

Über die Kristallstruktur des Natriumpolyarsenats, $(\text{NaAsO}_3)_x$ *

VON FRIEDRICH LIEBAU

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für anorganische Chemie,
Berlin-Adlershof, Deutschland

(Eingegangen am 21. Dezember 1955; wiedereingereicht am 4. April 1956)

Crystals of sodium polyarsenate, $(\text{NaAsO}_3)_x$, are triclinic with $a = 8.07$, $b = 7.44$, $c = 7.32$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 91.5^\circ$, $\gamma = 104^\circ$. The 45 parameters of the structure were found by two-dimensional Fourier syntheses, assuming the space group to be $P\bar{1}$. AsO_4 -tetrahedra form chains parallel to $[010]$, the period of which contains three tetrahedra. Layers of chains alternate with layers of sodium atoms parallel to $(\bar{1}01)$. Six oxygen atoms form a distorted octahedron around each sodium atom. The structure contains screw axes and mirror planes with restricted fields of action (A -symmetries and σ -operations).

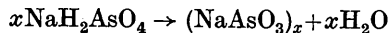
The chain structure described is in agreement with the fibrous character of the crystals and with the chemical behaviour of the substance, and fits well the results obtained on other silicates, phosphates etc. The structure is in contradiction to that proposed by Barnick for β -wollastonite, CaSiO_3 , which is closely related to that of sodium polyarsenate.

Einleitung

Zu den in unserem Institut mit chemischen und röntgenographischen Methoden untersuchten Substanzen gehören vor allem kondensierte Silikate (Thilo, Funk & Wichmann, 1951; Thilo, Wodtke & Funk, 1955; Seemann, 1956), kondensierte Phosphate (Thilo, 1955) und kondensierte Arsenate (Hilmer & Dornberger-Schiff, 1956). Im Verlauf dieses Forschungsprogrammes wurde auch die Kristallstruktur des Natriumpolyarsenates, $(\text{NaAsO}_3)_x$, bestimmt, die auf Grund chemischer Untersuchungen von Thilo & Plätschke (1949) lange, unverzweigte kettenförmige Anionen enthalten musste. Dem schien jedoch die röntgenographisch ermittelte nahe strukturelle Verwandtschaft des $(\text{NaAsO}_3)_x$ mit dem β -Wollastonit, CaSiO_3 (Dornberger-Schiff, Liebau & Thilo, 1954), zu widersprechen, der nach Barnick (1936) ringförmige $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ -Anionen besitzen sollte. Die vorliegende Arbeit diene der Klärung dieses Widerspruches.

Experimentelles

Das Natriumpolyarsenat wurde nach der Reaktionsgleichung



durch thermische Entwässerung von primärem Natriumarsenat gewonnen. Aus Schmelzen, die bis zu 80 Stunden bei 550°C . getempert wurden, liessen sich nadlige Kristalle isolieren, die schon bei leichtem Drücken völlig zerfaserten. Daher konnten nur aus Drehaufnahmen um die Nadelachse (b -Achse) zuverlässige Intensitäten erhalten werden. Um ein Zerfliessen der hygroskopischen Kristalle zu verhindern,

wurden sie in dünnwandige Röhrchen aus Lindemannglas eingeschmolzen.

Es wurden Schwenkaufnahmen und Weissenberg-aufnahmen der nullten Schichtlinien um $[010]$, $[001]$ und $[410]$ mit $\text{Cu } K\alpha$ -Strahlung angefertigt und die Intensitäten der Reflexe durch visuellen Vergleich ihrer Schwärzungen mit denjenigen einer Vergleichsskala nach der *multiple-film technique* bestimmt. Polarisations- und Lorentzfaktor wurden mit Hilfe des $1/Lp$ -Netzes von Kaan & Cole (1949) ermittelt. Eine Absorptionskorrektur wurde wegen der geringen Grösse der Kristalle nicht durchgeführt.

Das Natriumpolyarsenat kristallisiert triklin mit den Gitterkonstanten

$$a = 8.07, b = 7.44, c = 7.32 \text{ \AA}; \alpha = 90^\circ, \beta = 91.5^\circ, \gamma = 104^\circ.$$

Mit 6 Formeleinheiten NaAsO_3 in der Elementarzelle ergibt sich eine Röntgendichte von $D_x = 3.407$ in ausreichender Übereinstimmung mit dem von Thilo & Kolditz (1955) pyknometrisch bestimmten Wert von $D_{20^\circ\text{C}} = 3.54$. Da sich kein piezoelektrischer Effekt nachweisen liess und die statistische Methode von Howells, Phillips & Rogers (1950) das Vorhandensein eines Symmetriezentrums ergab, wurde für das $(\text{NaAsO}_3)_x$ die Raumgruppe $P\bar{1}$ angenommen. Während die endgültige Projektion der Struktur auf die (x, z) -Ebene tatsächlich zentrosymmetrisch ist, lässt sich das gleiche für die (x, y) -Projektion nicht mit Sicherheit sagen. Hierauf wird weiter unten noch einmal zurückzukommen sein.

Bestimmung der Kristallstruktur

1. Pattersonprojektion auf die (u, w) -Ebene

Zunächst wurde eine zugespitzte Pattersonprojektion $P(u, w)$ mit den 107 zur Verfügung stehenden von

* Teilauszug aus der Dissertation, Humboldt-Universität Berlin, 1956.

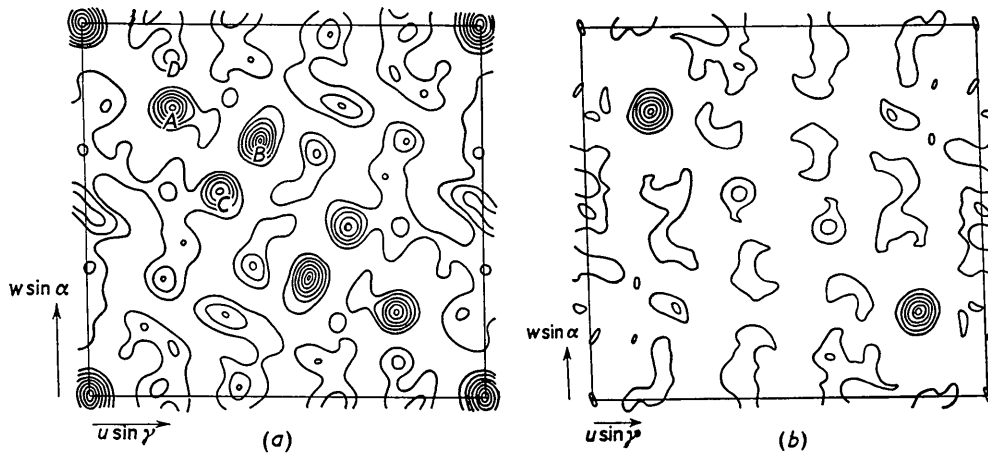


Fig. 1. (a) Zugespitzte Pattersonprojektion $P(u, w)$ des $(\text{NaAsO}_3)_x$. Beim Ursprung ist nur jede zweite Höhenschichtlinie eingezeichnet. (b) Die mit Hilfe des Maximums D aus $P(u, w)$ gezeichnete Minimumfunktion $M(u, w)$ des $(\text{NaAsO}_3)_x$.

