

## VI. Über die Kristallstruktur der Antimonoxyde.

Von

U. Dehlinger in Stuttgart.

(Mit 2 Textfiguren.)

In einer Reihe von Arbeiten wurden von A. Simon und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup> die Stabilitätsverhältnisse der Antimonoxyde untersucht. Mit Hilfe von Röntgenaufnahmen konnten nun auch die Änderungen der Kristallstruktur beim Einbau der verschiedenen Sauerstoffatome verfolgt und die Zusammenhänge der Strukturen aufgezeigt werden.

Von Simon wurde gefunden, daß vier definierte Oxyde auftreten, nämlich  $Sb_2O_3$ , das in der kubischen Modifikation als Mineral Senarmentit

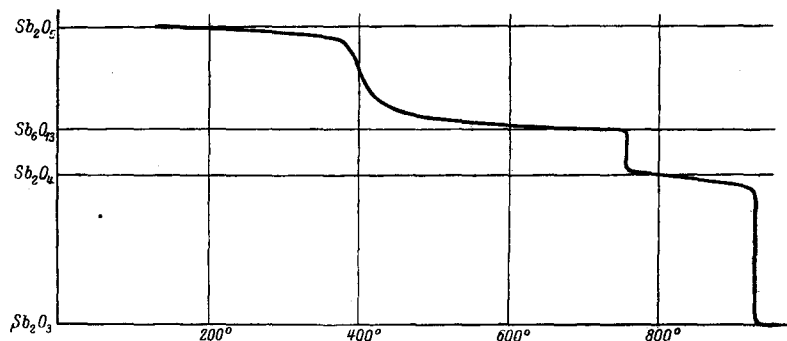


Fig. 4. Die Abszissen geben die Temperaturen, bei welchen die Substanz mit dem Sauerstoffgehalt der Ordinaten mit einem Sauerstoffdruck von 40 mm im Gleichgewicht ist.

heißt und als einziges von allen Oxyden in der Natur vorkommt, weiter  $Sb_2O_4$ ,  $Sb_6O_{13}$ , schließlich  $Sb_2O_5$ . Die Fig. 4, die der Dissertation von Thaler entnommen ist, zeigt den isobaren Abbau von  $Sb_2O_5$  durch Glühen in Sauerstoff. Das Bestehen von  $Sb_6O_{13}$  wurde erst von Simon

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chemie **127**, 64 (1923); Zeitschr. f. anorg. Chemie **161**, 443 (1927); Zeitschr. f. anorg. Chemie **162** (1927) im Druck.

nachgewiesen. Das  $Sb_2O_4$  kann durch Oxydation von  $Sb_2O_3$  oder durch Abbau aus  $Sb_2O_5$  hergestellt werden.  $Sb_6O_{13}$  kann nur durch Abbau erhalten werden. Da das  $Sb_2O_5$  zunächst in kolloidem, wahrscheinlich nicht kristallisiertem Zustand mit starkem Wassergehalt auftritt, ist bei allen Oxyden eine lange Glühdauer nötig, bis sie einigermaßen kristallisiert sind. Der Zustand läßt sich durch die Dichte kontrollieren. So ist in der Literatur die Dichte des  $Sb_2O_4$  zu 4,6 angegeben. Die Röntgenuntersuchung gab aber als wahrscheinliche Dichte 7,5. Bei immer längerem Glühen wurden nun von Simon mit dem Vakuumpyknometer der Reihe nach die Dichten 6,0; 6,2; 6,6; 6,7; 6,9; 7,2; 7,4; 7,5 festgestellt. Die Dichte des durch Abbau gewonnenen  $Sb_2O_4$  war ein wenig kleiner als die des durch Aufbau gewonnenen. Bei letzterem ist der Fehler wenigstens teilweise durch eine Beimengung von  $Sb_2O_3$  verursacht. Bei ersterem ist aber wohl eine Beimengung nichtkristallisierter Substanz von viel kleinerer Dichte anzunehmen. Bei den höheren Oxyden waren die Verhältnisse ebenso. Die gemessenen Werte sind:

$$\begin{aligned} &\text{bei } Sb_6O_{13} \quad 5,7 \text{ bis } 6,2 \\ &\text{bei } Sb_2O_5 \quad 3,8 \text{ bis } 5,4 \text{ je nach Glühen.} \end{aligned}$$

Die Dichte des  $Sb_2O_3$  wurde zu 5,48 gemessen.

Da sämtliche Präparate als mikrokristalline Pulver vorlagen, konnten nur Debyeaufnahmen hergestellt werden. Sie wurden mit Kupferstrahlung ausgeführt.

