

Zur Polymorphie des $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ und $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$, Kristallstruktur, röntgenographische, schwingungsspektroskopische und thermoanalytische Untersuchungen

Polymorphism of $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ and $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ — Crystal Structure, X-Ray, IR, Raman, and Thermoanalytical Data

Heinz Dieter Lutz*, Ekrem Alici, Thomas Kellersohn und Peter Kuske

Universität-GH-Siegen, Anorganische Chemie I, Postfach 101240, D-5900 Siegen, BRD

Herrn Prof. Dr. Dirk Reinen zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **45b**, 587–592 (1990); eingegangen am 10. Juli 1989

Bromates, Iodates, Strontium, Barium, Crystal Structure

The polymorphic behaviour of $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ and $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ is studied by means of differential thermal analyses and high-temperature X-ray and Raman spectroscopic measurements. On dehydration of the respective monohydrates [$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ type] at low temperatures in a vacuum $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ I and $\alpha\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ (both $\alpha\text{-Ba}(\text{IO}_3)_2$ type, space group $C2/c$, $Z = 4$) are formed. On heating these polymorphs above 145 and 240 °C, respectively, phase transitions to $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ II [$\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ type] and the hitherto unknown $\gamma\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ occur. On further heating $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ II decomposes [partly via the high-temperature polymorph $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ III] to BaBr_2 and O_2 , $\gamma\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ via the probably only stable polymorph $\beta\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ to iodine and strontium paraperiodate. The IR and Raman spectra of $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ I and III, α -, β - and $\gamma\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$, and $\alpha\text{-Ba}(\text{IO}_3)_2$ are given. The crystal structure of $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ I has been determined by single crystal X-ray diffraction. The final R value for 1586 reflections with $I \geq 2\sigma_I$ is 0.064. The crystal structures of the $\alpha\text{-Ba}(\text{IO}_3)_2$ type anhydrous halates are very similar to those of the $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ type halate monohydrates.

1. Einleitung

Phasenverhältnisse und Strukturchemie wasserfreier Chlorate, Bromate und Iodate zweiwertiger Metalle sind (trotz ihrer möglichen Bedeutung als elektrooptische Materialien, s. z. B. $\alpha\text{-LiIO}_3$ [1, 2]) nur sehr unvollständig bekannt. Dies liegt u. a. an der schwierigen Darstellung von Einkristallen [3] sowie an den teilweise komplizierten Polymorphieverhältnissen [4–6]. In einer früheren Untersuchung [3] konnten wir zeigen, daß die damals bekannten Kristallstrukturen der wasserfreien Halogenate des Bariums, Strontiums und Bleis sich auf eine hypothetische AB_2 -Struktur mit diamantartiger Anordnung der Metallionen in der gemeinsamen Übergruppe Fddd zurückführen lassen. Inzwischen zeigte sich jedoch, daß die Strukturchemie dieser Verbindungsklasse wesentlich komplexer ist, als zunächst angenommen wurde, und weitere bisher größtenteils noch nicht aufgeklärte Strukturtypen existieren. In der vorliegenden Arbeit wurden das polymorphe Verhalten des $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ und $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ mit Hilfe von Differenzthermoanalysen sowie Röntgen- und

Ramanheizaufnahmen untersucht und die erhaltenen Modifikationen röntgenographisch und schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Ferner werden die Kristallstruktur des $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ I mitgeteilt und die Struktur des $\alpha\text{-Ba}(\text{IO}_3)_2$ -Typs [7] ($\alpha\text{-Ba}(\text{IO}_3)_2$ [5, 7], $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ I und $\alpha\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$) mit der der strukturverwandten Monohydrate des $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Typs [8] diskutiert.

Nach Dupuis *et al.* [4] ist $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ dimorph. Das IR-Spektrum einer weiteren Form des $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$, von uns im folgenden $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ III bezeichnet, wurde ohne nähere Angaben in [9] mitgeteilt. Die in [4] mit $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ II bezeichnete Form kristallisiert im $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ -Typ [3]. Über die Kristallstruktur des $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ II haben wir zusammen mit den Strukturen der isotypen Verbindungen $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ und $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2$ an anderer Stelle [10] berichtet. Über $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ ist bisher mit Ausnahme einer chinesischen Arbeit [5], in der von zwei polymorphen Formen, $\alpha\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ und $\beta\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$, berichtet wird, nur sehr wenig bekannt.

