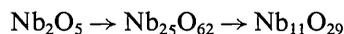


solid within another at the unit-cell level, and to describe it more specifically we introduced the term *intergrowth* some little time ago (Andersson & Wadsley, 1962). Subsequently this was used more generally to define a class of non-stoichiometric compound (Wadsley, 1964), and we note that the older title *anomalous* (or *hybrid*) *solid solution* (Anderson, 1946) has recently been revived (Donnay, 1965).

The number of ordered intergrowth phases in systems such as Nb₂O₅-TiO₂, Nb₂O₅-NbO₂ and Nb₂O₅-WO₃ may well depend upon the time given for materials to react. Interactions between these classes of solid have recently been considered in detail (Andersson & Wadsley, 1966). There is good evidence that the sequence



proceeds by the simultaneous diffusion of whole planes of ions throughout each structure in a preferred direction, thereby changing the size of the block. Should this process be interrupted before equilibrium is established, a partly ordered hybrid of the two adjacent structures will result. The invariance of the lattice parameters in the solid solution simply reflects the dominance of one particular size of block in the structure, which alone has sufficient long-range order coherently to scatter X-rays.

We are grateful to Dr R. Gruehn and Dr R. S. Roth for sending us their specimens.

Acta Cryst. (1966). **21**, 808

Die Struktur des As₂O₅ · $\frac{5}{3}$ H₂O*

VON K.-H. JOST, H. WORZALA UND E. THILO

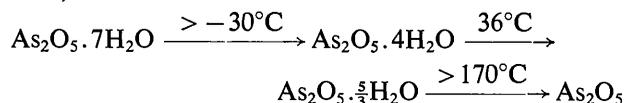
*Institut für anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften,
1199 Berlin, Rudower Chaussee, Deutschland*

(Eingegangen am 14. Januar 1966)

Single crystals of the dehydration product of arsenic acid 3As₂O₅ · 5H₂O are triclinic, with $a = 7.25$, $b = 5.70$, $c = 4.67$ Å, $\alpha = 99.8$, $\beta = 98.0$, $\gamma = 99.7^\circ$, space group $P\bar{1}$. The structure consists of spiro chains, formed by linked AsO₄ tetrahedra and AsO₆ octahedra. The positions of hydrogen atoms have been determined by means of three-dimensional difference electron densities.

Allgemeines

Bei der Entwässerung einer Arsensäurelösung wurden bisher folgende Zwischenprodukte eindeutig nachgewiesen und in reiner Form isoliert (Simon & Thaler, 1927):



Sowohl die Strukturen der Arsen-V-oxidhydrate, als auch die des As₂O₅ sind bisher nicht bekannt. Die vor-

References

- ANDERSON, J. S. (1946). *Annu. Rep. Progr. Chem.* **43**, 118.
 ANDERSSON, S. (1965). *Bull. Soc. Chim. France*, p. 1088.
 ANDERSSON, S. & WADSLEY, A. D. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 194.
 ANDERSSON, S. & WADSLEY, A. D. (1966). *Nature, Lond.* **211**, 581.
 BRAUN, P. B. (1957). *Philips' Research Reports*, **12**, 491.
 DALY, J. J., STEPHENS, F. S. & WHEATLEY, P. J. (1963). Monsanto Research, SA, Final Report No. 52.
 DONNAY, G. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 283.
 GATEHOUSE, B. M. & WADSLEY, A. D. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1545.
 GRUEHN, R. (1966). *Mh. Chem.* **96**, 1789.
 GRUEHN, R., BERGNER, D. & SCHÄFER, H. (1966). *Angew. Chem.* In the press.
 JEFFREY, G. A. & WU, V. Y. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 559.
 JONKER, G. H. (1958). *Proc. Intern. Congr. Pure Appl. Chem.* **16 Congr. Sect. chim. min.** p. 117.
 KOHN, J. A. & ECKHARDT, D. W. (1964). *Z. Kristallogr.* **119**, 454.
 ROTH, R. S. & WADSLEY, A. D. (1965a). *Acta Cryst.* **19**, 26.
 ROTH, R. S. & WADSLEY, A. D. (1965b). *Acta Cryst.* **19**, 32.
 ROTH, R. S. & WADSLEY, A. D. (1965c). *Acta Cryst.* **19**, 38.
 ROTH, R. S. & WADSLEY, A. D. (1965d). *Acta Cryst.* **19**, 42.
 ROTH, R. S. & WARING, J. L. (1966). *J. Res. Nat. Bur. Stands.* In the press.
 WADSLEY, A. D. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 664.
 WADSLEY, A. D. (1964). In *Non-stoichiometric Compounds*, edited by L. Mandelcorn, p. 98. New York: Academic Press.
 WARING, J. L. & ROTH, R. S. (1965). *J. Res. Nat. Bur. Stands.* **69A**, 119.

liegende Arbeit behandelt die Strukturuntersuchung des As₂O₅ · $\frac{5}{3}$ H₂O und soll ein erster Beitrag zur Klärung der Strukturen des Arsen-V-oxids und seiner Hydrate sein.

