Neue Barium-Oxoantimonate(III): Darstellung und Kristallstruktur von $Ba_3[SbO_3]_2$ und $Ba_2[Sb_2O_5]$

New Barium Oxoantimonates(III): Synthesis and Crystal Structures of $Ba_3[SbO_3]_2$ and $Ba_2[Sb_2O_5]$

Franziska Emmerling, Sabine Zimper, and Caroline Röhr [a]

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Univ. Freiburg, Albertstr. 21, D-79104 Freiburg

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. C. Röhr. E-mail: caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

Z. Naturforsch. **59b,** 503 – 512 (2004); eingegangen am 29. Januar 2004

The barium oxoantimonates(III) $Ba_3[SbO_3]_2$ (triclinic, $P\bar{1}$, $a = 615.2(8)$, $b = 981.4(3)$, $c = 1215.4(5)$ pm, $\alpha = 74.683(9)$, $\beta = 89.710(6)$, $\gamma = 71.464(7)^\circ$, $Z = 2$, $R1 = 0.0802$) and $Ba_2[Sb_2O_5]$ (orthorhombic, *Cmcm*, $a = 401.0(3)$, $b = 1450.6(7)$, $c = 636.6(6)$ pm, $Z = 4$, $R1 = 0.0589$) have been synthesized from melts of elemental barium and antimony oxide Sb_2O_3 at a temperature of 800 °C. Their oxoantimonate building units are strongly influenced by the stereochemically active lone pair electrons of the pentele element: In the Ba rich compound $Ba_3[SbO_3]_2$, isolated ψ tetrahedra $[SbO_3]^{3-}$ are present, in $Ba_2[Sb_2O_5]$, which crystallizes with the $Sr_2Bi_2O_5$ structure type, two of these ψ tetrahedra are condensed to form nucelar units $[Sb_2O_5]^{4-}$. The two compounds are compared in terms of structure and bonding with the alkali antimonates on one hand and with the alkaline earth bismutates on the other.

Key words: Antimonates, Barium, Oxopentelates

Einleitung

Die Kristallstrukturen der Alkali- und Erdalkalimetall-Oxopnictate(III) werden entscheidend durch die stereochemisch aktiven 'Lone-Pair' Elektronen am Pnicogen(III) bestimmt: Charakteristisch sind die ψ-tetraedrische dreifache (T), die ψ-trigonal-bipyramidale vierfache (B) und für Bismut auch die ψ-oktaedrische fünffache (O) Koordination des Pentels (M) durch Sauerstoff. Mit fallendem O/M-Verhältnis nimmt der Verknüpfungsgrad dieser Basispolyeder im Oxometallat-Ion zu: Die Strukturchemie der Pentelate(III) reicht damit von Kationen-reichen Phasen wie $A^I_3[MO_3]$ (M=Sb: A^I=Na [1], K-Cs [2]; M=Bi: A^I=Na [1], K-Rb [3], Cs [4]) mit isolierten ψ-Tetraedern $[SbO_3]^{3-}$ über Verbindungen $A^I_4[Sb_2O_5]$ (A^I=K-Cs [5]) bzw. $A^{II}_2[Bi_2O_5]$ (A^{II}=Sr [6, 7]) mit zweikernigen Baueinheiten $[O_2M\text{-}O\text{-}MO_2]^{4-}$ über unterschiedliche Ketten- (z.B. A^IMO_2 mit M=As: A^I=Na-Rb [8]; M=Sb: A^I=Na [9], K [1], Rb [5], Cs [10]; M=Bi: A^I=Na [11], K-Rb [12], Cs [4]) und Schicht- bis hin zu komplizierten Raumnetzstrukturen [13]. Aufgrund der Stabilität der Oxidationsstufe Bi(III) sind Oxobismutate(III) der Alkali- und Erdalkalimetalle zahlreich, inzwischen gut strukturell untersucht und auf unterschiedlichen Wegen synthetisch zugänglich. Erst unter reduktiven Synthesebedingungen, z.B. durch Umsetzung von As- oder Sb-Oxid mit den elementaren Alkalimetallen, konnten in letzter Zeit auch zahlreiche der oben genannten Alkalimetall-Oxoarsenate(III) und -antimonate(III) dargestellt werden. Dagegen waren mit der Ausnahme des Bariumarsenits $Ba_2As_6O_{11}$ [14] entsprechende ternäre Erdalkalimetall-As- und -Sb-Oxide bislang unbekannt.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Darstellung und Einkristallstrukturanalysen der ersten Bariumoxoantimonate(III). Die Bindungsverhältnisse werden – unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der freien Elektronenpaare an Sb/Bi – mit denen in den Antimonaten der Alkalimetalle einerseits und in den Bismutaten(III) der Erdalkalimetalle andererseits vergleichend diskutiert.

Experimenteller Teil

Synthesen

Die Darstellung von Einkristallen der beiden Titelverbindungen erfolgte in Schmelzreaktionen aus Sb_2O_3 (ABCR, 99.999 %, $M_p = 655$ °C) und elementarem Barium (Metallhandel Maassen GmbH, Bonn, 99.8 %, $M_p = 725$ °C). Die Edukte (Gesamtmasse: 1 – 2 g) wurden

0932–0776 / 04 / 0500–0503 $ 06.00 © 2004 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von $Ba_3[SbO_3]_2$ und $Ba_2[Sb_2O_5]$.

		$Ba_3[SbO_3]_2$	$Ba_2[Sb_2O_5]$ Modell I	$Ba_2[Sb_2O_5]$ Modell II
Kristallsystem		triklin	orthorhombisch	
Raumgruppe		$P\bar{1}$, Nr. 2	*Cmcm*, Nr. 63	*Pnma*, Nr. 62
Gitterkonstanten	a	615.2(8)	401.0(3)	1450.6(7)
[pm,°]	b	981.4(3)	1450.6(7)	636.6(6)
	c	1215.4(5)	636.6(6)	802.0(8)
	α	74.683(9)		
	β	89.710(6)		
	γ	71.464(7)		
Volumen der EZ [10^6 pm^3]		668.5(9)	370.4(11)	741(2)
Z		3	2	4
Dichte (röntgenogr.) [g/cm^3]		5.600	5.365	5.365
Diffraktometer		Bruker AXS CCD	Stoe IPDS2	
		— Mo-K$_\alpha$-Strahlung, Graphitmonochromator —		
Absorptionskoeffizient μ_{Mo-K_α} [mm^{-1}]		19.022	17.663	
θ-Bereich [°]		1.74 – 25.0	2.81 – 25.0	
Zahl der gemessenen Reflexe		3854	2569	6325
Zahl der unabhängigen Reflexe		2318	206	717
R_{int}		0.0408	0.0231	0.1747
Korrekturen		— Lorentz, Polarisation, Absorption —		
		Sadabs [30]	X-shape [31]	
Strukturbestimmung		SHELXS-97 [15]		
Verfeinerung		— SHELXL-97 [16] —		
Zahl der freien Parameter		107	17	36
Goodness-of-fit on F^2		1.109	1.380	1.288
R-Werte (für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$)	$R1$	0.0802	0.0589	0.1685
	$wR2$	0.2081	0.1700	0.2426
R-Werte (alle Daten)	$R1$	0.0903	0.0738	0.2133
	$wR2$	0.2125	0.1732	0.2561
Restelektronendichte [e$^- \cdot 10^{-6}$ pm^{-3}]		4.7/−4.0	3.9/−2.8	4.7/−1.9

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope (Ba,Sb) bzw. isotrope (O) Verschiebungsparameter [pm^2] in der Kristallstruktur von $Ba_3[SbO_3]_2$.

