Die Kristallstruktur des Arsensäurehydrates 2H₃AsO₄.H₂O

VON HORST WORZALA

Institut für anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1199 Berlin, Rudower Chaussee 5, Deutschland (DDR)

(Eingegangen am 2. November 1967)

Professor Erich Thilo zum 70. Geburtstage gewidmet

Single crystals of the hydrate $2H_3AsO_4$. H_2O of arsenic acid are monoclinic with a=7.60, b=13.29, c=8.24 Å, $\beta=109.6^\circ$, space group $P2_1/c$. The structure consists of AsO₄ tetrahedra, linked by hydrogen bonds.

Allgemeines

Im Rahmen von Untersuchungen über die Konstitution der Hydrate des Arsen-V-oxids wurde die Struktur des As₂O₅.⁵/₃H₂O bestimmt (Jost, Worzala & Thilo, 1966). Dabei hatte sich ergeben, dass diese Substanz eine hochmolekulare Verbindung $[H_5As_3O_{10}]_x$ ist, in der AsO₄-Tetraeder und AsO₆-Oktaeder vorliegen, die über Sauerstoffbrücken zu unendlichen Bändern verknüpft sind. Vom Phosphor existiert keine analoge Verbindung. Es war nun interessant zu untersuchen, mit welchen Koordinationszahlen das Arsen gegenüber Sauerstoff im 4-Hydrat des Arsen-V-oxids auftritt. Ausserdem sollte die Frage geklärt werden, ob es sich hierbei ebenfalls um eine kondensierte Verbindung handelt oder aber um das Halbhydrat der Arsensäure, H_3AsO_4 . $\frac{1}{2}H_2O_1$, wie schon Simon & Thaler (1927) vermutet hatten. Auf Grund der bereits von Joly (1885) festgestellten Fähigkeit des As₂O₅.4H₂O, mit dem entsprechenden P₂O₅.4H₂O Mischkristalle zu bilden, war anzunehmen, dass das Arsen in dieser Verbindung die Koordinationszahl 4 besitzt; denn bisher ist noch keine Verbindung des fünfwertigen Phosphors bekannt, in der er gegenüber Sauerstoff eine andere Koordinationszahl als 4 annimmt. Die Bildung von Mischkristallen zwischen As₂O₅, 4H₂O und P₂O₅, 4H₂O in jedem Verhältnis haben wir bestätigt. Ausserdem wurden aus Schwenkaufnahmen von Kristallen des As₂O₅.4₂O und des $(As, P)_2O_5.4H_2O(As: P=1:1 und 2:1)$ um die Prismenachse die Gitterkonstanten c bestimmt und mit dem Wert beim P₂O₅.4H₂O verglichen (Smith, Brown & Lehr, 1955), wobei sich ergab, dass eine lineare Abhängigkeit der Grösse dieser Gitterkonstanten vom As- bzw. P-Gehalt vorliegt (Tabelle 1). Diese Feststellung und die Tatsache, dass die übrigen Gitterkonstanten des As₂O₅.4H₂O und des P₂O₅.4H₂O sehr ähnlich sind und beide Verbindungen die gleiche Raumgruppe besitzen (siehe unten), liessen vermuten, dass As₂O₅.4H₂O und P₂O₅.4H₂O isotyp sind.

Tabelle 1. Abhängigkeit der Gitterkonstanten c vom As- bzw. P-Gehalt

	Gitterkonstante
$As_2O_5.4H_2O$	8,24 Å
$(As, P)_2O_5.4H_2O$	8,16
As: $P = 2:1$	
$(As, P)_2O_5.4H_2O$	8,08
As: $P = 1:1$	
$P_2O_5.4H_2O$	7,94

с

Darstellung

Kristalle des $As_2O_5.4H_2O$ wurden aus einer konzentrierten wässrigen Arsensäurelösung nach Animpfen mit Kristallen derselben Verbindung [bzw. der entsprechenden Phosphorverbindung $P_2O_5.4H_2O$ (Joly, 1885)] erhalten. Angaben, wonach sich die Kristalle auch ohne Animpfen durch längeres Stehen in der Kälte (bis zu einem Vierteljahr) aus einer konzentrierten