**I.  $Sb_2O_3$ .** Die Nachrechnung der  $Sb_2O_3$ -Aufnahme ergab, daß die als einzige von allen Antimonoxyden bisher bekannte kubische Senarmontitmodifikation<sup>1)</sup> vorlag. Sie gehört der Raumgruppe  $O_h^7$  an. Die Würfelkante hat die Länge  $a_w = 11,14 \text{ \AA}$ . Die Grundzelle enthält 8 Moleküle  $Sb_4O_6$ , deren Schwerpunkte ein Diamantgitter bilden. Die 32  $Sb$  und 48  $O$ -Atome der Basis haben als Anfangspunkte von flächenzentrierten Gittern

$$Sb: \begin{matrix} o, o, o \\ \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \end{matrix} \left\{ \pm \begin{matrix} u \ u \ u \\ u \ \bar{u} \ \bar{u} \\ \bar{u} \ u \ \bar{u} \\ u \ \bar{u} \ \bar{u} \end{matrix} \right\}; \quad O: \begin{matrix} o \ o \ o \\ \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \end{matrix} \left\{ \pm \begin{matrix} v \ o \ o \\ o \ v \ o \\ o \ o \ v \end{matrix} \right\}.$$

Die Parameter sind  $u = -0,115$ ,  $v = 0,230$ .

Wie die Tabelle 1 zeigt, stimmt Lage (Spalte 8 und 10) und Intensität (Spalte 4 und 9) der Linien gut mit der Rechnung überein.

<sup>1)</sup> R. M. Bozorth, Journ. of the Am. Chem. Soc. **45** 4624 (1923). Siehe auch P. P. Ewald, Handb. d. Phys. **24**, 344. (Bei der Basisangabe der  $Sb$ -Atome ist ein Druckfehler.)

Tabelle 4.

Indi- zes	Strukturfaktor					Zäh- lig- keit	$Sb_2O_3$			$Sb_2O_4$		
	Sb	O	zus.	zusätzlich			$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ ber.	Int. gem.	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gem.	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gem.	Int. gem.	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ ber.
				I	II							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
220	0,2	- 3,2	- 25	0	0	6	0,038	s. s.	0,035	—	—	0,047
344	- 0,4	- 2,3	- 25	- 11	+ 11	12	0,052	s.	050	0,058	s.	0,062
222	7,8	—	400	0	0	4	060	m.	057	069	m.	068
400	- 7,6	14,2	- 340	- 32	- 32	3	076	s.	076	090	s.	091
331	- 4,5	4,7	- 60	11	- 11	12	094	s. s.	090	109	s. s.	108
422	- 0,2	- 4	- 42	0	0	12	115	—	—	—	—	136
333	4,5	3,4	100	11	- 11	4	129	s.	125	150	s.	153
544	- 4,2	7,2	0	- 11	11	12						
440	7,5	11	450	32	32	6	153	st.	153	180	st.	181
534	0,3	- 4,1	5	11	- 11	24	167	—	—	—	—	199
442	0,2	—	10	0	0	12	172	s.	( $\beta$ )172	200	s.	( $\beta$ )204
533	- 0,1	2,2	15	- 11	11	12	206	st.	210	244	st.	{ 244 249
622	- 7,5	—	- 370	0	0	12	240					
444	4	10	280	- 32	- 32	4	229	m.	229	269	m.—s.	272
554	4,5	8	120	11	- 11	12	244	m.—s.	240	284	m.	289
714	- 0,9	- 4,3	- 80	11	- 11	12						
642	0,3	—	15	0	0	24	267	—	—	—	—	317
553	- 4,0	0,4	- 50	- 11	11	12	284	m.—s.	284	332	m.	334
734	4,6	- 0,8	80	- 11	11	24						
800	3,2	10	230	32	32	3	306	s.	306	362	s.	362
662	6,6	—	340	0	0	12	363	st.	362	430	st.	433
840	- 7	9	- 290	- 32	- 32	12	380	st.	384	453	st.	453
844	6,4	5,4	365	32	32	12	459	m.	458	537	m.	543

II.  $Sb_2O_4$ . Das Oxyd  $Sb_2O_4$  ergab überraschenderweise fast dieselbe Debyeaufnahme wie  $Sb_2O_3$ . Die Ablenkungswinkel der Linien des  $Sb_2O_4$  sind etwas größer als die entsprechenden des  $Sb_2O_3$ , ihre Intensitätsverteilung ist auch bei Linien mit großen Indizes in fast allen Einheiten gleich. Aus der Tabelle geht hervor, daß sich die Linien der  $Sb_2O_4$ -Aufnahme durch eine kubische quadratische Form

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,00563 (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$a_{10} = 10,22 \text{ \AA}$$

gut wiedergeben lassen. In der Intensität zeigten sich erst bei Aufnahmen mit durch Nickel gefilterter Strahlung zwecks Unterdrückung der Verschleierung durch die Bremsstrahlung folgende kleine Unterschiede zwischen beiden Oxyden:

1. 331 bei  $Sb_2O_4$  schwächer
2. 333 + 511 bei  $Sb_2O_4$  stärker
3. 444 bei  $Sb_2O_4$  schwächer.