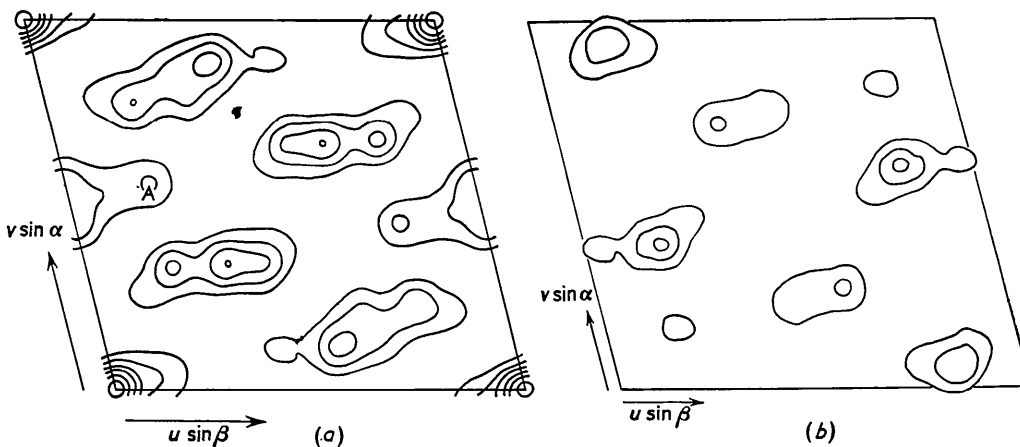


Fig. 2. (a) Pattersonprojektion $P(u, v)$ des $(\text{NaAsO}_3)_x$. Beim Ursprung ist nur jede zweite Höhenschichtlinie eingezeichnet. (b) Die mit Hilfe des Maximums A aus $P(u, v)$ gezeichnete Minimumfunktion $M(u, v)$ des $(\text{NaAsO}_3)_x$.

Null verschiedenen Fourierkoeffizienten $|F|^2/(\sum f_j)^2$ berechnet (Fig. 1(a)), die recht gut aufgelöst ist. Obgleich die drei in der asymmetrischen Einheit enthaltenen Arsenatome $3 \times 2 = 6$ As-As-Maxima ergeben sollten, treten nur drei sehr hohe Maxima (A , B und C) auf, die sicher As-As-Vektoren zuzuschreiben sind. Hieraus und aus der sehr grossen Höhe dieser drei Maxima ergibt sich, dass zwei von den kristallographisch verschiedenen Arsenatomen wenigstens annähernd gleiche x - und z -Parameter haben. Ausser den drei As-As-Maxima von vierfachem Gewicht sollte dann noch ein einfacher As-As-Vektor auftreten. Eine einfache Überlegung ergab, dass nur das Maximum D diesem Vektor zugehören kann.

Unter Verwendung dieses Maximums D wurde die Buergerische (1951) Minimumfunktion $M(u, w)$ (Fig. 1(b)) gezeichnet, die bereits ein ungefähres Bild der Struktur ergab.

2. Pattersonprojektion auf die (u, v) -Ebene

Die Pattersonprojektion $P(u, v)$ (Fig. 2(a)) ist weniger gut aufgelöst, da nur 62 Reflexe zur Verfügung standen, deren Intensitäten wegen der ungünstigen Form des verwendeten Kristalles sehr ungenau waren. Die Minimumfunktion $M(u, v)$ (Fig. 2(b)) wurde mit Hilfe des Maximums A aus $P(u, v)$ gezeichnet. Sie lässt deutlich die Arsenatome erkennen.

3. Elektronendichteprojektion auf die (x, z) -Ebene

Mit den aus $M(u, w)$ ermittelten Arsenparametern wurden die Streubeiträge dieser Atome zu den $F(h0l)$ berechnet, womit sich ein Teil der Vorzeichen bestimmen liess. Eine erste Elektronendichteprojektion führte zu ungefähren x - und z -Werten für die anderen Atome, wobei angenommen wurde, dass die As tetraedrisch von je vier O-Atomen umgeben sind und

jedes As über je ein O mit den benachbarten As-Atomen verknüpft ist. Die weitere Verfeinerung der Parameter erfolgte durch sukzessive Approximation und mit Hilfe von Differenzsynthesen.

Der Diskrepanzfaktor $R = \frac{\sum |F_{\text{exp.}}| - |F_{\text{ber.}}|}{\sum |F_{\text{exp.}}|}$ wurde dabei von 0.38 auf 0.186 herabgedrückt. Durch Multiplikation der berechneten Strukturaktoren mit dem Temperaturfaktor $\exp[-0.88 \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2]$ sank der Diskrepanzfaktor auf $R(h0l) = 0.174$, wobei die nicht beobachteten $F(h0l)$ mit der Hälfte des kleinsten beobachteten Wertes angesetzt worden waren. Die endgültige Projektion $\rho(x, z)$ (Fig. 3) wurde in der

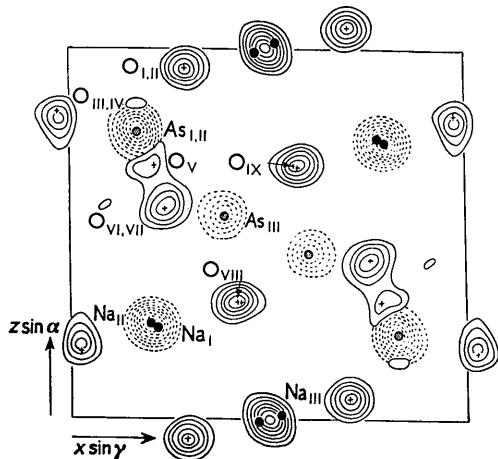


Fig. 3. Endgültige Elektronendichteprojektion $\rho(x, z)$ des $(\text{NaAsO}_3)_z$. Erläuterung siehe im Text.

