

Die Kristallstruktur des Arsensäurehydrates $2\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

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. Geburtstag gewidmet

Single crystals of the hydrate $2\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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 AsO_4 tetrahedra, linked by hydrogen bonds.

Allgemeines

Im Rahmen von Untersuchungen über die Konstitution der Hydrate des Arsen-V-oxids wurde die Struktur des $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \frac{5}{3}\text{H}_2\text{O}$ bestimmt (Jost, Worzala & Thilo, 1966). Dabei hatte sich ergeben, dass diese Substanz eine hochmolekulare Verbindung $[\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}]_x$ ist, in der AsO_4 -Tetraeder und AsO_6 -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, $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, wie schon Simon & Thaler (1927) vermutet hatten. Auf Grund der bereits von Joly (1885) festgestellten Fähigkeit des $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, mit dem entsprechenden $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in jedem Verhältnis haben wir bestätigt. Ausserdem wurden aus Schwenkaufnahmen von Kristallen des $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und des $(\text{As}, \text{P})_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (As:P = 1:1 und 2:1) um die Prismen-

achse die Gitterkonstanten c bestimmt und mit dem Wert beim $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und des $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sehr ähnlich sind und beide Verbindungen die gleiche Raumgruppe besitzen (siehe unten), liessen vermuten, dass $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ isotyp sind.

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

	Gitterkonstante c
$\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8,24 Å
$(\text{As}, \text{P})_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ As: P = 2:1	8,16
$(\text{As}, \text{P})_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ As: P = 1:1	8,08
$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	7,94

Darstellung

Kristalle des $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden aus einer konzentrierten wässrigen Arsensäurelösung nach Animpfen mit Kristallen derselben Verbindung [bzw. der entsprechenden Phosphorverbindung $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (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	y	z	B	$2\sigma(X)$	$2\sigma(Y)$	$2\sigma(Z)$
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
O(1)	0,3140	0,0190	0,5566	2,68	0,0225	0,0189	0,0261
O(2)	0,5509	0,1621	0,4316	2,68	0,0225	0,0189	0,0261
O(3)	0,9306	0,1340	0,5959	2,68	0,0225	0,0189	0,0261
O(4)	0,7682	0,1219	0,2500	2,68	0,0225	0,0189	0,0261
O(5)	0,1058	0,0985	0,2584	2,68	0,0225	0,0189	0,0261
O(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
O(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 $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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 $[\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}]_x$ 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 $\lambda_{\text{Cu}\alpha_1} = 1.5405 \text{ \AA}$):

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

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 $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gefundene gewählt. Die Dichte, die sowohl nach der Schwebemethode als auch pyknometrisch über Petroleum als Sperrflüssigkeit bestimmt wurde, ergab sich zu $2,56 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Damit errechnet sich für die Zahl der Formeleinheiten $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (F.W. 301,90) in der Elementarzelle $Z=4,001$. Mit $Z=4$ ergibt sich eine berechnete Dichte $D_x = 2,56 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

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 $0kl$ -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 $= 0,020 \times 0,008 \text{ cm}$), 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):

$$\int_0^{c/2} (\rho_o - \rho_c) dZ, \int_{-c/4}^{+c/4} (\rho_o - \rho_c) dZ, \int_{-c/8}^{+c/8} (\rho_o - \rho_c) dZ.$$

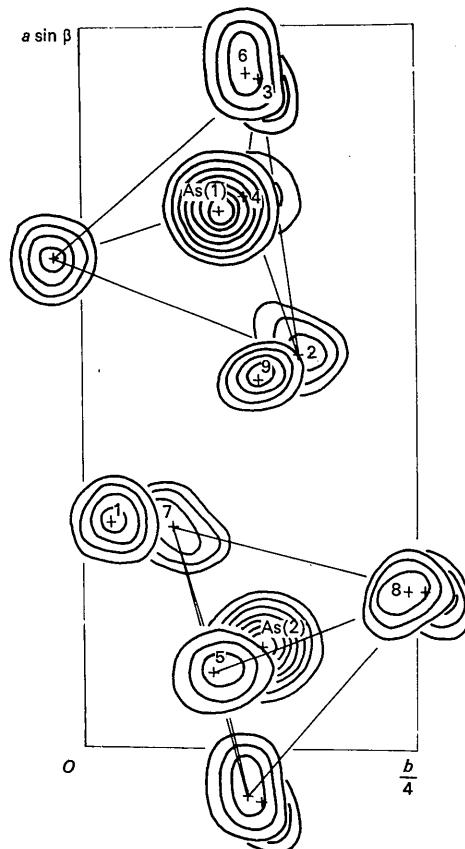


Fig. 1. Elektronendichteverteilung des $2\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, zusammengesetzt aus der Teilprojektion $\int_{-c/4}^{+c/4} \rho_o dZ$ und einem Schnitt der Elektronendichte in $z = \frac{1}{4}$. Für jede Atomart äquidistante Linien. Die Numerierung der Atome wie in Tabelle 2.

