

Über kristalline Natriumhydroxogallate

M. Loeper, W. Geßner*, D. Müller und M. Schneider

Berlin, Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e. V.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Februar 1997.

Inhaltsübersicht. Es werden zwei kristalline Natriumhydroxogallate $4,5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$ (**I**) und $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**II**) sowie eine kristalline Phase der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NaCl}$ (**III**) beschrieben.

(**I**) kristallisiert aus Natriumgallatlösungen eines breiten Konzentrationsfeldes und hat nach Einkristallröntgenstrukturanalyse [1] eine dreidimensional vernetzte Struktur aus monomeren $[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}$ -Anionen, die über NaO_6 -Koordinationspolyeder untereinander verbunden sind; daneben sind Kristallwasser und weitere Hydroxidionen enthalten.

Damit ist (**I**) als Nonanatrium-bis(hexahydroxogallat)-trihydroxid-hexahydrat ($\text{Na}_9[\text{Ga}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) zu formulieren; Isotypie besteht zu dem entsprechenden

Natriumhydroxoaluminat [2, 3]. $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**II**) läßt sich aus (**I**) in Gegenwart von Natriumhydroxid durch Entwässern über P_4O_{10} bei Raumtemperatur unter Schutzgas (N_2) erhalten. Es kristallisiert tetragonal, ist isotyp mit $\text{Na}_{10}[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_4$ [4] und dementsprechend als $\text{Na}_{10}[\text{Ga}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_4$ zu formulieren. Durch Zusatz von Natriumchlorid zu Natriumgallatlösungen läßt sich $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NaCl}$ (**III**) isolieren, das ebenfalls tetragonal und isotyp zu $\text{Na}_2[\text{Al}(\text{OH})_4]\text{Cl}$ [5] ist. Es handelt sich demnach um das Dinatriumtetrahydroxogallatchlorid $\text{Na}_2[\text{Ga}(\text{OH})_4]\text{Cl}$. Die Ergebnisse der ^{71}Ga - und ^{23}Na -MAS-NMR-Messungen an den Verbindungen (**I**) bis (**III**) und deren thermisches Verhalten werden diskutiert.

About Crystalline Sodium Hydroxogallates

Abstract. Two crystalline sodium hydroxogallates $4,5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$ (**I**) and $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**II**), as well as a crystalline phase of the composition $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NaCl}$ (**III**) are described.

(**I**) crystallizes from sodium gallate solutions in a wide concentration field; from the X-ray single crystal diffraction analysis [1] results a three dimensional network structure, consisting of monomeric $[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}$ anions connected by NaO_6 octahedra groups. Furthermore the structure contains water of crystallization and further hydroxide ions. (**I**) has to be formulated as nonasodium bis(hexahydroxogallate) trihydroxide hexahydrate $\text{Na}_9[\text{Ga}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; it is isotypic with the corresponding sodium hydroxoaluminat [2, 3]. $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**II**) was obtained from (**I**) in presence of sodium hydroxide by dehydration over P_4O_{10} in an inert atmosphere (N_2) at room temperature. (**II**) crystallizes tetragonally and is isotypic with $\text{Na}_{10}[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_4$ [4].

Accordingly it could be described as a decasodium bis(hexahydroxogallate) tetrahydroxide, $\text{Na}_{10}[\text{Ga}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_4$. $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NaCl}$ (**III**) was obtained by addition of sodium chloride to sodium gallate solutions. (**III**) crystallizes also tetragonally and is isotypic with $(\text{Na}_2[\text{Al}(\text{OH})_4]\text{Cl})$ [5]. Correspondingly, it has to be formulated as disodium tetrahydroxogallate chloride $\text{Na}_2[\text{Ga}(\text{OH})_4]\text{Cl}$. The results of ^{71}Ga and ^{23}Na MAS NMR investigations of the compounds (**I**) to (**III**) and their thermal behaviour are discussed.

Keywords: Nonasodium bis(hexahydroxogallate) trihydroxide hexahydrate; decasodium bis(hexahydroxogallate) tetrahydroxide; disodium tetrahydroxogallate chloride; crystal structure; ^{71}Ga MAS NMR; ^{23}Na MAS NMR; DTA, DTG, guinier lenné technique

* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. habil. W. Geßner
Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e. V.
Rudower Chaussee 5
D-12484 Berlin

1 Einleitung

Die von *Gotsmann* [6] durch Reaktion von festem NaGaO_2 mit ca. 50%iger Natronlauge erhaltene kristalline Verbindung $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, für die er Isotypie mit einem „Tetranatriumaluminat“ ($4,65\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14,05\text{H}_2\text{O}$) bzw. dem „Pentatriumchromat (III)“ ($5,11\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 15,83\text{H}_2\text{O}$)

auswies, muß nach Durchsicht der relevanten Literatur als das bisher einzige relativ gesicherte Natriumhydroxogallat angesehen werden. In anderen, älteren Arbeiten [7, 8, 9] enthaltene Angaben zu weiteren Phasen [z. B. $\text{NaGa}(\text{OH})_4$] halten einer kritischen Prüfung aus heutiger Sicht nicht stand. Aus diesem Grunde und angesichts der in der Zwischenzeit erzielten Fortschritte bei der Beschreibung der Alkalihydroxoaluminat [2–5] wurden Arbeiten zur Isolierung kristalliner Phasen aus Natriumgallatlösungen und zu ihrer strukturellen Charakterisierung durchgeführt; über die Ergebnisse wird im folgenden berichtet.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 $4,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 13,5 \text{ H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Na}_9[\text{Ga}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (I)

