

Hydrate der Hexachloroantimon(V)säure. Kristallstruktur des Trihydrats $\text{HSbCl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit dem Kation $\text{H}_{14}\text{O}_6^{2+}$

VON HENNING HENKE

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH), Engesserstrasse, D-7500 Karlsruhe, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 6. August 1979; angenommen am 31. März 1980)

Abstract

The crystal structure of the trihydrate of hexachloroantimonic acid has been determined from three-dimensional X-ray data collected with a diffractometer at 200 K (Mo $K\alpha$ radiation, 2246 reflexions) and refined to an R of 0.033. The crystals are monoclinic, space group $P2_1/c$, with $a = 6.85$ (1), $b = 12.87$ (2), $c = 12.52$ (2) Å and $\beta = 95.34$ (11)° observed at 200 K. Four SbCl_6^- ions of almost regular octahedral shape are present in the unit cell. The crystal water and the acidic protons together form the centrosymmetric species $\text{H}_{14}\text{O}_6^{2+}$ which comprises two H_5O_2^+ units [$\text{O} \cdots \text{O}$ distance 2.41 (1) Å] linked head-to-head by the remaining two water molecules. In this manner a planar four-membered ring is created with $\text{O} \cdots \text{O}$ distances of 2.66 (1) and 2.69 (1) Å. Hydrogen bonding accounts for the main features of the structure.

Einleitung

Aquakomplexe des Protons $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ sind in der Regel dadurch gekennzeichnet, dass ein bis auf benachbarte Anionen übergreifendes Netz von Wasserstoffbrücken den partiellen Abbau der positiven Ladung des Protons herbeiführt. Was geschieht, wenn dieser Ladungsausgleich über Wasserstoffbrücken auf der Seite der Anionen eingeschränkt wird, d. h. wenn im Extremfall die Wasserstruktur um das Proton sich selbst überlassen bleibt? Sofern die betrachtete Verbindung noch hinreichend stabil ist und nicht in Form einer chemischen Reaktion ausweicht, sollten Grad und Stärke der Vernetzung zunehmen. Das von Ortwein & Schmidt (1976) beschriebene Trihydrat der Hexachloroantimonsäure $\text{HSbCl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ illustriert strukturelle Aspekte dieser Überlegung.

Experimentelles und Kristalldaten

Kristalle des Trihydrats in Form kleiner Prismen und Platten entstehen beim langsamen Einengen

0567-7408/80/092001-05\$01.00

konzentrierter salzsaurer Lösungen der Hexachloroantimonsäure (Exsikkator, Phosphorpentoxid als Trockenmittel, Raumtemperatur). Abgesehen von der hohen Empfindlichkeit gegenüber Luftfeuchte ist die Handhabung des hygroskopischen Materials durch dessen niedrigen Schmelzpunkt erschwert, der im Verein mit Feuchtigkeit noch weiter sinkt. Das als rein angenommene Präparat schmilzt bei ca 323 K; je nach Trocknungsgrad werden Abweichungen bis zu 5 K beobachtet. Ganz generell waren die Kristalle von einem deutlich erkennbaren Flüssigkeitsfilm umgeben.

Ein Fortgleiten der in dünnwandige Kapillaren eingeschlossenen Kriställchen konnte durch Festfrieren an der Glaswandung verhindert werden. Zur Kühlung diente ein auf 200 (± 5) K temperierter Stickstoffstrom (Kühleinrichtung der Firma Enraf-Nonius, Delft). Bei dieser Temperatur angefertigte Weissenbergaufnahmen führten auf eine monokline Elementarzelle (Tabelle 1). Den Zahlenwerten für b und c liegen die im Zweikreisdiffraktometer sorgfältig gemessenen Beugungswinkel der Reflexe $0k0$ und $00l$ zugrunde, wie sie von einem um die Drehachse $[100]$ justierten Kristall erhalten wurden (Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0,7107$ Å). Die Konstanten a und β sind insgesamt 18 koinzidenzfreien Linien einer Guinier-Simon-Aufnahme angepasst [Kamera nach Simon (1971), Hersteller Enraf-Nonius, Delft; Cu $K\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 1,54056$ Å, Temperatur der Probe 200 K]. Widersprüche zu den Diffraktometerwerten ergaben sich bei diesem Vorgehen nicht.

Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit einem lochstreifengesteuerten Zweikreisdiffraktometer der Fa. Stoe, Darmstadt (Weissenberg-Äquiklinationsverfahren, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator). Der verwendete Kristall hatte die

Tabelle 1. Kristalldaten von $\text{HSbCl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei 200 K

$a = 6,85$ (1), $b = 12,87$ (2), $c = 12,52$ (2) Å, $\beta = 95,34$ (11)°,
 $U = 1099$ (3) Å³, $Z = 4$, $D_x = 2,35$ (1) Mg m⁻³;
 systematische Auslöschungen: Reflexe $h0l$ mit $l = 2n + 1$
 Reflexe $0k0$ mit $k = 2n + 1$
 Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr 14)

Gestalt einer kleinen Platte von $ca\ 0,25 \times 0,2 \times 0,1$ mm und war so orientiert, dass die parallel zur längsten Kante laufende Richtung [100] mit der Drehachse des ω -Kreises zusammenfiel. Sieben Schichten mit h von 0 bis 6 konnten auf diese Weise erfasst werden. Im vorgewählten Schwenkbereich des Detektors ($5 < 2\theta < 55^\circ$) wurde dabei ausschliesslich im ω -Schrittbetrieb gemessen. Individuelle Reflexbreiten ergaben sich nach dem Ansatz $\Delta\omega = A + B \sin \nu \cos \theta / \sin(\gamma/2)$, worin A ($1,5^\circ$) und B ($0,7^\circ$) experimentell ermittelte Grössen sind. Auf die Nettointensitäten wurde eine Lorentz-Polarisations-Korrektur angewandt. Absorptionseffekte, die sicherlich vorhanden sind ($\mu = 3,99\ \text{mm}^{-1}$), blieben ausser acht. Von den 2246 kristallographisch unabhängigen Reflexen, deren Intensität zumindest zweimal in verschiedenen Oktanten registriert wurde, waren 152 als 'nicht beobachtet' einzustufen [$I < 3\sigma(I)$].

Strukturbestimmung

Die Auswertung der Harkerschnitte $u\frac{1}{2}w$ und $0v\frac{1}{2}$ einer dreidimensionalen Pattersonsynthese lieferte die Position des Schweratoms (Antimon) und damit dessen Beitrag zum Strukturfaktor. Eine auf dieser Grundlage berechnete Fouriersynthese zeigte die komplette SbCl_6^- -Gruppe. Zu den noch fehlenden Sauerstofflagen führte eine Fouriersynthese, deren Koeffizienten auch den Anteil des Chlors berücksichtigten. Die Verfeinerung der Struktur nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate schloss u. a. anisotrope Temperaturfaktoren ein. Um der zwangsläufig hohen Korrelation zwischen den Angleichungsfaktoren der Weissenbergschichten (ungekoppelte Verfeinerung) und den in Richtung der Drehachse weisenden Schwingungskomponenten U_{11} zu entgehen, mussten diese Parametergruppen voneinander getrennt variiert werden. Der erzielte R -Wert

Tabelle 2. Ortskoordinaten der Atome der asymmetrischen Einheit ($\times 10^5$ für Sb, $\times 10^4$ für Cl, O) und individuelle Debye-Waller Faktoren

Der aufgeführte Parameter B des Debye-Waller-Faktors $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ wurde nach Hamilton (1959) aus den Komponenten des anisotropen Temperaturfaktors berechnet. Standardabweichungen folgen den Zahlenwerten in Klammern.