Tabelle 2. Atomkoordinaten und deren Standardabweichungen

	x	у	Z	В	$2\sigma(X)$	$2\sigma(Y)$	$2\sigma(Z)$
As(1)	0.7474	0.1035	0,4409	1.85 Å	0,0026 Å	0,0022 Å	0,0034 Å
As(2)	0.1425	0.1351	0,0848	1,85	0,0026	0,0022	0,0034
$\dot{\mathbf{O}}(\dot{\mathbf{I}})$	0.3140	0.0190	0.5566	2,68	0,0225	0,0189	0,0261
$\tilde{O}(2)$	0.5509	0.1621	0,4316	2,68	0,0225	0,0189	0,0261
$\tilde{O}(\bar{3})$	0.9306	0,1340	0,5959	2,68	0,0225	0,0189	0,0261
Q(4)	0.7682	0.1219	0,2500	2,68	0,0225	0,0189	0,0261
Ō(Ś)	0,1058	0,0985	0,2584	2,68	0,0225	0,0189	0,0261
0(6)	0.9372	0,1241	0,9163	2,68	0,0225	0,0189	0,0261
O(7)	0,3089	0,0671	0,0508	2,68	0,0225	0,0189	0,0261
O (8)	0.2186	0,2431	0,5904	2,68	0,0225	0,0189	0,0261
0(9)	0,5157	0,1321	0,8687	2,68	0,0225	0,0189	0,0261

Arsensäurelösung ausscheiden, liessen sich nicht bestätigen. Allerdings hatten sich in einer mehr als 10 Jahre alten Flasche, die ursprünglich eine Arsensäurelösung enthalten hatte, grosse Tafeln von $As_2O_5.4H_2O$ gebildet. Je nach den Kristallisationsbedingungen erhält man farblose, etwa 5–10 mm lange Prismen oder Tafeln, die sehr hygroskopisch sind. Die Kristalle schmelzen bei 36°C unter gleichzeitiger Zersetzung in $[H_5As_3O_{10}]_x$ und H_2O . Aus beiden Gründen mussten die Kristalle für die Aufnahmen mit besonderer Vorsicht in einer Trockenkammer präpariert und eingeschmolzen werden.

Die Kristalle sind monoklin mit den Gitterkonstanten (berechnet unter Benutzung von $\lambda_{Cua_1} = 1.5405$ Å):

$$\begin{array}{rl} a = & 7,60 \pm 0,02 \ \text{\AA} & \beta = 109,6 \pm 0,3^{\circ} \\ b = & 13,29 \pm 0,03 & V = 783 & \pm 4 \ \text{\AA}^{3} \\ c = & 8,24 \pm 0,02 \end{array}$$

Auf Grund der Auslöschungen und der Intensitätensymmetrien ist die Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle wurde in Anlehnung an die von Smith *et al.* (1955) für das $P_2O_5.4H_2O$ gefundene gewählt. Die Dichte, die sowohl nach der Schwebemethode als auch pyknometrisch über Petroleum als Sperrflüssigkeit bestimmt wurde, ergab sich zu 2,56 g.cm⁻³. Damit errechnet sich für die Zahl der Formeleinheiten As₂O₅.4H₂O = 2H₃AsO₄.H₂O (F.W. 301,90) in der Elementarzelle Z=4,001. Mit Z=4 ergibt sich eine berechnete Dichte $D_x=2,56$ g.cm⁻³.

Die Aufnahmen zur Intensitätsauswertung wurden mit ungefilterter Cu-Strahlung gemacht.

