

Der Gesamtaufbau der Moleküle stimmt im wesentlichen mit den von Rothe (1966) aus räumlichen Gründen postulierten Anordnungen überein. Alle erforderlichen Rechnungen wurden auf der Rechenanlage CDC 3300 des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

Wir danken den Farbwerken Hoechst für die Förderung dieser Arbeit. Für die Erlaubnis zur Durchführung der Diffraktometermessungen sind wir Herrn Prof. Dr E. Hellner (Marburg) besonders verpflichtet, ebenso wie Herrn Prof. Dr R. Allmann für die Durchführung eines Teiles der Messungen. Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. H. J. Bestmann für die Überlassung der Untersuchungssubstanz und für die Anregung zur Bearbeitung dieses Themas.

#### Literatur

BART, J. (1969). *J. Chem. Soc. (B)*, S. 350–365.  
 BURZLAFF, H. (1969). *Neues Jb. Miner. Mh.* S. 38–45.  
 BURZLAFF, H., VOLL, U. & BESTMANN, H.-J. (1974). *Chem. Ber.* Im Druck.

BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 CHIOCCOLA, G. & DALY, J. (1968). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 568–577.  
 DALY, J. (1967). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 1913–1917.  
 DALY, J. & WHEATLEY, P. (1966). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 1703–1706.  
 DREISSIG, W., HECHT, H. J. & PLIETH, K. (1973). *Z. Kristallogr.* S. 132–145.  
 KARLE, I. & KARLE, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 969–975.  
 KARLE, I. & KARLE, J. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849–859.  
 MAK, T. & TROTTER, J. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 81–88.  
 ROSS, F. K., HAMILTON, W. C. & RAMIREZ, F. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2331–2334.  
 ROSS, F. K., MANOJLOVIC-MUIR, L., HAMILTON, W. C., RAMIREZ, F. & PILOT, J. F. (1972). *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 8738–8743.  
 ROTHE, O. (1966). Diss. TH München, *Umsetzung von Triphenylphosphinalkylenen*.  
 STEPHENS, F. S. (1965). *J. Chem. Soc.* S. 5640–5650, 5658–5678.  
 VINCENT, A. T. & WHEATLEY, P. J. (1972). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 617–622.  
 WHEATLEY, P. J. (1965). *J. Chem. Soc.* S. 5785–5800.

*Acta Cryst.* (1974). **B30**, 1722

## Die Kristallstrukturen von Dirubidium- und Dikalium- $\mu$ -oxo-bis(pentafluorodiarsenat)-Monohydrat, $Rb_2(As_2F_{10}O) \cdot H_2O$ und $K_2(As_2F_{10}O) \cdot H_2O$

VON WOLFGANG HAASE

*Physikalische Chemie I der Technischen Hochschule Darmstadt, 6100 Darmstadt, Deutschland (BRD)*

(Eingegangen am 14. Dezember 1973; angenommen am 26. März 1974)

The crystal structures of  $Rb_2(As_2F_{10}O) \cdot H_2O(Rb)$  and  $K_2(As_2F_{10}O) \cdot H_2O(K)$  have been determined from three-dimensional X-ray data. These compounds are isomorphous and crystallize in the orthorhombic space group *Pnma*, with (Rb)  $a = 11.585$  (6),  $b = 9.544$  (5),  $c = 9.638$  (5) Å, (K)  $a = 11.332$  (6),  $b = 9.165$  (5),  $c = 9.519$  (5) Å and  $Z = 4$ . The water molecules are present as water of crystallization. There is no hydrogen bonding between the water molecules and the anions. The anion  $(As_2F_{10}O)^{2-}$  on a crystallographic mirror plane has point group  $C_s$ , as in the crystal structure of the anhydrous caesium salt. In the anion the two arsenic atoms are linked by an oxygen bridge. The bonding angle  $As(1)-O-As(2)$  is  $136.5$  ( $1.1$ )° (mean value) and the bonding distances  $As(1)-O$  and  $As(2)-O$  are  $1.77$  (2) and  $1.72$  (2) Å respectively (mean values).

#### Einleitung

Nach Kolditz & Gitter (1967) erhält man aus  $Co(C_5H_5)_2AsF_5OH$  durch langsame thermische Kondensation im Vakuum und anschließende doppelte Umsetzung mit den entsprechenden Alkalihalogeniden Salze der hydrolysebeständigen Säure  $H_2(As_2F_{10}O)$ . Im Gegensatz zum Cäsiumsalz kristallisieren die Rubidium- und Kaliumsalze jeweils mit einem Mol Kristallwasser zu  $Rb_2(As_2F_{10}O) \cdot H_2O$  und  $K_2(As_2F_{10}O) \cdot H_2O$ . Für  $Cs_2(As_2F_{10}O)$  konnte durch eine Kristallstrukturanalyse (Haase, 1973a) die Gestalt des Anions aufgeklärt werden. Das Anion besitzt im

Kristall die lokale Symmetrie  $C_s$ . Von einer Kristallstrukturanalyse an den beiden vorliegenden Verbindungen war Antwort auf die Frage zu erwarten, ob die Symmetrie  $C_s$  für das Anion  $(As_2F_{10}O)^{2-}$  charakteristisch ist oder ob – wie für das Anion  $(Sb_2F_{10}O)^{2-}$  gezeigt werden konnte (Haase, 1970, 1973b) – etwas abweichende geometrische Formen auftreten können.

