

Darstellung und Kristallstruktur von Arsen(III)phosphor(V)oxid, AsPO_4

Preparation and Crystal Structure of Arsenic(III) Phosphorus(V) Oxide, AsPO_4

Doris Bodenstein, Axel Brehm, Peter G. Jones*, Einhard Schwarzmann und
George M. Sheldrick

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Z. Naturforsch. **37b**, 136–137 (1982); eingegangen am 7. Oktober 1981

Sealed-tube Synthesis, Crystal Structure, Arsenic(III), Phosphorus(V)

The compound AsPO_4 was prepared from As_2O_3 and P_2O_5 in a sealed tube at 673 K. The crystal structure, isostructural with AsO_2 , was refined to $R = 0.021$ [Pnma , $a = 843.15(10)$, $b = 502.29(10)$, $c = 720.39(12)$ pm, $Z = 4$]. The structure consists of infinite layers. The arsenic(III) atoms are coordinated by three oxygen atoms at right angles; phosphorus(V) by four oxygens in the form of a distorted tetrahedron.

Einleitung

Im Laufe unserer Untersuchungen von gemischten Oxiden der Elemente der fünften Hauptgruppe haben wir schon über As(V)Sb(III)O_4 [1] und As(III)As(V)O_4 (oder AsO_2) [2] berichtet. Hier beschreiben wir die Struktur von As(III)P(V)O_4 .

Das System As_2O_3 – P_2O_5 – H_2O ist bereits von Dachev, d'Yvoire und Guérin [3] untersucht worden. Sie erhielten für AsPO_4 aus Röntgenpulverdaten die orthorhombischen Gitterkonstanten $a = 842,2$, $b = 721,1$, $c = 502,2(5)$ pm.

Darstellung

Ein homogenes Gemisch von kubischem As_2O_3 und hexagonalem P_2O_5 (Molverhältnis 1:1) wurde in einem evakuierten Quarzrohr auf 673 K erhitzt. In Gegenwart einer Spur H_2O -Dampf fand im Verlauf von einigen Tagen ein Transport über die Gasphase in die kältere Zone des Quarzrohrs statt, und bei 623 K bildeten sich farblose, quaderförmige Kristalle von AsPO_4 . Die Verbindung ist schwach hygroskopisch und muß unter Feuchtigkeitsausschluß gehandhabt werden.

Vorläufige Weißbergaufnahmen deuteten darauf hin, daß AsPO_4 isostrukturell mit As_2O_4 ist; dies wurde später von der gelungenen Kristallstrukturanalyse bestätigt (s. u.).

Datensammlung

Mit einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 71,069$ pm) wurden 1176 Reflexe im Bereich $7^\circ < 2\theta < 60^\circ$ gemessen. Nach L_p - und Absorptionskorrekturen ($\mu = 11,5 \text{ mm}^{-1}$, Kristallgröße $0,27 \times 0,12 \times 0,12$ mm) wurden äquivalente Reflexe gemittelt; es verblieben 492 unabhängige Reflexe, von denen 465 mit $F > 4\sigma(F)$ für alle Berechnungen verwendet wurden.

Als Anfangskoordinaten wurden die der isostrukturellen Verbindung As_2O_4 angenommen, wobei Phosphor die Lage des fünfwertigen Arsens in jener Verbindung einnahm. Isotrope Verfeinerung führte zu einem R -Wert von 0,046. Ein endgültiger R -Wert von 0,021 ($R_w = 0,022$; $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,0001 F^2$) wurde nach anisotroper Verfeinerung einschließlich einer Extinktionskorrektur ($F_{\text{korr.}} = F(1 - 1,5 \cdot 10^{-6} \cdot F^2/\sin \theta)$) erhalten. Atomparameter sowie Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen zusammengestellt.

Kristalldaten

AsPO_4 , orthorhombisch, Pnma , $a = 843,15(10)$, $b = 502,29(10)$, $c = 720,39(12)$ pm, $U = 0,3051 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 3,70 \text{ Mg m}^{-3}$.

Diskussion

Da AsPO_4 isostrukturell mit As_2O_4 ist, lassen sich die Bindungsverhältnisse analog beschreiben. Das Phosphoratom in AsPO_4 übernimmt die Lage des Arsen(V)atoms in As_2O_4 .