Darstellung

Genügend grosse Kristalle des As₂O₅ · $\frac{5}{3}$ H₂O erhält man durch Eindampfen einer Arsensäurelösung bei etwa 100°C.

Beim isobaren Abbau des As₂O₅ · $\frac{5}{3}$ H₂O (760 mmHg an Luft) wurde in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten anderer Autoren (Simon & Thaler, 1927, 1941; Kolarow, 1941; Balarew, 1911) ein Diagramm erhalten, das nur eine klar erkennbare Stufe zeigt, die das Existenzgebiet der Verbindung As₂O₅ · $\frac{5}{3}$ H₂O charakte-

* Teil der Dissertation von H. Worzala, Humboldt-Universität, Berlin, 1966.

riert. Die Auswertung des kernmagnetischen Resonanzspektrums (Grimmer, 1965) ergab, dass das Wasser im $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \frac{5}{3}\text{H}_2\text{O}$ nicht als Kristallwasser oder H_3O^+ -Hydroxoniumion vorliegen kann, sondern in Form von (OH)-Gruppierungen, wie sie für Säuren typisch sind.

Morphologie, Elementarzelle

Die Kristalle des $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \frac{5}{3}\text{H}_2\text{O}$ sind farblos und haben die Form von Säulen mit z als Säulenachse. Parallel der z -Achse besitzen sie eine bevorzugte Spaltbarkeit. Da das $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \frac{5}{3}\text{H}_2\text{O}$ sehr hygroskopisch ist, mussten die Kristalle für die Aufnahmen in einer Trockenkammer präpariert und in Markröhrchen eingeschmolzen werden.

Die Kristalle des $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \frac{5}{3}\text{H}_2\text{O}$ sind triklin mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{array}{ll} a = 7,27 \text{ \AA} & \alpha = 99,8^\circ \\ b = 5,70 & \beta = 98,0 \\ c = 4,67 & \gamma = 99,7 \end{array}$$

Die Gitterkonstanten sind mit einem Fehler von $\pm 0,2\%$ behaftet. In der Elementarzelle befinden sich $1\frac{1}{2}$ Formeleinheiten $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \frac{5}{3}\text{H}_2\text{O} = \text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Dichte}_{\text{exp.}} = 3,39 \text{ g.cm}^{-3}$, $\text{Dichte}_{\text{theor.}} = 3,45 \text{ g.cm}^{-3}$). Eine Entscheidung zwischen den Raumgruppen $P1$ und $P\bar{1}$ war mit den üblichen Methoden nicht möglich: Die Anwendung physikalischer Verfahren hätte Schwierig-

keiten bereitet, weil die Kristalle hygroskopisch sind, statistische Methoden schieben aus wegen des Vorliegens der schweren Arsenatome in zentrosymmetrischer Anordnung (siehe unten). Das Ergebnis der Strukturanalyse ist jedoch in Übereinstimmung mit der Raumgruppe $P\bar{1}$.

Aus integrierten Weissenbergaufnahmen zweier Kristalle mit Cu-Strahlung wurden die Intensitäten der Reflexe der Schichten ($hk0$) bis ($hk4$) und ($h0l$) bis ($h3l$) bestimmt. Die Intensitäten der schwachen Reflexe wurden nichtintegrierten Weissenbergaufnahmen entnommen.

Auf Absorption wurden die Intensitäten aus den Aufnahmen um die z -Achse unter Annahme einer Zylinderform für den Kristall korrigiert ($\mu \cdot R = 0,70$). Die Intensitäten aus den Aufnahmen um die y -Achse wurden nach folgendem Näherungsverfahren korrigiert: Der Querschnitt des Kristalls wurde in 6 etwa quadratische Flächen eingeteilt und die Wege des einfallenden Strahls zu den Mittelpunkten dieser Flächen für eine Reihe von Stellungen des Kristalls berechnet (konstant auf Linien senkrecht zur Laufrichtung der Weissenbergaufnahmen). Das gleiche wurde für den reflektierten Strahl für eine Reihe von θ -Werten getan (konstant auf Linien unter 45° zur Laufrichtung). An den Schnittpunkten der beiden Geradenscharen war somit die Absorptionskorrektur einfach zu berechnen. Durch Interpolation wurden Kurvenscharen konstanter Korrek-

