

Röntgenuntersuchung der Verbindungen NaSb(OH)_6 , NaSbF_6 , NaSbO_3 und gleichartiger Stoffe

VON NILS SCHREWELIUS

Mit 2 Abbildungen im Text

Frühere Untersuchungen

Vor bald 2 Jahren begann ich eine Röntgenuntersuchung über das sogenannte Natriumhydroxyantimonat und fand dabei sogleich, daß diese Verbindung nicht als $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ aufgefaßt werden kann, sondern daß sie aus NaSb(OH)_6 besteht. Es war mir damals leider entgangen, daß J. BEINTEMA schon kurz vorher dieselbe Entdeckung gemacht und auch veröffentlicht hatte¹⁾.

Dieser Forscher hat dann später mehrere Salze der Säure HSb(OH)_6 röntgenographisch untersucht²⁾. Da aber in allen diesen Salzen das Metall zweiwertig ist, während die von mir untersuchten Verbindungen dieser Art aus Salzen der einwertigen Metalle Na, Ag und Li bestehen und da ich außerdem einige entsprechende Salze der Säure HSbF_6 , sowie die Entwässerungsprodukte von NaSb(OH)_6 und AgSb(OH)_6 untersucht habe, so deckt sich meine Arbeit glücklicherweise nur bezüglich der Verbindung NaSb(OH)_6 mit der von BEINTEMA. Das Strukturproblem der letztgenannten Substanz, das von BEINTEMA schon recht weitgehend geklärt wurde, wird in der vorliegenden Arbeit vollständig gelöst.

Ebenfalls erst nach Inangriffnahme dieser Arbeit gelangte mir ein Bericht von W. LANGE und K. ASKITOPOULOS³⁾ über Salze der Säure HSbF_6 zur Kenntnis. Diese Forscher haben eine ganze Reihe solcher Verbindungen — u. a. auch die Alkalisalze — hergestellt, und ihre Produkte sind von Prof. Dr. H. SEIFERT kristallographisch untersucht worden. Ein ausführlicher Bericht über seine Messungen wird in der zitierten Arbeit in Aussicht gestellt.

¹⁾ J. BEINTEMA, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **38** (1935), 1015.

²⁾ J. BEINTEMA, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **39** (1936), 241, 625; Recueil Trav. chim. Pays-Bas **56** (1937), 931.

³⁾ W. LANGE u. K. ASKITOPOULOS, Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935), 376.
Z. anorg. allg. Chem. Bd. 238. 16

Herr Prof. SEIFERT teilte mir auf meine Anfrage, ob er Gelegenheit gehabt habe, diese Arbeit weiter zu verfolgen, freundlichst mit, daß er wegen dringlicher Beschäftigung mit anderen Dingen noch nicht dazu gekommen sei, und eine Veröffentlichung meiner Ergebnisse über die Salze von HSbF_6 begrüßen würde. Es hat sich übrigens herausgestellt, daß das von mir hergestellte NaSbF_6 nicht in derselben Weise zu kristallisieren scheint, wie die Verbindung, die von LANGE und ASKITOPOULOS mit dieser Formel bezeichnet und von Prof. SEIFERT kristallographisch untersucht worden ist.

NaSb(OH)_6 und AgSb(OH)_6

Nach BEINTEMA kristallisiert NaSb(OH)_6 tetragonal-bipyramidal und hat die Gitterdimensionen $a = 8,005 \text{ \AA}$ und $c = 7,868 \text{ \AA}$. Ich bin zu demselben Ergebnis gelangt. Die LAUE-Symmetrie stellte sich als C_{4h} heraus, und die Kanten der Elementarzelle wurden zu $a = 8,01 \text{ \AA}$ und $c = 7,88 \text{ \AA}$ bestimmt.

Ein durch Mischung von Lösungen aus Kaliumhydroxyantimonat und Silbernitrat erzeugter Niederschlag erwies sich bei der Röntgenanalyse als mit NaSb(OH)_6 isomorph und konnte somit als AgSb(OH)_6 identifiziert werden. Die Gitterdimensionen dieser Verbindung ergaben sich zu $a = 8,12 \text{ \AA}$ und $c = 7,91 \text{ \AA}$.

