

## Structure cristalline de $\text{Ag}_4\text{H}_4\text{As}_4\text{O}_{14}$ : Un nouvel exemple d'anion $\text{As}_4\text{O}_{14}$

A. BOUDJADA ET M. T. AVERBUCH-POUCHOT

*Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG, 166X, 38042 Grenoble Cédex, France*

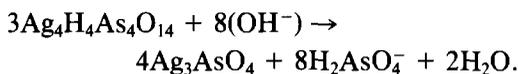
Received May 2, 1983; in revised form August 8, 1983

$\text{Ag}_4\text{H}_4\text{As}_4\text{O}_{14}$  is monoclinic ( $P2_1/n$ ) with  $a = 7.839(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.428(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.556(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 109.30(2)^\circ$ , and  $Z = 2$ . The volume is  $602.9(9) \text{ \AA}^3$  leading to  $d_c = 5.29 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ . The crystal structure of this salt has been determined using Patterson method and refined to a final  $R$  value of 0.045 for 1593 independent reflections. The crystal structure consists of  $\text{As}_4\text{O}_{14}$  groups linked by  $\text{AgO}_5$  and  $\text{AgO}_6$  polyhedra. This salt provides the second example of an  $\text{As}_4\text{O}_{14}$  anion, whose main features are both tetrahedral and octahedral arsenic.

### Introduction

En faisant réagir de l'acide arsénique concentré sur le carbonate d'argent, et en laissant reposer cette solution à température ambiante pendant 24 heures, on obtient aisément des cristaux de  $\text{Ag}_4\text{H}_4\text{As}_4\text{O}_{14}$ .

Ils se présentent sous forme de rhomboédres réguliers incolores. La lumière est relativement sans effet sur ce composé qui est très stable. L'eau et l'alcool ne l'hydrolysent pas contrairement à  $\text{AgH}_2\text{PO}_4$  (1). Par contre, les bases l'attaquent pour donner le monoarséniate neutre selon la réaction



### Caractéristiques Cristallines

L'étude d'un cristal de ce sel par la méthode de Weissenberg montre qu'il est monoclinique. Les extinctions observées

( $h0l$ :  $h + l = 2n$  et  $0k0$ :  $k = 2n$ ) conduisent sans ambiguïté au groupe d'espace  $P2_1/n$ . Le Tableau I donne le dépouillement d'un diffractogramme de poudre de ce composé. L'affinement par moindres carrés des paramètres de maille effectué en utilisant les données angulaires de ce diagramme conduit à

$$\begin{aligned} a &= 7,843(3) \text{ \AA} \\ b &= 12,435(4) \text{ \AA} \quad \beta = 109,37(2)^\circ \\ c &= 6,559(2) \text{ \AA} \end{aligned}$$

La maille renferme deux unités formulaires.

Ces valeurs sont très proches de celles obtenues à l'aide du diffractomètre automatique et utilisées pour la détermination de la structure. Ces dernières valeurs sont celles reportées dans le résumé.

### Détermination de la structure

Le cristal utilisé était de petites dimen-

TABLEAU I

DIFFRACTOGRAMME DE POUDDRE DE  $\text{Ag}_4\text{H}_4\text{As}_4\text{O}_{14}$   
EFFECTUÉ EN UTILISANT LA LONGUEUR D'ONDE  $K\alpha$   
DU CUIVRE.

