

IR- und ^{119}Sn -Mössbauer-Spektren einiger Zinn(II)-Phosphate

**María C. Apella, Enrique J. Baran, Susana B. Etcheverry
und Roberto C. Mercader**

Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata,
1900-La Plata, Argentinien

(Eingegangen 23. Februar 1983. Angenommen 26. April 1983)

IR- and ^{119}Sn -Mössbauer Spectra of Some Tin(II) Phosphates

The infrared and ^{119}Sn -Mössbauer spectra of $\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{Cl}$, SnPO_4H , $\text{Sn}_2\text{PO}_4(\text{OH})$, and $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ have been recorded and interpreted in relation to known structural data. The results allow a wider insight into the bond properties of the phosphate groups as well as on the geometry and bond characteristics of the coordination polyhedra associated with the Sn(II) ions.

(Keywords: IR Spectra; Mössbauer spectra; Bond properties)

Einleitung

Im Rahmen einer systematischen Untersuchung verschiedener Substitutionsprozesse in Apatitgittern (vgl. z. B.¹⁻⁴) beschäftigen wir uns z. Z. mit der Analyse von Reaktionen zwischen Hydroxylapatit, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, und verschiedenen Zinn(II)-Salzen.

Einige dieser Reaktionen sind verschiedentlich — im Zusammenhang mit Prozessen, die zur Blockierung von Zahn-Karies führen — untersucht worden (vgl. z. B.⁵ und die dort angegebene Literatur). Dabei zeigte es sich, daß eine größere Reihe von Reaktionsprodukten entstehen kann. Dies läßt sich unter anderem durch die starke Abhängigkeit dieser Reaktionen von verschiedenen experimentellen Bedingungen (wie z. B. *pH*-Wert, Temperatur, Sn(II)-Konzentration, Reaktionsdauer, usw.) erklären.

Um eine einwandfreiere Charakterisierung dieser Reaktionsprodukte zu ermöglichen und um eventuell Vorschläge über die Bildungsmechanismen zu machen, haben wir als erstes die spektroskopische

Untersuchung einer Reihe von Sn(II)-Phosphaten durchgeführt, welche sich prinzipiell in solchen Systemen bilden können.

Es wurden die Infrarot- und ^{119}Sn -Mössbauer-Spektren sowie die Pulverdiagramme (welche z.T. schon bekannt sind) folgender Verbindungen untersucht: SnPO_4H , $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sn}_2\text{PO}_4(\text{OH})$ und SnPO_4Cl . Über $\text{Sn}_3\text{PO}_4\text{F}_3$, eine andere sehr wichtige Phase welche bei den erwähnten Reaktionen entsteht, haben wir bereits berichtet⁶.

Schließlich soll noch betont werden, daß diese Untersuchungen auch vom Standpunkt der Chemie der Sn(II)-Verbindungen von Interesse sind, zumal über den erwähnten Phosphaten noch verhältnismäßig wenig bekannt ist und da man erwarten kann, daß die ^{119}Sn -Mössbauer-Messungen einen genaueren Einblick in die Geometrie und Bindungseigenschaften des Sn(II)-Ions in diesen Gittern ermöglichen könnten.

Ergebnisse und Diskussion

Kristallographische Daten

Von allen hier untersuchten Verbindungen sind kristallographische Daten bekannt. Diese haben wir in Tabelle 1 zusammengestellt. Im Falle von $\text{Sn}_2\text{PO}_4(\text{OH})$ ⁸, $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ ⁹ und SnPO_4H ^{10, 11} sind auch komplette Strukturanalysen durchgeführt worden, so daß die Struktureigenschaften dieser Gitter genau bekannt sind.

