

Zur Kristallstruktur des Na_4XeO_6

J. HAUCK

Institut für anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main

(Z. Naturforsch. **25 b**, 226 [1970]; eingegangen am 12. Januar 1970)

Nachdem zwischen der XeO-Bindung in den Xenaten (VIII) und der JO-Bindung in den Jodaten (VII) eine Verwandtschaft festgestellt wurde¹, war eine enge Beziehung zwischen der Struktur des Na_5JO_6 ² und Na_4XeO_6 zu erwarten.

Na_4XeO_6 wird durch Entwässern von $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ erhalten, das oberhalb 100 °C das Kristallwasser verliert und bis 360 bzw. 365 °C beständig ist^{3,4}. Bisher wurden $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ¹ und $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁵ durch röntgenographische Strukturbestimmungen bestätigt. Während das Oktahydrat relativ stabil ist, verliert das Hexahydrat bereits beim Liegen an der Luft Kristallwasser, wobei verschiedene wasserhaltige, instabile Phasen gebildet werden⁵.

Die Diffraktometeraufnahme der kristallwasserfreien Verbindung kann hexagonal mit folgenden Gitterkonstanten indiziert werden (vgl. auch das Diagramm von l. c.⁴, wobei der erste Wert einem starken Reflex von NaOH entspricht). $a_{\text{hex.}} = 5,62$; $c_{\text{hex.}} = 16,00$ Å.

Auf Grund der Ähnlichkeit mit dem Röntgendiagramm des Na_5JO_6 ² dürfte ein ähnliches Gitter vorliegen. Im Na_5JO_6 mit den Gitterkonstanten $a = 5,65$, $c = 15,85$ Å liegt eine nahezu kubisch dichteste Packung der Sauerstoffatome vor, in der Natrium- und Jodatome die Oktaederlücken in der Art besetzen, daß Schichten mit Jod und Natrium im Verhältnis 1 : 2 und Natriumschichten abwechseln, so daß isolierte JO_6 -Oktaeder gebildet werden. Da im Na_4XeO_6 das Kationen-/Anionenverhältnis 5 : 6 beträgt, muß eine Oktaederlücke freibleiben. Welche Lücke dies ist,

konnte auf Grund der Diffraktometeraufnahme nicht entschieden werden. Jedoch kann aus einem Vergleich der Na_4XeO_6 -Struktur mit derjenigen des $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und aus der Instabilität des $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ geschlossen werden, daß ein Platz der Natriumschicht unbesetzt bleibt. Im Hexahydrat werden nämlich bereits Schichten mit Natrium und Xenon im Verhältnis 2 : 1 gebildet ($(\text{Na}_2\text{XeO}_6)^{2\ominus}$ -Schichten in der b,c -Ebene der angegebenen Aufstellung⁵), die im folgenden Zusammenhang mit der hexagonalen Zelle des Na_4XeO_6 stehen:

$$\begin{array}{l} \text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad \hat{a}_{\text{hex.}} = c = 5,873 \approx b/\sqrt{3} = 5,833 \text{ Å;} \\ \text{Na}_4\text{XeO}_6 \quad \quad \quad \hat{a}_{\text{hex.}} = 5,62 \text{ Å.} \end{array}$$

Zwischen diesen Schichten befinden sich die übrigen Natriumatome und die Kristallwassermoleküle ($\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2\ominus}$ -Schichten), so daß der Abstand zwischen zwei Schichten $d = a/2 = 9,22$ Å beträgt. Die Entwässerung des $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kann man sich nun derart vorstellen, daß das Kristallwasser dieser Zwischenschicht entfernt wird und sich die $\text{Na}_2\text{XeO}_6^{2\ominus}$ -Schichten so aneinander lagern, daß eine nahezu kubisch dichteste Packung von Sauerstoff gebildet wird, wobei der Abstand zwischen den Schichten nur noch $d' = c_{\text{hex.}}/3 = 5,33$ Å beträgt. Dabei verringert sich das Volumen pro Formeleinheit folgendermaßen, wenn man ein mittleres Volumen von $21,3$ Å³ pro Kristallwassermolekül zugrunde legt:

	$V_{\text{gef.}} [\text{Å}^3]$	$V_{\text{ber.}} [\text{Å}^3]$
$\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	320,4	316,3
6 H_2O	273,6	273,7
2 H_2O		188,5
0 H_2O	145,9	145,9

Ein Vergleich der Zellkonstanten und Zellvolumina der beschriebenen instabilen Zwischenprodukte bei der Entwässerung von $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ läßt nun einen weiteren Schluß über den Ablauf der Dehydratisierung zu.

1 rhombisch ⁵	$a = 6,25$	$b = 5,16$	$c = 5,89$	$\beta = 91,5^\circ$	$V = 190,0$
2 monoklin ⁵	$a = 6,25$	$b = 20,16$	$c = 5,89$		$V/4 = 185,5$
3 rhombisch ⁵	$a = 6,23$	$b = 10,10$	$c = 5,87$		$V/2 = 184,7$
rhombisch ⁶	$a = 6,25$	$b = 10,28$	$c = 5,77$		$V/2 = 185,4$

Allen Zellen ist die c -Gitterkonstante von ca. $5,8$ Å und die a -Gitterkonstante von ca. $6,2$ Å gemeinsam, während die b -Gitterkonstante für die dritte Phase etwa $c/\sqrt{3}$ ist und bei 1 und 2 etwa die Hälfte bzw. das Doppelte davon beträgt. Bei einem Vergleich der Zellvolumina sieht man, daß diese Phasen dem Dihydrat zuzuordnen sind. Dabei bilden b und c die Ebenen der $\text{Na}_2\text{XeO}_6^{2\ominus}$ -Schichten, während der Ab-

stand zwischen zwei Schichten $6,25$ Å beträgt. Auf Grund dieser Phasen ist anzunehmen, daß das Hexahydrat zunächst zum Dihydrat abgebaut wird, und daß sich dann eine Umlagerung der $\text{Na}_2\text{XeO}_6^{2\ominus}$ -Schichten vollzieht, bis sich bei weiterer Dehydratisierung die $\text{Na}_2\text{XeO}_6^{2\ominus}$ -Schichten zu einer annähernd kubisch dichtesten Sauerstoffpackung zusammenlagern.

¹ J. A. IBERS, W. C. HAMILTON, and D. R. MACKENZIE, Inorg. Chem. **3**, 1412 [1964].

² J. HAUCK, Z. Naturforsch. **24 b**, 1064 [1969].

³ E. H. APPELMANN and J. G. MALM, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2141 [1964].

⁴ P. ALLAMAGNY u. M. LANGIGNARD, Bull. Soc. chim. France **1969**, 768.

⁵ A. ZALKIN, J. D. FORRESTER, and D. H. TEMPLETON, Inorg. Chem. **3**, 1417 [1964].

⁶ S. SIEGEL and E. GEBERT, in: Noble Gas compounds, The University of Chicago press, Chicago 1963, p. 193.