2. Darstellung von Einkristallen und polykristallinen Präparaten

Einkristalle (Plättchen mit $0,4 \times 0,1 \times 0,04$ mm Kantenlänge) und polykristalline Präparate des

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. D. Lutz.

$\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ I ($\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ II s. [3]) erhält man durch Entwässern des Monohydrats [8] im Vakuum bei 60–70 °C. Die Darstellung von polykristallinen Präparaten des $\alpha\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ und $\alpha\text{-Ba}(\text{IO}_3)_2$ erfolgte analog bei 95 °C. Einkristalle des $\beta\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ wurden durch Gelkristallisation in einem Kieselsäuregel bei 70 °C sowie durch langsames Einengen einer wässrigen Lösung kurz unterhalb des Siedepunktes des Wassers erhalten. Polykristalline Präparate des $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ III, $\gamma\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ (s. unten) und $\beta\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ können durch Abschrecken von auf Temperaturen von 270–300, 240–300, bzw. > 420 °C erhitzten Präparaten erhalten werden.

3. Thermoanalytische Untersuchungen

Differenzthermoanalysen, Röntgenheizaufnahmen und Ramanheizaufnahmen der erhaltenen Präparate zeigen, daß $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ I und $\alpha\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ bei 145 bzw. 240 °C (onsets der DTA-Kurven) endotherm in $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ II bzw. eine bisher noch nicht beschriebene Form des $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$, im folgenden $\gamma\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ genannt, umgewandelt werden. Bei der Entwässerung der Monohydrate unter Normaldruck (DTA-Aufnahmen) [11] werden $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ II (bzw. ein Gemisch von $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ I und II) sowie $\beta\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ gebildet (onset-Temperaturen 155 bzw. 180 °C). Eine Rückumwandlung des $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ II sowie des γ - und $\beta\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ in $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ I bzw. $\alpha\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ konnte weder beim Abkühlen der Präparate noch bei längerem Aufbewahren bei Raumtemperatur beobachtet werden.

Beim Erhitzen des $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ II auf höhere Temperaturen erfolgt Zersetzung zu BaBr_2 und O_2 (onset > 300 °C) (s. auch [11]) mit oder ohne (je nach den Versuchsbedingungen) vorherige Bildung (onset 270 °C) der Hochtemperaturmodifikation $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ III, die nach Abschrecken auf Raumtemperatur innerhalb weniger Tage in $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ II zurückverwan-

delt wird. $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ III, dessen Bildung in [11] (DTA-Peak bei 279 °C) nicht erkannt wurde, wurde in [12] fälschlicherweise als Bariumbromit [$\text{Ba}(\text{BrO}_2)_2$] beschrieben (s. auch [9]). $\gamma\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ wandelt sich bei 415 °C exotherm in $\beta\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ um. Beim weiteren Erhitzen erfolgt Disproportionierung zu Iod und Paraperiodat [11].

4. Röntgenographische Charakterisierung

$\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ I kristallisiert nach Präzessionsaufnahmen in der monoklinen Raumgruppe $\text{C}2/c\text{-C}_{2h}^6$ mit $Z = 4$. Es ist isotyp mit $\alpha\text{-Ba}(\text{IO}_3)_2$ [5, 7]. Gitterkonstanten s. Tab. I. Die röntgenographische Dichte beträgt $4,033 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, die des $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ II ($\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ -Typ [3, 10]) $4,074 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. $\alpha\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ kristallisiert nach Auswertung der Guinier-Pulverdaten mit dem Indizierungsprogramm ITO [13] ebenfalls im $\alpha\text{-Ba}(\text{IO}_3)_2$ -Typ. $\beta\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ kristallisiert wahrscheinlich triklin in einem bisher nicht bekannten Strukturtyp. Aufgrund der Netzebenenabstände d kann angenommen werden, daß die von uns erhaltenen polymorphen Formen α - und $\beta\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ den in [5] beschriebenen Verbindungen entsprechen. $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ III und $\gamma\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ kristallisieren offensichtlich ebenfalls in bisher nicht bekannten Strukturtypen.

5. Kristallstruktur des $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ I

Die Kristallstruktur des $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ I wurde mit Hilfe direkter Methoden und Fouriersynthesen bestimmt und mit Atomformfaktoren für neutrale Atome mit Least-Squares-Verfahren bis $R = 6,4\%$ bei 1586 beobachten ($I \geq 2\sigma_I$) Reflexen verfeinert*.