Die Röntgendaten der beiden Antimonate haben sich als weitgehend analog herausgestellt. Die kräftigsten Interferenzen der Pulverphotogramme rühren durchweg von Netzebenen mit ungemischten, entweder ebenen oder unebenen Indizes her und zeigen, daß die Metallatome in wenigstens annähernd allseitig flächenzentrierten Gittern angeordnet sind. Die wenigen und verhältnismäßig schwachen Interferenzen mit gemischten Indizes, die beobachtet werden können, sind für beide Substanzen dieselben, was auf eine weitgehende Übereinstimmung in ihrer Struktur schließen läßt. Es dürfte also ausreichend sein, das Strukturproblem nur für den einen der beiden Stoffe zu lösen. Da Einzelkristalle nur von NaSb(OH)_6 vorhanden waren, wovon LAUE- und Drehphotogramme aufgenommen werden konnten, habe ich die Röntgendaten dieser Verbindung bei der Lösung des hier vorliegenden Strukturproblems benutzt.

Die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten NaSb(OH)_6 . Von den mit der LAUE-Symmetrie in Einklang zu bringenden Raumgruppen, die in diesem Falle in Betracht kommen, ist $C_{4h}^1 - P4_2/n$ die wahrscheinlichste, weil ihre Kriterien, $hk0$ ausgelöscht für $h + k$ uneben und 001 ausgelöscht für 1 uneben, erfüllt sind. Um diese

Bedingungen zu prüfen, wurden kräftig belichtete Drehphotogramme um [1 1 0] und [0 0 1] aufgenommen. Sie enthalten keine Reflexe, die mit der erwähnten Raumgruppe im Widerspruch stehen.

Wie BEINTEMA gefunden hat, müssen die Metallatome offenbar die Lagen 4 (c) und 4 (d), d. h. die Punkte $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$, $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$, bzw. $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ einnehmen¹⁾. Wir können annehmen, daß die Sb-Atome die erste und die Na-Atome die zweite dieser Punktlagen besetzen. Da die Struktur nahezu kubisch ist, entspricht diese Anordnung der Metallatome sehr nahe einem NaCl-Gitter. Die OH-Ionen gruppieren sich wahrscheinlich annähernd oktaedrisch um die Sb-Atome und dürften demgemäß drei allgemeine Punktlagen 8 (g) besetzen. Um ihre Anordnung zu bestimmen, müssen somit 9 Parameter festgestellt werden.

BEINTEMA schlägt die folgenden Werte vor: $x_1 = 1/6$, $y_1 = 0$, $z_1 = 1/3$; $x_2 = 0$, $y_2 = 1/3$, $z_2 = 1/3$; $x_3 = 1/6$, $y_3 = 1/6$, $z_3 = 0$. Diese können aber nicht zutreffend sein, weil die auf Grund derselben berechneten Reflexintensitäten mit den beobachteten nicht übereinstimmen. BEINTEMA betont übrigens in seinem Bericht, daß die von ihm angegebenen Parameter nicht ganz richtig sein können. Er hält es z. B. für sehr wahrscheinlich, daß die O-Atome etwas näher an den Sb-Atomen gelegen sind.

Dies ist unzweifelhaft der Fall. Man kann aus guten Gründen annehmen, daß der Abstand vom Mittelpunkt eines Sb-Ions zum Mittelpunkt eines benachbarten O-Ions etwa 1,95 Å ist, und daß der entsprechende Na-O-Abstand etwa 2,30 Å beträgt. Unter Anwendung dieser Distanzen läßt sich ein geometrischer Ort für die Lage der Sauerstoffatome herleiten. Sphären mit den Na- und Sb-Zentren als Mittelpunkte und mit Radien von 2,30 bzw. 1,95 Å müssen sich schneiden, und auf den dadurch erzeugten kreisförmigen Schnittlinien müssen offenbar die Zentren der Sauerstoffatome liegen. Wenn nun unter diesen Kreisen drei herausgegriffen werden, die sich durch die Symmetrieelemente der Raumgruppe nicht auseinander herleiten lassen, und wenn auf jedem dieser drei Kreise 12 Punkte ausgewählt werden, die etwa wie die Zahlen eines Zifferblatts gleichmäßig verteilt sind, so erhalten wir drei je 12 Punkte umfassende Gruppen von möglichen Sauerstoffatomlagen. Die Aufgabe wird jetzt dies: aus jeder dieser Gruppen einen Punkt auszuwählen, der

¹⁾ Bezeichnungen nach „Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen“, Berlin 1935.

in Kombination mit den zwei anderen die Lage der Sauerstoffatome annähernd richtig definiert.

