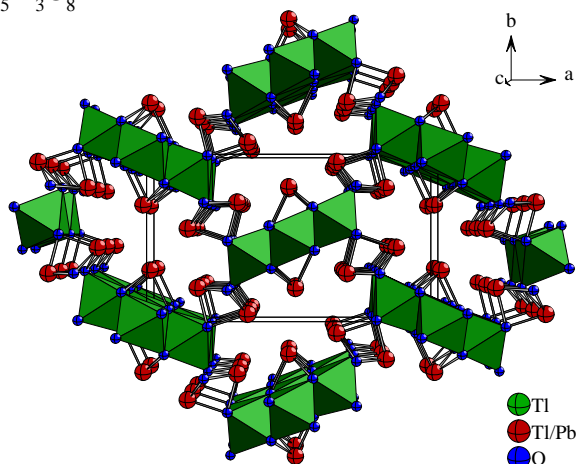


Einkristalle dieser Verbindung können durch langsame Oxidation von  $\text{Tl}^+$  bei der hydrothermalen Umsetzung von  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  in 50%iger Natronlauge unter hydrothermalen Bedingungen erhalten werden.

Thallium und Natrium sind oktaedrisch von Hydroxidionen umgeben; die Sauerstoffatome bilden eine verzerrte kubisch-dichteste Packung. In Ketten kantenverknüpfter Oktaeder entlang [100] liegen entweder nur Natrium- oder abwechselnd Natrium- und Thalliumatome. Einige dieser Ketten bleiben unbesetzt; in diese freien Oktaederlücken zeigen die Wasserstoffatome der Hydroxidgruppen. Aufgrund des fast gleichen Ionenradius der Kationen kommt es zu Fehlordnungen.

Blei(II)-pentathallium(I)-trithallium(III)-oxid,  $\text{PbTl}_5\text{Tl}_3\text{O}_8$ 

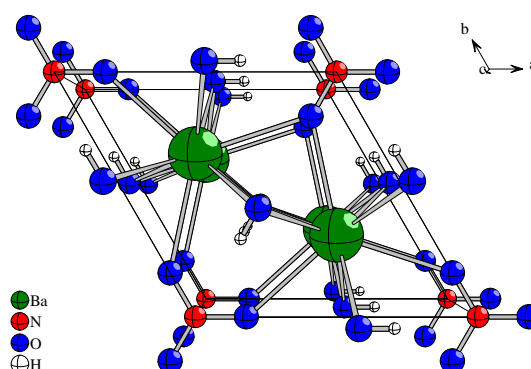
Gitterkonstanten	$a = 1771,6(4) \text{ pm}$
	$b = 1017,4(3) \text{ pm}$
	$c = 345,35(6) \text{ pm}$
Zellvolumen	$622,4(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Raumgruppe	Pbam (Nr. 55)
$R_{\text{int}} = 0,076$	
$R1 = 0,054; wR2 = 0,062$	



Versuche zur Kristallisation von Hydroxoplumbaten(II) führten zur Bildung dieses gemischtvalenten Bleithalliumoxids. Unter hydrothermalen Bedingungen werden  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  in 50%iger Kalilauge umgesetzt. Die Thallium(I)- und Blei(II)-ionen sind fehlgeordnet, sie liegen auf „Mischpunktlagen“ mit einem Verhältnis Tl : Pb von 5 : 1. Der Einbau von Blei wurde mit einer EDAX-Messung nachgewiesen. Die Thallium(III)-ionen sind oktaedrisch von Oxidionen umgeben; diese Oktaeder sind entlang [001] über Kanten zu Bändern verknüpft, die je drei Oktaeder breit sind. Über den mittleren Oktaedern liegen Ketten eckenverknüpfter,  $\psi^1$ -tetraedrisch koordinierter Thallium(I)-ionen; weitere, ebenfalls  $\psi^1$ -tetraedrisch umgebene Thallium(I)-ionen verbrücken die Bänder untereinander. Diese Tetraeder sind über eine Fläche verknüpft; die freien Elektronenpaare der Thallium(I)-ionen zeigen in Kanäle entlang [001]. Eine ähnliche Struktur wird im gemischtvalenten  $\text{Tl}_4\text{O}_3$  gefunden.