* Weitere Struktureinheiten können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53977, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. I. Gitterkonstanten, röntgenographische Dichten [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] und Zellvolumina von Bromaten und Iodaten des $\alpha\text{-Ba}(\text{IO}_3)_2$ - und $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Typs (Aufstellung in der in [7] gewählten Zelle der Raumgruppe $\text{C}2/c$).

	<i>a</i> [pm]	<i>b</i> [pm]	<i>c</i> [pm]	β [°]	d_{r0}	$V(\text{nm}^3)$
$\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ I	1331,5(3)	790,2(2)	858,0(2)	134,17(1)	4,03	0,6475
$\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ [8]	1360,2(2)	789,56(8)	907,1(1)	135,0(1)	3,96	0,6888
$\alpha\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$	1299,5(2)	789,9(3)	807,2(2)	132,62(2)	4,76	0,6097
$\text{Sr}(\text{IO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ [14]	1315,6(16)	774,1(6)	891,4(15)	132,9(3)	4,54	0,6656
$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ [7]	1363,8(9)	797,9(2)	903,6(6)	133,62(4)	4,71	0,7118
$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ [8]	1366,6(2)	798,7(2)	904,8(1)	133,55(1)	4,69	0,7157

Die Struktur des $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ I zeigt Abb. 1. Die erhaltenen Atomparameter sind in Tab. II, die wichtigsten Abstände und Winkel in Tab. III zusammengestellt. Die Metallatome (Punktlage 4e) sind von 10

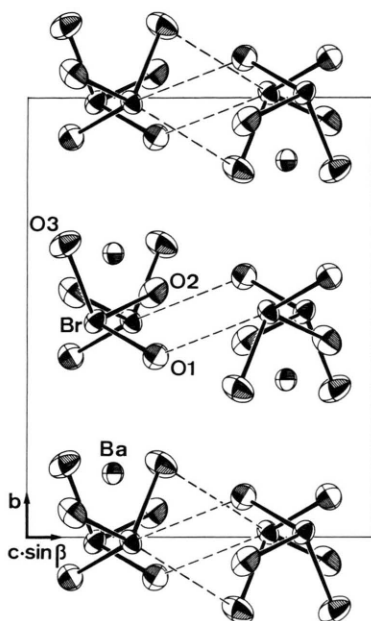


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur des $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ I; ---, kürzeste interionische Br–O-Abstände (s. Tab. III).

Tab. II. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren des $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ I (Ursprung der Elementarzelle zum besseren Vergleich mit der Struktur der Monohydrate um $(1/2, 0, 1/2)$ gegenüber [7] geändert) und $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [8]. Die B_{eq} (angegeben als $B_{\text{eq}}/10^4 \text{ pm}^2$) sind definiert nach $B_{\text{eq}} = 4/3 \sum \sum B_{ij} a_i a_j$.

Atom	x	y	z	B_{eq}
$\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ I*				
Ba	0,0	0,1440(1)	0,25	1,23(1)
Br	0,19141(7)	0,4893(1)	0,1985(1)	1,37(1)
O1	0,1889(6)	0,409(1)	0,3729(9)	1,8(1)
O2	0,3568(6)	0,554(1)	0,366(1)	2,2(1)
O3	0,0980(6)	0,665(1)	0,110(1)	2,3(2)
$\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in identischer Aufstellung*:				
Ba	0,0	0,14524	0,25	
Br	0,19267	0,47305	0,19167	
O1	0,1894	0,4099	0,3624	
O3	0,3569	0,5312	0,3428	
O2	0,1017	0,6509	0,0952	
$\text{O}(\text{H}_2\text{O})$	0,0	0,797	0,25	

* Numerierung der O-Atome wie in [7] bzw. [8].

Tab. III. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ I und $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Symmetrieeoperationen: 0 = x, y, z; 1 = -x, y, 1/2-z; 2 = x, 1-y, z-1/2; 3 = 1/2-x, 1/2-y, 1-z; 4 = x-1/2, 1/2-y, z-1/2; 5 = x-1/2, y-1/2, z; 6 = 1/2-x, y-1/2, 1/2-z; 7 = -x, 1-y, -z; 8 = x, 1-y, z+1/2.