Weise berechnet, dass von der aus $F_{\text{exp.}}$ ermittelten Elektronendichteprojektion $\rho_{\text{exp.}}(x, z)$ der Beitrag der drei Arsenatome und derjenige von Na_I und Na_{II} abgezogen wurde. Die in Fig. 3 gestrichelt eingezeichneten Maxima der genannten Atome sind dann aus $\rho_{\text{exp.}}(x, z)$ entnommen. Nur so war es möglich, die Maxima von O_V und O_{VI} , O_{VII} aufgelöst zu erhalten. Da in dieser Projektion fast alle Maxima — ausgenommen As_{III} und O_V — von je zwei nahezu genau übereinanderliegenden Atomen herrühren, wäre eine genauere Bestimmung der x, z -Parameter schwierig gewesen. Darum wurde hierauf verzichtet.

4. Elektronendichteprojektion auf die (x, y) -Ebene

Mit den aus $\rho(x, z)$ ermittelten x -Parametern und den aus $M(u, v)$ erhaltenen y -Koordinaten der drei Arsenatome liess sich ein Teil der Vorzeichen der $F(hk0)$ bestimmen und damit eine Elektronendichteprojektion berechnen, in der wieder nur die Arsenlagen klar genug zu erkennen waren. Eine wesentliche Verbesserung gelang nicht, so dass die y -Koordinaten der Natrium- und Sauerstoffatome aus Modellüberlegungen ermittelt werden mussten.

Es wurde angenommen, dass die Brückensauerstoffatome O_V , O_{VI} und O_{VII} , die je zwei AsO_4 -Tetraeder miteinander verknüpfen, gleichen Abstand von

den beiden zugehörigen As-Atomen haben. Die sich dann ergebenden As-O-Abstände von 1.76, 1.77 und 1.79 Å stellen also nur die Mittelwerte von jeweils zwei As-O-Abständen dar. Der durch diese Annahme gemachte Fehler dürfte nicht sehr erheblich sein. O_{VI} und O_{VII} liegen in der Kettenrichtung innerhalb der Fehlergrenzen übereinander. Es scheint daher nahelegend, dass die zum gleichen Tetraeder gehörenden Atome O_{VIII} und O_{IX} ebenso wie As_{III} von O_{VI} und O_{VII} gleichen Abstand haben. Das würde bedeuten, dass As_{III} , O_{VIII} und O_{IX} auf der zur Strecke O_{VI} - O_{VII} senkrecht stehenden Ebene liegen, welche diese Strecke halbiert. Die daraus folgenden y -Koordinaten von O_{VIII} und O_{IX} sind dann die kürzest möglichen As-O-Abstände (1.71 bzw. 1.69 Å) für diese Atome. Für die restlichen vier freien Tetraederecken wurden die y -Parameter unter Annahme eines mittleren As-O-Abstandes von 1.67 Å ermittelt. Ein grösserer Abstand, der auf Grund der Abstände As_{III} - O_{VIII} und As_{III} - O_{IX} zu erwarten wäre, führt ebenso wie ein kleinerer Abstand auf stärker verzerrte Tetraeder und schlechtere Packung.

Eine Elektronendichteprojektion $\rho(x, y)$, die mit Hilfe der Koordinaten der Arsen- und Sauerstoffatome berechnet wurde, liess vermuten, dass die Normalprojektionen der Natriumatome auf die b -Achse mit denjenigen der Arsenatome zusammenfallen. Die y_{Na} wurden noch etwas verbessert unter der Annahme, dass jedes Na möglichst regelmässig von je sechs O umgeben ist.

Die mit diesen Koordinaten erzielte Übereinstimmung zwischen $F_{\text{exp.}}$ und $F_{\text{ber.}}$ ist, wie der Diskrepanzfaktor $F(hk0) = 0.27$ zeigt, noch unzureichend. Da nur etwa die Hälfte der zu erwartenden Reflexe auf der verwendeten Röntgenaufnahme zu beobachten war, wurden bei der Berechnung von $R(hk0)$ die Reflexe mit $F_{\text{exp.}} = 0$ nicht berücksichtigt. Eine bessere Übereinstimmung war aber bei den sehr ungenauen Intensitäten nicht zu erwarten. Eine genauere Bestimmung der y -Parameter sämtlicher Atome erscheint daher wünschenswert, ist jedoch zur Zeit nicht möglich, da keine geeigneten Kristalle zur Verfügung stehen.

Die mit den in Tabelle 1 angegebenen Koordinaten

Tabelle 1. Die Atomkoordinaten

	x/a	y/b	z/c
As_I	0.1710	0.387	0.7708
As_{II}	0.1710	0.956	0.7708
As_{III}	0.3904	0.723	0.5480
O_I	0.291	0.495	0.946
O_{II}	0.291	0.911	0.946
O_{III}	-0.033	0.370	0.819
O_{IV}	-0.033	0.865	0.819
O_V	0.214	0.182	0.684
O_{VI}	0.242	0.507	0.568
O_{VII}	0.242	0.865	0.568
O_{VIII}	0.424	0.732	0.318
O_{IX}	0.568	0.770	0.685
Na_I	0.221	0.426	0.243
Na_{II}	0.204	0.932	0.255
Na_{III}	0.528	0.759	0.992

berechnete Elektronendichteprojektion $\rho(x, y)$ ist in Fig. 4 wiedergegeben.

Diskussion der Ergebnisse

Wie die schematische Projektion der Struktur auf die

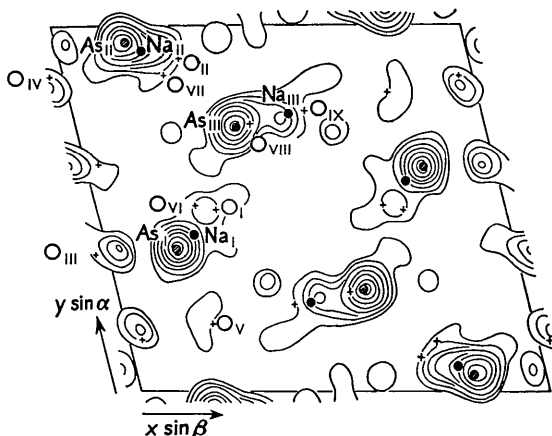


Fig. 4. Vorläufige Elektronendichteprojektion $\rho(x, z)$ des $(\text{NaAsO}_3)_x$. Bei den Arsen-Maxima ist nur jede zweite Höhenschichtlinie eingezeichnet.