Trotzdem nur Pulveraufnahmen vorliegen, kann angenommen werden, daß die Struktur von  $Sb_2O_4$  die Symmetrie der Raumgruppe  $O_4$  oder  $O_h^7$  hat, denn auch bei gut exponierten Aufnahmen fanden sich keine Linien, welche nicht der quadratischen Form und den Ausfallbedingungen dieser beiden Gruppen genügen. Auch wurde festgestellt, daß keine Doppelbrechung vorhanden ist. Aus dem vollständigen Fehlen neuer Linien kann auch geschlossen werden, daß die Grundzelle des  $Sb_2O_4$  nicht mehr Moleküle umfaßt als die des  $Sb_2O_3$ . Mit der Annahme von 16 Molekülen  $Sb_2O_4$  in der Gitterzelle berechnet sich die Dichte zu 7,5, was mit den Messungen übereinstimmt. Wir haben in einer Grundzelle der Gruppe  $O_4$  oder  $O_h^7$  32  $Sb$ - und 64  $O$ -Atome unterzubringen. Beide Gruppen<sup>1)</sup> enthalten dieselben 16 zähligen Lagen ohne Freiheitsgrad und 32- sowie 48 zähligen Lagen mit einem Freiheitsgrad. Sie unterscheiden sich nur in den 96 zähligen Lagen. Die Koordinaten der Anfangspunkte der zwei flächenzentrierten Lagen ohne Freiheitsgrad sind

$$\begin{array}{l} \text{Lage I: } \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} \quad \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} \\ \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} \quad \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Lage II: } \frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8} \quad \frac{3}{8} \frac{5}{8} \frac{3}{8} \\ \frac{5}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{8} \quad \frac{3}{8} \frac{3}{8} \frac{5}{8} \end{array}$$

Die Lagen mit einem Freiheitsgrad haben die oben beim Senarmontit angegebenen Koordinaten.

Für die  $Sb$ -Atome mit der Ordnungszahl 51 kommen die 16 zähligen Lagen nicht in Betracht, weil der Strukturfaktor dieser Lage bei zahlreichen stark auftretenden Linien Null wird und diese Intensität nicht von  $O$ -Atomen allein hervorgebracht werden kann. Also müssen die  $Sb$ -Atome in dieselben 32 zähligen Lagen wie beim Senarmontit kommen. Es besteht nun die Möglichkeit, daß auch die  $O$ -Atome in zwei nicht gleichwertigen Gruppen mit verschiedenem Parameter in diesen 32 zähligen Lagen sind. In diesem Fall lassen sich Aussagen über die Intensität einiger Linien machen, die unabhängig von den Parameterwerten sind. Es ist nämlich dann der Strukturfaktor der Linie (220), wenn  $u$ ,  $x$ ,  $y$  die Parameter von  $Sb$ ,  $O_1$  und  $O_2$  sind und mit  $Sb$  und  $O$  das Streuvermögen der betreffenden Atome bezeichnet wird,

$$S_{(220)} = Sb (4 \cos 8\pi u + 4) + O (4 \cos 8\pi x + 8 + 4 \cos 8\pi y)$$

und von (400)

$$S_{(400)} = Sb 8 \cos 8\pi u.$$

Es ist also

$$S_{(220)} = 4 Sb + 8 O + \frac{1}{2} S_{(400)}.$$

<sup>1)</sup> Siehe P. Niggli, Geometr. Kristallogr. des Diskontinuums.

Bei der Berechnung der Tabelle ist  $Sb = 54$ ,  $O = 8$  gesetzt. Also ist  $S_{(220)} = 268 + \frac{1}{2} S_{(400)}$ .

Nun ist bei  $Sb_2O_3$  (220) sehr schwach, es hat dort die berechnete Strukturamplitude 25. Auf dem  $Sb_2O_4$ -Film ist es nicht mehr zu sehen, der Betrag seiner Strukturamplitude kann also auch hier 25 nicht überschreiten. Daher müßte sein

$$S_{(400)} = 2 (268 \pm 25),$$

also mindestens

$$S_{(400)} = 484.$$

Die Linie (400) ist nun auf dem  $Sb_2O_4$ -Film nicht wesentlich stärker als bei  $Sb_2O_3$ , wo sie die berechnete Strukturamplitude 300 hat. Das Intensitätsverhältnis von (200) und (400) kann also nicht durch die 32-zähligen Lagen der  $O$ -Atome wiedergegeben werden.

So bleibt also nur diejenige Möglichkeit übrig, welche die größte Ähnlichkeit mit der Senarmontstruktur hat. Die  $Sb$ - und 48 von den  $O$ -Atomen sind in denselben Lagen wie dort, die 16 neu hinzukommenden  $O$ -Atome sind in den Lagen I oder II ohne Freiheitsgrad. Wie man aus der Tabelle 1 (Spalte 5 und 6) sieht, gibt die Lage I überall die beobachteten kleinen Intensitätsänderungen gegenüber  $Sb_2O_3$  gut wieder, wenn angenommen wird, daß die Parameter der 32- und 48 zähligen Lagen sich nicht geändert haben. Daß eine Änderung nicht in Frage kommt, sieht man aus den zahlreichen Linien, bei denen weder die Lage I noch II etwas beiträgt und deren Intensität gleich geblieben ist. In der Lage I haben die neuen Sauerstoffatome den  $Sb_4O_6$ -Molekülen gegenüber dieselbe Stellung wie die Sauerstoffatome im  $\beta$ -Christobalit ( $SiO_2$ ) den  $Si$ -Atomen gegenüber.