Atom	Wyckhoff-Lage	x	y	z	$U_{äquiv.}$
Ba(1)	1*b*	0	0	1/2	157(5)
Ba(2)	2*i*	0.1298(3)	0.72585(16)	0.28854(13)	159(5)
Ba(3)	2*i*	0.4796(3)	0.03319(17)	0.30093(13)	149(5)
Ba(4)	2*i*	0.8225(3)	0.39520(18)	0.29494(15)	240(5)
Ba(5)	2*i*	0.6001(2)	0.79145(16)	0.05978(14)	153(5)
Sb(1)	2*i*	0.9459(3)	0.10058(18)	0.12259(14)	119(5)
O(11)	2*i*	1.255(3)	−0.044(2)	0.1487(17)	233(42)
O(12)	2*i*	0.771(3)	−0.036(2)	0.1408(17)	230(42)
O(13)	2*i*	0.925(3)	0.107(2)	0.2803(17)	242(43)
Sb(2)	2*i*	0.2537(3)	0.50358(19)	0.08467(15)	136(5)
O(21)	2*i*	0.448(3)	0.571(2)	0.1741(16)	187(39)
O(22)	2*i*	−0.016(3)	0.5823(19)	0.1589(15)	140(4)
O(23)	2*i*	0.335(4)	0.293(3)	0.161(2)	368(53)
Sb(3)	2*i*	0.3444(3)	0.33622(18)	0.49370(15)	159(5)
O(31)	2*i*	0.680(4)	0.244(3)	0.5110(19)	352(52)
O(32)	2*i*	0.302(5)	0.320(3)	0.651(2)	519(67)
O(33)	2*i*	0.271(4)	0.166(3)	0.477(2)	455(61)

jeweils unter Argonatmosphäre (99.998 %) in getrocknete Korundfingertiegel eingewogen und bei 800 °C unter Argon aufgeschmolzen. Zur Kristallisation wurde mit 5 °C/h langsam auf 600 °C, d. h. wieder unter die Schmelzpunkte der Edukte, und anschließend mit 200 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Plättchenförmige gelbliche Einkristalle von $Ba_3[SbO_3]_2$ und $Ba_2[Sb_2O_5]$ konnten – neben elementarem Antimon – erhalten werden, wenn Ba und Sb_2O_3 im molaren Verhältnis 1:1 eingesetzt wurden. Die Pulverdiffraktogramme (Transmissions-Pulverdiffraktometersystem STADI P mit linearem PSD, Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, Mo-K$_\alpha$-Strahlung. Graphit-Monochromator) dieser Proben ließen sich mit den für die beiden Ba-Antimonate ermittelten kristallographischen Daten

Tab. 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [pm^2] in der Kristallstruktur von $Ba_2[Sb_2O_5]$ (oben: Modell I; unten: Modell II; *: Halbbesetzung).

Atom	Wyckhoff-Lage	x	y	z	$U_{äquiv.}$
Ba(1)	4c	0	0.3231(2)	1/4	146(10)
Sb(1)	4c	0	0.0690(2)	1/4	151(11)
O(1)	8f	0	0.1584(17)	0.026(4)	168(52)
O(2)*	4c	0	0.522(10)	1/4	761(404)
Ba(1)	4c	0.0719(3)	3/4	0.8745(5)	183(10)
Ba(2)	4c	0.0743(3)	3/4	0.3740(5)	171(10)
Sb(1)	4c	0.1818(3)	1/4	0.1115(5)	164(10)
Sb(2)	4c	0.1803(3)	1/4	0.6282(6)	165(10)
O(1)	8d	0.095(2)	0.471(4)	0.114(4)	171(61)
O(2)	8d	0.091(2)	0.474(5)	0.622(4)	229(65)
O(3)	4c	0.215(3)	1/4	−0.121(7)	332(114)

(s. Tabellen 1, 2 und 3) indizieren, wobei allerdings erhebliche durch Textureffekte verursachte Intensitätsabweichungen beobachtet wurden. Versuche, die Anteile der beiden Titelverbindungen zu verändern, waren nur eingeschränkt erfolgreich: Bei erhöhten Ba-Gehalten (z. B. Proben der Zusammensetzung $Ba_2Sb_2O_3$) erfolgte vollständige Reduktion zu Sb bzw. binären Ba-Antimoniden, Ba-ärmere Proben enthielten zwar erhöhte Anteile der Phase $Ba_2[Sb_2O_5]$, jedoch konnten aus diesen keine Einkristalle mehr erhalten werden. Stöchiometrische Proben aus BaO und Sb_2O_3 bzw. Ba, BaO_2 und Sb_2O_3 lieferten ebenfalls ausschließlich pulverförmige Proben, deren Diffraktogramme jedoch mit denen der obengenannten Versuche unter Einsatz elementaren Bariums übereinstimmen.

Kristallstrukturbestimmungen

Die Daten für die Strukturbestimmungen wurden jeweils an unter getrocknetem Paraffinöl in Lindemann-Kapillaren (Durchmesser $\leq$ 0.1 mm) eingeschlossenen Kristallen auf verschiedenen Diffraktometern mit ortsempfindlichen Zählern gesammelt.

Die Beugungsbilder der plättchenförmigen gelblichen Kristalle von $Ba_3[SbO_3]_2$ zeigten ein triklines Gitter, das metrisch in naher Verwandtschaft zu einer monoklin C-zentrierten Zelle steht. Jedoch weist schon die signifikante Abweichung des Winkels $\beta = 89.710(6)\ ^\circ$ vom rechten Winkel darauf hin, dass lediglich trikline Symmetrie vorliegt. Die Lösung der Struktur, d. h. die Bestimmung aller Ba- und Sb-Positionen, gelang über direkte Vorzeichenbestimmungsmethoden (Programm SHELXS-97 [15]) zwar lediglich in der Raumgruppe $P1$, die ermittelten Atomparameter ließen sich jedoch nach einer Ursprungsverschiebung in die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ transformieren. Mittels Differenz-Fourier-Synthesen (Programm SHELXL-97 [16]) konnten auch die Lageparameter der neun Sauerstoff-Positionen bestimmt werden. In den abschließenden Verfeinerungszyklen wurden wegen der ungünstigen Streuverhältnisse nur die Schweratome Ba und Sb anisotrop behandelt, der $R1$-Wert konvergierte schließlich bei $R1 = 0.0802$. In den Tabellen 1 und 2 sind die kristallographischen Daten und die verfeinerten Lageparameter zusammengestellt (s. a. [17]).