$hkl$	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{calc}}$	$I/I_0$	$hkl$	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{calc}}$	$I/I_0$
110	6,37	6,36	39	122	2,375	2,375	11
10 $\bar{1}$	5,78	5,78	68	$\bar{2}32$	2,370	2,371	70
011	5,55	5,54	32	150	2,358	2,357	58
11 $\bar{1}$	5,24	5,24	5	231	2,318	2,318	42
120	4,76	4,76	24	051	2,305	2,307	31
021	4,38	4,39	21	31 $\bar{2}$			
12 $\bar{1}$	4,24	4,23	21	320	2,294	2,294	13
101	4,12	4,13	32	15 $\bar{1}$	2,285	2,284	13
111	3,91	3,92	19	14 $\bar{2}$	2,251	2,252	29
200	3,69	3,70	27	33 $\bar{1}$	2,207	2,208	24
130	3,62	3,62	43	042	2,192	2,193	39
21 $\bar{1}$	3,61	3,61	47	322			
210	3,54	3,55	24	132	2,185	2,184	41
031	3,45	3,44	20	10 $\bar{3}$			
13 $\bar{1}$	3,36	3,37	8	113	2,150	2,151	24
22 $\bar{1}$	3,22	3,23	30	330	2,120	2,121	49
220	3,18	3,18	100	24 $\bar{2}$			
11 $\bar{2}$	3,15	3,16	30	213	2,097	2,096	23
002	3,09	3,10	64	241	2,080	2,079	44
012	2,99	3,00	68	250	2,064	2,064	44
131	2,925	2,924	34	202			
12 $\bar{2}$	2,892	2,891	63	311	2,041	2,042	56
202				332			
140	2,865	2,866	39	013	2,036	2,036	63
21 $\bar{2}$	2,815	2,816	49	212			
231	2,791	2,790	56	223	2,011	2,012	18
0411	2,779	2,778	39	34 $\bar{1}$	2,000	1,998	34
022	2,771	2,771	55	160			
230	2,760	2,761	18	142	1,982	1,981	69
14 $\bar{1}$	2,737	2,738	12	152			
211	2,730	2,729	55	061	1,965	1,965	50
22 $\bar{2}$	2,622	2,621	40	321			
30 $\bar{1}$	2,608	2,609	42	023	1,958	1,959	6
13 $\bar{2}$	2,565	2,565	37	222			
31 $\bar{1}$	2,552	2,553	10	161	1,952	1,951	
112	2,517	2,517	5	052	1,939	1,939	75
141	2,482	2,483	12	411			
032	2,480	2,480	61	340	1,931	1,933	25
310	2,421	2,421	15	133			
32 $\bar{1}$	2,404	2,405	32	30 $\bar{3}$	1,927		13

sions: environ 0,1 mm de côté. 1899 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100 en utilisant la longueur d'onde  $K\alpha$  de l'argent (0,5608 Å). Chaque réflexion a été mesurée en balayage  $\omega$ -2 $\Theta$  couplé dans un domaine de 1,20° à une vitesse de 0,02° sec<sup>-1</sup>. Le fond continu a été mesuré durant 5 sec à chaque extrémité de ce domaine. Le domaine angulaire de mesure s'étendait de 4° à 30° ( $\Theta$ ). Durant toute

la durée des mesures, les réflexions de référence (154 et 154) n'ont subi aucune variation significative. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée:  $\mu R = 0,63$ .

Après correction des facteurs de Lorentz polarisation, l'examen de la fonction de Patterson nous a permis de localiser les deux atomes d'argent. Des synthèses de Fourier successives ont révélé l'ensemble de la structure (atomes d'arsenic et d'oxygène). Tous les atomes sont en position générale. Quelques cycles d'affinements (2) conduisent à un  $R$  de 0,099 avec 1776 réflexions pour des facteurs thermiques isotropes. En introduisant les facteurs thermiques anisotropes, les facteurs de véricité convergent vers  $R = \Sigma[|F_0 - F_c|]/\Sigma|F_0| = 0,045$  et  $R_w = (\Sigma w[|F_0 - F_c|^2]/\Sigma w|F_0|^2)^{1/2} = 0,051$  pour 1591 réflexions qui satisfont au critère  $I \geq 2\sigma(I)$ .

Le Tableau II donne les paramètres des positions atomiques et les  $B_{\text{eq}}$ . A partir de ces résultats, la formule chimique est donc  $\text{Ag}_4\text{H}_4\text{As}_4\text{O}_{14}$ . Notons d'autre part que dans le système ternaire  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  à 60°C ce composé n'est pas signalé. La formule chimique globale s'écrivant  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  pourrait prêter à confusion en ce sens qu'elle laisserait croire au pyroarséniate  $\text{Ag}_2\text{H}_2\text{As}_2\text{O}_7$ . Les protons n'ont pas pu être localisés; les synthèses de Fourier différence s'étant révélées inutilisables à cause de la forte contribution des atomes

TABLEAU II

PARAMÈTRES DES POSITIONS ATOMIQUES ET  $B_{\text{eq}}$  (Å<sup>2</sup>)