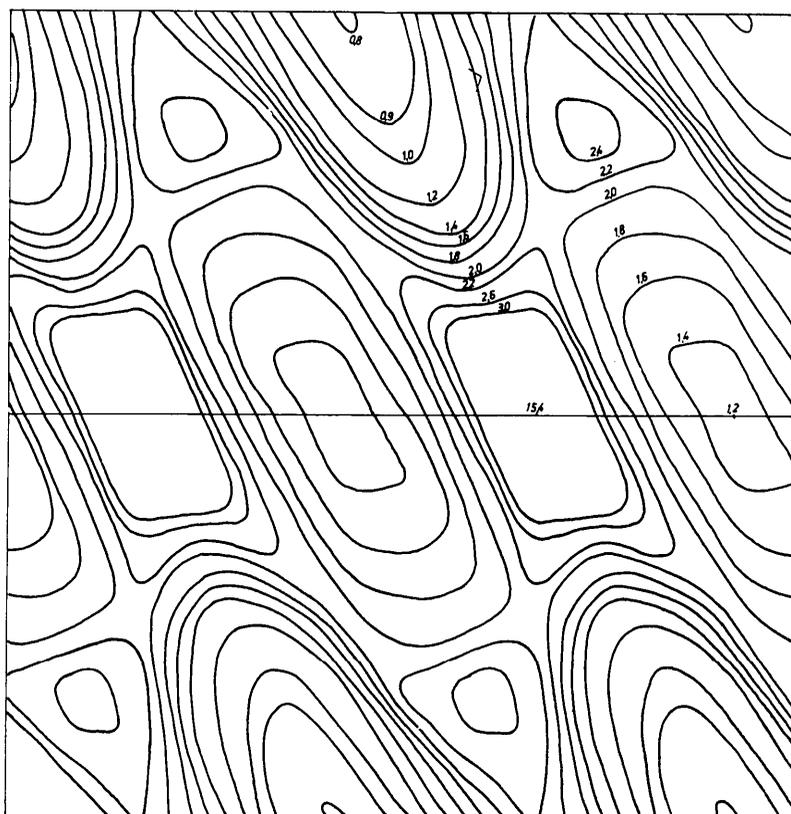


Fig. 1. Beispiel für ein Netz zur Absorptionskorrektur - Aufnahme: ($h0l$). Zahlenwerte: $6/A$.

turfaktoren erhalten und in ein Netz von der Grösse der Weissenbergaufnahmen eingetragen (Fig.1) auf dem die Werte $1/A$ für die Reflexe der aufgelegten Weissenbergaufnahme abgelesen wurden (vgl. auch Buerger, 1938). Die Intensitäten der starken Reflexe bis $\sin \theta/\lambda = 0,150 \text{ \AA}^{-1}$ wurden aus Guinieraufnahmen bestimmt, um Extinktionsfehler zu vermeiden.

Durch die Aufnahmen wurden 97% der Reflexe des Cu-Bereiches erfasst.

Strukturbestimmung

Aus zwei Projektionen von Minimumfunktionen M_4 wurden erste Arsenkoordinaten erhalten. Die Anordnung der 3 Arsenatome allein genügte der Raumgruppe $P\bar{1}$. Erste, wegen der Lage der As-Atome zwangsläufig zentrosymmetrische Elektronendichte-Projektionen zeigten ausser den As-Maxima eine Reihe zusätzlicher Maxima (Sauerstoffatome), die zunächst in Übereinstimmung mit den bisher bekannten Strukturen von Arsenaten und Polyarsenaten so gedeutet wurden, dass alle Arsenatome tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert waren. Da die As-As-Abstände zunächst noch ungenau waren, gab es in diesem Fall zwei Möglichkeiten für die Struktur, die der chemischen Zusammensetzung genügten: Kurze Ketten $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$ oder unendliche Spiroketten $[\text{H}(\text{As}_3\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_x$. Verbesserte As-As-Abstände entschieden zu Gunsten des zweiten Falls. Da jedoch auch dieser Ansatz sich nicht verfeinern liess, wurden die Elektronendichte-Projektionen nun so gedeutet, dass eines der Arsenatome oktaedrisch, die anderen beiden tetraedrisch von Sauerstoff umgeben sind. Damit konnte die Raumgruppe nun $P\bar{1}$ sein, was bei rein tetraedrischer Koordination der Arsenatome nicht möglich wäre. Unter dieser Voraussetzung wurde der neue Ansatz zunächst in Projektionen der Differenzelektronendichte, dann in 4 Zyklen dreidimensionaler Differenz-Elektronendichten verfeinert.

Die letzte Differenz-Synthese wurde einmal mit den vollständigen ($F_o - F_c$)-Daten und einmal nach Zuspitzung mit $B = -2,2 \text{ \AA}^2$ nur mit den Reflexen bis $\sin \theta/\lambda = 0,432$ berechnet. Aus beiden ergaben sich klar die Wasserstofflagen. In Tabelle 1 sind diejenigen Wasserstoffkoordinaten angegeben, die aus der Rechnung mit begrenztem $\sin \theta/\lambda$ -Bereich stammen. Der Temperaturfaktor der H-Atome wurde willkürlich etwas grösser angesetzt, als der grösste Temperaturfaktor der ande-

ren Atome, da dies der Erfahrung aus Strukturbestimmungen mit Neutronenbeugung entspricht.