	x	y	z	B (\AA^2)
Sb	29570 (4)	13165 (2)	19530 (2)	1,62 (2)
Cl(1)	2199 (2)	1811 (1)	145 (1)	2,77 (5)
Cl(2)	5675 (2)	359 (1)	1450 (1)	2,41 (5)
Cl(3)	969 (2)	-186 (1)	1666 (1)	3,05 (6)
Cl(4)	3786 (2)	826 (1)	3761 (1)	3,04 (5)
Cl(5)	206 (2)	2237 (1)	2457 (1)	2,90 (5)
Cl(6)	4934 (2)	2828 (1)	2207 (1)	2,83 (5)
O(1)	8433 (6)	-398 (3)	3765 (3)	3,2 (2)
O(2)	8417 (7)	1212 (3)	5094 (3)	4,0 (2)
O(3)	7153 (6)	2932 (3)	4727 (3)	3,3 (2)

$= \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ betrug 0,033 unter Einschluss sämtlicher Reflexe. Minimalisiert wurde allerdings die gewichtete Summe $w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit $w = 1$ für $F_o \leq 35$ und $w = (35/F_o)^2$ oberhalb $F_o = 35$, um die beobachtete Zunahme der Differenzen $|F_o| - |F_c|$ mit steigendem Strukturfaktor F auszugleichen.

Den endgültigen F_c -Werten liegen die in Tabelle 2 zusammengestellten Ortskoordinaten zugrunde. Als Atomformfaktoren dienten die der ungeladenen Teilchen (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974, Tabelle 2.2A). Bei Antimon und Chlor ist auch der Einfluss der anomalen Dispersion berücksichtigt (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974, Tabelle 2.3.1). Da in der abschliessend berechneten Differenz-Fouriersynthese Störmaxima bis zu einer Höhe von $0,8\ \text{e}\text{\AA}^{-3}$ emportraten, kann letztlich keines der Wasserstoffatome in befriedigender Weise lokalisiert werden, wenngleich die Elektronendichte im Umkreis der erwarteten Stellen $0,2$ bis $0,6\ \text{e}\text{\AA}^{-3}$ beträgt.*

Diskussion

Das Trihydrat der Hexachloroantimonsäure enthält weder die fortlaufende Kette aus wasserüberbrückten H_2O_2^+ -Einheiten, wie sie im Trihydrat des Chlorwasserstoffs vorliegt (Lundgren & Olovsson, 1967b), noch isolierte Ionen der Art H_3O_3^+ (Mootz & Fayos, 1970; Lundgren, 1972) oder $\text{H}_3\text{O}_2^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Attig & Williams, 1976). Stattdessen beobachtet man den Zusammenschluss zweier solcher Baueinheiten zu einem 'Dimeren', indem um Inversionszentren der Struktur, wie dasjenige in $1,0, \frac{1}{2}$ (Fig. 1), jeweils vier

* Eine $F_o - F_c$ -Tabelle wie auch die zur Berechnung von F_c verwendeten anisotropen Temperaturparameter sind bei der British Library Lending Division hinterlegt; des weiteren eine Zusammenstellung möglicher Wasserstoffpositionen, wie sie sich aus der Differenz-Fouriersynthese ergeben (Supplementary Publication No. SUP 35298: 14 pp.). Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

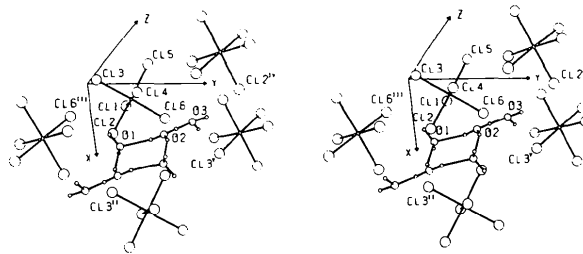


Fig. 1. Strukturausschnitt mit dem $\text{H}_{14}\text{O}_6^{2+}$ -Kation in stereoskopischer Darstellung. Die hypothetische Lage der Wasserstoffatome (kleine Kreise) stimmt mit Teilergebnissen einer Differenz-Fouriersynthese überein. Die Koordinatenachsen sind auf zwei Drittel der vollen Länge verkürzt.

