

# Über die komplexen Hydroxide des Chroms: $\text{Na}_9[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, (\text{S}_2)_{1/2}$ ) – Synthese, Kristallstruktur und thermisches Verhalten

Dirk Hinz\*

Köln, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Dezember 1999.

**Inhaltsübersicht.** Aus einer heiß gesättigten Lösung von  $\text{Cr}^{\text{III}}$  in konzentrierter  $\text{NaOH}$ -Lösung (50 Gew.%) kristallisiert beim langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur  $\text{Na}_9[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (triklin,  $\bar{P}1$ ,  $a = 872,9(1)$  pm,  $b = 1142,0(1)$  pm,  $c = 1166,0(1)$  pm,  $\alpha = 74,27(1)^\circ$ ,  $\beta = 87,54(1)^\circ$ ,  $\gamma = 70,69(1)^\circ$ ) in Form von tiefgrünen plättchen- bis lattenförmigen Kristallen aus. Bei Gegenwart von Chlorid- bzw. Disulfidionen entstehen unter gleichen Bedingungen grüne prismen- bzw. lattenförmige Kristalle von  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (monoklin,  $\text{C}2/c$ ,  $a = 1138,8(2)$  pm,  $b = 1360,4(1)$  pm,  $c = 583,20(7)$  pm,  $\beta = 105,9(1)^\circ$ ) bzw.

$\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6](\text{S}_2)_{1/2} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (monoklin,  $\text{P}2_1/c$ ,  $a = 580,8(1)$  pm,  $b = 1366,5(3)$  pm,  $c = 1115,0(2)$  pm,  $\beta = 103,71(2)^\circ$ ). Die Kristallstrukturen der beiden letztgenannten Verbindungen sind einander sehr ähnlich. In den drei Verbindungen bilden die Anionen zusammen mit den Kristallwassermolekülen eine verzerrt kubisch-dichteste Kugelpackung aus, in der die Kationen geordnet Oktaederlücken besetzen. Das thermische Verhalten der Verbindungen wurde durch DTA/TG- bzw. DSC/TG- und Hochtemperatur-Pulverdiffraktometermessungen untersucht. Als Abbauprodukt entsteht im letzten Schritt jeweils  $\text{NaCrO}_2$ .

## Complex Hydroxides of Chromium: $\text{Na}_9[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, (\text{S}_2)_{1/2}$ ) – Synthesis, Crystal Structure, and Thermal Behaviour

**Abstract.** Green plate-like crystals of  $\text{Na}_9[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (triclinic,  $\bar{P}1$ ,  $a = 872.9(1)$  pm,  $b = 1142.0(1)$  pm,  $c = 1166.0(1)$  pm,  $\alpha = 74.27(1)^\circ$ ,  $\beta = 87.54(1)^\circ$ ,  $\gamma = 70.69(1)^\circ$ ) are obtained upon slow cooling of a hot saturated solution of  $\text{Cr}^{\text{III}}$  in conc.  $\text{NaOH}$  (50 wt%) at room temperature. In the presence of chloride or disulfide the reaction yields green prismatic crystals of  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (monoclinic,  $\text{C}2/c$ ,  $a = 1138.8(2)$  pm,  $b = 1360.4(1)$  pm,  $c = 583.20(7)$  pm,  $\beta = 105.9(1)^\circ$ ) or green elongated plates of  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6](\text{S}_2)_{1/2} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (monoclinic,  $\text{P}2_1/c$ ,  $a = 580.8(1)$  pm,  $b = 1366.5(3)$  pm,  $c = 1115.0(2)$  pm,  $\beta = 103.71(2)^\circ$ ), respec-

tively. The latter compounds crystallize in related structures. All compounds can be described as distorted cubic closest packings of the anions and the crystal water molecules with the cations occupying octahedral sites in an ordered way. The thermal decomposition of the compounds was investigated by DSC/TG or DTA/TG and high temperature X-ray powder diffraction measurements. In all cases the final decomposition product is  $\text{NaCrO}_2$ .

**Keywords:** Chromium; Chromates; Crystal structures; Thermochemistry

### Einleitung

Komplexe Hydroxide in Form ihrer kristallinen Salze wurden insbesondere von Scholder et al. [1] und Ivanov-Emin et al. z. B. [2–6] intensiv untersucht. Strukturchemische Arbeiten sind jedoch selten. Hinzu kommt, daß häufig die Lagen der Wasserstoffatome nicht bestimmt wurden und damit die kristallchemische Interpretation der Strukturen unvollständig

bleibt. Erste systematische Untersuchungen [7] zeigten nämlich, daß sich die Strukturchemie der Hydroxometallate nicht einfach aus jener der analogen Fluoride ableiten läßt. Der Raumbedarf der Wasserstoffatome an den Hydroxidionen hat vielmehr entscheidenden Einfluß auf die Kristallstruktur. In vielen Strukturen von Hydroxometallaten sind mehrere Wasserstoffatome etwa entlang der Kanten eines Anionen-Polyeders angeordnet, das in analogen Verbindungen von einem Kation besetzt wird. Als Beispiel für dieses Prinzip sei die Hydrogranatstruktur (z. B.  $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$ ) erwähnt. Ausgehend vom Granat  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  läßt sich, hier sogar in einer lückenlosen Mischkristallreihe, jedes Oxidion durch ein

\* Dr. Dirk Hinz  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität zu Köln  
Greinstraße 6  
D-50939 Köln  
e-mail: dirk.hinz@uni-koeln.de

Hydroxidion ersetzen, wobei zum Ladungsausgleich Siliciumionen entfernt werden [8, 9]. Die Wasserstoffatome in  $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$  liegen etwas außerhalb des sonst durch Silicium besetzten Tetraeders. Ähnlich verhält es sich mit den von *Jacobs* et al. beschriebenen Verbindungen  $\text{A}_3[\text{M}(\text{OH})_6]$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$ ;  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Sc}$ ) [10, 11], deren Strukturen sich in der beschriebenen Weise von  $\text{K}_4\text{CdCl}_6$ -Typ ableiten lassen. In kristallwasserhaltigen Hydroxometallaten muß besonders der Einfluß des Wasserstoffbrückensystems auf die Struktur berücksichtigt werden. Bislang wenig untersucht ist auch das thermische Verhalten von Hydroxometallaten. Durch die geringen Zersetzungstemperaturen ergeben sich Synthesewege zu ternären Oxiden bei denen das Produkt kaum gesintert ist, also hochporös anfällt. Solche Materialien sind für die Anwendung in der heterogenen Katalyse von Interesse [12, 13]. Möglicherweise gelingt über den thermischen Abbau von Hydroxometallaten auch die Synthese von neuen, über Reaktionswege bei höheren Temperaturen nicht zugänglichen Oxiden.