Ba(BrO ₃) ₂ I*		Ba(BrO ₃) ₂ · H ₂ O* [8]	
BaO ₁₀ -Polyeder			
Ba–O(1) ^{0,1}	285,0(7)	Ba–O(1)	2× 290,1(3)
Ba–O(1) ^{3,4}	302,1(5)	Ba–O(1)	2× 306,2(3)
Ba–O(2) ^{5,6}	278,9(10)	Ba–O(3)	2× 275,5(3)
Ba–O(2) ^{3,4}	286,1(8)	Ba–O(3)	2× 302,4(3)
Ba–O(3) ^{7,8}	281,5(9)	Ba–O(2)	2× 287,2(3)
		Ba–OH ₂	272,9(6)
BrO ₃ -Ionen			
Br–O(1) ⁰	164,7(9)	Br–O(1)	165,7(3)
Br–O(1) ²	288,5(9)	Br–O(1)	309,7(4)
Br–O(2) ⁰	166,4(6)	Br–O(3)	165,8(3)
Br–O(3) ⁰	165,2(8)	Br–O(2)	165,5(3)
Br–O(3) ⁷	302,1(7)	Br–O(2)	300,5(4)
O(1) ⁰ –Br–O(2) ⁰	100,7(4)	O(1)–Br–O(3)	102,8(2)
O(1) ⁰ –Br–O(3) ⁰	104,7(5)	O(1)–Br–O(2)	104,2(2)
O(2) ⁰ –Br–O(3) ⁰	104,9(4)	O(2)–Br–O(3)	105,6(2)
Br ⁰ –Br ⁷	366,3(1)	Br–Br	373,8(1)

* Numerierung der O-Atome wie in [7] bzw. [8].

Sauerstoffatomen 8 verschiedener Bromationen (Punktlagen von Br, O(1), O(2) und O(3) jeweils 8f) umgeben. Die Ba–O-Abstände liegen zwischen 278,9(10) und 302,1(5) pm, die Br–O-Abstände der Bromationen betragen 164,7(9) bis 166,4(6) pm, die Winkel 100,7(4) bis 104,9(4)°. Die kürzesten interionischen Br–O-Abstände sind mit 288,5(9) und 302,1(7) pm (s. Abb. 1) wie die entsprechenden I–O-Abstände im isotypen α - $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ relativ kurz (s. die Diskussion in [7]).

6. IR- und Ramanspektren

Die Abb. 2 und 3 zeigen die IR- und Ramanspektren der Halogenatedes α - $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ -Typs (α - $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ I und α - $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$) sowie des β - $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$, die Abb. 4 und 5 Spektren des $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ III und des γ - $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$. Die Spektren zeigen sehr deutlich die Isotypie der Verbindungen des α - $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ -Typs. Ein Vergleich der bei Raumtemperatur und der bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs erhaltenen Spektren zeigt, daß in diesem Temperaturbereich keine Phasenumwandlungen stattfinden. Die relativ einfach strukturierten Spektren des $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ III (s. auch [9, 12]) zeigen keine Ähnlichkeit mit Spektren anderer wasserfreier Halogenate, so daß ein beson-

derer Strukturtyp für $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ III angenommen werden muß. Das gleiche gilt für β - und γ - $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$. Die sehr bandenreichen IR- und Ramanpektren des β - $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ und γ - $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ (Bereich der IO-Streckschwingungen und IO_3 -Deformationsschwingungen) lassen darauf schließen, daß die in diesen Verbindungen enthaltenen Iodationen kristallographisch nicht äquivalent sind. Über die IR- und Ramanpektren des $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ II wird an anderer Stelle zusammen mit den Spektren weiterer Halogenate des $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ -Typs berichtet werden.