Bildungsbedingungen. Die in [6] beschriebene hochalkalische Hydroxogallatphase kristallisiert auch aus Natriumgallatlösungen eines breiten Konzentrationsfeldes (Einsatzmolverhältnisse $\text{Na}_2\text{O}:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = (5\text{--}23,5):1:(37,6\text{--}130,2)$), die durch Reaktion von metallischem Gallium mit Natronlauge (40–50 Masse-% NaOH) bei 100°C in einer PTFE-Apparatur unter Schutzgas (N_2) erhalten wurden. Die Zusammensetzung der isolierten hygroskopischen Natriumhydroxogallat-Phase liegt bei $(4,82\text{--}5,85)\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot (14,71\text{--}19,32)\text{H}_2\text{O}$. Die kristallinen Produkte liefern unabhängig vom Einsatzmolverhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$ und von den Schwankungen in ihrer chemischen Zusammensetzung – die offensichtlich auf unterschiedliche Anteile anhaftender Mutterlauge zurückzuführen sind – stets das gleiche charakteristische Röntgendiffraktogramm, das annähernd dem von *Gotsmann* [6] angegebenen entspricht und große Ähnlichkeit mit dem der von *Weinberger* [2, 3] beschriebenen Verbindung $4,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5 \text{ H}_2\text{O}$ ($\text{Na}_9[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$) aufweist (Vergleich in Abb. 1).

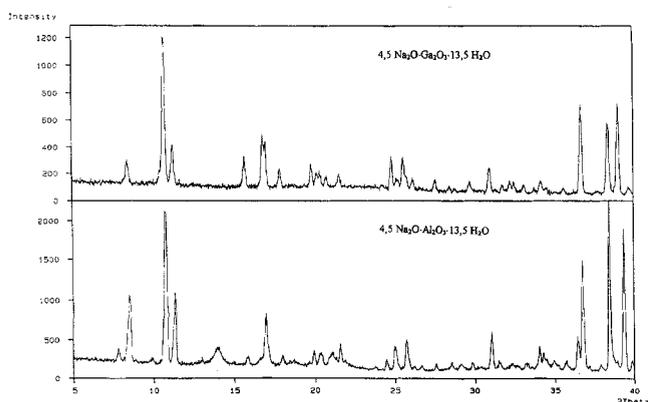


Abb. 1 Pulverdiffraktometraufnahmen von $4,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 13,5 \text{ H}_2\text{O}$ und $4,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5 \text{ H}_2\text{O}$

Weitere Einzelheiten zur Darstellung finden sich im experimentellen Teil.

Beschreibung der Kristallstruktur. Die Struktur der Natriumhydroxogallat-Phase (I) (triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8,695(2) \text{ \AA}$, $b = 11,313(2) \text{ \AA}$, $c = 5,836(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 76,02(2)^\circ$, $\beta = 92,45(2)^\circ$, $\gamma = 71,81(2)^\circ$, $V = 524,8 \text{ \AA}^3$, $Z = 1$; s. a. [1]) enthält $[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}$ - und OH^- -Anionen, Na^+ -Kationen sowie Kristallwasser und entspricht einer Formulierung als $\text{Na}_9[\text{Ga}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ ($4,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 13,5 \text{ H}_2\text{O}$).

Im Gegensatz zur Struktur des entsprechenden $\text{Na}_9[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ [2, 3], die pro Elementarzelle zwei unterschiedlich verzerrte $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ -Oktaeder aufweist, liegen hier identische monomere, oktaedrische $[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}$ -Anionen vor, die über NaO_6 -Oktaeder, mit denen sie gemeinsame Kanten besitzen, miteinander verbunden sind (Abb. 2). Die Ga–O-Abstände in den GaO_6 -Oktaedern variieren zwischen $1,97$ und $2,04 \text{ \AA}$, die Na–O-Abstände in den NaO_6 -Oktaedern zwischen $2,31$ und $2,57 \text{ \AA}$, was eine Verzerrung der Koordinationspolyeder anzeigt; vollständige Angaben der interatomaren Abstände und Winkel sind in [1] bzw. unter CSD-Nr. 402373 zusammengestellt.

An der Bildung der einzelnen NaO_6 -Oktaeder sind die Sauerstoffatome von O(H) der $[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}$ -Anionen, von isolierten OH^- -Anionen und von Kristallwasser in unterschiedlicher Anzahl beteiligt.