	$x(\sigma)$	$y(\sigma)$	$z(\sigma)$	$B_{\text{eq}}$ (Å <sup>2</sup> )
Ag(1)	0.0229(1)	0.22146(9)	0.1322(1)	1,75
Ag(2)	0.1721(1)	0.54274(8)	0.2442(2)	1,98
As(1)	0.4414(1)	0.29249(8)	0.1147(1)	0,72
As(2)	0.6634(1)	0.50301(8)	0.1695(1)	0,69
O(L22)	0.4313(9)	0.5530(6)	0.106(1)	1,00
O(E21)	0.7221(10)	0.5628(6)	0.433(1)	1,08
O(E22)	0.8831(9)	0.4534(7)	0.195(1)	1,19
O(L12)	0.6068(9)	0.3759(6)	0.282(1)	1,00
O(L21)	0.2720(10)	0.3712(6)	-0.053(1)	0,98
O(E11)	0.5220(10)	0.2097(6)	-0.029(1)	1,18
O(E12)	0.3503(10)	0.2306(6)	0.282(1)	1,21

d'argent et d'arsenic. La liste des facteurs de structure est disponible chez les auteurs. La liste des facteurs de structure est disponible chez les auteurs.

### Description de la structure

La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan [001].

#### A. Les polyèdres d'argent

Leurs coordinences sont différentes. Le premier Ag(1) a six atomes voisins alors que le second: Ag(2) n'en a que cinq. Ce dernier type de coordinence de l'argent I a plusieurs fois été mis en évidence dans des composés tels que  $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (4). Dans ce dernier composé, notamment, existe la