Aus integrierten Weissenbergaufnahmen zweier Kristalle (der erste Kristall hatte sich während der Aufnahmen zersetzt) wurden die Intensitäten der Reflexe der Schichten (hk0) bis (hk5) bestimmt. Die Intensitäten der schwachen Reflexe und der Okl-Reflexe wurden nichtintegrierten Weissenbergaufnahmen entnommen. Die Intensitäten aus den Aufnahmen mit dem ersten Kristall [(hk0) bis (hk3)] um die z-Achse, der eine prismatische Form hatte (Länge der Kanten der Prismenbasisfläche = $0,020 \times 0,008$ cm), wurden auf Absorption korrigiert. Dabei wurde der Querschnitt des Kristalls in $20 \times 8 = 160$ etwa quadratische Flächen eingeteilt. Die Intensitäten aus den Aufnahmen mit dem zweiten, annähernd kugeligen Kristall [(hk4) und (hk5)] wurden unter Annahme einer idealen Kugelform korrigiert $(\mu_{\text{Cu-Strlg.}} = 121,8 \text{ cm}^{-1}; \mu \cdot R = 1,72).$

Insgesamt wurden durch die Aufnahmen 1260 kristallographisch verschiedene Reflexe erfasst (70% des Cu-Bereiches), von denen 113 nicht beobachtet wurden.

Strukturbestimmung

Aus den Pattersonprojektionen P(uv), $P_1^{\cos}(uv)$, $P_1^{\sin}(uv)$ und P(vw) wurden erste Arsenkoordinaten erhalten. Aus den damit berechneten F_c -Werten konnte etwa die Hälfte der Vorzeichen für die F_o -Werte mit einiger Sicherheit festgelegt werden. Diese Werte genügten für die Berechnung erster Elektronendichte-Projektionen, deren Auswertung die Aufstellung eines Strukturmodells ermöglichte. Die Verfeinerung der Atomkoordinaten erfolgte mit Hilfe von Differenz-Elektronendichten, zunächst in Gesamtprojektionen, später in angenäherten Teilprojektionen (Fig. 1):



Fig. 1. Elektronendichteverteilung des $2H_3AsO_4.H_2O$, zusammengesetzt aus der Teilprojektion $\int_{-c/4}^{+c/4} \varrho_0 dZ$ und einem Schnitt der Elektronendichte in $z=\frac{1}{4}$. Für jede Atomart äquidistante Linien. Die Numerierung der Atome wie in Tabelle 2.



Fig.2. Schema der Doppelschichten im $2H_3AsO_4$. H_2O in der (x, y)-Projektion. Die Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb einer Doppelschicht und zwischen zwei Doppelschichten sind gestrichelt eingezeichnet.