Tabelle 1. Kristallographische Daten der untersuchten Phosphate

Verbindung	Kristallsystem	Raumgruppe	Gitterkonstanten	Lit.
$\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{Cl}$	orthorhomb.	Ama 2 ($Z = 4$)	$a = 13,52 \text{ \AA}$ $b = 8,67 \text{ \AA}$ $c = 4,74 \text{ \AA}$	7
$\text{Sn}_2\text{PO}_4(\text{OH})$	monoklin	P 2 ₁ /n ($Z = 4$)	$a = 7,17 \text{ \AA}$ $b = 7,05 \text{ \AA}$ $c = 10,45 \text{ \AA}$ $\beta = 103,96^\circ$	8
$\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$	monoklin	P 2 ₁ /c ($Z = 4$)	$a = 11,09 \text{ \AA}$ $b = 4,83 \text{ \AA}$ $c = 16,40 \text{ \AA}$ $\beta = 94,28^\circ$	9
SnPO_4H	monoklin	P 2 ₁ /c ($Z = 4$)	$a = 4,59 \text{ \AA}$ $b = 13,62 \text{ \AA}$ $c = 5,82 \text{ \AA}$ $\beta = 98,80^\circ$	10, 11

Infrarot-Spektren

Die Kenntnis von Strukturdaten erlaubt prinzipiell eine Deutung der inneren Anionenschwingungen der untersuchten Phosphate im Rahmen der „Site-Symmetrie“-Näherung^{12,13} zu unternehmen.

Das „freie“ Phosphat-Ion (T_d -Symmetrie) besitzt folgende innere Schwingungen: eine symmetrische Valenzschwingung [$\nu_1(A_1)$] = 938 cm^{-1} , eine antisymmetrische Valenzschwingung [$\nu_2(F_2)$] = 1017 cm^{-1} ,

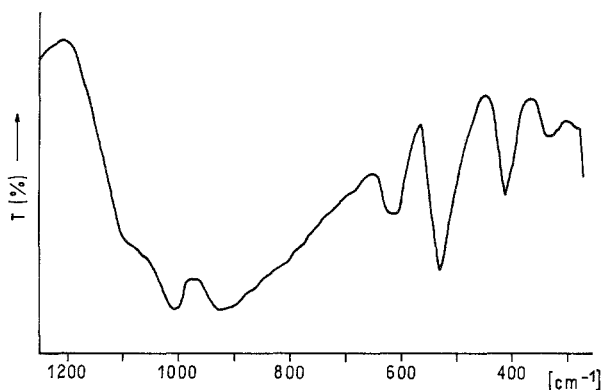


Abb. 1. IR-Spektrum von $\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{Cl}$

eine symmetrische Deformationsschwingung [$\nu_2(E)$] = 420 cm^{-1} und eine antisymmetrische Deformationsschwingung [$\nu_4(F_2)$] = 567 cm^{-1} (vgl. z. B.¹⁴). Von diesen sind lediglich die dreifach entarteten F_2 -Schwingungen IR-aktiv, während aber alle vier *Raman*-aktiv sind.

Durch Einbau des Ions in Kristallgittern ergibt sich gewöhnlich eine Symmetrierniedrigung, welche eine totale oder teilweise Aufhebung der Entartungen sowie die Durchbrechung der Auswahlregeln zur Folge haben kann.

Die Ergebnisse der IR-Messungen werden im folgenden für die vier untersuchten Verbindungen im einzelnen besprochen.

 $\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{Cl}$

In dieser Verbindung besetzen die PO_4^{3-} -Gruppen Lagen der Symmetrie C_s .⁷ Dadurch werden alle Entartungen aufgehoben und alle Schwingungen sind IR-aktiv. Das erhaltene Spektrum ist in Abb. 1 wiedergegeben. Im Bereich der Valenzschwingungen beobachtet man zwei starke Banden (1005 und 920 cm^{-1}) und eine gut ausgeprägte

Schulter (1065 cm^{-1}), welche man den drei erwarteten ν_3 -Komponenten zuordnen kann. Die symmetrische Valenzschwingung ν_1 ist sicherlich von der 920 cm^{-1} -Bande überlagert, was ihre etwas asymmetrische Form erklären würde.