Die Indizierung der Flächenzählerdaten eines gelben plättchenförmigen Kristalls von $Ba_2[Sb_2O_5]$ ließ bereits die Isotypie zu $Sr_2[Bi_2O_5]$ [6, 7] erkennen. Die Kristallstruktur wurde ausgehend von den Lageparamtern dieser Verbindung zunächst in der orthorhombisch C-zentrierten Zelle (Modell I, Raumgruppe *Cmcm*, vgl. [7], $V = 370.4 \cdot 10^6$ pm^3, kleinste Gitterkonstante: $a = 401.0$ pm) verfeinert. Dieses Modell konvergierte – wiederum mit anisotrop verfeinerten Ba- und Sb-Atompositionen – bei einem $R1$-Wert von 0.0589. Die Halbbesetzung der Sauerstofflage O(2), die in diesem Modell für die Entstehung diskreter Anionen $[Sb_2O_5]$ aus einer Kette $^1_\infty[SbO_2O_{2/2}]$ verantwortlich ist und die für $Sr_2[Bi_2O_5]$ aus Neutronenbeugungsdaten ermittelt wurde, konnte bei Freigabe des Besetzungsparameters auch hier bestätigt werden. Die Verfeinerung der Struktur in der kleinen Elementarzelle zeigte jedoch auch bei Halbbesetzung einen ungewöhnlichen Temperaturfaktor für O(2) (s. Tab. 3), in der Differenzelektronendichtekarte (Programm JANA2000 [18]) traten an dieser Position zwei Maxima auf. Für die Kristallstruktur der isotypen Verbindung $Sr_2[Bi_2O_5]$ ist die durch die Ausordnung der O(2)-Position folgende Überstrukturbildung, die zu einer Verdoppelung der kleinsten Gitterkonstante (auf $c = 802.0$ pm) führt, beschrieben. Die entsprechenden Überstrukturreflexe, die zur Verdoppelung der kurzen a-Gitterkonstante führen, konnten auf lange belichteten Röntgenaufnahmen am Flächenzähler auch für $Ba_2[Sb_2O_5]$ nachgewiesen werden. Aufgrund der durch die Plättchenform der Kristalle relativ breiten Hauptreflexe war die Integration der Daten mit der verdoppelten Gitterkonstante jedoch sehr kritisch. Die Strukturverfeinerung des geordneten Modells II (Raumgruppe *Pnma* vgl. [7], $V = 740.8 \cdot 10^6$ pm^3, $a = 1450.6(7)$, $b = 636.6(6)$, $c = 802.0(8)$ pm) war daher zwar nur zu einem schlechteren $R1$-Wert möglich, das für $Sr_2[Bi_2O_5]$ ermittelte Strukturmodell konnte jedoch bestätigt werden. Die Temperaturfaktoren der O-Lagen liegen im erwarteten Bereich; Differenz-Fourier-Synthesen zeigen, dass zwischen den zweikernigen Einheiten $[Sb_2O_5]^{4-}$ keine signifikante Elektronendichte verbleibt. Die Ergebnisse der Verfeinerung beider Modelle sind in den Tabellen 1 und 3 gegenübergestellt (s. a. [17]).

Ergebnisse und Diskussion

Strukturbeschreibung von $Ba_3[SbO_3]_2$

In der Kristallstruktur von $Ba_3[SbO_3]_2$ liegen drei kristallographisch unabhängige isolierte ψ-tetraedrisch gebaute $[SbO_3]^{3-}$-Anionen vor, wie

Tab. 4. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $Ba_3[SbO_3]_2$.

Atome		Abstand	Hfk.	CN	Atome		Abstand	CN	Atome		Abstand	CN
Ba(1)	- O(13)	258(2)	2×		Ba(2)	- O(22)	270(2)		Ba(3)	- O(23)	254(2)	
	- O(31)	261(2)	2×			- O(21)	270(2)			- O(11)	271(2)	
	- O(33)	265(3)	2×	6		- O(11)	276(2)			- O(12)	271(2)	
						- O(31)	283(2)			- O(33)	289(3)	
						- O(12)	284(2)			- O(33)	297(2)	
						- O(32)	289(3)	6		- O(13)	304(2)	6
Ba(4)	- O(21)	257(2)			Ba(5)	- O(22)	262(2)					
	- O(22)	258(2)				- O(12)	264(2)					
	- O(13)	275(2)				- O(11)	264(2)					
	- O(32)	290(3)				- O(21)	268(2)					
	- O(31)	293(2)		5		- O(23)	300(2)	5				
Sb(1)	- O(13)	194(2)			Sb(2)	- O(22)	192(2)		Sb(3)	- O(32)	190(3)	
	- O(12)	194(2)				- O(23)	193(2)			- O(33)	192(3)	
	- O(11)	195(2)		3		- O(21)	199(2)	3		- O(31)	196(2)	3
O(11)	- Sb(1)	195(2)			O(21)	- Sb(2)	199(2)		O(31)	- Sb(3)	196(2)	
	- Ba(5)	264(2)				- Ba(4)	257(2)			- Ba(1)	261(2)	
	- Ba(3)	271(2)				- Ba(5)	268(2)			- Ba(2)	283(2)	
	- Ba(2)	276(2)		4		- Ba(2)	270(2)	4		- Ba(4)	293(2)	4
O(12)	- Sb(1)	194(2)			O(22)	- Sb(2)	193(2)		O(32)	- Sb(3)	190(3)	
	- Ba(5)	264(2)				- Ba(4)	257(2)			- Ba(2)	289(3)	
	- Ba(3)	271(2)				- Ba(5)	262(2)			- Ba(4)	290(3)	3
	- Ba(2)	284(2)		4		- Ba(2)	270(2)	4				
O(13)	- Sb(1)	194(2)			O(23)	- Sb(2)	193(2)		O(33)	- Sb(3)	192(3)	
	- Ba(1)	258(2)				- Ba(3)	254(2)			- Ba(1)	265(3)	
	- Ba(4)	275(2)				- Ba(5)	300(2)	3		- Ba(3)	289(3)	
	- Ba(3)	304(2)		4						- Ba(3)	297(2)	4

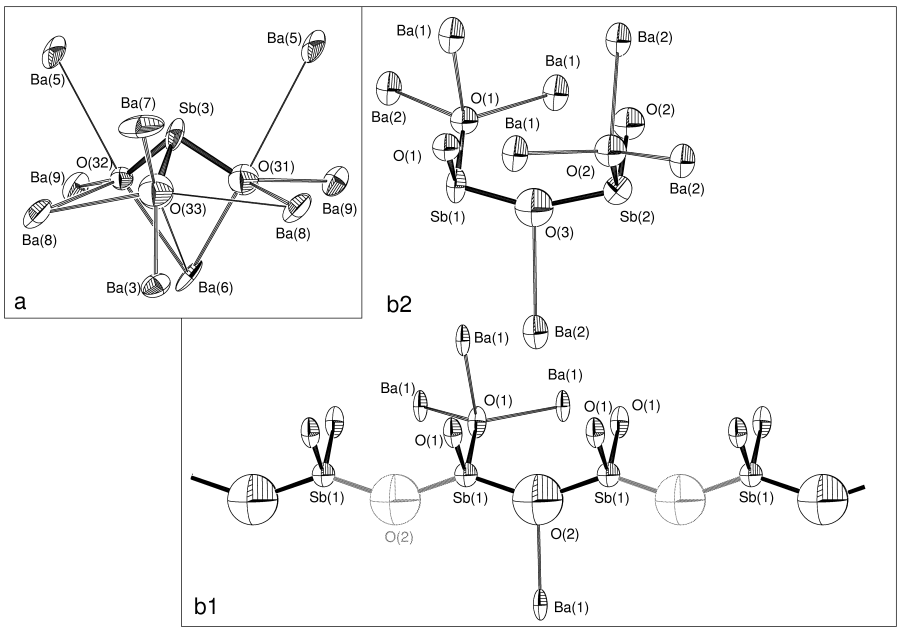

Abb. 1. Ortep-Darstellung [29] der Oxoantimonat-Ionen mit der Koordination der O-Atome: a: $[Sb(1)O_3]^{3-}$ in $Ba_3[SbO_3]_2$; b: $[Sb_2O_5]^{4-}$ in $Ba_2[Sb_2O_5]$ im Modell I (b1) bzw. Modell II (b2).

