

Synthese und Strukturanalyse von $\text{Na}_3\text{SbSe}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Sb}(\text{OH})_3$

Friedrich Kluger^a und Franz Pertlik^{b,*}

^a Institut für Analytische Chemie, Universität Wien,
A-1090 Wien, Österreich

^b Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien,
A-1010 Wien, Österreich

(Eingegangen 23. März 1984. Angenommen 9. Juni 1984)

Synthesis and Structure Analysis of $\text{Na}_3\text{SbSe}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Sb}(\text{OH})_3$

Investigations in the “system” Sb—Se—NaOH—H₂O, hydrothermal conditions, yielded crystals of the compound $\text{Na}_3\text{SbSe}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Sb}(\text{OH})_3$. The structure of this compound ($a = 14.40 \text{ \AA}$, $c = 5.568 \text{ \AA}$; space group $\text{P}6_3-\text{C}^2$; $Z = 2$) was determined from 985 independent X-ray intensities—collected on an automatic *Weissenberg* type diffractometer—by the *Patterson* method and refined by the least squares method to $R = 8.3\%$ (with σ -weighting 5.9%). The structure consists of SbO_3 pyramids which are connected via common oxygen corners to “tubes” parallel [001]. These “tubes” and SbSe_3 pyramids are combined by Na atoms to a framework. The $\text{Sb}(\text{OH})_3$ groups are statistically located within the channels of the “tubes”.

[*Keywords:* Crystal structure; Sodium-antimonite-selenide; $\text{Na}_3\text{SbSe}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Sb}(\text{OH})_3$ crystal structure]

Einleitung

Bei Untersuchungen des „Systems“ Sb—Se—H₂O (alkalisches Milieu) im Hinblick auf Bildungsbedingungen natürlich vorkommender Selenide konnten die Verfasser die Verbindung $\text{Na}_3\text{SbSe}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Sb}(\text{OH})_3$ hydrothermal synthetisieren. Von *Graf* und *Schäfer*¹ wurde die Verbindung $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$ synthetisiert und ihre Kristallstruktur aufgeklärt. Zur Belegung der auf Grund der chemischen Zusammensetzung vermuteten Ähnlichkeit der beiden Verbindungen wurde von ersterer die Kristallstruktur an Hand 3-dimensionaler Röntgendaten bestimmt.

Experimentelles

Synthese, Kristalldaten und chemische Analyse

Für die Synthese von $\text{Na}_3\text{SbSe}_3 \cdot 3 \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{Sb}(\text{OH})_3$ wurde von einem Gemenge der Elemente Sb und Se, entsprechend dem Verhältnis Sb_2Se_3 , ausgegangen. Etwa 0,5 g dieses Gemenges wurde zusammen mit 0,15 g NaOH in eine „Teflonbombe“ gebracht (Volumen $\sim 7 \text{ cm}^3$) und mit Wasser ein Füllungsgrad von 80% eingestellt. Die Reaktionsdauer betrug bei 220°C 48 Stunden. $\text{Na}_3\text{SbSe}_3 \cdot 3 \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{Sb}(\text{OH})_3$ kristallisiert in hexagonalen Säulen (max. $0,8 \text{ mm} \times 0,3 \text{ mm}$), an denen nur die Flächenform $\{10.0\}$ eindeutig bestimmbar war. Die Ermittlung der *Laue*-Symmetrie und der Auslöschungseinheit an Hand von *Weissenberg*- und Präzessionsfilmaufnahmen ergab $\text{P } 6_3 - \text{C}_6^2$ bzw. $\text{P } 6_3/\text{m} - \text{C}_{6h}^2$ als mögliche Raumgruppen. In Tabelle 1 sind die aus diesen Filmaufnahmen errechneten Gitterkonstanten angeführt.