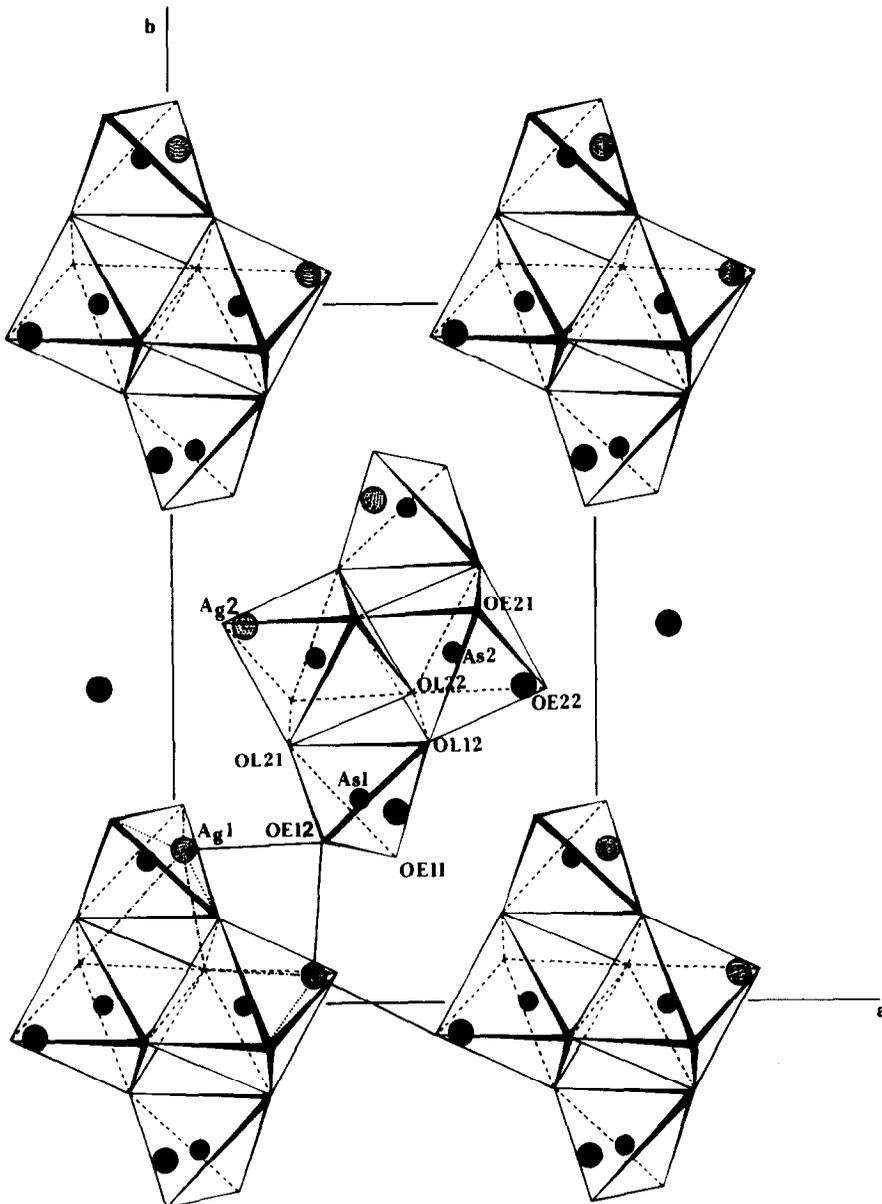


FIG. 1. Projection de la structure de  $\text{Ag}_4\text{H}_4\text{As}_4\text{O}_{14}$  sur le plan (a,b).

même analogie puisque deux atomes d'argent sur trois sont pentacoordinés. *Le polyèdre  $\text{Ag}(1)\text{O}_6$ .* La distance moyenne  $\text{Ag}(1)\text{--O}$  est 2,556(4) Å. La moyenne des angles  $\text{O--Ag}(1)\text{--O}$  est 100,5(1)°. Dans ce polyèdre on observe une distance

TABLEAU III

DISTANCES ET ANGLES DANS LES LIAISONS INTERATOMIQUES: (a)  $\text{Ag}(1)$ , (b)  $\text{Ag}(2)$ , (c)  $\text{As}(1)$ , (d)  $\text{As}(2)$  (LES DISTANCES  $M\text{--O}$  SONT SOULIGNÉES, LES ANGLES  $\text{O--M--O}$  SONT AU-DESSUS DE LA DIAGONALE, LES DISTANCES  $\text{O--O}$  SONT EN-DESSOUS DE LA DIAGONALE)