HORST WORZALA

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

h k	P _1 P _	h k	P . P .	h k	P ₀ P ₀	h k		ч У	Irol Po	h k	IPol Po		Ed .		l.,
IIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIII	Fol Fol Fol Fol 766 839 1183-1300 1280 820 665 324 327 374 -327 375 342 493 406 213 -392 283 262 211 -2831 406 -394 406 -394 407 -397 211 -2831 403 1776 142 1770 1434 1770 1434 1776 301 295 1048 1178 303 292 104 1178 303 292 -103 192 1048 1178 203 -192 104 1478 303 292 -204 -201 4453 -315 2861 5379 <	△ 45678123456781234567812345678123456712345671234567123456123456123456781234567812345671123456711234567112345671123456711234567112345671234567123456712345671123456711234567123456712345671234567123456711234567112345671234567123456712345671234567123456712345671234567123456712345671234567123457671234576712345671234576742345767768800000000000000000000000000000000	$ \begin{array}{c} \mathbf{F} \circ \mathbf{I} & \mathbf{F} \circ \mathbf$	a 123451234512345123456781234567812345678123456781234567812345678123456781234567812345678123456781234561	$ \begin{bmatrix} r & 0 \end{bmatrix} & r & 0 \\ 584 & 555 \\ 328 & 274 \\ 171 & -185 \\ 239 & -185 \\ 188 & -96 \\ 185 & 159 \\ 331 & 331 \\ 331 & 331 \\ 331 & 331 \\ 337 & -75 \\ 175 & -758 \\ 135 & -775 \\ 175 & -198 \\ 105 & -778 \\ 105 & -778 \\ 105 & -778 \\ 105 & -778 \\ 105 & -778 \\ 105 & -778 \\ 105 & -778 \\ 105 & -778 \\ 105 & -778 \\ 105 & -788 \\ 106 & 1277 \\ 106 & -182 \\ 106 & -192 \\ 107 & -778 \\ 106 & -140 \\ 107 & -778 \\ 107 & -778 \\ 107 & -778 \\ 108 & -168 \\ 100 & -154 \\ 100 & -154 \\ 100 & -154 \\ 100 & -154 \\ 100 & -184 \\ 100$	678123456781234567812345671234567123456712345671234567	I* ol * c 726 -6.34 - 46 - 4.1 - 4.1 - 4.1 - 4.1 - 4.1 - 4.1 - 4.1 - 4.1 374 394 343 -336 279 -282 - -282 - -282 - -282 - -282 - -282 - -282 - -282 - -282 - -282 - -293 - -206 - -206 - -316 - -316 - -316 - -316 - -316 - -316 - -316 - -316 - -316 - -314 <t< th=""><th>- 123456123456123451234123127575555785755557555578578578578578578578</th><th>$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</th><th>······································</th><th>$\begin{array}{c} 1 & 0 \\ 1 & 0 \\ 73 & -783 \\ -$</th><th></th><th>$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</th><th></th><th>$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$</th></t<>	- 123456123456123451234123127575555785755557555578578578578578578578	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	······································	$ \begin{array}{c} 1 & 0 \\ 1 & 0 \\ 73 & -783 \\ -$		$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $
<u>k</u> k <u></u>	17.1 7. 476 -416	h k 5 1	 7. 7. 604 -623	h k 5 7	289 278	h k 7 16	F ₀ F ₀	h x	17. 7.	h k	F ₀ F ₀	h k T s	r_0 r_0	h k	<u>، ا، با</u>
2345671234561234561234561234512341234123412341234125412545252525252525252525252525252525	$\begin{array}{c} 720\\ -4691\\ -4691\\ -720\\ -712$		1757-08822 1757-08822 1757-08822 1757-08822 1757-08822 1757-08822 1757-08822 1757-08822 1757-08822 1757-08822 1757-08822 1757-0882		$\begin{array}{c} 277 & -177 \\ -226 \\ -217 \\ -226 \\ -217 \\ -226 \\ -217 \\ -226 \\ -217 \\ -217 \\ -226 \\ -217 \\ -217 \\ -226 \\ -217 \\ -217 \\ -226 \\ -217 \\ -217 \\ -226 \\ -217 \\ -217 \\ -227 \\ -228 \\ -225 \\ -25$	1234567890121411111111 2 3 3 4 5 5 7 1 2345671234567	$\begin{array}{c} 289\\ 48\\ 89\\ 49\\ 49\\ 40\\ 1117\\ 284\\ 29\\ -90\\ 304\\ 228\\ -90\\ 304\\ 228\\ -156\\ 117\\ 284\\ -266\\ 117\\ 284\\ -266\\ 113\\ -16\\ 210\\ 222\\ -154\\ 117\\ 284\\ -266\\ 113\\ -102\\ 123\\ 120\\ 222\\ -154\\ 102\\ 120\\ 239\\ -239\\ 254\\ 206\\ 113\\ -239\\ 206\\ 102\\ 240\\ 240\\ 240\\ 240\\ 240\\ 240\\ 240\\ 2$	23456712345612345612345612345123412341231212412312412312412341234512	$\begin{array}{c} 766 \\ 776 \\ 776 \\ 776 \\ 776 \\ 776 \\ 776 \\ 776 \\ 776 \\ 776 \\ 776 \\ 776 \\ 776 \\ 776 \\ 776 \\ 776 \\ 776 \\ 776 \\ 777 $ 777 \\ 777 777 777	ガイッチオラビア おうイアライエッシア おうイッチナ アガリイッチナナ アガライッチェッチ アガライッチェッチ ア・2	$ \begin{array}{c} -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 $	· >> *> *> *> *> *> *> *> *> *> *> *> *>	$\begin{array}{c} -56 \\ -66 \\ -77 \\ -77 \\$	1012343670 12343670 12343670 12343671234367234 1234567234 123457274 12345767234 12345777777777777777777777777777777777777	$\begin{array}{c} 477 & \mathbf{-480}\\ 10686 & 778\\ 10686 & 778\\ 10686 & 778\\ 10686 & 1077\\ 1068 & 1077\\ 1077$

Tabelle 3 (Fort.)