Tabelle 1. *Kristalldaten (Standardabweichungen in Klammern in Einheit der letzten Stelle)*

	$\text{Na}_3\text{SbSe}_3 \cdot 3 \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{Sb}(\text{OH})_3$	Sb_2Te_3
a (Å)	14,40 (1)	4,260 (3)
c (Å)	5,568 (2)	30,42 (2)
Z	2	3
Raumgruppe	$\text{P } 6_3 - \text{C}_6^2$ ^a	$\text{R } \bar{3} \text{m} - \text{D}_{3d}^5$ ^b
$d_{\text{rönt}} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	4,61	6,50
$d_{\text{exp}} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	4,55 (3)	6,40 (5)

^a Nach vorliegender Strukturanalyse.

^b Nach ^{2,3}.

Wird bei oben beschriebener Synthese unter gleichen Bedingungen Te an Stelle von Se eingesetzt, erhält man die Verbindung Sb_2Te_3 . Diese bildet tafelige Kristalle, die durch das hexagonale Prisma $\{10.0\}$ und das Pinakoid $\{00.1\}$ begrenzt sind ($0,05 \text{ mm} \times 0,3 \text{ mm}$). Diese Phase ist an Hand von Einkristallaufnahmen ident mit dem Mineral Tellurantimon^{2,3,4} und wurde nicht weiter strukturechemisch untersucht.

Der Analyse mittels Elektronenstrahlmikrosonde (ARL-SMQ) wurde gegenüber der instrumentellen Aktivierungsanalyse der Vorzug gegeben, da für $\text{Na}_3\text{SbSe}_3 \cdot 3 \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{Sb}(\text{OH})_3$ Anwachsungen oder Einschlüsse von nicht umgesetztem Sb bzw. Se nicht auszuschließen waren. Die Probe und ausgewählte „in-house“-Standards – Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), elementares Sb und Se – wurden in üblicher Weise in einem Präparat in Kunstharz eingebettet, dieses mit Diamantpaste poliert und eine Kohlenstoffbeschichtung aufgebracht. Es wurden je 3 Messungen auf den Standards und je eine auf 10 verschiedenen Probekristallen bei einer Bestrahlungsfläche von etwa $5 \times 5 \mu\text{m}$ für 10 Sekunden durchgeführt. Die Röntgen-Zählraten wurden für Untergrund und Drift korrigiert, weiters wurde eine ZAF-Korrektur⁵ durchgeführt. Zu bemerken ist, daß die EMS-Analyse für Sb und Se einen zu geringen, für Na einen zu hohen Wert im Vergleich zur chemischen Zusammensetzung entsprechend der Strukturanalyse lieferte. Die Ursache für diese Unterschiede scheint darin zu liegen, daß Sb und Se einerseits

gegen metallische Standards gemessen wurden, andererseits eine geringe Verdampfung dieser Elemente aus der Probe möglich erscheint, so daß dadurch den Analysenwerten ein Fehler von 4% rel anhaftet. Die Ermittlung des Wertes für H erfolgte nach den üblichen Methoden in der organischen Mikro-Elementaranalyse. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen angeführt.

Optische Daten

Reflexionsmessungen bei der Normwellenlänge 589 nm des sichtbaren Lichtes an gut ausgebildeten und nicht weiter behandelten Kristallflächen [(10.0)-Flächen] von $\text{Na}_3\text{SbSe}_3 \cdot 3 \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{Sb}(\text{OH})_3$ wurden zur Berechnung der optischen Brechungsindizes herangezogen. Diese Indizes sowie die daraus errechnete Größe der Doppelbrechung sind: $n_0 = 2,46(5)$, $n_e = 2,56(5)$, $\Delta = +0,10$.

Das IR-Spektrum (Durchlicht) von $\text{Na}_3\text{SbSe}_3 \cdot 3 \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{Sb}(\text{OH})_3$ zeigt bei etwa 3340 cm^{-1} eine extrem breite Absorptionsbande, deren Lage den OH-Streckfrequenzen entspricht und schwache Wasserstoffbrücken erwarten läßt. Eine orientierte Messung des IR-Pleochroismus war wegen der zu geringen Größe der Kristalle nicht möglich. In jenem Bereich des Spektrums, in dem die Banden der Knickschwingungen von H_2O -Molekülen zu erwarten sind, war aufgrund von Überlagerungen mit anderen Banden keine eindeutige Zuordnung möglich, daher konnte ein möglicher Einbau von „Zeolith-Wasser“ in der Struktur nicht belegt werden [vgl. Strukturanalyse].

