

Alkalimetall-Arsenide A_3As_7 und AAs ($A = K, Rb, Cs$). Synthesen, Kristallstrukturen, Schwingungsspektren

Alkaline Metal Arsenides A_3As_7 and AAs ($A = K, Rb, Cs$).
Preparation, Crystal Structure, Vibrational Spectroscopy

Franziska Emmerling und Caroline Röhr

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Univ. Freiburg,
Albertstr. 21, D-79104 Freiburg

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. C. Röhr. E-mail: caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

Z. Naturforsch. **57 b**, 963–975 (2002); eingegangen am 23. Mai 2002

Arsenides, Zintl Phases, Pnictides

The title compounds were synthesized from the elements and characterized via single crystal x-ray studies and Raman spectroscopy. In the Zintl phases A_3As_7 ($A = K, Rb, Cs$) the As atoms form nortricyclene-analogous anions As_7^{3-} with As-As distances ranging from 230 to 254 pm. The three compounds crystallize with different new structure types containing different packings of the As_7 anions: K_3As_7 (orthorhombic, $Pbca$; $a = 1291.9(8)$, $b = 2544.1(9)$, $c = 1537.7(16)$ pm) shows a double hexagonal close packing (ABAC stacking of planes of hexagonal close packed anions), Rb_3As_7 (monoclinic, $P2_1/c$, $a = 757.3(5)$, $b = 1310.2(8)$, $c = 2692.7(18)$ pm, $\beta = 91.972(12)^\circ$) shows a hexagonal close packing (AB) and the Cs compound (orthorhombic, $Pbca$, $a = 1022.8(5)$, $b = 1317.6(7)$, $c = 2195.2(11)$ pm) a cubic close packing (ABC) (also present in the HT-forms of the three compounds) respectively. The alkaline metal monoarsenides AAs ($A = K, Rb$) crystallize with the NaP structure type ($A = K/Rb$: orthorhombic, $P2_12_12_1$; $a = 661.7(5) / 658.1(8)$, $b = 688.8(6) / 691.6(8)$, $c = 1197.3(10) / 1204.7(10)$ pm, $Z = 8$) with approximate fourfold screw axes 4_1 of As^- chains, whereas the crystal structure of CsAs (hexagonal, $P\bar{6}2m$, $a = 1219.7(3)$, $c = 1046.3(2)$ pm, $Z = 18$) contains three crystallographically independent three membered rings As_3^{3-} with As-As distances of 243.0 to 247.5 pm.

1. Einleitung

Die ersten thermoanalytischen [1] und strukturellen [2] Untersuchungen zu Verbindungen der binären Systeme A^IAs ($A^I = K, Rb$) wurden bereits von Klemm und Mitarbeiter im Jahr 1961 durchgeführt. Die Arbeiten von v. Schnering und Mitarbeitern aus den achtziger Jahren zeigen, daß – wie in den P- und Sb-Systemen – in fast allen Systemen Zintl-Phasen AM und A_3M_7 auftreten [3, 4, 5, 6]. Die Monopentelide A^IM^V ($A^I = Li - Cs$; $M^V = P - Bi$) sind bis auf wenige Ausnahmen gut strukturell charakterisiert: Nur Phasen mit stark differierenden Ionengrößen (RbP , CsP und $CsAs$ einerseits, sowie $LiSb$, $LiBi$ und $NaBi$ andererseits) sind bislang unbekannt, die übrigen Verbindungen kristallisieren in drei verschiedenen Strukturtypen, die alle helikale Ketten zweibindiger M^- -Ionen mit annähernder 4_1 -Symmetrie enthalten: Pnictide mit kleineren Ionenradienverhältnissen r_A/r_M (LiP [7],

$LiAs$ [8], $NaSb$ [9], KSb [7] und β - $RbSb$ [10]) kristallisieren im $LiAs$ -Typ, die Bismutide [11, 12] und die Hochtemperaturform von $CsSb$ im β - $CsSb$ -Typ [13]. Bei größeren Radienverhältnissen (NaP , KP [14], $NaAs$, KAs , $RbAs$ [3], α - $RbSb$ und α - $CsSb$ [15]) wird der NaP -Typ gebildet. Die Zintl-Phasen $A_3^IM_7^V$ ($A^I = Li - Cs$; $M^V = P - Sb$) mit nortricyclen-analogen Anionen M_7^{3-} sind in den genannten Systemen nur mit kleineren Radienverhältnissen r_A/r_M bekannt. Die Phosphide, die noch für alle A bekannt und von v. Schnering und Mitarbeitern umfassend charakterisiert wurden, zeigen Phasenumwandlungen in plastisch-kristalline Hochtemperatur-Formen mit kubisch dichtester Kugelpackung rotationsfehlgeordneter P_7^{3-} -Anionen. Die Rb - [16] und die Cs -Verbindung [17] sind bereits bei Raumtemperatur fehlgeordnet, die Li - [18] und die Na -Phase kristallisieren mit verschiedenen Überstrukturen der f.c.c.-Anordnung der Anionen in den HT-Formen. Von den analogen Arseniden sind – bis auf

Tab. 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung, Strukturbestimmung und -verfeinerung von A_3As_7 (A = K, Rb, Cs).

| | K_3As_7 | Rb_3As_7 | Cs_3As_7 |
|---|--|--|--|
| Kristallsystem | orthorhombisch | monoklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe | $Pbca$, Nr. 61 | $P2_1/c$, Nr. 14 | $Pbca$, Nr. 61 |
| Meßtemperatur [K] | 220 | 220 | 220 |
| Gitterkonstanten [pm, °]: a | 1291.9(8) | 757.3(5) | 1022.8(5) |
| b | 2544.1(9) | 1310.2(8) | 1317.6(7) |
| c | 1537.7(16) | 2692.7(18) | 2195.2(11) |
| β | – | 91.972(12) | – |
| Volumen der EZ [10^6pm^3] | 5054(6) | 2670(3) | 2958(3) |
| Z | 16 | 8 | 8 |
| Dichte (röntgenogr.) [g/cm^3] | 3.374 | 3.885 | 4.145 |
| Diffraktometer | | – Bruker AXS CCD – | |
| Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ [mm^{-1}] | 19.213 | – Mo- K_{α} , Graphitmonochromator – 28.116 | 22.845 |
| θ -Bereich [°] | 1.6 - 25.0 | 1.5 - 25.0 | 1.9 - 25.0 |
| Index-Bereich | $-15 \leq h \leq 13$, $-30 \leq k \leq 29$, $-18 \leq l \leq 18$ | $-8 \leq h \leq 8$, $-15 \leq k \leq 13$, $-28 \leq l \leq 32$ | $-10 \leq h \leq 12$, $-15 \leq k \leq 15$, $-20 \leq l \leq 26$ |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 25473 | 13026 | 13205 |
| Zahl der unabhängigen Reflexe | 4452 | 4682 | 2592 |
| R_{int} | 0.2134 | 0.2411 | 0.0863 |
| Korrekturen | | – Lorentz, Polarisation, Absorption (Multi-Scan [32]) – | |
| Strukturbestimmung | | – SHELXS-97 [22] – | |
| Strukturverfeinerung | | – SHELXL-97 [23] – | |
| Zahl der freien Parameter | 182 | 182 | 92 |
| Goodness-of-fit für F^2 | 0.934 | 0.709 | 1.160 |
| R-Werte (Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$): R1 | 0.0711 | 0.0623 | 0.0908 |
| $wR2$ | 0.1607 | 0.1168 | 0.2371 |
| R-Werte (alle Daten): R1 | 0.1813 | 0.2391 | 0.1225 |
| $wR2$ | 0.2005 | 0.1582 | 0.2523 |
| Restelektronendichte [$e^- \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$] | 1.7/–1.4 | 2.1/–1.2 | 3.6/–2.4 |

die Struktur von Na_3As_7 [4] – lediglich die Umwandlungstemperaturen und die Gitterkonstanten der plastisch-kristallinen Phasen der Rb- [5] bzw. der Cs-Phase [6] bekannt. Die Antimonide der Zusammensetzung A_3Sb_7 , die für Rubidium und Caesium ebenfalls aus den Phasenuntersuchungen von Klemm und Mitarbeitern erstmals berichtet wurden [19], konnten kürzlich strukturell charakterisiert werden [20, 21]. Sie kristallisieren in eigenen Strukturtypen, die Packung der Nortricyclen-analogen Anionen läßt sich an den α -U-Typ (A = Rb) bzw. die hexagonal dichteste Kugelpackung (A = Cs) anschließen. Entsprechende Bismutide sind unbekannt, bei vergleichbaren Zusammensetzungen treten hier Laves-Phasen ABi_2 [12] auf.

Im folgenden berichten wir über Synthese, vollständige Einkristallstrukturanalysen und schwingungsspektroskopische Untersuchungen der

Arsenide A_3As_7 und AAs von Kalium, Rubidium und Caesium.