Bariumtrihydroxidnitrat,  $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 

Gitterkonstanten	$a = 693,1(1) \text{ pm}$
	$c = 381,13(6) \text{ pm}$
Zellvolumen	$158,55(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Raumgruppe	P-62m (Nr. 189)
$R_{\text{int}} = 0,042$	
$R1 = 0,018; wR2 = 0,040$	
Flack x	0,05(10)



Als Nebenprodukt kristallisierte in Ansätzen mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  und hoher Nitratkonzentration in 50%iger Natronlauge nach einigen Wochen  $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  aus.

Die Bariumionen sind dreifach überkappt trigonal-prismatisch von Sauerstoff umgeben. Die Atome des Prismas gehören zu Hydroxidgruppen, die Nitratgruppen bilden die Kappen. Die Prismen sind über die Basisflächen entlang [001] verknüpft, die Nitratgruppen liegen in einem Ring von sechs Bariumatomen. Es werden keine Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Die Struktur ähnelt jener einer Hochtemperaturphase von  $\text{BaCl}_2$ .

## IV Literaturverzeichnis

- 1 N. Schrewelius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1938**, 238, 241.
- 2 T. Asai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, 48, 2677.
- 3 J. Beintema, *Proc. Konin. Ned. Acad. Wet.* **1936**, 39, 241.
- 4 J. Beintema, *Proc. Konin. Ned. Acad. Wet.* **1936**, 39, 652.
- 5 P. Bonazzi, F. Mazzi, *Am. Mineralogist* **1996**, 81, 1494.
- 6 H. Strunz, B. Contag, *Acta Cryst.* **1960**, 13, 601.
- 7 C.O. Bjoerling, *Ark. Kemi Mineral. Geol.* **1942**, 15, 1.
- 8 B.N. Ivanov-Emin, L.D. Borzova, S.G. Malyugina, B.E. Zaitsev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1969**, 14, 610.
- 9 B.N. Ivanov-Emin, L.D. Borzova, S.G. Malyugina, B.E. Zaitsev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1970**, 15, 343.
- 10 H. Schwarz, *Z. Naturforsch.* **1967**, 22b, 1102.
- 11 H. Jacobs, J. Bock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 546, 33.
- 12 R. Scholder, F. Schwochow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 78, 1102.
- 13 R. Scholder, H. Schwarz, in: G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, F. Enke Verlag Stuttgart, **1981**, 1753.
- 14 A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1017.
- 15 G.M. Sheldrick, SHELXS-96, Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen **1996**.
- 16 G.M. Sheldrick, SHELXL-96, Program for the Refinement of Crystal Structures, Göttingen **1996**.
- 17 STOE & CIE GMBH, X-shape: Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Darmstadt **1996**.
- 18 STOE & CIE GMBH, X-Red: Data Reduction for STADI4 and IPDS, Darmstadt 1996.
- 19 A.L. Spek, Platon, *Acta Cryst.* **1990**, A46, C34.
- 20 L.J. Ferrugia, Platon für Windows, University of Glasgow **1998**.
- 21 G. Bergerhoff, Diamond: Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen, Bonn **1995**.
- 22 G. Bergerhoff, Diamond 2.1c: Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen, Bonn **1999**.
- 23 STOE & CIE GMBH, Visual X-Pow 1.04, Darmstadt **1998**.
- 24 STOE & CIE GMBH, Win X-Pow 1.04, Darmstadt **1998**.
- 25 ICSD Gmelin Institute, Retrieve 2.01, FIZ Karlsruhe **1997**.
- 26 ICPDS – ICDD International Centre for Diffraction Data.
- 27 American Chemical Society, SciFinder Scholar, **2001**.
- 28 R. Scholder, R. Pättsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1935**, 222, 135.
- 29 H. Hatakka, H. Alatalo, S. Palosaari, <http://lut.fi/~hhatakka/docit/impure.html>.
- 30 J.W. Mullin, J. Garside, *Chem. Eng.* **1974**, 286, 402.
- 31 R.J. Davey, L.A. Polywaka, S.J. Maginn, *Advances in Industrial Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1991**, 150.