Es läßt sich also mit großer Sicherheit röntgenographisch feststellen, daß bei  $Sb_2O_4$  ein Fall vorliegt, wie er in ähnlicher Weise schon einige Male beobachtet ist<sup>1)</sup>, daß nämlich beim Einbau des Sauerstoffatoms mit der Änderung der Wertigkeit der Antimonatome sich nur die Dimensionen des Gitters verkleinern, der Aufbau im übrigen aber erhalten bleibt. In unserem Fall ändern sich sogar die Parameter nicht wesentlich. Dies bedeutet, daß das  $Sb_4O_6$ -Molekül sich zusammengezogen hat, und zwar in demselben Verhältnis wie die Gitterzelle. Daß die Abstände sich verkleinern, ist verständlich, da ja das Antimonion seine Ladung vergrößert, daß aber die geometrischen Verhältnisse genau gleich bleiben, ist merkwürdig und vielleicht nur ein Zufall.

<sup>1)</sup> Baudisch und Welö, Naturw. **13**, 749 (1925). Übergang von  $Fe_3O_4$  nach  $Fe_2O_3$ . V. M. Goldschmidt und L. Thomassen, Videnskapselskaps Skrifter I. Mathem.-naturw. Klasse Nr. 2 (1923).

Der Abstand des neuen *O*-Atoms von den *Sb* berechnet sich zu 2,45 Å, von den alten *O*-Atomen zu 2,14 Å. Der letztere ist kleiner als der doppelte Radius des zweifach negativen Sauerstoffions nach Goldschmidt, der 2,64 Å beträgt.

**III.  $Sb_6O_{13}$ .** Auf der Debyeaufnahme des Oxyds  $Sb_6O_{13}$  treten sämtliche Linien von  $Sb_2O_4$ , auch die mit großer Indizesumme, mit derselben unveränderten Lage und Intensität auf. Dazu kommen einige sehr schwache Linien, die sich nicht in die kubische Form einordnen lassen. Das bedeutet, daß zum mindesten die Antimonatome mit großer Annäherung in denselben Gitterpunkten wie dort liegen. Der kubische Verband der  $Sb_2O_4$ -Zelle muß also mindestens annähernd erhalten geblieben sein. Nun wären in einer kubischen Zelle von der Größe der  $Sb_2O_4$ -Zelle beim  $Sb_6O_{13}$  32 *Sb* und  $64 + \frac{1}{3}^6$  *O*-Atome enthalten. Um also eine ganze Zahl von *O*-Atomen pro Zelle zu bekommen, muß das Volumen der kubischen Zelle mit einem ganzen Vielfachen von 3 multipliziert werden. Eine Kombination von 3 kubischen  $Sb_2O_4$ -Zellen muß also die Grundzelle von  $Sb_6O_{13}$  bilden, wobei auf die 3 Zellen noch 16 neue *O*-Atome zu verteilen sind. Die Symmetrie des  $Sb_6O_{13}$  kann daher nicht mehr regulär sein. Die Genauigkeit der Röntgenaufnahme genügt zum Nachweis der Abweichung nicht mehr, da keinerlei Aufspaltung der Linien gefunden wurde, dagegen wurde bei  $Sb_6O_{13}$  eine deutliche Doppelbrechung festgestellt, während alle andern Oxyde keine Spur davon zeigten. Da das Präparat durch langes Ausglühen hergestellt war, ist nicht anzunehmen, daß diese Doppelbrechung von Spannung herrührt. Es wäre auch nicht verständlich, warum diese gerade bei  $Sb_6O_{13}$  auftreten sollten, das in gleicher Weise wie die andern Oxyde hergestellt ist.

Ein ganzes Vielfaches von 3 Würfeln kann nur zu einem tetragonalen Körper kombiniert werden. Die Struktur von  $Sb_6O_{13}$  muß also tetragonale oder mindestens pseudotetragonale<sup>1)</sup> Symmetrie haben. Die tetragonale Untergruppe<sup>2)</sup> von  $O_h^7$  ist  $D_{4h}^{19}$ . In dieser Raumgruppe sind also die 24 Schwerpunkte der Moleküle  $Sb_4O_6$  so unterzubringen, daß sie 3 übereinandergestellte Diamantgitter bilden. Es können dabei nicht mehr alle die Punkte strukturell gleichwertig bleiben, die das beim Senarmontit waren.

Da sich die Intensität der Debyelinien gegenüber  $Sb_2O_4$  nirgends geändert hat, ist röntgenographisch nachgewiesen, daß sämtliche Atome von  $Sb_2O_4$  ihre Lagen beibehalten haben. Das zu 12 *O*-Atomen neu hinzukommende 13. gibt ja Linien, die nicht mehr in die kubische qua-

1) Wenn die Würfel schon ein wenig deformiert sind.