2. Experimenteller Teil

2.1. Synthesen

Die Darstellung der Alkalimetallarsenide A_3As_7 bzw. AAs (A = K, Rb, Cs) erfolgte über Schmelzreaktionen aus den Elementen. Im Falle der Verbindungen A_3As_7 wurden die Alkalimetalle (alle Alkalimetallhandels-gesellschaft GmbH Bonn, 99.9%) und Arsen (ABCR Karlsruhe, 99.99%) im molaren Verhältnis von 1:2 (K) bzw. 3:7 (Rb, Cs) unter Ar-Schutzgasatmosphäre zur Reaktion gebracht. Hierzu wurden 206.5 mg (5.29 mmol) K und 793.1 mg (10.59 mmol) As bzw. 328.3 mg (3.84 mmol) Rb und 671.6 mg (8.96 mmol) As bzw. 431.9 mg (3.25 mmol) Cs und 568.1 mg (7.58 mmol) As unter Argon in Korundfingertiegeln mit $350^\circ/\text{h}$ auf 700°C erhitzt und anschließend mit $5^\circ/\text{h}$ auf 300°C , danach mit $25^\circ/\text{h}$

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [pm²] in den Kristallstrukturen von K₃As₇ (alle Atome auf der Wyckoff-Position 8c).

| Atom | x | y | z | U _{äquiv.} |
|--------|-----------|-------------|-----------|---------------------|
| K(1) | 0.3679(5) | 0.0807(3) | 0.2549(4) | 405(16) |
| K(2) | 0.2214(5) | 0.2799(3) | 0.1652(4) | 385(16) |
| K(3) | 0.1148(5) | 0.0769(3) | 0.4134(4) | 375(16) |
| K(4) | 0.0468(5) | 0.4404(3) | 0.3566(4) | 394(17) |
| K(5) | 0.4570(6) | 0.1791(3) | 0.4599(4) | 514(19) |
| K(6) | 0.3697(6) | 0.3706(3) | 0.3949(5) | 596(22) |
| As(11) | 0.2022(2) | 0.23918(12) | 0.4348(2) | 364(8) |
| As(12) | 0.2235(2) | 0.18314(12) | 0.3107(2) | 360(8) |
| As(13) | 0.0508(2) | 0.30039(12) | 0.0025(2) | 359(8) |
| As(14) | 0.1247(3) | 0.31596(12) | 0.3681(2) | 405(8) |
| As(15) | 0.0529(2) | 0.18478(11) | 0.2546(2) | 359(8) |
| As(16) | 0.4356(2) | 0.19834(12) | 0.1157(2) | 362(8) |
| As(17) | 0.4873(2) | 0.27610(12) | 0.2096(2) | 373(8) |
| As(21) | 0.1840(2) | 0.04024(11) | 0.0445(2) | 341(8) |
| As(22) | 0.3689(2) | 0.02869(12) | 0.0534(2) | 365(8) |
| As(23) | 0.3628(2) | 0.04664(11) | 0.4891(2) | 330(7) |
| As(24) | 0.1294(2) | 0.03443(12) | 0.1956(2) | 362(8) |
| As(25) | 0.1211(2) | 0.45154(12) | 0.1398(2) | 350(8) |
| As(26) | 0.2805(2) | 0.40103(11) | 0.0950(2) | 343(8) |
| As(27) | 0.2858(2) | 0.45489(12) | 0.2324(2) | 349(7) |

auf R. T. abgekühlt. Die Rubidium- und die Caesiumverbindung ließen sich auf diesem Weg phasenrein darstellen, die Röntgenpulverdiagramme der K-Proben (Transmissions-Pulverdiffraktometersystem STADIP mit linearem PSD, Fa. Stoe Cie, Darmstadt, Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator) zeigten zusätzlich die Reflexmuster von KAs und K₅As₄. Die Verbindungen bilden spröde, schwarz metallisch glänzende, in dünnen Schichten rötlich durchscheinende sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Die phasenreine Darstellung der Verbindungen **KAs** und **RbAs** gelang durch Reaktion der Elemente im stöchiometrischen Verhältnis. Dazu wurden 342.7 mg (8.77 mmol) K und 657.3 mg (8.77 mmol) As bzw. 532.6 mg (6.23 mmol) Rb und 467.8 mg (6.25 mmol) As zur Reaktion gebracht. Die Proben wurden dem gleichen Temperaturprogramm wie oben aufgeführt unterworfen. Die Verbindungen kristallisieren in Form empfindlicher, metallisch glänzender, leicht spaltbarer Kristalle mit gerieften Flächen. Bei Versuchen zur Darstellung von **CsAs** konnte bei stöchiometrischer Einwaage unter Verwendung des gleichen Temperaturprogramms lediglich Cs₄As₆ phasenrein in den Röntgenpulverdiffraktogrammen identifiziert werden. Bei Ausgleich des offensichtlich vor allem durch die Verwendung von Korundtiegeln auftretenden Alkalimetallverlustes (z. B. Einwaage im Verhältnis Cs:As wie 2:1, (z. B. 780.1 mg (5.87 mmol) Cs und 219.9 mg (2.93 mmol) As) lassen sich schließlich CsAs und Cs₄As₆ nebeneinander erhalten. Die beiden Phasen können auch optisch unter der Ste-

Tab. 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [pm²] in der Kristallstruktur von Rb₃As₇ (alle Atome auf der Wyckoff-Position 4e).

| Atom | x | y | z | U _{äquiv.} |
|--------|-----------|-----------|-------------|---------------------|
| Rb(1) | 0.6100(5) | 0.3438(2) | 0.43435(15) | 654(11) |
| Rb(2) | 0.1925(4) | 0.3956(2) | 0.23460(14) | 584(11) |
| Rb(3) | 0.1873(5) | 0.5552(2) | 0.04736(14) | 580(11) |
| Rb(4) | 0.7117(4) | 0.4782(2) | 0.12830(13) | 524(10) |
| Rb(5) | 0.1118(5) | 0.5470(2) | 0.40008(13) | 577(10) |
| Rb(6) | 0.4098(5) | 0.1166(3) | 0.20359(15) | 748(13) |
| As(11) | 0.0553(4) | 0.2720(2) | 0.49869(14) | 492(10) |
| As(12) | 0.2790(5) | 0.1600(2) | 0.46679(14) | 541(11) |
| As(13) | 0.0156(5) | 0.3023(2) | 0.07903(14) | 538(11) |
| As(14) | 0.2357(5) | 0.0813(2) | 0.01748(14) | 546(11) |
| As(15) | 0.4869(5) | 0.3354(3) | 0.03265(15) | 566(11) |
| As(16) | 0.3078(5) | 0.3040(3) | 0.10916(14) | 556(11) |
| As(17) | 0.4561(5) | 0.1575(3) | 0.06810(14) | 554(11) |
| As(21) | 0.0598(6) | 0.6321(3) | 0.18593(17) | 767(15) |
| As(22) | 0.0825(6) | 0.6689(3) | 0.27437(16) | 749(14) |
| As(23) | 0.6313(5) | 0.1270(3) | 0.33195(16) | 710(13) |
| As(24) | 0.0297(5) | 0.2883(3) | 0.35078(15) | 681(12) |
| As(25) | 0.7375(5) | 0.3130(3) | 0.23030(17) | 767(14) |
| As(26) | 0.5448(6) | 0.2842(3) | 0.30181(18) | 812(14) |
| As(27) | 0.1830(5) | 0.8922(3) | 0.18755(16) | 640(12) |

Tab. 4. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [pm²] in der Kristallstruktur von Cs₃As₇ (alle Atome auf der Wyckoff-Position 8c).

| Atom | x | y | z | U _{äquiv.} |
|--------|-----------|-------------|-------------|---------------------|
| Cs(1) | 0.2635(2) | 0.45043(18) | 0.47876(12) | 360(7) |
| Cs(2) | 0.3032(3) | 0.02501(18) | 0.26874(11) | 380(7) |
| Cs(3) | 0.4044(3) | 0.2725(2) | 0.12146(12) | 487(8) |
| As(11) | 0.4665(4) | 0.1629(3) | 0.44827(16) | 288(9) |
| As(12) | 0.2655(4) | 0.2052(3) | 0.39712(18) | 315(9) |
| As(13) | 0.0804(4) | 0.3214(3) | 0.04209(18) | 338(10) |
| As(14) | 0.0917(4) | 0.0879(3) | 0.13399(19) | 359(10) |
| As(15) | 0.3547(4) | 0.2964(3) | 0.31514(19) | 380(10) |
| As(16) | 0.0535(4) | 0.3802(3) | 0.1423(2) | 410(11) |
| As(17) | 0.0727(4) | 0.2209(4) | 0.20609(18) | 403(11) |

reolupe gut voneinander unterschieden werden: Während die dunkelmetallisch glänzenden Kristalle von Cs₄As₆ gut ausgeprägte Flächen aufweisen, zeigen die tiefschwarzen Kristalle von CsAs muschelartigen Bruch.