(a)						
$\text{Ag}(1)$	$\text{O}(\text{L}22)$	$\text{O}(\text{E}21)$	$\text{O}(\text{L}12)$	$\text{O}(\text{E}11)$	$\text{O}(\text{E}12)$	$\text{O}(\text{E}12)$
$\text{O}(\text{L}22)$	<u>2,656(4)</u>	57,3(1)	99,7(1)	73,8(1)	82,9(1)	138,7(1)
$\text{O}(\text{E}21)$	<u>2,563(5)</u>	<u>2,686(4)</u>	84,5(1)	100,8(1)	134,7(1)	83,1(1)
$\text{O}(\text{L}12)$	4,217(5)	<u>3,732(5)</u>	<u>2,859(4)</u>	166,8(1)	81,5(1)	61,8(1)
$\text{O}(\text{E}11)$	3,035(6)	3,913(6)	<u>5,208(7)</u>	<u>2,384(4)</u>	86,2(1)	130,5(1)
$\text{O}(\text{E}12)$	3,371(5)	4,721(6)	3,466(5)	<u>3,290(6)</u>	<u>2,429(4)</u>	125,4(1)
$\text{O}(\text{E}12)$	4,661(5)	3,334(6)	2,702(6)	4,275(5)	<u>4,224(1)</u>	<u>2,324(4)</u>
$\text{Ag}(1)\text{--Ag}(2)$ : 3,167(1) Å $\text{Ag}(2)\text{--Ag}(2)$ : 3,599(1) Å						
(b)						
$\text{Ag}(2)$	$\text{O}(\text{L}22)$	$\text{O}(\text{E}21)$	$\text{O}(\text{E}22)$	$\text{O}(\text{E}22)$	$\text{O}(\text{E}12)$	
$\text{O}(\text{L}22)$	<u>2,487(4)</u>	105,4(1)	143,9(1)	59,0(1)	88,4(1)	
$\text{O}(\text{E}21)$	<u>3,884(5)</u>	<u>2,396(4)</u>	84,4(1)	145,0(1)	127,3(1)	
$\text{O}(\text{E}22)$	4,691(5)	<u>3,253(5)</u>	<u>2,447(4)</u>	93,0(1)	113,5(1)	
$\text{O}(\text{E}22)$	2,601(5)	4,927(6)	<u>3,789(8)</u>	<u>2,769(4)</u>	85,6(1)	
$\text{O}(\text{E}12)$	3,371(5)	4,284(6)	4,007(6)	<u>3,489(6)</u>	<u>2,344(4)</u>	
(c)						
$\text{As}(1)$	$\text{O}(\text{L}12)$	$\text{O}(\text{L}21)$	$\text{O}(\text{E}11)$	$\text{O}(\text{E}12)$		
$\text{O}(\text{L}12)$	<u>1,737(4)</u>	108,8(2)	112,6(2)	104,5(2)		
$\text{O}(\text{L}21)$	<u>2,812(5)</u>	<u>1,722(4)</u>	110,4(2)	105,9(2)		
$\text{O}(\text{E}11)$	2,821(5)	<u>2,772(6)</u>	<u>1,653(4)</u>	114,3(2)		
$\text{O}(\text{E}12)$	2,702(6)	2,715(5)	<u>2,800(6)</u>	<u>1,680(4)</u>		
$\text{As}(2)\text{--As}(2)$ : 2,783(1) Å $\text{As}(2)\text{--O}(\text{L}22)\text{--As}(2)$ : 98,2(2)° $\text{As}(2)\text{--O}(\text{L}22)\text{--As}(1)$ : 81,5(1)° $\text{As}(2)\text{--O}(\text{L}22)\text{--As}(1)$ : 81,3(1)°						
$\text{As}(1)\text{--As}(2)$ : 3,097(1) Å $\text{As}(2)\text{--O}(\text{L}12)\text{--As}(1)$ : 118,9(2)° $\text{As}(2)\text{--O}(\text{L}21)\text{--As}(1)$ : 118,5(2)°						
(d)						
$\text{As}(2)$	$\text{O}(\text{L}22)$	$\text{O}(\text{L}22)$	$\text{O}(\text{E}21)$	$\text{O}(\text{E}22)$	$\text{O}(\text{L}12)$	$\text{O}(\text{L}21)$
$\text{O}(\text{L}22)$	<u>1,835(4)</u>	81,8(2)	89,9(1)	172,8(2)	91,7(2)	90,3(2)
$\text{O}(\text{L}22)$	<u>2,410(7)</u>	<u>1,846(4)</u>	171,6(2)	91,5(2)	89,7(2)	89,6(2)
$\text{O}(\text{E}21)$	2,563(5)	<u>3,629(5)</u>	<u>1,793(4)</u>	96,9(2)	89,4(2)	91,5(2)
$\text{O}(\text{E}22)$	3,612(5)	2,601(5)	<u>2,676(6)</u>	<u>1,784(4)</u>	91,0(2)	86,9(2)
$\text{O}(\text{L}12)$	2,649(5)	2,613(5)	2,569(5)	<u>2,599(5)</u>	<u>1,856(4)</u>	177,8(2)
$\text{O}(\text{L}21)$	2,625(5)	2,625(5)	2,633(5)	2,520(6)	<u>3,737(5)</u>	<u>1,880(4)</u>

longue, deux distances moyennes et trois courtes distances. On ne peut pas toutefois parler d'octaèdre. Les angles OAgO se rapprochent des angles d'un prisme trigonal d'Archimède. Dans ce cas, Ag(1) semble être inscrit dans un prisme trigonal d'Archimède très irrégulier.

*Le polyèdre Ag(2)O<sub>5</sub>.* La distance moyenne Ag(2)–O est 2,489(4) Å et la moyenne des angles O–Ag(2)–O: 104,6(1)°. Il possède quatre distances courtes et une longue Ag(2)–O. La pentacoordination entraîne deux types de figures: la bipyramide trigonale (angles internes de 120, 90, et 180°) et la pyramide à base carrée (angles internes de 90 et 180°). Dans ce cas, vu les angles ∠OAgO, il ne peut s'agir en aucun cas de l'un de ces deux types de solides. Par contre, ce polyèdre a de fortes analogies avec Ag(1)O<sub>6</sub>.