Tabelle 3. *Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°) in HSbCl₆ · 3H₂O*

(Standardabweichungen in Klammern hinter den Zahlenwerten.)

Die Ortsparameter symmetrie-äquivalenter Atome stehen zur asymmetrischen Einheit in folgender Beziehung:

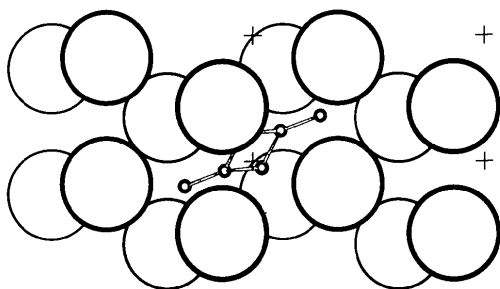
- | | |
|--|---|
| (I) $2 - x, \bar{y}, 1 - z$ | (IV) $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ |
| (II) $1 + x, y, z$ | (V) $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ |
| (III) $1 - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ | |

(a) Das SbCl₆⁻-Ion

Sb—Cl(1)	2,363 (4)	Sb—Cl(4)	2,367 (4)
Sb—Cl(2)	2,367 (3)	Sb—Cl(5)	2,361 (3)
Sb—Cl(3)	2,373 (3)	Sb—Cl(6)	2,375 (3)
Cl(1)—Sb—Cl(2)	89,61 (7)	Cl(3)—Sb—Cl(4)	90,64 (7)
Cl(1)—Sb—Cl(3)	90,11 (7)	Cl(3)—Sb—Cl(5)	89,3 (1)
Cl(1)—Sb—Cl(4)	178,82 (5)	Cl(3)—Sb—Cl(6)	178,96 (5)
Cl(1)—Sb—Cl(5)	90,66 (7)	Cl(4)—Sb—Cl(5)	90,26 (8)
Cl(1)—Sb—Cl(6)	88,84 (7)	Cl(4)—Sb—Cl(6)	90,41 (7)
Cl(2)—Sb—Cl(3)	89,4 (1)	Cl(5)—Sb—Cl(6)	90,7 (1)
Cl(2)—Sb—Cl(4)	89,49 (7)		
Cl(2)—Sb—Cl(5)	178,73 (4)		
Cl(2)—Sb—Cl(6)	90,6 (1)		

(b) Das Kation H₅O₂⁺ und seine nächsten Nachbarn

O(1)—O(2)	2,66 (1)	O(1)—Cl(6 ^{III})	3,39 (1)
O(1 ^I)—O(2)	2,69 (1)	O(3)—Cl(2 ^{IV})	3,31 (1)
O(2)—O(3)	2,41 (1)	O(3)—Cl(3 ^V)	3,31 (1)
O(1)—Cl(3 ^{II})	3,29 (1)	O(3)—Cl(6)	3,37 (1)
O(2)—O(1)—O(2 ^I)	91,2 (2)	O(1)—O(2)—O(1 ^I)	88,8 (2)
O(2)—O(1)—Cl(3 ^{II})	117,9 (2)	O(1)—O(2)—O(3)	128,3 (2)
O(2)—O(1)—Cl(6 ^{III})	135,0 (2)	O(1 ^I)—O(2)—O(3)	135,8 (2)
O(2 ^I)—O(1)—Cl(3 ^{II})	90,0 (2)	O(2)—O(3)—Cl(2 ^{IV})	127,9 (2)
O(2 ^I)—O(1)—Cl(6 ^{III})	114,5 (2)	O(2)—O(3)—Cl(3 ^V)	128,5 (2)
Cl(3 ^{II})—O(1)—Cl(6 ^{III})	99,3 (1)	Cl(2 ^{IV})—O(3)—Cl(3 ^V)	90,8 (1)