2.2. Kristallstrukturbestimmungen

Zur Strukturbestimmung wurden die sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle unter Paraffinöl in getrocknete Lindemann-Kapillaren (Durchmesser ≤ 0.1 mm) eingeschlossen und auf einem Diffraktometer mit CCD-Flächenzähler bzw. einem Vierkreisdiffraktometer (RbAs) zentriert.

| Atome | Abstand | | | | A = Cs |
|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | A = K | | A = Rb | | |
| | X = 1 | X = 2 | X = 1 | X = 2 | |
| As(X1)-As(X2) | 239.8(5) | 241.1(5) | 242.2(5) | 243.0(7) | 240.7(5) |
| As(X1)-As(X3) | 243.4(4) | 244.5(4) | 240.1(5) | 240.5(6) | 240.1(5) |
| As(X1)-As(X4) | 242.3(4) | 243.3(5) | 240.2(5) | 236.3(6) | 242.4(6) |
| Mittelwert C | 241.8 | 243.0 | 240.8 | 239.9 | 241.1 |
| As(X2)-As(X5) | 236.8(5) | 237.3(4) | 233.1(5) | 233.4(6) | 234.8(6) |
| As(X3)-As(X6) | 234.9(4) | 235.7(4) | 233.1(5) | 230.0(6) | 234.8(6) |
| As(X4)-As(X7) | 236.9(5) | 236.9(4) | 234.2(5) | 232.3(6) | 236.9(6) |
| Mittelwert B | 236.2 | 236.6 | 233.5 | 231.9 | 235.5 |
| As(X5)-As(X6) | 252.8(4) | 252.2(4) | 253.9(5) | 248.5(7) | 249.5(6) |
| As(X5)-As(X7) | 253.4(4) | 256.1(4) | 253.2(5) | 249.8(6) | 248.5(6) |
| As(X6)-As(X7) | 253.9(4) | 251.8(4) | 250.0(5) | 250.9(6) | 253.1(7) |
| Mittelwert A | 253.4 | 253.4 | 252.4 | 249.7 | 250.4 |

Tab. 5. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] innerhalb der Anionen As_7^{3-} in den Arseniden A_3As_7 ($A = K, Rb, Cs$).

A_3As_7 : Von den drei Kristallen der Alkalimetallserie K, Rb und Cs wurden jeweils bei 220 K mit 45 s/Frame die Intensitäten der Reflexe einer halben Ewaldkugel gesammelt. K_3As_7 und Cs_3As_7 zeigten jeweils orthorhombische Gitter mit den zonalen Auslöschungsbedingungen Reflexe $0kl$ nur für $k = 2n$, $h0l$ nur für $l = 2n$ und $hk0$ nur für $h = 2n$ vorhanden. In der damit folgenden zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pbca$ gelang für die beiden nicht isotypen Verbindungen die Bestimmung der Vorzeichen mittels direkter Methoden (Programm SHELXS-97 [22]). Die Verfeinerung der Atompositionen und der anisotropen Verschiebungsparameter per Least-Squares (Programm SHELXL-97 [23]) lieferte $R1$ -Werte von 0.0711 (K_3As_7) bzw. 0.0908 (Cs_3As_7) und die in den Tabellen 2 und 4 zusammengestellten Parameter (s. a. [24]). Das monokline primitive Gitter von Rb_3As_7 zeigte die Auslöschungsbedingungen ($h0l$, $l = 2n$; $0k0$, $k = 2n$), die auf die Raumgruppe $P2_1/c$ schließen ließen. Die wie oben durchgeführte Strukturbestimmung lieferte alle Atompositionen, die durch Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen anisotrop verfeinert werden konnten ($R1 = 0.0623$, verfeinerte Parameter s. Tab. 3 sowie [24]).

AAs: KAs und RbAs kristallisieren isotyp zueinander im NaP-Typ [14] (s. a. [3]). Reflexstatistik und Auslöschungsbedingungen zeigten das Vorliegen der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Ausgehend von den Atomparametern des Muttertyps gelang in wenigen Zyklen die Verfeinerung der Strukturen auf $R1$ -Werte von 0.0550 (KAs) bzw. 0.0428 (RbAs). Die ermittelten kristallographischen Daten sind in Tab. 3 zusammengestellt (s. a. [24]). Zur Datensammlung von CsAs wurde wie oben beschrieben verfahren. Die Reflexstatistiken zeigten ein hexagonales Gitter hoher Laueklasse ohne weitere Auslöschungsbedingungen, so daß die Raumgruppen $P6/mmm$, $P6mm$, $P622$, $P\bar{6}m2$ und $P\bar{6}2m$ möglich waren. In der Raumgruppe $P\bar{6}2m$ gelang die Lösung der Struktur mittels direkter Methoden (Programm SHELXS-97 [22]). Anschließen-

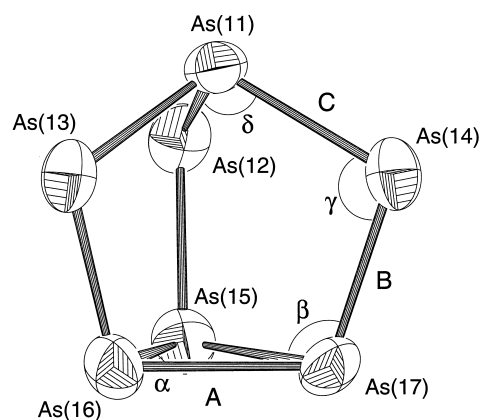


Abb. 1. Ortep-Darstellungen [33] des Anions As_7^{3-} mit Kennzeichnung der Abstände und Winkel (am Beispiel der Rb-Verbindung, Ellipsoide mit 50%-Wahrscheinlichkeit).

de Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen ermöglichten die Verfeinerung der Atomparameter mit anisotroper Behandlung der Auslenkungsparameter aller Atomlagen. Die verfeinerten Parameter sind in Tab. 11 zusammengestellt (s. a. [24]).

2.3. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die FT-Ramanspektren wurden an röntgenographisch überprüften Einkristallen mit einem Raman-Mikroskop und FT-Raman-Modul FRA106 (Fa. Bruker) mit der 1064 nm-Linie eines Nd-YAG-Lasers (Fa. Adlas) als Primärlichtquelle bei 300 mW aufgenommen. Abb. 6 zeigt jeweils charakteristische Spektren für die Heptaarsenide A_3As_7 und die Monoarsenide mit kettenförmigem Anion und das Spektrum von CsAs. In Tab. 13 sind die Bandenlagen mit den aus Normalkoordinatenanalysen

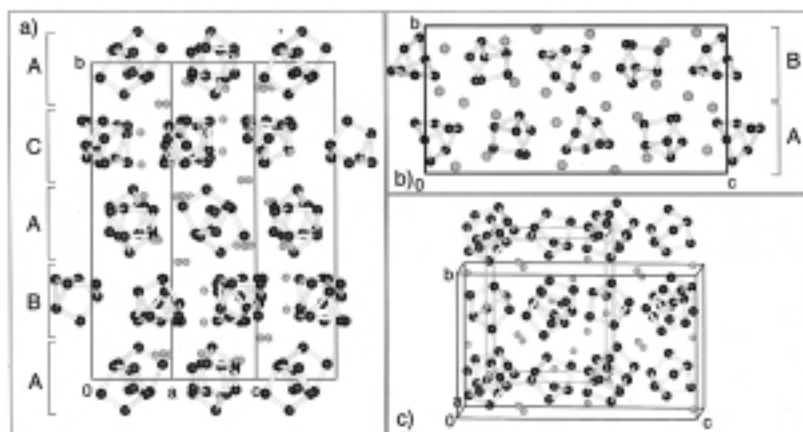


Abb. 2. Packungen der Anionen [34] in den Kristallstrukturen von K_3As_7 (a), Rb_3As_7 (b) und Cs_3As_7 (c). (schwarze Kugeln: As, graue Kugeln: K, Rb, Cs).

bzw. Spektrensimulationen (Programm VIBRATZ [25]) ermittelten theoretischen Werten gelistet.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Strukturchemie der Verbindungen $A_3M_7^V$

