

Darstellung und Kristallstruktur vom Arsen(III)arsen(V)oxidhydroxid $\text{As}_3\text{O}_5(\text{OH})$

Preparation and Crystal Structure of the Arsenic(III) Arsenic(V) Oxide Hydroxide $\text{As}_3\text{O}_5(\text{OH})$

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

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

Z. Naturforsch. 37b, 138–140 (1982); eingegangen am 7. Oktober 1981

Sealed-Tube Synthesis, Crystal Structure, Arsenic, Oxide

The title compound was prepared by heating the hydrolysis products of As_2O_4 in a sealed tube. The crystal structure was determined and refined to $R = 0.058$ [$\text{P}2_1/c$, $a = 1250.4(6)$, $b = 459.3(2)$, $c = 1097.6(6)$ pm, $\beta = 118.08(5)^\circ$, $Z = 4$]. The structure consists of infinite layers, containing pyramidal $\text{As}(\text{III})\text{O}_3$ and tetrahedral $\text{As}(\text{V})\text{O}_4$ groups, and stabilised by hydrogen bonding.

Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen der Oxide der Elemente der fünften Hauptgruppe beginnen wir jetzt, wasserstoffhaltige Oxide (auch als Oxidhydroxide bezeichnet) als Einkristalle darzustellen und röntgenographisch zu charakterisieren.

Das System As_2O_3 – As_2O_5 – H_2O ist bereits von d'Yvoire, Prades und Guérin [1] untersucht worden. Sie geben für die Verbindung $2\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (d.h. $\text{As}_3\text{O}_5(\text{OH})$) ein Röntgenpulverdiagramm an.

Darstellung

As_2O_4 [2] ist hygroskopisch und wandelt sich an Luft in polykristallines $\text{As}_3\text{O}_5(\text{OH})$ und amorphes Arsen(V)-oxidhydroxid um. Dieses Gemisch wurde in einem evakuierten Quarzrohr auf 593 K erhitzt. Im Verlauf von einigen Tagen fand ein Transport über die Gasphase in die kältere Zone des Quarzrohrs statt und bei 503 K bildeten sich farblose Kristalle. Eine chemische Analyse ergab die Zusammensetzung $\text{As}_3\text{O}_6\text{H}$. Die Verbindung ist bei Raumtemperatur an der Luft stabil.

Weißbergaufnahmen bestätigten, daß die Kristalle trotz einer ziemlich großen Mosaikbreite für eine Strukturbestimmung geeignet waren.

Datensammlung

Mit einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ pm) wurden 3413 Reflexe im Bereich $7^\circ < 2\theta < 60^\circ$ gemessen. Nach Lp- und Absorptions-

korrekturen ($\mu = 17.8 \text{ mm}^{-1}$, Kristallgröße $0.25 \times 0.1 \times 0.08$ mm) wurden äquivalente Reflexe gemittelt; von den verbleibenden 1629 Reflexen wurden die 1303 mit $F > 4\sigma(F)$ für die Berechnungen verwendet.

Die Arsenatome wurden mit Hilfe direkter Methoden gefunden; nach deren isotroper Verfeinerung wurden die Lagen der Sauerstoffatome durch eine anschließende Differenzfourier bestimmt. Anisotrope Verfeinerung führte zu einem endgültigen R -Wert von 0,058 ($R_w = 0,062$; Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,0014 F^2$). Die Lage des Wasserstoffatoms konnte röntgenographisch nicht bestimmt werden (s.u.). Atomparameter sowie Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen zusammengestellt.

Kristalldaten

$\text{As}_3\text{O}_6\text{H}$, monoklin, $\text{P}2_1/c$, $a = 1250.4(6)$, $b = 459.3(2)$, $c = 1097.6(6)$ pm, $\beta = 118.08(5)^\circ$, $U = 0.5562 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.84 \text{ Mg m}^{-3}$.