Dies kann in folgender Weise geschehen. Es wird für jede der drei Gruppen von Punkten berechnet, wie sich der Strukturfaktor für Netzebenen mit gemischten Indizes ändert, wenn nacheinander die 12 Punkte der Gruppe in der Lage 8 (g) entsprechendes Sauerstoffgitter definieren. Die Sb- und Na-Atome haben keinen Einfluß auf die Intensität der von diesen Netzebenen abgebeugten Strahlung. Ein Überblick der drei in dieser Weise erhaltenen Tabellen ergibt sofort, welche Punkte der drei Gruppen miteinander kombiniert werden sollen, um eine mit den Intensitäten übereinstimmende Sauerstoffanordnung zu definieren. Es läßt sich in dieser

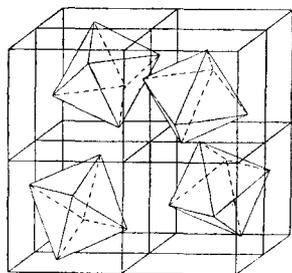


Abb. 1. Kristallstruktur von $\text{NaSb}(\text{OH}_6)$.

O-Atome an den Ecken und Sb-Atome in der Mitte der Oktaeder. Na-Atome in der Mitte der von $\text{Sb}(\text{OH}_6)$ -Oktaedern unbesetzten Oktanten der Elementarzelle

Weise die Lage der drei gesuchten Punkte approximativ feststellen. Durch kleine Verschiebungen dieser annähernd richtigen Punkte auf den Kreisen, auf welchen sie liegen müssen, läßt sich schließlich ihre Lage verbessern, so daß eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten erreicht wird.

Ich bin in dieser Weise zu den folgenden Punkten gelangt: $x_1 = 0,28$, $y_1 = 0,025$, $z_1 = 0,34$; $x_2 = 0,025$, $y_2 = 0,28$, $z_2 = 0,34$; $x_3 = 0,175$, $y_3 = 0,175$, $z_3 = 0,025$. In Tabelle 1 werden die auf Grund dieser Parameter berechneten Intensitätswerte mit den beobachteten verglichen. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Wie ersichtlich, sind die beiden letzten der drei Punkte annähernd dieselben wie die von BEINTEMA angegebenen, der erste hat aber eine ganz andere Lage, als sie von dem holländischen Forscher vorgeschlagen wurde.

Aus der Abb. 1 sieht man, wie die Atome geordnet sind. Um jedes Sb-Atom sind 6 O-Atome fast regelmäßig oktaedrisch orientiert. Auch die Na-Atome sind von 6 O umgeben. Die Sb-O- und Na-O-Abstände betragen durchweg 1,97 bzw. 2,32 Å. Innerhalb eines SbO_6 -Oktaeders sind die O-O-Distanzen 2,68, 2,81, 2,88 und 2,89 Å, und die Zentren der einander nächstliegenden O-Atome verschiedener Oktaeder sind 2,86 Å von einander entfernt. Die Atomabstände des Gitters stimmen also durchwegs mit den normalen Werten der Ionenradien überein.

Tabelle 1
Pulverphotogramme von NaSb(OH)₆. Cr-K-Strahlung

hkl	sin ² θ		I		hkl	sin ² θ		I	
	beob.	ber.	beob.	ber.		beob.	ber.	beob.	ber.
200	0,0821	0,0816	sst	28	302		0,2680	—	0
002	0,0853	0,0844	m	9	203		0,2715	—	0
201		0,1027	—	0	321	0,2868	{0,2863 0,2884	ss	{0,4 0,2
102		0,01048	—	0	312				
211		0,1231	—	0,3	213	0,2913	0,2919	ss	0,9
112		0,1252	—	0,2	400	0,3262	0,3264	st	4
220	0,1642	0,1632	m	4	004	0,3375	0,3376	s	1,1
202	0,1674	0,1660	st	11	401		0,3475	—	0
221		0,1843	—	0,004	322		0,3496	—	0,06
212		0,1864	—	0,001	223		0,3531	—	0,01
310	0,2052	{0,2040	s	{0,001	104		0,3580	—	0
301		{0,2047			{1,6	330	0,3667	{0,3672	ss
103	0,2105	0,2103	s	1,4	411				
311	0,2251	0,2251	st	10	303		0,3735	—	0,1
113	0,2309	0,2307	m	3	114		0,3784	—	0,02
222	0,2482	0,2476	st	5	331	0,3877	0,3883	s	1,3

ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittelstark, st = stark, sst = sehr stark

NaSbF₆

Wie bekannt, läßt sich OH in Kristallgebäuden weitgehend durch F ersetzen, ohne daß die Atomanordnung an Stabilität einbüßt. Es konnte also vermutet werden, daß die Verbindung NaSbF₆ etwa denselben Bau wie NaSb(OH)₆ haben sollte. Diese Vermutung hat sich auch bestätigt. Durch den Austausch der OH- durch F-Ionen steigt nur die Symmetrie von tetragonal pseudokubisch auf kubisch.