2) P. Niggli, l. c., 395.

dratische Form hineinpassen, und diese sind fast nicht mehr sichtbar, auch wenn sie sich nicht ändern überlagern. Diese neuen Atome können daher die Intensität der kubischen Linien sicher nicht ändern.

Wir haben daher den Atomen in der tetragonalen, flächenzentrierten Zelle folgende Lagen zuzuordnen:

1. Die 24 Molekülschwerpunkte erhalten eine 8zählige Lage ohne Freiheitsgrad mit der Symmetrie  $V_d$ , dazu noch eine 16zählige Lage mit einem Freiheitsgrad der Symmetrie  $C_{2v}$ , wobei der Parameter  $u = \frac{1}{3}$  zu setzen ist. Die Anfangspunkte der flächenzentrierten Gitter haben die Koordinaten

$$\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{ccc} 0 & 0 & \pm u \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \pm u \end{array}; \quad u = \frac{1}{3}.$$

2. Die 96 *Sb*-Atome erhalten drei 32 zählige Lagen mit zwei Freiheitsgraden, wobei  $m = u$ ,  $n = 3u$ ,  $3u + \frac{1}{3}$ ,  $3u + \frac{2}{3}$  zu setzen ist, wenn  $u$  der Parameter im Senarmontit ist. Ihre Koordinaten sind

$$\begin{array}{ccc} \pm m & \pm m & n \\ \mp m & \pm m & -n \end{array} \quad \left| \quad \begin{array}{ccc} \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ \pm m & \pm m & n \\ \mp m & \pm m & -n \end{array} \right.$$

$$m = u, \quad n = 3u, \quad 3u + \frac{1}{3}, \quad 3u + \frac{2}{3}.$$

3. Die 192 *O*-Atome des Tetroxyds erhalten folgende Lagen: eine 32zählige und drei 16zählige mit einem Freiheitsgrad, sowie eine 64zählige Lage mit drei Freiheitsgraden. Dies sind die *O*-Atome des Senarmontits. Das vierte *O*-Atom von  $Sb_2O_4$  erhält eine 32 zählige Lage mit zwei Freiheitsgraden und eine 16 zählige Lage ohne Freiheitsgrad.

Die Anfangspunkte haben die Koordinaten, wenn  $v$  der Senarmontitparameter ist:

$$32 \text{ O: } \begin{array}{ccc} \pm p & 0 & 0 \\ \pm 0 & p & 0 \end{array} \quad \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} + \left\{ \begin{array}{ccc} \pm p & 0 & 0 \\ \pm 0 & p & 0 \end{array} \right\} \quad \text{und} \quad 3 \cdot 16 \text{ O: } \begin{array}{ccc} 0 & 0 & \pm p' \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \pm p' \end{array}$$

$$p = v \quad p' = 3v, \quad 3v + \frac{1}{3}, \quad 3v + \frac{2}{3}$$

sowie

$$64 \text{ O: } \begin{array}{ccc} \pm x & \pm y & z \\ \pm y & \pm x & z \\ \pm x & \pm y & -z \\ \pm y & \pm x & -z \end{array}; \quad \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} + \left\{ \begin{array}{ccc} \pm x & \pm y & z \\ \pm x & \pm y & -z \\ \pm y & \pm x & z \\ \pm y & \pm x & -z \end{array} \right\}$$

$$x = v, \quad y = 0, \quad z = \frac{1}{3}.$$

Die Koordinaten des 4. Atoms werden

$$16 \text{ O: } \begin{array}{ccc} \frac{1}{8} & \pm \frac{1}{8} & \pm \frac{1}{8} \\ \frac{3}{8} & \frac{3}{8} & \frac{3}{8} \\ \frac{3}{8} & \frac{1}{8} & \frac{3}{8} \end{array} \quad 32 \text{ O: } \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 + \left\{ \begin{array}{ccc} \pm m & \pm m & n \\ \mp m & \pm m & -n \end{array} \right\} \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ m = \frac{1}{8}, & n = \frac{1}{8} + \frac{1}{3}. \end{array}$$

Zu dieser  $Sb_2O_4$ -Struktur kommen nun pro tetragonale Zelle noch 16 neue *O*-Atome. Für diese gibt es nur noch drei strukturell mögliche Lagen. Es ist dies eine 16 zählige Lage ohne Freiheitsgrad mit den Koordinaten:

$$\begin{array}{cccc} \pm \frac{1}{8} \pm \frac{1}{8} \frac{1}{8} & \pm \frac{5}{8} \pm \frac{5}{8} \frac{1}{8} & \pm \frac{5}{8} \pm \frac{1}{8} \frac{3}{8} & \pm \frac{1}{8} \pm \frac{5}{8} \frac{3}{8} \\ \mp \frac{1}{8} \pm \frac{1}{8} \frac{1}{8} & \mp \frac{5}{8} \pm \frac{5}{8} \frac{1}{8} & \mp \frac{5}{8} \pm \frac{1}{8} \frac{3}{8} & \mp \frac{1}{8} \pm \frac{5}{8} \frac{3}{8} \end{array}$$