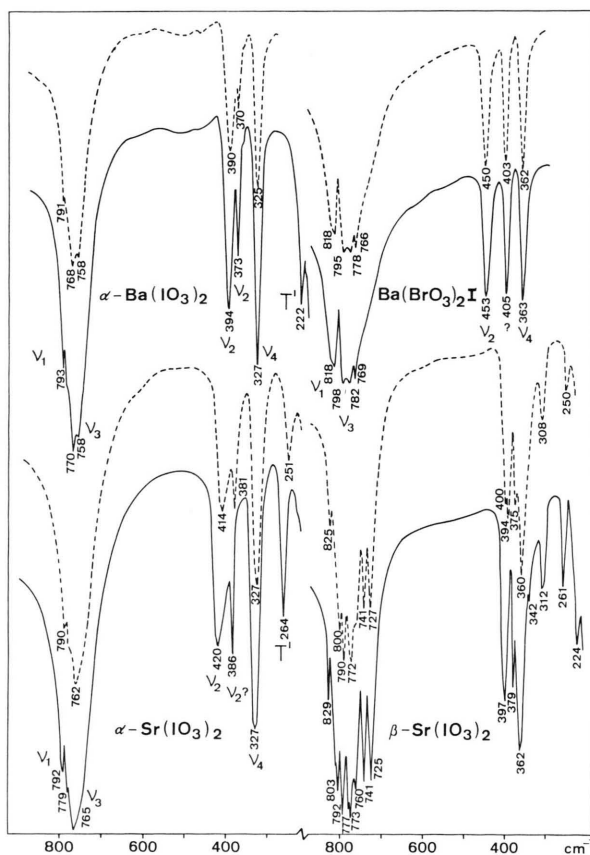


Abb. 2. IR-Absorptionsspektren des $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ I, α - $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, α - $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ und β - $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ bei Raumtemperatur (---) und bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (—) (Perkin-Elmer 580, Nujol); ν_1 (nach der Schwingungsabzählung (α - $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ -Typ) bis zu 2 IR-aktive Schwingungen) und ν_3 (bis zu 4 Schwingungen): sym. und asym. XO-Streckschwingung, ν_2 (2) und ν_4 (4): XO_3 -Deformationsschwingungen, T': MO-Translationsschwingungen.

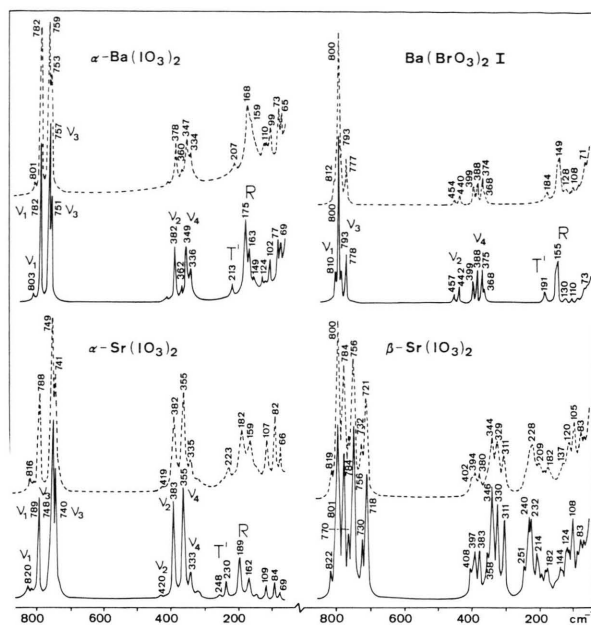


Abb. 3. Ramanpektren des $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ I, α - $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, α - $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ und β - $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ (Dilor Omars 89, Argonionenlaser 514,5 nm); R Librationen (weitere Abkürzungen s. Abb. 2).

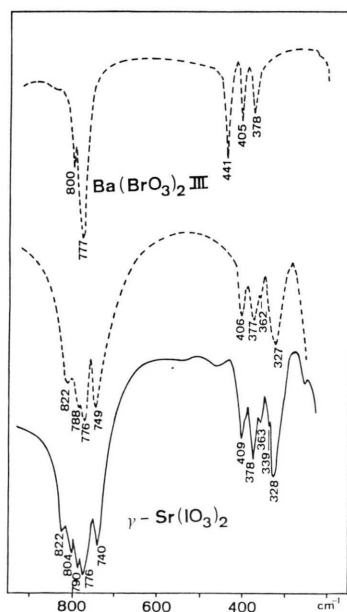


Abb. 4. IR-Absorptionsspektren des $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ III und γ - $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ (weitere Erklärungen s. Abb. 2).