3.1.1. Strukturbeschreibung, Vergleich der As_7^{3-} -Anionen

Die Verbindungen K_3As_7 , Rb_3As_7 und Cs_3As_7 kristallisieren in drei unterschiedlichen Strukturtypen (s. Tab. 1 - 4), zeigen jedoch als gemeinsames Bauelement nortricyclenanaloge Zintl-Anionen As_7^{3-} (s. Abb. 1), wobei in der K- und der Rb-Verbindung je zwei kristallographisch unabhängige Anionen vorliegen. In Tab. 5 sind die Bindungslängen und -winkel in den fünf Anionen sowie zum Vergleich die der Verbindungen Na_3As_7 [4], $Rb_3As_7 \cdot 3en$ und $Cs_3As_7 \cdot NH_3$ [6] zusammengestellt. In allen Phasen zeigen sich die für geladene Pentelid-Anionen M_7^{3-} typischen geometrischen Verhältnisse: Trotz Erniedrigung der Lagesymmetrie weichen Bindungslängen und -winkel nur wenig von der C_{3v} -Symmetrie ab, so daß sowohl die Abstände und Winkel als auch die Schwingungsspektren unter Annahme dieser Punktsymmetrie betrachtet werden können. Nach Tab. 5 und Abb. 1 ergeben sich damit drei deutlich voneinander getrennte Bindungslängenbereiche: Die Abstände A im basalen Dreiring des Anions (zwischen 3-bindigen As^0 -Atomen) sind mit Abständen zwischen 248.5 und 253.9 pm deutlich größer als die Abstände C (239.8 bis 244.5 pm) und B (230.0 bis 236.9 pm) zwischen 2- und 3-bindigen As-Atomen, so daß die

Bindungslängen wie in allen M_7^{3-} -Anionen dem Muster $A > C > B$ folgen. Auch die Bindungswinkel schließen sich an die anderer Arsenide und Antimonide an: Der Winkel α im Dreiring weicht maximal um ca. 1° von 60° ab, β beträgt ca. 105° , die Werte für γ liegen jeweils knapp unter 100° , die für δ knapp über 100° . Auch das Verhältnis der Anionenhöhen H zu den Basiskanten liegt einheitlich bei ca. 1.32 bis 1.35 und damit in dem für geladene Anionen zu erwartenden Bereich.

Die Strukturen der drei Verbindungen A_3As_7 unterscheiden sich in den Abständen d_{A-As} und den Koordinationszahlen der A-Kationen (CN_A), die wie zu erwarten von der K-Verbindung ($CN_K = 6 - 10$; Mittelwert: 8.5, $d_{A-As} = 332 - 394$ pm) über die Rb-Phase ($CN_{Rb} = 8 - 10$; Mittelwert: 8.7, $d_{A-As} = 343 - 413$ pm) bis zu Cs_3As_7 ($CN_{Cs} = 8 - 10$; Mittelwert: 9.3, $d_{A-As} = 357 - 423$ pm) zunehmen.

3.1.2. Vergleich der Packungen der Polyanionen

Bedingt durch die unterschiedlichen Koordinationszahlen der A-Kationen und Abstände A-As sind die As_7^{3-} -Ionen in den drei Kristallstrukturen zwar unterschiedlich gepackt, die Anordnung der Anionen kann jedoch in allen Fällen topologisch auf dichteste Kugelpackungen zurückgeführt werden.

In der Kristallstruktur von K_3As_7 bilden die As_7^{3-} -Anionen in der $a-c$ Ebene hexagonal dichte Packungen in der Ebene. Diese Ebenen folgen auf den Höhen $y \approx 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ und $\frac{3}{4}$ in doppelt hexagonaler Stapelfolge (ABAC; s. Abb. 2a). Der Abstand zwischen den Schichten beträgt damit $\frac{1}{4}$ der Länge der b -Achse ($c = 636$ pm), die Maschenweite in der

| | Na_3As_7 [4] | K_3As_7 * | Rb_3As_7 * | $Rb_3As_7 \cdot 3en$ [6] | Cs_3As_7 * | $Cs_3As_7 \cdot NH_3$ [6] |
|-------------------|----------------|-------------|--------------|--------------------------|--------------|---------------------------|
| A | 249.3 | 253.4 | 251.1 | 249.9 | 250.4 | 251.0 |
| B | 236.1 | 236.4 | 232.7 | 235.2 | 235.5 | 235.5 |
| C | 241.1 | 242.4 | 240.4 | 240.1 | 241.1 | 240.1 |
| β | 105.0 | 104.8 | 105.1 | 105.2 | 105.2 | 105.2 |
| γ | 99.9 | 99.9 | 99.1 | 98.5 | 98.5 | 98.5 |
| δ | 100.5 | 101.0 | 101.4 | 102.1 | 101.8 | 102.2 |
| H | 335.8 | 334.8 | 329.8 | 329.8 | 330.9 | 329.3 |
| $Q = \frac{H}{A}$ | 1.35 | 1.32 | 1.31 | 1.32 | 1.32 | 1.31 |

Tab. 6. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] des As_7^{3-} -Anions in unterschiedlichen Verbindungen (Bezeichnung der Abstände und Winkel unter der Annahme von C_{3v} -Symmetrie s. Abb. 1; *: diese Arbeit).

Tab. 7. Molvolumina V [10^6 pm^3] bei den in Klammern angegebenen Temperaturen [K] und Phasenumwandlungstemperaturen T_c [K] für die bekannten Heptapnictide A_3M_7 (RT: Raumtemperatur; *: diese Arbeit).

| A | V (RT) | — Phosphide — | | V (T) | — Arsenide — | | — Antimonide — | | | |
|----|----------|---------------|---------------|--------------|--------------|---------------|----------------|-------|-----|---|
| | | T_c | V (T) | | T_c | V (T) | V (T) | T_c | V | |
| Li | 195 [18] | 900 | ? | | | | | | | |
| Na | 240 [5] | 765 | 258 (873)[5] | 273 (RT) [4] | ? | ? | | | | |
| K | ? | 518 | 298 (540)[5] | 316 (220) * | ? | ? | | | | |
| Rb | | ? | 318 (RT) [16] | 334 (220) * | 608 | 367 (673) [4] | 438 (RT) | | 630 | ? |
| Cs | 342 [17] | 552 | 348 (RT) [5] | 370 (220) * | 640 | 399 (673) [4] | 438 (200) [21] | | 612 | ? |

a - c -Ebene ergibt sich zu $a_1 = \frac{a}{\sqrt{3}} = 746$ pm bzw. $a_2 = \frac{c}{2} = 769$ pm und das c/a -Verhältnis liegt mit 1.65 bzw. 1.71 nahe an dem idealer dichter Kugelpackungen.

In Rb_3As_7 verlaufen vergleichbare Ebenen (Maschenweiten: $a_1 = a = 757$ pm, $a_2 = \frac{c}{2\sqrt{3}} = 777$ pm) ebenfalls senkrecht zur b -Achse (s. Abb. 2b). Sie folgen auf den Höhen $b \approx \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ mit einfach hexagonaler Stapelfolge AB. Der Schichtabstand beträgt damit $c = \frac{b}{2} = 655$ pm und das c/a -Verhältnis liegt bei 1.69 bzw. 1.73.

Cs_3As_7 enthält ebenfalls Ebenen hexagonal dicht gepackter Arsenid-Ionen, wobei hier mit der Stapelfolge ABC (kubisch dichteste Kugelpackung, f.c.c.) wiederum eine andere Stapelvariante vorliegt. In Abb. 2c ist die entsprechende pseudo-kubische Zelle eingetragen. Nur in diesem Fall entspricht damit die Anordnung der Anionen derjenigen in den plastisch kristallinen Hochtemperaturphasen (Li_3Bi -Typ) [5].

Aus Untersuchungen von v. Schnering und Mitarbeitern [5] ist bekannt, daß Rb_3As_7 ($T_c = 608$ K) und Cs_3As_7 ($T_c = 640$ K) in plastisch kristalline kubische Hochtemperatur-Modifikationen übergehen, in denen die As_7^{3-} -Anionen statistisch fehlgeordnet sind und ihre Schwerpunkte ein f.c.c.-Gitter bzw. die Positionen der Bi-Atome in der Li_3Bi -Struktur einnehmen. Entsprechende Phasenumwandlungen

sind auch für die Phosphide [5, 16] und für Rb_3Sb_7 und Cs_3Sb_7 [19] bekannt. Die Umwandlungstemperaturen und die auf eine Formeleinheit bezogenen Volumina sind in Tab. 7 zusammengestellt. Soweit bekannt, steigen die Molvolumina jeweils mit dem Ionenradius von A^+ und von den geordneten zu den ungeordneten Modifikationen. Die Umwandlungstemperaturen zeigen bei mittleren Radienverhältnissen r_A/r_M jeweils Minima innerhalb der einzelnen Pnictid-Serien (K_3P_7 : 518 K, Rb_3As_7 : 608 K und Cs_3Sb_7 : 612 K).