- 32 J.-O. Bovin, *Acta Chem. Scand.* **1974**, A28, 723.
- 33 J.-O. Bovin, *Acta Chem. Scand.* **1974**, A28, 267.
- 34 J. Douglade, R. Mercier, H. Vivier, *Acta Cryst.* **1978**, B34, 3163.
- 35 H. Brintzinger, *Z. Anorg. Chem.* **1948**, 256, 98.
- 36 R. Scholder, H. Merbeth, *J. prakt. Chem.* **1958**, 4. Reihe, Band 5, 260.
- 37 N.M. Palekha, V.P. Karlov, G.N. Butuzov, V.V. Klimov, *Zhurn. Neorg. Khim.* **1990**, 35, 1923.
- 38 F. Thuillier-Chevin, P. Maraine, G. Pérez, *Acta Cryst.* **1981**, B37, 11.
- 39 X. Wang, A. Jacobson, *J. Solid State Chem.* **1998**, 140, 134.
- 40 B. Schwedes, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 391, 313.
- 41 M. Gießelbach, D. Hinz, *Z. Krist.* **2001**, Suppl. 18, 132.
- 42 D. Hinz, M. Gießelbach, *Z. Krist.* **2000**, Suppl. 17, 142.
- 43 L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 1895.
- 44 Hollemann, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage **1995**, Walter de Gruyter Berlin New York.
- 45 Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage Antimon B (Nr. 18), **1949** Gmelin Verlag GMBH Clausthal-Zellerfeld.
- 46 D.V.S. Jain, A.K. Banerjee, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 17, 177.
- 47 S.H. Gate, E. Richardson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 23, 257.
- 48 A. Lottermoser, *Z. Elektrochem.* **1927**, 33, 514.
- 49 M. Drátovský, J. Karlíček, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **1981**, 46, 3074.
- 50 D. Hinz, M. Gießelbach, *Z. Krist.* **2000**, Suppl. 17, 143.
- 51 M. Bouchama, M. Tournoux, *Rev. Chim. Min.* **1975**, 12, 93.
- 52 P. Spiegelberg, *Ark. Kemi Mineral. Geol.* **1940**, 14, 1.
- 53 G. v. Knorre, P. Olschewsky, *Ber. Chem. Ges.* **1885**, 18, 2353.
- 54 E.S. Tomula, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1921**, 118, 81.
- 55 H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, 301, 161.
- 56 J.-M. Colin, J. Lefebvre, G. Chaudron, *C.R. Acad. Sc. Paris* **1970**, C271, 280.
- 57 S. Raman, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 634.
- 58 J.P.Sauvage, P.Maraine, G. Perez, *Rev. Chim. Min.* **1976**, 13, 549.
- 59 International Tables for Crystallography, Vol. C, The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company **1983**.
- 60 R. X. Fischer, E. Tillmanns, *Acta Cryst.* **1988**, C44, 775.
- 61 M.C. Harding, *Z. Anorg. Chem.* **1899**, 20, 235.
- 62 E. Gutiérrez Puebla, E. Gutiérrez Ríos, A. Monge, I. Rasines, *Acta Cryst.* **1982**, B38, 2020.
- 63 S. Stahl, *Ark. Kemi Mineral. Geol.* **1943**, 17B, 1.
- 64 J.R. Gavarri, A.E. Hewat, *J. Solid State Chem.* **1983**, 49, 14.
- 65 M.T. Weller, D.R. Lines, *J. Solid State Chem.* **1989**, 82, 21.
- 66 J-C. Boivin, J. Tréhoux, D. Thomas, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Crist.* **1976**, 99, 193.
- 67 J.R. Gavarri, D. Weigel, *J. Solid State Chem.* **1975**, 13, 252.
- 68 R. Restori, D. Schwarzenbach, *Acta Cryst.* **1986**, B42, 201.