Da die Protonenlagen aus den erhaltenen Datensätzen nicht ermittelt werden konnten, erfolgte die Zuordnung der Sauerstoffatome zu Hydroxidionen bzw. zu Kristallwasser in Analogie zum isotypen Natriumhydroxoaluminat [2, 3].

Abb. 2 zeigt, daß fünf symmetrieunabhängige Natriumatome in der Struktur vorliegen. Im Unterschied zu den Verhältnissen bei dem entsprechenden Aluminat sind die Sauerstoffatome der Hydroxidionen (O10,

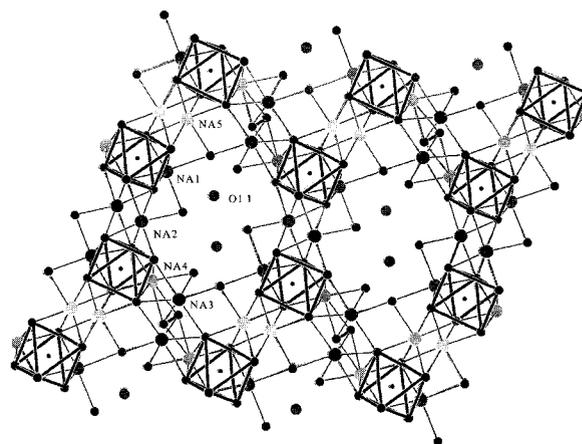


Abb. 2 Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Na}_9[\text{Ga}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (I) (GaO_6 -Oktaeder \rightarrow schwarz gezeichnet)

O11), eines Kristallwassers (O9) sowie die die Schichten überbrückenden Natriumatome (Na3) fehlgeordnet. Die aus den fehlgeordneten Sauerstoffatomen (O10, O10') gebildete O–O-Brücke, die an Na4 gebunden ist, ist in Abb. 2 schwarz eingezeichnet.

Die Fehlordnung wurde bei der Verfeinerung der Atomlagen durch Platzbesetzungsfaktoren von 0,5 für die entsprechenden Natrium- und Sauerstoffatome berücksichtigt (s. Parameterliste in [1]).

Bei den in der Struktur vorliegenden, nicht in die $[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}$ -Anionen eingebundenen Hydroxidionen lassen sich zwei Arten der koordinativen Umgebung unterscheiden; Hydroxidionen, die mit Natrium koordiniert vorliegen und „natriumfreie“ (O11 in Abb. 2).

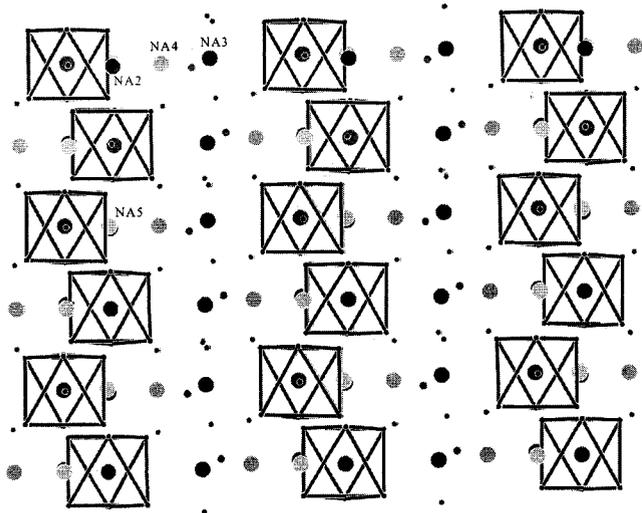


Abb. 3 Schematische Darstellung der Struktur von $\text{Na}_9[\text{Ga}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (I) (GaO_6 -Oktaeder \rightarrow schwarz gezeichnet)

Der schematische Aufbau der Struktur ist in Abb. 3 wiedergegeben. Daraus wird deutlich, daß die GaO_6 -Koordinationspolyeder über 4/5 der NaO_6 -Polyeder (Na1, Na2, Na4 und Na5) zu Schichten verknüpft werden. Zwischen den $\text{GaO}_6/\text{NaO}_6$ -Schichten liegen die restlichen NaO_6 -Oktaeder (Na3), die die dreidimensionale Verknüpfung verursachen. Das Netzwerk weist entlang der z-Achse röhrenförmige Hohlräume von ca. $6,6 \times 8,7 \text{ \AA}$ auf, in denen sich das Kristallwasser und die nicht in die Koordination des Galliums bzw. Natriums eingebundenen Hydroxidionen befinden (O11 in Abb. 2).

^{71}Ga - und ^{23}Na -MAS-NMR. Das ^{71}Ga -MAS-NMR-Spektrum (Abb. 4) von (I) zeigt ein strukturiertes Resonanzsignal, wie es für Linienformen infolge Quadrupolwechselwirkung in störungstheoretisch 2. Ordnung charakteristisch ist. Die Simulation des Spektrums unter Einbeziehung dieser Quadrupolwechselwirkungseffekte ergibt folgende Resultate: $\delta = 30,1 \text{ ppm}$, $Q_{cc} = 3,46 \text{ MHz}$, $\eta = 0,72$.