In der kubischen Zelle des  $Sb_2O_4$  würden die Koordinaten derselben Punkte lauten:

$$\begin{array}{cccc} \pm \frac{1}{8} \pm \frac{1}{8} \frac{3}{8} & \pm \frac{5}{8} \pm \frac{5}{8} \frac{3}{8} & \pm \frac{5}{8} \pm \frac{1}{8} \frac{9}{8} & \pm \frac{1}{8} \pm \frac{5}{8} \frac{9}{8} \\ \mp \frac{1}{8} \pm \frac{1}{8} \frac{3}{8} & \mp \frac{5}{8} \pm \frac{5}{8} \frac{3}{8} & \mp \frac{5}{8} \pm \frac{1}{8} \frac{15}{8} & \mp \frac{1}{8} \pm \frac{5}{8} \frac{15}{8} \end{array}$$

Man sieht, daß diese Lage einen Teil der auf S. 144 beschriebenen Symmetriezentren II der kubischen Raumgruppe umfaßt, und zwar in jeder der drei übereinanderliegenden kubischen Zellen einen andern Teil. Diese Symmetriezentren sind aber, wie nachher gezeigt wird, beim Pentoxyd mit den fünften  $O$ -Atomen voll besetzt. Wenn also diese erste Möglichkeit bestätigt werden kann, so stellt das  $Sb_6O_{13}$  einen direkten Übergangszustand von  $Sb_2O_4$  nach  $Sb_2O_5$  dar.

Die beiden anderen Möglichkeiten lassen sich teils durch röntgenographische Schlüsse, teils durch Betrachtung ihrer Platzbeanspruchung ausschließen. Die zweite besteht in der Besetzung zweier 8zähliger Lagen ohne Freiheitsgrade mit den Anfangspunkten der flächenzentrierten Gitter

$$\begin{array}{ccc} o & o & o \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{ccc} o & o & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} \end{array}$$

Die eine dieser 8zähligen Lagen bildet die Schwerpunkte der Moleküle  $Sb_4O_6$ . Hier haben aber neue  $O$ -Atome keinen Platz. So ist also diese Möglichkeit auszuschließen.

Die dritte Möglichkeit besteht in einer 16zähligen Lage mit einem Freiheitsgrad mit denn Koordinaten der Anfangspunkte

$$\begin{array}{ccc} o & o & \pm p \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \pm p \end{array}$$

In Tabelle 2 sind nun die Linien aufgezeichnet, die auf dem  $Sb_6O_{13}$ -Film sehr schwach neu auftreten und sich durch keine kubische, wohl aber durch eine tetragonale Form mit der Basiskante der kubischen Zelle und dem Achsenverhältnis  $\frac{c}{a} = 3,0$  erklären lassen. Daraus, daß die Linien bis zu dem Index (800) nicht aufgespalten sind, kann geschlossen werden, daß das Achsenverhältnis bis auf 0,1% eine ganze Zahl ist. Es gibt nun keine Linie, die bei der ersten Möglichkeit auftreten, bei der dritten ganz wegfallen müßte. Jedenfalls aber erhalten bei der ersten Möglichkeit alle auftretenden Linien einen maximalen Strukturfaktor, alle nicht auftretenden sind ausgeschlossen. Bei der dritten Möglichkeit dagegen wäre das Ausfallen von (442') nur durch eine bestimmte Wahl des Parameters  $p$  wiederzugeben. Es müßte  $\cos \frac{1}{4} \pi p$  sehr klein,  $\cos 8 \pi p$ ,  $\cos 16 \pi p$  sehr groß werden. Das wäre möglich für un-



gefähr  $p = \frac{1}{8}, \frac{3}{8}$ . In diesen Lagen würde aber das  $O$ -Atom mit einem Atom des  $Sb_4O_6$ -Moleküls sehr nahe zusammenfallen. So ist auch die dritte Möglichkeit auszuschließen.

Daß Lagen, die den nicht holoedrischen Untergruppen von  $D_{4h}^{19}$  zugehören, nicht möglich sind, sieht man aus dem vollständigen Fehlen aller Linien mit den tetragonalen Indizes  $(200')$ ,  $(002')$ ,  $(420')$ ,  $(402')$ ,  $(204')$ ,  $(640')$ ,  $(604')$ ,  $(406')$ ,  $(608')$ , welche allgemein nur bei der holoedrischen Gruppe verschwinden. Daß alle diese Linien infolge eines speziellen Parameterwertes nicht auftreten, während gerade die Linien der Tabelle 2 anwesend sind, ist nicht anzunehmen.