þ	7	17. 2°.	h l:	þ	ol Fe	ħ	Ŀ	¤_	Fo	h	k	եվ	7.	h k	P.J	7 0	Ъ	k	 - 4	r 0	Þ.	k	k 4	¥.,	Þ	k	Þ₀l	٣
612345	5	349 298 248 257 165 -130 390 -406 216 212 477 451	1	1	188 1176 367 317 537 -517 128 -128 78 -70 142 -147	56781-24	7 8	101 454 183 482 404	74 461 15 -180 500 387	112345	1	176 448 268 395 508	128 -392 -245 313 466	3 11 1 12 2 3 1 13 2	376 52 52 251 165 84	-356 -65 66 -218 -194 69		4 5	100 494 1003 459	-08 544 -1068 -1457		1	251 365 37 536 193 420	274 374 32) 32) 32) 32)	0	6 7 8 9 10	173 191 199 278 160	140 -179 -195 200 -144
12345	7	110 87 128 -111 500 514 92 -97 417 -378 105 66	n Finimiatinasi		303 321 349 -383 399 -374 399 367 65 83 120 -76	nidiniot-lai		124 	139 37 27 -345 -287 133	5 1 2345	2	129 547 1115 388 444 57	-125 618 1124 390 -425 -81	1 14 0 1 2 3 4 5	268 1267 411 273 159	-253 -1353 417 -295 183		6	268 251 617	282 -282 -20 253 636	Not-Mentel	3	195 60 223	247 210 59 -235	Ş		299 305 124 93 250	268 303 -124 -83
012045	8	316 294 720 -767 500 -495 298 280 271 272 156 147		3	83 -56 60 37 46 25 197 -231 642 -681 394 384	i-ininiatriol	9	550 69 376 303 330 119	-570 91 374 301 354	612345	3	218 234 331 425	-33 240 228 -44 -272 -390	6 7 8 9 10 11	765 519 395 29 195 459	811 -481 379 -08 -180 407	niniainioini		223 54 432 460 60	09 -251 -157 -157 -57	na-haria	4	134 115 149	138 126 159 -03 -155		•	242	-242
612345	2	- 24 11 596 573 326 329 13 138 -117		1	243 1249 399 372 651 -651 193 -179 147 116 138 -149		1 0	179 352 371 266 720 69	-197 -338 390 -272 -732 116	6-27450	4	115 61 214 244 177 138	116 231 -251 -171 144	12 13 14 12 14	154 659 246 1202	-177 -13 26 -722 289 1216	abi-iviniak	7	237 188 181 481 525 173	226 -165 505 527 210	0	012745	1223 343 372 920	-1508 310 10 329 1020 -141				
127451	10	92 -99 202 143 252 270 211 -208 436 -421 64 84	- INITIAINIOI	•	793 -899 257 -249 133 -111 101 -101 330 -307 725 703	Not-t-Inimi	11	442 156 261 376 133	482 117 -248 19 -359 141	0123451	5	210 227 281 398 264 473	207 -224 258 372 -199 -437		636 486 55 	-620 -413 -08 2 -135 7 -768		8	256 393 43 55 692	-268 -390 -55 -54 -763		6789 9011	154 422 632 146 169	74 -408 -684 -136 24 183				
204120.	12	11 243 233 243 211 349 309 - 04	신입다는 전다	5	261 -265 573 -623 693 754 330 331 564 -573	****	12	216 32 188	-09 -254 -15 -04 -183	234510	7	803 276 267 93 337	-812 -296 263 126 -353	-Inimiainioir	92 218 58 80	123 1 300 3 -209 7 546 7 745		9	525 195 262 132 115 495	556 150 -274 -136 119 -507	1	12 13 • 7 • 1 2	197 173 122	217 196 149 -13				
410:012	13	138 -152 - 31 426 -435 303 -281 50 46 188 -147	415401740101	_	706 -728 440 -425 87 55 248 235 394 370 40	140.000	13	207 151 156 238 298 110	-110 118 190 283 -117	1345121	8	345 326 150 67 223 384	285 294 140 71 -223 337	1801 3 1777 - 108	75 30 34 34 58	5 -728 5 -312 3 371 3 -397 9 -845 3 -596	- KUPUAINA I		686 110 289 137 183	-57 700 110 -329 -141 193		345678	189 154 162 53 329 219	118 -144 -156 -59 -279 237				
	15		rintriationat	6	789 826 36 399 -397 220 -174	AND MARKED	14	307 209 248 257	-65 -295 -213 -245 184	451234	9	229 213 361 265 376 211	221 -203 375 -255 -359 182		45	4 418 5 448 6 154 -13 0 -39	- H- IVIE - H- H- H- H- H- H-	10	362 232 133 105 254 187	-338 -211 159 87 237 194	1	9 10 11 12 8	189 108 357 132	216 111 390 -141				
	1	894 -821 482 -473 206 218 555 616 748 -839 349 -376 798 764		7	234 235 12 37 -74 271 290 615 650 587 -600 761 -827		15	380	-16 -438 -11 7 80 7 -72	123412	10 11	117 371 288 95 486	130 364 206 -68 485 11		49. 37 12 19 12	2 558 4 62 7 -383 0 -94 0 182 9 111		11	216 265 198 172 145	-18 -196 -261 -161 -184 -132	0	012345	558 374 134 219 353 331	-568 341 -110 173 375 -295				