Strukturanalyse

Die Messung der Röntgenintensitäten (h, k, l) erfolgte auf einem Zweikreisdiffraktometer (Stoe Stadi 2) mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator, Drehachse [001], ω -scan, $\sin \delta/\lambda \leq 0,7 \text{ \AA}^{-1}$). Die in diesem Bereich als beobachtet gewerteten symmetrieunabhängigen 985 Intensitäten ($I \geq 2\sigma$) wurden für die Absorption [$\mu(\text{MoK}\alpha) \sim 154 \text{ cm}^{-1}$] entsprechend der Kristallgestalt und für Lorentz- und Polarisierungseffekte entsprechend der Weissenberggeometrie in üblicher Weise korrigiert und anschließend in Strukturamplituden übergeführt.

Ein statistischer Symmetrietest ergab, daß die den Daten zugrundeliegende Kristallstruktur mit hoher Wahrscheinlichkeit kein Symmetriezentrum besitzt. Da eine Pattersonsummutation weitgehend mit einer Atomordnung erklärbar war, die der Struktur des $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3 \text{Sb}_2\text{O}_3$ entspricht, schien eine Strukturberechnung, ausgehend von den Ortsparametern dieser Verbindung, möglich. Wenige Verfeinerungszyklen nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) ergaben einen R -Wert von etwa 12%. In einer anschließenden Fouriersummutation konnte in den Kanälen parallel zur sechszähligen Achse als weiteres Bauelement eine trigonal pyramidale Atomgruppe lokalisiert werden, die auf Grund der Elektronendichten als SbO_3 -Gruppe (Punktlagen halb besetzt) interpretiert wird. Die Verfeinerung aller Ortsparameter sowie der anisotropen Temperaturparameter (Sauerstoffatome isotrop) ergab letztlich für alle 985 Reflexe unter Berücksichtigung der anomalen Dispersion und der sekundären Extinktion⁶ einen R -Wert von 8,3% (mit σ -Wichtung 5,9%). Zur Berechnung der F_c wurden die Streukurven für neutrale Atome sowie die Dispersionsterme $\Delta f'$ und $\Delta f''$ den „International Tables for X-Ray Crystallography“⁷ entnommen. In Tabelle 3 ist das Ergebnis der Strukturberechnung angeführt.

Zu bemerken ist, daß die Elementaranalyse höhere Werte für den H-Gehalt erbrachte als der aus der Strukturanalyse ermittelten chemischen Formel entspricht (vgl. Tab. 2). Eine Erklärung dafür wäre eine zusätzliche statistische Besetzung der in der Kristallstruktur vorhandenen Kanäle mit H_2O . Die Genauigkeit der Strukturanalyse erlaubte nur die Lokalisation der statistisch zu

Tabelle 2. *Chemische Analyse von $\text{Na}_3\text{SbSe}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Sb}(\text{OH})_3$ (in Gewichtsprozent)*. Spalte I: Analysenwerte für Na, Sb und Se mit stöchiometrisch zugeordneten O^{2-} , entsprechend Na^+ , Sb^{3+} , Se^{2-} , formal mit H_2O auf 100% ergänzt. Spalte II: Verrechnung der Analysenwerte aus I unter Berücksichtigung von 0,42% H (aus Elementaranalyse), auf 100% rückgerechnet. Spalte III: Chemische Zusammensetzung, entsprechend der aus der Kristallstruktur abgeleiteten Formel

	I	II	III
Na	5,7	5,6	4,97
Sb	64,0	63,1	65,76
Se	16,7	16,4	17,06
O	13,3	14,4	12,10
H	0,3	0,4	0,11
	100,0	99,9	100,00

50% mit Sb- und O-Atomen besetzten Punktlagen 2(a) und 6(c). Eine Differenz-fouriersumme zeigte bei einer Auflösungsgrenze von etwa $2[\text{e}^-/\text{\AA}^3]$ (ein Viertel der Elektronendichte eines Sauerstoffatoms) keine weiteren Maxima. Dies schließt jedoch nicht aus, daß weitere Punktlagen in den Kanälen statistisch besetzt sind.