Das Fluoroantimonat wurde durch Auflösung von NaSb(OH)₆ in 40% iger HF und Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade hergestellt. Die Verbindung erwies sich als hygroskopisch. Um Pulverphotogramme zu bekommen, mußte das Präparat jede 1/2 Stunde gegen ein neues ausgetauscht werden, obwohl es durch einen dünnen Überzug eines wasserfreien organischen Lacks so weit wie möglich gegen die Luftfeuchtigkeit geschützt wurde. In dieser Weise gelang es in etwa 6 Stunden verhältnismäßig gute Röntgenbilder zu bekommen.

Die sin² θ-Werte derselben sind in der Tabelle 2 eingetragen. Die Interferenzen stimmen, wie ersichtlich, durchweg mit einem flächenzentriert kubischen Gitter überein. Die Kante des Elementarkubus berechnet sich zu 8,18 Å. Die Na- und Sb-Atome sind offenbar auch im Fluoroantimonat wie die Partikel eines NaCl-Gitters angeordnet.

Tabelle 4
Pulverphotogramme von $\text{NaSbF}_4(\text{OH})_2$. Cr-K-Strahlung

hkl	$\sin^2 \theta$		I		hkl	$\sin^2 \theta$		I	
	beob.	ber.	beob.	ber.		beob.	ber.	beob.	ber.
1 0 2	0,1153	0,1160	st	17	2 1 0	0,4465	0,4459	ss	0,4
1 0 3	0,1818	0,1816	st	13	2 1 1	0,4590	0,4593	m	6
1 1 0	0,1906	0,1911	s	2,9	2 0 4	0,4650	0,4644	ss	0,4
0 0 4		0,2096	—	0,4	2 1 2	0,4985	0,4985	m	4
1 1 2	0,2435	0,2434	st	12	1 0 6	0,5373	0,5353	s	1,4
2 0 0	0,2538	0,2548	ss	0,5	2 1 3	0,5638	0,5641	m	5
2 0 1	0,2669	0,2679	m	7	3 0 0	0,5728	0,5733	m	7
1 0 4	0,2735	0,2729	ss	0,9	2 0 5	0,5831	0,5823	m	3
2 0 2	0,3074	0,3071	m	4	3 0 1		0,5864	—	0
2 0 3	0,3726	0,3727	m	4	3 0 2	0,6245	0,6256	s	3,8
1 0 5	0,3921	0,3912	m	4	2 1 4	0,6555	0,6555	ss	0,6
1 1 4	0,4010	0,4003	st	7	1 1 6	0,6645	0,6627	m	8

Die Struktur wird in Abb. 2 veranschaulicht. Sie erinnert insofern an die Atomanordnung, die BEILTEMA für die Verbindungen $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sb}(\text{OH})_6]$ und $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sb}(\text{OH})_6]$ gefunden hat, daß die negativen Ionen in einer näherungsweise hexagonal dichtesten Kugelpackung geordnet sind. Für die erwähnten Verbindungen hat BEILTEMA die Gitterdimensionen $a = 16,02$, $c = 9,77$ und $a = 16,08$, $c = 9,84$ Å gefunden. Die Basiskanten seiner Antimonate sind etwa dreimal so groß wie die von $\text{NaSbF}_4(\text{OH})_2$, während die c -Werte der drei Verbindungen fast dieselben sind.

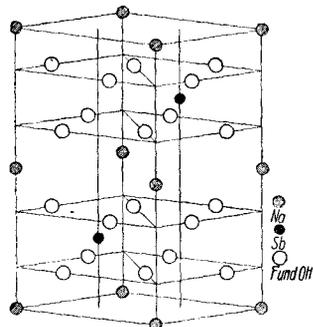


Abb. 2. Kristallstruktur von $\text{NaSbF}_4(\text{OH})_2$

Sb-O und Na-O betragen 2,00 bzw. 2,30 Å und die kürzesten O-O-Abstände sind 2,65 Å.

$\text{LiSb}(\text{OH})_6$

Diese Verbindung wurde nach F. BEILSTEIN und O. VON BLAËSE¹⁾ dadurch erhalten, daß eine Kaliumhydroxyantimonatlösung mit LiCl versetzt und dann langsam eingeeengt wurde. Es schied sich ein feinkristallinischer Niederschlag aus, von dem, nachdem er gereinigt und getrocknet war, Pulverphotogramme aufgenommen wurden.

Nach BEILSTEIN und VON BLAËSE sollte das durch dieses Verfahren erhaltene $\text{LiSbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, d. h. $\text{LiSb}(\text{OH})_6$, aus mikroskopischen hexagonalen Täfelchen bestehen. Wie aus der Tabelle 5

¹⁾ F. BEILSTEIN u. O. VON BLAËSE, Bull. Akad. Petersb. (2) 1890, 102.

