

## Struktur eines Phosphor(III,V)-oxides aus der Mischkristallreihe ( $P_4O_9$ - $P_4O_8$ )

VON K. H. JOST

*Institut für anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,  
Berlin-Adlershof, Deutschland*

(Eingegangen am 20. Dezember 1963)

The phosphorus oxides with compositions between  $P_4O_9$  and  $P_4O_8$  form a series of mixed crystals of the two molecules  $P_4O_9$  and  $P_4O_8$ . The space group is  $R\bar{3}c$  with unit-cell dimensions  $a = 10.05 \text{ \AA}$  and  $\alpha = 57.0^\circ$ . The 4 P atoms of the molecule are located at the corners of a trigonal pyramid and linked by 6 O on the edges; the remaining two or three O atoms are terminal oxygen atoms with respect to P.

### Allgemeines

In der Literatur wird neben den hochmolekularen Formen (de Decker, 1941, MacGillavry, de Decker & Nyland, 1949) und der molekularen Form (Hampson & Stosick, 1938; de Decker & MacGillavry, 1941; Akischin, Rambidi & Sassorin, 1959) des Phosphor(V)-oxides ( $P_2O_5$ )<sub>n</sub> bzw.  $P_4O_{10}$  und dem molekularen Phosphor(III)-oxid  $P_4O_6$  (Maxwell, Hendricks & Deming, 1937; Hampson & Stosick, 1938) noch von einem Phosphoroxid unbekanntes Molekulargewichtes mit der empirischen Formel  $PO_2$  berichtet (Hautefeuille & Perrey, 1884; Thorpe & Tutton, 1886, 1890; West, 1902; Emmet & Schultz, 1939). Heinz (1963) wies vor kurzem nach, dass dieses Oxid Phosphor der Oxydationsstufen III und V enthält und dass das Phosphor-Sauerstoff-Verhältnis in dieser Verbindung variieren kann.  $PO_2$  ist nur eine der auftretenden Zusammensetzungen. Die Debye-Aufnahmen von Präparaten, deren stöchiometrische Zusammensetzung im Bereich von  $PO_{2,02}$  bis  $PO_{2,25}$  liegt, sind nicht zu unterscheiden (Heinz, 1963). Dieser Befund legte die Vermutung nahe, dass diese Phosphor(III,V)-oxide hochmolekular sind und eine variable Zahl von Sauerstoff-Fehlstellen im Kristallgitter besitzen. Hiergegen spricht jedoch, dass die Kristalle sublimierbar und so hygroskopisch wie  $P_4O_{10}$  sind. Um diesen Widerspruch zu klären, wurde die vorliegende Strukturbestimmung durchgeführt.

Es sei erwähnt, dass auch Phosphor(III,V)-oxide mit geringerem Sauerstoffgehalt als in  $PO_{2,00}$  existieren. Sie geben jedoch andere Debye-Aufnahmen. Es ist anzunehmen, dass ein Strukturtyp, der zur Zeit untersucht wird, bis zu etwa  $PO_{1,75}$  beständig ist (Heinz, 1963).

### Elementarzelle, Symmetrie, Aufnahmen

Zur Strukturbestimmung wurden Kristalle eines Präparates mit der stöchiometrischen Zusammensetzung  $PO_{2,24}$  untersucht (von D. Heinz zur Verfügung gestellt). Da die Substanz, wie schon erwähnt, äusserst hygroskopisch ist, wurde eine Präparier-Kammer ge-

baut, in der die Kristalle in mit  $P_4O_{10}$  getrockneter Atmosphäre unter dem Mikroskop ausgesucht und in Markröhrchen eingeschmolzen werden konnten.

Die Kristalle sind farblos und haben die Form länglicher Prismen mit  $z$  (siehe unten) als Prismenachse.

Die Dimensionen der rhomboedrischen Elementarzelle sind

$$a_{\text{rhodr.}} = 10,05 \text{ \AA} \quad \alpha_{\text{rhodr.}} = 57,0^\circ,$$

in hexagonaler Aufstellung

$$a_{\text{hex.}} = 9,66 \text{ \AA} \quad c_{\text{hex.}} = 25,03 \text{ \AA}.$$

Im Folgenden beziehen sich jedoch alle Angaben auf die innen-zentrierte monokline Zelle mit den Gitterkonstanten

$$a = 9,66, \quad b = 10,05, \quad c = 13,90, \quad \pm 0,03 \text{ \AA} \\ \alpha = 93,0^\circ \pm 0,4^\circ$$

deren Zusammenhang mit der rhomboedrischen Zelle in Fig. 1 dargestellt ist.