Die endgültigen Atomkoordinaten (Tabelle 2) wurden durch eine least-squares-Verfeinerung mit den Reflexen hk0 bis hk5 erhalten. Die Temperaturfaktoren der Arsen- und Sauerstoffatome wurden unter sich gleich und isotrop behandelt.

Wegen des grossen Aufwandes, den die Berechnung dreidimensionaler Differenz-Elektronendichten erfordert, musste auf eine Lokalisierung der H-Atome verzichtet werden. Die vermutlichen H-Brückenbindungen wurden jedoch auf Grund der $O \cdots O$ -Abstände festgelegt.

Die in Tabelle 3 aufgeführten F_c -Werte wurden berechnet mit f_{As} und f_0 nach den International Tables for X-ray Crystallography (1962). Unter Berücksichtigung der nichtbeobachteten Reflexe (Hamilton, 1955) sowie der 'extinktionsverdächtigen' Reflexe (insbesondere 200, 040, 121, 102, 202, 023, 104 und $\overline{104}$) ist der abschliessende *R*-Faktor 0,094.

Die endgültigen Atomkoordinaten und deren Standardabweichungen sind in Tabelle 1 enthalten. Die Standardabweichungen der Koordinaten wurden nach Cruickshank (1949) berechnet.

Beschreibung der Gesamtstruktur

Die Strukturbestimmung ergab, dass das $As_2O_5.4H_2O$ aus AsO₄-Tetraedern aufgebaut ist, die durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft und in gewellten Doppelschichten angeordnet sind, die parallel (001)



Fig. 3. Längen der (As-O)-Bindungen und der Tetraederkanten. Zellkanten wie in Fig. 4.



Fig.4. Lage der H-Brücken in der (y,z)-Projektion. ---- H-Brücken zwischen AsO₄-Tetraedern innerhalb einer Doppelschicht. -.-. H-Brücken zwischen den Doppelschichten, die über H₂O führen. Die Lage des Wassers ist durch ein (W) markiert.

verlaufen (Fig. 2). Die Doppelschichten sind untereinander nur über H-Brücken verknüpft, die über H_2O führen, das zwischen die AsO₄-Schichten eingelagert ist. Die Verbindung As₂O₅.4H₂O ist auf Grund dieses Aufbaus als ein Hydrat, 2H₃AsO₄.H₂O, der Arsensäure zu formulieren.

