

## Zur Kristallstruktur des $\text{Na}_4\text{XeO}_6$

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 wurde<sup>1</sup>, war eine enge Beziehung zwischen der Struktur des  $\text{Na}_5\text{JO}_6$ <sup>2</sup> und  $\text{Na}_4\text{XeO}_6$  zu erwarten.

$\text{Na}_4\text{XeO}_6$  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<sup>3,4</sup>. Bisher wurden  $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup> und  $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>5</sup> 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 werden<sup>5</sup>.

Die Diffraktometeraufnahme der kristallwasserfreien Verbindung kann hexagonal mit folgenden Gitterkonstanten indiziert werden (vgl. auch das Diagramm von l. c.<sup>4</sup>, 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  $\text{Na}_5\text{JO}_6$ <sup>2</sup> dürfte ein ähnliches Gitter vorliegen. Im  $\text{Na}_5\text{JO}_6$  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  $\text{JO}_6$ -Oktaeder gebildet werden. Da im  $\text{Na}_4\text{XeO}_6$  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  $\text{Na}_4\text{XeO}_6$ -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 Aufstellung<sup>5</sup>), die im folgenden Zusammenhang mit der hexagonalen Zelle des  $\text{Na}_4\text{XeO}_6$  stehen:

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

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 Å<sup>3</sup> pro Kristallwassermolekül zugrunde legt:

	$V_{\text{gef.}} [\text{\AA}^3]$	$V_{\text{ber.}} [\text{\AA}^3]$
$\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	320,4	316,3
6 $\text{H}_2\text{O}$	273,6	273,7
2 $\text{H}_2\text{O}$		188,5
0 $\text{H}_2\text{O}$	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 <sup>5</sup>	$a = 6,25$	$b = 5,16$	$c = 5,89$	$\beta = 91,5^\circ$	$V = 190,0$
2 monoklin <sup>5</sup>	$a = 6,25$	$b = 20,16$	$c = 5,89$		$V/4 = 185,5$
3 rhombisch <sup>5</sup>	$a = 6,23$	$b = 10,10$	$c = 5,87$		$V/2 = 184,7$
rhombisch <sup>6</sup>	$a = 6,25$	$b = 10,28$	$c = 5,77$		$V/2 = 185,4$

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.

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

<sup>2</sup> J. HAUCK, Z. Naturforsch. **24** b, 1064 [1969].

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

<sup>4</sup> P. ALLAMAGNY u. M. LANGIGNARD, Bull. Soc. chim. France **1969**, 768.

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

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