(x, y) -Ebene (Fig. 5) zeigt, ist jedes Arsenatom von vier Sauerstoffatomen umgeben, die ein verzerrtes

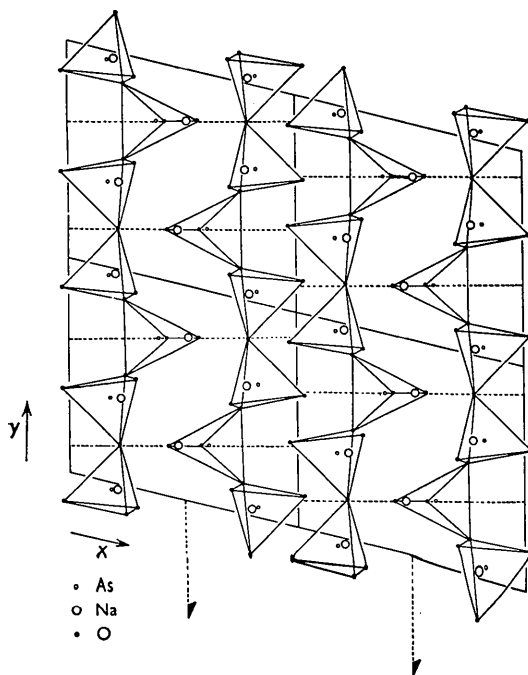


Fig. 5. Schematische Darstellung der auf die (x, y) -Ebene projizierten Struktur des $(\text{NaAsO}_3)_x$. Die A -Symmetrieelemente $\langle 2_1 \rangle$ und $\langle m \rangle$ sind punktiert eingezeichnet.

Tetraeder bilden. In allen drei kristallographisch verschiedenen Tetraedern ist die Kante zwischen den Brückensauerstoffatomen die kürzeste Kante (Tabelle

Tabelle 2. Atomabstände und Valenzwinkel

As-O ₄ -Tetraeder	
As _I -O _I = 1.67 Å	O _I -O _{II} = 2.70 Å
As _I -O _{III} = 1.67	O _I -O _V = 2.95
As _I -O _V = 1.76	O _I -O _{VI} = 2.79
As _I -O _{VI} = 1.77	O _{III} -O _V = 2.89
	O _{III} -O _{VI} = 2.93
	O _V -O _{VI} = 2.52
As _{II} -O _{II} = 1.67	O _{II} -O _{IV} = 2.70
As _{II} -O _{IV} = 1.67	O _{II} -O _V = 2.95
As _{II} -O _V = 1.76	O _{II} -O _{VII} = 2.79
As _{II} -O _{VII} = 1.79	O _{IV} -O _V = 2.89
	O _{IV} -O _{VII} = 2.92
	O _V -O _{VII} = 2.57
As _{III} -O _{VI} = 1.77	O _{VI} -O _{VII} = 2.66
As _{III} -O _{VII} = 1.79	O _{VI} -O _{VIII} = 2.70
As _{III} -O _{VIII} = 1.71	O _{VI} -O _{IX} = 2.98
As _{III} -O _{IX} = 1.69	O _{VII} -O _{VIII} = 2.71
	O _{VII} -O _{IX} = 2.99
	O _{VIII} -O _{IX} = 2.89
As _I -O _V -As _{II} = 131.4°	
As _I -O _{VI} -As _{III} = 127.7	
As _{II} -O _{VII} -As _{III} = 128.9	
	Mittelwert O-O = 2.81 Å

NaO ₆ -Oktaeder	
Na _I -O _I = 2.29 Å	O _{II} -O _{III'} = 3.12 Å
Na _I -O _{III'} = 2.43	O _{II} -O _{IV'} = 3.46
Na _I -O _{IV'} = 2.36	O _{II} -O _{VIII} = 3.30
Na _I -O _{VI} = 2.45	O _{II} -O _{IX'} = 3.58
Na _I -O _{VIII} = 2.51	O _{III'} -O _{IV'} = 3.68
Na _I -O _{IX'} = 2.54	O _{III'} -O _{VII} = 3.50
	O _{III'} -O _{VIII} = 3.20
	O _{IV'} -O _{VII} = 4.04
	O _{IV'} -O _{IX'} = 3.25
	O _{VII} -O _{VIII} = 2.71*
	O _{VII} -O _{IX'} = 3.36
	O _{VIII} -O _{IX'} = 3.75
Na _{II} -O _{II} = 2.40	O _I -O _{I'} = 3.46
Na _{II} -O _{III'} = 2.39	O _I -O _{II} = 3.09
Na _{II} -O _{IV'} = 2.34	O _I -O _{VIII} = 3.25
Na _{II} -O _{VI} = 2.37	O _I -O _{IX} = 3.29
Na _{II} -O _{VIII} = 2.61	O _{I'} -O _{II'} = 3.09
Na _{II} -O _{IX'} = 2.55	O _{I'} -O _{VIII} = 3.74
	O _{I'} -O _{IX} = 3.66
	O _{II} -O _{II'} = 3.39
	O _{II} -O _{VIII} = 3.30
	O _{II} -O _{IX} = 3.34
	O _{II'} -O _{VIII} = 3.66
	O _{II'} -O _{IX} = 3.58
	Mittelwert O-O = 3.41 Å
Na _{III} -O _I = 2.40	
Na _{III} -O _{I'} = 2.69	
Na _{III} -O _{II} = 2.46	
Na _{III} -O _{II'} = 2.57	
Na _{III} -O _{VIII} = 2.54	
Na _{III} -O _{IX} = 2.28	
Mittelwert Na-O = 2.45 Å	
O _I -O _{III'} = 3.08 Å	
O _I -O _{IV'} = 3.46	
O _I -O _{VIII} = 3.25	
O _I -O _{IX'} = 3.66	
O _{III'} -O _{IV'} = 3.68	
O _{III'} -O _{VI} = 3.49	
O _{III'} -O _{VIII} = 3.20	
O _{IV'} -O _{VI} = 4.01	
O _{IV'} -O _{IX'} = 3.25	
O _{VI} -O _{VIII} = 2.70*	
O _{VI} -O _{IX'} = 3.42	
O _{VIII} -O _{IX'} = 3.75	

* Diese Oktaederkanten sind gleichzeitig Tetraederkanten.