Neben der Frage nach der Gestalt des Anions stellte sich hier zusätzlich die Frage nach der Funktion des Wassermoleküls. Aus dem Infrarot-Spektrum (Haase, 1970) war kein Hinweis auf eine starke Wasserstoffbrückenbindung, etwa der Art  $F \cdots H-O-H \cdots F$ , zu entnehmen.

## Experimentelles

Für beide Verbindungen standen uns farblose Kristalle in gut ausgebildeten Säulen parallel [100] zur Verfügung. Die für die Strukturanalyse verwendeten Kristalle hatten die Abmessungen  $0,47 \times 0,05 \times 0,04$  mm bzw.  $0,52 \times 0,05 \times 0,04$  mm. Die Hauptflächen waren  $\{100\}$ ,  $\{010\}$  und  $\{001\}$ .

Die Verfeinerung der aus Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen erhaltenen ungefähren Gitterkonstanten erfolgte nach mit KCl geeichten Guinierdiagrammen und am Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100. Die Abweichungen der bei Haase (1970, 1972) angegebenen Werte von denen im Abstract beruhen auf Fehlern bei der Filmeichung. Die Dichten der Substanzen wurden nach der Schwebemethode ermittelt.

Die Intensitäten der Reflexe wurden visuell nach der Vielfachfilmtechnik aus Weissenbergaufnahmen erhalten. Für  $\text{Rb}_2(\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  stand für die Strukturanalyse ein Datensatz mit den Reflexen  $0kl-7kl$  (Cu  $K\alpha$ -Strahlung) zur Verfügung. Insgesamt wurden 745 Reflexe vermessen, davon 586 mit von der Untergrundschwärzung unterscheidbarer Intensität. Für  $\text{K}_2(\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  galt entsprechend:  $0kl-6kl$ -Reflexe (Cu  $K\alpha$ -Strahlung),  $8kl$ - und  $10kl$ -Reflexe (Mo  $K\alpha$ -Strahlung); insgesamt 818 Reflexe, davon 669 beobachtet.

Die Intensitäten wurden LP-korrigiert. Wegen des ungünstigen  $\mu$ -Wertes erfolgte eine Absorptionskorrektur mit einem Programm nach Coppens, Leiserowitz & Rabinovich (1965), welches in einer Fassung für die Anlage IBM 360/75 am Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Stockholm (1966) vorlag.

Tabelle 1 zeigt, dass es sich bei den Verbindungen um isomorphe Strukturen handelt. Die hieraus für die Strukturanalyse resultierenden Vorteile wurden bei der folgend beschriebenen Strukturaufklärung ausgenutzt.

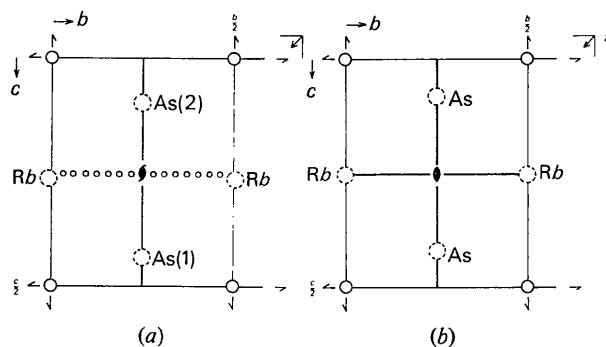


Fig. 1. Symmetriebetrachtungen für die schweren Atome Rb (bzw. K), As(1) und As(2) der  $\text{Rb}_2(\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Struktur (willkürliche Achsenlängen). (a) Raumgruppe  $Pnma$  (wahre Zelle). (b) Raumgruppe  $Pnmm$  (Pseudozelle).

Tabelle 1. Kristallographische Daten

Rb:  $\text{Rb}_2(\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; K:  $\text{K}_2(\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

	Rb	K
Raumgruppe	$Pnma$	$Pnma$
Anzahl der Formeleinheiten $Z$	4	4
Volumen der Elementarzelle	$1065,65 \text{ \AA}^3$	$988,62 \text{ \AA}^3$
Formelgewicht	544,8	452,1
$F(000)$	992	848
$D_{\text{ber}}$	$3,40 \text{ g cm}^{-3}$	$3,04 \text{ g cm}^{-3}$
$D_{\text{exp}}$	$3,37 \text{ g cm}^{-3}$	$3,00 \text{ g cm}^{-3}$
$\mu(\text{Cu } K\alpha)$	$210,1 \text{ cm}^{-1}$	$177,3 \text{ cm}^{-1}$
$\mu(\text{Mo } K\alpha)$	$91,2 \text{ cm}^{-1}$	$81,5 \text{ cm}^{-1}$

## Raumgruppenfestlegung und Pseudozelle

Die systematischen Auslöschungsbedingungen:  $0kl$  nicht vorhanden für  $k+l \neq 2n$  und  $hk0$  nicht vorhanden für  $h \neq 2n$  führten auf die Raumgruppen  $Pnma$  (Nr. 62) oder  $Pna2_1$  (Nr. 33). Mit  $Z=4$  und unter der Strukturannahme, dass es sich um ein nichtzentrosymmetrisches dimeres Anion mit einer Sauerstoffbrücke handelt, kann die Raumgruppe  $Pnma$  nur zutreffend sein, falls das Brückensauerstoffatom in der Spiegelebene  $m$  [spezielle Lage  $4(c)$ ] zu finden ist. Analoges gilt für die Lage des Sauerstoffatoms vom Wasser.