Ergebnisse und Diskussion

Die wichtigsten interatomaren Abstände und Bindungswinkel in der Verbindung $\text{Na}_3\text{SbSe}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Sb}(\text{OH})_3$ sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Das Gerüst dieser Struktur entspricht jenem, welches von Graf und Schäfer¹ für $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$ bestimmt wurde. In beiden Verbindungen werden die SbO_3 -Pyramiden über alle drei O-Atome – gemeinsame Ecken – zu isolierten Röhren parallel $[001]$ verknüpft. Ein zweites Bauelement stellen die SbX_3 -Pyramiden ($X = \text{S}$ bzw. Se) dar. Die Alkaliatome sind einerseits an die O-Atome, andererseits an das Chalkogenatom der SbX_3 -Pyramiden derart gebunden, daß die resultierende Struktur als Gerüststruktur bezeichnet werden kann. Bezüglich einer ausführlichen Beschreibung dieser Struktur sei auf¹ verwiesen. In der vorliegenden Diskussion wird nur auf die Kristallchemie der SbSe_3 -Gruppe, den Einbau der als $\text{Sb}(\text{OH})_3$ -Gruppe interpretierten Kanalfüllung und auf die damit verbundene geringfügig veränderte Koordination des Alkaliatoms näher eingegangen.

Sowohl im $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$ als auch in der hier beschriebenen Verbindung sind die $\text{Sb}-X$ -Abstände ($X = \text{S}, \text{Se}$) in den SbX_3 -Gruppen mit $\text{Sb}-\text{S} = 2,36 \text{ \AA}$ ($3 \times$) bzw. $\text{Sb}-\text{Se} = 2,48 \text{ \AA}$ ($3 \times$) signifikant kürzer als in den vergleichbaren Verbindungen Sb_2S_3 ⁸ ($\text{Sb}-\text{S}: 2,46 \text{ \AA}; 2,68 \text{ \AA}; 2,85 \text{ \AA}$) bzw. Sb_2Se_3 ⁹ ($\text{Sb}-\text{Se}: 2,58 \text{ \AA}; 2,78 \text{ \AA}; 2,98 \text{ \AA}$). In beiden Verbindungen, Sb_2S_3 und Sb_2Se_3 wurden zu diesem Vergleich nur die Abstände

Tabelle 3. *Atomparameter und anisotrope Temperaturparameter* ($\beta_{ij} \cdot 10^4$) für $\text{Na}_3\text{SbSe}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Sb}(\text{OH})_3$ mit Standardabweichungen in Klammern (O-Atome isotrop). Für die Atome Sb(4) und O(4) beträgt der Besetzungsfaktor 0,5, für alle anderen Atome 1,0. Sb(3) – z: Festlegung des Ursprunges in Richtung der polaren Achse. ATF = $\exp[-(h^2\beta_{11} + \dots + 2hk\beta_{12} + \dots)]$

Atom	Punkt- lage	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B
Sb(1)	2b	1/3	2/3	0,6610 (8)	24 (1)	β_{11}	135 (8)	$1/2\beta_{11}$	0	0	
Sb(2)	6c	0,3742 (1)	0,3962 (1)	-0,0012 (9)	21 (1)	22 (1)	134 (4)	14 (1)	-10 (4)	-12 (4)	
Sb(3)	6c	0,1546 (1)	0,4354 (1)	0,0	20 (1)	22 (1)	160 (4)	12 (1)	-1 (4)	-7 (4)	
Sb(4)	2a	0	0	0,2688 (26)	64 (3)	β_{11}	272 (27)	$1/2\beta_{11}$	0	0	
Na	6c	0,1854 (8)	0,2942 (8)	0,4879 (34)	52 (7)	41 (6)	193 (37)	23 (5)	1 (26)	-58 (25)	1,2 (3)
Se	6c	0,3610 (2)	0,5234 (2)	0,4890 (16)	33 (1)	25 (1)	505 (16)	18 (1)	15 (9)	-14 (9)	0,9 (3)
O(1)	6c	0,2174 (11)	0,3426 (11)	0,0345 (31)							1,8 (4)
O(2)	6c	0,0528 (14)	0,3507 (14)	0,7578 (30)							1,3 (9)
O(3)	6c	0,0589 (17)	0,3329 (17)	0,2692 (34)							
O(4) = O _h	6c	0,1077 (29)	-0,0177 (28)	0,0620 (67)							