Der Wert für die chemische Verschiebung (δ) ist charakteristisch für oktaedrisch koordiniertes Gallium; die ermittel-

ten Werte der Quadrupolkopplungskonstante (Q_{cc}) und des Asymmetrieparameters (η) weisen auf eine merkliche Verzerrung der GaO_6 -Polyeder hin.

Das ^{23}Na -MAS-NMR-Spektrum zeigt ein relativ schmales Signal bei $\delta = 6,18 \text{ ppm}$, das oktaedrisch koordiniertem Natrium zuzuordnen ist (Abb. 4).

Damit sind die Ergebnisse der ^{71}Ga - und ^{23}Na -MAS-NMR Messungen in Übereinstimmung mit denen der Strukturanalyse.

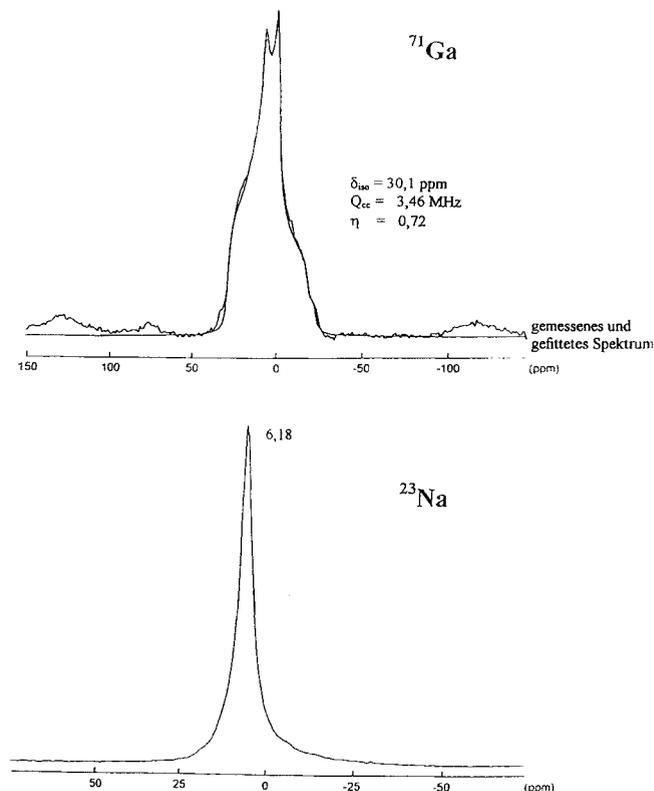


Abb. 4 ^{71}Ga - und ^{23}Na -MAS-NMR-Spektren von $\text{Na}_9[\text{Ga}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (I)

2.2 $5 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Na}_{10}[\text{Ga}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_4$ (II)

Bildungsbedingungen und Struktur. Eine kristalline Phase der annähernden Zusammensetzung $5 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (II) wird aus (I) ($4,5 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 13,5 \text{H}_2\text{O}$) beim Entwässern über P_4O_{10} ($25^\circ\text{C}/20 \text{ Torr}$) erhalten. Neben dem Entwässerungsvorgang läuft dabei offensichtlich eine Reaktion mit der in der Ausgangsverbindung (I) stets enthaltenen überschüssigen NaOH (aus anhaftender Mutterlauge; vgl. exp. Teil) ab, der zu dem erhöhten $\text{Na}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Verhältnis in (II) führt.

Aus Pulverdifraktometeraufnahmen läßt sich für (II) eine tetragonale Struktur mit den Gitterkonstanten $a = 9,412 \text{ \AA}$; $c = 9,641 \text{ \AA}$; $V = 854,1 \text{ \AA}^3$ berechnen. Sie erweist sich als isotyp mit der Verbindung $\text{Na}_{10}[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_4$ [4]; (II) ist dementsprechend als $\text{Na}_{10}[\text{Ga}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_4$ aufzufassen (Abb. 5).

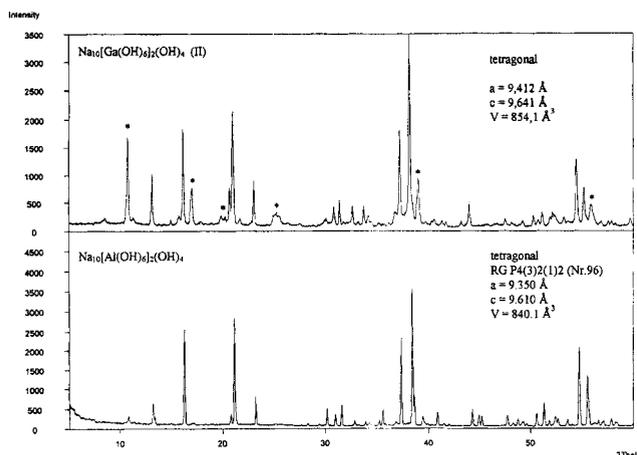


Abb. 5 Pulverdiffraktometraufnahmen von $\text{Na}_{10}[\text{Ga}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_4$ (II) und $\text{Na}_{10}[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_4$ (* *) Ausgangsverbindung (I))

Wie aus Abb. 5 ebenfalls zu ersehen, zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm von (II) mitunter auch Linien, die der Ausgangsverbindung (I) zuzuordnen sind. Dies erklärt sich aus der extremen Hygroskopizität von (II), das beim Abfüllen in Glaskapillaren – obwohl unter Schutzgas gearbeitet wurde – wieder Wasser aufnehmen kann, wobei sich dann (I) und NaOH zurückbilden.