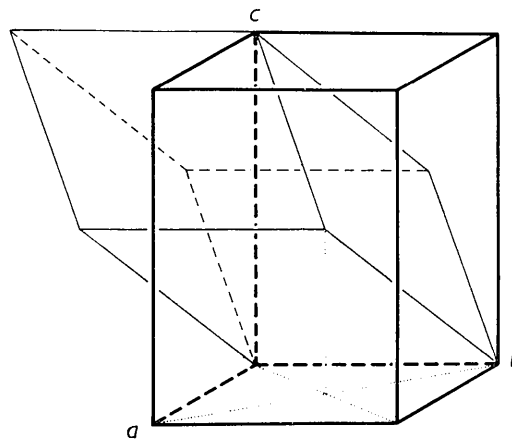


Fig. 1. Zusammenhang zwischen rhomboedrischer Zelle (dünn) und monokliner Zelle (dick).

Folgende Auslöschungsbedingungen wurden festgestellt:

- (*hkl*) ausgelöscht mit  $h+k+l$ =ungerade
- (*0kl*) ausgelöscht mit  $k$ =ungerade und  $l$ =ungerade
- (*hkl*) ausgelöscht mit  $l$ =ungerade und  $k=\bar{h}-l$ ,  
 $k=\bar{h}-l$ .

Hieraus und aus den Intensitätensymmetrien, die aus Weissenberg-Aufnahmen um  $c$  und  $a$  und Schwenkaufnahmen um  $c_{\text{hex}}$  ermittelt wurden, ergibt sich als Raumgruppe  $R\bar{3}c$  oder  $R3c$ . Die Strukturbestimmung ergab keine Abweichungen von  $R\bar{3}c$ .

Aus der Dichte  $2,64 \text{ g.cm}^{-3}$  (Heinz, 1963) ergibt sich, dass  $32 \text{ PO}_{2,24} \sim 8 \text{ P}_4\text{O}_9$  (theor. Dichte  $2,64 \text{ g.cm}^{-3}$ ) in der monoklinen Elementarzelle liegen. Es müssen sich davon mindestens 8 P-Atome in spezieller Lage, das heisst auf dreizähligen Achsen, befinden.

Die Intensitäten der (*hk0*)-, (*hk1*)-, (*hk3*)-, (*hk5*)- und (*0kl*)-Reflexe wurden aus integrierten Weissenberg-Aufnahmen (Cu-K-Strahlung) bestimmt und einige schwache Reflexe aus nichtintegrierten Aufnahmen ergänzt. Die Absorptionskorrektur, die unter der Voraussetzung zylindrischer Kristalle durchgeführt wurde ( $\mu R=1,46$  für Aufnahmen um  $c$ ,  $\mu R=1,15$  für Aufnahmen um  $a$ ) ist sicher ungenau, da es nicht möglich war, die Kristalle in den Markröhrchen genau zu vermessen. Die Absorption durch die Wand der Markröhrchen war vernachlässigbar.

### Strukturbestimmung, Genauigkeit

In den Patterson-Projektionen  $P(u, v)$  und  $P(v, w)$  müssen in  $u=0$  und  $\frac{1}{2}$ , beziehungsweise auf Diagonalen die Vektoren zwischen den speziell gelegenen P-Atomen auftreten. Es gelang nur in  $P(u, v)$  diese Maxima zu finden und über  $M_2(x, y)$  und  $M_4(x, y)$  sowie unter Berücksichtigung der rhomboedrischen Symmetrie erste ( $x, y, z$ )-Koordinaten aller P-Atome zu bestimmen. Zunächst über sukzessive  $\varrho(x, y)$  und  $\varrho(y, z)$ , später auch mit

$$\int_0^{\frac{1}{2}} \varrho(x, y, z) dz \sim \frac{1}{2} \pi \sum_h \sum_k F_{hk0} \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky$$

$$- \sum_h \sum_k \left[ \sum_{l=\text{ungerade}} 1/l (F_{hkl} + F_{h\bar{k}l}) \right] \sin 2\pi hx \cos 2\pi ky$$

wurden die Koordinaten aller Atome ermittelt. Eine Gesamtprojektion allein reichte dazu wegen des geringen Auflösungsvermögens nicht aus. Mit Hilfe von

$$\int_0^1 (\varrho_0 - \varrho_c) dx \quad \text{und} \quad \int_0^{\frac{1}{2}} (\varrho_0 - \varrho_c) dz$$

wurden die in Tabelle 1 angegebenen Koordinaten erhalten (vgl. Fig. 2). Die rhomboedrische Symmetrie wurde dabei erst in den letzten beiden Cyclen berücksichtigt.