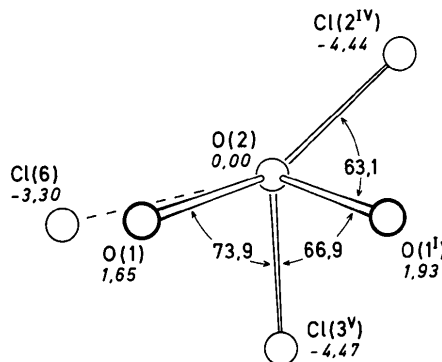
Fig. 2. Illustration der Packungsverhältnisse. Sicht auf die Ebene (001), Kreuze markieren die Eckpunkte der Elementarzelle in der Höhe $z = 0$. Auf den unteren Bildrand zugerichtet ist die a -Achse, die b -Achse weist nach rechts. Grosse Kreise (zur Blickrichtung angenähert in der Schichtfolge A, B) symbolisieren die SbCl₆⁻-Ionen, wobei der Radius der Länge einer Sb—Cl-Bindung entspricht.

Sauerstoffatome einen nahezu quadratischen Ring bilden. Den Zusammenhalt bewirken normale Wasserstoffbrücken von 2,66 und 2,69 Å Länge. Die beiden anderen Sauerstoffatome sind *trans*-ständig über bemerkenswert kurze Brücken (2,41 Å) an den aus Symmetriegründen ebenen Vierring gebunden. Zur Ringebene sind letztere leicht geneigt (*ca* 19°).

Neben zwei der vorstehend skizzierten Kationen mit der Summenformel H₁₄O₆²⁺ vervollständigen vier SbCl₆⁻-Ionen den Inhalt der Elementarzelle. Obwohl sie sich in allgemeiner Lage befinden, sind die Abweichungen von der oktaedrischen Idealgestalt gering (Tabelle 3a). Während die Anionen wie die Arsenatome im Nickelarsenid hexagonal dichtest gepackt sind, überspannt jedes Dikation gerade zwei dem Nickel entsprechende Positionen. Verrückungen ergeben sich dadurch, dass dem Kation Platz in Form einer Tasche geboten wird (Fig. 2).

Bei genauer Betrachtung der näheren Umgebung des Kations (Tabelle 3b) kann auf die Lage der Wasserstoffatome auch indirekt geschlossen werden (vgl. Abschnitt Strukturbestimmung). Wegen der positiven Ladung des kationischen Aquakomplexes sollten nämlich alle 'Protonen' in Wasserstoffbrücken fixiert sein. Die verzerrt-tetraedrische Koordination um Sauerstoffatom O(1) deutet dabei zweifellos auf dessen Funktion als verbrückendes Wassermolekül. Während es sich gegenüber Cl(3^{II}) und Cl(6^{III}) nur als Donor verhalten kann, als Donor von zwei vermutlich etwas stärker gewinkelten Wasserstoffbrücken, tritt O(1) gegenüber den Atomen O(2) und O(2^I) als Protonenakzeptor auf.

In Übereinstimmung hiermit lässt die Projektion (Fig. 3) entlang der Verbindungslinie zwischen den Atomen O(2) und O(3) erkennen, was einem H₅O₂⁺-Ion in der *gauche*-Konformation sehr ähnelt (z. B. HCl · 2H₂O, Lundgren & Olovsson, 1967a). Jedes der beiden Sauerstoffatome, O(2) wie auch O(3), ist trigonal in der Gestalt einer flachen Pyramide von seinen nächsten Nachbarn umgeben. Doch ist die Wechselwirkung zwischen O(3) und den Chloratomen Cl(2^{IV}) und Cl(3^V) nur schwach. Den um O(2) viel stärkeren Bindungen nach zu urteilen, sollte das Proton der kurzen Brücke O(2)—H...O(3) merklich auf O(2) zu verschoben sein.

Fig. 3. Zur Koordination und Konformation der Gruppierung H₅O₂⁺. Parallelschneidung entlang der Verbindungslinie O(2)—O(3) mit den sich ergebenden Diederwinkeln ($\pm 0,3^\circ$); Atom O(3) ist durch O(2) verdeckt; die Angabe der relativen Höhe ($\pm 0,01$ Å) befindet sich unter dem chemischen Atomsymbol.