3.2. Strukturchemie der Verbindungen $A^I M^V$

3.2.1. Strukturbeschreibungen

Die Verbindungen KAs und $RbAs$ kristallisieren, wie bereits kurz beschrieben [3], im NaP-Typ. Die Kristallstrukturen enthalten unendliche Ketten zweibindiger As^- -Atome mit annähernd 4_1 -symmetrischen Schraubenachsen, die damit aus zwei kristallographisch unabhängigen As -Lagen gebildet werden und parallel [010] verlaufen (s. Abb. 3). Im Unterschied zu den Verbindungen mit $LiAs$ - und β - $CsSb$ -Typ weisen hier alle Ketten die gleiche Chiralität auf. Die As - As -Abstände im Anion liegen zwischen 248.7 und 258.2 pm, die Bindungswinkel $\angle_{As-As-As}$ zwischen 111.7 und 118.6 pm. Die As -Atome sind von weiteren fünf ($As(1)$) bzw. sechs ($As(2)$) Alkalimetallkationen koordiniert; die

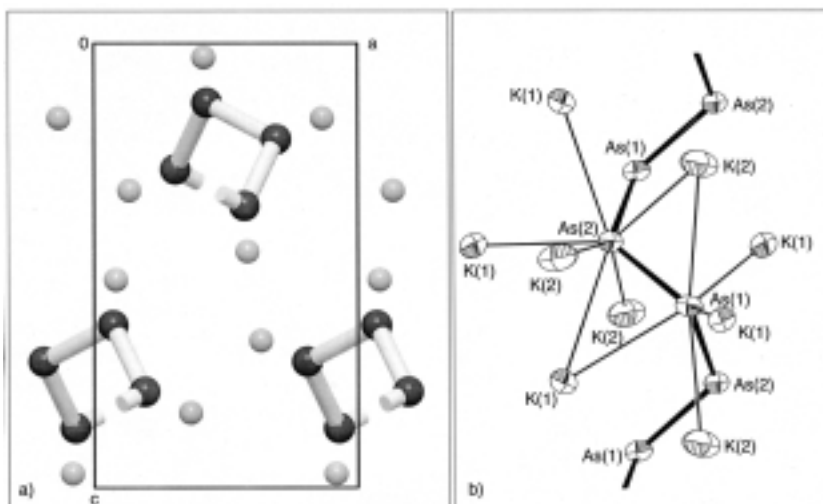


Abb. 3. Kristallstruktur der Verbindungen KAs und $RbAs$: a) Projektion der Elementarzelle senkrecht zur *b*-Achse [34], b) Ortep-Darstellung (Ellipsoide entsprechen 75%-Wahrscheinlichkeit) des Ketten-Anions As_7^{3-} in KAs [33].

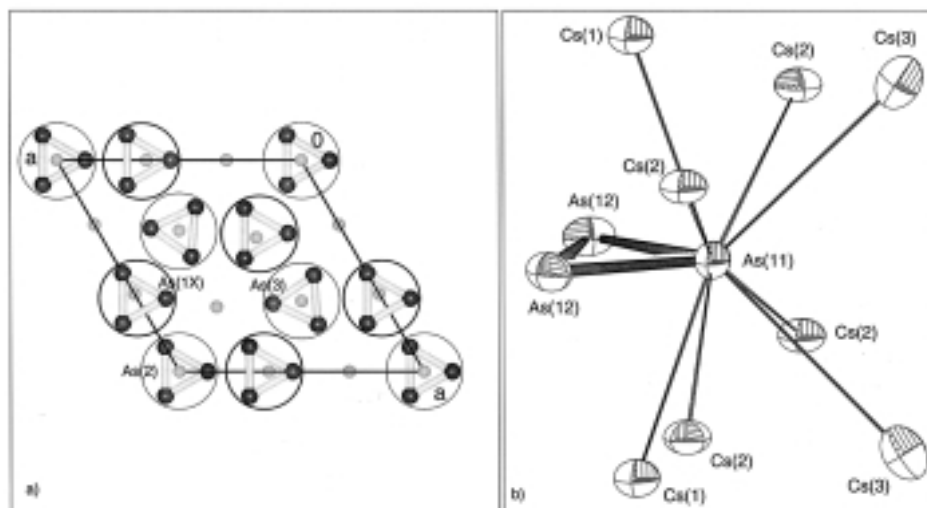


Abb. 4. Kristallstruktur der Verbindung $CsAs$: a) Projektion der Elementarzelle senkrecht zur *c*-Achse [34] mit Kennzeichnung der vier kristallographisch unabhängigen Anionen, b) Ortep-Darstellung (Ellipsoide mit 75%-Wahrscheinlichkeit) des Dreiring-Anions $As(1X)_3^{3-}$ [33].

A -Kationen ihrerseits sind von sechs ($A(1)$) bzw. fünf ($A(2)$) As -Atomen in Abständen von 340.4 bis 370.4 pm ($A=K$) bzw. 340.3 bis 377.3 pm ($A=Rb$) umgeben (vgl. Tab. 10).

In der in einem neuen Strukturtyp kristallisierenden Phase $CsAs$ treten drei kristallographisch unabhängige isolierte Dreiringe As_3^{3-} auf (Abb. 4). Die As - As -Abstände innerhalb der Anionen liegen mit Werten von 242.9(6) bis 247.0(3) pm im Bereich der Distanzen in den As_7^{3-} -Ketten von KAs bzw. $RbAs$

und zwischen den Abständen B und C zwischen 2- und 3-bindigen As -Atomen (Mittelwerte 241.3 (C) bzw. 235.1 pm (B)) und den Abständen A (Mittelwert: 251.6) zwischen den dreibindigen As -Atomen des basalen Dreirings des Anions As_3^{3-} in den Verbindungen A_3As_7 . Abb. 4a) zeigt, daß die Dreiringe nach dem Motiv der hexagonal dichtesten Kugelpackung angeordnet sind. Alle As -Atome sind – außer von den beiden As -Nachbarn – von zehn Cs -Kationen in Abständen von 351.2 bis 416.4 pm

Tab. 8. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung, Strukturbestimmung und -verfeinerung von AAs ($A = K, Rb, Cs$).

| | KAs | RbAs | CsAs |
|--|---|---|---|
| Kristallsystem | — orthorhombisch — | | hexagonal |
| Raumgruppe | — $P2_12_12_1$, Nr. 19 — | | $P\bar{6}2m$, Nr. 189 |
| Meßtemperatur [K] | 213 | 290 | 215 |
| Gitterkonstanten [pm]: a | 661.7(5) | 658.1(8) | 1219.7(3) |
| b | 688.8(6) | 691.6(8) | — |
| c | 1197.3(10) | 1204.7(10) | 1046.3(2) |
| Volumen der EZ [10^6pm^3] | 545.7(8) | 548.2(12) | 1348.0(5) |
| Z | 8 | 8 | 18 |
| Dichte (röntgenogr.) [g/cm^3] | 2.776 | 3.886 | 6.144 |
| Diffraktometer | Bruker AXS CCD | Enraf-Nonius CAD-4 | Bruker AXS CCD |
| | — Mo- K_α , Graphitmonochromator — | | |
| Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-}K_\alpha}$ [mm^{-1}] | 13.589 | 29.651 | 30.623 |
| θ -Bereich [$^\circ$] | 3.40 - 25.0 | 5.5 - 30.0 | 1.9 - 25.0 |
| Index-Bereich | $-7 \leq h \leq 6,$ $-8 \leq k \leq 7,$ $-6 \leq l \leq 14$ | $0 \leq h \leq 9,$ $-9 \leq k \leq 0,$ $-16 \leq l \leq 0,$ | $-14 \leq h \leq 12,$ $-12 \leq k \leq 14,$ $-12 \leq l \leq 4$ |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 1976 | 818 | 5599 |
| Zahl der unabhängigen Reflexe | 959 | 818 | 1232 |
| R_{int} | 0.0418 | — | 0.0616 |
| Korrekturen | — Lorentz, Polarisation, Absorption — | | |
| | (Multi-Scan [32]) | — | (Multi-Scan [32]) |
| Strukturbestimmung | — | — | SHELXS-97 [22] |
| Strukturverfeinerung | — SHELXL-97 [23] — | | |
| Zahl der freien Parameter | 37 | 37 | 39 |
| Flack-Parameter | 0.01(5) | 0.03(6) | — |
| Goodness-of-fit für F^2 | 1.042 | 1.051 | 1.149 |
| R-Werte (Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$): $R1$ | 0.0550 | 0.0428 | 0.0484 |
| $wR2$ | 0.1319 | 0.0994 | 0.1105 |
| R-Werte (alle Daten): $R1$ | 0.0605 | 0.0791 | 0.0611 |
| $wR2$ | 0.1364 | 0.1096 | 0.1184 |
| Restelektronendichte [$e^- \cdot 10^{-6}\text{pm}^{-3}$] | 1.3/-1.9 | 2.0/-1.2 | 3.0/-1.7 |

Tab. 9. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [pm^2] in den Kristallstrukturen von AAs ($A = K/Rb$; alle Atome auf der Wyckoff-Position $4a$).

| Atom | x | | y | | z | | $U_{\text{äquiv.}}$ | |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|-------------|---------------------|--------|
| | A = K | A = Rb | A = K | A = Rb | A = K | A = Rb | A = K | A = Rb |
| A(1) | 0.0972(4) | 0.0960(2) | 0.1084(4) | 0.1126(2) | 0.4170(2) | 0.41525(12) | 282(6) | 281(3) |
| A(2) | 0.6698(5) | 0.6708(2) | 0.1536(5) | 0.1553(3) | 0.2148(2) | 0.21741(12) | 376(7) | 370(4) |
| As(1) | 0.1698(2) | 0.1716(2) | 0.1776(2) | 0.1812(2) | 0.11286(10) | 0.10730(10) | 233(4) | 191(3) |
| As(2) | 0.4067(2) | 0.4091(2) | 0.4360(2) | 0.4264(2) | 0.03237(9) | 0.02999(10) | 227(4) | 198(3) |

koordiniert. Entsprechend des größeren Kationenradius sind damit die Koordinationszahlen gegenüber denen in den Kettenstrukturen KAs und RbAs deutlich erhöht. Bemerkenswert sind die mit einem Minimalwert von 375.0 pm extrem kurzen Cs-Cs-Kontakte, die jedoch mit denen in vielen kationenreichen intermetallischen Phasen (wie z. B. Cs_4Sb_2 :

370.4 pm [21]) bzw. bei Vorliegen extremer Ionenradienverhältnisse (z. B. in CsF) vergleichbar sind.