sie z. B. auch von den Alkalimetallverbindungen $A_3[SbO_3]$ bekannt sind (Abb. 1). Die Bindungslängen – die Sb-O-Abstände (d_{Sb-O}) variieren zwischen 190 und 199 pm (s. Tab. 4) – und die Winkel an den Antimonatomen ($\angle_{O-Sb-O} = 92.6-103°$) sind mit denen in den Alkaliantimonitphasen (z. B. $K_3[SbO_3]$: $d_{Sb-O} = 192.3$, $\angle_{O-Sb-O} = 99.5°$ [2]) in sehr guter Übereinstimmung. Während die Koordi-

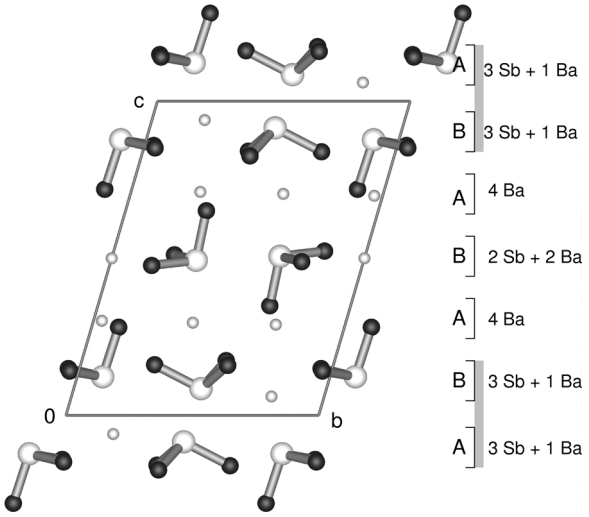

Abb. 2. Kristallstruktur von $Ba_3[SbO_3]_2$ (hellgraue große Kugeln: Sb; dunkelgraue Kugeln: O; kleine hellgraue Kugeln: Ba; [19]).

nation der Sauerstoffatome in der kationenreichen K-Verbindung aus einem Sb- und fünf K-Atomen, die verzerrt oktaedrisch angeordnet sind, besteht, wird für die O-Atome in $Ba_3[SbO_3]_2$ eine niedrigere Koordinationszahl von drei bis fünf beobachtet. Bei Berücksichtigung von Ba-O-Abständen bis 370 pm (dünne Bindungen in Abb. 1a) ergibt sich für alle O-Atome eine trigonal-bipyramidale Fünferkoordination. Diese Abnahme der Koordinationszahl von O kann unmittelbar mit der erhöhten Ladung und der verringerten Zahl der Gegenionen erklärt werden. Dies führt ferner zu einem deutlich verringerten Abstand der Polyanionen (und deren Lone-Pair-Elektronen) untereinander. Die Packung der SbO_3-ψ-Tetraeder ist in Abb. 2 in einer Projektion auf [100] dargestellt, die nichtbindenden Elektronenpaare sind in Abb. 4 zusätzlich schematisch dargestellt. Hierbei wurde ihre Orientierung und Ausdehnung durch Ergänzung der ψ-Tetraeder zu vollständigen Tetraedern ermittelt (Programm DRAWxtl [19]). Die Ausrichtung der „Lone-Pair"-Elektronen (L. P.) in der Kristallstruktur macht deutlich, dass die Kristalle von $Ba_3[SbO_3]_2$ senkrecht (110) Schichtenspaltbarkeit zeigen, obwohl isolierte Anionen vorliegen. Um $z = 0$ sind in der *a*-*b*-Ebene deutlich Bereiche zu erkennen, in die die L. P.s der Atome Sb(1) und Sb(2) hineinragen. Dies wird auch anhand der Sb-Sb-Abstände deutlich, die in diesem Teil der Struktur mit 365 ($d_{Sb(2)-Sb(2)}$), 393 ($d_{Sb(1)-Sb(1)}$) und 384 pm ($d_{Sb(1)-Sb(2)}$) die geringsten Werte aufweisen. Ein weiterer, von den L. P.s der Sb(3)-Atome besetzter Bereich der Struktur liegt um das Inversionszentrum bei $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. Die Distanz zwischen je zwei Sb(3)-Atomen beträgt hier 427 pm.

Die Gesamtpackung der Kristallstruktur von $Ba_3[SbO_3]_2$ lässt sich als eine vergleichsweise wenig verzerrte 3:2-Überstruktur einer kubisch innenzentrierten Teilstruktur aus Ba und Sb beschreiben, wobei entsprechend dem Schichtcharakter der Verbindung

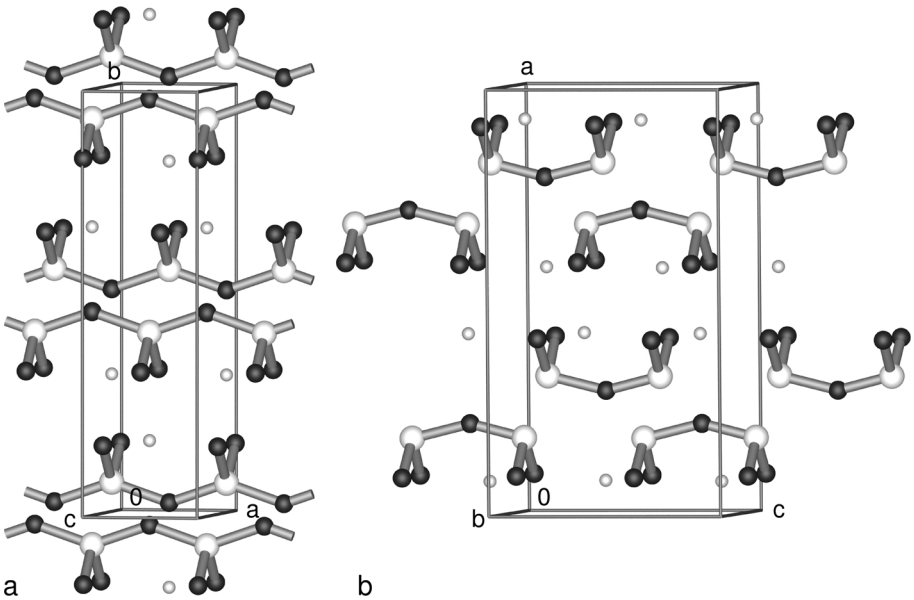

Abb. 3. Kristallstruktur von $Ba_2[Sb_2O_5]$ [19] im Modell I (a) und II (b), (hellgraue große Kugeln: Sb; dunkelgraue Kugeln: O; kleine hellgraue Kugeln: Ba; [19]).

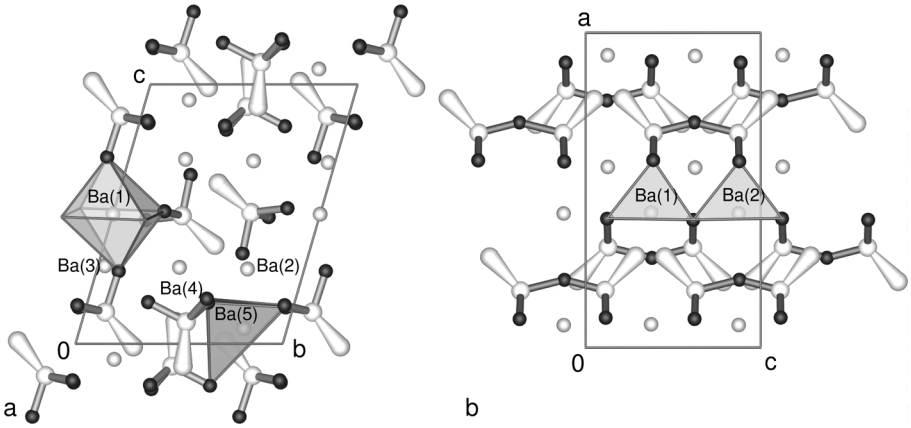

Abb. 4. Schematische Darstellung der Orientierung der nichtbindenden Elektronenpaare und ausgewählte Ba-Koordinationspolyeder in den Kristallstrukturen von $Ba_3[SbO_3]_2$ (a) und $Ba_2[Sb_2O_5]$ (b) [19]).