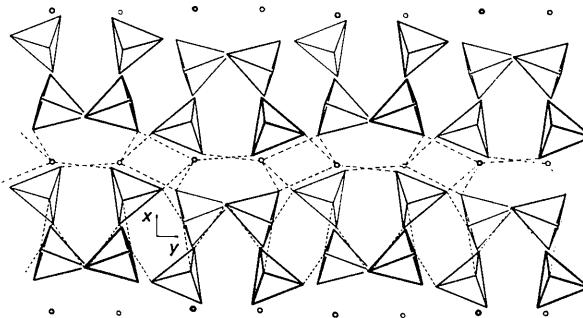


Fig. 2. Schema der Doppelschichten im $2\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in der (x, y) -Projektion. Die Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb einer Doppelschicht und zwischen zwei Doppelschichten sind gestrichelt eingezeichnet.

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Struktur Faktoren

Table with 16 columns of observed and calculated structure factors (F_o, F_c) for various h k l reflections. The table is organized into four groups of four columns each, with reflection indices (h k l) listed on the left.

Continuation of the structure factor table, showing observed (F_o) and calculated (F_c) values for reflections with indices h k l. The layout follows the same columnar structure as the first table.

Tabelle 3 (Fort.)

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	h	k	F_o	F_c																								
1	5	349	258	1	1188	1176	7	101	74	1	5	3	11	376	-336	4	100	-98	11	331	234	0	6	173	140	1	5	349	258	1	1188	1176	7	101	74	1	5	3	11	376	-336	4	100	-98	11	331	234	0	6	173	140

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 $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstände festgelegt.

Die in Tabelle 3 aufgeführten F_c -Werte wurden berechnet mit f_{As} und f_{O} nach den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Unter Berücksichtigung der nichtbeobachteten Reflexe (Hamilton, 1955) sowie der 'extinctionsverdächtigen' Reflexe (insbesondere 200, 040, 121, 102, 202, 023, 104 und $\bar{1}04$) 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 $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aus AsO_4 -Tetraedern aufgebaut ist, die durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft und in gewellten Doppelschichten angeordnet sind, die parallel (001)

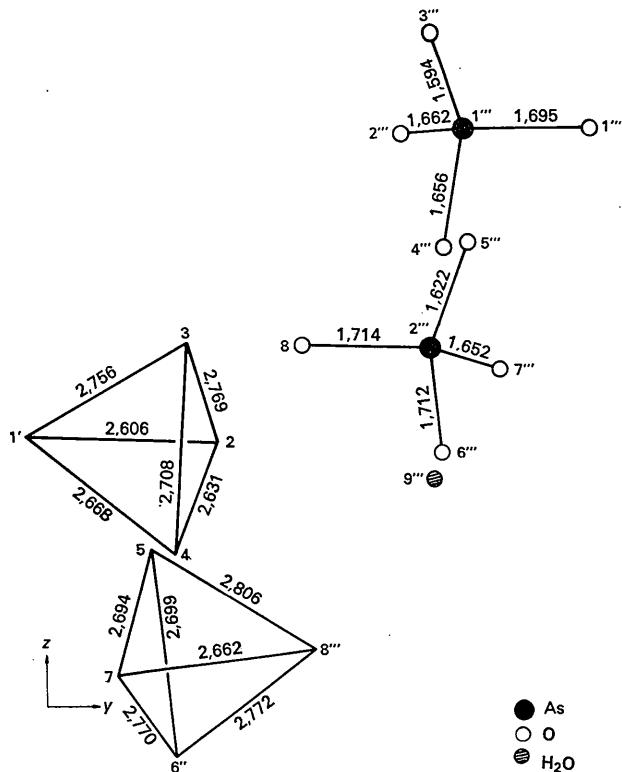


Fig. 3. Längen der (As-O)-Bindungen und der Tetraederkanten. Zellkanten wie in Fig. 4.