Tabelle 5
Pulverphotogramm von LiSb(OH)₆. Cr-K-Strahlung

hkl	sin ² θ		I	hkl	sin ² θ		I
	beob.	ber.			beob.	ber.	
101	0,1150	0,1147	st	103	0,5458	0,5463	m
110	0,1828	0,1823	s	300		0,5469	
002		0,2158	—	301	0,6013	0,6008	s
111	0,2366	0,2362	m	212	0,6411	0,6410	m
200	0,2430	0,2430	s	113	0,6684	0,6678	m
102	0,2761	0,2766	st	203	0,7291	0,7285	m
201	0,2962	0,2969	m	220		0,7290	
	0,3028		s	302	0,7634	0,7627	ss
112	0,3980	0,3981	st	221	0,7818	0,7829	s
210	0,4256	0,4252	m	310	0,7892	0,7898	s
202	0,4585	0,4588	m	311	0,8432	0,8436	s
211	0,4790	0,4789	m	004	0,8631	0,8632	s
003	0,4855	0,4855	ss	213	0,9096	0,9107	m
				104	0,9230	0,9239	m

hervorgeht, haben sich auch die Pulverphotogramme hexagonal indizieren lassen. Sämtliche Interferenzen außer einer schwachen, deren Ursprung fraglich erscheint, können einer quadratischen Form zugeordnet werden, die einer Zelle von den Dimensionen $a = 5,351$ und $c = 4,918 \text{ \AA}$ entspricht. Das Volum derselben ist etwa halb so groß wie das Elementarvolum von $\text{NaSbF}_4(\text{OH})_2$ und dürfte demgemäß nur eine Gruppe $\text{LiSb}(\text{OH})_6$ enthalten. Die Dichte berechnet sich unter dieser Voraussetzung zu 3,12, was befriedigend mit der experimentell gefundenen 3,01 übereinstimmt.

Meine Versuche, die Struktur dieser Verbindung zu bestimmen, sind bisher leider trotz zäher Bemühungen gescheitert. Aus der relativen Intensität der Reflexe scheint freilich hervorzugehen, daß die Sb-Atome in einem einfachen hexagonalen Gitter mit den Dimensionen der erwähnten Zelle geordnet sind. Die O-Atome haben aber wahrscheinlich eine verwickeltere Anordnung, als sich mit der angegebenen Zelle definieren läßt, d. h. die oben angenommenen Elementardimensionen dürften in Wirklichkeit zu klein sein. Eine Stütze für diese Auffassung mag vielleicht im Vorhandensein des Reflexes $\sin^2 \theta = 0,3028$ erblickt werden, der tatsächlich einer Zelle mit der doppelten Höhe (als 113 indiziert) zugeordnet werden kann. Es ist ferner auffallend, daß das Volum der vorgeschlagenen kleinen Zelle (122 \AA^3) etwas größer als der halbe Elementarbereich der Verbindung $\text{NaSbF}_4(\text{OH})_2$ (118 \AA^3) ist. Obwohl die Li- erheblich kleiner als die Na-Atome sind, nimmt eine Gruppe $\text{LiSb}(\text{OH})_6$ einen größeren Raum ein als $\text{NaSbF}_4(\text{OH})_2$. Dies deutet darauf hin, daß

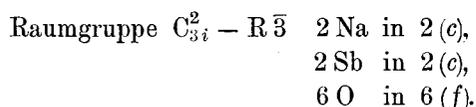
die Li-Atome im Lithiumantimonat zwischen nur vier OH-Ionen orientiert sind. Eine derartige Einlagerung dürfte kaum ohne eine Komplizierung des Sauerstoffgitters zustande kommen können, so daß dieses nur mittels einer größeren Elementarzelle beschrieben werden kann. Daß die Pulverphotogramme mit der oben angegebenen kleinen Zelle — die also nur eine Pseudo-Elementarzelle darstellen kann — im Einklang sind, dürfte dadurch erklärt werden können, daß das Sauerstoffgitter nur verhältnismäßig wenig von einer einfachen Anordnung abweicht.

Um das Strukturproblem von $\text{LiSb}(\text{OH})_6$ zu lösen, müssen LAUE- und Drehphotogramme aufgenommen werden. Leider habe ich bisher trotz mehrerer Versuche nicht so große Kristalle von dieser Verbindung herstellen können, daß sie zu diesem Zweck ausreichen. Es ist jedoch zu hoffen, daß dies durch weitere Versuche gelingen wird.

NaSbO_3 , AgSbO_3 und LiSbO_3

Diese drei Verbindungen wurden durch Erhitzen der entsprechenden Hexahydroxoantimonate an der Luft hergestellt.