4^4-Netze mit unterschiedlichem Ba/Sb-Verhältnis gemäß | :A-B: | senkrecht (110) gestapelt sind (s. Abb. 2): Je zwei Sb_3Ba-Netze bilden eine Doppelschicht um den L. P.-Bereich bei $z = 0$. Ober- und unterhalb dieser Doppelschichten befinden sich reine Ba_4-Schichten, die von Kationen der Lagen Ba(2) bis Ba(4) gebildet werden. Zwischen zweien dieser Ba-Schichten liegt bei $z = \frac{1}{2}$ jeweils eine ebenfalls quadratische Schicht $Ba_2Sb(3)_2$. Insgesamt resultiert damit die Stapelfolge (LP=Lone-Pair-Schicht):

$$| : \underbrace{Sb_3Ba}_{A} \text{ -LP- } \underbrace{Sb_3Ba}_{B} \text{ - } \underbrace{Ba_4}_{A} \text{ - } \underbrace{Sb_2Ba_2}_{B} \text{ - } \underbrace{Ba_4}_{A} \text{ - } \underbrace{Sb_3Ba}_{B}$$
$$\text{-LP- } \underbrace{Sb_3Ba}_{A} \text{ - } \underbrace{Ba_4}_{B} \text{ - } \underbrace{Sb_2Ba_2}_{A} \text{ - } \underbrace{Ba_4}_{B} : |$$

Die Ba-Kationen in der Struktur von $Ba_3[SbO_3]_2$ sind von fünf (Ba(4) und Ba(5)) bzw. sechs Oxid-Ionen koordiniert, wobei die kürzesten Ba-O-Kontakte mit 254 pm – wie in vielen Kationen-reichen Oxometallaten beobachtet – deutlich geringer als die Summe der Shannon-Ionenradien (für $CN_{Ba} = 6$: 275 pm [20]) sind. Die Gesamtkoordination wird für Ba(2), Ba(4) und Ba(5) durch ein, zwei bzw. drei L. P. benachbarter $[SbO_3]$-Gruppen ergänzt. In Abb. 4a ist exemplarisch die reine oktaedrische O-Koordination von Ba(1) und die durch L. P. erweiterte Umgebung von Ba(5) in Polyederdarstellung wiedergegeben.

Strukturbeschreibung von $Ba_2[Sb_2O_5]$

Das Barium-Diantimonat $Ba_2[Sb_2O_5]$ ist isotyp zu $Sr_2[Bi_2O_5]$ [6, 7] und enthält isolierte Anionen $[Sb_2O_5]^{4-}$, die aus zwei über eine Sauerstoffbrücke verknüpften ψ-Tetraedern $[SbO_3]^{3-}$ bestehen (s. Abb. 1b2). Die terminalen O-Liganden bzw.

Tab. 5. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $Ba_2[Sb_2O_5]$ (oben: Modell I; unten: Modell II).

Atome		Abstand	Hfk.	CN	Atome		Abstand	Hfk.	CN
Ba(1)	- O(1)	268(2)	4×		Sb(1)	- O(1)	193(3)	2×	
	- O(1)	278(2)	2×			- O(2)	212(5)	2×	3
	- O(2)	288(14)		7					
O(1)	- Sb(1)	193(3)			O(2)	- Sb(1)	212(5)	2x	
	- Ba(1)	268(2)	2×			- Ba(1)	288(14)		3
	- Ba(1)	278(2)		4					
Ba(1)	- O(1)	264(3)	2×		Ba(2)	- O(2)	267(3)	2×	
	- O(2)	270(3)	2×			- O(1)	276(3)	2×	
	- O(1)	278(3)	2×	6		- O(2)	277(3)	2×	
						- O(3)	304(5)		6+1
Sb(1)	- O(1)	189(3)	2×		Sb(2)	- O(2)	192(3)	2×	
	- O(3)	193(6)		3		- O(3)	208(6)		3
O(1)	- Sb(1)	189(3)			O(2)	- Sb(2)	193(3)		
	- Ba(1)	264(3)				- Ba(2)	267(3)		
	- Ba(2)	276(3)				- Ba(1)	270(3)		
	- Ba(1)	278(3)		4		- Ba(2)	277(3)		4
O(3)	- Sb(2)	193(6)							
	- Sb(2)	208(6)							
	- Ba(2)	304(5)		3					

entsprechend auch die L. P. am Sb stehen dabei in *eclipsed*-Konformation zueinander. Erwartungsgemäß sind die Sb-O-Abstände zu terminalen O-Atomen mit 189 bis 192 pm (Modell II: 193 pm) kürzer als die zum Brückensauerstoffatom (II: 212 pm bzw. I: 193-208 pm), die Winkel am Antimonatom sind mit 96 bis 103° (I: 95-101°) vergleichbar mit dem Wert für das Anion $[SbO_3]^{3-}$ in $Ba_3[SbO_3]_2$. Die Brückensauerstoffatome (O(3)) sind außer von den beiden direkt gebundenen Sb-Atomen noch von einem weiteren Ba-Kation koordiniert, so dass insgesamt eine Koordinationszahl von drei resultiert. Die terminalen O(1)- und O(2)-Atome sind dagegen zusätzlich zum

Sb von drei Ba-Kationen koordiniert (CN 1+3). Die Abstände d_{O-Ba} liegen im Bereich von 264 und 304 pm, die minimalen Werte sind damit wiederum etwas kürzer als die Summe der Ionenradien nach Shannon [20] von 275 pm (für Ba^{2+} mit CN=6). Die Anionen $[Sb_2O_5]^{4-}$ sind entlang [001], der Richtung der Überstrukturbildung, einfach translationssymmetrisch angeordnet. Der Bezug zwischen Modell I (Kette $^1_\infty[SbO(1)_2O(2)_{2/2}]$ mit O(2)-Statistik, s. Abb. 1b1) und dem Überstrukturmodell II lässt sich mittels Gruppe-Untergruppe-Bezug gemäß *Cmcm* $\xrightarrow{k2}$ *Pbma* (*Pbcm*) $\xrightarrow[c=2c]{k2}$ *Pnma* beschreiben. Diese Symmetrieerniedrigung führt nicht nur zur Ausordnung der Sauerstoff-Positionen, sie ist auch mit einer Verschiebung der Sb-Lagen um *ca.* 13 pm verbunden: Die im Modell I innerhalb der Ketten äquidistanten Sb-Atome weisen im Modell II alternierende Abstände von 389 (zwischen Sb-Zentren eines Anions) und 416 pm (zwischen Sb-Atomen unterschiedlicher Anionen) auf. Wie in $Ba_3[SbO_3]_2$ sind auch in $Ba_2[Sb_2O_5]$ die L. P. in Schichtbereichen der Struktur konzentriert (s. Abb. 4). Aufgrund der erwähnten Bildung der diskreten Anionen $[Sb_2O_5]$ aus einer Kette $^1_\infty[SbO_2O_{2/2}]$ durch O-Defekte bzw. Überstrukturbildung weisen die freien Elektronenpaare benachbarter Sb(III)-Kationen – ähnlich wie in $Na_3[SbO_3]$ – direkt aufeinander zu, die Sb-Sb-Distanzen sind jedoch mit 416 pm deutlich größer als die Abstände zu den in [010] benachbarten Ketten (d_{Sb-Sb}=375 pm). Die Ba-Kationen in der Kristallstruktur von $Ba_2[Sb_2O_5]$ sind trigonal-prismatisch von sechs O-Anionen koordiniert (s. Polyeder in Abb. 4b). Die Koordinationssphäre von Ba(1) wird durch die beiden benachbarten L. P., die von Ba(2) entsprechend durch das Brücken-Sauerstoffatom O(3) ergänzt. Die $[BaO_6]$-Prismen sind über Kanten zu Schichten in der *a*-*c*-Ebene verknüpft, die durch die Oxometallat-Ionen separiert sind. Die Struktur lässt sich damit, wie in [7] ausführlich beschrieben, als Ausschnitt des *anti*-NiAs-Typs beschreiben.