Die in Tabelle 2 aufgeführten, an F_o angeglichenen Werte von $1,14 \cdot F_c$ wurden berechnet mit f_{As} , f_{O} und f_{H} nach *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

Unter Berücksichtigung der nichtbeobachteten Reflexe (Hamilton, 1955) ist der aus 825 Reflexen berechnete R -Faktor gleich 0,093. Die Standardabweichungen der Arsen- und Sauerstoffkoordinaten wurden nach Cruickshank (1949) berechnet (Tabelle 1). Die Standardabweichungen der H-Atomlagen können nicht auf diese Weise berechnet werden, weil deren Koordinaten direkt der Differenzelektronendichte entnommen wurden. Um sie zu erhalten, müsste man vielmehr den Einfluss fehlerhafter Fourierkoeffizienten auf die Lagen der Maxima in $\rho_0 - \rho_{\text{As,O}}$ berechnen, was jedoch nicht getan wurde. Die Standardabweichung der Differenzelektronendichte $\sigma(\rho_0 - \rho_{\text{As,O}})$ beträgt $0,26 \text{ e. \AA}^{-3}$. Die Elektronendichte in den Maxima der H-Atome beträgt für H(1), H(2) und H(3) resp. 0,60, 0,90 und $0,55 \text{ e. \AA}^{-3}$.

Beschreibung der Gesamtstruktur

Die Strukturanalyse ergab (Elektronendichte, Fig.2), dass das $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \frac{5}{3}\text{H}_2\text{O}$ eine hochmolekulare Verbindung $[\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}]_x$ ist, die sich aus Arsen-Sauerstoff-Tetraedern und Arsen-Sauerstoff-Oktaedern aufbaut. Die Arsen-Sauerstoff-Tetraeder und -Oktaeder sind über Brückensauerstoffatome zu Bändern verknüpft, die parallel z verlaufen (Fig.3). Die Elementarzelle enthält zwei AsO_4 -Tetraeder und ein AsO_6 -Oktaeder. Die beiden AsO_4 -Tetraeder sind mit je zwei AsO_6 -Oktaedern, das AsO_6 -Oktaeder mit vier AsO_4 -Tetraedern verknüpft. Die einzelnen Bänder sind durch Wasserstoffbrücken miteinander verbunden, so dass sich im weiteren Sinne ein räumliches Netzwerk ergibt (Fig.4). Die Bänder im $[\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}]_x$ unterscheiden sich grundsätzlich von den Anionenbändern der Silikate. Letztere kann man sich durch Kondensation von Einfachketten (Liebau, 1962) aufgebaut denken, während die des $[\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}]_x$ aus Viererringen des Arsens bestehen, die über das oktaedrische Arsen spiranartig zu unendlichen Ketten verknüpft sind. Nach Machatschki (1953) kann man die Struktur durch folgende Formel darstellen:

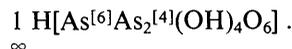


Tabelle 1. Atomkoordinaten und deren Standardabweichungen

	x/a	y/b	z/c	B	$\sigma(x)$	$\sigma(y)$	$\sigma(z)$
As(1)	0,2318	0,2464	0,9013	1,44 \AA^2	0,0021 \AA	0,0021 \AA	0,0023 \AA
As(2)	0,5000	0,5000	0,5000	1,51	0,0021	0,0021	0,0024
O(1)	0,0291	0,2989	0,0119	1,22	0,0135	0,0136	0,0136
O(2)	0,1933	0,9596	0,6970	1,22	0,0135	0,0136	0,0136
O(3)	0,2853	0,4412	0,6759	1,22	0,0135	0,0136	0,0136
O(4)	0,3963	0,2450	0,1936	1,22	0,0135	0,0136	0,0136
O(5)	0,3952	0,7026	0,3185	1,22	0,0135	0,0136	0,0136
H(1)	0,361	0,850	0,400	1,80	—	—	—
H(2)	0	0,500	0	1,80	—	—	—
H(3)	0,100	0,848	0,773	1,80	—	—	—

