

# Darstellung und Kristallstruktur von Arsen(III)phosphor(V)oxidhydroxid $\text{As}_2\text{PO}_5(\text{OH})$

Preparation and Crystal Structure of the Arsenic(III) Phosphorus(V) Oxide Hydroxide  $\text{As}_2\text{PO}_5(\text{OH})$

Doris Bodenstein, Axel Brehm, Peter G. Jones\*, Einhard Schwarzmüller und George M. Sheldrick  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Z. Naturforsch. **37b**, 531–533 (1982); eingegangen am 24. November 1981

Sealed Tube Synthesis, Crystal Structure, Arsenic(III), Phosphorus(V)

The title compound was prepared by heating the hydrolysis products of  $\text{AsPO}_4$  in a sealed tube. The crystal structure was determined and refined to  $R = 0.028$  [ $\text{P}2_1/n$ ,  $a = 454.5(1)$ ,  $b = 1229.0(2)$ ,  $c = 972.8(3)$  pm,  $\beta = 100.13(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ]. The structure, which is not isostructural with  $\text{As}_3\text{O}_5(\text{OH})$ , consists of infinite layers, containing pyramidal  $\text{As}(\text{III})\text{O}_3$  and tetrahedral  $\text{P}(\text{V})\text{O}_4$  groups, and stabilised by hydrogen bonding of the form  $\text{P}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{P}$ .

## Einleitung

Über das wasserstoffhaltige Oxid  $\text{As}_3\text{O}_5(\text{OH})$  haben wir schon berichtet [1]. Es ist uns jetzt gelungen, Einkristalle der verwandten Verbindung  $\text{As}_2\text{PO}_5(\text{OH})$  darzustellen und röntgenographisch zu charakterisieren.

Das System  $\text{As}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  ist bereits von Dachet, d'Yvoire und Guérin [2] untersucht worden. Sie geben für die Verbindung  $2\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ein Röntgenpulverdiagramm an.

## Darstellung

$\text{AsPO}_4$  [3] ist hygroskopisch und wandelt sich an feuchter Luft in einigen Tagen in ein Gemisch  $\text{H}_2\text{O}$ -haltiger Oxide um. Dieses Gemisch wird in einem zuvor evakuierten Quarzrohr auf 593 K erhitzt. Im Verlauf von 2 Monaten findet ein Transport über die Gasphase in die kältere Zone der Quarzampulle statt und bei 518 K bilden sich farblose Kristalle. Nach einer chemischen Analyse ist die Zusammensetzung  $\text{As}_2\text{PO}_6\text{H}$ . Die Kristalle sind schwach hygroskopisch.

## Datensammlung, Strukturlösung und Verfeinerung

Mit einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer (MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71,069$  pm) wurden 1780 Reflexe im Bereich  $7^\circ < 2\theta < 60^\circ$  vermessen. Nach Lp- und Absorptionskorrekturen ( $\mu = 12,7$  mm $^{-1}$ , Kristallgröße  $0,38 \times 0,06 \times 0,06$  mm) wurden äquivalente Reflexe gemittelt. Von den verbleibenden 1559 unabhängigen Reflexen wurden 1387 mit  $F > 4\sigma(F)$  für alle Berechnungen verwendet.

Die Schweratome (As und P) wurden mit direkten Methoden gefunden; eine anschließende Differenzfourier bestimmt die Lagen der Sauerstoffatome. Nach anisotroper Verfeinerung aller dieser Atome konnte der größte Peak einer letzten Differenzfourier als Wasserstoffatom identifiziert und isotrop verfeinert werden. Nach einer Extinktionskorrektur  $(F_{\text{korr.}} = F \left( 1 - \frac{2,1 \cdot 10^{-7} \cdot F^2}{\sin \theta} \right))$  betrug der endgültige  $R$ -Wert 0,028 ( $R_w$  0,027; Gewichtsschema  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,0001 F^2$ ). Atomkoordinaten sowie Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen zusammengestellt.

## Kristalldaten

$\text{As}_2\text{PO}_5(\text{OH})$ , Monoklin, Raumgruppe  $\text{P}2_1/n$ ,  $a = 454,5(1)$ ,  $b = 1229,0(2)$ ,  $c = 972,8(3)$  pm,  $\beta = 100,13(2)^\circ$ ,  $U = 0,5349$  nm $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 3,45$  Mg m $^{-3}$ .