Aus dreidimensionalen Patterson- und Pattersondifferenzsynthesen (letztere mit  $|F_{\text{Rb}}|^2 - |F_{\text{K}}|^2$ ) war ein sinnvoller Strukturvorschlag für die Lagen der Atome Rb bzw. K [allgemeine Lage  $8(d)$ ] und As [zwei unterschiedliche Lagen in  $4(c)$ ] in der Raumgruppe  $Pnma$  zu erbringen. Die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe  $Pna2_1$ , die schon vom Modell her wenig wahrscheinlich war, konnte im fortgeschrittenen Gang der Strukturanalyse durch Kleinste-Quadrate-Berechnungen (es ergaben sich keine Verbesserungen der  $R$ -Werte und keine signifikanten Parameteränderungen) ausgeschlossen werden.

Ohne die leichten Atome zu betrachten, bedingen die aus den Pattersonsynthesen ermittelten Lagen der schweren Atome Rb bzw. K sowie As(1) und As(2) eine Pseudosymmetrie, die der Raumgruppe  $Pnmm$  (Nr. 59; geänderte Aufstellung) entspricht. Die Anordnung: Rb bzw. K mit den Koordinaten  $x, \sim 0, \sim 0,25$  und Arsenlage As(1) mit  $0,40, \frac{1}{4}, 0,09$ , also über  $0,40, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$  spiegelbildlich zur Arsenlage As(2) mit  $0,40, \frac{1}{4}, 0,41$ , lässt eine Pseudospiegelebene in  $(001)$  mit  $z = \frac{1}{4}$  entstehen. Dadurch wird die in Richtung [100] verlaufende  $2_1$ -Schraubenachse in eine zweizählige Drehachse übergeführt, gleichzeitig geht die zur  $c$ -Achse senkrechte Gleitspiegelebene mit der Translationskomponente  $a/2$  in eine Spiegelebene über. Die Symmetrie ändert sich also von  $P2_1/n 2_1/m 2_1/a$  zu  $P2/n 2_1/m 2_1/m$ . Fig. 1 zeigt diesen Übergang zur Pseudosymmetrie. Die Pseudozelle wird durch  $a/2, b, c$  aufgespannt, bringt also eine Halbierung der  $a$ -Achse mit sich.

Die hier für die schweren Atome aufgefundenen Pseudosymmetrie zeigt sich natürlich auch an den

Reflexintensitäten. Die Intensitäten (und damit die  $F^2$ -Werte) der Reflexe  $hkl$  mit  $h=2n$  sind ungefähr um den Faktor 10 grösser als die der Reflexe mit  $h \neq 2n$ .

Bei der Ermittlung der Lagen der leichten Atome aus den Patterson- und Fouriersynthesen bereitete diese Pseudosymmetrie prinzipielle Schwierigkeiten, denn die nichtäquivalenten As(1)- und As(2)-Lagen in der Zelle mit der Symmetrie  $Pnma$  entsprechen äquivalenten Punktlagen in der Pseudozelle. Dem Anion könnte dann entweder die Pseudosymmetrie  $C_{2v}$  zukommen oder aber zwischen gleichwertigen Anordnungen mit der Symmetrie  $C_s$  kann ohne Strukturannahmen über die Geometrie des Anions nicht entschieden werden. Für die Symmetrie  $C_{2v}$  liess sich kein Modell aus den Pattersonsynthesen erstellen, das alle Vektoren des Pattersonraumes deutete. Zur weiteren Strukturaufklärung wurden zunächst die Lagen der Atome O, F(1) und F(6), die alle in der  $m$ -Spiegelebene platziert sein müssen, durch Ausdeutung der Pattersonsynthesen und durch Kleinste-Quadrate-Berechnungen ermittelt.

Unter Annahme oktaedrischer Koordination um Arsen waren die mit den Beiträgen der bisher ermittelten Atomlagen Rb bzw. K, As(1), As(2), O, F(1) und F(6) erhältlichen  $F_o$ - und  $(F_o - F_c)$ -Synthesen entsprechend den Anordnungen in Fig. 2 zweideutig, d.h., es wurde – wie zu erwarten – eine Überlagerung der Anordnungen (a) und (b) gefunden. Kleinste-Quadrate-Verfeinerungen mit jeweils einem Modell erbrachten eine Konvergenz nur für das Modell (a). Damit war der Übergang von der Pseudosymmetrie  $Pnmm$  zur tatsächlichen Symmetrie  $Pnma$  möglich.