2). Die Abstände der Brückensauerstoffatome von den zugehörigen As-Atomen betragen 1.76, 1.77 und 1.79 Å in guter Übereinstimmung mit dem von Hilmer & Dornberger-Schiff (1956) beim $(\text{LiAsO}_3)_x$ röntgenographisch ermittelten Wert von 1.77 Å (Mittelwert aus 1.73 und 1.81 Å) und den von Hampson & Stosick

(1938) bzw. Lu & Donohue (1944) an As_4O_6 -Dampf durch Elektronenbeugung erhaltenen Werten von 1.78 bzw. 1.80 Å. Die zugehörigen Valenzwinkel As-O_{br.}-As an den Brückensauerstoffatomen betragen beim $(\text{NaAsO}_3)_x$ 127.7°, 128.9° und 131.4° in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Winkeln von 129.7° beim $(\text{LiAsO}_3)_x$ und 126±3° bzw. 128±2° beim As_4O_6 -Dampf. Wie bei nahezu allen bisher untersuchten Silikaten, Phosphaten, Arsenaten usw., bei denen zwei oder mehr XO_4 -Tetraeder über je ein gemeinsames Brückensauerstoffatom miteinander verknüpft sind, ist auch der Abstand As-O_{br.} merklich grösser als die übrigen As-O-Abstände.

Die AsO_4 -Tetraeder bilden lange Ketten parallel [010] (Fig. 5). Da die Projektion der Elektronendichte auf die (x, y) -Ebene ebenso wie die (x, z) -Projektion unter der Voraussetzung berechnet wurde, dass die Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ vorliegt, ergibt sich selbstverständlich, dass benachbarte Ketten durch Symmetriezentren miteinander verknüpft sind. Die Projektion lässt darüber hinaus noch zusätzliche Pseudosymmetrieelemente erkennen. Die Elementarzelle enthält eine Pseudo- $\langle 2_1 \rangle$ -Achse parallel zur Kettenrichtung, aus der wegen des Symmetriezentrums notwendig die Existenz zweier Pseudospiegelebenen senkrecht dazu folgt. Der Wirkungsbereich dieser Pseudosymmetrieelemente ist in einer Richtung beschränkt und geht in dieser Richtung nicht über ein Kettenpaar hinaus (Fig. 5).

Solche Symmetrieelemente, die nur innerhalb einer Schicht von begrenzter Dicke wirksam sind, werden von Dornberger-Schiff (1956) als \mathcal{A} -Symmetrieelemente bezeichnet und als $\langle 2_1 \rangle$, $\langle m \rangle$ usw. geschrieben.

Benachbarte Schichten sind nicht durch Pseudo- $\langle 2_1 \rangle$ -Achsen miteinander verknüpft, sondern durch Symmetriezentren. Aus der besonderen Art der Pseudospiegelebenen $\langle m \rangle$ und den Symmetriezentren folgt notwendig, dass solche Schichten so miteinander verknüpft sind, dass die eine nach Drehung um 180° und Translation um $\frac{1}{2}b$ in die andere überführt wird (aber natürlich nicht umgekehrt). Der Wirkungsbereich dieser $\{2_1\}$ -Achsen ist ebenfalls beschränkt.

Derartige Operationen, die eine Schicht der Struktur in eine andere Schicht überführen, ohne Symmetrieelemente der Struktur zu sein, bezeichnet Dornberger-Schiff (1956) als σ -Operationen von normalen Symmetrieelementen zu unterscheiden, werden ihre Symbole in geschweifte Klammern gesetzt, z. B. $\{2_1\}$.

Die Abweichungen der y -Koordinaten der Atome von den bezüglich der Pseudo- $\langle 2_1 \rangle$ -Achse und der Pseudospiegelebenen symmetrischen Lagen sind sehr gering, anscheinend jedoch ausserhalb der Fehlergrenzen der Strukturbestimmung. Diese geringe Asymmetrie würde es verständlich machen, weshalb die untersuchten $(\text{NaAsO}_3)_x$ -Kristalle im Gegensatz zu denjenigen der Hochtemperaturform des Maddrellschen Salzes, $(\text{NaPO}_3)_x$ (I), und des β -Wollastonites, CaSiO_3 , nicht fehlgeordnet waren (Dornberger-Schiff, Liebau & Thilo, 1955).

Es ist jedoch auch möglich, dass die Struktur nur annähernd zentrosymmetrisch ist und dass die $\langle 2_1 \rangle$ -Achsen exakte \mathcal{A} -Symmetrieelemente sind. Dann bliebe das Inversionszentrum in $\rho(x, z)$ erhalten, jedoch nicht in $\rho(x, y)$. Auch in diesem Fall wären die Spiegelebenen nur Pseudosymmetrieelemente mit begrenzter Reichweite. Bei Vorliegen einer $\langle 2_1 \rangle$ -Achse sollte

$$|F(hk0)| = |F(-h - \frac{1}{2}k, k, 0)|$$

gelten. Wie aus Tabelle 3 zu entnehmen, ist diese Gleichung annähernd erfüllt. Die Tatsache, dass der Quotient

$$Q = \frac{\sum ||F(hk0)_{\text{exp.}}| - |F(-h - \frac{1}{2}k, k, 0)_{\text{exp.}}||}{\frac{1}{2} \sum ||F(hk0)_{\text{exp.}}| + |F(-h - \frac{1}{2}k, k, 0)_{\text{exp.}}||} = 0.26$$

von der gleichen Grössenordnung ist wie $R(hk0) = 0.27$, scheint dafür zu sprechen, dass die Differenz zwischen den $|F(hk0)_{\text{exp.}}|$ und den $|F(-h - \frac{1}{2}k, k, 0)_{\text{exp.}}|$ auf unzureichende Genauigkeit der Intensitäten zurückzuführen ist. Es muss jedoch betont werden, dass zur Berechnung von Q nur 12 Differenzen zur Verfügung standen.

Eine Entscheidung darüber, welche der beiden Möglichkeiten — exaktes Symmetriezentrum, Pseudo- $\langle 2_1 \rangle$ -Achse, Pseudo- $\langle m \rangle$ oder exakte $\langle 2_1 \rangle$ -Achse, Pseudosymmetriezentrum, Pseudo- $\langle m \rangle$ — beim $(\text{NaAsO}_3)_x$ vorliegt, kann nur mit Hilfe von genaueren $F(hk0)_{\text{exp.}}$ -Werten getroffen werden.