Die letzten  $R$ -Faktoren sind (vgl. Tabelle 2):

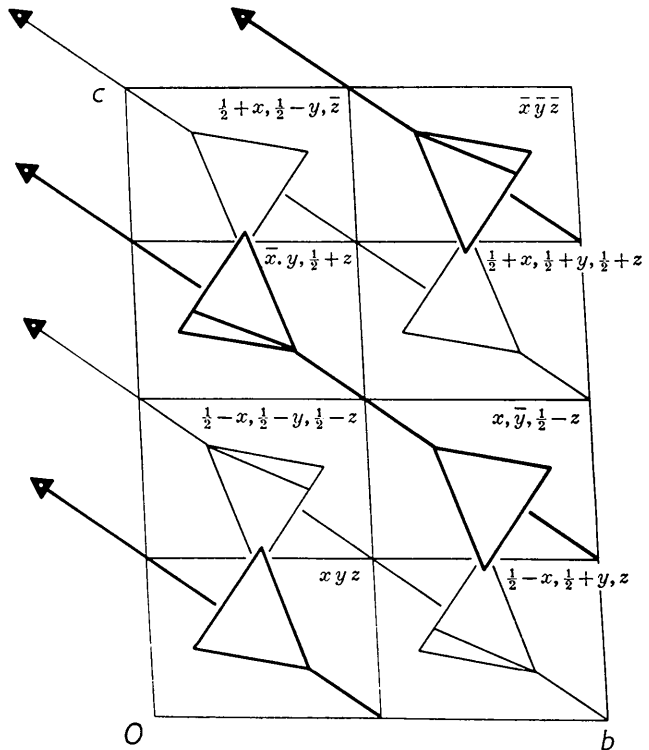


Fig. 2. Lage der Moleküle (siehe unten!) in der ( $y, z$ )-Projektion, dargestellt durch die Pyramiden der Phosphor-Atome. Dick: Moleküle um  $\bar{3}$ -Achsen in  $x=a/2$ , dünn: in  $x=0$ .

Tabelle 1

(a) Atomkoordinaten in der monoklinen Zelle

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
P(1)	0,5000	0,3508	0,0746
P(2)	0,5354	0,2530	0,2654
P(3)	0,6242	0,0935	0,1059
P(4)	0,3404	0,1287	0,1411
O(1)	0,5356	0,3700	0,1913
O(2)	0,6083	0,2263	0,0476
O(3)	0,3561	0,2612	0,0825
O(4)	0,6390	0,1500	0,2143
O(5)	0,3919	0,1805	0,2448
O(6)	0,4691	0,0408	0,1051
O(7)	0,5687	0,2858	0,3648
O(8)	0,7236	0,9938	0,0728
O(9)	0,2077	0,0623	0,1413

(b) Atomkoordinaten in der rhomboedrischen Zelle

Atom	$x_1/a_{rh}$	$x_2/a_{rh}$	$x_3/a_{rh}$
P(1)	0,5746	0,5746	0,5746
P(2) (3, 4)	0,4816	0,8007	0,7301
O(1) (2, 3)	0,4389	0,7265	0,6563
O(4) (5, 6)	0,6361	0,8534	0,5747
O(7) (8, 9)	0,3492	0,9335	0,7963

$$\left. \begin{array}{l} R(hk0) = 0,095 \\ R(0kl) = 0,114 \end{array} \right\} \text{für alle Reflexe der Schicht,}$$

für die symmetrie-unabhängigen Reflexe der Schichten (*hk1*), (*hk3*) und (*hk5*) ist



