

GIOVANNI FERRARIS

CONSIDERAZIONI

SULLA CONFIGURAZIONE DEL GRUPPO  $(\text{AsO}_4\text{H})^{2-}$  (\*).

RIASSUNTO. — In base ai risultati ottenuti dallo studio strutturale di  $\text{CaHAsO}_4$  (weillite),  $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (haidingerite),  $\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (pharmacolite) e di  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , si possono mettere in evidenza per il gruppo  $(\text{AsO}_4\text{H})^{2-}$  le caratteristiche sotto elencate.

- 1) Il valore medio delle distanze As—O (compreso l'atomo di ossigeno del gruppo OH) è costante.
- 2) La distanza As—OH è maggiore della distanza As—O.
- 3) La distanza As—O dipende dal tipo di intorno dell'atomo di ossigeno.
- 4) Ai legami As—O corrispondono angoli O—As—O maggiori del valore tetraedrico (109,5°).
- 5) Il tetraedro  $\text{AsO}_4$  si deforma in modo da alterare il meno possibile le distanze O—O.
- 6) L'angolo As—O—H è di « tipo tetraedrico ».

ABSTRACT. — The results obtained in the crystal structure analyses of  $\text{CaHAsO}_4$  (weillite),  $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (haidingerite),  $\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (pharmacolite) and  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  allow to infer the presence of the following peculiarities in the  $(\text{AsO}_4\text{H})^{2-}$  moiety.

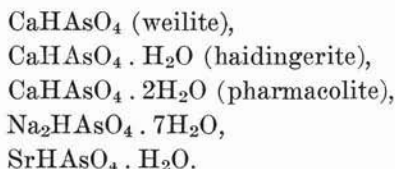
- 1) The mean value of As—O bond lengths (including the oxygen atom of the OH group) is constant.
- 2) The length of the As—OH bond is longer than the As—O distances.
- 3) The As—O distance depends on the environment of the oxygen atom.
- 4) The O—As—O angles corresponding to As—O bonds are larger than the tetrahedral value (109.5°).
- 5) The  $\text{AsO}_4$  tetrahedron distorts itself so as to alter as little as possible the O—O distances.
- 6) The As—O—H angle is of the « tetrahedral type ».

---

(\*) La presente nota è l'adattamento di parte di una Conferenza tenuta dall'Autore presso la School of Chemistry dell'Università di Bradford (Inghilterra) nell'ottobre 1969.

### Introduzione.

Benchè la famiglia dei composti inorganici, in special modo minerali, contenenti il gruppo  $\text{AsO}_4$  non sia delle meno numerose, risulta che gli studi cristallografici strutturali eseguiti sui suoi membri sono, se non scarsi, almeno meno frequenti che per composti di altre famiglie. In particolare risulta che solo cinque composti contenenti il gruppo  $(\text{AsO}_4\text{H})^{2-}$  sono stati finora studiati. Tali composti, nella cui struttura i gruppi in questione sono tra loro isolati, sono:



I primi quattro sono stati studiati dall'autore, da solo o in collaborazione [6, 12, 13, 14, 15, 16, 17]; la struttura di  $\text{SrHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  è stata risolta da H. Binas [3].  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  è stato quasi contemporaneamente studiato anche da W. H. Baur e A. A. Khan [1]; sulla haidingerite esistono pure lavori di H. Binas [2] e M. Cassien, P. Herpin e F. Permingeat [7].

Scopo di questa nota è di mettere in evidenza alcune caratteristiche « geometriche » del gruppo  $(\text{AsO}_4\text{H})^{2-}$  senza peraltro entrare in merito alla natura del legame chimico. E' comunque fuori di dubbio che qualunque teoria soddisfacente sulla natura del legame chimico negli ioni  $\text{XO}_4^{n-}$  dovrà essere in grado di spiegarne eventuali caratteristiche geometriche ricorrenti; gli studi a tal proposito, specialmente per quanto riguarda l'arsenico, non sono molto avanzati. Si parla genericamente di legami  $\sigma$  dovuti a ibridi  $sp^3$  (cf. A. F. Wells [27]); D. W. J. Cruickshank [9] ha dimostrato, per casi analoghi, che si deve anche tenere conto di una certa quantità empirica di legame  $\pi$  implicante elettroni  $d$ .