Dem Atom O(3) kommt allerdings auch Cl(6) recht nahe. Der im Vergleich mit Cl(2^{IV}) und Cl(3^V) ungünstigeren Winkel wegen dürfte der Kontakt mit Cl(6) packungsbedingt sein. Gegabelte Wasserstoffbrücken erscheinen ebenfalls möglich.

Das H₁₄O₆²⁺-Kation besteht demnach aus zwei H₅O₂⁺-Einheiten, die über die verbleibenden zwei Wassermoleküle in bemerkenswert 'asymmetrischer' Weise zum Vierring verbrückt sind. Die starke 'Asymmetrie' rührt daher, dass die H₅O₂⁺-Ionen nur mit einem Ende nennenswerte Bindungsbeziehungen eingehen, während das andere Ende praktisch freibleibt. Da Kontakte von Kation zu Kation nicht existieren und die Abstände zu benachbarten Chloratomen mit einer Länge von 3,29 bis 3,39 Å für Wasserstoffbrücken relativ schwach sind, repräsentiert das H₁₄O₆²⁺-Ion eine deutlich abgegrenzte Baugruppe der Struktur. Verantwortlich ist hierfür in erster Linie die gegenüber einem Chloridion erheblich verringerte Akzeptorstärke der SbCl₆⁻-Gruppe, deren negative Ladung über mehrere Atome verteilt ist. Für das eingangs erwähnte Trihydrat des Chlorwasserstoffs beträgt der Mittelwert entsprechender O...Cl-Abstände nur 3,07 Å.

Übrigens steht der gefundene Vierring nicht völlig allein da. Auch das 2½-Hydrat der Perchlorsäure (Almlöf, Lundgren & Olovsson, 1971) enthält derartige Ringe als Bestandteil einer sehr viel stärker vernetzten Struktur. Trotz mancher Ähnlichkeit sprechen die beobachteten O...O-Abstände von 2,57, 2,63 und 2,56 Å Länge (vgl. die korrespondierenden Werte 2,41, 2,66 und 2,69 Å in HSbCl₆·3H₂O) deutlich für die Interpretation eines von drei Wassermolekülen umgebenen H₃O⁺-Ions, was die Formulierung H₂O·H₃O⁺(μ-H₂O)₂H₃O⁺·H₂O für das angesprochene H₁₄O₆²⁺-Fragment zum Ausdruck bringen soll. Dieser so weitgehende Ausgleich der Bindungslängen, der im wesentlichen auf den Einfluss zusätzlicher Wasserstoff-

brücken zurückgeht, unterbleibt im Trihydrat der Hexachloroantimonsäure gänzlich.

Zu erwähnen ist noch das Tetrahydrat der Tetrachlorogoldsäure (Williams & Peterson, 1969a), in welchem die Verknüpfung mit den Wassermolekülen 'symmetrisch' zu beiden Seiten des H₅O₂⁺-Ions erfolgt. Charakteristisches Baelement der gebildeten Bänder ist nicht ein viergliedriger, sondern ein sechsgliedriger Ring mit der Summenformel H₁₄O₆²⁺.