Das System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  wurde bereits 1934 von *Scholder* ausführlich untersucht [15]. Es wird berichtet, daß je nach Kristallisationsbedingungen  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2-3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_5[\text{Cr}(\text{OH})_8] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , sowie Mischkristalle der beiden letztgenannten aus Lösungen von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in konzentrierter Natronlauge erhalten werden können. In einer späteren Arbeit von *Gotsmann* [16] wird anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen festgestellt, daß die Verbindungen  $5 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{M}_2\text{O}_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{Cr}$ ) und  $4 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$  isotyp kristallisieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde begonnen, die im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  auftretenden Verbindungen strukturanalytisch zu untersuchen. Damit können auch die Unklarheiten bezüglich der Zusammensetzung der Verbindungen, die sich aus der vormals rein chemisch-analytischen Untersuchung ergeben haben, beseitigt werden. Angesichts neuerer Arbeiten zu Natriumhydroxoaluminaten und -gallaten [17–23] können nun auch Gemeinsamkeiten und Unterschiede der drei Systeme aufgezeigt werden.

## Experimentelles

### Synthese

Zur Darstellung von  $\text{Na}_9[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wurden 300 mg  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (dargestellt gemäß [24]) in einem PTFE-Gefäß in 20 g Natronlauge (50 Gew.%) bei 100–150 °C in Lösung gebracht und anschließend im Verlauf von mehreren Tagen bis Wochen auf Raumtemperatur abgekühlt. Anstelle des schwierig rein darstellbaren und wenig haltbaren  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  kann auch eine äquivalente Menge Chrom(III)-nitrat-nonahydrat (Merck p.a.) verwendet werden, da bei den angegebenen Konzentrationen das gebildete Natriumnitrat vollständig in Lösung bleibt. Zur Abtrennung des Produktes von der Mutterlauge wird zunächst die überstehende Lösung abdekantiert; die Kristalle werden mit

einer ca. 7%igen Lösung von NaOH in absolutem Methanol gewaschen. Schließlich wird unter Schutzgas abgesaugt und die Verbindung auf der Fritte mit wenig absolutem, kaltem (0 °C) Methanol gespült.

$\text{Na}_9[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in tiefgrünen plättchen- bis lattenförmigen Kristallen und ist stark hygroskopisch. Es gibt jedoch unter Rotationspumpenvakuum noch kein Kristallwasser ab, so daß es in eine Schutzgasbox übergeführt und dort gehandhabt werden kann. Es handelt sich aufgrund der Darstellungsbedingungen, des Kristallhabitus und des in [16] abgebildeten Pulverdiffraktogramms um das von *Scholder* bzw. *Gotsmann* untersuchte  $\text{Na}_5[\text{Cr}(\text{OH})_8] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  ( $= 5 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ ). Die Existenz des in [15] beschriebenen  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2-3 \text{H}_2\text{O}$  konnte bislang nicht bestätigt werden.

Setzt man bei der oben beschriebenen Synthese als Edukt 600 mg  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  ein, so erhält man dunkelgrüne prismenförmige Kristalle von  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Bei geringeren Konzentrationen an Chrom(III)-chlorid kann das Produkt mit  $\text{Na}_9[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  verunreinigt sein, bei höheren Konzentrationen kann zusätzlich noch NaCl als Bodenkörper auftreten.  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist weniger hygroskopisch als  $\text{Na}_9[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und unter absolutem Methanol längere Zeit beständig; es kann daher durch Waschen mit absolutem Methanol und Absaugen unter Schutzgas rein erhalten werden.

Fügt man einem Reaktionsansatz zur Darstellung von  $\text{Na}_9[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  1 g  $\text{Na}_2\text{S} \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (Merck, p.a.  $x = 7-9$ ) hinzu und hält die Lösung zunächst drei Tage bei 150 °C, bevor sie im Verlauf von drei Tagen auf Raumtemperatur abgekühlt wird, so erhält man grüne, lattenförmige Kristalle von  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6](\text{S}_2)_{1/2} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Die Oxidation vom Sulfid- zum Disulfid erfolgt dabei durch den Luftsauerstoff, für den die verwendeten PTFE-Gefäße (30 ml PTFE-Schraubdeckelgefäß, Fa. Roth, ca. 2 mm Wandstärke) in geringem Maße durchlässig sind. Bei längeren als den angegebenen Reaktionszeiten war das Produkt mit Natriumthiosulfat bzw. -sulfid verunreinigt. Nach kürzeren Reaktionszeiten waren unter dem Mikroskop neben dem Hauptprodukt noch Kristalle von  $\text{Na}_9[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  zu sehen. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgt wie die von  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wobei nicht umgesetztes Natriumsulfid und eventuell entstandenes  $\text{Na}_9[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  beim Waschen mit absolutem Methanol entfernt werden.

### Strukturuntersuchungen

Kristalle der angeführten Verbindungen wurden der Mutterlauge unter Paraffin entnommen und in mit Argon gefüllte Markröhrchen übergeführt. Die Kristallqualität wurde mittels Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen geprüft und von geeigneten Exemplaren ein Intensitätsdatensatz mit einem Image Plate Diffraktometer (IPDS, Fa. STOE & Cie)