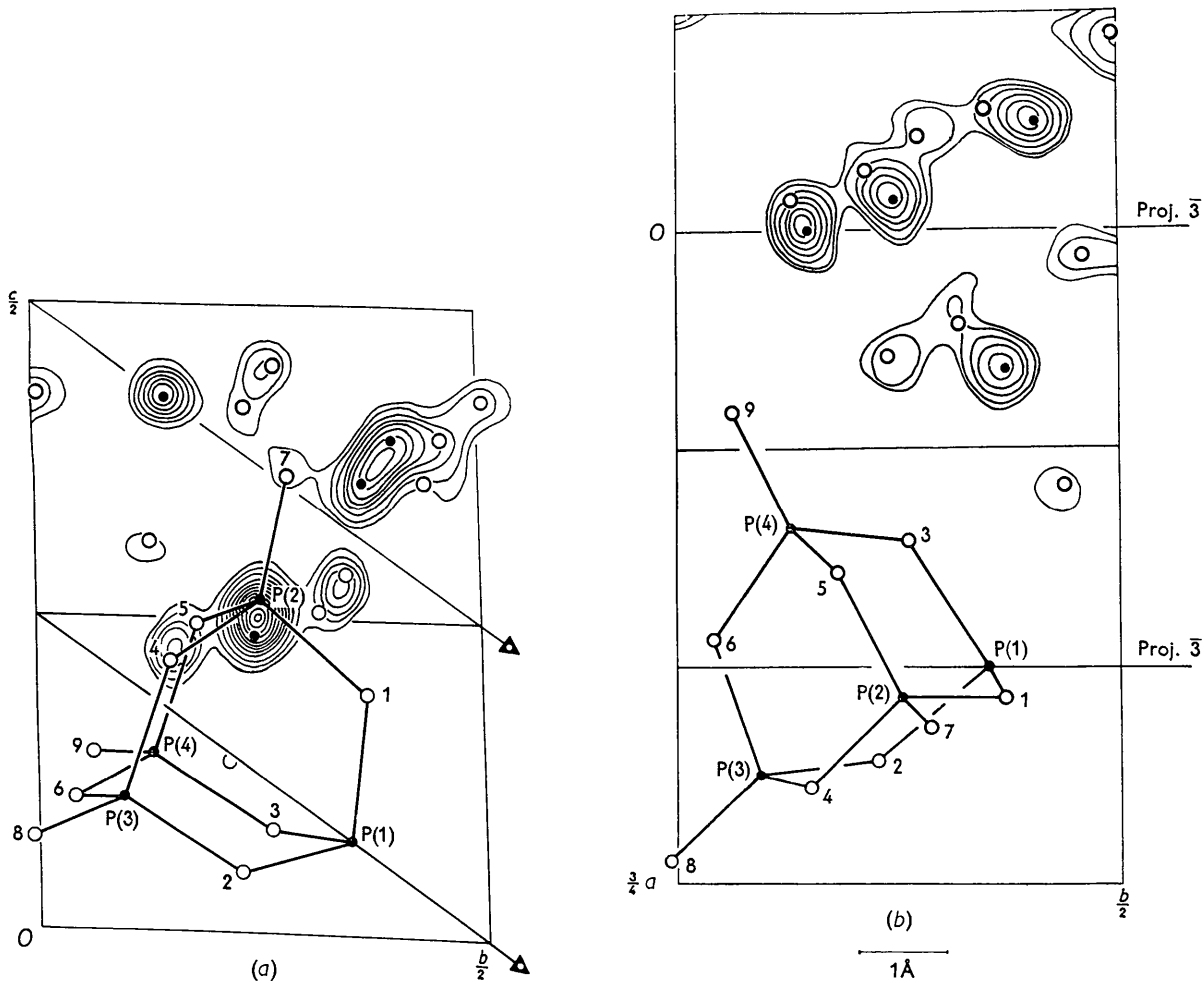


Fig. 3. Letzte Elektronendichte-Projektionen, zugespitzt mit  $B = -2$ . Null-Linie weggelassen, aequidistante Linien.

● = P, ○ = O.

(a)  $\rho(y, z)$ . (b)  $\int_0^{1/2} \rho(x, y, z) dz$ .