Die Kristalle bestehen aus Schichten von Ketten parallel $(\bar{1}01)$, die durch Schichten von Na-Ionen zusammengehalten werden (Fig. 6). Jedes der drei kri-

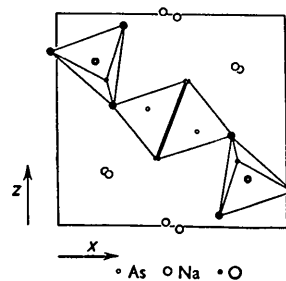


Fig. 6. Schematische Darstellung der auf die (x, z) -Ebene projizierten Struktur des $(\text{NaAsO}_3)_x$.

stallographisch verschiedenen Natriumatome ist von sechs O umgeben, die ein verzerrtes Oktaeder bilden. Die Na-O-Abstände schwanken zwischen 2.28 und 2.69 Å; der Mittelwert beträgt 2.45 Å. Solche oktaedrische Koordination besitzt das Natrium in den meisten der bisher untersuchten sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Die hier gefundene Kettenstruktur des $(\text{NaAsO}_3)_x$ erklärt zwanglos das leichte Zerfasern der Kristalle nach der b -Achse bei mechanischer Beanspruchung, da die As-O-Bindungen die stabilsten Bindungen innerhalb des Kristalles sind. Diese Struktur steht ausserdem in Übereinstimmung mit der von Thilo &

Tabelle 3. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Struktur Faktoren

h o l	F _{exp.}	F _{ber.}	h o l	F _{exp.}	F _{ber.}	h o l	F _{exp.}	F _{ber.}	h o l	F _{exp.}	F _{ber.}
0 0 1	21.46	- 14.69	7 0 0	14.01	- 10.64	8 0 3	3.88	- 4.52	5 0 5	6.29	23.65
0 0 2	47.44	- 45.37	8 0 0	33.57	- 32.98	8 0 3	54.28	- 53.77	6 0 5	10.74	12.50
0 0 3	14.95	- 19.64	9 0 0	12.38	- 6.74	9 0 3	15.87	- 18.97	7 0 5	4.07	- 3.16
0 0 4	63.03	63.03	1 0 0	58.85	- 74.98	9 0 3	35.81	34.93	8 0 5	26.11	- 31.34
0 0 5	31.29	27.46	2 0 0	39.27	42.09	10 0 3	3.60	7.85	1 0 6	4.81	- 2.50
0 0 6	35.14	- 27.76	3 0 0	52.97	56.13	1 0 4	24.18	- 22.95	2 0 6	56.46	61.66
0 0 7	10.30	- 9.88	4 0 0	5.46	- 5.26	2 0 4	6.78	- 16.71	3 0 6	5.37	- 8.75
0 0 8	11.27	- 2.72	4 0 0	43.14	- 42.07	3 0 4	59.21	- 60.66	4 0 6	2.46	- 3.61
0 0 9	32.34	31.68	5 0 0	47.24	- 52.42	4 0 4	31.40	28.47	5 0 6	35.50	29.83
1 0 0	0.53	- 15.39	6 0 0	9.53	11.07	5 0 4	40.93	39.99	6 0 6	22.74	- 24.61
1 2 0	51.31	- 46.49	7 0 0	33.78	31.40	6 0 4	11.02	12.54	7 0 6	25.50	24.66
3 0 0	53.53	- 48.35	8 0 0	6.81	- 2.32	7 0 4	4.43	6.72	8 0 6	27.91	- 23.34
4 0 0	6.65	- 4.84	9 0 0	58.04	- 59.78	8 0 4	24.40	- 22.73	9 0 6	5.12	- 5.65
5 0 0	57.46	55.42	1 0 1	19.88	21.88	9 0 4	47.77	46.77	1 0 7	27.97	33.88
6 0 0	35.37	13.39	2 0 1	19.88	64.67	1 0 5	27.58	- 33.33	2 0 7	6.81	18.94
7 0 0	9.44	- 4.31	3 0 1	3.32	9.25	2 0 5	18.17	- 23.26	3 0 7	5.26	- 2.81
8 0 0	11.19	- 11.49	4 0 1	27.06	- 21.13	3 0 5	39.29	- 44.21	4 0 7	4.43	- 0.96
9 0 0	33.78	- 26.53	5 0 1	20.33	- 16.98	4 0 5	8.39	10.28	5 0 7	29.72	- 23.82
1 0 1	44.45	74.00	6 0 1	19.02	- 18.43	5 0 5	46.88	32.40	6 0 7	14.48	- 17.82
1 2 0	35.86	41.59	7 0 1	23.26	23.26	6 0 5	6.48	- 6.01	7 0 7	5.46	- 5.94
1 4 0	23.90	- 21.92	8 0 1	10.58	- 17.66	7 0 5	59.23	54.98	8 0 7	17.28	14.54
1 6 0	14.40	- 9.00	9 0 1	47.27	- 46.59	8 0 5	22.29	- 8.80	9 0 7	3.28	12.89
1 8 0	57.82	- 69.60	1 0 2	3.60	- 4.29	9 0 5	4.71	- 3.38	1 0 8	4.23	- 2.25
2 0 0	24.65	21.85	2 0 2	46.89	38.49	1 0 6	16.28	- 15.32	2 0 8	23.98	- 21.50
2 2 0	23.15	22.87	3 0 2	7.23	0.32	2 0 6	28.22	25.97	3 0 8	32.07	35.78
2 4 0	9.11	7.42	4 0 2	5.54	0.32	3 0 6	3.32	6.31	4 0 8	11.33	21.31
2 6 0	9.72	- 0.95	5 0 2	41.07	- 35.38	4 0 6	18.47	- 18.46	5 0 8	5.10	- 1.53
2 8 0	20.54	- 26.36	6 0 2	9.53	- 14.41	5 0 6	17.36	- 22.46	6 0 8	9.68	- 9.42
3 0 0	32.01	- 34.88	7 0 2	18.44	- 17.73	6 0 6	4.15	- 4.25	7 0 8	31.57	- 28.62
3 2 0	1.99	0.23	8 0 2	35.22	- 30.41	7 0 6	42.62	- 35.85	8 0 8	—	—
3 4 0	48.65	51.99	9 0 2	54.30	59.47	8 0 6	14.29	18.40	9 0 8	—	—
3 6 0	15.73	13.97	1 0 3	3.60	- 2.53	9 0 6	—	—	—	—	—
3 8 0	29.49	23.77	—	—	—	—	—	—	—	—	—