In Kenntnis der Struktur des isotypen $\text{Na}_{10}[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_4$ [4] ist anzunehmen, daß sich auch die des $\text{Na}_{10}[\text{Ga}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_4$ (II) als eine zum NaCl-Typ gehörige beschreiben läßt, wobei dann auf den Kationenplätzen Na^+ , Ga^{3+} und „Leerstellen“ und auf den Anionenplätzen Hydroxidionen (OH^-) liegen. Die monomeren, symmetrischen $[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}$ -Oktaeder wären über gemeinsame Kanten mit NaO_6 -Oktaedern verbunden, wobei diese in der Struktur unterschiedlich verzerrt vorliegen dürften.

⁷¹Ga- und ²³Na-MAS-NMR. (II) zeigt im ⁷¹Ga-MAS-NMR-Spektrum einen relativ scharfen, kaum strukturierten Resonanzpeak bei $\delta = 33,0$ ppm, d. h. einem Wert, der charakteristisch für oktaedrisch koordiniertes Gallium ist. Eine Simulation des Spektrums ergibt eine Quadrupolkopplungskonstante $Q_{cc} = 1,480$ MHz mit einem Asymmetrieparameter $\eta = 0,14$, was auf eine hohe Regularität am Galliumkern mit nahezu axialer Symmetrie hindeutet.

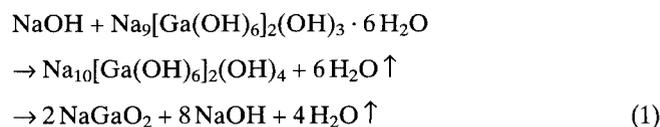
Die ²³Na-MAS-NMR-Messungen ergaben ein kompliziertes Spektrum, das, wie seine Simulation und Berechnung zeigt, aus drei Komponenten mit folgenden Parametern besteht:

- (1) $\delta = 24,81$ ppm; $Q_{cc} = 1,960$ MHz; $\eta = 0,16$
- (2) $\delta = 12,50$ ppm; $Q_{cc} = 1,300$ MHz; $\eta = 0,74$
- (3) $\delta = 12,50$ ppm; $Q_{cc} = 2,910$ MHz; $\eta = 0,55$

Aus den ermittelten NMR-Daten folgt, daß am Aufbau der Struktur drei unterschiedliche Typen offensichtlich verzerrter NaO_6 -Oktaeder und nahezu symmetrische $[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}$ -Gruppen beteiligt sind. Ein Ergebnis, das angesichts der Isotypie mit dem $\text{Na}_{10}[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_4$, für das die Kristallstrukturanalyse eben diese Verhältnisse ausweist [4], auch zu erwarten war.

Thermisches Verhalten. $\text{Na}_{10}[\text{Ga}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_4$ (II) tritt auch als Zwischenprodukt bei der thermischen

Behandlung von $\text{Na}_9[\text{Ga}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I) auf, wie aus der röntgenographischen Verfolgung der Dehydratation mittels der Heizguiniertechnik hervorgeht. Offensichtlich wird der Entwässerungsvorgang auch unter diesen Bedingungen durch eine Reaktion mit der den Proben von (I) anhaftenden NaOH überlagert. Die Bildung der Phase (II) wird in der Thermoanalyse (DTA) durch einen endothermen Peak mit einem Maximum bei 78°C angezeigt. Ein weiterer, mit einem Gewichtsverlust einhergehender endothermer Effekt tritt mit seinem Maximum bei 135°C auf; er ist nach Heizguinieraufnahmen der Zersetzung von (II), die unter Wasserabgabe zu einem Gemisch von NaOH und NaGaO_2 führt, zuzuordnen. Zwei weitere, nicht mit einem Gewichtsverlust verbundene endotherme Effekte in der DTA bei 290 und 312°C entsprechen der α - β -Umwandlung bzw. dem Schmelzen der durch die thermische Zersetzung von (II) entstandenen NaOH. Somit ist der Entwässerungsverlauf entsprechend Gleichung (1) zu formulieren:



Danach ergibt sich ein theoretischer Masseverlust von $14,41\%$ in der ersten und weiteren $9,61\%$ in der zweiten Entwässerungsstufe ($\Sigma 24,02\%$). Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen (Tab. 1) sind damit in guter Übereinstimmung. Der etwas größere Wert von $15,10\%$ gegenüber theoretisch $14,41\%$ Masseverlust in der I. Stufe wird offensichtlich durch an den äußerst hygroskopischen Kristallen anhaftende Feuchtigkeit verursacht.