Die Banden im Deformationsschwingungsbereich lassen sich wie folgt zuordnen: die mittelstarke Bande bei 615 cm^{-1} und die starke bei 532 cm^{-1} mit einer Schulter bei ca. 550 cm^{-1} sind die drei ν_4 -Komponenten, während die Bande bei 411 cm^{-1} die symmetrische Deformationsschwingung ν_2 darstellt, welche nur ganz schwache Auf-

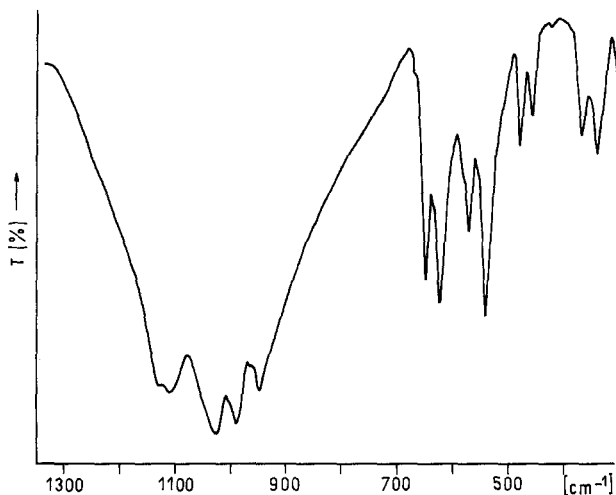
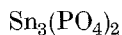


Abb. 2. IR-Spektrum von $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$

spaltungsanzeichen aufweist. Auffallend ist aber die außergewöhnlich hohe Intensität dieser letztgenannten Bande. Diese Tatsache deutet auf eine mögliche Kopplung dieser Schwingung mit Sn—O-Bewegungen, welche auch in diesen Bereich fallen könnten. Auch die Bande bei 333 cm^{-1} ist sicherlich mit einer Sn—O-Schwingung verbunden (siehe Abb. 1).



Diese Substanz liefert ein besonders gut ausgeprägtes Spektrum, wie aus Abb. 2 ersichtlich ist.

Da die Phosphat-Gruppen im Gitter Punktlagen der Symmetrie C_1 besetzen, erwartet man auch hier eine totale Aufspaltung und Aktivierung aller IR-Banden. Die ν_3 -Bande tritt dementsprechend deutlich in ihre drei Komponenten aufgespalten auf (1100 mit Schulter bei 1120 ,

1020 und 983 cm^{-1}), während ν_1 mit außergewöhnlicher Intensität bei 942 cm^{-1} auftritt.

Im Deformationsschwingungsbereich ist ein stark aufgespaltenes Bandmultiplett zwischen 650 und 500 cm^{-1} zu erkennen (Peaks bei 645 , 617 , 580 Sch., 565 , 539 Sch. und 535 cm^{-1}), welches der antisymmetrischen ν_4 -Schwingung zuzuordnen ist, die anscheinend durch ziemlich starke Faktorgruppeneffekte beeinflusst ist. Das nächstliegende Dublett bei 475 — 455 cm^{-1} kann somit der ν_2 -Deformationsschwingung zugeschrieben werden, während das letzte (363 — 335 cm^{-1}) wiederum mit Sn—O-Bewegungen verbunden sein mußte.

SnPO_4H

Auch bei dieser Verbindung besetzen die Phosphat-Ionen C_1 -Lagen. Die Zuordnung dieses Spektrums ist in Tabelle 2 wiedergegeben und basiert auf der gut bekannten Arbeit von *Chapman* und *Thirlwell*¹⁵. Die Meßergebnisse stimmen im allgemeinen mit demjenigen einer früheren Messung an $\text{SnPO}_4\text{H} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ¹⁶ überein. Einige in dieser Arbeit getroffenen Schlußfolgerungen erscheinen jedoch als nicht zutreffend und können auch an Hand der neuesten Strukturuntersuchung¹¹ endgültig zurückgewiesen werden.