### Analisi sperimentale.

I risultati di H. Binas [2, 3] non verranno presi in considerazione in questa nota perchè le strutture non sono state affinate; così pure non si è ritenuto opportuno includere nella discussione i risultati di M. Cassien et alii [7] per il loro scarso grado di affinamento (tra l'altro è stato usato un fattore di temperatura unico).

I risultati sperimentali presi in considerazione riguardano pertanto le altre strutture più sopra citate e sono stati ottenuti dal trattamento di intensità di diffrazione misurate al diffrattometro per monocristalli, eccezion fatta per la parte roentgenografica riguardante la haidingerite. Ad eccezione della weilite, per tutte le strutture è stata determinata la posizione degli atomi di idrogeno mediante diffrazione neutronica [15, 16, 17]; in tutti i casi l'affinamento è stato condotto con il metodo dei minimi quadrati e le deviazioni standard sulle distanze di legame variano da 0,004 Å a circa 0,01 Å e da 0,2° a 0,7° per gli angoli di legame. Per distanze ed angoli implicanti atomi di idrogeno si ha 0,02-0,03 Å e 1-2° rispettivamente. Per la haidingerite sono stati eseguiti affinamenti completi con dati roentgenografici [6], con dati da diffrazione neutronica [17] e nuovamente con i primi includendo gli atomi di idrogeno [17]; per pharmacolite e  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  l'affinamento con dati di diffrazione neutronica riguarda solo i parametri posizionali e termici degli atomi di idrogeno.

Ad eccezione della pharmacolite i campioni usati sono artificiali e pertanto la loro composizione chimica è ben definita; questo è importante quando si desidera fare considerazioni su distanze ed angoli specialmente nel caso di composti quali gli arseniati in cui As può essere sostituito per esempio da P e V (cf. [8, 21, 22]).

### Risultati sperimentali.

In tabella 1 sono riportati le distanze ed angoli riguardanti il gruppo  $(\text{AsO}_4\text{H})^{2-}$  per  $\text{CaHAsO}_4$  [due gruppi cristallograficamente indipendenti a) e b)], per  $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [a) dati roentgenografici senza atomo di idrogeno (<sup>1</sup>), b) dati roentgenografici con inclusione degli atomi di idrogeno come ottenuti dal caso c), c) dati da diffrazione neutronica], per  $\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e infine per  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [a) risultati dell'autore, b) risultati di W. H. Baur e A. A. Khan]. Gli atomi di ossigeno sono stati numerati in modo che, nell'ordine da O(1) a O(4), le distanze As—O vadano diminuendo; pertanto la numerazione non corrisponde a quella dei lavori originali. L'atomo O(1) è sempre l'atomo di ossigeno legato all'idrogeno acido; la posizione

---

(<sup>1</sup>) Le deviazioni standard sono da ritenersi ottimistiche in quanto ottenute da un affinamento a minimi quadrati con matrice a blocchi diagonali.

TABELLA 1.

Distanze ed angoli riguardanti il gruppo  $(\text{AsO}_4\text{H})^{2-}$  per  $\text{CaHAsO}_4$  [due gruppi cristallograficamente indipendenti a) e b)], per  $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [a) dati roentgenografici senza atomo di idrogeno, b) dati roentgenografici con inclusione degli atomi di idrogeno, c) dati da diffrazione neutronica], per  $\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e infine per  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [a) e b) due determinazioni indipendenti].