Tabelle 4. *Interatomare Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) mit Standardabweichungen in Klammern für $\text{Na}_3\text{SbSe}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Sb}(\text{OH})_3$. Um die Zentralatome sind jeweils alle Abstände bis 3,3 Å sowie die Abstände der Liganden untereinander (vorletzte Spalte) und die Winkel am Zentralatom zu diesen Liganden (letzte Spalte) angeführt. Im Na-Polyeder sind nur Ligand-Ligand-Abstände $\leq 3,5$ Å berücksichtigt*

Sb(1)–Se	= 2,481 (4) 3 ×	Se	Se	3,963 (5) 3 ×	106,1 (2) 3 ×
Sb(2)–O(1)	= 2,00 (2)	O(1)	O(2)	2,62 (3)	83,8 (8)
O(2)	= 1,93 (2)		O(3)	2,75 (3)	86,7 (9)
O(3)	= 2,01 (2)	O(2)	O(3)	2,74 (3)	88,1 (8)
Sb(3)–O(1)	= 1,96 (2)	O(1)	O(2)	2,88 (3)	95,8 (8)
O(2)	= 1,92 (2)		O(3)	2,57 (3)	79,2 (9)
O(3)	= 2,07 (2)	O(2)	O(3)	2,86 (3)	91,8 (8)
Sb(4)–O(4)	= 2,05 (4) 3 ×	O(4)	O(4)	2,93 (8) 3 ×	91,4 (23) 3 ×
Se–Sb(1)	= 2,481 (4)	Sb(1)	Na	4,78 (1)	121,3 (3)
Na–	= 2,99 (1)				
Na–Se	= 2,99 (1)	Se	O(2)′	3,43 (2)	74,2 (6)
O(1)	= 2,60 (3)		O(1)	3,48 (2)	76,5 (6)
O(1)′	= 3,10 (3)	O(1)	O(2)′	2,62 (3)	59,6 (9)
O(2)	= 2,85 (2)		O(3)	2,57 (3)	60,9 (9)
O(2)′	= 2,68 (2)	O(1)′	O(2)	2,88 (3)	57,6 (9)
O(3)	= 2,48 (3)		O(3)′	2,75 (3)	55,5 (9)
O(3)′	= 2,77 (3)	O(2)	O(3)	2,74 (3)	61,4 (9)
O(4)	= 2,41 (4)	O(2)′	O(3)′	2,86 (3)	63,4 (9)
			O(4)	3,46 (5)	85,6 (9)

um das [3]-koordinierte Sb-Atom herangezogen. Eine plausible Erklärung für das Zustandekommen dieser Verkürzung der Sb–S-Abstände im $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$ geben¹. In der pyramidalen SbS_3 -Gruppe des Sb_2S_3 ⁸ sind die S-Atome an mindestens zwei Sb-Atome mit überwiegend kovalentem Charakter gebunden, während im $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$ das S-Atom jeweils nur von einem Sb-Atom und einem K-Atom umgeben wird. Der Bindung des S-Atoms zum K-Atom wird ein deutlich größerer ionarer Bindungsanteil zugeordnet als der Bindung zum Sb-Atom. Diese einseitige kovalente Bindung wird als Ursache für die Verkürzung des Sb–S-Abstandes angesehen. Unter der Annahme, daß der Charakter der Sb–S- und Sb–Se-Bindungen keine großen Unterschiede zeigt, können diese Überlegungen auch für die Verbindung $\text{Na}_3\text{SbSe}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Sb}(\text{OH})_3$ angewandt werden. Zu bemerken ist, daß sowohl im $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$ als auch in der hier beschriebenen Verbindung das Schwingungsellipsoid des Chalkogenatoms der SbX_3 -Gruppe fast einachsrig und stark gestreckt – weitgehend parallel [001] – ist (Tab. 3). Als Ursache dieser Anisotropie kann sowohl die praktisch gestreckte [2]-Koordination des Chalkogenatoms als auch das Bestreben,

