

Darstellung und Eigenschaften von Heteropolykationenverbindungen, IV [1]: Darstellung und Struktur von Natriumdodekaaluminogalliumsulfat-Ikosihydrat, $\text{Na}[\text{GaO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit $x \sim 20$

Hedda Görz¹, Siegfried Schönherr¹ und Franz Pertlik²

¹ Fachbereich Chemie, WB „Anorganische Chemie“, Bergakademie Freiberg, D-O-9200 Freiberg, Bundesrepublik Deutschland

² Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien, A-1010 Wien, Österreich

Synthesis and Properties of Heteropolycation Compounds, IV [1]. Synthesis and Structure of Sodium-dodecaaluminogalliumsulfate-ikosihydrate, $\text{Na}[\text{GaO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 20$)

Summary. A chemical analyses of $\text{Na}[\text{GaO}_4(\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})](\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ with $x \sim 20$ [$a = 17.861(4) \text{ \AA}$; $F\bar{4}3m-T_d^2$; $Z = 4$] in connection with a crystal structure investigation confirmed the tetrahedral coordination of the gallium atom by oxygen atoms, as well as the far extending statistical distribution of the crystal water in the structure. The syntheses was done by neutralization of a saturated aqueous aluminium chloride solution, mixed with metallic gallium and sodium sulfate, by an aqueous sodiumhydroxide solution.

Keywords. Heteropolycation compounds; Sodium-dodecaaluminogalliumsulfate-ikosihydrate; $\text{Na}[\text{GaO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x \sim 20$; Syntheses; Crystal structure analyses.

Einleitung

Johansson [2, 3] charakterisierte anhand von Strukturanalysen Verbindungen mit tridekameren, basischen Aluminiumkomplexen. Diese Komplexe, an die über Na – O- und O – H-Bindungen SO_4 -Gruppen (oder SeO_4 -Gruppen) angelagert sind, werden lediglich über Wasserstoffbrücken zu einem Gerüst verbunden. Sie bestehen im Zentrum aus einem AlO_4 -Tetraeder, das über die vier Sauerstoffatome mit zwölf weiteren, untereinander jeweils kantenverknüpften $\text{AlO}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})$ -Oktaedern verbunden ist. Diese Komplexe mit der Formel $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ [3] (als „ Al_{13} “ bezeichnet) werden als Kationen (= Isopolykationen) angesehen. Die Struktur dieser Kationen ließ es nun möglich erscheinen, durch gemeinsame Protolyse von Aluminiumsalzlösungen mit geeigneten anderen Elementen, die in tetraedrischer Koordination gegenüber Sauerstoff auftreten können, die Tetraederposition durch diese Elemente (= Heteroelemente) zu besetzen [4]. Durch Protolyse mit germanathaltiger Natronlauge wurden derart Dodekaaluminogermaniumverbin-

dungen dargestellt [5]. Als weiteres geeignetes „Heteroelement“ erwies sich das Gallium. So konnte in Lösung mit Hilfe der ^{27}Al - und ^{71}Ga -NMR-Spektroskopie das Gallium als tetraedrisch koordiniertes Heteroelement in einem möglichen Komplex „ GaAl_{12} “ bereits nachgewiesen werden [1]. Die Verwandtschaft dieses Komplexes „ GaAl_{12} “ zu „ Al_{13} “ sollte nun durch eine Strukturanalyse untersucht und die Art des Einbaus des Galliumatoms in diesen Komplex bestätigt werden.

Experimentelles

Darstellung

In konzentrierter wäßriger Aluminiumchloridlösung wurde metallisches Gallium bis zu einem Verhältnis $\text{Ga} : \text{Al} = 1 : 12$ gelöst, diese Lösung auf eine Aluminiumkonzentration von 0.25 mol/l verdünnt und bei 70°C unter Rühren tropfenweise die 2.2fache Menge 0.25 -molarer Natronlauge zugesetzt. Das Filtrat der trüben Lösung wurde mit dem gleichen Volumen an 0.5 -molarer Natriumsulfatlösung versetzt und vom neuerlich entstandenen Niederschlag getrennt. Aus der klaren Lösung kristallisierten bei Raumtemperatur nach zwei bis drei Wochen farblose Tetraeder von „ GaAl_{12} “ mit $100 - 200 \mu\text{m}$ Kantenlänge aus.