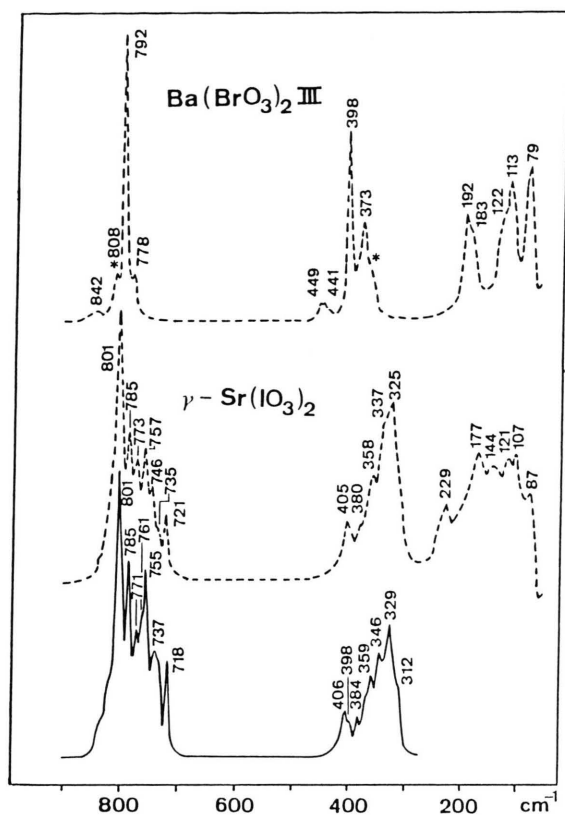


Abb. 5. Ramanspektren des $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ III und $\gamma\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ (*, $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ II (?), weitere Erklärungen s. Abb. 2 und 3).

Die Spektren der Verbindungen des $\alpha\text{-Ba}(\text{IO}_3)_2$ -Typs zeigen im Vergleich zu denen der strukturverwandten Monohydrate ($\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Typ) [15] sowie anderer wasserfreier Halogenate [3] nur eine relativ kleine Lagegruppenaufspaltung der asymmetrischen XO-Streck- und XO_3 -Deformationsschwingungen. Die C_{3v} -Symmetrie freier Halogenationen ist offensichtlich in Verbindungen des $\alpha\text{-Ba}(\text{IO}_3)_2$ -Typs nur wenig gestört. Dies zeigen auch die nahezu gleichen Br–O-Abstände der Bromationen im $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ I (s. Tab. III). Siehe hierzu die Diskussion in [16].

Die Schwingungsabzählung (Wellenvektor $\vec{q} \approx 0$) von Verbindungen des $\alpha\text{-Ba}(\text{IO}_3)_2$ -Typs (Basiszellengruppe C_{2h}) ergibt

$$\Gamma = 13 A_g(\text{Ra}) + 12 A_u(\text{IR}) + 14 B_g(\text{Ra}) + 12 B_u(\text{IR})$$

$$\Gamma_{T'} = 4 A_g + 3 A_u + 5 B_g + 3 B_u$$

$$\Gamma_R = 3 A_g + 3 A_u + 3 B_g + 3 B_u$$

$$\Gamma_i = 6 A_g + 6 A_u + 6 B_g + 6 B_u.$$

Eine versuchsweise Zuordnung der beobachteten Schwingungsbanden ist in den Abb. 2 und 3 angegeben.

7. Diskussion

Die Struktur des $\alpha\text{-Ba}(\text{IO}_3)_2$ -Typs unterscheidet sich nur geringfügig von der der Monohydrate des $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Typs, die ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe $\text{C}_{2/c}$ mit $Z = 4$ kristallisieren [8]. Dies zeigen schon die Gitterkonstanten der entsprechenden Verbindungen, insbesondere die der Bariumiodate (s. Tab. I). In der Struktur des $\alpha\text{-Ba}(\text{IO}_3)_2$ -Typs ist lediglich die Position der Kristallwassermoleküle unbesetzt.

Bei der Dehydratisierung bleibt demnach die Struktur der Monohydrate weitgehend erhalten. Ob die Dehydratisierung topotaktisch erfolgt, wurde nicht näher untersucht. Hinweise auf eine nur partielle Dehydratisierung der Monohydrate bzw. das Auftreten von Mischkristallen des Typs $\text{M}(\text{XO}_3)_2 \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$ fanden wir nicht. Präparate z. B. der Zusammensetzung $\text{M}(\text{XO}_3)_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ zeigen in den Guinier-Pulveraufnahmen nebeneinander die unveränderten (Netzebenenabstände) Linienmuster der Monohydrate und der wasserfreien Verbindungen.

Von den verschiedenen polymorphen Formen des Strontiumiodats sind $\gamma\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ und wahrscheinlich auch $\alpha\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ metastabile Verbindungen, so daß $\beta\text{-Sr}(\text{IO}_3)_2$ auch bei Raumtemperatur die einzige stabile Form darstellt. Dagegen sind $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ II und III offensichtlich (stabile) Hochtemperaturmodifikationen des Bariumbromats, auch wenn die Rückumwandlung der Hochtemperaturformen in $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ I nicht beobachtet werden konnte.