Interessant ist besonders die ziemlich hohe Lage der P—OH-

Tabelle 2. Zuordnung des IR-Spektrums von SnPO_4H

Bandenlage (cm^{-1})	Zuordnung
2785 ss, br	ν (PO—H)
2380 ss, br	ν (PO—H)
1205 m	δ (P—OH) „in plane“
1080 st	
1015 m	ν_{as} (PO_3)
965 st	ν_{s} (PO_3)
910 m	ν (P—OH)
577 Sch	
557 st	δ_{as} (PO_3)
528 m	
440 m	δ_{s} (PO_3)
392 s	?
285 m, br	ν (Sn—O) (?)

st: stark, m: mittelstark, s: schwach, ss: sehr schwach, br: breit, Sch: Schulter.

Streckschwingung, welche wahrscheinlich durch die starken Wasserstoffbindungen, in die das Proton eingeht¹¹, verursacht wird. Auch die „out of plane“-P—O—H-Deformationsschwingung gewinnt möglicherweise durch denselben Effekt nicht genügend Intensität und wird auf diesem Spektrum vermißt, während die restliche (POH)-Deformationsbande auch etwas niedriger als bei anderen PO_4H^{2-} -Salzen liegt¹⁵.

Die $\nu_{as}(\text{PO}_3)$ -Schwingung liegt gegenüber der von Na_2HPO_4 ¹⁵ nach niederen Wellenzahlen verschoben, ein Effekt, welcher wahrscheinlich durch die Wechselwirkungen der Sauerstoffatome mit dem Sn(II) -Ion verursacht wird.

$\text{Sn}_2\text{PO}_4(\text{OH})$

Genau wie bei den zwei vorangehenden Verbindungen liegen auch in diesem Fall die PO_4^{3-} -Gruppen auf C_1 -Plätzen. Das gemessene Spektrum ist etwas einfacher als die vorher besprochenen. Im Valenzschwingungsbereich beobachtet man eine starke, mittelbreite und schwach aufgespaltete Bande (Komponenten bei 1055, 1005 und 987 cm^{-1}) welche den ν_3 -Komponenten zuzuschreiben sind. Die symmetrische Valenzschwingung ν_1 ist als schwache Schulter bei 948 cm^{-1} zu beobachten.

Im Deformationsschwingungsbereich beobachtet man ν_4 als gut aufgespaltenes, mittelstarkes Triplet (618, 578 und 540 cm^{-1}) neben einer schwächeren Bande bei 647 cm^{-1} , welche der OH-Librationschwingung zuzuordnen ist.

Die ν_2 -Schwingung erscheint als mittelstarke Bande bei 453 cm^{-1} und dessen Intensität deutet auch hier auf eine gewisse Vermischung mit Sn—O-Bewegungen. Auch ein weiteres Dublett bei 400—380 cm^{-1} ist mit einer solchen Bewegung verbunden.

Die $\nu(\text{OH})$ -Schwingung ist als schwache und etwas verbreitete Bande bei 3140 cm^{-1} zu erkennen. Dieser Wert deutet auf das Vorliegen von mittelstarken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Hydroxyl-Gruppe und einem der Phosphat-Sauerstoffatome¹⁴. In dieser Hinsicht bestätigt die spektroskopische Messung die Ergebnisse der Strukturanalyse, welche für diese Brücke einen Wert von 2,77 Å angibt⁸. Dieser ist wiederum als charakteristisch für mittelstarke Brücken zu betrachten¹⁴.

^{119}Sn -Mössbauer-Spektren

Die Mössbauer-Spektroskopie kann einerseits direkt zur Charakterisierung der untersuchten Verbindungen herangezogen werden und andererseits auch noch wertvolle Informationen über die Koordinationsgeometrie und Bindungseigenschaften des Sn(II) -Ions in diesen Phosphaten liefern.