### Verfeinerung der Atomlagen in der Raumgruppe $Pnma$

Der weitere Gang der Strukturanalyse erfolgte über  $F_o$ - und  $(F_o - F_c)$ -Synthesen und abwechselnd mit diesen durch Kleinste-Quadrate-Verfeinerungen unter Minimalisierung von  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ . Dabei wurde  $w$  als

$$w = \left( \frac{1}{\sigma(F_o)} \right)^2$$

mit  $\sigma(F_o) = 0,08 \cdot F_o + 2,0$  für  $F_o \neq 0$  und  $\sigma(F_o) = 6$  für un beobachtete Reflexe in Rechnung gesetzt.

Nach dem prinzipiellen Auffinden aller Atomlagen erfolgte die Verfeinerung zunächst nur für die Kaliumverbindung. Für diese wurden die 149  $8kl$ - und  $10kl$ -Reflexe (davon 25 un beobachtete), die mit  $\text{Mo } K\alpha$ -Strahlung erhalten wurden, zu Beginn der Verfeinerung aller Atomlagen dem  $\text{Cu } K\alpha$ -Datensatz unter Beachtung der Schichtebenskalierungsfaktoren hinzugegeben. Die bei Abschluss der isotropen Verfeinerungen der Kaliumverbindung erhaltenen Lageparameter wurden bei Beginn der isotropen Verfeinerung der Rubidiumverbindung vorgegeben. Den Abschluss der Verfeinerung für beide Strukturen bildeten Berechnungen mit anisotropen Temperaturfaktoren unter Festhaltung der bei den isotropen Ver-

feinerungen erhaltenen Schichtebenskalierungsfaktoren und  $(F_o - F_c)$ -Synthesen. Die Atomformfaktoren für  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$  und  $\text{O}^{2-}$  (Sauerstoff vom  $\text{H}_2\text{O}$ ) wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen, die für O (Brückensauerstoff) bei Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964). Eine Korrektur des Beitrages der anomalen Dispersion erfolgte nicht. Die  $R_1$ -Werte [ $R_1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ ] betragen bei Beendigung der Berechnungen für  $\text{Rb}_2(\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O} = 0,076$  (586 beobachtete Reflexe) und für  $\text{K}_2(\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O} = 0,092$  (669 beobachtete Reflexe). Die Orts- und Temperaturparameter enthält Tabelle 2.\*

### Strukturdiskussion

Die Struktur des Anions  $(\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O})^{2-}$  wird in Fig. 3 – einschliesslich der Bindungsabstände und -winkel für  $\text{Rb}_2(\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  – gezeigt. Die Frage, inwieweit

\* Eine Tabelle, die den Vergleich der beobachteten mit den berechneten Strukturformfaktoren beinhaltet, ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30430) deponiert. Kopien sind erhältlich durch The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

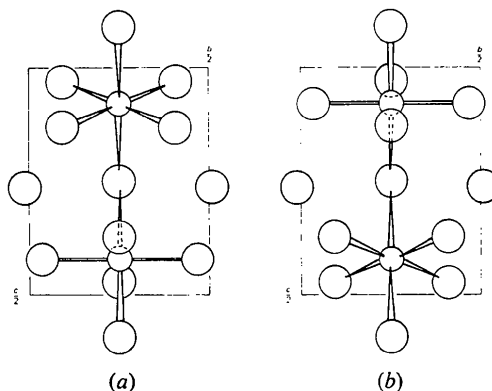


Fig. 2. Prinzipielle Anordnungsmöglichkeiten in der Zelle  $Pnma$  (willkürliche Achsenlängen). Die Anordnung (a) erwies sich im weiteren Gang der Strukturanalyse als zutreffend.

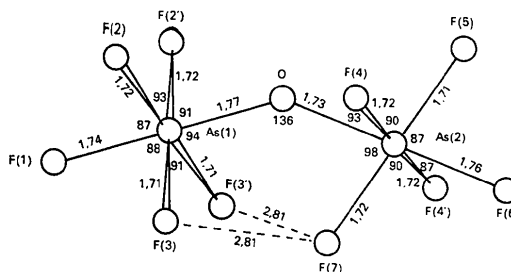


Fig. 3.  $(\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O})^{2-}$ -Anion der  $\text{Rb}_2(\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Struktur mit Angabe der Bindungsabstände (Å) und einiger Bindungswinkel ( $^\circ$ ).

die prinzipielle Geometrie des Anions durch verschiedene Kationen beeinflussbar ist, kann verallgemeinernd beantwortet werden:

Das Anion  $(As_2F_{10}O)^{2-}$  ordnet sich bei allen drei untersuchten Verbindungen  $[Cs_2(As_2F_{10}O)$ ,  $Rb_2(As_2F_{10}O) \cdot H_2O$ ,  $K_2(As_2F_{10}O) \cdot H_2O$ ] so an, dass die Atome F(1), As(1), O, As(2), F(5), F(6) und F(7) in einer kristallographischen Spiegelebene  $m$  liegen. Wie gezeigt werden konnte (Haase, 1970, 1972, 1973a), wird für ein Molekül der Art  $X_5A-Y-AX_5$  mit einem Bindungswinkel  $A-Y-A=180^\circ$  und relativ kurzen A-X- bzw. A-Y-Abständen die packungsmässig günstigste Anordnung dann erreicht sein, wenn das eine Oktaeder gegenüber dem anderen Oktaeder exakt um  $45^\circ$  senkrecht zu der Ebene gedreht wird, in der die Atome A und Y angeordnet sind. Ein Molekül dieser Art strebt damit die Eigensymmetrie  $C_s$  an. Die Tatsache, dass das Anion unserer Verbindungen immer eine kristallographische Spiegelebene einnimmt, wird damit verständlich.