	$\text{CaHAsO}_4$		$\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$			$\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
	a	b	a	b	c		a	b
As—O(1)	1,722(8)Å	1,704(8)Å	1,767(6)Å	1,757(14)Å	1,732(10)Å	1,729(9)Å	1,742(4)Å	1,728(4)Å
As—O(2)	1,701(8)	1,676(8)	1,665(6)	1,670(15)	1,687(10)	1,678(9)	1,679(4)	1,669(5)
As—O(3)	1,677(7)	1,668(8)	1,646(6)	1,668(15)	1,660(10)	1,677(9)	1,669(4)	1,662(4)
As—O(4)	1,661(7)	1,667(8)	1,648(6)	1,654(16)	1,658(10)	1,661(9)	1,661(4)	1,654(5)
Media	1,690	1,679	1,682	1,687	1,684	1,686	1,688	1,678
O(1)—H	—	—	—	0,99(2)	1,00(2)	1,06(3)	0,97(3)	—
O(1)—O(2)	2,796(11)Å	2,740(11)Å	2,809(5)Å	2,793(20)Å	2,791(15)Å	2,668(13)Å	2,751(6)Å	2,732(5)Å
O(1)—O(3)	2,754(11)	2,765(11)	2,774(6)	2,774(20)	2,728(15)	2,766(13)	2,766(5)	2,738(5)
O(1)—O(4)	2,761(11)	2,678(11)	2,700(7)	2,723(23)	2,718(15)	2,747(12)	2,648(6)	2,642(6)
O(2)—O(3)	2,662(11)	2,720(12)	2,631(8)	2,667(21)	2,646(15)	2,784(13)	2,785(5)	2,760(6)
O(2)—O(4)	2,763(10)	2,746(11)	2,768(7)	2,743(22)	2,794(15)	2,857(12)	2,775(5)	2,770(7)
O(3)—O(4)	2,812(10)	2,792(11)	2,781(7)	2,820(22)	2,809(15)	2,680(12)	2,782(5)	2,776(6)
Media	2,758	2,740	2,744	2,753	2,748	2,750	2,751	2,736
O(1)—As—O(2)	109,5(4)°	108,3(4)°	109,8(4)°	109,2(7)°	109,4(9)°	103,1(5)°	107,1(2)°	107,0(2)°
O(1)—As—O(3)	108,3(4)	110,2(4)	108,7(4)	108,2(7)	107,1(9)	108,6(4)	108,4(2)	107,7(2)
O(1)—As—O(4)	109,4(4)	105,2(4)	104,5(4)	105,9(7)	106,6(9)	108,2(4)	102,2(2)	102,7(2)
O(2)—As—O(3)	104,0(4)	108,9(4)	105,3(4)	106,1(7)	104,5(9)	112,2(4)	112,6(2)	111,9(2)
O(2)—As—O(4)	110,6(4)	110,5(4)	113,4(4)	111,2(8)	113,3(9)	117,7(4)	112,4(2)	113,0(2)
O(3)—As—O(4)	114,9(4)	113,7(4)	115,2(4)	116,2(8)	115,7(9)	106,8(5)	113,3(2)	113,7(2)
As—O(1)—H	—	—	—	106(1)	107(1)	110(1)	114(1)	—

di questi è stata determinata univocamente mediante diffrazione neutronica ad eccezione che per la weilite. Per il tetraedro a) di tale composto non vi è comunque dubbio, in base a considerazioni varie [13], che l'atomo di idrogeno in questione sia legato a O(1); per il tetraedro b) tale atomo sembra occupare una posizione statistica, per il 50% senz'altro vicino ad O(1) e per il resto più o meno vicino ad O(4) e O(3) o forse solo ad O(4) [13] <sup>(2)</sup>.

### Discussione.

Basta un'occhiata ai risultati riportati in tabella 1 per accorgersi che ci sono nel gruppo  $(AsO_4H)^{2-}$  alcune caratteristiche indipendenti dal composto in cui si trova; una analisi più approfondita è in grado di chiarire che le apparenti deviazioni dalla regolarità sono adeguatamente spiegabili in base all'ambiente peculiare da cui i gruppi in parola sono circondati nei vari composti. In particolare bisogna tenere presente il tipo di coordinazione in cui sono interessati gli atomi di ossigeno e se per caso il tetraedro non abbia spigoli in comune con il poliedro di coordinazione del catione.