Tabelle 5. Vergleich von am  $P_4O_9$  ermittelten Atomabständen (in Å) und Valenzwinkeln mit entsprechenden Daten am  $P_4O_6$  und  $P_4O_{10}$

	Maxwell <i>et al.</i> (1937)	Hampson <i>et al.</i> (1938)		de Decker <i>et al.</i> (1941)	Akischin <i>et al.</i> (1959)	$P_4O_9$
	$P_4O_6$	$P_4O_6$	$P_4O_{10}$	$P_4O_{10}$	$P_4O_{10}$	$P_4O_9$
$P_{III}-O-$	1,67	1,65	—	—	—	1,66
$P_V-O-$	—	—	1,62	3 mal 1,64 1 mal 1,60	1,60	2 mal 1,59 1 mal 1,60
$P_V=O$	—	—	1,39	1 mal 1,40 1 mal 1,42	1,40	1,44
☆ $P_{III}-O-P_V$	—	—	—	—	—	126°
☆ $P_V-O-P_V$	—	—	124°	122° 119°	124°	124°

symmetrisch gleichwertige und der Terminal-Sauerstoffatome O(7) ... von den durch die  $\bar{3}$ -Achse und P(2) ... bestimmten Ebenen (Fig. 4). Da die Abweichungen von den drei symmetrisch gleichwertigen Ebenen jeweils im gleichen Sinne auftraten, obwohl die Koordinaten zunächst ohne Berücksichtigung der

rhombohedralen Symmetrie verfeinert wurden (siehe den vorigen Abschnitt), dürften sie real sein.

Die am  $P_4O_9$  ermittelten Atomabstände sind in Tabelle 5 den von anderen Autoren am  $P_4O_6$  und  $P_4O_{10}$  gefundenen Abständen gegenübergestellt.

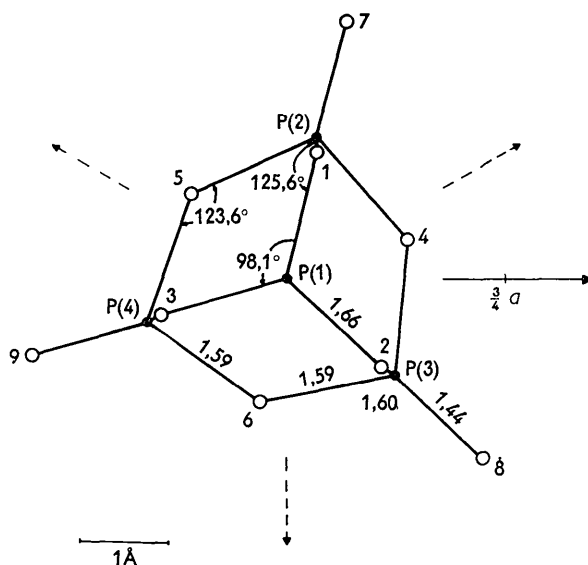


Fig. 4. Projektion eines Moleküls in Richtung der  $\bar{z}$ -Achse.  
 ● = P, ○ = O. Abstände in Å.

### Existenzbereich der Struktur

Wie schon zu Anfang erwähnt, zeigen Debye-Aufnahmen, dass die hier an einem Präparat der Zusammensetzung  $P_4O_9$  gefundene Struktur auch noch bei sauerstoffärmeren Präparaten bis zu einer Zusammensetzung von etwa  $P_4O_8$  prinzipiell erhalten bleibt. Eine Abhängigkeit der Linienlage von der Zusammensetzung konnte auf Debye-Aufnahmen (Kameradurchmesser 57,3 mm) nicht beobachtet werden, und auch die Intensitätsverhältnisse der Linien ändern sich nur wenig mit der Zusammensetzung. Die sauerstoffärmeren Präparate können also nur Mischungen sehr ähnlicher Moleküle sein, die sich im Kristall wahrscheinlich statistisch auf die Moleküllagen verteilen und im Mittel die Symmetrie des Kristalls und die jeweilige stöchiometrische Zusammensetzung ergeben. Am einfachsten wäre dies zu erreichen, wenn ein Teil der  $P_4O_9$ -Moleküle durch  $P_4O_8$ -Moleküle ersetzt würde. Dann würde statistisch eines der fünfwertigen Phosphoratom P(2), P(3) oder P(4) durch dreiwertigen Phosphor ersetzt, und der zugehörige Terminal-Sauerstoff O(7), O(8) bzw. O(9) würde fehlen. Abgesehen von kleinen Abweichungen infolge der verschiedenen Längen der Brückenbindungen zu  $P^{III}$  und  $P^V$  würden die Atomlagen des  $P_4O_9$  erhalten bleiben. Auch die Ergebnisse chemischer Untersuchungen — besonders die Art und das Mengenverhältnis der Hydrolysenprodukte — (Heinz, 1963) sind am besten mit der Annahme zu deuten, dass es sich um Mischungen aus  $P_4O_9$ - und  $P_4O_8$ -Molekülen handelt, nicht dagegen damit, dass auch  $P_4O_7$ - und  $P_4O_6$ -Moleküle in der Mischung vorhanden sind. Nur so ist auch die Grenze des P:O-Verhältnisses dieses

Strukturtyps von Phosphor(III,V)-oxiden bei 4:8 verständlich.