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturformfaktoren

h k		F_o	F_c	h k		$ F_o $	F_c	h k		$ F_o $	F_c	h k		$ F_o $	F_c	h k		$ F_o $	F_c	h k		$ F_o $	F_c				
1	0	0	0	2	3	289	-308	1	0	1	225	229	1	474	477	8	121	-89	0	706	-732	6	0	272	272		
1	1	0	0	3	3	189	-206	1	0	0	1035	1003	1	2	206	186	1	127	-105	0	409	484	272	272	2	73	-72
1	2	0	0	0	3	131	-125	1	0	0	488	488	1	2	182	144	1	173	-158	0	218	224	287	-307	3	103	-128
1	3	0	0	0	3	694	739	2	0	0	3	548	564	2	3	374	374	2	548	564	0	1	25	18	3	245	313
1	4	0	0	2	4	23	3	3	4	406	-366	149	138	4	569	-595	286	-243	2	139	149	3	488	-486	4	401	418
1	5	0	0	2	4	112	-93	4	4	105	79	86	97	5	177	-182	186	150	3	488	-486	5	521	-518			
1	6	0	0	4	4	378	-393	5	5	572	586	2	215	255	6	105	-72	1128	-1036	4	3	212	192	7	71	-47	
1	7	0	0	5	5	415	450	5	5	258	-275	366	407	7	312	335	445	418	5	5	98	56	8	58	64		
1	8	0	0	5	5	112	-135	6	6	53	-32	135	-119	8	8	99	-111	288	262	1	1	209	167	9	220	-210	
1	9	0	0	6	6	24	8	1	1	605	652	163	154	1	2	141	118	554	-577	2	2	826	-790	10	301	-270	
1	10	0	0	6	6	228	-219	2	2	948	-1010	82	57	3	3	109	-74	52	-54	3	3	150	105	11	56	-47	
1	11	0	0	7	7	116	-99	3	3	-	10	176	175	4	4	470	486	86	104	4	4	261	261	12	159	123	
1	12	0	0	7	7	112	114	4	4	104	71	368	-392	5	5	315	-328	146	157	5	5	147	116	13	394	392	
1	13	0	0	8	8	518	518	5	5	274	256	100	87	6	6	87	-74	74	64	6	6	437	444	14	382	340	
1	14	0	0	8	8	289	-296	6	6	362	-339	590	-625	7	7	59	-50	270	275	7	7	-	28	15	383	-360	
1	15	0	0	9	9	112	-100	1	1	842	-872	393	424	8	8	206	204	108	96	1	2	812	-884	16	34	41	
1	16	0	0	9	9	352	-380	2	2	124	-95	323	340	1	2	502	569	565	-573	2	2	186	181	17	262	276	
1	17	0	0	10	10	466	730	3	3	32	10	163	174	2	3	182	188	3	3	280	297	18	219	209			
1	18	0	0	10	10	13	-8	4	4	469	447	556	-598	3	3	166	169	94	90	4	4	144	126	19	383	-345	
1	19	0	0	11	11	204	-210	5	5	397	-415	120	96	4	4	145	138	199	208	5	5	308	-328	20	78	-75	
1	20	0	0	11	11	289	-296	6	6	179	-156	178	161	5	5	411	422	264	-311	6	6	-	2	21	20	382	340
1	21	0	0	12	12	282	-277	7	7	48	-43	180	161	6	6	179	-173	356	396	1	3	239	257	22	294	254	
1	22	0	0	13	13	68	74	8	8	195	225	212	-272	7	7	36	-17	31	-	2	2	192	180	23	218	-182	
1	23	0	0	14	14	49	-66	1	2	109	73	-	3	8	8	8	8	485	-515	3	3	208	211	24	56	-87	
1	24	0	0	15	15	112	-109	2	2	-	6	446	-462	1	2	90	82	273	313	4	4	304	-308	25	68	62	
1	25	0	0	16	16	-	15	3	3	593	599	447	453	2	2	343	325	212	215	5	5	84	108	26	214	203	
1	26	0	0	17	17	312	-328	4	4	394	-419	126	96	3	3	386	-373	223	196	6	6	27	44	27	345	-327	
1	27	0	0	18	18	216	-172	5	5	158	-164	222	185	4	4	250	-241	296	-353	7	7	115	96	28	35	-39	
1	28	0	0	19	19	180	-177	6	6	-	1	386	-372	5	5	80	72	55	49	8	8	126	103	29	50	51	
1	29	0	0	20	20	288	-288	7	7	243	256	77	56	6	6	340	344	559	-657	9	9	357	-364	30	179	188	
1	30	0	0	21	21	485	485	8	8	154	133	214	217	7	7	207	-201	242	272	10	10	110	123	31	299	275	
1	31	0	0	22	22	204	-174	9	9	538	555	-	13	8	8	8	8	199	178	11	11	5	7	3	381	356	
1	32	0	0	23	23	118	-118	10	10	232	-228	-	13	9	9	9	9	251	-284	12	12	68	51	32	562	-527	
1	33	0	0	24	24	235	-242	11	11	402	-376	402	-376	10	10	39	297	345	375	13	13	332	-332	33	147	134	
1	34	0	0	25	25	271	-272	12	12	93	-80	234	185	11	11	302	-275	484	-545	14	14	30	20	34	47	40	
1	35	0	0	26	26	278	323	13	13	278	323	-	18	5	5	95	-87	208	223	1	1	420	484	7	250	290	
1	36	0	0	27	27	96	-103	14	14	-	26	99	80	6	6	44	-25	46	30	2	2	511	-604	8	151	-168	
1	37	0	0	28	28	305	271	1	4	316	310	296	-246	1	7	197	-167	57	59	3	3	52	15	1	730	-939	
1	38	0	0	29	29	248	-220	2	2	204	-164	204	294	2	2	2	2	209	-210	4	4	95	81	2	389	406	
1	39	0	0	30	30	141	-117	3	3	152	-138	155	133	3	3	-	2	2	2	5	5	345	336	3	182	180	
1	40	0	0	31	31	-	28	4	4	95	-92	108	108	4	4	320	296	71	79	6	6	213	-198	4	168	76	
1	41	0	0	32	32	352	322	5	5	284	309	308	-260	5	5	106	86	72	79	7	7	63	-39	5	446	-473	
1	42	0	0	33	33	147	-120	1	5	320	-315	104	74	6	6	1011	-935	143	144	8	8	43	-41	6	-	-31	
1	43	0	0	34	34	171	-155	2	6	159	-137	86	51	7	7	892	833	246	223	9	9	258	298	7	52	74	
1	44	0	0	35	35	112	-96	3	7	280	276	203	222	8	8	246	223	246	223	10	10	170	138	8	172	199	
1	45	0	0	36	36	72	58	4	8	280	276	373	-344	9	9	406	-405	369	316	11	11	615	-665	9	619	619	
1	46	0	0	37	37	53	-60	1	6	51	-29	339	-320	10	10	-	15	-	15	12	12	217	-214	3	316	317	
1	47	0	0	38	38	315	284	1	1	148	152	5	5	11	11	153	156	3	3	13	13	90	86	4	250	232	
1	48	0	0	39	39	89	-72	2	2	164	-177	76	-54	12	12	171	192	4	4	14	14	244	264	5	66	33	
1	49	0	0	40	40	135	-124	3	3	560	-605	146	-137	13	13	39	-50	5	5	15	15	225	-218	6	341	-340	