Si passa ora ad elencare e a discutere le peculiarità del gruppo  $(AsO_4H)^{2-}$ .

#### 1) Il valore delle distanze As—O è costante.

Questa è una estensione al caso dell'arsenico della regola empirica di D. W. J. Cruickshank data a proposito di tetraedri  $XO_4$  [9].

Il valore medio per tutte le distanze As—O che si ricava dagli otto casi di tabella 1 è 1,684 Å; lo scarto da tale media è solo di  $\pm 0,006$  Å cioè  $\pm 0,4\%$ ; lo scarto tra valor medio massimo e minimo è di 0,012 Å. Da notare che in tre strutture affinate contenenti gruppi  $AsO_4$  con i quattro legami As—O equivalenti per simmetria, si ha in due casi [25, 26]  $As—O = 1,68(3)$  e in un caso [5] 1,69(1) Å; inoltre il valor medio di tali distanze per un certo numero di strutture di arseniati non acidi affinate e non sospette di avere l'arsenico sostituito [5, 10, 11, 18, 19, 20, 23, 24, 25, 26, 28, 29] vale 1,675 Å.

---

<sup>(2)</sup> Purtroppo finora non è stato possibile ottenere un cristallo di dimensioni opportune per uno studio mediante diffrazione neutronica.

Il valore medio della distanza As—O negli ortoarseniati sembra pertanto essere insensibile agli « impegni » degli ossigeni.

2) *La distanza As—OH è maggiore delle distanze As—O.*

Per queste considerazioni e per quelle di 3) e 4) si tralascia il gruppo b) della weilite per i motivi sopra esposti.

Il valore medio delle distanze As—OH è 1,739 Å con un minimo di 1,722 Å e un massimo di 1,767 Å; tale valore medio è significativamente maggiore del valore medio delle distanze As—O (atomi di ossigeno non legati ad atomi di idrogeno) pari a 1,674 Å. La dispersione intorno a quest'ultimo valore medio è compresa tra 1,650 Å e 1,701 Å (vedasi il punto 3).

L'allungamento medio della distanza As—OH rispetto a quella As—O è pertanto 0,065 Å e, pur essendo inferiore a quanto (circa 0,15 Å) ipotizzato da D. W. J. Cruickshank [9] in casi analoghi non comprendenti esplicitamente l'arsenico, è pur sempre di un ordine di grandezza tale da permettere di distinguere il gruppo OH in strutture anche solo moderatamente accurate e affinate; ciò risulta ancor più vero se si pensa che l'ossigeno in questione sarà in linea di massima impegnato in (almeno) un contatto O...O inferiore a 3 Å.

3) *La distanza As—O dipende dal tipo di intorno dell'atomo di ossigeno.*

Questa potrebbe anche ritenersi una considerazione generale di cui 2) rappresenta un caso particolare. Tuttavia qui si vuole prendere in esame il caso in cui gli atomi di ossigeno legati all'arsenico sono al più impegnati come accettori in ponti idrogeno o si trovano nel volume di coordinazione di qualche catione.

A prima vista potremmo forse aspettarci che le distanze As—O impegnanti atomi di ossigeno del tipo detto non fossero tra loro significativamente diverse, invece questo non succede ed è da mettersi in relazione con l'intorno degli atomi in questione (3).

(3) A questo proposito si ricorda quanto segue.

CaHAsO<sub>4</sub>: O(2), O(3) e O(4) di a) [tra parentesi quelli di b)] sono coordinati rispettivamente da 3 (1), 2 (2) e 2 (2) atomi di Ca; O(2) di b) forma senz'altro un legame idrogeno.

CaHAsO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O: O(2), O(3) e O(4) sono coordinati rispettivamente da 3, 2 e 1 atomo di Ca; O(3) e O(4) formano un legame idrogeno.