In Tabelle 3 werden die Abstände und Winkel angegeben. Die entsprechenden Abstände und Winkel am Anion stimmen bei beiden Strukturen [bis auf den Winkel F(2)-As(1)-F(2')] innerhalb des  $1\frac{1}{2}$ -fachen der berechneten mittleren Standardabweichung überein. Für beide Strukturen sind die Abstände und Winkel den entsprechenden Werten für  $Cs_2(As_2F_{10}O)$  (Haase, 1973a) – bis auf kleine Abweichungen einzelner Werte – äquivalent. Abweichend sind die innermolekularen Abstände F(3)···F(7) mit 2,82 Å (für Rb; 2,83 für K) und 2,68 Å für  $Cs_2(As_2F_{10}O)$ . Die mittleren As-F-Abstände für alle drei Strukturen werden als gleich angesehen. Sie liegen innerhalb des  $1\frac{1}{2}$ -fachen Wertes der berechneten Standardabweichungen der

Bindungslängen (Tabelle 4). Die As(1)···As(2)-Abstände [Rb: 3,241 (5) Å, K: 3,233 (4) Å] bestätigen den Wert für  $Cs_2(As_2F_{10}O)$  [3,225 (4) Å].

Tabelle 3. Abstände (Å) und Winkel ( $^\circ$ ) mit abgeschätzter mittlerer Standardabweichung in Klammern

Rb: $Rb_2(As_2F_{10}O) \cdot H_2O$ , K: $K_2(As_2F_{10}O) \cdot H_2O$		
Bindungsabstände	Rb	K
As(1)——O	1,77 (2)	1,76 (2)
F(1)	1,74 (2)	1,74 (2)
F(2)	1,72 (1)	1,69 (1)
F(3)	1,71 (1)	1,69 (1)
As(2)——O	1,73 (2)	1,71 (2)
F(4)	1,72 (1)	1,69 (1)
F(5)	1,71 (2)	1,70 (2)
F(6)	1,76 (2)	1,72 (2)
F(7)	1,72 (2)	1,70 (2)
Bindungswinkel	Rb	K
O——As(1)—F(1)	176,4 (0,9)	175,4 (0,7)
F(2)	90,7 (0,8)	90,7 (0,6)
F(3)	94,3 (0,8)	94,7 (0,6)
F(1)—As(1)—F(2)	86,8 (0,8)	86,0 (0,6)
F(3)	88,3 (0,7)	88,5 (0,6)
F(2)—As(1)—F(2')	93,2 (0,7)	89,8 (0,5)
F(3)	87,8 (0,7)	89,3 (0,5)
F(3')	174,9 (0,7)	174,5 (0,5)
F(3)—As(1)—F(3')	90,9 (0,6)	91,1 (0,5)
O——As(2)—F(4)	92,7 (0,8)	92,5 (0,7)
F(5)	88,1 (1,0)	86,8 (0,8)
F(6)	174,7 (0,9)	174,9 (0,7)
F(7)	97,6 (1,0)	97,2 (0,7)
F(4)—As(2)—F(4')	174,6 (0,6)	173,3 (0,6)
F(5)	90,1 (0,8)	92,3 (0,7)
F(6)	87,3 (0,7)	87,7 (0,7)
F(7)	89,6 (0,9)	87,5 (0,7)
F(5)—As(2)—F(6)	86,6 (0,8)	88,1 (0,8)
F(7)	174,2 (0,9)	175,9 (0,8)
F(6)—As(2)—F(7)	87,7 (0,8)	87,8 (0,7)
As(1)—O——As(2)	136,1 (1,3)	136,9 (0,9)

Tabelle 2. Atomparameter und Temperaturparameter

Die anisotropen Temperaturparameter in  $\text{Å}^2$  haben die Form  $\exp[-\frac{1}{2}(B_{11}h^2a^{*2} + \dots + B_{12}2hka^*b^* + \dots)]$ . Die jeweils erste Zeile gilt für  $Rb_2(As_2F_{10}O) \cdot H_2O$ , die zweite Zeile für  $K_2(As_2F_{10}O) \cdot H_2O$ .