Analyse

Für eine chemische Analyse wurden Kristalle in verdünnter Salzsäure gelöst und wie folgt untersucht: Aluminium – komplexometrisch; Gallium – photometrisch mit Rhodamin B; Natrium – mittels Atomabsorptionsspektroskopie; Sulfat – gravimetrisch als BaSO_4 ; Wasser – thermogravimetrisch.

Ergebnisse

Die Analysenwerte sind den anhand der idealisierten Formel $\text{Na}[\text{GaO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ berechneten Werten in Tab. 1 gegenübergestellt.

Die Ergebnisse der Bestimmung der Gitterkonstanten sowie die Details der Messung der Röntgenbeugungsintensitäten sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Bei sämtlichen Intensitäten wurden entsprechend der Kristallgestalt Absorptionseffekte berücksichtigt sowie mit den Lorentz- und Polarisationsfaktoren in üblicher Weise korrigiert.

Für den Komplex $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4$ waren die Atompositionen (ausgenommen H-Atome) von Johansson [6] bestimmt worden. Diese Positionen wurden als Startwerte für die Strukturberechnung verwendet. Von den drei Atom-

Tabelle 1. Analysenwerte und berechnete Werte für $\text{Na}[\text{GaO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ (Gew%)

	Exp. (%)	Ber. (%)
Al_2O_3	33.1 (2)	33.1
Ga_2O_3	5.2 (1)	5.1
Na_2O	1.9 (2)	1.7
SO_3	17.9 (6)	17.3
H_2O	42.1 (20)	42.8

Tabelle 2. Kristalldaten, Meßbedingungen der Röntgenbeugungsintensitäten und *R*-Werte der Strukturverfeinerung

$a = 17.861(4) \text{ \AA}$	$Z: 4$
Raumgruppe: $F\bar{4}3m - T_d^2$	$\mu (\text{MoK}\alpha) [\text{cm}^{-1}]: \sim 18$
Gemessene Reflexe: $(+h, +k, \pm l)$:	2 340
Symmetrieunabhängige Reflexe:	578
Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$:	553
R -Wert/ R_w -Wert, $w = [\sigma(F_o)]^{-2}$:	0.088/0.081
Anzahl der Variablen:	48

Vierkreis-Diffraktometer AED2 und Programmsystem STRUCSY (beide Stoe & Cie, Darmstadt); MoK α -Strahlung; Graphitmonochromator; $2\delta/\omega$ -scan; Schrittweite: 0.03° ; Meßzeit: 0.5 bis 1.5 s pro Meßpunkt; Anzahl der Meßpunkte pro Reflex: $80 + (a_1, a_2\text{-Aufspaltung})$; Kristallform: Tetraeder mit $200 \mu\text{m}$ Kantenlänge

positionen O (7), O (8) und O (9) nach Johansson wurden nur zwei, O (7) und O (9), in einer Differenzfouriersynthese lokalisiert. Sowohl anhand der Erstbestimmung als auch der vorliegenden Strukturuntersuchung kann jedoch nicht eindeutig entschieden werden, ob die gefundenen Maxima O (7) und O (9) Natrium- oder Sauerstoffatomen zuzuordnen sind, da zwischen den zwei in Frage kommenden Atomarten die Ähnlichkeit der Streukurven eine eindeutige Zuordnung bei der hier erzielten Genauigkeit der Strukturuntersuchung nicht erlaubt und weiters die O – O-Abstände für normale Wasserstoffbrücken in gleicher Größe zu erwarten sind wie lange Na – O-Abstände.

Sämtliche Atomkoordinaten sowie die anisotropen Temperaturparameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Als Streukurven sowie als Terme $\Delta f'$ und $\Delta f''$ für die anomale Dispersion wurden die in den „International Tables for X-ray Crystallography“ [7] für neutrale Atome angegebenen Werte verwendet.

In Tab. 3 sind die Strukturparameter, in Tab. 4 ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel angegeben.

Zu bemerken ist, daß der hohe *R*-Wert von 8.8% (vgl. Tab. 2) sowie hohe Restelektronendichten von maximal $2.8 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, gefunden in einer abschließenden Differenzfouriersumation, als eindeutiger Hinweis auf Unordnungen und/oder statistische Besetzungen in der Struktur anzusehen sind.

Diskussion

Generell ist für den Komplex „GaAl₁₂“ selbst, sowie für die räumliche Anordnung der einzelnen Komplexe das gleiche Bauprinzip wie für „Al₁₃“ belegt worden, wobei das Ga-Atom die Position des zentralen, tetraedrisch koordinierten Al-Atoms, Punktsymmetrie $\bar{4}3m$, einnimmt.