Vergleich mit Alkalimetalloxoantimonaten

Die Titelverbindungen sind nach unserer Kenntnis neben der strukturell nur schlecht charakterisierten Phase $MgSb_2O_4$ [21] die einzigen bekannten Erdalkalimetall-Oxoantimonate(III). Daher soll zum Vergleich der Oxoanionen auf die entsprechenden Alkalimetalloxoantimonate(III) (s. Tab. 6), die Phasen $A^I_3[SbO_3]$ und $A^I_4[Sb_2O_5]$, zurückgegriffen werden. Diese enthalten ebenfalls isolierte Baugruppen mit Sb(III) in einer reinen Dreifachkoordination durch Sauerstoff, die jeweils nächsten Sb-O-Kontakte liegen wie in den Titelverbindungen oberhalb von 350 pm.

In den Alkalimetall-reichen Antimonaten $A^I_3[SbO_3]$, die mit Ausnahme der Li-Verbindung für alle Alkalimetalle bekannt sind (Na [1], K-Cs [2]), liegen wie in $Ba_3[SbO_3]_2$ isolierte ψ-Tetraeder $[SbO_3]^{3-}$ vor, die sich bezüglich Bindungsabständen und -winkeln nur wenig unterscheiden: Die Sb-O-Distanzen nehmen von der Na- zur Cs-Verbindung leicht zu (Na: 189 pm, Cs: 192.8(2) pm) und sind in $Ba_3[SbO_3]_2$ mit einem Mittelwert von 194 pm noch etwas größer. Die O-Sb-O-Bindungswinkel steigen in der Alkalimetallreihe parallel dazu ebenfalls leicht an (Na: 96, K: 99.5, Cs: 100.4°), in der Ba-Verbindung liegt der Mittelwert bei 97.5°. Interessant ist bei den Phasen $A^I_3[SbO_3]$ und im Vergleich mit der Titelverbindung die Packung der Anionen und die Ausrichtung der L. P.: Die Verbindungen $A^I_3[SbO_3]$ (und $A^I_3[BiO_3]$, s. [3]) kristallisieren in zwei verschiedenen Strukturtypen: Die Vertreter der leichteren Alkalimetalle bilden den Na_3BiO_3-, die der schwereren Homologen dagegen den Na_3AsS_3-Typ. Der Na_3BiO_3-Typ lässt sich gemäß $[Na_3Bi][O_3\square]$ als Defekt-Kochsalz-Struktur beschreiben, d. h. es liegt eine kubisch-dichteste (f. c. c.) Packung der Kationen vor, deren Ordnung dem Cu_3Al-Typ entspricht. Dagegen sind im Na_3AsS_3-Typ die Kationen in einer idealen kubisch innenzentrierten Packung (Fe_3Al-Typ) angeordnet. Für die Barium-Verbindung $Ba_3[SbO_3]_2$ wird – wie oben ausführlich beschrieben – ebenfalls eine b. c. c.-Packung bzw. eine 3:2-Ordnungsvariante derselben beobachtet. Die Änderung der Packung ist in den Alkalimetallverbindungen mit einer auffälligen Änderung der Ausrichtung der L. P. verbunden: In den Verbindungen der leichteren Homologen weisen jeweils vier L. P. direkt aufeinander zu (z. B. $d^{min}_{Sb-Sb} = 394$ pm in $Na_3[SbO_3]$) und die L. P.s tragen damit nicht zur Koordination der A-Kationen bei ($CN_{Na} = 5$ O). Noch extremer ist dieser Effekt in $Li_3[BiO_3]$ [22] ausgeprägt, wo sogar acht L. P. würfelförmig aufeinander zuweisen. Dagegen koordinieren in den Verbindungen des Na_3AsS_3-Typs, in dem die M-Atome deutlich größere Abstände zueinander aufweisen (z. B $K_3[SbO_3]$: $d^{min}_{Sb-Sb} = 591$ pm), die L. P. auch die Kationen (z. B. in Cs_3SbO_3: $CN_{Cs(1)} = 6O$;

Tab. 6. Übersicht über die Strukturchemie (Koordination der Pentel-Atome M (As, Sb, Bi), Strukturtyp, Molvolumina) kationenreicherer (O : M $\geq$ 2) Alkali- und Erdalkalimetalloxopentelate(III) (d. A. = diese Arbeit).

O:M	Formel-typ	A	M	Koordinationszahl von M gegen O [%] 3 (T)	3+1	4 (B)	5 (O)	Struktur-Typ	Nr. in Abb. 5	Volumen pro Anion [10^6 pm^3]	Lit.
3	$A^I_3[MO_3]$	Na	Sb	100	-	-	-	Na_3BiO_3	1	109.2	[1]
		K	Sb	100	-	-	-	Na_3AsS_3	3	145.7	[2]
		Cs	Sb	100	-	-	-	Na_3AsS_3	4	190.7	[2]
		Li	Bi	100	-	-	-	Li_3BiO_3	5	87.6	[22]
		Na	Bi	100	-	-	-	Na_3BiO_3	6	113.4	[1]
		α-K	Bi	100	-	-	-	Na_3BiO_3	7	153.2	[3]
		β-K	Bi	100	-	-	-	Na_3AsS_3	8	145.6	[23]
		Rb	Bi	100	-	-	-	Na_3AsS_3	9	167.5	[3]
		Cs	Bi	100	-	-	-	Na_3AsS_3	10	195.2	[4]
	$A^{II}_3[MO_3]_2$	Ba	Sb	100	-	-	-	eigener	2	111.4	d. A.
2.5	$A^I_4[M_2O_5]$	K	Sb	100	-	-	-	$K_4Sb_2O_5$	12	227.1	[5]
		Rb	Sb	100	-	-	-	$K_4Sb_2O_5$	13	252.8	[5]
		Cs	Sb	100	-	-	-	$Cs_4Sb_2O_5$	14	294.5	[5]
		K	Bi	50	-	50	-	$K_4Bi_2O_5$	18	226.5	[32]
	$A^{II}_2[M_2O_5]$	Ba	Sb	100	-	-	-	$Sr_2Bi_2O_5$	11	185.2	d. A.
		Ca	Bi	33	50	17	-	$Ca_2Bi_2O_5$	15	148.5	[25]
		Sr	Bi	100	-	-	-	$Sr_2Bi_2O_5$	16	169.1	[6, 7]
		Ba	Bi	-	-	100	-	$Ba_2Bi_2O_5$	17	166.8	[24]
2.25	$A^I_6M_4O_9$	Cs	Bi	75		25	-	eigener			[33]
2.167	$A^{II}_4M_6O_{13}$	Ca	Bi	33	-	-	67	eigener			[26]
2	A^IMO_2	Na-Rb	As	100	-	-	-	$NaAsO_2$			[8, 34]
		Li	Sb/Bi	-	-	100	-	$LiBiO_2$			[35]
		Na-Cs	Sb/Bi	-	-	100	-	$NaBiO_2$			[4, 5 10 – 12]
	$A^{II}[MO_2]_2$	Mg	Sb								[21]
		Ca	Bi	-	-	100	-	$CaBi_2O_4$			[27]
		Sr	Bi	50	-	50	-	$SrBi_2O_4$			[28]