Ein direkter röntgenographischer Beweis für die statistische Besetzung der Moleküllagen mit  $P_4O_9$  und  $P_4O_8$  konnte noch nicht erbracht werden, da bisher keine gut kristallisierten Präparate mit niedrigem Sauerstoffgehalt zur Verfügung standen. Es wäre zu erwarten, dass in solchen Präparaten der Atomformfaktor der Sauerstoffe O(7), O(8) und O(9) im Grenzfall  $P_4O_8$  bis auf etwa  $\frac{2}{3}f_0$  abnehmen würde und die Atomlagen in vier sehr nahe benachbarte Lagen (eine von  $P_4O_9$ , drei von  $P_4O_8$ ) aufspalten würden, was sich wahrscheinlich nur in einer Vergrößerung des Temperaturfaktors bemerkbar machen würde.

Da jedoch von den sauerstoffärmeren Präparaten nur Debye-Aufnahmen vorliegen, kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, dass sich in diesen Fällen auch Überstrukturen ausbilden, die dann nur noch monokline Symmetrie besitzen würden. Die bereits erwähnte völlige Unabhängigkeit der Linienlage auf den Debye-Aufnahmen von der stöchiometrischen Zusammensetzung spricht jedoch mehr für die statistische Besetzung.

### Zwischenmolekulare Abstände

Um zu verstehen, wie die Stabilität der Struktur beeinflusst wird, wenn bei einem Teil der Moleküle ein Terminal-Sauerstoff fehlt, muss man die zwischenmolekularen Abstände betrachten. In Fig. 5 sind die kürzesten zwischenmolekularen Abstände eingetragen. Von diesen Abständen liegen drei zwischen zwei Brücken-Sauerstoffatomen (3,01 und zweimal 3,06 Å), vier zwischen Brücken- und Terminal-Sauerstoffatomen (3,10, 3,11, 3,14 und 3,15 Å), zwei zwischen zwei Terminal-Sauerstoffatomen (zweimal 3,08 Å) und einer zwischen Terminal-Sauerstoff und dreiwertigem Phosphor (3,03 Å). Es ist also eine grosse Zahl von Brücken-Sauerstoffatomen und auch der dreiwertige Phosphor an diesen Abständen beteiligt, so dass es verständlich ist, dass die Struktur auch dann noch stabil ist, wenn statistisch bei einer grossen Zahl von Molekülen je ein Terminal-Sauerstoff fehlt, das heisst,  $P_4O_9$ - durch  $P_4O_8$ -Moleküle ersetzt sind. Experimentell (Heinz, 1963) wurde gefunden, dass bis zu etwa 90% der  $P_4O_9$ -Moleküle durch  $P_4O_8$  ersetzt werden können. Es ist selbstverständlich, dass die Dichte proportional zum mittleren Molekulargewicht abnehmen muss, da das Volumen der Elementarzelle, wie schon erwähnt, unabhängig von der Zusammensetzung ist. Theoretische und experimentelle Dichten stimmen auf 0,3% genau überein (Heinz, 1963).

Die Phosphor(III,V)-oxide der stöchiometrischen Zusammensetzungen  $PO_{2,25}$  bis  $PO_{2,02}$  sind also Mischkristalle aus zwei ähnlichen Molekülarten.