	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Rb	0,1698 (3)	-0,0084 (2)	0,2658 (2)	2,88 (20)	2,66 (8)	2,73 (7)	-0,02 (10)	-0,09 (8)	-0,02 (6)
K	0,1725 (4)	-0,0104 (4)	0,2639 (4)	3,00 (22)	2,71 (14)	2,55 (12)	0,00 (18)	-0,36 (15)	0,07 (12)
As(1)	0,4011 (4)	$\frac{1}{4}$	0,4338 (3)	2,13 (25)	2,65 (13)	2,59 (10)	0	0,18 (13)	0
	0,4034 (3)	$\frac{1}{4}$	0,4318 (2)	2,27 (18)	2,58 (10)	2,29 (10)	0	0,11 (10)	0
As(2)	0,3995 (4)	$\frac{1}{4}$	0,0975 (3)	2,50 (26)	2,70 (13)	2,57 (10)	0	0,14 (13)	0
	0,4001 (3)	$\frac{1}{4}$	0,0922 (2)	2,19 (18)	2,72 (11)	2,26 (8)	0	0,07 (10)	0
F(1)	0,4485 (20)	$\frac{1}{4}$	-0,3950 (17)	3,5 (1,3)	2,5 (0,7)	3,5 (0,6)	0	-1,0 (0,8)	0
	0,4492 (17)	$\frac{1}{4}$	-0,3935 (14)	3,3 (1,0)	3,3 (0,7)	3,0 (0,5)	0	0,2 (0,7)	0
F(2)	0,3072 (15)	0,1191 (14)	0,4818 (12)	4,4 (0,9)	2,8 (0,5)	3,7 (0,5)	-1,1 (0,6)	0,6 (0,5)	0,4 (0,4)
	0,3061 (11)	0,1199 (12)	0,4808 (10)	3,9 (0,7)	2,3 (0,4)	3,5 (0,3)	-0,1 (0,5)	0,3 (0,4)	-0,1 (0,4)
F(3)	-0,4994 (13)	0,1224 (14)	0,3997 (12)	3,3 (0,9)	3,7 (0,6)	3,7 (0,5)	1,5 (0,7)	0,6 (0,5)	0,6 (0,4)
	-0,4960 (11)	0,1186 (13)	0,3992 (10)	3,3 (0,8)	4,3 (0,6)	3,4 (0,4)	0,3 (0,6)	0,4 (0,4)	0,0 (0,4)
F(4)	0,4022 (13)	0,0700 (15)	0,0898 (13)	3,8 (1,0)	2,4 (0,5)	4,7 (0,5)	-1,1 (0,6)	0,2 (0,6)	0,3 (0,5)
	0,4078 (12)	0,0660 (14)	0,0875 (12)	6,5 (1,0)	2,9 (0,5)	5,3 (0,5)	-0,3 (0,6)	0,9 (0,6)	-0,1 (0,4)
F(5)	0,2613 (21)	$\frac{1}{4}$	0,0368 (19)	5,3 (1,5)	3,6 (0,8)	4,2 (0,7)	0	-2,4 (0,9)	0
	0,2575 (19)	$\frac{1}{4}$	0,0369 (16)	5,3 (1,2)	5,7 (0,8)	3,2 (0,6)	0	0,1 (0,8)	0
F(6)	0,4430 (19)	$\frac{1}{4}$	-0,0774 (16)	2,8 (1,2)	2,9 (0,7)	3,2 (0,6)	0	1,7 (0,7)	0
	0,4423 (18)	$\frac{1}{4}$	-0,0814 (14)	3,3 (1,0)	3,4 (0,7)	3,4 (0,5)	0	0,4 (0,7)	0
F(7)	-0,4564 (22)	$\frac{1}{4}$	0,1417 (20)	4,2 (1,4)	3,3 (0,8)	4,8 (0,8)	0	-1,1 (0,9)	0
	-0,4540 (17)	$\frac{1}{4}$	0,1354 (14)	3,4 (1,0)	3,0 (0,6)	3,7 (0,6)	0	-0,2 (0,7)	0
O	0,3439 (26)	$\frac{1}{4}$	0,2635 (19)	4,2 (1,9)	5,0 (1,1)	2,1 (0,7)	0	-0,9 (0,8)	0
	0,3454 (18)	$\frac{1}{4}$	0,2601 (14)	3,4 (1,0)	3,1 (0,7)	2,0 (0,5)	0	-0,3 (0,7)	0
O(H <sub>2</sub> O)	0,1549 (26)	$\frac{1}{4}$	-0,2530 (20)	3,5 (2,0)	2,1 (0,8)	4,0 (0,8)	0	0,4 (0,9)	0
	0,1695 (20)	$\frac{1}{4}$	-0,2579 (16)	4,6 (1,2)	2,1 (0,6)	3,3 (0,6)	0	1,1 (0,8)	0

Tabelle 3 (Fort.)