**Tabelle 1** Kristallographische Daten und ihre Bestimmung

|  | Na <sub>9</sub> [Cr(OH) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O | Na <sub>4</sub> [Cr(OH) <sub>6</sub> ]Cl · H <sub>2</sub> O    | Na <sub>4</sub> [Cr(OH) <sub>6</sub> ](S <sub>2</sub> ) <sub>1/2</sub> · H <sub>2</sub> O |
|--|--|--|---|
| Gitterkonstanten (pm; °)                       | a = 872,9(1) α = 74,27(1)<br>b = 1142,0(1) β = 87,54(1)<br>c = 1166,0(1) γ = 70,69(1)      | a = 1138,8(2)<br>b = 1360,4(1) β = 105,9(1)<br>c = 583,20(7)   | a = 580,8(1)<br>b = 1366,5(3) β = 103,71(2)<br>c = 1115,0(2)                              |
| Volumen (pm <sup>3</sup> · 10 <sup>6</sup> )   | 1054,4(2)  | 869,0(2)   | 859,8(3)  |
| Zahl der Formeleinheiten                       | 2  | 4  | 4   |
| Kristallsystem                                 | triklin  | monoklin   | monoklin  |
| Raumgruppe                                     | P1̄ (Nr. 2)  | C 2/c (Nr. 15)   | P 2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)  |
| Meßgerät                                       | Stoe IPDS  | Stoe IPDS  | Stoe IPDS   |
| Strahlung                                      | Mo-Kα, λ = 71,07 pm<br>(Graphit-Monochromator)   | Mo-Kα, λ = 71,07 pm<br>(Graphit-Monochromator)                 | Mo-Kα, λ = 71,07 pm<br>(Graphit-Monochromator)  |
| Meßtemperatur                                  | 20(2) °C   | 20(2) °C   | 20(2) °C  |
| Meßbereich                                     | 5° < 2θ < 56,41°<br>-11 ≤ h ≤ 11<br>-15 ≤ k ≤ 15<br>-15 ≤ l ≤ 15                           | 5° < 2θ < 56,49°<br>-15 ≤ h ≤ 15<br>-17 ≤ k ≤ 18<br>-6 ≤ l ≤ 6 | 5° < 2θ < 56,38°<br>-7 ≤ h ≤ 7<br>-18 ≤ k ≤ 18<br>-14 ≤ l ≤ 14                            |
| Gemessene Bilder                               | 130  | 120  | 120   |
| φ-Inkrement                                    | 2°   | 2°   | 2°  |
| Absorptionskorrektur                           | numerisch [25, 26]   | numerisch [25], nach Kristallgestalt-<br>optimierung [27]      | numerisch [25], nach Kristallgestalt-<br>optimierung [27]                                 |
| μ (cm <sup>-1</sup> )                          | 12,7   | 17,6   | 16,6  |
| gemessene Reflexe                              | 13393  | 4175   | 9949  |
| davon symmetrieunabhängig                      | 4767   | 996  | 1951  |
| mit I <sub>0</sub> > 2σ(I <sub>0</sub> )       | 2653   | 706  | 1434  |
| verfeinerte Parameter                          | 316  | 73   | 127   |
| R <sub>int</sub>                               | 0,046  | 0,065  | 0,070   |
| Strukturbestimmung/<br>-verfeinerung           | SHELXS-96 [28]<br>SHELXL-96 [29]   | SHELXS-96<br>SHELXL-96   | SHELXS-96<br>SHELXL-96  |
| Goodness of fit                                | 1,042  | 1,006  | 1,015   |
| R1; wR2 (I <sub>0</sub> > 2σ(I <sub>0</sub> )) | 0,039; 0,082   | 0,040; 0,088   | 0,030; 0,064  |
| R1; wR2 (alle Daten)                           | 0,083; 0,090   | 0,065; 0,094   | 0,051; 0,077  |

aufgenommen. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mit dem Programm X-RED [25]. Die Gestalt des Na<sub>9</sub>[Cr(OH)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O-Einkristalls wurde mit Hilfe des Programms FACEIT [26] auf dem IPDS vermessen. Bei den beiden übrigen Verbindungen wurde vor der Absorptionskorrektur eine Kristallgestaltoptimierung mit dem Programm X-SHAPE [27] vorgenommen. Die Strukturlösung (über Direkte Methoden) und Verfeinerung wurde mit den Programmen SHELXS-96 [28] und SHELXL-96 [29] durchgeführt.

Bei der Verfeinerung der Struktur von Na<sub>4</sub>[Cr(OH)<sub>6</sub>]Cl · H<sub>2</sub>O wurde eine Fehlordnung zwischen den Kristallwassermolekülen und den Chloridionen beobachtet, die jeweils halbbesetzt zwei um 43(1) pm voneinander entfernte Lagen in der Struktur einnehmen. Auf den Filmaufnahmen und den gemessenen IPDS-Bildern (auch mittels des Programms RECIPE [30]) waren keine Überstrukturreflexe zu finden, die die ermittelte Elementarzelle vergrößern würden. Auch führten Strukturverfeinerungen bei verringerter Kristallsymmetrie nicht zu einer Aufhebung der Fehlordnung. Ein zweiter Einkristall, der einem anderen Reaktionsansatz entnommen wurde, wies die gleiche Fehlordnung zwischen Kristallwassermolekülen und Chloridionen auf.

Bei der Verfeinerung der Kristallstrukturen wurden die Lagen der Wasserstoffatome der Differenz-Fourier-Karte entnommen und zunächst sowohl die Lage- als auch die isotropen Auslenkungsparameter verfeinert. Hierbei verringerten sich einige Sauerstoff-Wasserstoff- Abstände jedoch auf unsinnig kurze Werte (<70 pm), weshalb abschließend nur die Auslenkungsparameter verfeinert wurden. Die Wasserstoffatome, die zu den fehlgeordneten Kristallwassermolekülen in Na<sub>4</sub>[Cr(OH)<sub>6</sub>]Cl · H<sub>2</sub>O gehören, konnten in der Differenz-Fourier-Karte nicht eindeutig erkannt werden.

Einzelheiten zu den Strukturuntersuchungen können den Tabellen 1–4 entnommen werden.<sup>1)</sup>

### Thermisches Verhalten

Das thermische Verhalten der angeführten Verbindungen wurde durch DTA/TG- bzw. DSC/TG-Messungen (Netzsch STA 409) in offenen Korundtieglern bei Einwaagen von ca. 8 mg (DSC) bzw. ca. 15 mg (DTA) im Argonstrom und Aufheizraten von 10 K/min untersucht.

Ergänzend wurden Hochtemperatur-Pulverdiffraktometermessungen (θ/θ-Diffraktometer, Fa. STOE & CIE, Cu-Strahlung, Graphit-Sekundärmonochromator, Szintillationszählrohr; Hochtemperaturkammer HDK 2.41, Fa. Bühler-Otto GmbH) durchgeführt. Die Probe wurde zur Messung auf einer Rinne aus Silberblech auf einer Fläche von ca. 10 × 15 mm<sup>2</sup> bei ca. 0,3 mm Schichtdicke aufgebracht und auf dem Platinheizband der Hochtemperaturkammer positioniert. Während der Messung wurde die Kammer ständig mit einem geringen Volumenstrom an Stickstoff (H<sub>2</sub>O < 1 ppm, O<sub>2</sub> < 1 ppm) gespült.

<sup>1)</sup> Die Strukturdaten wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-411061 (Na<sub>9</sub>[Cr(OH)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O), CSD-411060 (Na<sub>4</sub>[Cr(OH)<sub>6</sub>]Cl · H<sub>2</sub>O), CSD-411059 (Na<sub>4</sub>[Cr(OH)<sub>6</sub>](S<sub>2</sub>)<sub>1/2</sub> · H<sub>2</sub>O) angefordert werden.