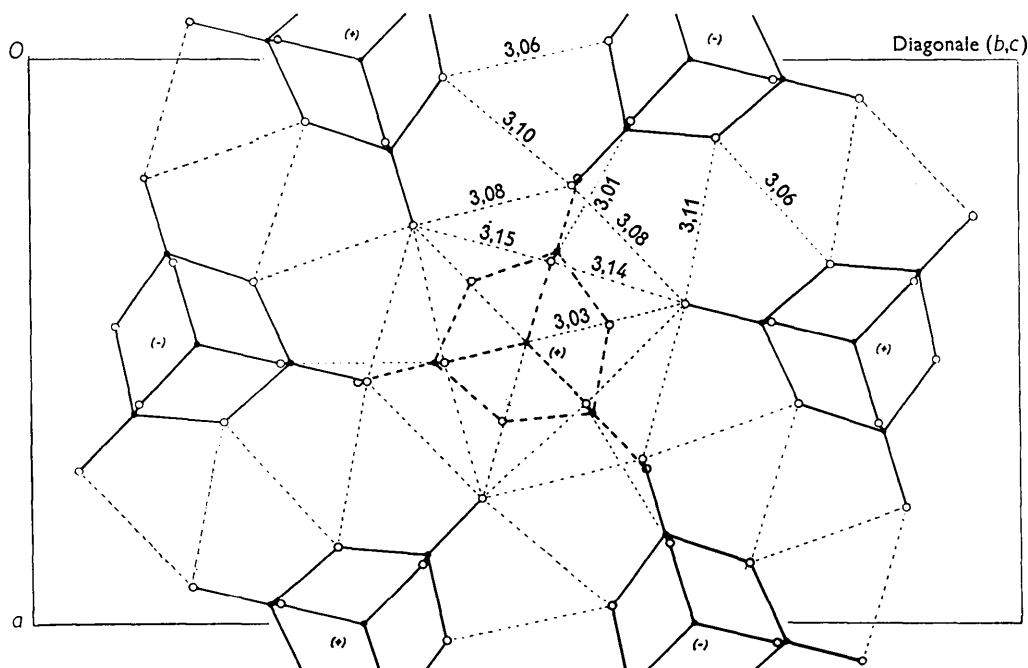


Fig. 5. Zwischenmolekulare Abstände in Å. Ausgezogen: Moleküle in der Ebene senkrecht zur  $\bar{c}$ -Achse in  $\frac{1}{2}c_{hex}$ , gestrichelt: ein Molekül in der Ebene in  $\frac{1}{3}c_{hex}$  (vgl. Fig. 2). (+) und (-) gibt an, ob die Spitze der Pyramide der Phosphor-Atome ober- oder unterhalb der Bezugsebene liegt.

Ich danke Herrn Prof. E. Thilo für Diskussionen und sein ständiges Interesse an dieser Untersuchung. Die sorgfältige Auswertung der Röntgenaufnahmen und die Vorbereitung der Rechnungen, für die zum grossen Teil der ZRA 1 des Forschungszentrums Adlershof eingesetzt wurde, führten Frau R. Krätzschmar, Herr G. Lindemann und Frau I. Rau aus. Die Substanz stellte Herr D. Heinz zur Verfügung. Allen danke ich für ihre Hilfe.

#### Literatur

- AKISCHIN, P. A., RAMBIDI, N. G. & SASSORIN, E. S. (1959). *Kristallografia*, **4**, 360.
- BOOTH, A. D. & BRITTEN, K. H. V. (1948). *Proc. Roy. Soc. A* **193**, 305.
- DECKER, H. C. J. DE (1941). *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **60**, 413.
- DECKER, H. C. J. DE & MACGILLAVRY, C. H. (1941). *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **60**, 153.
- EMMET, P. H. & SCHULTZ, J. F. (1939). *Ind. Engng Chem.* **31**, 105.
- HAMPSON, G. C. & STOSICK, A. J. (1938). *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 1814.
- HAUTEFEUILLE, P. & PERREY, A. (1884). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **93**, 33.
- HEINZ, D. (1963). Dissertation Berlin, Humboldt-Universität. *Z. anorg. Chem.* Im Druck.
- MACGILLAVRY, C. H., DE DECKER, H. C. J. & NYLAND, M. (1949). *Nature, Lond.* **164**, 448.
- MAXWELL, L. R., HENDRICKS, S. B. & DEMING, L. S. (1937). *J. Chem. Phys.* **5**, 626.
- THORPE, T. E. & TUTTON, A. E. (1886). *J. Chem. Soc.* **49**, 833.
- THORPE, T. E. & TUTTON, A. E. (1890). *J. Chem. Soc.* **57**, 545.
- WEST, C. A. (1902). *J. Chem. Soc.* **81**, 923.