Die beim Übergang von  $Sb_2O_4$  zu  $Sb_6O_{13}$  hinzukommenden  $O$ -Atome nehmen also den Teil der beim  $Sb_2O_5$  vollbesetzten Symmetriezentren II ein, welcher tetragonale Symmetrie hat. Wie man aus der Abbaukurve Fig. 4 sieht, gibt es zwischen Tetroxyd und Pentoxyd eine kontinuierliche Reihe von Zwischenverbindungen, unter denen sich aber nur das  $Sb_6O_{13}$  durch ein größeres Existenzgebiet auszeichnet. Es scheint, daß die Möglichkeit tetragonaler Symmetrie unter Erhaltung der Grundstruktur bei dieser Formel eine wesentliche Ursache ihrer Bevorzugung bildet, während wir chemische Gesichtspunkte zu ihrer Erklärung gar nicht brauchen. Am übersichtlichsten wären die Verhältnisse, wenn man nachweisen könnte, daß nur die Formel  $Sb_6O_{13}$  strukturell möglich ist, sofern das  $Sb_2O_4$ -Gitter erhalten bleiben und die übrigen  $O$ -Atome auf die Symmetriezentren II beschränkt werden sollen. Wir können alle unter dieser Annahme möglichen Formeln ableiten, wenn wir bedenken, daß alle diese Strukturen aus der Raumgruppe  $O_h^7$  dadurch hervorgehen, daß einzelne Symmetrieelemente weggelassen werden. Wir haben also alle Untergruppen von  $O_h^7$  darauf zu prüfen, welche ganze Zahl von Diamantgittern sich in ihre Grundzelle einbauen lassen und dann die Zähligkeit der den Symmetriezentren II entsprechenden Lage ins Auge zu fassen. Man sieht sofort, daß bei allen tetragonalen und rhombischen Untergruppen nur 1, 3, 9 . . . Diamantgitter eingebaut werden können, so daß mit tetragonaler und rhombischer Symmetrie die Formeln  $Sb_2O_4O_{\frac{1}{3}}$ ,  $Sb_2O_4O_{\frac{2}{3}}$ , das heißt  $Sb_6O_{13}$ ,  $Sb_{18}O_{37}$ , verträglich wären. In die rhomboedrischen Untergruppen lassen sich 1, 8 . . . Diamantgitter einbauen und es treten 1- und 3zählige Lagen auf, so daß also hier die Formeln  $Sb_2O_4O_{\frac{1}{4}}$ ,  $Sb_2O_4O_{\frac{3}{4}}$  möglich wären. Wie man sieht, sind nicht alle diese möglichen Zwischenverbindungen verwirklicht. Die tatsächlich auftretende hat jedoch die höchste Symmetrie unter ihnen. Es scheint also, daß diese rein geometrische Überlegung nicht hinreicht, sondern daß zur Begründung der Stabilität auch noch die Gitterkräfte in Betracht gezogen werden müssen.

Tabelle 2.  
Bei  $Sb_6O_{13}$  neu auftretende Linien.

Indizes	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$
	berechnet	gemessen
224'	0,057	0,057
228'	0,085	0,080
444'	0,497	0,200
448'	0,222	0,220

(Der tetragonale Index ist mit einem Strich bezeichnet.)

**IV.  $Sb_2O_5$ .** Die Debyeaufnahme des  $Sb_2O_5$  zeigte nach Lage und Intensität genau dieselben Linien, wie die Aufnahme des Tetroxyds  $Sb_2O_4$ . Nur der Schleier war hier im Verhältnis zur Linienintensität stärker, was darauf schließen läßt, daß ein Teil der Substanz noch in kolloidem, nicht kristallisiertem Zustand war. Doppelbrechung wurde nicht gefunden. Wie beim Tetroxyd läßt sich schließen, daß die Raumgruppe dieselbe ist beim Senarmontit und daß die *Sb*-Atome an den Stellen der Senarmontitstruktur geblieben sind. Röntgenographisch kann die Lage der *O*-Atome nicht mit Sicherheit bestimmt werden, da infolge des Schleiers die Feinheiten der Intensitäten sich nicht so gut feststellen lassen. Wir können aber aus einer anderen Überlegung, die auch bei  $Sb_6O_{13}$  möglich war, schließen, daß die Lage der alten *O*-Atome dieselbe geblieben ist wie in Tetroxyd. Es wurde mit einer Kammer hoher Auflösung<sup>1)</sup> die Lage der Debyelinien von  $Sb_2O_4$ ,  $Sb_6O_{13}$  und  $Sb_2O_5$  verglichen und festgestellt, daß die kubische Gitterkonstante sicher bis auf 0,4 % bei allen drei Substanzen gleich ist. Wenn man noch berücksichtigt, daß nach dem Film die *Sb*-Atome ihre Lage nicht ändern, so läßt sich die Konstanz der Dimensionen nur durch die Annahme erklären, daß alle Bestandteile, die den Zusammenhalt des Gitters vermitteln, ihre Lage nicht geändert haben. Daß alle vier *O*-Atome des Tetroxyds dazu gehören, ist durch die Änderung der Gitterkonstanten beim Übergang vom Trioxyd zum Tetroxyd bewiesen.