$CN_{Cs(2)}$ = 6O+1LP; $CN_{Cs(3)}$ = 3O+3LP). Die Dimorphie von $K_3[BiO_3]$ [3, 23] zeigt, dass die Molvolumina (s. Tab. 6 und Abb. 5 Nr. 7 bzw. 8) bei diesem Strukturwechsel, der mit einer Eliminierung des L. P.-Bereiches in der Struktur einhergeht, leicht abnehmen. In Abb. 5 sind zur Abschätzung der Packungsdichten und des Raumbedarfs der L. P. die beobachteten Molvolumina pro Sb/Bi für die Vergleichsverbindungen in Abhängigkeit von den Volumina der Gegenionen (berechnet auf Basis der Shannon-Radien und normiert auf einwertige Ionen) dargestellt. Im Unterschied zu den Alkalimetallverbindungen ist in den Ba-Phasen die Zahl der Kationen halbiert und die Inter-Anionenabstände sind entsprechend reduziert. Der kleinste Sb-Sb-Abstand ist mit 365 pm etwas geringer als in $Na_3[SbO_3]$, das Volumen pro Anion ist mit $111.4 \cdot 10^6$ pm^3 vergleichbar mit dem der Na-Verbindung ($109.2 \cdot 10^6$ pm^3) (s. Punkte 1 und 2 in Abb. 5). Dies entspricht dem vergleichbaren Raumbedarf von einem Ba^{2+}- und zwei Na^+-Gegenionen. Da die Ba^{2+}-Gegenionen jedoch größere Koordinationszahlen als Na^+ erfordern, nehmen die L. P. teilweise an der Koordination der Kationen teil (s. o.), teilweise

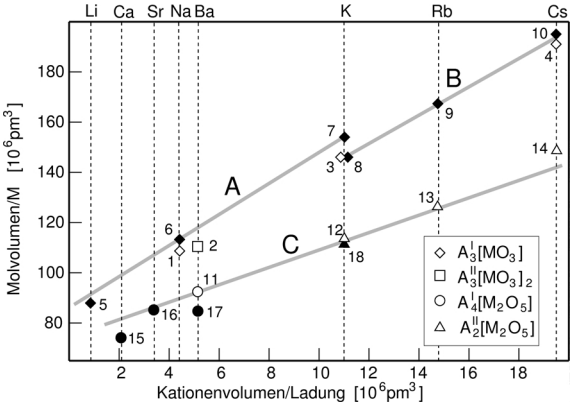

Abb. 5. Abhängigkeit der beobachteten Molvolumina/M von den auf die Ladung 1+ normieren Kationenvolumina für Oxoantimonate und -bismutate mit MO_3 bzw. M_2O_5-Baugruppen (Nummerierung der Verbindungen s. Tab. 6; offene Symbole: M=Sb; geschlossene Symbole: M=Bi; Ausgleichsgeraden: A: Na_3BiO_3-Typ; B: Na_3AsS_3-Typ C: $K_4Sb_2O_5$/$Sr_2Bi_2O_5$-Typ).

weisen sie wie in der Na-Verbindung in Schicht- bzw. Insel-Bereichen der Struktur aufeinander zu.

Die Kristallstrukturen von $A^I_4[Sb_2O_5]$ (A=K-Rb [5]) enthalten wie $Ba_2[Sb_2O_5]$ isolierte 'Butterfly'-An-

ionen $[O_2Sb\text{-}O\text{-}SbO_2]^{4-}$, die sich bzgl. Sb-O-Abständen und -O-Sb-O-Winkeln wieder weitgehend entsprechen. Während die zweikernigen Einheiten in diesen Verbindungen voll-ekliptische (s-cis) Konformation haben, liegt in $Cs_4[Sb_2O_5]$ [5] eine *anti*-Konformation vor. Dadurch stehen die L. P. in der Cs-Phase zur Koordination der Kationen voll zur Verfügung, während sie in der Ketten-Anordnung in $(K/Rb)_4[Sb_2O_5]$ und $Ba_2[Sb_2O_5]$ nur im geringen Maß an der Kationenkoordination beteiligt sind. Die Strukturen der K- und Rb-Phase einerseits und der Ba-Verbindung andererseits weisen weitere Gemeinsamkeiten auf: In beiden ergeben sich die dimeren Anionen durch eine Überstruktur/O-Unterbesetzung aus Ketten, die entlang der *a*-Achse verlaufen. Bei gleicher Raumgruppe sind die *a*- und die *c*-Gitterkonstante, die durch die Packung der Ketten bestimmt werden, vergleichbar ($K_4[Sb_2O_5]$: $a = 394.9$, $c = 636.3$ pm; $Ba_2[Sb_2O_5]$: $a = 401.0$, $c = 636.6$ pm). Da in der Struktur der Alkalimetallverbindung zwischen je zwei Kettenschichten eine zusätzliche Kationenschicht eingeschoben ist, unterscheiden sich die Gitterparameter nur wesentlich in der Länge der *b*-Achse ($K_4[Sb_2O_5]$: $b = 1807.4$ pm; $Ba_2[Sb_2O_5]$: $b = 1450.6$ pm). Wie in $Na_3[SbO_3]$ weisen die L. P. am Sb(III) aufeinander zu ($d^{min}_{Sb-Sb} = 376$ bzw. 416 pm innerhalb der Kette). Zugleich ist ein Paar aus zwei aufeinander zugerichteter L. P. jedoch auch an der Koordination der Ba(1)-Kationen beteiligt.