NaSbO_3 war schon früher in diesem Institut durch Glühen einer Mischung von Na_2CO_3 und Antimonsäure hergestellt worden. Wie erwartet, hat es sich als mit dem Ilmenit, FeTiO_3 , isomorph herausgestellt. Die Kante des Elementarrhomboeders ist zu 6,14 Å und sein Winkel zu $5,13^\circ$ bestimmt worden. Die Atomanordnung ist die folgende:



Die Interferenzen der Pulverphotogramme waren etwas unscharf und es schien mir daher kaum möglich, die fünf Parameter genau zu bestimmen. Es wurde nur festgestellt, daß die von E. POSNJAK T. F. W. BARTH¹⁾ für CdTiO_3 gefundenen Parameter, wenn sie auf NaSbO_3 bezogen werden, eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten ergeben.

Die Entwässerung von $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ wurde, wie erwähnt, durch Erhitzen der Verbindung an der Luft bewirkt. Um zu untersuchen, ob es möglich wäre, dabei auch intermediäre Produkte zu erhalten, wurde diese Wärmebehandlung bei verschiedenen Temperaturen und

¹⁾ E. POSNJAK u. T. F. W. BARTH, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 88 (1934) 271.

während kürzerer oder längerer Zeit ausgeführt. Es ließen sich zwar in dieser Weise keine nur teilweise entwässerten Substanzen herstellen, jedoch wurde zweimal durch diese Versuche ein Pulver erhalten, das andere Röntgenogramme als das rhomboedrische NaSbO_3 ergab. Ein derartiges Entwässerungsprodukt, das durch zweistündige Erhitzung von $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ auf 285° und ein weiteres, welches durch zwei Monate langes Glühen des Pulvers bei 400° erhalten wurde, erzeugte Röntgeninterferenzen, die so unscharf waren, daß es schwer erschien, aus denselben irgendeinen Schluß auf die Art der gebildeten Verbindung zu ziehen.

Bei der Untersuchung des Entwässerungsproduktes von $\text{AgSb}(\text{OH})_6$ klärte sich indessen die Frage auf. Es wurden nämlich dabei ganz ähnliche Photogramme, aber mit außerordentlich scharfen und deutlichen Linien erhalten, und es ergab sich sofort, daß sie von einem flächenzentriert kubischen Gitter mit einer Würfelkante von $10,23 \text{ \AA}$ herrührten. Für das Gitter der entsprechenden Na-Verbindung stellte sich die Zellenkante als $10,20 \text{ \AA}$ heraus.

Zu der gleichen Zeit, wie diese Tatsachen festgestellt wurden, waren im hiesigen Institut Prof. A. WESTGREN und seine Mitarbeiter mit Untersuchungen über Verbindungen vom Typus der Minerale Pyrochlor, Atopit und Mikrolit sowie der Substanz $\text{Sb}^{\text{III}} \cdot \text{Sb}_2^{\text{V}} \text{O}_6 \text{OH}$ beschäftigt. Durch Vergleich mit ihren Photogrammen konnte ohne nähere Strukturanalyse der durch Entwässerung von $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ und $\text{AgSb}(\text{OH})_6$ gebildeten Verbindungen sofort festgestellt werden, daß sie bezüglich ihres Baus den erwähnten Substanzen nahe verwandt sind. Ihre Pulverphotogramme stimmten mit dem von Pyrochlor fast vollständig überein.

Pyrochlor, $\text{CaNaSb}_2\text{O}_6\text{OH}$, hat die folgende Struktur:¹⁾

Raumgruppe $\text{O}_h^7 - \text{Fd } 3m$. $8 \text{ Ca} + 8 \text{ Na}$ in $16(c)$,
 16 Sb in $16(d)$,
 48 O in $48(f)$, (Parameter $0,29$),
 8 OH in $8(a)$.

Wie WESTGREN und seine Mitarbeiter neuerdings gefunden haben, können die $8 \text{ Ca} + 8 \text{ Na}$ -Atome in $16(c)$ ohne Veränderung der Struktur durch nur $8 \text{ Sb}^{\text{III}}$ oder 12 Ca ersetzt werden²⁾. Es schien deshalb nicht ausgeschlossen, daß die durch das Erhitzen der Hexa-

¹⁾ H. R. von GAERTNER, Neues Jb. Min. Geol. Pal. 61 (1930), 1.