In allen hier untersuchten Verbindungen, für welche komplette Strukturanalysen vorliegen, hat es sich gezeigt, daß die Sn(II) -Ionen sehr ähnliche Koordinationsverhältnisse aufweisen. In allen Fällen kann man praktisch das Vorliegen einer SnO_3 -Struktureinheit annehmen, welche die Form einer verzerrten trigonalen Pyramide besitzt, dessen Basis durch die drei Sauerstoffatome gebildet wird, während das Sn(II) -Ion die Spitze besetzt. Das freie Elektronenpaar, welches stark lokalisiert ist, liegt in der zu den Sn—O -Bindungen entgegengesetzten Richtung.

Nach *Rundle* und *Olson*¹⁷ deutet die trigonale Symmetrie sowie die Werte der Bindungswinkel, die stets nahe bei 90° liegen, auf das Vorliegen von vorwiegend kovalenter Bindungen, welche die drei 5p-Orbitale beanspruchen würden. Die stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares läßt sich aber nur durch Annahme einer Hybridisierung der Sn(II) -Orbitale rechtfertigen⁸.

Dazu kommt noch die Möglichkeit einer s-p-Mischung, welche das SnO_3 -System zusätzlich durch Kristallfeldeffekte stabilisieren könnte^{18, 19} und eine asymmetrische Störung der Sn -Umgebung verursachen müßte¹⁹.

Tabelle 3. ^{119}Sn -Mössbauer-Parameter (in mm/s der untersuchten Zinn(II)-Phosphate (gegen BaSnO_3 und bei Raumtemperatur))

Verbindung	ΔI	ΔQ	Γ
SnPO_4H	3,58	1,41	0,88
$\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{Cl}$	2,99	1,77	1,05
$\text{Sn}_2\text{PO}_4(\text{OH})$	3,11	1,88	1,03
$\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$	2,92	1,85	1,01
	3,53	1,48	0,95

Genauigkeit aller Meßwerte: $\pm 0,01$ mm/s.

Jordan und Mitarb.⁸ schließen aus einer systematischen Analyse der bisher bekannten Strukturdaten von Sn(II) -Phosphaten, daß die Sn..O -Bindungen vorwiegend ionischen Charakter besitzen sollten und somit die Bindungsverhältnisse der SnO_3 -Baueinheiten vor allem durch die erwähnten Kristallfeldeffekte bedingt sein müßten.

Da man in Sn(II) -Verbindungen die Isomerieverschiebung (ΔI) in direkter Weise mit der Zunahme der 5s-Elektronendichte am Kern verbinden kann, ist es im Prinzip möglich, aus den Mössbauer-Messungen weiteren Einblick in dieses Problem zu erhalten.

In Tabelle 3 haben wir die ermittelten Mössbauer-Parameter (bei

Raumtemperatur) für die vier untersuchten Verbindungen zusammengestellt. Alle Spektren besitzen eine charakteristische Dublett-Struktur, wie aus Abb. 3 für den Fall von $\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ zu ersehen ist, und geben sehr gut definierte Linien mit ausgezeichneten Werten für die Halbwertsbreiten (Γ). Alle Spektren zeigten immer geringe Anzeichen der Anwesenheit von SnO_2 , dessen effektiver Beitrag auf die Fläche der Peaks bei den verschiedenen Verbindungen aber immer nur zwischen 3—7% lag.