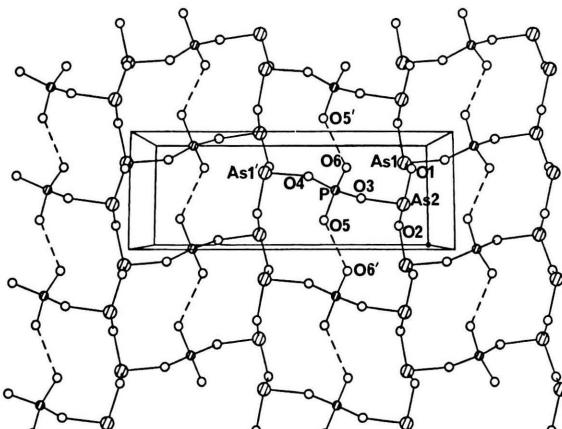


Abb. 1. Perspektivische Abbildung einer Schicht entlang  $c$ . Wasserstoffbrücken werden durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

\* Sonderdruckanforderungen an Dr. P. G. Jones.  
0340-5087/82/0500-0531/\$ 01.00/0

## Diskussion

Bei  $\text{As}_2\text{PO}_5(\text{OH})$  handelt es sich um eine Schichtstruktur (Abb. 1), die durch unterschiedliche relative

Anordnung der Schichten (Abb. 2) nicht isostruktuell zu  $\text{As}_3\text{O}_5(\text{OH})$  [1] ist. Da aber P(V) in der jetzigen Struktur die Lage des As(V) in

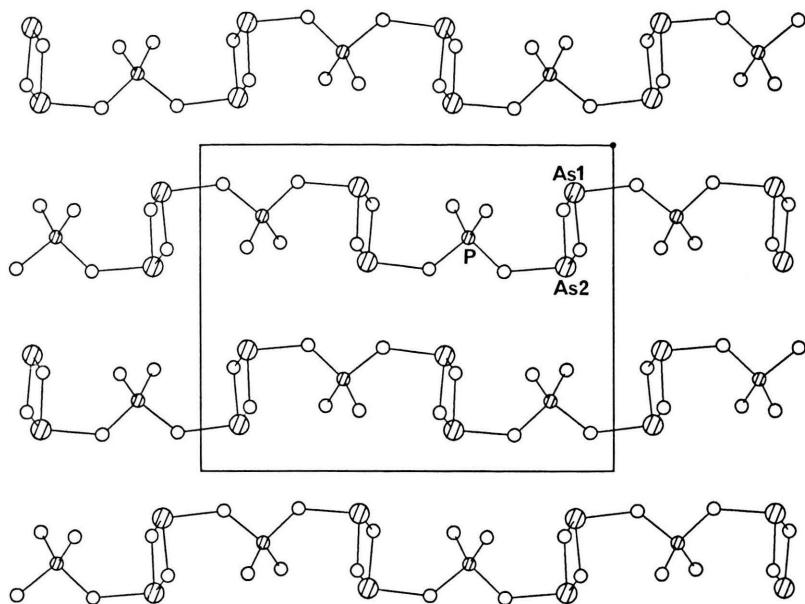


Abb. 2. Projektion von vier Schichten entlang  $a$ . Im Vergleich zu  $\text{As}_3\text{O}_5(\text{OH})$  (s. Abb. 2 von [1]) besitzen die Schichten eine unterschiedliche relative Anordnung.

Tab. I. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ).

	$x/a$	$y/b$	$z/c$	U
As(1)	8064,2(8)	935,1(3)	1435,7(4)	
As(2)	3940,6(8)	1139,8(3)	3725,9(4)	
P	5312(2)	3485(1)	2834(4)	
O(1)	7357(6)	806(2)	3193(3)	
O(2)	11923(5)	1195(2)	1978(3)	
O(3)	4493(6)	2618(2)	3879(3)	
O(4)	6598(6)	4437(2)	3802(3)	
O(5)	2456(6)	3871(2)	1872(3)	
O(6)	7558(6)	3052(2)	2014(3)	
H	1224(118)	3573(42)	1984(58)	35(15)

Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ]