h k		F_o	F_c	h k		$ F_o $	F_c	h k		$ F_o $	F_c	h k		$ F_o $	F_c	h k		$ F_o $	F_c	h k		$ F_o $	F_c			
2	0	0	0	2	4	240	-221	5	2	304	-344	2	2	633	676	1	165	-176	0	474	-420	0	2	42	57	
2	1	0	0	3	4	61	60	1	2	283	-279	462	440	1	1	336	-309	397	-426	1	1	388	400	1	57	47
2	2	0	0	4	4	348	347	2	3	388	434	444	440	2	2	301	-272	335	346	2	2	188	187	0	122	113
2	3	0	0	5	5	206	-212	3	4	16	16	54	48	3	3	261	-241	117	125	3	3	69	57	2	205	210
2	4	0	0	6	6	25	-23	4	5	22	-35	72	-96	4	4	412	398	99	99	4	4	338	-332	3	205	201
2	5	0	0	7	7	469	498	5	6	402	406	269	-311	5	5	267	-281	178	178	5	5	197	-108	4	261	-262
2	6	0	0	8	8	438	-450	6	7	43	-64	131	161	6	6	32	32	81	-69	6	6	376	426	1	310	-332
2	7	0	0	9	9	222	-219	7	8	69	-77	243	-245	7	7	227	-204	372	-364	7	7	118	143	2	-	-14
2	8	0	0	10	10	266	-265	8	9	0	0	254	-261	8	8	392	375	242	222	8	8	336	-318	3	178	198
2	9	0	0	11	11	96	84	9	10	77	-82	106	147	9	9	31	41	67	47	9	9	62	8			

(AsO_x)-Polyeder

Die (As–O)-Abstände (Fig. 5) in den AsO_4 -Tetraedern sind fast gleich mit einem Mittelwert von 1,69 Å. Von den (As–O)-Abständen im AsO_6 -Oktaeder sind die zu

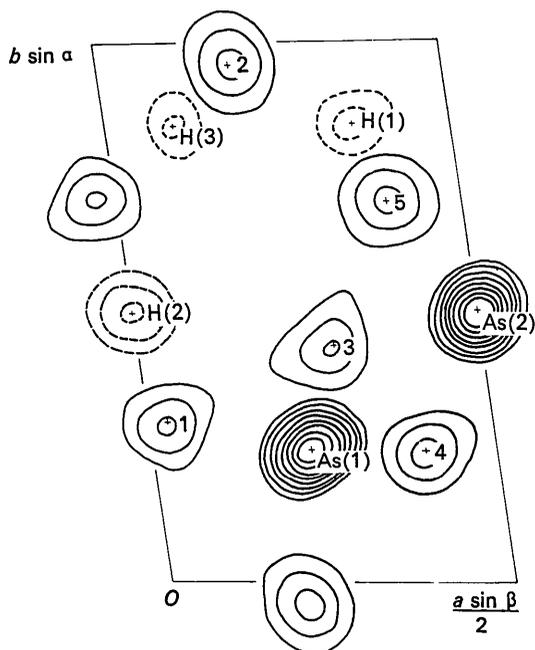


Fig. 2. Elektronendichteverteilung des $[\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}]_x$. Die Arsenmaxima wurden einer Elektronendichte-Projektion entnommen, die Sauerstoffatome einer Differenzelektronendichte-Projektion $\rho_o - \rho_{\text{As}}$ und die Wasserstoffatome dem jeweiligen Schnitt der dreidimensionalen Differenzelektronendichte ($\rho_o - \rho_{\text{As}, o}$) mit begrenztem $\sin \theta/\lambda$ -Bereich. Für jede Atomart äquidistante Linien. Die Numerierung der Atome wie in Tabelle 1.