h k o	F _{exp.}	F _{ber.}	h k o	F _{exp.}	F _{ber.}	h k o	F _{exp.}	F _{ber.}	h k o	F _{exp.}	F _{ber.}
1 0 0	—	—	3 1 0	—	—	8 3 0	—	—	5 5 0	16.49	22.54
2 0 0	31.57	- 43.71	4 1 0	—	—	9 3 0	25.19	- 20.93	6 5 0	—	—
3 0 0	36.28	- 47.32	5 1 0	—	—	1 3 0	11.00	- 2.18	7 5 0	—	—
4 0 0	—	—	6 1 0	—	—	2 3 0	17.38	24.09	8 5 0	41.87	- 32.85
5 0 0	57.93	57.82	7 1 0	24.61	- 18.72	3 3 0	30.87	- 48.93	9 5 0	60.23	55.56
6 0 0	32.08	16.91	8 1 0	—	—	4 3 0	—	—	1 2 5 0	—	—
7 0 0	—	—	9 1 0	101.01	- 95.93	5 3 0	20.57	27.21	3 5 0	—	—
8 0 0	—	—	1 2 0	20.57	- 5.99	6 3 0	—	—	4 5 0	—	—
9 0 0	35.54	- 34.94	2 2 0	48.87	36.66	7 3 0	113.37	- 88.97	5 5 0	—	—
1 0 1	3.89	6.05	3 2 0	—	—	8 3 0	12.91	3.47	6 5 0	32.54	37.42
2 0 1	—	—	4 2 0	22.67	16.91	9 3 0	13.45	9.32	7 5 0	17.81	- 18.03
3 0 1	—	—	5 2 0	—	—	1 4 0	—	—	8 5 0	—	—
4 0 1	—	—	6 2 0	23.95	- 31.02	2 4 0	24.88	27.27	9 5 0	—	—
5 0 1	—	—	7 2 0	92.95	- 105.55	3 4 0	—	—	1 6 0	—	—
6 0 1	—	—	8 2 0	14.54	2.87	4 4 0	33.67	- 33.52	2 6 0	29.08	27.96
7 0 1	—	—	9 2 0	44.17	- 48.00	5 4 0	—	—	3 6 0	—	—
8 0 1	—	—	1 3 0	19.83	- 6.98	6 4 0	—	—	4 6 0	—	—
9 0 1	—	—	2 3 0	16.02	- 15.52	7 4 0	20.57	25.92	5 6 0	30.13	- 31.94
1 0 2	23.02	- 40.69	3 3 0	16.95	35.86	8 4 0	23.95	- 51.77	6 6 0	—	—
2 0 2	—	—	4 3 0	24.30	31.13	9 4 0	—	—	7 6 0	16.95	30.60
3 0 2	—	—	5 3 0	—	—	1 5 0	—	—	8 6 0	22.67	- 19.65
4 0 2	—	—	6 3 0	23.02	- 14.57	2 5 0	—	—	9 6 0	24.88	- 31.07
5 0 2	—	—	7 3 0	32.08	- 18.37	3 5 0	—	—	1 7 0	—	—
6 0 2	—	—	8 3 0	—	—	4 5 0	—	—	2 7 0	30.13	22.16
7 0 2	—	—	9 3 0	—	—	5 5 0	—	—	3 7 0	—	—
8 0 2	—	—	1 4 0	34.33	- 39.22	6 5 0	—	—	4 7 0	16.95	30.60
9 0 2	—	—	2 4 0	14.54	18.44	7 5 0	—	—	5 7 0	22.67	- 19.65
1 0 3	—	—	3 4 0	28.30	29.04	8 5 0	—	—	6 7 0	23.33	44.31
2 0 3	—	—	4 4 0	—	—	9 5 0	—	—	7 7 0	—	—
3 0 3	—	—	5 4 0	—	—	1 6 0	—	—	8 7 0	18.23	- 35.12
4 0 3	—	—	6 4 0	—	—	2 6 0	—	—	9 7 0	—	—
5 0 3	—	—	7 4 0	—	—	3 6 0	—	—	—	—	—
6 0 3	—	—	8 4 0	—	—	4 6 0	—	—	—	—	—
7 0 3	—	—	9 4 0	—	—	5 6 0	—	—	—	—	—
8 0 3	—	—	1 5 0	—	—	6 6 0	—	—	—	—	—
9 0 3	—	—	2 5 0	—	—	7 6 0	—	—	—	—	—
1 0 4	—	—	3 5 0	—	—	8 6 0	—	—	—	—	—
2 0 4	—	—	4 5 0	—	—	9 6 0	—	—	—	—	—
3 0 4	—	—	5 5 0	—	—	—	—	—	—	—	—
4 0 4	—	—	6 5 0	—	—	—	—	—	—	—	—
5 0 4	—	—	7 5 0	—	—	—	—	—	—	—	—
6 0 4	—	—	8 5 0	—	—	—	—	—	—	—	—
7 0 4	—	—	9 5 0	—	—	—	—	—	—	—	—
8 0 4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9 0 4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Plätschke (1949) auf chemischem Wege bewiesenen Existenz kettenförmiger Anionen im (NaAsO₃)_x. Sie stimmt jedoch nicht mit den von Barnick (1936) für den β-Wollastonit — der dem (NaAsO₃)_x strukturell sehr ähnlich ist (Dornberger-Schiff *et al.*, 1955) — vorgeschlagenen ringförmigen Anionen überein. Die Richtigkeit der Barnickschen Struktur ist schon wiederholt angezweifelt worden, da sie u. a. die Spaltbarkeiten des Minerals nicht genügend erklären kann.

Das Natriumpolyarsenat enthält einen bisher noch nicht beschriebenen Kettentyp. Damit sind nunmehr drei prinzipiell verschiedene Arten von Ketten (XO₃)_x^{-nx} bekannt, die aus tetraederförmigen XO₄-Einheiten aufgebaut sind.