Obwohl Dreiringe als Strukturelemente verschiedener Arsen-Bauverbände (z. B. in As_4 oder A_3As_7) auftreten, ist CsAs nach unserer Kenntnis die erste Verbindung mit isolierten Dreiring-Zintl-Anionen. Auch bei den zahlreichen Phosphiden konnte die-

Tab. 10. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen der Arsenide AA_s ($A = K, Rb$).

| Atome | Abstand | | CN | Atome | Abstand | | CN | |
|-------|---------|----------|----------|-------|---------|----------|----------|-----|
| | A = K | A = Rb | | | A = K | A = Rb | | |
| A(1) | - As(2) | 342.8(4) | 347.5(5) | A(2) | - As(2) | 340.4(4) | 340.3(3) | |
| | - As(1) | 342.9(3) | 343.8(3) | | - As(2) | 340.6(4) | 341.5(3) | |
| | - As(1) | 347.2(4) | 347.5(4) | | - As(2) | 341.5(4) | 347.0(3) | |
| | - As(2) | 354.3(4) | 356.4(5) | | - As(1) | 353.0(4) | 354.7(5) | |
| | - As(2) | 359.1(4) | 362.5(5) | | - As(1) | 353.0(4) | 355.7(5) | |
| | - As(1) | 370.4(4) | 377.3(4) | | - A(1) | 373.6(5) | 368.8(4) | |
| | - A(2) | 373.6(5) | 368.8(4) | | - A(1) | 383.2(5) | 386.1(4) | |
| | - A(2) | 383.2(5) | 386.1(4) | | | | | |
| | | | 6+2 | | | | | |
| As(1) | - As(2) | 256.0(2) | 248.7(3) | As(2) | - As(1) | 256.0(2) | 248.7(3) | |
| | - As(2) | 258.2(2) | 250.5(3) | | - As(1) | 258.2(2) | 250.5(3) | |
| | - A(1) | 342.9(3) | 343.8(3) | | - A(2) | 340.4(4) | 340.3(3) | |
| | - A(1) | 347.2(4) | 347.5(4) | | - A(2) | 340.6(4) | 341.5(3) | |
| | - A(2) | 353.1(4) | 354.7(5) | | - A(2) | 341.5(4) | 347.0(3) | |
| | - A(2) | 353.0(4) | 355.7(5) | | - A(1) | 342.8(4) | 347.5(5) | |
| | - A(1) | 370.4(4) | 377.3(4) | | - A(1) | 354.3(4) | 356.4(5) | |
| | - A(1) | | | | - A(1) | 359.1(4) | 362.5(5) | |
| | | | 2+5 | | | | 5+2 | |
| | | | | | | | | 2+6 |

| Atom | Wyckoff-Lage | x | y | z | $U_{\text{äquiv.}}$ |
|--------|--------------|-------------|-----------|-------------|---------------------|
| As(11) | 3f | 0.4631(2) | 0 | 0 | 213(6) |
| As(12) | 6j | 0.1166(2) | 0.3459(2) | 0 | 242(5) |
| As(2) | 3g | 0.1150(3) | 0 | 1/2 | 351(9) |
| As(3) | 6k | 0.3222(2) | 0.5452(2) | 1/2 | 186(5) |
| Cs(1) | 6i | 0.36649(11) | 0 | 0.31618(11) | 235(3) |
| Cs(2) | 4h | 1/3 | 2/3 | 0.17888(15) | 240(4) |
| Cs(3) | 6i | 0.69441(11) | 0 | 0.26449(14) | 289(3) |
| Cs(4) | 2e | 0 | 0 | 0.1792(2) | 289(5) |

Tab. 11. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [pm²] in den Kristallstrukturen von $CsAs_s$.

ses Bauelement bislang nicht beobachtet werden, bekannt sind dagegen Alkyl-substituierte Phosphide P_3R_3 .

3.2.2. Strukturfelddiagramm

In Abb. 5 sind die bekannten Verbindungen $A^I M^V$ mit $A^I = Li - Cs$ und $M^V = P - Bi$ im Strukturfeld dargestellt. Als Abszisse ist der Ionenradius des jeweiligen A^+ -Kations für die Koordinationszahl 6 (nach Shannon [26]), als Ordinate der aus dem kürzesten Abstand d_{K-M} in den jeweiligen K-Verbindungen errechnete äußere Radius von A^- gewählt. Alle Verbindungen mit Kettenstrukturen As^- liegen im Strukturfeld im grau unterlegten Bereich mittlerer Radienverhältnisse r_{A^+}/r_{M^-} . Sie kristallisieren in drei verschiedenen Strukturtypen: Die Phasen mit den jeweils kleineren Ionenradienverhältnissen bilden den LiAs-Typ mit Ketten unterschiedlicher Chiralität (geschlossene Kreise in Abb. 5). Die Bismu-

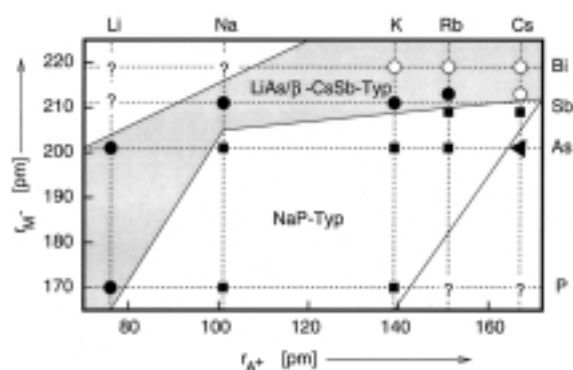


Abb. 5. Strukturfeld der Verbindungen $A^I M^V$ ($A^I = Li - Cs$; $M^V = P - Bi$; geschlossene Kreise: LiAs-Typ, offene Kreise: β -CsSb-Typ, Vierecke: NaP-Typ, Dreiecke: CsAs-Typ).

tide KBi, RbBi und CsBi [11, 12] und die HT-Form von CsSb kristallisieren in einem Strukturtyp (offene Kreise in Abb. 5), der eine Überstrukturvariante

Tab. 12. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur von $CsAs$.

| Atome | Abstand | Hfk. | CN | Atome | Abstand | Hfk. | CN |
|-----------------|------------|------|-----|-----------------|------------|------|-----|
| As(11) - As(12) | 247.1(4) | 2x | | As(12) - As(12) | 246.5(5) | | |
| - Cs(1) | 351.16(18) | 2x | | - As(11) | 247.1(4) | | |
| - Cs(3) | 395.2(3) | 2x | | - Cs(1) | 365.95(17) | 2x | |
| - Cs(2) | 401.25(12) | 4x | 2+8 | - Cs(3) | 378.7(2) | 2x | |
| | | | | - Cs(2) | 393.1(3) | 2x | |
| | | | | - Cs(4) | 416.4(3) | 2x | 2+8 |
| As(2) - As(2) | 243.1(7) | 2x | | As(3) - As(3) | 245.7(4) | 2x | |
| - Cs(1) | 362.1(4) | 2x | | - Cs(2) | 364.7(2) | 2x | |
| - Cs(4) | 363.8(3) | 2x | | - Cs(3) | 375.1(2) | 2x | |
| - Cs(3) | 408.61(18) | 4x | 2+8 | - Cs(1) | 389.7(2) | 2x | |
| | | | | - Cs(1) | 391.4(2) | 2x | 2+8 |
| Cs(1) - As(11) | 351.16(18) | | | Cs(2) - As(3) | 364.7(2) | 3x | |
| - As(2) | 362.1(4) | | | - Cs(2) | 374.2(4) | | |
| - As(12) | 365.94(17) | 2x | | - As(12) | 393.1(3) | 3x | |
| - Cs(1) | 384.7(3) | | | - As(11) | 401.24(12) | 3x | |
| - As(3) | 389.7(2) | 2x | | - Cs(1) | 413.63(13) | 3x | 13 |
| - As(3) | 391.4(2) | 2x | | | | | |
| - Cs(3) | 403.6(2) | | | | | | |
| - Cs(2) | 413.63(13) | 2x | 12 | | | | |
| Cs(3) - As(3) | 375.1(2) | 2x | | Cs(4) - As(2) | 363.8(3) | 3x | |
| - As(12) | 378.7(2) | 2x | | - Cs(4) | 375.0(5) | | |
| - Cs(4) | 383.15(19) | | | - Cs(3) | 383.16(19) | 3x | |
| - As(11) | 395.2(3) | | | - As(12) | 416.4(3) | 6x | 13 |
| - Cs(1) | 403.6(2) | | | | | | |
| - As(2) | 408.61(18) | 2x | | | | | |
| - Cs(1) | 418.46(15) | 2x | 11 | | | | |