8. Experimentelles

Die Anfertigung der Röntgenpulver- und Röntgen-einkristallaufnahmen erfolgte wie in [3] beschrieben. Zur Ermittlung der Gitterkonstanten dienten die Rechenprogramme LSUCR [17] und ITO [13]. Die Messung der Röntgenintensitäten des $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ I erfolgte auf einem Enraf-Nonius CAD 4-Einkristalldiffraktometer mit Graphitmonochromator unter Verwendung von MoK_α -Strahlung in ω - 2θ -Abtastung bis $\theta_{\max} = 40^\circ$. Die Intensitäten der 2081 gemessenen Reflexe, davon 1975 unabhängig und 1586 mit $I \geq 2\sigma_I$, wurden empirisch [18] auf Absorptions- sowie auf Lorentz-, Polarisations- und Anomaldispersionseffekte [19] korrigiert. Die Strukturrech-

nungen erfolgten mit dem Programmsystem SDP [19].

Die Aufnahme der IR-Absorptionsspektren erfolgte wie in [3] beschrieben. Die Ramanspektren wurden in abgeschmolzenen Glaskapillaren mit dem Laser-Raman-Spektrographen Dilor Omars 89 in 90°-Anordnung (Argonionenlaser 514,5 nm) registriert. Für die Registrierung der Ramanheizaufnahmen [20] wurde die Temperiereinheit CRN2 der Fa.

Coderg verwendet. Die Aufnahme der Differenzthermoanalysen erfolgte wie in [11, 20] beschrieben.

Herrn Dr. M. Jung danken wir für die Mithilfe bei der Strukturbestimmung, dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die materielle Unterstützung dieser Arbeit.

-
- [1] G. Nath und S. Haussühl, *Appl. Phys. Lett.* **14**, 154 (1969).
- [2] S. Haussühl, *Acustica* **23**, 165 (1970).
- [3] H. D. Lutz, W. Buchmeier, E. Alici und W. Eckers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **529**, 46 (1985).
- [4] D. Dupuis und C. Rocchiccioli, *C. R. Acad. Sci.* **B266**, 397 (1968); *Anal. Chim. Acta* **44**, 165 (1969).
- [5] J.-K. Liang, Y.-D. Yu und S.-L. Ding, Wu Li Hsueh Pao, *Acta Phys. Sinica* **29**, 252 (1980).
- [6] E. Alici, W. Buchmeier, M. Jung, Th. Kellersohn, P. Kuske und H. D. Lutz, *Z. Kristallogr.* **186**, 3 (1989).
- [7] V. Petricek, K. Maly, B. Kratochvil, J. Podlahova und J. Loub, *Acta Crystallogr.* **B36**, 2130 (1980).
- [8] H. D. Lutz, E. Alici und W. Buchmeier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **535**, 31 (1985).
- [9] G. Djega-Mariadassou, R. Kircher, R. Diamant, J. Breiss, F. Gans und G. Pannetier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 2726.
- [10] H. D. Lutz, W. Buchmeier, M. Jung und Th. Kellersohn, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [11] H. D. Lutz, H.-J. Klüppel und H. J. Kesterke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **423**, 83 (1976).
- [12] B. Tanguy, B. Frit, G. Turrell und P. Hagenmüller, *C. R. Acad. Sci.* **C264**, 301 (1967).
- [13] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 89 (1969).
- [14] A. M. Manotti Lanfredi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio Camellini, *Acta Crystallogr.* **B28**, 679 (1972).
- [15] W. Eckers und H. D. Lutz, *Spectrochim. Acta* **41A**, 1321 (1986) und die weitere dort zitierte Literatur.
- [16] H. D. Lutz, Th. Kellersohn, B. Müller und J. Henning, *Spectrochim. Acta* **44A**, 497 (1987).
- [17] LSUCR, Least Squares Unit Cell Refinement, Programmbibliothek für die Chemie, HRZ Köln.
- [18] A. C. T. North, D. C. Phillips und F. S. Mathews, *Acta Crystallogr.* **A24**, 351 (1968).
- [19] Structure Determination Package (SDP) von B. A. Frenz Associates, Inc., College Station, Texas 77840, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Niederlande (1987).
- [20] H. D. Lutz, W. Eckers, H. Christian und B. Engelen, *Thermochim. Acta* **44**, 337 (1981).