- 69 A. Nakua, H. Yun, J.N. Reimers, J.E. Greedan, C.V. Stager, *J. Solid State Chem.* **1991**, *91*, 105.
- 70 S. Shimada, K.J.D. Mackenzie, *Thermochim. Acta* **1982**, *56*, 73.
- 71 M. Stan, S. Mihaiu, D. Crisan, M. Zaharescu, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1998**, *35*, 243.
- 72 C. Svensson, *Acta Cryst.* **1975**, *B31*, 2016.
- 73 G. Thornton, *Acta Cryst.* **1997**, *B33*, 1271.
- 74 R. Scymczak, H. Scymczak, A.V. Zalesky, A.A. Bush, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1994**, *50*, 3404.
- 75 Olivier Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH Weinheim **1993**.
- 76 W.L. Wanmaker, A.H. Hoekstra, J.G. Verriet, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1967**, *86*, 537.
- 77 T.A.M. Haemers, D.J.W. IJdo, *Mat. Res. Bull.* **1991**, *26*, 989.
- 78 B. Schwedes, R. Hoppe, *Rev. Chim. Min.* **1971**, *8*, 583.
- 79 L. Desgranges, G. Calvarin, G. Chevrier, *Acta Cryst.* **1996**, *B52*, 82.
- 80 H. Jacobs, R. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1863.
- 81 E.A. Genkina, *Kristallografiya* **1992**, *37*, 356.
- 82 F. Olmi, C. Sabelli, *Eur. J. Min.* **1994**, *6*, 667.
- 83 B. Wang, S.C. Chen, M. Greenblatt, *J. Sol. State Chem.* **1994**, *108*, 184.
- 84 O. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 4109.
- 85 B. Kratochvil, L. Jensovsky, *Acta Cryst.* **1977**, *B33*, 2596.
- 86 F. Daniel, M. Maurin, J. Moret, E. Philippot, *J. Solid State Chem.* **1977**, *22*, 385.
- 87 D. Hottentot, B.O Loopstra, *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 728.
- 88 Ch. Hirschle, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1305.
- 89 B. Schwedes, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *392*, 97.
- 90 F.-A. Josien, G. Duquenoy, *Rev. Chim. Min.* **1980**, *17*, 40.
- 91 H.E. Swanson, E. Tatge, *Natl. Bur. Stand. (USA)*, **1953**, *395*, 1.
- 92 R. Franck, C. Rocchiccioli-Deltcheff, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **1970**, *B271*, 113.
- 93 R. Franck, *Rev. Chim. Min.* **1973**, *10*, 795.
- 94 T.G. Balicheva, N.I. Roi, *Zhur. Strukt. Khim.* **1970**, *12*, 415.
- 95 H. Strunz, M. Giglio, *Acta Cryst.* **1961**, *14*, 205.
- 96 K. Nakamoto, M. Margoshes, R.E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6480.
- 97 B. Sundvall, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1906.
- 98 B. Sundvall, *Acta Chem. Scand.* **1979**, *A33*, 219.
- 99 F. Lazarini, *Acta Cryst.* **1978**, *B34*, 3169.
- 100 F. Lazarini, *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 448.
- 101 H.A. Levy, M.D. Danford, P.A. Agron, *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 1458.
- 102 R. Scholder, *FIAT Rev. Ger. Science* **1948**, *1.5*, 5.
- 103 D. Hinz-Hübner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, im Druck.
- 104 M. Gießelbach, Diplomarbeit, Köln **1999**.

- 105 M. Bortz, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1446.
- 106 M. Jansen, S. Deibele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 539.
- 107 J. Hanawalt, H. Rinn, L. Frevel, *Anal. Chem.* **1938**, 10, 457.
- 108 T.N. Nguyen, D.M. Giaquinta, W.M. Davis, H.-C. zur Loye, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1273.
- 109 N. Kumada, M. Hosoda, N. Kinomura, *J. Solid State Chem.* **1993**, 106, 476.
- 110 N. Kumada, N. Takahashi, N. Kinomura, A.W. Sleight, *Mat. Res. Bull.* **1997**, 32, 1003.
- 111 N. Kumada, N. Takahashi, N. Kinomura, A.W. Sleight,  
*J. Solid State Chem.* **1996**, 126, 121.
- 112 X. Wang, F. Liebau, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1998**, 35, 27.
- 113 D. Hinz-Hübner, pers. Mitteilung.
- 114 L. Golic, M. Graunar, F. Lazarini, *Acta Cryst.* **1982**, B38, 2881.
- 115 H.A. Graf, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 414, 220.
- 116 I. Nakai, S. Katsura, K. Nagashima, *Proc. 1st Int. Symp. Hydroth. Reac. Japan*, **1982**, 772.
- 117 F. Kluger, F. Pertlik, *Monatsh. Chem.* **1985**, 116, 149.
- 118 C. Sabelli, G. Vezzalini, *N. Jb. Miner. Mh.* **1987**, 1987, 419.
- 119 X. Wang, F. Liebau, *Z. Kristallogr.* **1999**, 214, 820.
- 120 U. Simon, J. Jockel, F. Starrost, E.E. Krasovskii, W. Schattke,  
*Nanostructured Mat.* **1999**, 12, 447.
- 121 U. Simon, V. Gasparian, *Phys. Stat. Sol.* **2000**, b 218, 151.
- 122 F. Starrost, E.E. Krasovskii, W. Schattke, U. Simon, J. Jockel, R. Adelung, L. Kipp,  
*Phys. Rev.* **2000**, B 61, 15697.
- 123 D.E. Cox, A.W. Sleight, *Acta Cryst.* **1979**, B35, 1.
- 124 F. Abbattista, M. Hervieu, M. Vallino, C. Michel, B. Raveau,  
*J. Solid State Chem.* **1993**, 104, 338.
- 125 F. Abbattista, M. Vallino, A. Delmastro, D. Mazza, S. Ronchetti,  
*J. Solid State Chem.* **1995**, 117, 55.
- 126 H. Sakuma, H. Hashizume, A. Yamanaka, *Acta Cryst.* **1990**, B46, 693.
- 127 J.P.R. de Villiers, *Am. Min.* **1971**, 56, 758.
- 128 R. Nesper, H.G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 499, 109.
- 129 T.G. Spiro, D.H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 856.
- 130 R.J. Hill, *Acta Cryst.* **1985**, C41, 998.
- 131 A. Olin, R. Söderquist, *Acta Chem. Scand.* **1972**, 26, 3505.
- 132 S.M. Grimes, S.R. Johnston, I. Abrahams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2081.
- 133 S.-H. Hong, A. Olin, *Acta Chem. Scand.* **1974**, A28, 233.
- 134 B.N. Ivanov-Emin, A.M. Il'inets, B.E. Zaitsev, A.V. Kostrikin, F.M. Spiridonov, V.P. Dolganev,  
*Zhur. Neorg. Khim.* **1990**, 35, 2285.
- 135 M. Inagaki, T. Kuroishi, Y. Yamashita, M. Urata, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 527, 193.
- 136 C. Levy-Clement, Y. Billiet, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1976**, 99, 361.