**Tabelle 2** Ausgewählte Abstände (pm) in der Kristallstruktur von  $\text{Na}_9[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 

|         |          |        |          |
|---------|----------|--------|----------|
| Cr1–O1  | 197,8(3) | Cr2–O8 | 197,7(3) |
| –O3     | 199,4(3) | –O9    | 199,2(3) |
| –O2     | 200,0(3) | –O7    | 201,1(2) |
| –O4     | 201,4(3) | –O11   | 202,3(3) |
| –O5     | 202,8(3) | –O12   | 202,3(3) |
| –O6     | 204,6(3) | –O10   | 205,4(3) |
| Na1–O1  | 229,3(3) | Na2–O2 | 233,3(3) |
| –O8     | 236,8(3) | –O9    | 235,2(3) |
| –O2     | 238,1(3) | –O5    | 242,6(3) |
| –O12    | 241,4(3) | –O19   | 245,7(4) |
| –O19    | 246,6(4) | –O12   | 250,5(3) |
| –O12    | 259,5(3) | –O17   | 250,7(4) |
| Na3–O1  | 231,8(3) | Na4–O9 | 235,9(3) |
| –O12    | 235,4(3) | –O11   | 237,8(3) |
| –O15    | 237,1(3) | –O9    | 239,9(3) |
| –O10    | 237,3(3) | –O5    | 245,0(3) |
| –O18    | 243,6(3) | –O20   | 248,4(3) |
| –O5     | 250,4(3) | –O10   | 249,1(3) |
| Na5–O8  | 234,8(3) | Na6–O8 | 229,8(3) |
| –O2     | 239,8(3) | –O3    | 231,3(3) |
| –O6     | 241,6(3) | –O11   | 240,8(3) |
| –O16    | 243,1(4) | –O6    | 242,7(3) |
| –O7     | 243,4(3) | –O16   | 248,1(4) |
| –O6     | 255,9(3) | –O20   | 261,1(4) |
| Na7–O7  | 228,7(3) | Na8–O3 | 235,1(3) |
| –O21    | 236,4(3) | –O3    | 238,5(3) |
| –O6     | 238,0(3) | –O4    | 240,9(3) |
| –O15    | 241,9(3) | –O5    | 244,2(3) |
| –O11    | 245,2(3) | –O17   | 247,4(3) |
| –O4     | 250,1(3) | –O11   | 255,3(3) |
| Na9–O15 | 236,8(3) |        |          |
| –O7     | 237,1(3) |        |          |
| –O10    | 241,6(3) |        |          |
| –O18    | 247,5(4) |        |          |
| –O10    | 252,1(3) |        |          |
| –O20    | 253,6(3) |        |          |

Wasserstoffbrückenbindungen (pm; °)

| H-Brücke       | O...O    | O–H   | H...O | O–H...O |
|----------------|----------|-------|-------|---------|
| O8–H8...O14    | 300,7(4) | 93,0  | 208,1 | 173,9   |
| O16–H161...O13 | 307,5(5) | 89,2  | 219,2 | 170,6   |
| O16–H162...O13 | 263,9(5) | 93,1  | 177,7 | 152,7   |
| O17–H171...O13 | 299,3(5) | 81,3  | 219,1 | 168,5   |
| O17–H172...O15 | 253,3(4) | 98,8  | 155,3 | 171,0   |
| O18–H181...O14 | 256,7(4) | 101,8 | 160,0 | 156,9   |
| O18–H182...O17 | 285,0(5) | 91,9  | 196,8 | 160,1   |
| O19–H192...O14 | 265,6(5) | 89,5  | 182,5 | 153,4   |
| O20–H201...O21 | 284,5(4) | 91,4  | 199,4 | 154,2   |
| O20–H202...O14 | 263,2(5) | 86,3  | 185,6 | 148,6   |
| O21–H211...O4  | 279,6(4) | 93,7  | 186,7 | 170,7   |
| O21–H212...O13 | 255,6(4) | 90,1  | 166,9 | 167,8   |

**Tabelle 3** Ausgewählte Abstände (pm) in der Kristallstruktur von  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

|        |               |        |          |
|--------|---------------|--------|----------|
| Cr–O1  | 200,0(2) (2×) | Na3–O1 | 232,8(3) |
| –O3    | 200,7(3) (2×) | –O1    | 239,1(3) |
| –O2    | 203,6(2) (2×) | –O3    | 242,5(3) |
|        |               | –O2    | 243,8(3) |
| Na1–O1 | 230,9(2) (2×) | –O4*   | 251(2)   |
| –O2    | 239,3(3) (2×) | –O2    | 254,2(2) |
| –O4*   | 252(2) (2×)   | –Cl*   | 276,0(7) |
| –Cl*   | 286,6(6) (2×) |        |          |
| Na2–O3 | 232,2(2) (2×) | O1–H1  | 91,4     |
| –O3    | 243,2(3) (2×) | O2–H2  | 89,1     |
| –O2    | 250,4(3) (2×) | O3–H3  | 79,4     |

\*) halbbesetzte Lage

**Tabelle 4** Ausgewählte Abstände (pm) in der Kristallstruktur von  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6](\text{S}_2)_{1/2} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

|        |          |        |          |
|--------|----------|--------|----------|
| Cr–O6  | 198,9(2) | Na3–O5 | 233,4(2) |
| –O5    | 199,8(2) | –O6    | 235,7(3) |
| –O1    | 200,2(2) | –O3    | 239,8(2) |
| –O3    | 200,9(2) | –O2    | 241,7(2) |
| –O4    | 203,3(2) | –O7    | 247,5(2) |
| –O2    | 204,7(2) | –O4    | 248,8(2) |
| Na1–O1 | 230,9(3) | Na4–O5 | 229,1(3) |
| –O3    | 233,4(3) | –O6    | 231,4(3) |
| –O3    | 239,0(2) | –O4    | 238,9(2) |
| –O1    | 245,6(2) | –O2    | 241,4(2) |
| –O4    | 248,5(2) | –O7    | 257,5(3) |
| –O2    | 249,6(2) | –S     | 299,3(1) |
| Na2–O6 | 228,4(2) | O1–H1  | 93,7     |
| –O5    | 238,8(2) | O2–H2  | 88,4     |
| –O1    | 244,0(2) | O3–H3  | 87,1     |
| –O4    | 247,1(2) | O4–H4  | 90,2     |
| –O2    | 258,3(2) | O5–H5  | 79,8     |
| –S     | 295,6(2) | O6–H6  | 90,0     |
| S–S    | 213,6(2) | O7–H71 | 75,3     |
|        |          | –H72   | 97,2     |

Wasserstoffbrückenbindungen (pm; °)