Nach *Donaldson* und *Senior*²⁰ kann man im Falle einer total

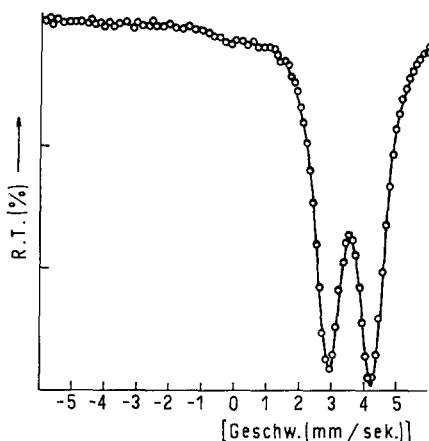


Abb. 3. ^{119}Sn -Mössbauer-Spektrum von $\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{Cl}$

ionischen Bindung mit einer Isomerieverschiebung von etwa 7,7 mm/s (bezogen auf BaSnO_3) rechnen. Die Tatsache, daß die hier sowie auch bei vielen anderen Zinn(II)-Oxoverbindungen²¹ gefundenen Werte weitaus niedriger liegen, deutet auf das Vorhandensein wichtiger kovalenter Bindungsanteile zwischen den Sauerstoffatomen und den Sn(II) -Orbitalen, welche wahrscheinlich noch zusätzlich durch die oben erwähnten Kristallfeldeffekte stabilisiert werden können. In dieser Hinsicht sei schließlich zu betonen, daß die Kristallfeldeffekte gerade bei Oxo- und Fluoro-Verbindungen besonders wichtig sein sollten, da die Ladung am Sn(II) -Ion mit der dritten Potenz des $\text{Sn}-\text{X}$ -Abstandes abnimmt¹⁹ und dadurch bei kurzen $\text{Sn}-\text{O}$ -Bindungen besonders hoch ist.

Eine vorherrschend ionische $\text{Sn}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkung wie sie *Jordan* und Mitarb.⁸ vorschlagen, kann also auf alle Fälle an Hand der erhaltenen Mössbauer-Daten endgültig zurückgewiesen werden.

Es ist auch bekannt, daß die Größen der Quadrupolaufspaltung (ΔQ) mit der Symmetrie der Umgebung des Sn-Kernes zusammenhängt. Die bei den hier gemessenen Verbindungen gefundenen Werte deuten auf starke Störungen der Zinn(II)-Umgebungen. Diese Störungen werden einerseits durch geringe Unterschiede der Sn—O-Bindungslängen und andererseits durch die Anwesenheit des freien Elektronenpaares verursacht, obwohl anscheinend noch keine absolute Klarheit über die relative Größenordnung beider Effekte herrscht (vgl. z. B.²¹).

Eine genauere Analyse der ΔI - und ΔQ -Werte im Zusammenhang mit den mittleren Sn—O-Abständen erlaubt einige weitere Feststellungen zu treffen:

a) Der ΔI -Wert steigt vom $\text{Sn}_2\text{PO}_4(\text{OH})$ [$\bar{d}(\text{Sn—O}) = 2,14 \text{ \AA}$] zum SnPO_4H [$\bar{d}(\text{Sn—O}) = 2,25 \text{ \AA}$] um etwa 0,5 mm/s an. Die Quadrupolaufspaltung nimmt in gleicher Richtung ab. Wenn man annimmt, daß ein kürzerer Sn—O-Abstand eine Zunahme der Kovalenz bedeutet, so erscheint der gefundene Gang der Isomerieverschiebung durchaus vernünftig.

b) Der ΔI -Wert von $\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ würde bedeuten, daß in dieser Verbindung die mittleren Sn—O-Abstände etwas kürzer als beim $\text{Sn}_2\text{PO}_4(\text{OH})$ sein sollten. Der etwas kleinere Wert der Quadrupolaufspaltung gegenüber demjenigen des Hydroxylphosphats beweist weiterhin eine ausgeglichene Koordinationssphäre des Sn-Ions und zeigt, daß das Chlorid-Ion, trotz seiner Größe, anscheinend keine bedeutende Störung der Zinn(II)-Umgebung verursacht.

c) Das Spektrum von $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ ist besonders interessant, da es deutlich beweist, daß zwei nicht äquivalente Sn(II)-Ionen vorliegen. Die Strukturanalyse beweist tatsächlich das Vorliegen von drei verschiedenen Zinn(II)-Ionen im Gitter; zwei von diesen haben aber ganz ähnliche Umgebungen (mit mittleren Sn—O-Abstände von 2,10 bzw. 2,12 Å) während das restliche [$\bar{d}(\text{Sn—O}) = 2,23 \text{ \AA}$] bedeutend verschieden ist⁹.