- 137 S. Grimvall, *Acta Chem. Scand.* **1982**, A36, 309.
- 138 A.M. Il'inets, B.N. Ivanov-Emin, B.E. Zaitsev, A.V. Kostrikin, N.A. Baturin, L.L. Regel, V.P. Dolganev, *Kristallografiya* **1990**, 35, 491.
- 139 D. Hinz-Hübner, pers. Mitteilung.
- 140 E. Dubler, P. Korber, H.R. Oswald, *Acta Cryst.* **1973**, B29, 129.
- 141 R. Stahl, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 17.
- 142 D. Hinz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1012.
- 143 T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 50.
- 144 B.N. Ivanov-Emin, V.I. Rybina, V.I. Kornev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1965**, 10, 544.
- 145 N.I. Bashilova, T.V. Khomutova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1984**, 8, 1689.
- 146 R. Marchand, M. Tournoux, *C. R. Acad. Sc.* **1973**, C277, 863.
- 147 A. Verbaere, M. Dion, M. Tournoux, *J. Solid State Chem.* **1974**, 11, 60.
- 148 M. Touboul, Y. Feutelais, *Acta Cryst.* **1979**, B35, 810.
- 149 H. Sabrowsky, *Naturwiss.* **1969**, 56, 414.
- 150 M. Tournoux, R. Marchand, M. Bouchama, *C. R. Acad. Sc.* **1969**, C269, 1201.
- 151 A. Haase, G. Brauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 441, 181.



---

## Erklärung

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Gerd Meyer betreut worden.

keine Teilpublikationen

## Danksagung

Ich möchte allen danken, die mir während dieser Arbeit geholfen haben:

Ralf Müller und den Mitarbeitern des II. Physikalischen Instituts, die die SQUID-Messung durchgeführt haben.

Ingo, Ingrid und Wicky haben geduldig alle Sonderwünsche und Probleme bei IPDS-Messungen berücksichtigt.

Angi und Regina möchte ich für die IR- und UV-Messungen und die Auswertung der magnetischen Messungen danken.

Klaus und Regina haben die DTA/TG-Messungen durchgeführt.

Horst danke ich für die Messung der Pulverdiffraktogramme.

Besonders danken möchte ich den Insassen von 109a und allen, die innerlich dazugehören; und zwar für die wissenschaftlichen und weniger wissenschaftlichen Diskussionen, die vielen lustigen Teerunden und die seelische und technische Unterstützung bei Computerproblemen.

Dirk H.-H. gilt mein Dank für die wissenschaftlichen Diskussionen wie auch die stetige Erweiterung des allgemeinen Wissens, seien es nun Kristalle, Staubsauger oder die Analyse des Verhaltens im Kölner Straßenverkehr, und der Dank für Kilos an Schokolade.

Allen Mitgliedern des Lehrstuhls danke ich für die gute Zusammenarbeit.