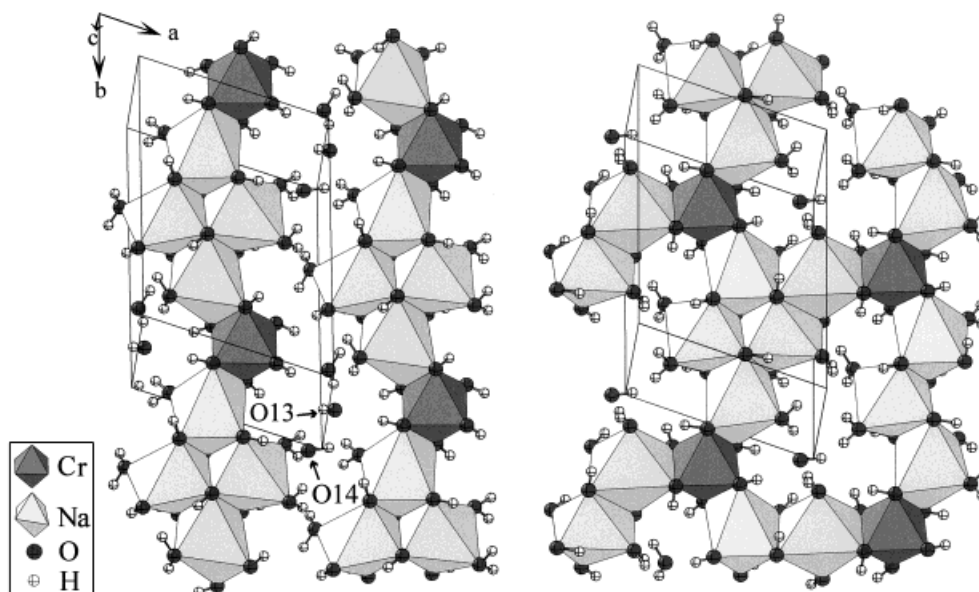
| H-Brücke   | O...S    | O–H  | H...S | O–H...S |
|------------|----------|------|-------|---------|
| O7–H71...S | 322,9(2) | 75,3 | 247,7 | 176,5   |
| O7–H72...S | 327,3(2) | 97,2 | 232,4 | 165,0   |
| O6–H6...S  | 328,1(2) | 90,0 | 240,5 | 164,6   |

## Ergebnisse und Diskussion

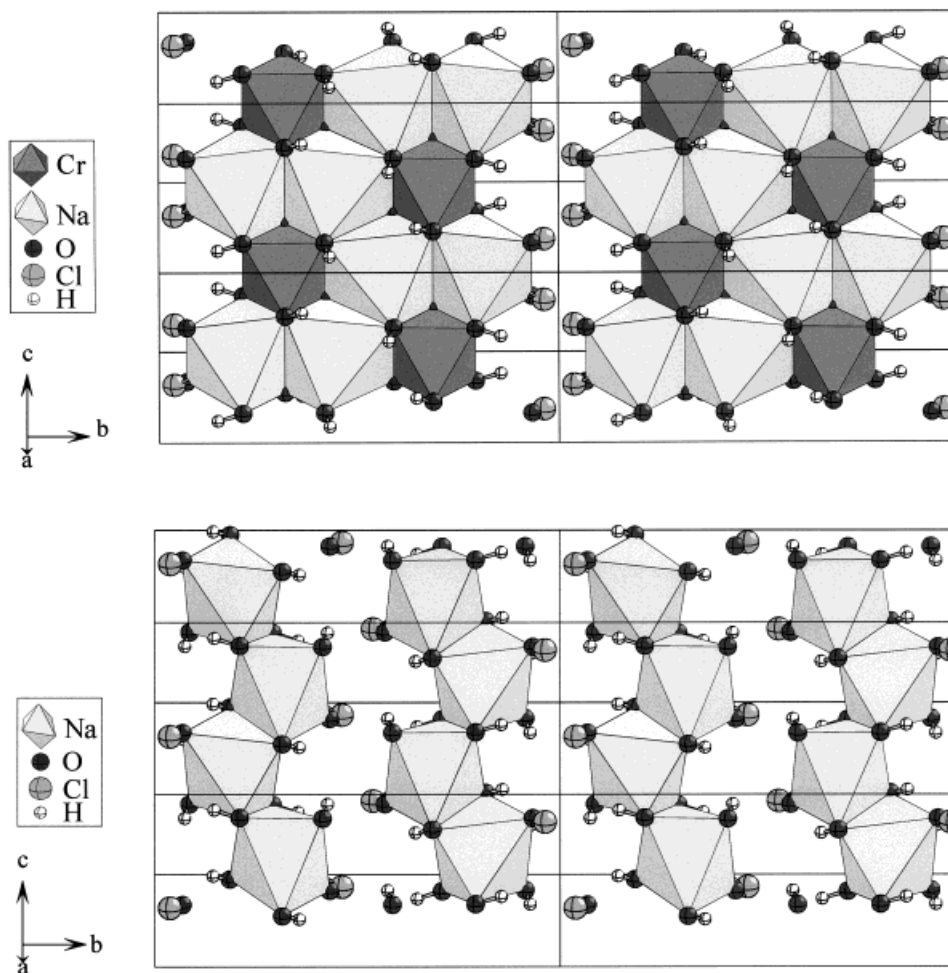
### Kristallstrukturen

$\text{Na}_9[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert isotyp zu  $\text{Na}_9[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  [19], während für das homologe Hydroxogallat von *Loeper* et al. eine Elementarzelle mit nur einer Formeleinheit angegeben wird [21]. Die bei  $\text{Na}_9[\text{Ga}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  auftretende Fehlordnung von einem Natrium- und drei Sauerstoffatomen konnte auch bei einem Kristall von  $\text{Na}_9[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  beobachtet werden, der einem relativ rasch (25 °C/d) abgekühlten Reaktionsansatz entnommen wurde. Bei Verringerung der Abkühlrate auf 3 °C/d konnten jedoch Kristalle erhalten werden, die schon auf Drehkristallaufnahmen Überstrukturreflexe aufwiesen. In der größeren Elementarzelle ( $Z = 2$ ) ließ sich die Struktur ohne Fehlordnung verfeinern.