Die Auswertung dieses Spektrums bringt auch weiterhin gute Übereinstimmung mit den Strukturdaten. An etwa 61% der vorhandenen Sn(II)-Ionen kommt eine Isomerieverschiebung von 2,29 mm/s; dieser Wert entspricht ungefähr demjenigen des $\text{Sn}_2\text{PO}_4(\text{OH})$ der fast den gleichen mittleren Sn—O-Abstand aufweist. Das zweite Dublett, mit einem ΔI -Wert von 3,53 mm/s, ist mit dem längeren Sn—O-Abstand verbunden und beansprucht etwa 39% der vorhandenen Zinn-Ionen.

In Wirklichkeit müßte das erste Dublett mit genau 66,6% und das zweite mit 33,3% der Sn-Ionen verbunden sein. Die Auswertung unserer Spektren erfolgte aber unter der vereinfachenden Annahme gleicher

Debye-Waller-Faktoren für alle Sn-Ionen, was die beobachteten Unterschiede durchaus rechtfertigt. Eine genauere Analyse und Auswertung dieses Spektrums ist im Gange und soll später an einer anderen Stelle veröffentlicht werden²².

Die Quadrupolaufspaltungen des $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ beweisen, daß die Umgebung des sogenannten Sn(3)-Ions⁹ etwas symmetrischer als diejenige der anderen zwei Ionen ist.

Weiterhin ist auch noch interessant, daß die vorliegenden Meßergebnisse nicht mit früher publizierten Daten^{23, 24} übereinstimmen. Dies bedeutet, daß wahrscheinlich entweder hydratisiertes Zinn(II)-Phosphat oder eine andere polymorphe Form von $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ vermessen wurde.

Dank

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des CONICET, der CIC-Provincia de Buenos Aires und der SUBCYT durchgeführt. Das benutzte *Mössbauer*-Spektrometer ist ein Geschenk der Kernforschungsanlage Karlsruhe GmbH, welcher wir auch sehr zu Dank verpflichtet sind.

Experimenteller Teil

Darstellung der Verbindungen

SnPO_4H wurde durch Auflösen von metallischem Zinn in heißer Phosphorsäure und anschließender Wasserzugabe dargestellt (vgl. z. B.^{11, 25}). $\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ wurde nach *Berndt* und *Sylvester*⁷ dargestellt; dabei wird kristallines SnF_2 in warmer H_3PO_4 gelöst, der entstandene Brei wird anschließend in warmer 1 M HCl-Lösung aufgenommen, woraus nach langsamer Abkühlung die Verbindung auskristallisiert. $\text{Sn}_2\text{PO}_4(\text{OH})$ wurde durch 96 h Hydrolyse einer Suspension von $\text{Sn}_3\text{PO}_4\text{F}_3$ in siedenden Wasser erhalten²⁶; das erforderliche $\text{Sn}_3\text{PO}_4\text{F}_3$ wurde aus SnF_2 und H_3PO_4 dargestellt^{5, 6, 26}. Wasserfreies $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ wurde durch Festkörperreaktion bei 500–600 °C eines stöchiometrischen Gemisches von SnO und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ im Stickstoffstrom gewonnen. Es wurde in Platin-Schiffchen gearbeitet und die Erhitzungsdauer betrug zwischen 6 und 8 h, wobei die Reaktion zwischendurch einmal unterbrochen wurde, um das Reaktionsgemisch zu verreiben und zu homogenisieren.