CaHAsO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O: O(2), O(3) e O(4) sono coordinati rispettivamente da 2, 2

In prima approssimazione si può dire che la distanza As—O in questione dipende dal tipo di intorno dell'atomo di ossigeno, precisamente aumenta all'aumentare del numero di coordinazione dell'atomo di ossigeno. Una tale osservazione è stata recentemente fatta anche a proposito delle distanze Si—O [4]; nel caso presente vi è però l'ulteriore complicazione dell'influenza degli eventuali legami idrogeno di cui gli atomi di ossigeno sono accettori. Per tentare di avere un'idea di tale influenza, bisogna prendere in esame la struttura dell'arseniato di Na; questa è l'unica struttura in esame in cui gli ossigeni legati all'arsenico non sono coordinati dal catione, ma sono solo impegnati in ponti idrogeno come donori. Anche se i tre atomi di ossigeno O(2), O(3) e O(4) sono ognuno impegnati in quattro legami idrogeno, tuttavia la differenza tra la lunghezza dei tre legami As—O è significativa [14] ed è la stessa qualitativamente nelle due determinazioni strutturali [1, 14] a) e b) (Tabella 1). Ciò significa che non è solo il numero di legami idrogeno che si deve prendere in considerazione, ma anche la loro « qualità ». Una correlazione tra As—O e O...O, come tentata nel lavoro originale [14], oppure O...H può essere falsata dall'esistenza di una distanza O...O, e quindi O...H, molto lunga [14]. Vi è invece, anche se non necessariamente significativa in base alle deviazioni standard, una correlazione tra le distanze As—O e la distanza media dell'atomo di ossigeno donore dal suo atomo di idrogeno. Precisamente la media delle quattro distanze O—H interessanti ciascuna delle distanze As—O(2), As—O(3) e As—O(4) vale rispettivamente 0,962, 0,955 e 0,947 Å; pertanto la distanza As—O aumenterebbe con l'allungarsi del legame O—H.

Purtroppo tale tipo di correlazione non è verificabile per altri casi, in quanto sempre si ha mescolanza tra gli effetti dovuti al legame idrogeno e quelli dovuti alla coordinazione da parte del catione. Per quest'ultimo motivo non si può neppure tentare di rendere più quantitativa l'influenza che hanno il numero e la lunghezza dei legami di coordinazione. Una sola considerazione è ancora possibile a questo proposito: nel caso della weilite O(3) e O(4) sono coordinati, sia nel caso a) che in quello b), da due atomi di Ca e almeno nel caso

---

e 1 atomo di Ca; O(3) e O(4) formano uno e due legami idrogeno rispettivamente.

$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : O(2), O(3) e O(4) formano quattro legami idrogeno ciascuno.

a), in cui le due distanze As—O sono significativamente diverse, non sono senz'altro implicati atomi di idrogeno; orbene si può notare che la distanza media Ca—O più corta corrisponde al legame As—O più lungo.

4) *Ai legami As—O corrispondono angoli O—As—O maggiori del valore tetraedrico (109,5°).*

Tale regola, già ipotizzata da W. H. Baur e A. A. Khan [1] in base a due soli casi, è a prima vista vera solo per  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; tuttavia le eccezioni sono tutte spiegabili in base ad una sola considerazione: *quando un lato del tetraedro è anche lato del poliedro di coordinazione del catione la distanza O—O e l'angolo relativo O—As—O diminuiscono* ai fini di schermare la repulsione elettrostatica As-catione. Tralasciando gli angoli che fanno eccezione, il valore medio dell'angolo in questione è 113,2°.

La regola in discussione potrebbe essere conseguenza di un impedimento sterico O—O [1] [cf. anche punto 5)], oppure del tipo di ibridizzazione dei legami As—O [9].

Come conseguenza della regola 4) gli angoli O—As—OH sono, o per lo meno tendono ad essere, inferiori al valore tetraedrico di 109,5°.