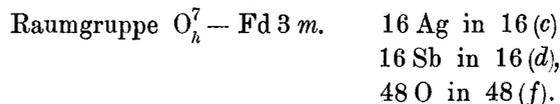
²⁾ K. DIHLSTRÖM u. A. WESTGREN, Z. anorg. allg. Chem. 235 (1937), 153. O. ROSÉN u. A. WESTGREN, Geol. Fören. Stockholm Förhandl. 60 (1938), 226.

hydroxoantimonate erhaltenen Verbindungen noch etwas Hydroxyl enthielten. Die Ladung des Anionengitters könnte nämlich dadurch neutralisiert werden, daß die Punktlage 16(c) nicht nur von Na- bzw. Ag-Ionen besetzt wäre, sondern auch einige Sb-Atome enthielte. Die Möglichkeit durfte nicht außer acht gelassen werden, daß der Ag-Verbindung die Formel $\text{Ag}_{12}\overset{\text{III}}{\text{Sb}}_4\overset{\text{V}}{\text{Sb}}_{16}\text{O}_{48}(\text{OH})_8$ zukäme. Andererseits könnte auch die Entwässerung während der Erhitzung vollständig sein und die Translationsgruppe die Zusammensetzung $\text{Ag}_{16}\text{Sb}_{16}\text{O}_{48}$ haben, d. h. die Verbindung einfach aus AgSbO_3 bestehen. Unter Voraussetzung der ersten dieser Alternative berechnet sich die Dichte zu 7,14, und wenn die Verbindung aus AgSbO_3 besteht, würde sie 6,81 sein. Der experimentell bestimmte Wert beträgt 6,69 und spricht zugunsten der Formel AgSbO_3 .

Eine weitere Stütze für diese Zusammensetzung ist die Tatsache, daß die Pulverphotogramme des Entwässerungsprodukts von $\text{AgSb}(\text{OH})_6$ keine anderen Interferenzen enthalten als die der flächenzentriert kubischen Phase. Würde nämlich die Formel der Verbindung $\text{Ag}_{12}\overset{\text{III}}{\text{Sb}}_4\overset{\text{V}}{\text{Sb}}_{16}\text{O}_{48}(\text{OH})_8$ sein, so müßte, wenn sie sich aus $\text{AgSb}(\text{OH})_6$ ausscheidet, gleichzeitig eine Ag-reichere Phase gebildet werden. Die Photogramme zeigen aber, wie erwähnt, keine Spur einer derartigen Substanz.

Im hiesigen Institut hat auch neuerdings K. DIHLSTRÖM ein völlig entwässertes Antimonsäurepräparat, d. h. rhombisches Sb_2O_4 , monatelang in einem Silbertiegel bei 800° gehalten. Seine Absicht war, daraus, wenn möglich, für LAUE- und Drehaufnahmen geeignete Kristalle von Sb_2O_4 herzustellen. Das Präparat ergab aber nach dieser Behandlung Pulverphotogramme, die mit denen des von $\text{AgSb}(\text{OH})_6$ erhaltenen Entwässerungsproduktes völlig übereinstimmten. Das Antimonoxyd hatte offenbar mit dem Silber reagiert und sich in ein Silberantimonat umgewandelt. Es ist damit endgültig bewiesen, daß das beim Erhitzen von $\text{AgSb}(\text{OH})_6$ erhaltene Produkt kein Hydroxyl enthält, sondern einfach aus AgSbO_3 besteht.

Seine Struktur muß demgemäß die folgende sein:



Wenn auch in diesem Falle für den Parameter der Punktlage 48(f) der Wert 0,29 gewählt wird, so fällt, wie aus der Tabelle 6 ersichtlich, die Übereinstimmung zwischen berechneten und beob-

Tabelle 6
Pulverphotogramme von AgSbO₃. Cr-K-Strahlung

hkl	sin ² θ		I		hkl	sin ² θ		I	
	beob.	ber.	beob.	ber.		beob.	ber.	beob.	ber.
220	0,1004	0,0998	ss	0,6	444	0,5983	0,5985	m	12
311	0,1380	0,1372	ss	0,4	551	0,6359	0,6359	s	0,7
222	0,1507	0,1496	sst	88	711				
400	0,2008	0,1995	st	30	642	0,6983	—	0	
331		0,2369	—	0	553	0,7354	0,7356	s	1,1
422	0,2986	0,2993	s	0,7	731				
333	0,3370	0,3367	s	1,2	800	0,7980	0,7980	m	9
511					733	0,8354	—	0,3	
440	0,4000	0,3990	st	36	644	0,8479	—	0	
531		0,4364	—	0,4	660	0,8975	0,8978	ss	0,5
442		0,4489	—	0	822				
620		0,4988	—	0	555	0,9353	0,9353	ss	0,6
523	0,5368	0,5362	ss	0,2	751				
622	0,5488	0,5486	st	40	662	0,9472	0,9476	st	34

achteten Intensitäten gut aus. Durch Intensitätsberechnungen ist auch dieselbe Struktur für die Na-Verbindung bestätigt worden.