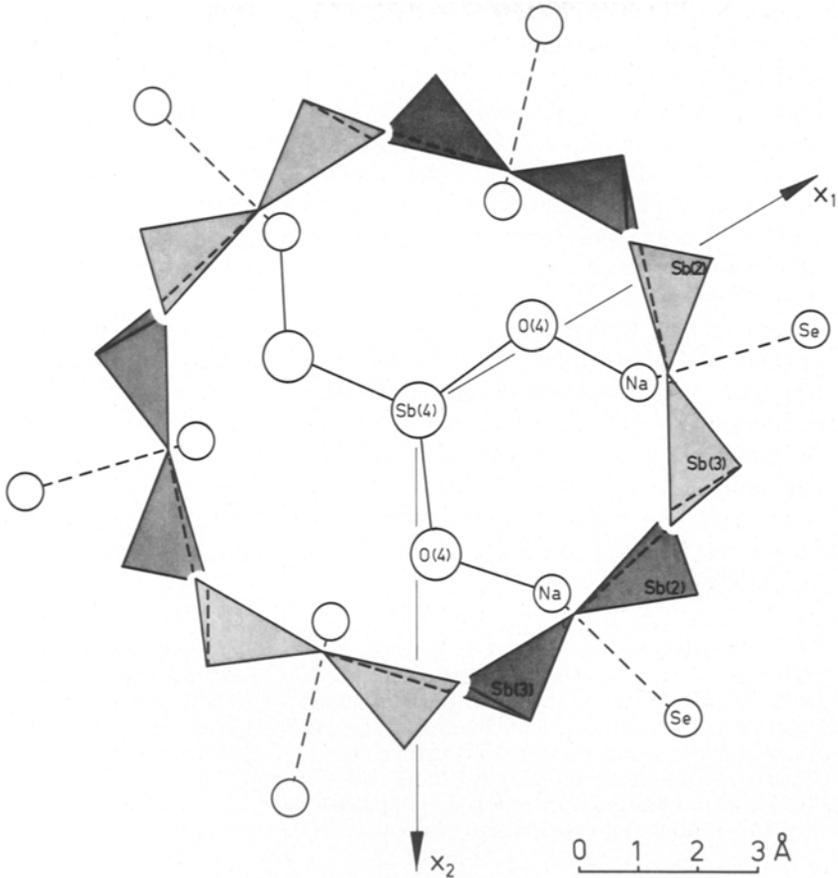


Abb. 1. Projektion eines Ausschnittes aus der Struktur des $\text{Na}_3\text{SbSe}_3 \cdot 3 \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{Sb}(\text{OH})_3$. Es ist von der statistisch besetzten $\text{Sb}(\text{OH})_3$ -Gruppe eine mögliche Lage eingezeichnet. Die $\text{Na}-\text{O}(4)$ - und $\text{Sb}(4)-\text{O}(4)$ -Bindungen sind als ausgezogene Linien, die $\text{Na}-\text{Se}$ -Bindungen als strichlierte Linien dargestellt

den kurzen $\text{Sb}-\text{X}$ -Abstand der SbX_3 -Gruppe zu vergrößern, angesehen werden.

Im $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3 \text{Sb}_2\text{O}_3$ sind die Kanäle unbesetzt¹. In der hier beschriebenen Verbindung wird eine trigonal pyramidale Gruppe – als SbO_3 -Gruppe interpretiert – mit 50%iger statistischer Besetzung der Punktlagen eingebaut. In dieser ist der Mittelwert der drei $\text{O}-\text{Sb}-\text{O}$ -Winkel ($91,4^\circ$) mit den Werten in den $\text{Sb}(2)\text{O}_3$ - bzw. $\text{Sb}(3)\text{O}_3$ -Pyramiden ($86,2^\circ$ und $88,9^\circ$) vergleichbar. In der Verbindung $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3 \text{Sb}_2\text{O}_3$ betragen diese Mittelwerte $89,0^\circ$ und $89,7^\circ$ und in der SbO_3 -Pyramide des