5) *Il tetraedro  $\text{AsO}_4$  si deforma in modo da alterare il meno possibile le distanze O—O.*

Il valore medio delle distanze O—O riportate in tabella 1 vale 2,747 Å; lo scarto da tale media per i valori medi dei singoli tetraedri è solo  $\pm 0,4\%$  ( $\pm 0,011$  Å). I legami più corti si discostano anche di 0,1 Å da tale media e ciò è conseguenza dell'accorciamento O—O discusso al punto 4); tuttavia all'interno di un dato tetraedro, la somma degli scarti percentuali rispetto alla media, per i valori massimi e minimi delle distanze O—O, è sempre circa la metà dell'analoga somma fatta per gli angoli. La « necessità » di limitare, nonostante la variazione delle distanze As—O, la variabilità della distanza O—O si verifica pertanto a spese di una deformazione degli angoli O—As—O.

6) *L'angolo As—O—H è di « tipo tetraedrico ».*

Il valore medio degli angoli As—O—H è circa 110° (dipende dal peso che si dà ai due valori che si riferiscono allo stesso angolo



della struttura della haidingerite); tale valore farebbe pensare ad un legame tipo  $sp^3$  [27].

*Nota aggiunta alle seconde bozze.* - Ho avuto modo di esaminare il manoscritto del lavoro di A. A. Khan, M. E. Straumanis e W. J. James intitolato «The Crystal Structure of Diammonium Hydrogen Arsenate,  $(NH_4)_2HAsO_4$ » in corso di stampa su Acta Cryst. e ho potuto constatare che i risultati ottenuti da tali Autori sono in ottimo accordo con le considerazioni della presente nota.

Desidero ringraziare vivamente il Prof. W. H. Baur per avermi fornito prima della pubblicazione i suoi risultati sulla struttura cristallina di  $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ .

Torino, Istituto di Mineralogia e Geochimica dell'Università.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] BAUR W. H. e KHAN A. A. - *On the Crystal Chemistry of Salt Hydrates. VI. The Crystal Structures of Disodium Hydrogen Orthoarsenate Heptahydrate and of Disodium Hydrogen Orthophosphate Heptahydrate.* Acta Cryst., in stampa.
- [2] BINAS H. - *Zur Struktur der sekundären Erdalkali-Orthoarsenate. I. Die Struktur des Haidingerits  $CaHAsO_4 \cdot H_2O$ .* Z. anorg. allg. Chem. 347, 133 (1966).
- [3] BINAS H. - *Zur Struktur der sekundären Erdalkali-Orthoarsenate. II. Die Struktur des Sr-Haidingerits  $SrHAsO_4 \cdot H_2O$ .* Z. anorg. allg. Chem. 347, 140 (1966).
- [4] BROWN G. E. e GIBBS G. V. - *Oxygen Coordination and the Si—O Bond.* Am. Min. 54, 1528 (1969).
- [5] BUERGER M. J., DOLLASE W. A. e GARAYCOCHEA-WITTKI I. - *The Structure and Composition of the Mineral Pharmacosiderite.* Z. Krist. 125, 92 (1967).
- [6] CALLERI M. e FERRARIS G. - *Struttura cristallina della haidingerite:  $CaHAsO_4 \cdot H_2O$ .* Per. Mineral. 36, 1 (1967).
- [7] CASSIEN M., HERPIN P. e PEMMINGEAT F. - *Structure cristalline de la haidingerite.* Bull. Soc. franç. Minér. Crist. 89, 18 (1966).
- [8] COCCO G., FANFANI L. e ZANAZZI P. F. - *The Crystal Structure of Fornacite.* Z. Krist. 124, 385 (1967).
- [9] CRUICKSHANK D. W. J. - *The Role of 3d-Orbitals in  $\pi$ -Bonds Between (a) Silicon, Phosphorous, Sulphur, or Chlorine and (b) Oxygen or Nitrogen.* J. Chem. Soc. p. 5486 (1961).
- [10] CURRIE M. e SPEAKMAN J. C. - *The Crystal Structure of 1-Methyl-2-Quinolonium Dihydrogen Arsenate.* J. Chem. Soc. (A), p. 1948 (1969).
- [11] DAHLMAN B. - *The Crystal Structures of Krönkite,  $CuNa_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$  and Brantite,  $MnCa_2(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$ .* Ark. Min. Geol. 1, 339 (1952).
- [12] FERRARIS G. - *The Crystal Structure of Pharmacolite,  $CaH(AsO_4) \cdot 2H_2O$ .* Acta Cryst. B25, 1544 (1969).