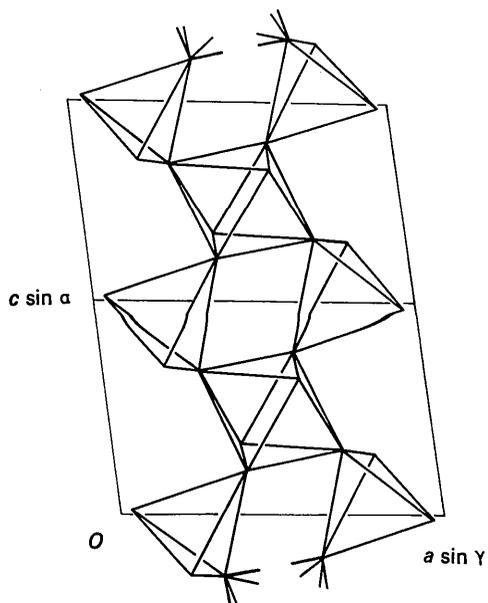


Fig. 3. Schema der Bänder im $[\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}]_x$ in der xz -Projektion.

den Brückensauerstoffatomen etwa gleich mit einem Mittelwert von 1,85 Å, der Abstand zur freien Spitze des Oktaeders beträgt dagegen nur 1,76 Å.

Der Winkel zwischen der Oktaederdiagonale O(5)–O(5') und der Ebene O(3), O(4), O(3'), O(4') beträgt $88,2^\circ$. Der Mittelwert der beiden kristallographisch ungleichwertigen (Tabelle 3) (As–O–As)-Winkel liegt bei $128,0^\circ$. Dieser Wert ist zwar in guter Übereinstimmung mit den von Liebau (1956) und Hilmer & Dornberger-Schiff (1956) in Polyarsenaten gefundenen Werten von 129° , jedoch ist es fraglich, ob diese Übereinstimmung Bedeutung besitzt: Während bei den Polyarsenaten das Brückensauerstoffatom gleichartig an die beiden AsO_4 -Tetraeder gebunden ist, wird das Brückensauerstoffatom im $[\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}]_x$ verschieden stark an das tetraedrisch und an das oktaedrisch koordinierte Arsen gebunden. Letzteres kann man aus den Atomabständen und auch aus dem Bindungsgleichgewicht (Pau-

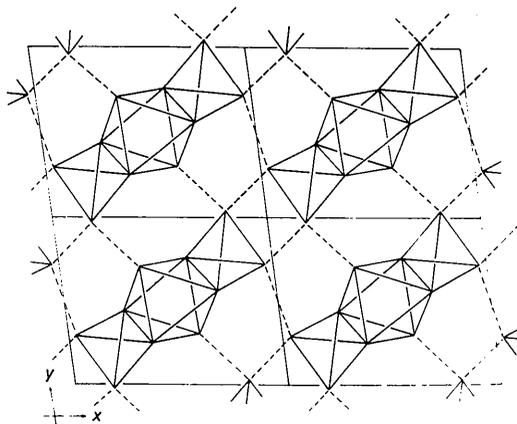


Fig. 4. Strukturschema des $[\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}]_x$ in der xy -Projektion. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt eingezeichnet.

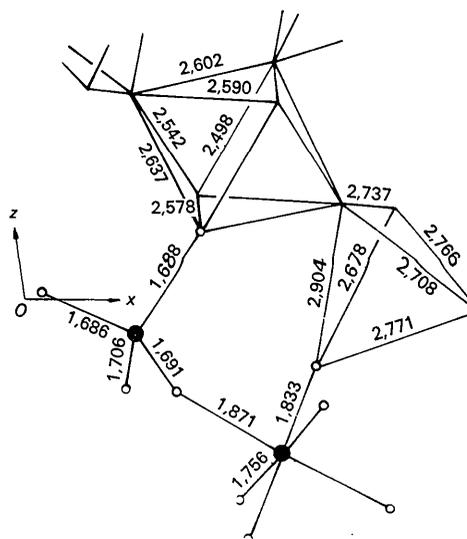


Fig. 5. Längen der (As–O)-Bindungen und der Tetraeder- und Oktaederkanten (In der Projektion längs y).

ling, 1961; Zachariasen, z.B. 1963) schliessen. Vielleicht besitzt auch der oktaedrische Arsen-Sauerstoff-Komplex kationischen, der tetraedrische anionischen Charakter. Die Valenzwinkel sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3. Valenzwinkel

O(1')-As(1)-O(2')	109,3°
O(3)-As(1)-O(1')	106,6
O(1')-As(1)-O(4')	110,4
O(2')-As(1)-O(3)	107,4
O(2')-As(1)-O(4')	104,2
O(3)-As(1)-O(4')	118,5
O(3)-As(2)-O(4)	90,8
O(3)-As(2)-O(4')	89,3
O(3)-As(2)-O(5)	88,9
O(3)-As(2)-O(5')	91,1
O(4)-As(2)-O(5)	91,8
O(4)-As(2)-O(5')	88,2
As(1)-O(3)-As(2)	129,7
As(1')-O(4)-As(2)	126,3