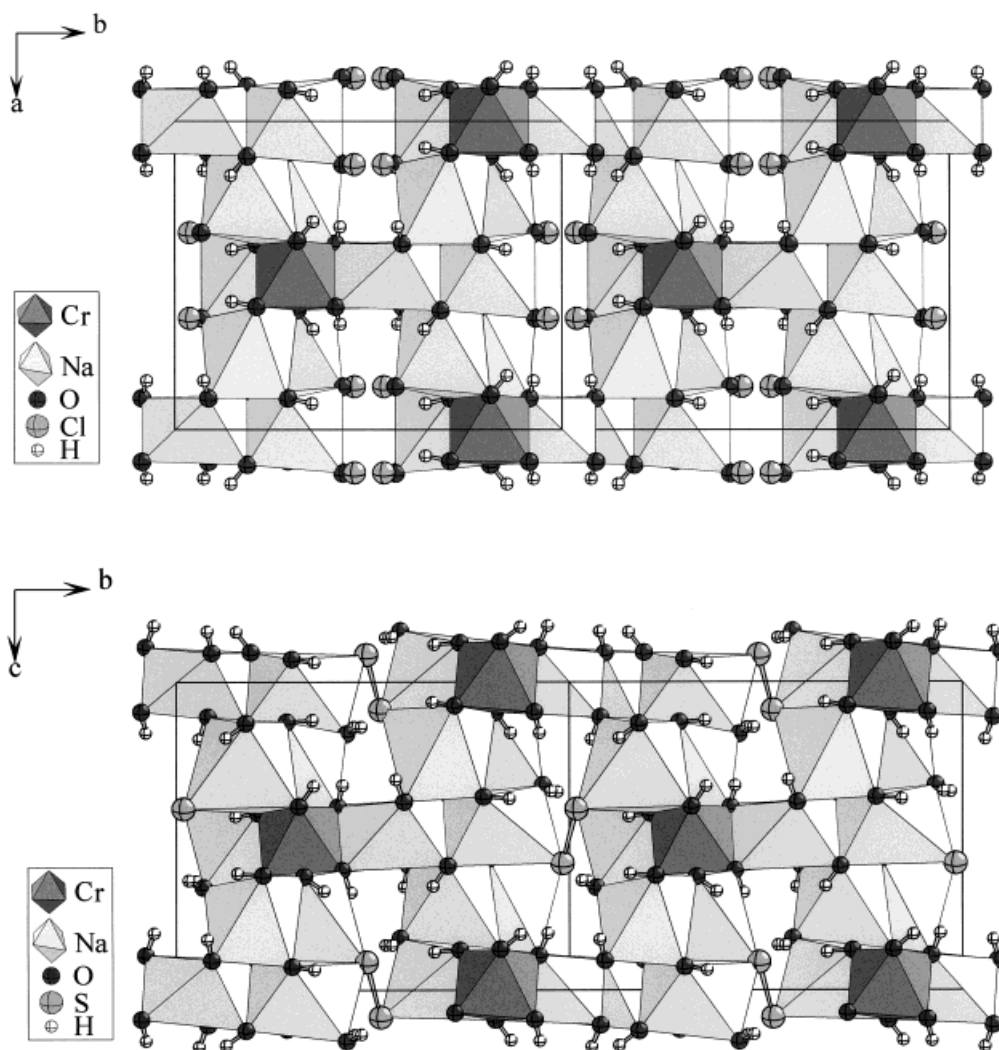
Die Kristallstruktur von  $\text{Na}_9[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  läßt sich als verzerrt kubisch-dichteste Kugelpackung der Sauerstoffatome (mit Ausnahme von O13) beschreiben. Je zwei aufeinander folgende Schichten von Oktaederlücken parallel (001) sind zu 1/10 mit  $\text{Cr}^{3+}$ - und zu 4/10 mit  $\text{Na}^+$ -Ionen (Abb. 1, links) bzw. zu 1/10 mit  $\text{Cr}^{3+}$ - und zu 5/10 mit  $\text{Na}^+$ -Ionen besetzt (Abb. 1, rechts). O14 ist stark aus der Position der idealen Kugelpackung ausgelenkt und O13 besetzt die so erheblich verzerrte Oktaederlücke. Diese Sauerstoffatome gehören den beiden Hydroxid-



**Abb. 1** Schichten in der Kristallstruktur von  $\text{Na}_9[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zur Veranschaulichung der Besetzung der Oktaederlücken in der verzerrt kubisch-dichtesten Kugelpackung. Projektionen auf (001)



**Abb. 2** In der Kristallstruktur von  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  sind die Oktaederlücken einer Schicht zu 1/4 mit Chrom- und zu 1/2 mit Natriumionen besetzt (oben). Die darauffolgende Oktaederlückenschicht ist zu 1/2 mit Natriumionen besetzt (unten).



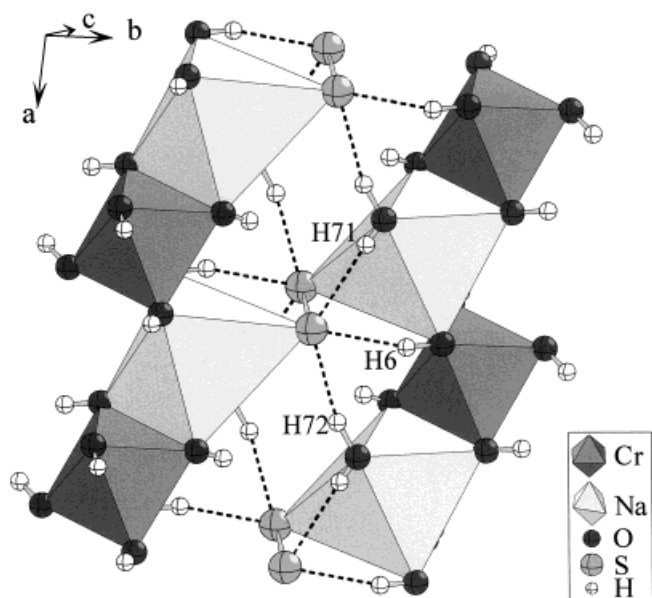
**Abb. 3** Die freien Oktaederlücken sind in der Struktur von  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  so angeordnet, daß sich Kanäle parallel  $[001]$  ausbilden (oben).  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6](\text{S}_2)_{1/2} \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert ähnlich wie  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Einzelne Abschnitte der dichtesten Schichten sind jedoch aufgrund des kurzen S–S-Abstandes in den Disulfidionen gegeneinander verschoben (unten).

gruppen an, die nicht direkt an Kationen koordiniert sind, sondern über mehrere Wasserstoffbrückenbindungen an Kristallwassermoleküle gebunden sind (Tab. 2). Die freien Oktaederlücken sind in der Kristallstruktur von  $\text{Na}_9[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  so verteilt, daß sich Kanäle entlang  $[010]$  und  $[001]$  ausbilden (Abb. 1).