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
As(1)	129(2)	121(2)	160(2)	13(1)	20(1)	— 1(1)
As(2)	140(2)	117(2)	156(2)	13(1)	53(1)	— 2(1)
P	136(4)	127(4)	183(4)	— 2(3)	46(3)	— 13(3)
O(1)	136(12)	175(11)	199(11)	28(9)	33(10)	42(10)
O(2)	122(12)	206(12)	176(11)	— 5(10)	27(10)	— 23(10)
O(3)	242(14)	117(11)	199(12)	9(9)	91(11)	— 15(10)
O(4)	221(14)	108(11)	225(13)	17(9)	3(11)	— 19(10)
O(5)	147(14)	201(13)	277(14)	52(11)	10(11)	— 36(11)
O(6)	173(13)	200(13)	276(14)	— 32(11)	91(11)	— 10(11)

As<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(OH) übernimmt, sind die Schichten der beiden Verbindungen qualitativ sehr ähnlich; sie liegen in beiden Fällen parallel zur *xy*-Ebene.

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

As(1)-O(1)	180,1	P-O(3)	156,2
As(1)-O(2)	176,9	P-O(4)	155,0
As(1)-O(4 <sup>i</sup> )	186,5	P-O(5)	153,6
As(2)-O(1)	177,0	P-O(6)	150,0
As(2)-O(2 <sup>ii</sup> )	178,6	H-O(5)	69(5)
As(2)-O(3)	183,7	H...O(6 <sup>ii</sup> )	179(5)
O(1)-As(1)-O(2)	93,8	O(4)-P-O(3)	103,1
O(1)-As(1)-O(4 <sup>i</sup> )	93,6	O(5)-P-O(3)	109,6
O(2)-As(1)-O(4 <sup>i</sup> )	96,7	O(6)-P-O(3)	111,5
O(2 <sup>ii</sup> )-As(2)-O(1)	93,4	O(4)-P-O(5)	109,0
O(2 <sup>ii</sup> )-As(2)-O(3)	94,6	O(4)-P-O(6)	111,8
O(3)-As(2)-O(1)	98,0	O(5)-P-O(6)	111,5
As(1)-O(1)-As(2)	124,7	H-O(5)-P	111(5)
As(1)-O(2)-As(2 <sup>ii</sup> )	126,4	O(5)-H...O(6 <sup>ii</sup> )	166(5)
As(2)-O(3)-P	131,8		
As(1 <sup>iv</sup> )-O(4)-P	134,4		

\* Standardabweichungen 0,3 pm bzw. 0,2° (wenn nicht anders angegeben).

#### Symmetrioperatoren:

i	1,5-x,	-0,5+y,	0,5-z;
ii	-1+x,	y,	z;
iii	1+x,	y,	z;
iv	1,5-x,	0,5+y,	0,5-z.

Die Dimensionen der pyramidalen AsO<sub>3</sub>-Gruppen stimmen mit denen in As<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(OH) sehr gut überein. Die beiden endständigen, an Phosphor gebundenen Sauerstoffatome O(5) und O(6) sind durch eine fast lineare Wasserstoffbrücke verbunden (O(6) bei  $-1+x, y, z$ ); wegen der wesentlich besseren Kristallqualität (im Vergleich zu As<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(OH)) konnte das Wasserstoffatom gefunden und, wenn auch relativ ungenau, verfeinert werden. Die Bindungslängen P-O(5) und P-O(6) unterscheiden sich aber nicht in dem Maße, wie man es für ein einfaches P-O(5)-H...O(6)=P-System erwarten würde (vgl. mit der mit 147,6 pm kürzesten P-O-Bindung in AsPO<sub>4</sub> [3]).

Kurze Abstände zwischen den Schichten sind As(1)...O(3) 322, As(1)...O(4) 329 (As(1) bei  $-0,5+x, 0,5-y, 0,5+z$ ), As(2)...O(5) 319 pm (As(2) bei  $-0,5+x, 0,5-y, -0,5+z$ ).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. Alle Berechnungen wurden bei der Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung, Göttingen, durchgeführt.

- [1] D. Bodenstein, A. Brehm, P. G. Jones, E. Schwarzmüller und G. M. Sheldrick, Z. Naturforsch. **37b**, 138 (1982).  
[2] J. P. Dachet, F. d'Yvoire und H. Guérin, C. R.

- Acad. Sci. Paris, Sér. C **268**, 1767 (1969).  
[3] D. Bodenstein, A. Brehm, P. G. Jones, E. Schwarzmüller und G. M. Sheldrick, Z. Naturforsch. **37b**, 136 (1982).