Auf die Rolle der Anionen sei zum Schluss näher eingegangen. Tabelle 4 enthält dazu einige Trihydrate, geordnet nach den beiden kürzesten Brückenbindungen, die im Verband der Wassermoleküle um das Proton auftreten (Summe der zwei kürzesten O...O-Abstände; zur Ausnahme der *o*-Sulfobenzoesäure siehe im Folgenden). Richtet man das Augenmerk auf die kürzesten Abstände zu den Anionen, so ist der charakteristische Einschnitt zwischen der Hexachloroantimonsäure und dem Hydrat der Salpetersäure kaum zu übersehen. Verstärkung der Anionenkontakte zum Kopf der Tabelle hin hat die Kontraktion der Wasserstruktur bis zum 'isolierten' H₇O₃⁺-Ion zur Folge, wobei eine besonders kurze Brücke vom mittleren Sauerstoffatom zu dem nächstgelegenen Anion reicht. Schon in den Spiralketten des Salpetersäuretrihydrats hebt sich die Einheit H₇O₃⁺ deutlich ab. Umgekehrt findet man im unteren Teil der Tabelle parallel zu einer Aufweitung der Wasserstruktur (wiederum auf die beiden kürzesten O...O-Abstände bezogen) vorwiegend Ketten, die alle das H₅O₂⁺-Ion als Baustein enthalten. Als Endglied zählt hierzu das Trihydrat der *o*-Sulfobenzoesäure mit der 'isolierten' Gruppierung H₅O₂⁺·H₂O. Auch hier endet die Reihe mit der Ablösung einer diskreten Spezies unter entsprechender Kontraktion im Wasserteil. Ganz gleich, um welche der beiden Varianten es sich aber handelt, H₅O₂⁺·H₂O oder H₇O₃⁺, stets ist das Auftreten derartig kleiner Komplexe an

Tabelle 4. Vergleich einiger Aquakomplexe des Protons im Fall der Trihydrate

Betrachtet wird in Wasserstoffbrücken D-H...A der Abstand (Å) zwischen Donor- und Akzeptoratom.

	Kurze O...O-Abstände der Wasserteilstruktur	Kürzeste H-Brücke zu einem Anion	Art der Vernetzung
2,5-Dibrombenzolsulfonsäure·3H ₂ O ^a	2,46, 2,48	2,57 (-SO ₃ ⁻)	'Isoliertes' H ₅ O ₂ ⁺ -Ion
5-Sulfosalicylsäure·3H ₂ O ^b	2,44, 2,52	2,68 (-COOH)	
Perchlorsäure·3H ₂ O ^c	2,48, 2,54, 2,75, 2,83	2,74 (ClO ₄ ⁻)	Kette (H ₅ O ₂ ⁺) _∞
Salpetersäure·3H ₂ O ^d	2,48, 2,58, 2,80	2,63 (NO ₃ ⁻)	
Hexachloroantimonsäure·3H ₂ O	2,41, 2,66, 2,69	3,29 (SbCl ₆ ⁻)	(H ₅ O ₂ ⁺ ·H ₂ O) ₂
Chlorwasserstoff·3H ₂ O ^e	2,43, 2,65, 2,75	3,01 (Cl ⁻)	Kette (H ₅ O ₂ ⁺ ·H ₂ O) _∞ in verschiedenen Varianten
Bromwasserstoff·3H ₂ O ^f	2,47, 2,68, 2,68	3,27 (Br ⁻)	
Nitranilsäure·6H ₂ O ^g	2,44, 2,76, 2,79	2,71 (-C-O ⁻)	'Isolierte' Gruppe H ₅ O ₂ ⁺ ·H ₂ O
<i>o</i> -Sulfobenzoesäure·3H ₂ O ^h	2,42, 2,72	2,67 (-SO ₃ ⁻)	

(a) Lundgren (1972). (b) Mootz & Fayos (1970); Williams, Peterson & Levy (1972). (c) Almlöf (1972). (d) Taesler, Delaplane & Olovsson (1975). (e) Lundgren & Olovsson (1967b). (f) Lundgren (1970). (g) Andersen (1967); Williams & Peterson (1969b). (h) Attig & Mootz (1976); Attig & Williams (1976).

erhebliche Verstärkung der Wechselwirkung mit den Anionen gekoppelt.

Die Bindungsverhältnisse im Trihydrat der Hexachloroantimonsäure sind offenbar so, dass sich die Ausbildung einer monomeren Einheit $H^+(H_2O)_3$ verbietet. Dazu fehlt die erwähnte Stabilisierungsmöglichkeit im Kontakt mit Anionen. Vielmehr ist die Bildung des Dimeren eine interessante Alternative zur Kette. Warum letztere nicht realisiert ist, mag daran liegen, dass ein Kettensegment über drei Bindungen im Trihydrat des Chlorwasserstoffs die Länge von 6,3 Å hat. Das erscheint knapp im Vergleich zum mittleren Durchmesser des $SbCl_6^-$ -Ions. Vielleicht ist aber auch die Kette ohne Anionenkontakte hinreichender Stärke nicht stabil.