Vergleich mit Erdalkalimetalloxobismutaten

Mit Ausnahme der kationenarmen Phasen $MgSb_2O_4$ und des Arsenits $Ba_2As_6O_{11}$ [14], das auf hydrothermalem Weg aus BaO und As_2O_3 dargestellt wurde und komplexe Ketten aus $As_{10}O_{10}$-Ringen enthält, handelt es sich bei den bekannten Erdalkalimetall-Oxopentelaten(III) um Bismutate. Der Vergleich der Strukturchemie der Titelverbindungen mit der bekannter Ca-, Sr- und Ba-Bismutate(III) zeigt, dass im Fall von Bi(III) im Unterschied zu Sb(III) bereits in den kationen-reichen Verbindungen Oktettüberschreitung auftritt, die bei den Antimonaten erst bei den A^I-ärmeren Ketten- und Raumnetzstrukturen erfolgt [13]. Dieser Unterschied zwischen Sb und Bi zeigt sich auch bereits für $K_4[Sb_2O_5]$ (zweikernige Einheiten $O_2Sb^T\text{-}O\text{-}Sb^TO_2$, Nr. 12 in Abb. 5) und $K_4[Bi_2O_5]$ (vierkernige Einheiten $O_2Bi^T\text{-}O\text{-}Bi^BO\text{-}O_2\text{-}Bi^BO\text{-}O_2\text{-}Bi^TO_2$ mit ψ-trigonal-bipyramidal koordiniertem Bi, Abb. 5 Nr. 18). Der Unterschied in den Molvolumina dieser beiden Verbindungen macht deutlich, dass die Dichte bei Oktettüberschreitung erwartungsgemäß zunimmt. Dies wird beim Vergleich der Erdalkalimetallverbindungen $Ba_2[Sb_2O_5]$ bzw. $Sr_2[Bi_2O_5]$ und $Ba_2[Bi_2O_5]$ [24] nochmals deutlicher: In $Ba_2Bi_2O_5$ ist die Koordination von Bi von drei (T) auf vier (B) aufgeweitet: Betrachtet man hier zunächst nur die drei kleinsten Bi-O-Kontakte ($d_{Bi-O} = 206.4-224.1$ pm), dann liegen ebenfalls $[Bi_2O_5]$-Anionen in *anti*-Konformation vor. Werden allerdings die weiteren Bi-O-Kontakte von 248.9 pm einbezogen, ergibt sich eine ψ-trigonal-bipyramidale (B) Koordination von Bi, und die dimeren Anionen sind zu Doppelschichten kondensiert ($[Bi^BOO_{3/2}]$). Die L. P. am Bi liegen innerhalb der Doppelschichten und tragen nicht zur Koordination der Ba-Kationen bei ($CN_{Ba} = 9O$). Das Molvolumen dieses Ba-Bismutates (Nr. 17 in Abb. 5) ist geringer als das der analogen Sr-Verbindung (Nr. 16) und das des entsprechenden Antimonates (Nr. 11). Auch das Molvolumen der komplexen triklinen Ca-Verbindung $Ca_2Bi_2O_5$ [25], in der sechs kristallographisch unterschiedliche Bi-Atome mit Bi-Koordinationen von 3 (T), 3+1 bzw. 4 (B) Sauerstoffatomen auftreten, ist relativ zum Kationenvolumen geringer als das der Sb-Verbindungen ohne Oktettüberschreitung (Gerade C in Abb. 5). Wie in $Ba_2[Bi_2O_5]$ sind auch hier die L. P. schichtweise aufeinander zugerichtet und nicht an der Koordination der Ca-Gegenionen beteiligt. Dieser ungewöhnliche Strukturwechsel in der Reihe $A_2[Bi_2O_5]$ mit A=Ca, Sr und Ba lässt auf mögliche Polymorphie dieser Phasen schließen. Auch bleibt zu untersuchen, ob neben der in dieser Arbeit beschriebenen Barium-Phase auch das entsprechende Strontium- und eventuell sogar Calcium-Oxoantimonat(III) experimentell zugänglich ist und ob es gegebenenfalls in diesen Verbindungen mit kleinen Gegenionen bereits zur Oktettüberschreitung in der Sb-O-Koordination kommt. Darüberhinaus scheint auf dem beschriebenen reduktivem Weg auch die Darstellung von Sb-reicheren Phasen mit Band-, Schicht- und Gerüststrukturen (z. B. vergleichbar mit $Ca_4Bi_6O_{13}$ [26] oder ABi_2O_4 (A=Ca, Sr [27, 28])) möglich.

Dank

Wir danken der 'Adolf-Messer-Stifung' und der 'Deutschen Forschungsgemeinschaft' für die großzügige finanzielle Unterstützung. Herrn M. Wendorff danken wir für die Mithilfe bei den präparativen Arbeiten.

[1] H.-D. Stöver, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **468**, 137 (1980).

[2] F. Emmerling, C. Röhr, Acta Crystallogr. **C57**, 1127 (2001).

[3] N. Zoche, M. Jansen, Z. Naturforsch. **52b**, 1031 (1997).
[4] N. Zoche, M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **623**, 832 (1997).
[5] Ch. Hirschle, C. Röhr, Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 1305 (2000).
[6] C. C. Torardi, J. B. Parise, A. Santoro, C. J. Rawn, R. S. Roth, B. P. Burton, J. Solid State Chem. **93**, 228 (1991).
[7] J. F. Vente, R. B. Helmholdt, D. J. W. Ijodo, Acta Crystallogr. **C 48**, 1380 (1992).
[8] F. Emmerling, C. Röhr, Z. Naturforsch. **58b**, 620 (2003).
[9] C. Giroux-Maraine, P. Maraine, R. Bauaziz, C. R. Acad. Sc. Paris **278**, 705 (1974).
[10] Ch. Hirschle, C. Röhr, Acta Crystallogr. **C54**, 1219 (1998).
[11] B. Schwedes, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **391**, 313 (1972).
[12] N. Zoche, M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **624**, 205 (1998).
[13] F. Emmerling, C. Röhr, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 1218 (2002).
[14] W. S. Sheldrick, H. J. Haeusler, Z. Anorg. Allg. Chem. **538**, 45 (1986).
[15] G. M. Sheldrick. Programm SHELXS-97, Universität Göttingen (1997).
[16] G. M. Sheldrick. Programm SHELXL-97. Universität Göttingen (1997).
[17] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 413764 ($Ba_3[SbO_3]_2$) und CSD 413765 ($Ba_2[Sb_2O_5]$) angefordert werden (e-mail: crysdata@fiz – karslruhe.de).
[18] V. Petricek, M. Dusek, Program JANA 2000. Institute of Physics, Academy of Science of the Czech Republic, Prague (2000).
[19] M. Kroeker, L. W. Finger, Program DRAWxtl, http://www.lwfinger.net/drawxtl.
[20] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. **A32**, 751 (1976).
[21] C. Giroux-Maraine, G. Perez, Revue Chim. Min. **12**, 427 (1975).
[22] R. Hoppe, R. Hübenthal, Z. Anorg. Allg. Chem. **576**, 169 (1989).
[23] F. Emmerling, C. Röhr, in Vorbereitung.
[24] P. Lightfoot, J. A. Hriljac, S. Pei, Y. Zheng, A. W. Mitchell, D. R. Richards, B. Dabrowski, J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, J. Solid State Chem. **92**, 473 (1991).
[25] J. B. Parise, C. C. Torardi, C. J. Rawn, R. S. Roth, B. P. Burton, A. Santoro, J. Solid State Chem. **102**, 132 (1993).
[26] J. B. Parise, C. C. Torardi, M.-H. Whangbo, C. J. Rawn, R. S. Roth, B. P. Burton, Chem. Mater. **2**, 454 (1990).
[27] I. N. Sora, W. Wong-Ng, Q. Huang, R. S. Roth, C. J. Rawn, B. P. Burton, J. Solid State Chem. **109**, 251 (1994).
[28] T. A. M. Haerners, D. J. W. Ijodo, Mater. Res. Bull. **26**, 989 (1991).
[29] M. N. Burnett, C. K. Johnson, Program ORTEP-III, ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee USA (1996).
[30] Siemens Industrial Automation Inc. Madison WI. SADABS: Area-Detector Absorption Correction (1996).
[31] Fa. STOE Darmstadt. Program X-SHAPE: Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction 1.01 (1996).
[32] N. Zoche, R. Sievers, M. Jansen, J. Solid State Chem. **139**, 342 (1998).
[33] F. Emmerling, C. Röhr, Z. Naturforsch. **57b**, 1090 (2002).
[34] J. W. Menary, Acta Crystallogr. **11**, 742 (1958).
[35] R. Hoppe, B. Schwedes, Rev. Chim. Mineral. **8**, 583 (1971).