des $LiAs$ -Typs mit verdoppelter a -Achse darstellt. Bei größeren Radienverhältnissen wie z. B. in den Titelverbindungen KAs und $RbAs$ wird der $NaSb$ -Typ gebildet, in dem alle Ketten dieselbe Chiralität aufweisen (Quadrate in Abb. 5). $RbSb$ [10] und $CsSb$ [13] liegen an der Grenze zwischen den Strukturtypen und sind demzufolge polymorph. Mit dem As_3^{3-} -Dreiring von $CsAs$ (Dreieck in Abb. 5) kommt bei extremeren Radienverhältnissen ein neues bisher singuläres Strukturelement bei $A^I M^V$ -Verbindungen hinzu.

3.3. Ergebnisse der Raman-spektroskopischen Untersuchungen

In Abb. 6 sind die an Einkristallen bei R. T. aufgenommenen Raman-Spektren der Verbindung Cs_3As_7 , $CsAs$ und $RbAs$ dargestellt. Die beobachteten Bandenlagen der Spektren der Titelverbindungen und entsprechender Vergleichsverbindungen sowie die Ergebnisse von Kraftkonstantenrechnungen sind in Tab. 13 aufgeführt.

In Übereinstimmung mit der fast idealen D_{3h} Symmetrie der As_3^{3-} -Dreiringe finden sich im Raman-Spektrum von $CsAs$ gemäß $\Gamma_{vib} = A'_1(R) + E'(R, IR)$ nur zwei Moden, die totalsymmetrische Valenzschwingung A'_1 bei 285 cm^{-1} und die antisymmetrische E' -Mode bei 209 cm^{-1} . Diese Bandenlagen sind gut mit denen der Basis-Dreiringe der As_7 -Käfige in As_7R_3 (287 bzw. 201 cm^{-1}) oder dem As -Dreiring in As_4S_3 (280 und 199 cm^{-1}) und auch mit den entsprechenden Moden in den Verbindungen A_3As_7 (s. u.) vergleichbar. Die gegenüber den Basisdreiringen der As_7 -Käfige in den Phasen A_3As_7 kürzeren As - As -Abstände von 243 bis 247 pm zeugen offensichtlich von größeren Bindungsstärken, die sich in gegenüber den Bandenlagen z. B. in Cs_3As_7 ($d_{As-As} = 248 - 253\text{ pm}$; $\nu_1 = 264\text{ cm}^{-1}$) erhöhten Frequenzen der Valenzschwingung äußern. Mit Berechnungen nach der G-F-Methode und bei Ansatz eines einfachen diagonalen Kraftkonstanten-Feldes lassen sich die erhaltenen Spektren mit einer symbolischen Valenzkraftkonstanten von 1.20 N/cm und einer Deformationskon-

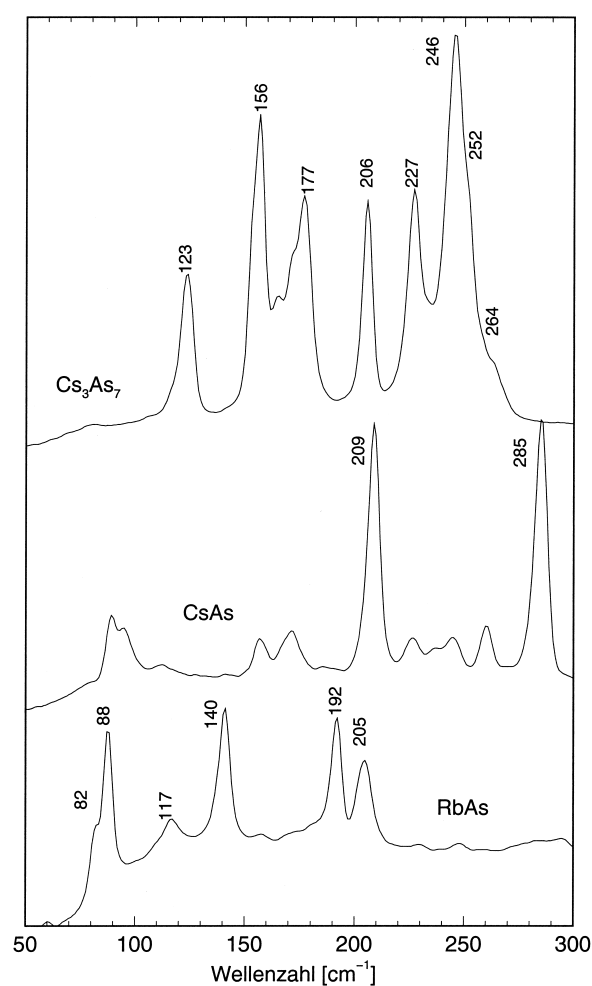


Abb. 6. Raman-Spektren von Cs_3As_7 (oben), $CsAs$ (Mitte) und $RbAs$ (unten).

stanten von 0.17 Ncm/rad^2 simulieren (Programm VIBRATZ [25]).

Nach der Faktorgruppenanalyse für die As^- -Ketten in KAs und $RbAs$, die unter der Annahme idealer 4_1 -Symmetrie (Raumgruppe $P4_122$, Faktorgruppe D_4) durchgeführt wurde, sollten gemäß $\Gamma_{\text{vib}} = A_1(R) + B_1(R) + 2E(R, IR) + 2B_2(R)$ sechs Raman-aktive Banden auftreten. Zunächst zeigt der Vergleich mit dem Raman-Spektrum von elementarem Selen ([27] 3_1 -Schraubenketten, nach Faktorgruppenanalyse drei Raman-aktive Banden) ebenfalls drei charakteristische Hauptbanden (Bandlagen für Se/As : $237/205 \text{ cm}^{-1}$; $233/192 \text{ cm}^{-1}$ und $140/143 \text{ cm}^{-1}$). Die sechs im Raman-Spektrum insgesamt beobachteten Banden ließen sich

mittels dreier Kraftkonstanten beschreiben, wobei die nach dem Least-Squares-Verfahren verfeinerte Valenzkraftkonstante 0.65 N/cm , die Deformationskonstante 0.30 Ncm/rad^2 und die Torsionskraftkonstante 0.18 Ncm/rad^2 betragen. Der Wert für die Kraftkonstante der Deformationsschwingung ist vergleichbar mit F_γ von As_7^{3-} (s.u.), die relativ kleine Valenzkraftkonstante entspricht den längeren $As-As$ -Abständen innerhalb der Ketten ($d_{As-As} = 249 - 258 \text{ pm}$) und ist damit mit der Kraftkonstante der Valenzschwingung F_A des basalen Dreirings der Nortricyclen-Gerüste vergleichbar (0.80 N/cm , $d_{As-As} = 248 - 254 \text{ pm}$, s.u.).