Die charakteristischen Größen in den Koordinationspolyedern der Al-, Ga- und S-Atome entsprechen jedoch nicht uneingeschränkt der kristallchemischen Erfahrung. Für Al in oktaedrischer Koordination ist ein Mittelwert von 1.896 \AA , wie in vorliegender Struktur gefunden, den von Shannon und Prewitt [8] empirisch

Tabelle 3. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter; Standardabweichungen in Klammern; Anordnung und Benennung der Atome nach Johansson [6]

Atom	Position	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ga	4b	1/2	1/2	1/2	0.017 (8)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
Al	48h	0.0571 (2)	x	0.3271 (2)	0.022 (1)	U_{11}	0.017 (2)	-0.001 (1)	0.003 (8)	U_{13}
S	16e	0.8827 (2)	x	x	0.034 (1)	U_{11}	U_{11}	0.000 (1)	U_{12}	U_{12}
O (1)=OH	48h	0.0453 (3)	x	0.6795 (5)	0.024 (3)	U_{11}	0.023 (4)	-0.001 (3)	-0.004 (2)	U_{13}
O (2)=O	16e	0.4389 (4)	x	x	0.019 (2)	U_{11}	U_{11}	-0.005 (3)	U_{12}	U_{12}
O (3)=OH ₂	48h	0.0686 (4)	x	0.2183 (5)	0.038 (3)	U_{11}	0.022 (4)	0.003 (4)	0.005 (3)	U_{13}
O (4)=OH	48h	0.1605 (3)	x	0.4461 (5)	0.024 (2)	U_{11}	0.036 (5)	-0.004 (3)	0.001 (2)	U_{13}
O (5)=Os	48h	0.1321 (6)	x	0.9639 (7)	0.064 (5)	U_{11}	0.046 (7)	0.024 (6)	-0.020 (4)	U_{13}
O (6)=Os	16c	0.8353 (9)	x	x	0.088 (9)	U_{11}	U_{11}	-0.007 (9)	U_{12}	U_{12}
O (7)	16c	0.6612 (5)	x	x	0.042 (4)	U_{11}	U_{11}	-0.010 (4)	U_{12}	U_{12}
O (9)	24g	1/4	3/4	0.0368 (12)	0.042 (6)	U_{11}	0.095 (2)	0.004 (8)	0	0

$$\text{ATF} = \exp(-2\pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^*)$$

Tabelle 4. Ausgewählte interatomare Abstände (Å) und Bindungswinkel (°); Standardabweichungen in Klammern

Ga–O(2) = 1.892(6) 4 ×	O(2)–Ga–O(2') = 109.5(–) 6 ×
Al–O(1) = 1.845(6) 2 ×	O(1)–Al–O(1') = 76.6(4) 1 ×
–O(2) = 1.998(7) 1 ×	–O(2) = 96.0(4) 2 ×
–O(3) = 1.966(9) 1 ×	–O(3) = 93.0(4) 2 ×
–O(4) = 1.861(6) 2 ×	–O(4) = 95.2(4) 2 ×
	–O(4') = 171.1(4) 2 ×
	O(2)–Al–O(3) = 168.5(4) 1 ×
	–O(4) = 81.2(3) 2 ×
	O(3)–Al–O(4) = 91.0(3) 2 ×
	O(4)–Al–O(4') = 92.6(6) 1 ×
S–O(5) = 1.50(1) 3 ×	O(5)–S–O(5') = 108.1(9) 3 ×
–O(6) = 1.47(2) 1 ×	–O(6) = 110.8(9) 3 ×
O(1)–Al = 1.845(6) 2 ×	Al–O(1)–Al' = 102.9(4) 1 ×
O(2)–Ga = 1.892(6) 1 ×	Al–O(2)–Ga = 122.3(3) 3 ×
–Al = 1.998(7) 3 ×	Al–O(2)–Al' = 94.1(4) 3 ×
O(4)–Al = 1.861(6) 2 ×	Al–O(4)–Al' = 103.6(4) 1 ×

ermittelten Werten im Bereich von 1.88 Å bis 1.93 Å vergleichbar, wobei zu bemerken ist, daß von diesen Autoren auf die starke Korrelation zwischen Al–O-Abstand und Polyederverknüpfung nicht weiter eingegangen wurde.