- [13] FERRARIS G. e CHIARI G. - *The Crystal Structure of CaHAsO<sub>4</sub> (Weilite)*. Acta Cryst. B26, 403 (1970).
- [14] FERRARIS G. e CHIARI G. - *The Crystal Structure of Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O*. Acta Cryst. B26, in stampa.
- [15] FERRARIS G., JONES D. W. e YERKES J. - *Neutron-Diffraction Study of the Crystal Structure of Sodium Arsenate Heptahydrate, Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O*. Acta Cryst., in stampa.
- [16] FERRARIS G., JONES D. W. e YERKES J. - *Location of Hydrogen Atoms in the Crystal Structure of Pharmacolite, CaHAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, by Neutron Diffraction*. Acta Cryst., in stampa.
- [17] FERRARIS G., JONES D. W. e YERKES J. - *A Neutron-Diffraction Study of the Crystal Structure of CaHAsO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (Haidingerite)*. In preparazione.
- [18] FINNEY J. J. - *Refinement of the Crystal Structure of Euchroite, Cu<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)(OH)·3H<sub>2</sub>O*. Acta Cryst. 21, 437 (1966).
- [19] GHOSE S., FEHLMANN M. e SUNDARALINGAM M. - *The Crystal Structure of Clinoclase, Cu<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>(OH)<sub>3</sub>*. Acta Cryst. 18, 777 (1965).
- [20] GIUSEPPETTI G. - *La struttura cristallina dell'euchroite, Cu<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)(OH)·3H<sub>2</sub>O*. Per. Mineral. 32, 131 (1963).
- [21] GIUSEPPETTI G., CODA A., MAZZI F. e TADINI C. - *La struttura cristallina della liroconite, Cu<sub>2</sub>Al[(As, P)O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>]·4H<sub>2</sub>O*. - Per. Mineral. 31, 19 (1962).
- [22] KOLESOVA R. V. e FESENKO E. G. - *Determination of the Crystal Structure of Liroconite Cu<sub>2</sub>Al[AsO<sub>4</sub>](OH)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O*. Sov. Phys. Cryst. 13, 324 (1968).
- [23] MOORE P. B. - *Crystal Chemistry of the Basic Manganese Minerals: II. The Crystal Structure of Allactite*. Am. Min. 53, 733 (1968).
- [24] PLIETH K. e SÄNGER G. - *Die Struktur des Stranskiits Zn<sub>2</sub>Cu(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*. Z. Krist. 124, 91 (1967).
- [25] PREWITT C. T. e BUERGER M. J. - *The Crystal Structure of Cahnite, Ca<sub>2</sub>BAsO<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>*. Am. Min. 46, 1077 (1961).
- [26] ROSS M. e EVANS H. T. - *Studies of the Torbernite Minerals (I): the Crystal Structure of Abernathyite and the Structurally Related Compounds NaH<sub>4</sub>(UO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>)·3H<sub>2</sub>O and K(H<sub>3</sub>O)(UO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O*. Am. Min. 49, 1578 (1964).
- [27] WELLS A. F. - *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon Press, Oxford (1962).
- [28] WORZALA H. (VON) - *Die Kristallstruktur des Arsensäurehydrates 2H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O*. Acta Cryst. B24, 987 (1968).
- [29] ZEMANN J. - *Formel und Kristallstruktur des Trippkeits*. Tsch. Min. Petr. Mitt. 2, 417 (1951).