Die Reinheit aller Proben wurde röntgenographisch und analytisch bestätigt.

Spektroskopische Messungen

Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen der feingepulverten Festkörper mit einem Perkin-Elmer-580-B-Spektralphotometer aufgenommen.

Die ^{119}Sn -*Mössbauer*-Spektren wurden mit einem MWE-Spektrometer (München) — mit 512 Kanälen und dreieckiger Wellenform — erhalten. Die benutzte $^{119}\text{m}\text{SnO}_3\text{Ca}$ -Quelle hatte eine Aktivität von etwa 5 mCi. Bei der Auswertung der Spektren wurden die Meßpunkte rechnerisch an *Lorentz*-Kurven (mit Einschränkungen) mit einem nicht linearen Minimums-Quadrat-Verfahren angepaßt.

Literatur

- ¹ *Apella M. C., Baran E. J.*, Z. Naturforsch. **34b**, 1124 (1979); Z. Naturforsch. **36b**, 644 (1981).
- ² *Baran E. J., Apella M. C.*, Rev. Chim. Minér. **16**, 527 (1979).
- ³ *Baran E. J., Apella M. C.*, J. Mol. Struct. **61**, 203 (1980).
- ⁴ *Apella M. C.*, Dissertation, in Vorbereitung.
- ⁵ *Jordan T. H., Wei S. H. Y., Bromberger S. H., King J.*, Arch. Oral Biol. **16**, 241 (1971).
- ⁶ *Apella M. C., Baran E. J.*, Arch. Oral Biol. **26**, 629 (1981).
- ⁷ *Berndt A. F., Sylvester J. M.*, J. Appl. Crystallogr. **5**, 248 (1972).
- ⁸ *Jordan T. H., Schroeder L. W., Dickens B., Brown W. E.*, Inorg. Chem. **15**, 1810 (1976).
- ⁹ *Mathew M., Schroeder L. W., Jordan T. H.*, Acta Crystallogr. **B33**, 1812 (1977).
- ¹⁰ *Berndt A. F., Lamberg R.*, Acta Crystallogr. **B27**, 1092 (1971).
- ¹¹ *McDonald R. C., Eriks K.*, Inorg. Chem. **19**, 1237 (1980).
- ¹² *Halford R. S.*, J. Chem. Physics **14**, 8 (1946).
- ¹³ *Müller A., Baran E. J., Carter R. O.*, Struct. Bonding **26**, 81 (1976).
- ¹⁴ *Siebert H.*, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie. Berlin-Heidelberg-New York: Springer, 1966.
- ¹⁵ *Chapman A. C., Thirlwell L. E.*, Spectrochim. Acta **20**, 937 (1964).
- ¹⁶ *Yellin W., Cilley W. A.*, Spectrochim. Acta **25A**, 879 (1969).
- ¹⁷ *Rundle R. E., Olson D. H.*, Inorg. Chem. **3**, 596 (1964).
- ¹⁸ *Orgel L. E.*, J. Chem. Soc. **1959**, 3815.
- ¹⁹ *Donaldson J. D.*, Progress Inorg. Chem. **8**, 287 (1967).
- ²⁰ *Donaldson J. D., Senior B. J.*, J. Chem. Soc. **1966A**, 1796.
- ²¹ *Bancroft G. M., Platt R. H.*, Advances Inorg. Chem. Radiochem. **15**, 59 (1972).
- ²² *Mercader, R. C., Baran E. J., López-García A. R.*, in Vorbereitung.
- ²³ *Less J. K., Flinn P. A.*, J. Chem. Physics **48**, 882 (1968).
- ²⁴ *Friedt J. M., Llabador Y.*, Radiochim. Radioanal. Lett. **9**, 237 (1972).
- ²⁵ *Jablozynski K., Wieckowski W.*, Z. anorg. allgem. Chem. **152**, 207 (1926).
- ²⁶ *Baran E. J.*, in Vorbereitung.