Diskussion

As(1) und As(2) sind jeweils mit drei Sauerstoffatomen pyramidal koordiniert, was darauf hindeutet, daß diese Atome in der Oxidationsstufe + III vorliegen. Die As–O-Bindungslängen liegen im Bereich 177,6–183,8 (Mittelwert 180,0) pm und stimmen damit mit den entsprechenden Mittelwerten von As_3O_6 -Gruppen in As_2O_4 (180,2 pm) [2] und AsPO_4 (179,8 pm) [3] gut überein. Die O–As(III)–O-Winkel sind aber in diesen Verbindungen kleiner als in $\text{As}_3\text{O}_6\text{H}$ (Mittelwerte 90,2, 90,2, vgl. 95,4°).

Dem As(3)-Atom, das von vier Sauerstoffatomen tetraedrisch umgeben ist, kann die Oxidationsstufe

* Sonderdruckanforderungen an Dr. Peter G. Jones.
0340–5087/82/0200–0138/\$ 01.00/0

$+V$ zugeordnet werden. Die kurze Bindung As(3)-O(6) muß Doppelbindungscharakter besitzen. O(6) und O(5) sind endständig, während die übrigen Sauerstoffatome Brücken zwischen Arsenatomen bilden (s. Tabn., Abb. 1). In AsSbO_4 [4] und As_2O_5 [5] sind alle Sauerstoffatome der AsO_4 -Tetraeder

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

	x/a	y/b	z/c
As(1)	—	369(1)	2502(2)
As(2)	4438(1)	—	531(2)
As(3)	2413(1)	1076(3)	2252(1)
O(1)	420(7)	3895(16)	3081(8)
O(2)	1002(7)	2119(17)	1162(8)
O(3)	2903(7)	—	183(18)
O(4)	4940(7)	3099(16)	1907(8)
O(5)	2332(8)	—	1611(18)
O(6)	3233(7)	3686(16)	3175(9)

Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
As(1)	12(1)	9(1)	15(1)	2(1)	6(1)	1(1)
As(2)	13(1)	10(1)	17(1)	—2(1)	8(1)	—1(1)
As(3)	21(1)	19(1)	30(1)	0(1)	13(1)	1(1)
O(1)	18(4)	15(3)	13(3)	2(3)	7(3)	5(3)
O(2)	14(3)	22(4)	24(4)	5(3)	13(3)	1(3)
O(3)	14(3)	20(4)	34(5)	—9(3)	13(3)	—2(3)
O(4)	22(4)	11(3)	20(4)	3(3)	14(3)	—1(3)
O(5)	34(5)	20(4)	35(5)	11(4)	27(4)	10(4)
O(6)	17(4)	16(4)	28(4)	—8(3)	10(3)	1(3)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:
 $-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)$.

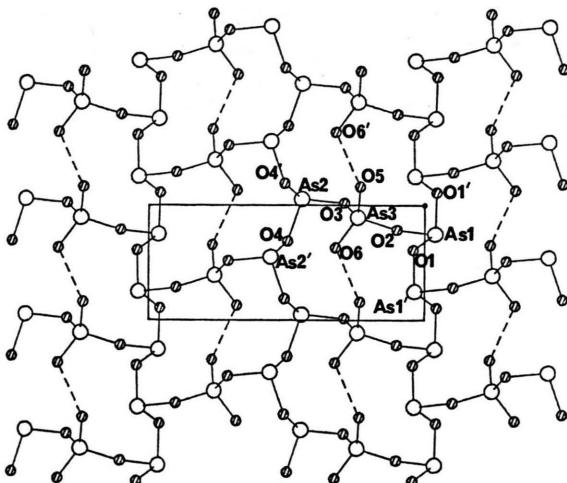
Tab. II. Bindungslängen (pm).

As(1)-O(1)	178,4(8)	As(1)-O(2)	183,8(11)
As(2)-O(3)	183,5(11)	As(2)-O(4)	178,1(8)
As(3)-O(2)	166,9(8)	As(3)-O(3)	166,6(12)
As(3)-O(5)	164,6(11)	As(3)-O(6)	159,3(8)
As(1)-O(1a)	177,6(9)	As(2)-O(4b)	178,4(9)

Tab. III. Bindungswinkel (Grad).