In der Kristallstruktur von  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  bilden die Sauerstoffatome (Hydroxidionen und Wasser) und die Chloridionen ebenfalls eine verzerrt kubisch-dichteste Kugelpackung aus. Die Oktaederlücken einer Schicht parallel  $(100)$  sind zu  $1/4$  mit  $\text{Cr}^{3+}$ - und zu  $1/2$  mit  $\text{Na}^+$ -Ionen besetzt (Abb. 2, oben). Die darauffolgende Oktaederlückenschicht ist zu  $1/2$  mit  $\text{Na}^+$ -Ionen besetzt (Abb. 2, unten). Auch in dieser Struktur ergeben sich aus der Anordnung der freien Oktaederlücken Kanäle, die aber nur entlang der Richtung  $[001]$  verlaufen (Abb. 3, oben). Aus chloridhaltigen Hydroxoaluminat- bzw. gallatlösungen kann-

ten die Verbindungen  $\text{Na}_2[\text{M}(\text{OH})_4]\text{Cl}$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ) kristallisiert werden [18, 23]. In ihnen sind die Metallionen tetraedrisch von Hydroxidionen umgeben. Erwartungsgemäß bildet sich um  $\text{Cr}^{\text{III}}$  keine tetraedrische, sondern eine oktaedrische Koordination aus, so daß es mit  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  zur Ausbildung eines anderen Formel- und Strukturtyps kommt.

$\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6](\text{S}_2)_{1/2} \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert nicht isotyp zu  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , auch wenn die Struktur motive nahezu unverändert bleiben. Die beiden Atome der Disulfid-Hantel verteilen sich auf zwei aufeinander folgende dichtest-gepackte Schichten. Da jedoch der S–S-Abstand mit  $213,6(2)$  pm deutlich kürzer ist, als der Cl–Cl-Abstand ( $334,3(4)$  pm) in dem analogen Chlorid kommt es zu einer Verkippung der dichtest-gepackten Schichten gegeneinander. Wie Abb. 3 veranschaulicht, führt dies auch zu einem Verlust an Translationssymmetrie, so daß die Kristallstruktur von  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6](\text{S}_2)_{1/2} \cdot \text{H}_2\text{O}$  trotz vergleichbarer Gitter-



**Abb. 4** Wasserstoffbrücken-Bindungssystem in der Kristallstruktur von  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6](\text{S}_2)_{1/2} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

konstanten nicht in einem flächenzentrierten, sondern in einem primitiven Translationsgitter beschrieben werden muß.

In  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  gehen die Hydroxidionen keine Wasserstoffbrückenbindungen ein. Lediglich das Kristallwassermolekül könnte bei Abständen von 315(2) bzw. 336(2) pm zu zwei Chloridionen innerhalb einer dichtest-gepackten Schicht Wasserstoffbrücken ausbilden. Dies setzt jedoch voraus, daß sich Chloridionen und Kristallwassermoleküle innerhalb der dichtest-gepackten Schichten entlang der Kanäle abwechseln (Abb. 2). Diese kristallchemisch wahrscheinliche und im Disulfid verwirklichte Anordnung kann aber aufgrund der beobachteten Fehlordnung nur vermutet werden.

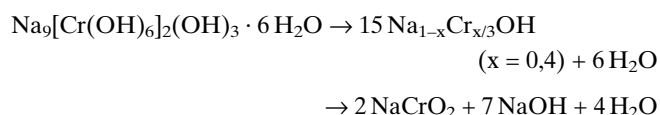
Jedes Disulfidion ist in der Struktur von  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6](\text{S}_2)_{1/2} \cdot \text{H}_2\text{O}$  an sechs Wasserstoffbrücken beteiligt, vier zu Kristallwassermolekülen und zwei zu Hydroxidionen. Die S–O–Abstände liegen im Bereich von 322,9(2) pm bis 328,1(2) pm, bei S–H–O–Winkeln von 164,6° bis 176,5° (Tab. 6). Innerhalb einer dichtest-gepackten Schicht werden somit von den sechs nächsten Nachbarn, die ein Sulfid(I)-Ion hat, zu dreien Wasserstoffbrücken ausgebildet (Abb. 4).

#### Thermisches Verhalten

Der thermische Abbau von  $\text{Na}_9[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  erfolgt wie bei dem analogen Hydroxoaluminat bzw. -gallat [20, 23] in zwei Stufen (DSC-Maxima bei 117,9 und 275,6°C). Bei einem Massenverlust von 15,2% gibt  $\text{Na}_9[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  im ersten Abbauschritt ebenso wie  $\text{Na}_9[\text{Ga}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot$

$6\text{H}_2\text{O}$  das Kristallwasser ab (berechnet 16,0%). Als Zwischenprodukt beim Abbau des Hydroxogallates wird von *Loeper et. al.* [23]  $\text{Na}_5[\text{Ga}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$  genannt, wobei die etwas NaOH-reichere Phase durch die Reaktion mit an der Probe haftendem NaOH gebildet werden soll. Das isotype Hydroxochromat,  $\text{Na}_5[\text{Cr}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$  konnte durch Kristallisation aus 70%iger Natronlauge zwar erhalten werden [31], das aus den Einkristalldaten simulierte Pulverdiffraktogramm stimmt jedoch nur mit den beiden stärksten und einer weiteren Linie überein. Da die Verbindungen  $\text{Na}_5[\text{M}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$  (M = Al [22], Ga [23], Cr [31]) in einer Überstruktur zum NaCl-Typ, bei der geordnet Oktaederlücken unbesetzt bleiben, kristallisieren, lag die Vermutung nah, daß das Zwischenprodukt im NaCl-Typ kristallisiert, sich die Kationen und die freien Oktaederlücken jedoch statistisch verteilen. Ein aufgrund dieser Annahmen ( $\text{Na}_{1-x}\text{Cr}_x\text{OH}$ ,  $x = 0,4$  NaCl-Typ,  $a = 475$  pm) simuliertes Pulverdiffraktogramm deckt sich gut mit den beobachteten Linien. Isotype Verbindungen konnten auch bei Reaktionen von  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  und  $\text{Tl}^{3+}$  in ca. 70%iger Natronlauge erhalten und anhand von Einkristallen charakterisiert werden [32].