Tabelle 1 Theoretische und gefundene Masseverluste bei der Thermogravimetrie von $\text{Na}_9[\text{Ga}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I) $M = 709,34$

	Temperaturbereich [°C]	DTA Maximum [°C]	theor. Masseverlust		gef. Masseverlust	
			[%]	mol H_2O	[%]	mol H_2O
I. Stufe	25–105	78	14,41	6,00	15,10	6,29
II. Stufe	105–160	135	9,61	4,00	9,60	4,00
Gesamtmasseverlust (Stufe I + II)			24,02	10,00	24,70	10,29

2.3 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NaCl}$ bzw. $\text{Na}_2[\text{Ga}(\text{OH})_4]\text{Cl}$ (III)

Bildungsbedingungen und Struktur. Wird zu Natriumgallatlösungen, deren Herstellung bereits unter 2.1 beschrieben ist, festes Natriumchlorid in mindestens äquimolaren Mengen bzw. im Überschuß bezogen auf den Galliumgehalt gegeben, so kristallisiert bei Raum-

temperatur Verbindung **(III)** (chemische Analyse – vgl. exp. Teil), die wasserlöslich und im Gegensatz zu den Verbindungen **(I)** und **(II)** nicht hygroskopisch ist.

(III) ist nach Diffraktometeraufnahmen isotyp mit $\text{Na}_2[\text{Al}(\text{OH})_4]\text{Cl}$ [5], dessen Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde und besitzt damit die analoge Konstitution $\text{Na}_2[\text{Ga}(\text{OH})_4]\text{Cl}$. Eine Kristallstrukturanalyse von **(III)** wurde aus diesem Grunde nicht durchgeführt. Die Kristalldaten der Verbindungen $\text{Na}_2[\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})_4]\text{Cl}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Al}$) sind in Tab. 2 angegeben; die kristallographische Charakterisierung der bisher unbekanntenen Verbindung $\text{Na}_2[\text{Ga}(\text{OH})_4]\text{Cl}$ (**(III)**) ist im Powder Diffraction File 1995, Set 45 dokumentiert.

Tabelle 2 Kristalldaten von $\text{Na}_2[\text{Ga}(\text{OH})_4]\text{Cl}$ und $\text{Na}_2[\text{Al}(\text{OH})_4]\text{Cl}$

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten a [Å] c [Å]	Volumen Z [Å ³]
$\text{Na}_2[\text{Ga}(\text{OH})_4]\text{Cl}$	tetragonal P 4/nmm	7,599 5,099	294,44 2
$\text{Na}_2[\text{Al}(\text{OH})_4]\text{Cl}$	tetragonal P 4/nmm	7,541 5,059	287,69 2

Aufgrund der Isotypie zum Dinatriumtetrahydroxoaluminatchlorid liegt es nahe anzunehmen, daß auch im Dinatriumtetrahydroxogallatchlorid **(III)** Schichten von monomeren $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ -Anionen mit tetraedrisch koordiniertem Gallium vorliegen. Zwischen den $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ -Tetraedern – senkrecht zur Schichtebene versetzt – dürften die Chloridionen eingebaut sein. Chlorid (Cl^-) wäre quadratisch antiprismatisch mit 4Na^+ sowie über Wasserstoffbrückenbindungen mit 4O^{2-} koordiniert, während Na^+ oktaedrisch von 4O^{2-} und 2Cl^- (axial) umgeben ist (vgl. [5]).

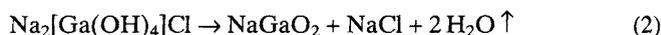
⁷¹Ga- und ²³Na-MAS-NMR. Die ⁷¹Ga- und ²³Na-MAS-NMR-Messungen bestätigen den Strukturvorschlag für das Dinatriumtetrahydroxogallatchlorid **(III)**.

Der im ⁷¹Ga-MAS-NMR auftretende, für ein ⁷¹Ga-MAS-NMR-Spektrum vergleichsweise scharfe, unstrukturierte Resonanzpeak deutet in Übereinstimmung mit der Struktur auf eine hohe Regularität am Galliumkern hin. Der ermittelte Wert der chemischen Verschiebung von 237,8 ppm belegt eindeutig die tetraedrische Koordination des Galliums bezüglich Sauerstoff.

Das strukturierte ²³Na-MAS-NMR-Spektrum mit einem berechneten isotropen Wert der chemischen Verschiebung von $\delta = -1,0$ ppm weist dagegen auf eine merkliche Verzerrung der Natriumoktaeder hin. Die Simulation des Spektrums ergibt eine Quadrupolkopplungskonstante $Q_{\text{cc}} = 3,45$ MHz und einen Asymmetrieparameter $\eta = 0,15$, was annähernd einer axialen Symmetrie entspricht.