Für die Nortricyclen-analogen Anionen M_7^{3-} sind aus der Literatur Normalkoordinatenbeschreibungen und Bandenzuordnungen bekannt [6, 28, 29], die allerdings zu ungewöhnlichen Verläufen der Kraftkonstanten in der Reihe der Pnictide $P-As-Sb$ führen und die für $M=As$ nicht mit den Analysen neutraler Moleküle wie z. B. As_4Se_3 [30, 31] übereinstimmen. Unter der Annahme idealer C_{3v} -Molekülsymmetrie sind nach $\Gamma_{\text{vib}} = 4A_1(R, IR) + A_2 + 5E(R, IR)$ insgesamt neun Raman-aktive Banden zu erwarten. Die Zuordnung der beobachteten Banden des Spektrums von Cs_3As_7 zu den Normalschwingungen gelingt durch Vergleich mit den Untersuchungen an As_4Se_3 [30] und wird für die Schwingungen des Basisdreirings (ν_1 und ν_8) zusätzlich durch den Vergleich mit $CsAs$ gestützt. Die Zuordnung der Banden weicht damit für den Bereich unterhalb von 200 cm^{-1} von der in [28] und [6] getroffenen ab. Die hier getroffene Bandenzuordnung erlaubt die Anpassung von sechs Kraftkonstanten, drei für die Valenzschwingungen der $As-As$ -Bindungen A, B und C (s. Abb. 1) und drei Winkelkonstanten für α ($ca. 60^\circ$), γ ($< 100^\circ$, an As^-) und β/δ ($> 100^\circ$, an As^0) ausgehend von den mit 0.8 gewichteten Startkraftkonstanten von P_7^{3-} [29]: Die drei Valenzkraftkonstanten sind gut vergleichbar mit den für P_7^{3-} aus quantenmechanischen Rechnungen ermittelten Werten und laufen wie zu erwarten umgekehrt zu den Abständen: F_B (P/As : $1.78/1.23 \text{ N/cm}$) $> F_C$ (P/As : $1.48/0.89 \text{ N/cm}$) $> F_A$ (P/As : $1.33/0.80 \text{ N/cm}$). Auch bei den Deformationskonstanten sind die verfeinerten Werte mit denen der Phosphide in guter Übereinstimmung und liegen bei $ca. 70\%$ der dort beobachteten Werte. Der Wert der Kraftkonstante für die Winkeldeformationen $\Delta \beta$ und $\Delta \delta$ an dreibindigen As -Atomen beträgt 0.56 Ncm/rad^2

Tab. 13. Raman-Banden der Arsenide mit As_7^{3-} - (oben), As^- -Ketten- (Mitte) und As_3^{3-} - (unten) Anionen und entsprechender Vergleichsverbindungen (PG: Punktgruppe; FG: Faktorgruppe; ¹: Zuordnung der Banden nach [6]; *: diese Arbeit; obs.: beobachtete Werte; calc.: aus Spektrensimulationen verfeinerte Werte (s. Text); Intensitäten: w = schwach, m = mittel, s = stark, v = sehr; sh = Schulter).

| As_7^{3-} Bande | in PG C_{3v} | As_4Se_3 [30] | K_3As_7 * | Cs_3As_7 * | | Cs_3As_7 $\cdot NH_3$ [6] | As_7^{3-} in Lsg. [6] | $CsAs$ * |
|----------------------|-------------------|--------------------|----------------|--------------|-------|--------------------------------|----------------------------|----------|
| | | | | obs. | calc. | | | |
| ν_1 | A_1 | 278 (m) | 271 (w) | 264 (sh) | 267 | 262 (w) | 264 | 285 |
| ν_6 | E | 263 (m) | 256 (s) | 252 (sh) | 250 | 257 (sh) | | |
| ν_2 | A_1 | 243 (mw) | 237 (m) | 246 (vs) | 248 | 243 (vs) | 250 | |
| ν_7 | E | 236(sh,IR) | 232 (sh) | – | – | 239 (sh) | | |
| ν_3 | A_1 | 233 (vs) | 224 (sh) | 227 (s) | 226 | 230 (s) | 231 | |
| ν_8 | E | 199 (m) | 206 (m) | 206 (s) | 215 | 175 (s) ¹ | 177 ¹ | 209 |
| ν_4 | A_1 | 166 (w) | 172 (s) | 177 (m) | 183 | 167 (m) ¹ | | |
| ν_9 | E | 140/147 | 157 (m) | 156 (s) | 167 | 150 (m) ¹ | 160 ¹ | |
| ν_{10} | E | 107/110 | – | 123 (m) | 120 | 107 (w) ¹ | | |

| As^- Bande | in FG D_4 | $RbAs$ * | |
|-----------------|----------------|----------|------|
| | | calc. | obs. |
| ν_2 | B_1 | 211 | 205 |
| ν_5 | E | 179/186 | 192 |
| ν_1 | A_1 | 136 | 140 |
| ν_3 | B_2 | 111 | 117 |
| ν_6 | E | 86/90 | 88 |
| ν_4 | B_2 | 77 | 82 |

| As_3^{3-} Bande | in PG D_{3h} | $CsAs$ * | | As_3 -Dreiringe in | |
|----------------------|-------------------|----------|------|-------------------------|------------------|
| | | calc. | obs. | $As_4(S, Se)_3$ [30] | As_7R_3 [6] |
| ν_1 | A'_1 | 286 | 285 | 268-278 | 287 |
| ν_2 | E' | 209 | 209 | 196-209 | 201 |

(Phosphide: 0.77 bzw. 0.84 Ncm/rad²). Die Kraftkonstante F_γ für die Deformationsmode an den zweibindigen As^- -Atomen ist mit 0.32 Ncm/rad² (P : 0.39 Ncm/rad²) gut vergleichbar mit dem für die Kettenstrukturen (nur zweibindige As^-) verfeinerten Wert von 0.30 Ncm/rad². Der kleine Wert von F_α von 0.05 Ncm/rad² korrespondiert mit der Deformationskraftkonstanten im As -Dreiring von $CsAs$ (0.17 Ncm/rad²).

Dank

Wir danken Frau Anita Becherer und Herrn Dr. Heinz W. Rotter für die Aufnahme der Raman-Spektren und die Unterstützung bei deren Interpretation sowie Herrn Mamdough Idilbi für die engagierte Mithilfe bei den experimentellen Arbeiten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Adolf-Messer-Stiftung danken wir für finanzielle Unterstützung.

- | | |
|---|---|
| [1] F. W. Dorn, W. Klemm, S. Lohmeyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 309 , 204 (1961). | [5] W. Hönle, V. Manriquez, T. Meyer, H. G. von Schnering, Z. Kristallogr. 162 , 104 (1983). |
| [2] G. Gnutzmann, F. W. Dorn, W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem 309 , 210 (1961). | [6] M. Somer, W. Hönle, H. G. von Schnering, Z. Naturforsch. 44b , 296 (1989). |
| [3] W. Hönle, H. G. von Schnering, Acta Crystallogr. A34 , S152 (1978). | [7] W. Hönle, H. G. von Schnering, Z. Kristallogr. 155 , 307 (1981). |
| [4] W. Hönle, H. G. von Schnering, M. Somer, Z. Kristallogr. 174 , 82 (1986). | [8] D. T. Cromer, Acta Crystallogr. 12 , 36 (1959). |

- [9] D. T. Cromer, *Acta Crystallogr.* **12**, 41 (1959).
- [10] C. Hirschle, F. Emmerling, C. Röhr, *Acta Crystallogr. C* **57**, 501 (2001).
- [11] F. Emmerling, N. Längin, C. Röhr, *Z. Naturforsch.*, in Vorbereitung.
- [12] F. Emmerling, N. Längin, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [13] F. Emmerling, C. Hirschle, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628**, 559 (2002).
- [14] H. G. von Schnering, W. Höhle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **456**, 194 (1979).
- [15] H. G. von Schnering, W. Höhle, G. Krogull, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1678 (1979).
- [16] W. Höhle, T. Meyer, C. Mensing, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **170**, 78 (1985).
- [17] T. Meyer, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **552**, 69 (1987).
- [18] V. Manriquez, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **539**, 95 (1986).
- [19] F. W. Dorn, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **309**, 189 (1961).
- [20] C. Hirschle, C. Röhr, *Z. Kristallogr. Suppl.* **No. 17**, 164 (2000).
- [21] C. Hirschle, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626**, 1992 (2000).
- [22] G. M. Sheldrick, Programm SHELXS-97, Universität Göttingen (1997).
- [23] G. M. Sheldrick, Programm SHELXL-97, Universität Göttingen (1997).
- [24] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 412593 (KAs), 412594 (RbAs), 412595 (CsAs), 412596 (K_3As_7), 412597 (Rb_3As_7) bzw. 412598 (Cs_3As_7) angefordert werden (E-mail: crysdta@fiz-karlsruhe.de).
- [25] E. Dowty, Programm VIBRATZ, *Phys. Chem. Miner.* **14**, 67 (1987).
- [26] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).
- [27] R. Geick, V. S. J. Stuke, *Phys. Status Solidi* **24**, 99 (1967).
- [28] B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, M. Somer, W. Brockner, *Z. Naturforsch.* **41a**, 549 (1986).
- [29] M. Ystenes, W. Brockner, F. Menzel, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **305**, 27 (1994).
- [30] W. Bues, M. Somer, W. Brockner, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1063 (1980).
- [31] M. Somer, W. Brockner, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, *Z. Naturforsch.* **36a**, 846 (1980).
- [32] Siemens Industrial Automation Inc. Madison WI, SADABS: Area-Detector Absorption Correction (1996).
- [33] C. K. Johnson, Program ORTEP-II, ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee USA (1976), OPENWINDOWS-Version (1991) von Norimasa Yamazaki, Tokyo, Japan.
- [34] M. Kroeker, L. W. Finger, Programm DRAWxtl, <http://www.lwfinger.net/drawxtl>.