Les distances Ag(1)–Ag(2) et Ag(2)–Ag(2), relativement courtes, suggèrent la formation de paires métalliques Ag–Ag. L'argent comme d'autres métaux, a tendance à former des amas métalliques. Il est à noter la forte agitation thermique de ces

ions: caractère que l'on retrouve très souvent pour ce métal. Le Tableau III rassemble les distances et angles dans les différents polyèdres.

### B. Le groupement As<sub>4</sub>O<sub>14</sub>

Dans le tétraèdre As(1)O<sub>4</sub>, les distances et angles moyens sont 1,698(4) Å et 109,4(2)°. Ce sont des valeurs très voisines de celles trouvées dans la littérature concernant le tétraèdre AsO<sub>4</sub>. Notons cependant qu'il est relativement déformé.

As(2)O<sub>6</sub> est un octaèdre assez régulier avec une distance moyenne de 1,832(4) Å. La distance moyenne AsO dans l'octaèdre AsO<sub>6</sub> dans les quelques exemples connus à ce jour varie de 1,82 à 1,83 Å.

Le groupement As<sub>4</sub>O<sub>14</sub> est formé de deux octaèdres AsO<sub>6</sub> et de deux tétraèdres AsO<sub>4</sub>. Les deux polyèdres sont reliés par une arête commune O(L22)–O(L22). Chacun des deux tétraèdres est relié par deux sommets [O(L12) et O(L21)] aux deux octaèdres AsO<sub>6</sub>. Cette distribution crée une entité finie As<sub>4</sub>O<sub>14</sub> centrosymétrique.

Cet arrangement est assez fréquent et se

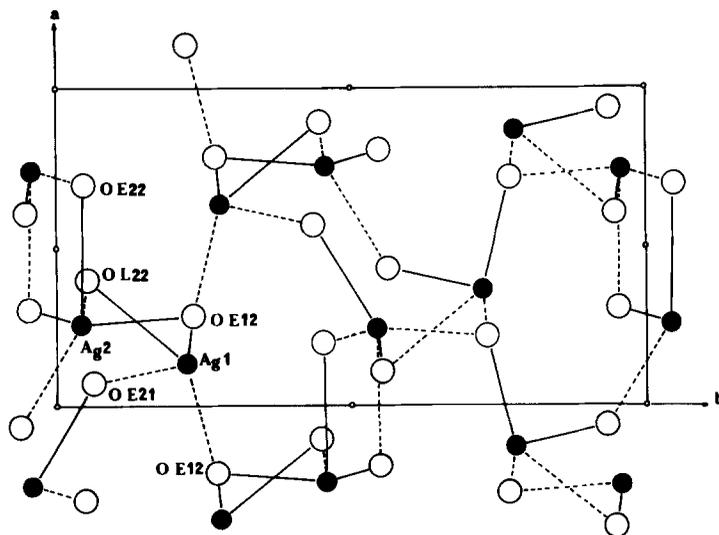


FIG. 2. Enchaînement des cations Ag dans Ag<sub>4</sub>H<sub>4</sub>As<sub>4</sub>O<sub>14</sub>: projection sur le plan (b,c).

retrouve pour d'autres éléments des colonnes V et VII du tableau périodique sous forme d'isopolyanions ou d'hétéropolyanions.

Le cas des isopolyanions  $\text{BaH}_6\text{As}_4\text{O}_{14}$  (5),  $[(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_6\text{O}_{14}]_n$  (6, 7, 8) est très fréquent.

$(\text{NH}_4)_4\text{H}_6(\text{As}_6\text{V}_4\text{O}_{30}), 4\text{H}_2\text{O}$  est un exemple d'hétéropolyanion où  $\text{As}_6\text{V}_4\text{O}_{30}$  est formé de deux groupes  $\text{As}_2\text{V}_2\text{O}_{14}$  liés entre eux par deux tétraèdres  $\text{AsO}_4$  (9). Chaque groupe  $\text{As}_2\text{V}_2\text{O}_{14}$  pouvant être considéré comme un groupe  $\text{As}_4\text{O}_{14}$  dans lequel on aurait les deux octaèdres  $\text{AsO}_6$  remplacés par  $\text{VO}_6$ .