Wasserstoffbrückenbindungen

Im $[\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}]_x$ liegen in der asymmetrischen Einheit drei kristallographisch verschiedene Wasserstoffbrückenbindungen vor, die sich auch in den O...O-Bindungslängen deutlich voneinander unterscheiden (Fig. 6). Die Wasserstoffbrücken O(1)...O(2'), O(2)...O(5) und O(1)...O(1') haben Bindungslängen von bzw. 2,67 Å, 2,83 Å und 2,42 Å. Die O(5)...O(2) Bindung ist eine asymmetrische gewinkelte Wasserstoffbrücke. Sie ist vermutlich sehr schwach und ähnelt einer ko-

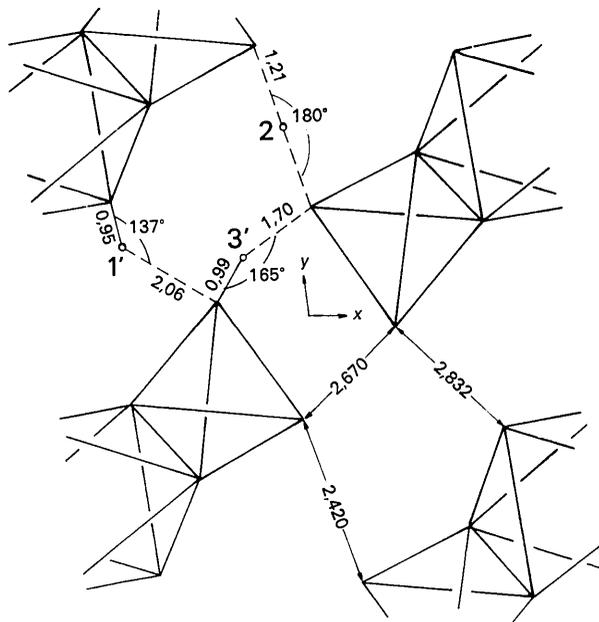


Fig. 6. Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen (in der Projektion längs z).

valenten OH-Bindung, wie sie in Hydroxiden vorliegt. Dafür spricht der kurze Abstand O(5)-H(1), ausserdem der lange O(5)...O(2)-Abstand, der typisch ist für schwache Wasserstoffbrücken und der bemerkenswert kleine Winkel O(5)-H(1)...O(2) von 137°. Die Wasserstoffbrücke O(1)...O(2') ist ebenfalls asymmetrisch und – ihrer Länge nach zu urteilen – mittelstark.

Die sehr kurze O(1)...O(1')-Wasserstoffbrücke führt über ein Symmetriezentrum, falls die Raumgruppe $P\bar{1}$ ist. Da gegen letzteres kein Einwand besteht, ist anzunehmen, dass eine symmetrische Wasserstoffbrückenbindung vorliegt. Die Differenzelektronendichte zeigt ein fast rundes Maximum im Symmetriezentrum $[0, \frac{1}{2}, 0]$ und bestätigt diese Annahme. Es ist uns aber nicht möglich zu entscheiden, ob eine echt symmetrische oder eine statistisch-symmetrische Wasserstoffbrückenbindung vorliegt.

Nach Hadzi (1961) sollten die sehr kurzen Brückenbindungen mit (O...O)-Abständen von 2,40–2,45 Å echt symmetrisch sein, mit dem H-Atom in einer einzigen Potentialmulde, während die längeren Brückenbindungen asymmetrisch oder statistisch symmetrisch sein sollten, in denen das H-Atom statistisch eine von zwei Potentialmulden besetzt. Allerdings scheint es bezüglich der Zuordnung der Brückenbindungen zu einer der drei Typen auf Grund der Länge der (O...O)-Abstände auch Ausnahmen zu geben. Eine zusammenfassende Arbeit über symmetrische Wasserstoffbrückenbindungen ist von Rundle (1964) veröffentlicht worden.

Frau I. Rau danken wir herzlich für die Hilfe bei der Durchführung der Rechnungen.

Strukturfaktoren und Fouriersynthesen wurden an den ZRA 1 des Instituts für angewandte Mathematik und Mechanik und des Instituts für Strukturforschung berechnet.

Literatur

- BALAREW, D. (1911). *Z. anorg. allg. Chem.* **323**, 169.
 BUERGER, M. J. (1938). *Z. Kristallogr. Abt. A*, **99**, 189.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.
 GRIMMER, A. R. (1965). Private Mitteilung.
 HADZI, D. (1961). *J. Chem. Phys.* **34**, 1445.
 HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.
 HILMER, W. & DORNBERGER-SCHIFF, K. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 87.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, Birmingham: Kynoch Press.
 LIEBAU, F. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 811.
 LIEBAU, F. (1962). *Naturwissenschaften*, **49**, 481.
 MACHATSCHKI, F. (1953). *Spezielle Mineralogie auf geochemischer Grundlage*. Wien: Springer-Verlag.
 PAULING, L. (1961). *Die Natur der Chemischen Bindung*. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse.
 RUNDLE, R. E. (1964). *J. Phys. Radium*, **25**, 487.
 ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 385.