- (1) Im (CuGeO₃)_x (Ginetti, 1954) und im K₂CuCl₃ und einigen ähnlich gebauten komplexen Kupfer- und Silberhalogeniden (Brink & MacGillavry, 1949; Brink & van Arkel, 1952) liegen Ketten vor, deren Identitätsperiode in Kettenrichtung nur ein Tetraeder enthält (Fig. 7(a)). Für diesen Kettentyp sei die Bezeichnung *Einerkette* vorgeschlagen.
- (2) Bei der von Warren & Bragg (1928) erstmals beschriebenen Pyroxenkette ist jedes dritte Tetra-

eder in Kettenrichtung mit dem ersten identisch (Fig. 7(b)). Alle bis jetzt beschriebenen anorga-

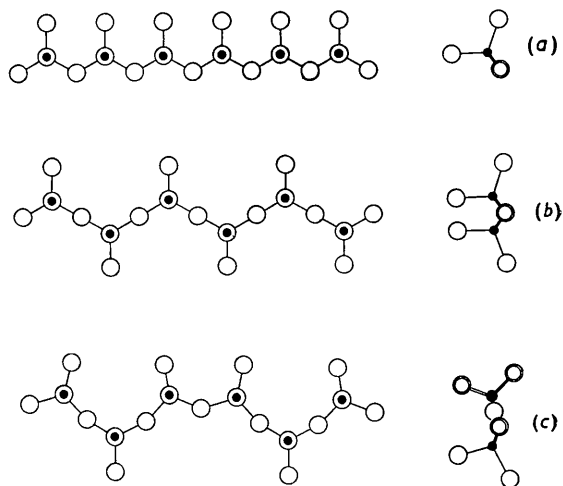


Fig. 7. Schematische Darstellung der drei bis jetzt bekannten Kettentypen der Zusammensetzung (XO₃)_x^{-nx} mit tetraedrischen Bauelementen. (a) Einerkette. (b) Zweierkette. (c) Dreierkette.

nischen Verbindungen der Formel $A_m(XO_3)_n$ mit aus XO_4 -Tetraedern aufgebauten Kettenanionen — ausgenommen die unter (1) genannten Strukturen — enthalten solche *Zweierketten*.

- (3) Im Natriumpolyarsenat, in der Hochtemperaturform des Maddrellschen Salzes, $(NaPO_3)_z$ (I), und im β -Wollastonit, $CaSiO_3$, enthält die Identitätsperiode der Kette drei Tetraeder (Fig. 7(c)). Erst das vierte Tetraeder ist mit dem ersten identisch. Diese Art wäre danach als *Dreierkette* zu bezeichnen.

Über eine Reihe von anderen Verbindungen, die mit grosser Wahrscheinlichkeit auch Dreierketten enthalten, soll an anderer Stelle berichtet werden (Liebau, 1956).

Herrn Professor Dr E. Thilo und Frau Professor Dr K. Dornberger-Schiff gilt mein Dank für ihr ständiges Interesse und zahlreiche Anregungen bei der Durchführung der Arbeit. Frau Johanna Ziems und Fräulein Renate Schmidt danke ich für die gewissenhafte Durchführung des grössten Teiles der Rechnungen.

Literatur

BARNICK, M. (1936). *Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung*, Nr. 172. [Strukturbericht, 4, 207.]

BRINK, C. & ARKEL, A. E. VAN (1952). *Acta Cryst.* 5, 506.
 BRINK, C. & MACGILLAVRY, C. H. (1949). *Acta Cryst.* 2, 158.
 BUERGER, M. J. (1951). *Acta Cryst.* 4, 531.
 DORNBERGER-SCHIFF, K. (1956). *Acta Cryst.* 9, 593.
 DORNBERGER-SCHIFF, K., LIEBAU, F. & THILO, E. (1954). *Naturwissenschaften*, 41, 551.
 DORNBERGER-SCHIFF, K., LIEBAU, F. & THILO, E. (1955). *Acta Cryst.* 8, 752.
 GINETI, Y. (1954). *Bull. Soc. Chim. Belg.* 63, 209.
 HAMPSON, G. C. & STOSICK, A. J. (1938). *J. Amer. Chem. Soc.* 60, 1814.
 HILMER, W. & DORNBERGER-SCHIFF, K. (1956). *Acta Cryst.* 9, 87.
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* 3, 210.
 KAAAN, G. & COLE, W. F. (1949). *Acta Cryst.* 2, 38.
 LIEBAU, F. (1956). *Z. phys. Chem.* Im Druck.
 LU, C.-S. & DONOHUE, J. (1944). *J. Amer. Chem. Soc.* 66, 818.
 SEEMANN, H. (1956). *Acta Cryst.* 9, 251.
 THILO, E. (1955). *Angew. Chem.* 67, 141.
 THILO, E., FUNK, H. & WICHMANN, E. M. (1951). *Abh. Akad. Wiss.* Nr. 4, 1950.
 THILO, E. & KOLDITZ, L. (1955). *Z. anorg. Chem.* 278, 122.
 THILO, E. & PLÄTSCHKE, I. (1949). *Z. anorg. Chem.* 260, 297.
 THILO, E., WODTCKE, F. & FUNK, H. (1955). *Z. anorg. Chem.* 278, 225.
 WARREN, B. & BRAGG, W. L. (1928). *Z. Kristallogr.* 69, 168.

Short Communications

Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 500 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible; and proofs will not generally be submitted to authors. Publication will be quicker if the contributions are without illustrations.

Acta Cryst. (1956). 9, 817

The crystal structures of thorium antimonides. By RICCARDO FERRO, *Chemical Institute, Laboratory of Physical Chemistry of Genoa University, Genoa, Italy.*

(Received 23 July 1956)

The compounds considered here have been prepared by direct synthesis from the elements.

The thorium was obtained, in part, by electrolysis of fused $KThF_5$ and partly (in larger quantities) by reduction of ThO_2 with Ca. Its purity was, in any case, around 99.7%. The impurities were represented by oxygen in the form of ThO_2 . The antimony employed was of a purity not less than 99.9%.

Proper mixtures of the powders of the two metals (in quantities of about 1–2 g.) were pressed (10^4 kg.cm.⁻²) for the preparation of the various alloys, and the samples so obtained were closed in vacuum in silica ampullae

and then heated at temperatures around 1000° C. (the total duration of the heating and subsequent cooling was 2–6 days). The samples thus obtained are compact, mechanically fairly resistant and only a little pyrophoric; they are etched by acids.

The roentgenographic examination of all the samples has proved the existence of the compounds $ThSb$, Th_3Sb_4 and $ThSb_2$, which represent the only phases present in the system under the above conditions of preparation.

The examination by X-rays was performed by the powder method, using $Cu K\alpha$ radiation ($\lambda(Cu K\alpha_1) = 1.537395$ kX.).