FeSb_2O_4 ^{10,11,12} 94,3°. Zu bemerken ist, daß in allen angeführten Verbindungen das Sb-Atom eine reine [3]-Koordination gegenüber Sauerstoff aufweist. Weiters beträgt der Mittelwert der Sb—O-Abstände in dieser SbO_3 -Gruppe 2,05 Å. Die Mittelwerte der Sb—O-Abstände in den übrigen oben angeführten Verbindungen liegen im Bereich zwischen 1,96 Å und 1,99 Å. Aufgrund dieses signifikanten Unterschiedes der Sb—O-Abstände nehmen die Verfasser an, daß eine $\text{Sb}(\text{OH})_3$ -Gruppe vorliegt. Als Akzeptor einer schwachen H-Brücke kann ein Atom O(1) eines benachbarten Na-Polyeders mit $\text{O}(4) - \text{O}(1) = 3,01 (4) \text{ \AA}$ angenommen werden.

Durch den Einbau der $\text{Sb}(\text{OH})_3$ -Gruppe in die Kanäle der hier vorgestellten Verbindung wird die Koordination des Na-Atoms im Vergleich zu jener des K-Atoms in $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3 \text{Sb}_2\text{O}_3$ nur geringfügig verändert. Es erhalten die Na-Atome wechselweise einen zusätzlichen O-Nachbarn mit $\text{Na} - \text{O} = 2,41 \text{ \AA}$ oder mit $3,39 \text{ \AA}$. Diese Abstände entsprechen durchaus der üblichen kristallchemischen Erfahrung.

In Abb. 1 ist in einer Projektion parallel [001] jener Teil der Struktur dargestellt, aus dem die Lage der $\text{Sb}(\text{OH})_3$ -Gruppe als Kanalfüllung ersichtlich ist.

Dank

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. *J. Zemann* für anregende Diskussionen, Herrn Doz. Dr. *A. Beran* für die Hilfe bei den optischen Messungen und Herrn Dr. *J. Zak* für die Durchführung der Mikroelementaranalyse. Die Synthesen wurden durch Mittel der „Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien“ ermöglicht, die Strukturanalyse vom „Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich“ durch die Projekte Nr. 1939 und 4530 apparativ unterstützt. Die Strukturberechnungen wurden mit Programmen von *G. M. Sheldrick* und *C. G. Prewitt* am „Interuniversitären Rechenzentrum Wien“ durchgeführt.

Literatur

- ¹ *Graf H. A., Schäfer H.*, Z. anorg. allg. Chem. **414**, 220 (1975).
- ² *Semiletov S. A.*, Sov. Phys. Crystallogr. **1**, 403 (1956).
- ³ *Thorpe R. I., Harris D. C.*, Canad. Min. **12**, 55 (1973).
- ⁴ *Anderson T. L., Krause H. B.*, Acta Cryst. **B 30**, 1307 (1974).
- ⁵ *Weinke H. H., Malissa H. jr., Kluger F., Kiesel W.*, Mikrochim. Acta, suppl. **5**, 233 (1974).
- ⁶ *Zachariasen W. H.*, Acta Cryst. **23**, 558 (1967).
- ⁷ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV. Revised and Supplementary Tables (*Ibers J. A., Hamilton W. C.*, Hrsg.). Birmingham: The Kynoch Press. 1974.
- ⁸ *Bayliss P., Nowacki W.*, Z. Kristallogr. **135**, 308 (1972).
- ⁹ *Tideswell N. W., Kruse F. H., McCullough J. D.*, Acta Cryst. **10**, 99 (1957).
- ¹⁰ *Zemann J.*, Tschermaks Min. Petr. Mitt. **2**, 166 (1951).
- ¹¹ *Kupčik V.*, Antimony. 51-A. Crystal chemistry. In: Handbook of Geochemistry, Vol. II/4 (*Wedepohl K.-H.*, Hrsg.). Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1974.
- ¹² *Fischer R., Pertlik F.*, Tschermaks Min. Petr. Mitt. **22**, 236 (1975).