O(1)-As(1)-O(2)	94,5(5)	O(1)-As(1)-O(1a)	93,8(3)
O(2)-As(1)-O(1a)	97,9(5)	O(3)-As(2)-O(4)	98,3(5)
O(3)-As(2)-O(4b)	93,7(5)	O(4)-As(2)-O(4b)	94,1(3)
O(2)-As(3)-O(3)	102,1(5)	O(2)-As(3)-O(5)	108,0(5)
O(3)-As(3)-O(5)	109,8(6)	O(2)-As(3)-O(6)	112,7(5)
O(3)-As(3)-O(6)	111,7(6)	O(5)-As(3)-O(6)	112,0(5)
As(1)-O(1)-As(1c)	127,3(5)	As(1)-O(2)-As(3)	132,3(7)
As(2)-O(3)-As(3)	131,4(5)	As(2)-O(4)-As(2d)	126,1(6)

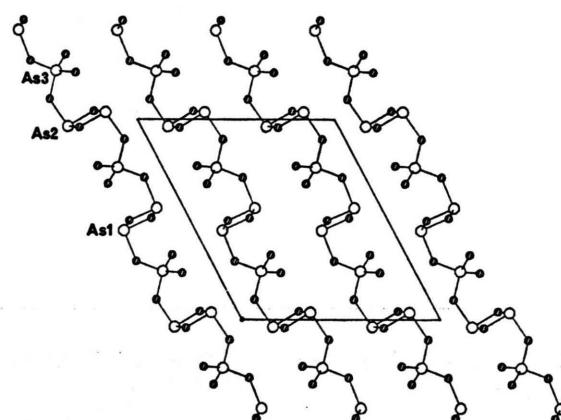
Symmetrioperatoren: (a) $-x, -0,5 + y, 0,5 - z$,
(b) $1-x, -0,5 + y, 0,5 - z$,
(c) $-x, 0,5 + y, 0,5 - z$,
(d) $1-x, 0,5 + y, 0,5 - z$.

Abb. 1. Projektion einer Schicht entlang c . Wasserstoffbrücken werden durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

mit einem weiteren Atom verbunden; die mittlere As-O-Bindungslänge liegt bei 165,9 bzw. 167,6 pm. Die AsO_4 -Tetraeder in As_2O_4 [2] weisen ein endständiges sowie drei verbrückte Sauerstoffatome auf (Bindungslängen 161,1 pm (Doppelbindung) bzw. 171,7 pm (Mittelwert der einfachen Bindungen)).

Obwohl das Wasserstoffatom röntgenographisch nicht gefunden werden konnte, spricht ein sehr kurzer O(5)…O(6)-Abstand von 244,2 pm (O(6) bei $x, -1 + y, z$) für eine Wasserstoffbrücke zwischen diesen Atomen; es liegen also wahrscheinlich As(3)-O(5)-H…O(6)-As(3)-O(5)-H-Ketten vor (Abb. 1).

Die polymere Struktur besteht aus Schichten parallel zu der xy -Ebene (s. Abbn.). Die Wasserstoff-

Abb. 2. Projektion von vier Schichten entlang b .

brücken tragen zu einer Stabilisierung der Schichtstruktur bei. Kurze Abstände zwischen Schichten sind O(6)…As(2) 321 pm (As(2) bei $x, 1/2-y, 1/2+z$) und O(3)…As(1) 326 pm (As(1) bei $-x, -y, -z$).

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

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Autor angefordert werden.

-
- [1] F. d'Yvoire, F. Prades und H. Guérin, *C. R. Acad. Sci. (Paris) (Serie C)* **268**, 1514 (1969).
 - [2] P. G. Jones, W. Beesk, G. M. Sheldrick und E. Schwarzmann, *Acta Crystallogr. B* **36**, 439 (1980).
 - [3] D. Bodenstein, A. Brehm, P. G. Jones, E.

- Schwarzmann und G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **37b**, 136 (1982).
- [4] P. G. Jones, G. M. Sheldrick und E. Schwarzmann, *Acta Crystallogr. B* **36**, 1923 (1980).
- [5] M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **441**, 5 (1978).