* Sonderdruckanforderungen an Dr. P. G. Jones.
0340-5087/82/0200-0136/\$ 01.00/0

Tab. I. Atomkoordinaten ($\times 10^4$).

	x/a	y/b	z/c
As(1)	2444(1)	2500	-1964(1)
P(1)	825(1)	2500	1837(1)
O(1)	1047(2)	32(3)	3128(2)
O(2)	2310(3)	2500	522(3)
O(3)	-738(3)	2500	913(3)

Anisotrope Temperaturfaktoren (pm^2).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
As(1)	114(2)	108(2)	117(2)	0	-14(1)	0
P(1)	101(4)	79(4)	112(3)	0	-1(2)	0
O(1)	149(8)	99(9)	165(6)	24(5)	23(5)	30(7)
O(2)	106(11)	162(14)	125(9)	0	22(7)	0
O(3)	130(11)	178(13)	177(9)	0	-23(8)	0

Tab. II. Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad).

P(1)-O(1)	156,1(3)	As(1)-O(2)	179,4(3)
P(1)-O(2)	157,0(3)	As(1)-O(1 ⁱ)	180,0(3)
P(1)-O(3)	147,6(4)		
O(2)-As(1)-O(1 ⁱ)	90,4(2)		
O(1 ⁱ)-As(1)-O(1 ⁱⁱⁱ)	89,9(2)		
O(1)-P(1)-O(2)	105,3(2)		
O(1)-P(1)-O(3)	112,1(2)		
O(1)-P(1)-O(1 ⁱⁱ)	105,1(2)		
O(2)-P(1)-O(3)	116,1(2)		
P(1)-O(1)-As(1 ^{iv})	128,6(2)		
As(1)-O(2)-P(1)	130,7(2)		

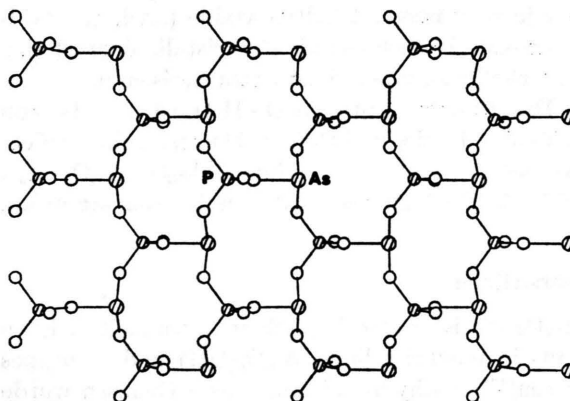
Symmetrieeoperatoren:

- ⁱ $1/2-x, 1/2+y, -1/2+z$,
ⁱⁱ $x, 1/2-y, z$,
ⁱⁱⁱ $1/2-x, -y, -1/2+z$,
^{iv} $1/2-x, -y, 1/2+z$.

Die Atome As(1), P(1), O(2) und O(3) liegen auf speziellen Lagen $x, 1/4, z$ mit Spiegelsymmetrie. Phosphor ist von vier Sauerstoffatomen in Form eines verzerrten Tetraeders umgeben; drei dieser Sauerstoffatome (O(2), $2 \times$ O(1)) bilden Brücken zu

Arsenatomen, während O(3) endständig ist. Die P-O(3)-Bindung ist wesentlich kürzer als die anderen P-O-Bindungen; dementsprechend kann ihr Doppelbindungscharakter zugesprochen werden. Arsen ist pyramidal von drei Sauerstoffatomen umgeben, die jeweils mit Phosphoratomen verbrückt sind; alle O-As-O-Winkel betragen *ca.* 90°. Die As-O-Bindungslängen unterscheiden sich kaum von den As(III)-O-Bindungslängen in As_2O_4 (181,8(7), 179,4(5) pm).

Durch Symmetrietransformationen der asymmetrischen Einheit baut sich eine Schichtstruktur mit zwei Schichten pro Zelle auf (s. Abb.). Kurze interatomare Abstände zwischen den Schichten sind As(1) ... O(3), 299 bzw. 323 pm (Symmetrieeoperatoren der Sauerstoffatome $-x, -y, -z$ bzw. $1/2+x, 1/2-y, -1/2-z$).

Abbildung. Ein Teil einer AsPO_4 -Schicht (Blickrichtung senkrecht zu der yz -Ebene).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Autor angefordert werden.

- [1] P. G. Jones, G. M. Sheldrick und E. Schwarzmann, *Acta Crystallogr. B* **36**, 1923 (1980).
 [2] P. G. Jones, W. Beesk, G. M. Sheldrick und E. Schwarzmann, *Acta Crystallogr. B* **36**, 439 (1980).

- [3] J. P. Datchet, F. d'Yvoire und H. Guérin, *C. R. Acad. Sc. Paris, Serie C* **268**, 1767 (1969).