Die zweite Abbaustufe entspricht mit 11,8% dem Verlust von weiteren vier mol Wasser (ber. 10,7%). Aus den Pulverdiffraktogrammen geht hervor, daß bei diesem Schritt zunächst ein nahezu röntgenamorphes Produkt entsteht. Erst bei höherer Temperatur kristallisiert  $\text{NaCrO}_2$  aus, wobei geschmolzenes NaOH wohl als Flußmittel wirkt. Der thermische Abbau von  $\text{Na}_9[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  erfolgt somit gemäß:



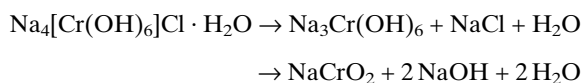
Ein Vergleich der DTA- bzw. DSC-Maxima zeigt, daß  $\text{Na}_9[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und insbesondere das Abbau-Zwischenprodukt thermisch deutlich stabiler sind als die analogen Hydroxoaluminat bzw. -gallate:

Abbaustufen von  $\text{Na}_9[\text{M}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

| M =      | Cr    | Al [20] | Ga [23] |
|----------|-------|---------|---------|
| 1. Stufe | 118°C | 91°C    | 78°C    |
| 2. Stufe | 276°C | 157°C   | 135°C   |

Der thermische Abbau von  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  verläuft ebenfalls über zwei, diesmal jedoch weniger gut aufgelöste Stufen (DSC-Maxima bei 200,7 und 287°C). Der Massenverlust von 17,5% entspricht der Abgabe von drei mol Wasser (ber. 18%), wobei das Verhältnis der beiden Stufen 1 : 2 beträgt. Beim ersten Abbauschritt, also der Abgabe des Kristallwassers, sind im Pulverdiffraktogramm die Linien von NaCl zu erkennen. Die übrigen Linien sollten also von einer Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Na}_3\text{Cr}(\text{OH})_6$  stammen. Diese wird zwar schon von *Scholder et. al.* [15] beschrieben, doch stimmte das Röntgenbeugungsbild

einer gemäß [15] synthetisierten Probe nicht mit dem des Zwischenproduktes überein. Ein analog zu Einkristalldaten von  $\text{Na}_3\text{In}(\text{OH})_6$  [33] simuliertes Pulverdiffraktogramm paßt, selbst nach der Anpassung der Gitterkonstanten nur weitgehend, aber nicht vollständig zu dem des Zwischenproduktes. Möglicherweise ist  $\text{Na}_3\text{Cr}(\text{OH})_6$  ebenso wie  $\text{Na}_3\text{Lu}(\text{OH})_6$  [33] polymorph, wobei sich die Modifikationen in der Anordnung der  $\text{Na}^+$ -Ionen in der kubisch-dichtesten Packung unterscheiden. Ebenso wie bei  $\text{Na}_9[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht in der zweiten Abbaustufe zunächst ein nahezu röntgenamorphes Produkt (lediglich die Reflexe von  $\text{NaCl}$  und von der Silberlinie sind noch zu beobachten). Mit steigender Temperatur erscheinen auf den Pulverdiffraktogrammen wieder die Linien von  $\text{NaCrO}_2$ . Die Abbauschritte lassen sich demnach wie folgt formulieren:



Im Gegensatz zu den beiden vorgenannten Verbindungen verläuft der thermische Abbau von  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6](\text{S}_2)_{1/2} \cdot \text{H}_2\text{O}$  in nur einem Schritt (DTA-Maximum bei  $260,3^\circ\text{C}$ ), wobei bei einem Massenverlust von 18,1% ebenfalls drei mol Wasser abgegeben werden (ber.: 18,2%). Die Reflexe von  $\text{Na}_2\text{S}_2$  sind auf den Pulverdiffraktogrammen nicht zu erkennen. Statt dessen sind die zunächst breiten, bei höherer Temperatur schärfer werdenden Linien, von  $\text{Na}_2\text{S}$  zu beobachten. Als weiteres Disproportionierungsprodukt von  $\text{S}^{\text{I}}$  in stark alkalischer Umgebung tritt wahrscheinlich Natriumsulfid auf. Wie auch bei den beiden anderen Verbindungen beobachtet werden konnte, kristallisiert  $\text{NaCrO}_2$  erst ab ca.  $400^\circ\text{C}$  aus dem Abbauprodukt heraus.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Ken R. Poeppelmeier (Northwestern University, Evanston, USA) sowie Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer für die Unterstützung mit Institutsmitteln und das Interesse an dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung.

## Literatur

- [1] R. Scholder, H. Schwarz in: G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band 3, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1981, S. 1752–1773.
- [2] N. N. Nevskii, B. N. Ivanov-Emin, N. A. Nevskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1983**, 28, 1074.
- [3] B. N. Ivanov-Emin, N. A. Nevskaya, B. E. Zaitsev, V. I. Tsirel'nikov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1982**, 27, 1258.
- [4] B. N. Ivanov-Emin, E. N. Siforova, M. M. Fisher, V. M. Kampos, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1966**, 11, 258.
- [5] B. N. Ivanov-Emin, N. A. Nisel'son, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1960**, 5, 937.
- [6] B. N. Ivanov-Emin, E. A. Ostroumov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1959**, 4, 27.
- [7] H. G. Schnering, *Habilitationsschrift*, Univ. Münster, 1963.
- [8] H. Schwarz, *Z. Naturforsch.* **1967**, 22 b, 554, und dort zitierte Arbeiten.
- [9] G. A. Lager, Th. Armbruster, J. Faber, *Am. Mineral.* **1987**, 72, 756.
- [10] H. Jacobs, J. Bock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 546, 33.
- [11] Th.-J. Henning, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 616, 71.
- [12] K. R. Poeppelmeier, S.-J. Hwu, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3297.
- [13] K. R. Poeppelmeier, C. K. Chiang, D. O. Kipp, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4523.
- [14] J. L. Allen, K. R. Poeppelmeier, *Polyhedron* **1994**, 13, 1301.
- [15] R. Scholder, R. Pättsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1934**, 220, 411.
- [16] G. Gotsmann, *Dissertation*, Technische Hochschule Karlsruhe, **1962**.
- [17] W. Geßner, M. Weinberger, D. Müller, L. P. Ni, O. B. Chal'japina, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 547, 27.
- [18] M. Weinberger, M. Schneider, D. Müller, W. Geßner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 771.
- [19] V. Zabel, M. Schneider, M. Weinberger, W. Geßner, *Acta Crystallogr.* **1996**, C52, 747.
- [20] M. Weinberger, M. Schneider, V. Zabel, D. Müller, W. Geßner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1799.
- [21] M. Loeper, M. Schneider, W. Geßner, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 709.
- [22] M. Weinberger, W. Geßner, M. Schneider, *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 236.
- [23] M. Loeper, W. Geßner, D. Müller, M. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1483.
- [24] R. Giovanoli, W. Stadelman, W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta* **1973**, 56, 839.
- [25] X-RED 1.08 a, STOE Data Reduction Program, STOE & Cie GmbH Darmstadt, 1996.
- [26] FACEIT, STOE & Cie GmbH Darmstadt, 1996.
- [27] X-SHAPE, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, STOE & Cie GmbH Darmstadt, 1997.
- [28] SHELXS-96, G. M. Sheldrick, Göttingen 1996.
- [29] SHELXL-96, G. M. Sheldrick, Göttingen 1996.
- [30] RECIPE, STOE & Cie GmbH Darmstadt, 1996.
- [31] Dirk Hinz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [32] Dirk Hinz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [33] Dirk Hinz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* in Vorbereitung.