### Cohesion cristalline

Les polyèdres d'argent sont reliés entre eux par des arêtes communes O(L22)–O(E12), O(E22)–O(E22) ou des sommets communs (Fig. 2). L'enchaînement de ces cations est tridimensionnel. Les anions  $\text{As}_4\text{O}_{14}$  renforcent encore plus la charpente formée par les atomes Ag. Les protons acides que nous n'avons pas pu localiser à cause de la forte contribution électronique des atomes de Ag et As doivent sûrement

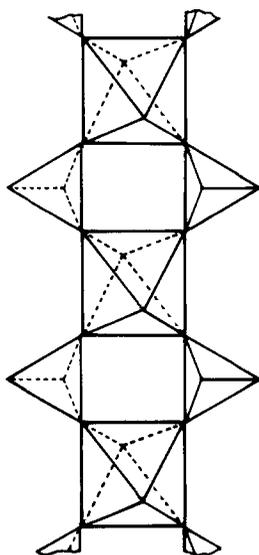


FIG. 3. Schéma de l'anion  $\text{As}_3\text{O}_{10}^{5-}$  dans  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$ .

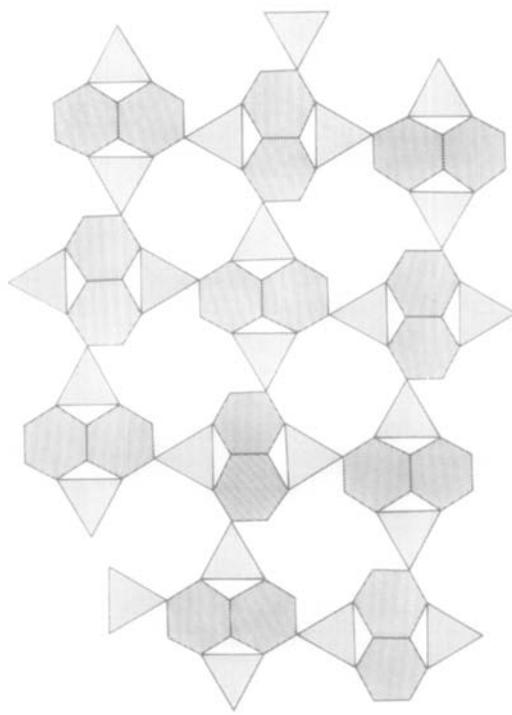


FIG. 4. Schéma de polyanion  $\text{As}_2\text{O}_6^{2-}$  dans  $\text{NaHAS}_2\text{O}_6$ .

contribuer encore à une plus grande cohésion cristalline. C'est ce qui est confirmé par la très grande stabilité de ce composé.

### Conclusion

L'étude structurale de  $\text{Ag}_4\text{H}_4\text{As}_4\text{O}_{14}$  fournit un exemple du fait que la chimie des arsénates est plus complexe et s'écarte très notablement, contrairement à ce qu'on pense, de celle des phosphates. Ainsi, l'une des variétés de l'acide arsénique,  $3\text{As}_2\text{O}_5, 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$ ), ne contient pas d'anions tripolyarsénates—comme on peut le croire— mais est formé d'anions  $\text{AsO}_4$  et  $\text{AsO}_6$  reliés en chaînes infinies (Fig. 3) (10). Il en est de même pour l'anhydride arsénique  $\text{As}_2\text{O}_5$  qui est formé également d'octaèdres  $\text{AsO}_6$  et de tétraèdres  $\text{AsO}_4$  dans les proportions 50–50 (11). Deux autres composés,  $\text{Na}_2\text{O}, 2\text{As}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NaHAS}_2\text{O}_6$ ) et  $\text{Na}_2\text{O}, 3\text{As}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NaH}_2\text{As}_3\text{O}_9$ ), ne sont ni des polyarsénates, ni des trimétarséni-