AsO₄-Tetraeder und Wasserstoffbrückenbindungen

Die As-O-Bindungsabstände liegen zwischen 1,59 und 1,71 Å (Fig. 3). Ein in Anlehnung an Zachariasen (1963) aufgestelltes Bindungsgleichgewicht zeigt, dass den beiden kürzesten As-O-Bindungen zum O(3) und O(5) mit Längen von 1,59 und 1,62 Å Bindungsstärke vonn 1,5 bzw. 1,4 zuzuordnen sind, während die beiden längsten As-O-Bindungen mit 1,71 Å und Bindungsstärken von etwa 1,15 weitgehend als As-OH-Bindungen vorliegen. Als Grundlage zur Aufstellung des Bindungsgleichgewichtes wurde für eine As-O-Bindung der Länge 1,75 Å eine Bindungsstärke 1,0, für eine der Länge 1,69 Å eine Bindungsstärke 1,25 angenommen (Liebau, 1956; Hilmer & Dornberger-Schiff, 1956; Jost, Worzala & Thilo, 1966).

Die Längen der Tetraederkanten sowie die Grösse der O-As-O-Tetraederwinkel zeigen keine Besonderheiten und sind in Fig.3 bzw. Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4. Valenzwinkel

O(1) - As(1) - O(2)	101,8°
O(1) - As(1) - O(3)	113,8
O(1) - As(1) - O(4)	105,5
O(2) - As(1) - O(3)	116,5
O(3) - As(1) - O(4)	112,8
O(2) - As(1) - O(4)	104,9
O(5) - As(2) - O(6')	108,1
O(5) - As(2) - O(7)	110,8
O(5) - As(2) - O(8')	114,5
O(6') - As(2) - O(7)	110,8
O(6') - As(2) - O(8')	108,0
O(7) - As(2) - O(8')	104.5

In der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle liegen 8 O····O-Abstände unter 3 Å ausserhalb der Tetraeder vor, d.h. so viele, wie H-Atome vorhanden sind, so dass eine Zuordnung der H-Atome zu den entsprechenden O···O-Abständen ohne Schwierigkeit möglich ist (Fig.4). Die Wasserstoffbrücken, die die AsO₄-Tetraeder miteinander verbinden, sind mit Längen zwischen 2,56 und 2,64 Å ziemlich gleich. Es handelt sich vermutlich um asymmetrische, relativ starke H-Brücken. Vom Wasser gehen zwei kürzere, mittelstarke H-Brücken mit 2.66 und 2.78 Å und zwei lange. sehr schwache H-Brücken mit 2,93 und 2,94 Å aus. Wie auf Grund der entsprechenden As-O-Abstände vermutet werden kann, gehen die beiden kürzeren H-Brücken sicherlich von OH-Gruppen aus, die am Arsen gebunden sind, während die längeren H-Brücken darauf hindeuten, dass die H-Atome des Wassers weitgehend kovalent gebunden sind, so dass nur sehr schwache H-Brücken ausgebildet werden. Der Zusammenhalt der AsO₄-Doppelketten untereinander ist daher hauptsächlich durch die beiden kürzeren der H-Brücken, die über Wasser führen, gegeben.

Herrn Dr K.-H. Jost und Herrn Prof. E. Thilo danke ich herzlich für wertvolle Diskussionen. Frau I. Rau danke ich für die Unterstützung bei den Rechenarbeiten.

Literatur

- CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). Acta Cryst. 2, 65.
- 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.
- JOLY, A. (1885). C.r. Acad. Sci. Paris, 100, 1221.
- JOST, K.-H., WORZALA, H. & THILO, E. (1966). Acta Cryst. 21, 808.
- LIEBAU, F. (1956). Acta Cryst. 9, 811.
- SMITH, J. P., BROWN, W. E. & LEHR, J. R. (1955). J. Amer. Chem. Soc. 77, 2728; Structure Reports, 19, 432.
- SIMON, A. & THALER, E. (1927). Z. anorg. allg. Chem. 161. 143.
- ZACHARIASEN, W. H. (1963). Acta Cryst. 16, 385.