Wenn die Atome des Tetroxyds die früheren Gitterpunkte besetzt halten, so ist für die 16 im Pentoxyd pro Zelle neu hinzukommenden *O*-Atome nur noch eine einzige Möglichkeit übrig, nämlich die 16 zählige Lage II ohne Freiheitsgrad, die bei  $Sb_2O_4$  beschrieben ist. Die fünften *O*-Atome treten also in die Symmetriezentren der Strukturücke des Senarmontit ein. Daß die Bindung dieses fünften *O*-Atoms

1) U. Dehlinger, Zeitschr. f. Kristallogr. **65**, 615 (1927).

viel schwächer ist als die des vierten, daß es also auch die Gitterdimensionen nicht merklich ändern kann, geht aus der Abbaukurve Fig. 4 hervor, wo der Übergang vom Pentoxyd nach  $Sb_6O_{13}$  ganz allmählich vor sich geht. Man sieht daraus, daß der fünfte Sauerstoff fast vollständig aus dem Gitter austreten kann, ohne daß die Stabilität des Gitters zusammenbricht. Wie aus dem scharfen Abfall zwischen Tetroxyd und

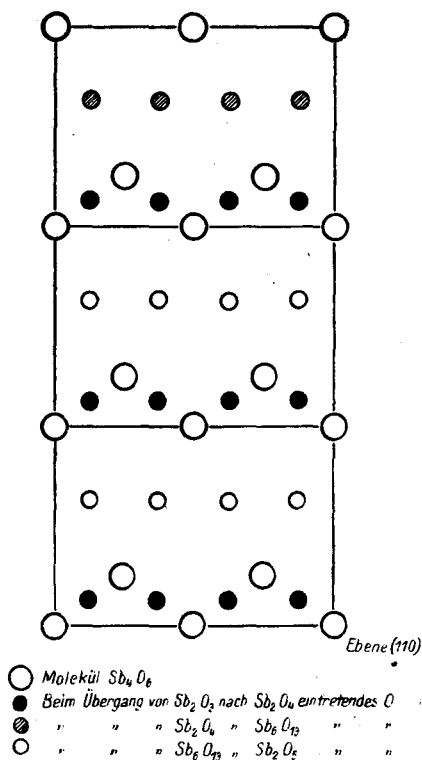


Fig. 2.

Trioxyd hervorgeht, ist dies dort durchaus nicht der Fall. Wie man sieht, steht die aus der Abbaukurve gefundene Stabilität in genauer Beziehung zu der aus der Röntgenaufnahme geschlossenen Unveränderlichkeit der Gitterkonstanten im einen, ihrer Änderung im anderen Fall. In Fig. 2 sind die in einer Ebene (110) liegenden Atome gezeichnet. Man sieht, wie die Sauerstoffatome allmählich in das Diamantgitter der  $Sb_4O_6$ -Moleküle so eingebaut werden, daß sie immer die ihrer Zahl entsprechende größtmögliche Symmetrie haben.

Wie der Sauerstoff in dem Übergangsbereich zwischen  $Sb_2O_5$  und  $Sb_6O_{13}$ , wo auffallenderweise eine starke Färbung eintritt, in das  $Sb_2O_4$ -Gitter eingeht, darüber kann die Strukturtheorie und die Röntgenaufnahme nichts sagen.

### Zusammenfassung.

1. Das Antimontetroxyd  $Sb_2O_4$  hat kubische Struktur mit einer Würfelkante von 10,22 Å. Es kann durch Vergleich der Intensitäten einer Debyeaufnahme mit einer Aufnahme von Senarmontit röntgenographisch gezeigt werden, daß sich beim Einbau des vierten *O*-Atoms in die Senarmontitstruktur das Gitter um 10% zusammenzieht, daß sich aber Lage und Parameter der Senarmontitatomene nicht ändern, und daß das vierte *O*-Atom in eine Lage kommt, die der Lage des *O* im  $\beta$ -Christobalit den *Si*-Atomen gegenüber entspricht.

2. Das Oxyd  $Sb_6O_{13}$  hat bis auf 0,4% dieselbe kubische Gitterkonstante wie das Tetroxyd. Aus der Debyeaufnahme geht hervor, daß die Atome des Tetroxyds ihre Lage beibehalten haben. Das Bestehen einer Doppelbrechung zeigt aber, daß die Struktur nur pseudokubisch ist, die chemische Formel, daß sie tetragonal sein muß und daß die Grundzelle aus drei übereinander gestellten Senarmontitzellen besteht. Für die 16 pro Zelle neu hinzukommenden *O*-Atome läßt sich dann eine Lage bestimmen und röntgenographisch wahrscheinlich machen, welche den Teil der im Pentoxyd neu besetzten Symmetriezentren umfaßt, der tetragonale Symmetrie hat. So erscheint das  $Sb_6O_{13}$  als tetragonaler Übergang zwischen  $Sb_2O_4$  und  $Sb_2O_5$ .

3. Das Pentoxyd hat kubische Struktur mit denselben Gitterkonstanten wie das Tetroxyd. Aus dieser sehr genau bestimmten Gleichheit der Abstände im Gitter wird geschlossen, daß die Atome  $Sb_2O_4$  an denselben Gitterpunkten geblieben sind. Für das neue fünfte *O*-Atom bleibt nur noch die Lage in dem in der Strukturücke gelegenen Symmetriezentrum übrig.

Herrn Professor Glocker danke ich für seine freundliche Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit.

Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule Stuttgart.

Eingegangen den 16. Juni 1927.