Für kristallographische Berechnungen stand die Anlage Univac 1108 des Rechenzentrums der Universität Karlsruhe zur Verfügung. Verwendet wurden die Programme des XRAY-Systems (Stewart, Kundell & Baldwin, 1970), u. a. *FOURR* und *CRYLSQ*. Bei den Zeichnungen konnte auf *ORTEP-II* (Johnson, 1971) zurückgegriffen werden. Zu erwähnen bleibt der Übersichtsartikel von Lundgren & Olovsson (1976), aus dem die Diskussion wertvolle Anregung bezog.

Literatur

- ALMLÖF, J. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 481–485.
 ALMLÖF, J., LUNDGREN, J.-O. & OLOVSSON, I. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 898–904.
 ANDERSEN, E. K. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 204–208.
 ATTIG, R. & MOOTZ, D. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 435–439.
 ATTIG, R. & WILLIAMS, J. M. (1976). *Inorg. Chem.* **15**, 3057–3061.
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Band IV. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1971). *ORTEP-II*. Report ORNL-3794, revidierte Fassung, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 LUNDGREN, J.-O. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1893–1899.
 LUNDGREN, J.-O. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 475–481.
 LUNDGREN, J.-O. & OLOVSSON, I. (1967a). *Acta Cryst.* **23**, 966–971.
 LUNDGREN, J.-O. & OLOVSSON, I. (1967b). *Acta Cryst.* **23**, 971–976.
 LUNDGREN, J.-O. & OLOVSSON, I. (1976). *The Hydrated Proton in Solids* erschienen in *The Hydrogen Bond – Recent Developments in Theory and Experiments*, herausgegeben von P. SCHUSTER, G. ZUNDEL & C. SANDORFY, Band 2, S.473–526. Amsterdam: North-Holland.
 MOOTZ, D. & FAYOS, J. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 2046–2054.
 ORTWEIN, R. & SCHMIDT, A. (1976). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **425**, 10–16.
 SIMON, A. (1971). *J. Appl. Cryst.* **4**, 138–145.
 STEWART, J. M., KUNDELL, F. A. & BALDWIN, J. C. (1970). *The XRAY System*. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
 TAESLER, I., DELAPLANE, R. G. & OLOVSSON, I. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1489–1492.
 WILLIAMS, J. M. & PETERSON, S. W. (1969a). *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 776–777.
 WILLIAMS, J. M. & PETERSON, S. W. (1969b). *Acta Cryst.* **A25**, S113–S114.
 WILLIAMS, J. M., PETERSON, S. W. & LEVY, H. A. (1972). *Am. Crystallogr. Assoc. Winter Meet.*, Albuquerque, NM, Abstract 17, S.51.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 2005–2008

The Structure of Phase III Ammonium Nitrate

BY B. W. LUCAS

Department of Physics, University of Queensland, St Lucia, Brisbane, Queensland 4067, Australia

M. AHTEE

Department of Physics, University of Helsinki, Siltravuorenpenger 20D, 00170 Helsinki, Finland

AND A. W. HEWAT

Institut Laue–Langevin, Avenue des Martyrs, BP 156X, Centre de Tri, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Received 19 February 1980; accepted 1 April 1980)

Abstract

Neutron powder diffractometer data from deuterated ammonium nitrate at 318 K have been used with the

0567-7408/80/092005-04\$01.00

profile-refinement method to determine the crystal structure of phase III. The structure is disordered, with orthorhombic space group *Pnma*, $a = 7.7184$ (3), $b = 5.8447$ (1), $c = 7.1624$ (2) Å, $Z = 4$. The orientations

© 1980 International Union of Crystallography