Der Wert für den Abstand Ga–O von 1.892 Å (4 ×) ist überraschend hoch, verglichen etwa mit dem mittleren Ga–O-Abstand im β -Ga₂O₃ von 1.82 Å [9] oder im GaPO₄ von nur 1.78 Å [10] bei jeweils tetraedrischer Koordination. Eine Erklärung für die Vergrößerung dieses Abstandes ist nur bei Betrachtung des gesamten „GaAl₁₂“-Komplexes möglich. Die Kantenverknüpfung des GaO₄-Tetraeders mit jeweils drei AlO(OH)₄(H₂O)-Oktaedern über jeden Tetraedersauerstoff bewirkt aufgrund der Raumbanspruchung dieser Oktaeder eine deutliche Aufweitung des zentralen GaO₄-Tetraeders. Nach Meinung der Verfasser dürfte die Größe der Wirkungsradien der Atome Ge, Al bzw. Ga als untere Grenze für Atome anzusehen sein, welche in die vorliegende Tetraederposition einbaubar sind. Diese Hypothese wird auch durch die stark verzerrte [4]-Koordination um das Atom O(2) untermauert (vgl. Tab. 4), nämlich die Aufweitung der Al–O(2)–Ga-Winkel zu 122.3° und eine Verkleinerung der Al–O(2)–Al-Winkel zu 94.1°.

Die Abstände und Winkel im Sulfattetraeder entsprechen innerhalb des einfachen Fehlers den mittleren S–O-Abständen und den idealen Tetraederwinkeln. Dies ist nicht verwunderlich, werden doch die SO₄-Tetraeder nur über H-Brückenbindungen oder Na-Atome an die „GaAl₁₂“-Komplexe gebunden.

Das locker gebundene Kristallwasser (~ 20 Moleküle pro Formeleinheit) sowie die Na-Atome waren in Differenzfouriersynthesen nur teilweise lokalisierbar, insbesondere konnte infolge von partiell besetzten Punktlagen kein klares Bindungsschema erstellt werden. Eine Verknüpfung der „GaAl₁₂“-Komplexe untereinander über Na–O-Bindungen und Wasserstoffbrücken (OH-Gruppen und H-Moleküle) kann daher nur postuliert werden. Auch eine Zuordnung dieser Maxima zu

einer Atomsorte anhand von kristallchemischen Überlegungen stieß auf Schwierigkeiten. Die kürzesten Abstände dieser Maxima zu Sauerstoffatomen liegen bei $\sim 2.8 \text{ \AA}$. Für Na – O-Abstände (Mittelwert bei oktaedrischer Koordination 2.44 \AA nach Cocco, Fanfani und Zanazzi [11]) erscheinen diese Werte etwas groß, aber vertretbar; für H-Brücken liegen sie in dem von Baur [12] angegebenen Bereich von 2.50 bis 3.55 \AA .

Literatur

- [1] III. Mitt.: Thomas B., Görz H., Schönherr S. (1987) *Z. Chem.* **27**: 183
- [2] Johansson G. (1962) *Acta Chem. Scand.* **16**: 403
- [3] Johansson G. (1963) *Ark. Kemi* **20**: 321
- [4] Lunk H.-J., Schönherr S. (1987) *Z. Chem.* **27**: 157
- [5] Schönherr S., Görz H. (1983) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **503**: 37
- [6] Johansson G. (1960) *Acta Chem. Scand.* **14**: 771
- [7] Ibers J. A., Hamilton W. C. (eds.) (1974) *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV. The Kynoch Press, Birmingham
- [8] Shannon R. D., Prewitt C. T. (1969) *Acta Crystallogr.* **B 25**: 925
- [9] Geller S. (1960) *J. Chem. Phys.* **33**: 676
- [10] Shafer E. C., Roy R. (1956) *J. Amer. Ceram. Soc.* **39**: 330
- [11] Cocco G., Fanfani F., Zanazzi P. F. (1972) Sodium. In: Wedepohl K. H. (ed.) *Handbook of Geochemistry*, Vol. 1 A. Springer, Berlin Heidelberg New York
- [12] Baur W. H. (1970) Hydrogen. In: Wedepohl K. H. (ed.) *Handbook of Geochemistry*, Vol. 1 A. Springer, Berlin Heidelberg New York

Eingegangen 17. Dezember 1990. Angenommen 17. Januar 1991