NaSbO₃ tritt also in zwei verschiedenen Formen auf. Leider habe ich noch nicht entscheiden können, unter welchen Bedingungen sie stabil sind oder ob das kubische NaSbO₃ nur aus einem intermediär auftretenden instabilen Produkt besteht.

Die Tatsache, daß eine Struktur wie die der Pyrochlormineralen auch ohne OH- oder F-Ionen bestehen kann, wirft ein neues Licht auf das Problem der schwankenden Zusammensetzung dieser Stoffe. O. ROSÉN und A. WESTGREN haben neuerdings auf die Bedeutung des genannten Ergebnisses für diese Frage hingewiesen¹⁾.

Endlich soll noch mit einigen Worten der Untersuchung von LiSbO₃ erörtert werden. Diese Verbindung wurde teils durch Entwässerung von LiSb(OH)₆, teils durch Erhitzen einer Mischung von Li₂CO₃ und Antimonsäure erhalten. Die Pulverphotogramme waren sehr linienreich und deuten auf eine verwickelte Struktur hin. Die quadratische Form der Verbindung habe ich noch nicht finden können. Es soll jedoch versucht werden, auch von dieser Substanz Kristalle zu bekommen, um ihr Strukturproblem lösen zu können.

Zusammenfassung

NaSb(OH)₆ und AgSb(OH)₆ sind isomorph, tetragonal mit den Gitterdimensionen, für jene Verbindung $a = 8,01 \text{ \AA}$, $c = 7,88 \text{ \AA}$, für diese $a = 8,12 \text{ \AA}$, $c = 7,91 \text{ \AA}$. Raumgruppe $C_{4h}^1 - P4_2/n$. 4 Na oder

¹⁾ O. ROSÉN u. A. WESTGREN, l. c.

Ag in 4(*d*), 4Sb' in 4(*c*), 24 OH in dreimal 8(*g*); $x_1 = 0,28$, $y_1 = 0,025$, $z_1 = 0,34$; $x_2 = 0,025$, $y_2 = 0,28$, $z_2 = 0,34$; $x_3 = 0,175$, $y_3 = 0,175$, $z_3 = 0,025$.

NaSbF₆ ist kubisch. $a = 8,18$ Å. Struktur wahrscheinlich: Raumgruppe T_h^6 — Pa 3. 4 Na in 4(*b*), 4 Sb in 4(*a*), 24 F in 24(*d*); $x = -0,05$, $y = 0,05$, $z = 0,225$.

NaSbF₄(OH)₂ ist trigonal. $a = 5,227$ Å, $c = 9,98$ Å. Raumgruppe D_{3d}^2 — $C\bar{3}1c$. 2 Na in 2(*b*), 2 Sb in 2(*c*), 8 F + 4 OH in 12(*i*); $x = y = 0,33$, $z = 0,15$.

LiSb(OH)₆ ist hexagonal oder trigonal. Die Pulverphotogramme stimmen mit der Zelle $a = 5,351$ Å, $c = 4,918$ Å überein. Die wahre Elementarzelle ist jedoch wahrscheinlich größer.

NaSbO₃ kommt in zwei Formen vor. Die eine ist mit Ilmenit isomorph; $a = 6,14$ Å, $\alpha = 51^{\circ}3$. Die andere ist kubisch mit $a = 10,20$ Å. Raumgruppe O_h^7 — Fd $3m$. 16 Na in 16(*c*), 16 Sb in 16(*d*), 48 O in 48(*f*); $x = 0,29$.

AgSbO₃ ist mit dem kubischen NaSbO₃ isomorph; $a = 10,23$ Å.

LiSbO₃ hat eine verwickelte Struktur, die noch nicht bestimmt worden ist.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt. Versuche sollen, wie erwähnt, unternommen werden, um die Anordnung der Atome in LiSb(OH)₆ und LiSbO₃ festzustellen. Das Strukturproblem der miteinander isomorphen Verbindungen NH₄SbF₆, KSbF₆ und TlSbF₆ ist bereits in Angriff genommen worden. Ihr Bau ähnelt demjenigen von NaSbF₆, ist aber monoklin deformiert. Es sollen auch entsprechende Vanadinate, Niobate und Tantalate untersucht werden.

Zuletzt möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. WESTGREN, der mir das Untersuchungsthema vorgeschlagen und mich während der Arbeit in vieler Hinsicht unterstützt hat, herzlich danken.

Stockholm, Institut für allg. u. anorg. Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. April 1938.