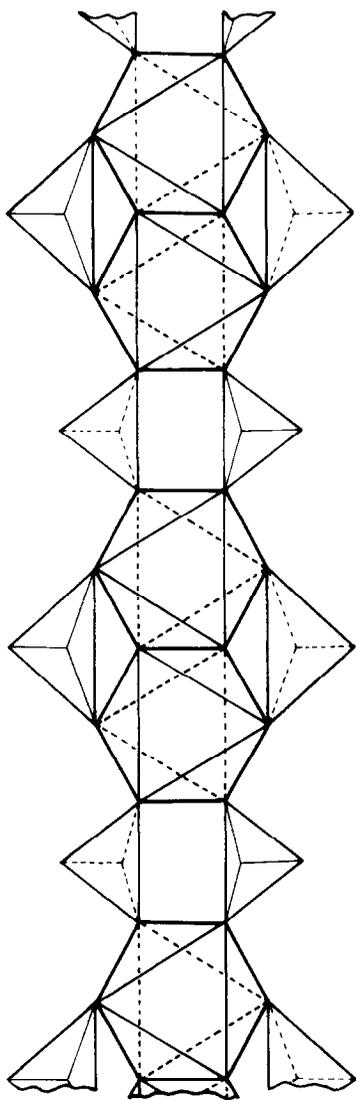


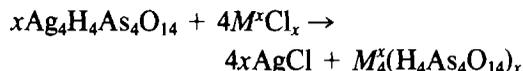
FIG. 5. Schéma de l'anion  $\text{As}_3\text{O}_9^{3-}$  dans  $\text{NaH}_2\text{As}_3\text{O}_9$ .

ates. Le premier composé (12) est formé de feuillets plans de  $\text{AsO}_4$  et  $\text{AsO}_6$ . Quant au second, les anions  $\text{AsO}_4$  et  $\text{AsO}_6$  forment des files (13). Les figures 4 et 5 représentent schématiquement les condensations des anions  $\text{AsO}_6$  et  $\text{AsO}_4$  dans  $\text{NaHAs}_2\text{O}_6$  et  $\text{NaH}_2\text{As}_3\text{O}_9$ .

Ainsi donc, on ne peut préjuger de la structure des anions arséniate condensés en se référant uniquement à la formule chimique. Seules des études physiques peu-

vent indiquer ou préciser si l'anion condensé est constitué uniquement de tétraèdres comme dans le cas des phosphates ou de tétraèdres et d'octaèdres.

Notons enfin que ce composé peut ouvrir des voies nouvelles dans la synthèse d'autres composés possédant ce même type d'anion. Théoriquement et par analogie avec la réaction de Boullé (14), en faisant réagir un chlorure sur  $\text{Ag}_4\text{H}_4\text{As}_4\text{O}_{14}$ , on devrait précipiter  $\text{AgCl}$  et obtenir, ainsi, par réaction d'échange l'arséniate condensé du métal utilisé. La réaction chimique s'écrivant



Avec la réserve évidente que le composé que l'on désire préparer soit lui-même soluble et que l'anion  $\text{As}_4\text{O}_{14}$  soit peu sensible à l'hydrolyse.

## References

1. A. BOUDJADA, Structure cristalline du S.D.A., à paraître dans *Mater. Res. Bull.*
2. "Structure Determination Package," Enraf Nonius, Delft (1979).
3. M. DEHEDIN-FAVRE, J. MASSON, ET H. GUERIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1**, 78-79 (1972).
4. M. BAGIEU-BEUCHER, A. DURIF, ET J. C. GUITEL, *Acta Crystallogr. Sect. B* **31**, 2264-2267 (1975).
5. D. BLUM, A. DURIF, ET J. C. GUITEL, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 3222-3224 (1977).
6. K. H. TYTKO ET B. SCHÖNFELD, *Z. Naturforsch. B* **30**, 471 (1975).
7. I. KNÖPNADEL, H. HARTL, W. D. HUNNIUS, ET J. FUCHS, *Angew. Chem.* **86**, 894 (1974).
8. W. D. HUNNIUS, *Z. Naturforsch. B* **29**, 599 (1974).
9. M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET A. DURIF, *Acta Crystallogr. Sect. B* **35**, 1441-1444 (1979).
10. K. H. JOST, H. WORZALA, ET E. THILO, *Acta Crystallogr.* **21**, 808-813 (1966).
11. A. WINKLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **350**, 320-325 (1967).
12. D. NGUYEN-HUY ET T. JOUINI, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 3727-3729 (1978).
13. M. T. AVERBUCH-POUCHOT; Structure cristalline de  $\text{NaH}_2\text{As}_3\text{O}_9$  (private communication).
14. A. BOULLE, *C.R. Acad. Sci. Paris* **206**, 517-530 (1938).