Nichtgebundene Abstände	Rb	K
F(3) ····· F(7)	2,81 (3)	2,83 (2)
O ····· F(2)	2,48 (3)	2,46 (2)
F(3)	2,55 (3)	2,54 (2)
F(4)	2,49 (3)	2,46 (2)
F(5)	2,39 (3)	2,35 (2)
F(7)	2,59 (3)	2,56 (2)
As(1) ····· As(2)	3,241 (5)	3,233 (4)
O(H <sub>2</sub> O) ··· F(1)	2,78 (3)	2,88 (2)
F(2)	3,35 (3)	3,16 (2)
F(5)	3,05 (3)	2,98 (3)
F(6)	2,95 (3)	3,00 (2)
Koordination des Kations	Rb	K
Rb/K ····· F(1) (III)	3,10 (2)	3,00 (2)
Rb/K ····· F(2) (+I)	2,89 (1)	2,83 (1)
F(2) (III)	2,95 (1)	2,89 (1)
Rb/K ····· F(3) (+IV)	2,82 (1)	2,73 (1)
Rb/K ····· F(4) (+I)	3,27 (1)	3,23 (1)
F(4) (III)	3,29 (1)	3,25 (1)
F(4) (+IV)	3,48 (1)	3,39 (1)
Rb/K ····· F(5) (+I)	3,48 (2)	3,36 (2)
F(5) (III)	3,57 (2)	3,49 (2)
Rb/K ····· F(6) (III)	3,05 (2)	2,95 (2)
Rb/K ····· F(7) (+IV)	3,00 (2)	2,94 (2)
Rb/K ····· O (+I)	3,19 (2)	3,09 (2)
Rb/K ····· O(H <sub>2</sub> O) (I)	3,08 (2)	2,84 (2)

I:  $x, y, z$ ; +I:  $x, 1+y, z$ ;III:  $\frac{1}{2}-x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z$ ; +IV:  $\frac{1}{2}-x, 1+\bar{y}, \frac{1}{2}+z$ .

Analoges trifft für die Bindungswinkel As(1)–O–As(2) zu (Tabelle 4). Bemerkenswert ist, dass die As(1)–O–Abstände bei allen untersuchten Strukturen grösser sind als die As(2)–O–Abstände (Tabelle 4). Der  $1\frac{1}{2}$ -fache Wert der Summe der Mittelwerte der berechneten Standardabweichungen entspricht der Differenz zwischen den Mittelwerten der Abstände As(1)–O und As(2)–O. Es wird für wahrscheinlich gehalten, dass die Unterschied ein den Bindungslängen realistisch sind. Nach dem Dreimassenmodell wurden für die As–O–Bindungen in der As(1)–O–As(2)-Brücke Kraftkonstanten von  $5,1 \text{ mdyn } \text{Å}^{-1}$  abgeschätzt (Haase, 1972).

Das Wassermolekül ist als Kristallbaustein in den Gitterverband eingebaut. Die vier kürzeren Abstände, die O(H<sub>2</sub>O) zu Liganden des Anions im Bereich bis  $3,4 \text{ Å}$  besitzt, zeigen keine eindeutige Präferenz für eine Wasserstoffbrücke. Alle diese vier Abstände führen zu den am weitesten nach aussen greifenden Liganden des Anions [in der Reihenfolge der Abstände: F(1), F(6)~F(5), F(2)]. Daraus ist zu schlussfolgern, dass Wasser das Anion nur koordinativ umgibt. Die Existenz einer Wasserstoffbrückenbindung würde auch nicht mit dem Infrarot- und Ramanspektrum (Haase, 1970) übereinstimmen. Die für die Wasserstoff-