Thermisches Verhalten. Die thermische Entwässerung des $\text{Na}_2[\text{Ga}(\text{OH})_4]\text{Cl}$ erfolgt ohne Ausbildung eines Zwischen-

produktes entsprechend Gleichung (2)



und wird durch einen endothermen Effekt bei 224 °C in der DTA angezeigt.

Nach Gleichung (2) ergibt sich ein theoretischer Masseverlust von 16,43%. Gefunden werden über die Thermogravimetrie 15,60%. Die Diskrepanz zwischen beiden Werten ist in der Verunreinigung der untersuchten Probe mit NaCl begründet (vgl. exp. Teil).

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß sich die Verbindungen **I** bis **III** als Hydroxogallate mit monomeren Anionen erweisen, die in **I** und **II** oktaedrisch koordiniertes Gallium, in der chloridhaltigen Phase **III** tetraedrisch koordiniertes Gallium enthalten. Damit besteht Analogie zu den entsprechenden Hydroxoaluminaten. Bisher nicht aufgefunden werden konnte die dem $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ [10] analoge Galliumverbindung mit zweidimensional unendlich verknüpften GaO_4 -Baueinheiten.

3 Experimenteller Teil

Darstellung der Verbindungen **(I)**, **(II)**, **(III)**

$\text{Na}_9[\text{Ga}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**I**), ($M = 709,34$ g/mol). 5,0 g (0,072 mol) Gallium (Fluka; 99,99%) wurden bei Raumtemperatur mit 30,2 ml 41,0%iger NaOH (Einsatzmolverhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 6,2 : 1 : 45,9$) in einem PTFE-Gefäß vorgelegt und unter Rückfluß und intensivem Rühren bei 100 °C bis zur vollständigen Umsetzung des Galliums erhitzt. Nach Abkühlung der Natriumgallatlösung auf ca. 50 °C bilden sich farblose, prismatische, hygroskopische Kristalle, die über eine PTFE-Fritte (20–30 µm Porendurchmesser) abfiltriert wurden. Weitere Reinigungsoperationen waren aufgrund der Hygroskopizität und der Instabilität der Natriumhydroxogallate in gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht möglich. Alle Arbeitsschritte erfolgten unter Schutzgas (N_2).

Analysen: Na: 29,50 (ber. 29,17), Ga: 18,58 (19,66)%
Molverh. $\text{Na}_2\text{O} : \text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 4,82 : 1 : 14,71$
(ber. 4,5 : 1 : 13,5)
Dichte: 2,087 ($D_{\text{calc.}} = 2,159$ g/cm³)

$\text{Na}_{10}[\text{Ga}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_4$ (**II**), ($M = 320,67$ g/mol). **(II)** wurde aus der vorstehend beschriebenen Probe von **(I)** ($\text{Na}_2\text{O} : \text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 4,82 : 1 : 14,71$) durch Entwässern über P_4O_{10} (25 °C/20 Torr) unter Schutzgas (N_2) erhalten. **(II)** fällt als mikrokristalline, äußerst hygroskopische Verbindung an.

Analysen: Na: 35,75 (ber. 35,85), Ga: 22,07 (21,74)%
Molverh. $\text{Na}_2\text{O} : \text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 4,91 : 1 : 7,77$
(ber. 5 : 1 : 8)

$\text{Na}_2[\text{Ga}(\text{OH})_4]\text{Cl}$ (**III**), ($M = 219,16$ g/mol). Aus Natriumgallatlösungen, die wie bei **(I)** beschrieben hergestellt wurden, bilden sich nach Zugabe von Natriumchlorid (Merck, p. a.) – in mindestens äquimolarer Menge bezogen auf den Galliumgehalt bzw. im Überschuß – bei Raumtemperatur nach einiger Zeit farblose, säulenförmige Kristalle, die über eine PTFE-Fritte abfiltriert wurden.

Analysen: Na: 23,28 (ber. 20,98), Ga: 28,03 (31,81),
Cl: 16,42 (16,18)%
Molverh. Na:Ga:Cl = 2,52:1:1,15 (ber. 2:1:1)

Die isolierten Kristalle sind mit NaCl verunreinigt; dies geht auch aus Pulverdiffraktometeraufnahmen und ^{23}Na -MAS-NMR-Spektren hervor.

Die Natrium- und Galliumbestimmungen erfolgten mittels ICP (Spectroflame ICP M); der Wassergehalt wurde aus der Differenz berechnet. Die Ermittlung des Chloridgehalts und der NaOH-Konzentration erfolgte titrimetrisch (TPC 2000 Schott).

Die Dichten wurden mit einem Dichtemeßgerät Micromeritics Accu Pyc 1330 bestimmt, die Röntgendiffraktogramme an einem Pulvertransmissionsdiffraktometer STADI P der Firma STOE aufgenommen. Die Heizguinieraufnahmen erfolgten an einer Guinier Lennè-Kamera, in der die Proben innerhalb von 6 Stunden von 25 auf 1000 °C aufgeheizt wurden. Für die Thermoanalyse kam eine Thermowaage STA 409 der Fa. Netzsch zum Einsatz; gearbeitet wurde im offenen Pt-Tiegel unter N_2 oder He bei einer Aufheizrate von 4 K/min und Einwaagen von 10–15 mg.