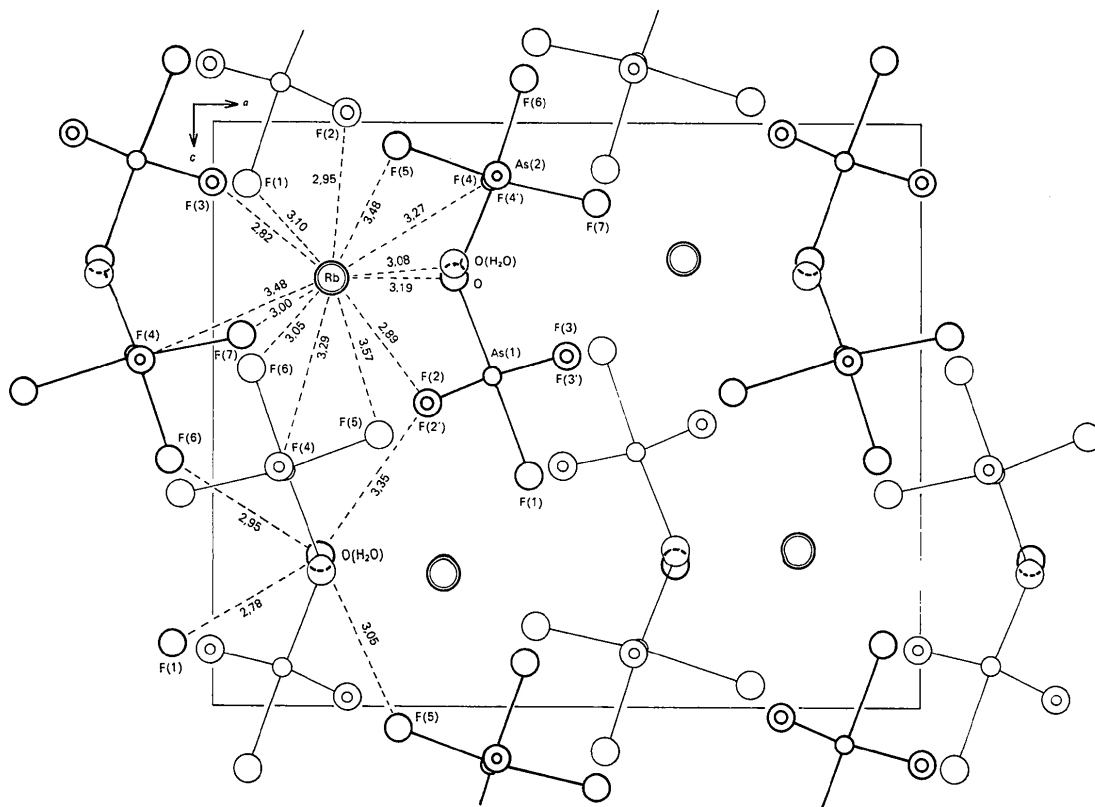


Fig. 4. Projektion der  $\text{Rb}_2(\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Struktur auf die Ebene (010). Die Koordination des Rb im Bereich  $< 3,8 \text{ Å}$  und die des O(H<sub>2</sub>O) im Bereich  $< 3,4 \text{ Å}$  sind eingezeichnet. Stark ausgezogen: Anion in  $x = \frac{1}{4}$ , schwach:  $y = \frac{3}{4}$ .

Tabelle 4. Abstände (Å) und Winkel (°) am  $(\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O})^{2-}$ -Anion

	As-F	As(1)-O	As(2)-O	As(1)···As(2)	∠ As(1)-O-As(2)
$\text{Cs}_2(\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O})$ (Haase, 1973a)	1,74 (2)	1,77 (2)	1,68 (2)	3,225 (4)	138,8 (1,2)
$\text{Rb}_2(\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,72 (2)	1,77 (2)	1,73 (2)	3,241 (5)	136,1 (1,3)
$\text{K}_2(\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,70 (1)	1,76 (2)	1,71 (2)	3,233 (4)	136,9 (0,9)
Mittelwert	1,72 (2)	1,77 (2)	1,71 (2)	3,233 (4)	137,3 (1,1)

brückenbindung charakteristische breite IR-Absorption im Bereich  $3400 \text{ cm}^{-1}$  fehlt, statt dessen treten sehr scharfe Resonanzsignale auf:

Infrarot: 3667, 3596 und  $1625 \text{ cm}^{-1}$

Raman: 3667, 3594 und (schwach)  $1623 \text{ cm}^{-1}$ .

Fig. 4 projiziert die Kristallstruktur auf die Ebene (010). Die für die Schweratome aufgefundene Pseudozelle mit  $a/2$  wird durch diese Abbildung demonstriert: Für die Kationenlagen sind die Parameter  $y \sim 0$  und  $z \sim \frac{1}{4}$  die Ursachen. Die As(1)- und As(2)-Atome haben dann (nahezu) gleiche  $y$ - und  $z$ -Koordinaten, wenn  $x[\text{As}(1)] - x[\text{As}(2)] \sim \frac{1}{2}$ . Das führt dazu, dass die Anionen jeweils um  $180^\circ$  versetzt in Stapeln entlang  $a$  angeordnet sind. Diese  $180^\circ$ -Verdrehung unterscheidet die Strukturen in der  $Pnma$ -Symmetrie prinzipiell vom  $\text{Cs}_2(\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O})$  in der  $P2_1/m$ -Symmetrie. Die geringen Abweichungen in der Anordnung der Atome in den  $xz$ -Ebenen (Spiegelebene  $m$  in  $y = \frac{1}{4}$  bzw.  $\frac{3}{4}$ ) für  $\text{Rb}_2(\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{K}_2(\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cs}_2(\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O})$  erklären sich als Folge des Einbaus des Kristallwassers.

Die Koordination der Kationen lässt sich nicht mit einer geometrisch eindeutig beschreibbaren Form angeben. Im Bereich bis  $3,8 \text{ \AA}$  wird jedes Kation von 13 Liganden umgeben, davon einmal vom Sauerstoff des Wassers (Tabelle 3 und Fig. 4). Eine gleiche Anzahl von Koordinationsteilnehmern im Bereich bis  $4 \text{ \AA}$

wurde auch bei  $\text{Cs}_2(\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O})$  gefunden (Haase, 1973a). Die Mittelwerte der 13 Abstände betragen:

Cs-F, O: 3,30 (2) Å,  
Rb-F, O: 3,17 (2) Å,  
K-F, O: 3,08 (2) Å.

Die Untersuchungen wurden am Institut für Anorganische Chemie der KTH Stockholm und am Mineralogischen Institut der Universität Marburg ausgeführt. Herr Professor Kolditz stellte freundlicherweise Kristallmaterial zur Verfügung.

#### Literatur

- COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035-1038.  
 HAASE, W. (1970). Habilitationsschrift, Univ. Marburg.  
 HAASE, W. (1972). *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **76**, 1000-1007.  
 HAASE, W. (1973a). *Z. anorg. allgem. Chem.* **397**, 258-268.  
 HAASE, W. (1973b). *Chem. Ber.* **106**, 41-47.  
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040-1044.  
 INSTITUT FÜR ANORGANISCHE UND PHYSIKALISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT STOCKHOLM (1966). Absorptionsprogramm.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Bd. III, S. 202-209. Birmingham: Kynoch Press.  
 KOLDITZ, L. & GITTER, M. (1967). *Z. anorg. allgem. Chem.* **354**, 15-22.