Röntgenographische Untersuchungen

Einkristalle von (I), die für die Röntgenstrukturanalyse [1] geeignet waren, wurden durch Einengen einer Natriumgallatlösung (Einsatzmolverhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 25:1:198$) bei Raumtemperatur durch Evakuieren im Exsikkator über P_4O_{10} unter Schutzgas (N_2) erhalten. Die hygroskopischen Kristalle wurden der Natriumgallatlösung unter Stickstoff entnommen und in getrocknetes n-Decan überführt. Abgedeckt mit n-Decan erfolgte unter dem Mikroskop die Auswahl der Kristalle. Geeignete Einkristalle (umhüllt von n-Decan) wurden in einer 0,3 mm Glaskapillare vermessen. Hierbei wurden die bereits aus dem Pulverdiffraktogramm erhaltenen Gitterkonstanten an einem ENRAF-Nonius CAD-4 Diffraktometer an den gemessenen Winkelpositionen von 22 Reflexen verfeinert und die Raumgruppe bestimmt.

Die Strukturen wurden unter Nutzung der Programme SHELX S-86 mittels direkter Methoden gelöst und mit dem Programm SHELX L-93 [11] verfeinert.

Die Protonenlagen konnten aus den erhaltenen Datensätzen nicht ermittelt werden. Die Zuordnung der Sauerstoffatome zu Hydroxidionen bzw. Kristallwasser erfolgte in Analogie zum isotypen Natriumhydroxoaluminat [2, 3].

Für die resultierende Parameterliste sei auf [1] verwiesen. Die Strukturdarstellungen (Abb. 2 u. 3) wurden mit dem Programm CELLGRAF (G. Reck, R. Kretschmer, G. Walther, Berlin-Adlershof) erstellt.

^{71}Ga - und ^{23}Na -MAS-NMR

Die NMR-Spektren wurden an einem NMR-Spektrometer MSL 400 der Fa. Bruker bei Resonanzfrequenzen für die

^{71}Ga - und ^{23}Na -Kerne von 122,03 bzw. 105,8 MHz aufgenommen. Als Linienverschmälerungsverfahren wurde die magic-angle spinning (MAS)-Technik (Rotordurchmesser: 4 mm, Rotationsfrequenz: ca. 15 kHz) eingesetzt. Zur Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses wurden bis zu 1000 Spektrenakkumulationen im zeitlichen Abstand von 1 s mit einer Dauer der Anregungsimpulse von 1 μs durchgeführt. Zusätzlich kam Protonenentkopplung zur Reduzierung dipolarer Verbreiterungen infolge benachbarter Hydroxidionen zur Anwendung.

Die Spektrenauswertung erfolgte mit einer erweiterten Version des Simulationsprogramms WINFIT [12]. Die Spektren wurden dabei als typische Quadrupolspektren (Zentrallinie, Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung bei halbzahligem Kernspin) behandelt. Die Simulationsparameter δ -chemische Verschiebung (ppm), Q_{cc} -Quadrupolkopplungskonstante (MHz) und η -Asymmetrieparameter des Tensors des elektrischen Feldgradienten (EFG) ergaben sich aus dem Vergleich mit dem experimentellen Spektrum. Die angegebenen chemischen Verschiebungswerte beziehen sich auf wäßrige NaCl- bzw. $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ -Lösungen als Standard.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] M. Loeper, M. Schneider, W. Geßner, G. Reck, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 709.
- [2] V. Zabel, M. Schneider, M. Weinberger, W. Geßner, *Acta Crystallogr.* **1996**, C 52, 747.
- [3] M. Weinberger, M. Schneider, V. Zabel, D. Müller, W. Geßner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1799.
- [4] M. Weinberger, W. Geßner, M. Schneider, *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 236.
- [5] M. Weinberger, M. Schneider, D. Müller, W. Geßner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 771.
- [6] G. Gotsmann, *Dissertation*, **1962**, TH Karlsruhe.
- [7] S. V. Gevorkyan, N. A. Gurovich, *Izv. Akad. Nauk. Armyan SSR, Ser. Khim. Nauk* **1957**, 10, 387.
- [8] V. E. Morozkova, N. P. Tomilov, A. S. Berger, *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)* **1981**, 17, 732.
- [9] B. N. Iwanow-Emin, J. I. Rabowik, *Zh. Obshch. Khim.* **1947**, 17, 1061.
- [10] M. Weinberger, M. Schneider, D. Müller, W. Geßner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 679.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Göttingen **1986**; SHELXL-93, Cambridge **1993** *Programs for Crystal Structure Solution*.
- [12] D. Massiot, H. Thiele, A. Germanus, *Bruker Report*, **1994**, 140, 43.