Die neuen Oxoarsenate(III) $AAsO_2$ (A = Na, K, Rb) und $Cs_3As_5O_9$. Darstellung, Kristallstrukturen und Raman-Spektren

The New Oxoarsenates(III) $AAsO_2$ (A = Na, K, Rb) and $Cs_3As_5O_9$. Synthesis, Crystal Structures and Raman Spectra

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. **58b,** 620 – 626 (2003); eingegangen am 6. März 2003

The new alkaline metal arsenates(III) were synthesized at a temperature of 500 °C *via* reaction of stoichiometric mixtures of the elemental alkali metals A and As_2O_3. In the crystal structures of the four title compounds, which have been determined by single crystal x-ray diffraction, the As(III) atoms are in ψ-tetrahedral coordination by oxygen exclusively. In $NaAsO_2$ (orthorhombic, space group *Pbca*, $a = 1429.6(9)$, $b = 677.3(3)$, $c = 509.1(2)$ pm, $Z = 8$) and the compounds $AAsO_2$ (A = K/Rb, orthorhombic, space group *Pbcm*, $a = 715.1(2)/729.7(5)$, $b = 748.0(1)/775.2(5)$, $c = 539.20(17)/541.1(3)$ pm, $Z = 4$) the AsO_3 ψ-tetrahedra are condensed to form zig-zag chains $[AsOO_{2/2}]^-$. In the Cs phase $Cs_3As_5O_9$ with a lower alkaline metal content (trigonal, space group $P31m$, $a = 845.5(3)$, $c = 602.6(2)$ pm, $Z = 1$) the two crystallographically independent ψ-tetrahedra $AsO_{3/2}$ and $AsOO_{2/2}$ are connected in a 2:3 ratio to give polar sheets $[As_5O_9]^{3-}$.

Key words: Oxoarsenates, Arsenates(III), Lone-Pair Cations

Einleitung

Die Strukturchemie der Alkalimetall-Pnictate(III) wird generell durch die stereochemisch aktiven 'Lone-Pair' Elektronenpaare am Pnicogen(III) bestimmt. Antimonate(III) und Bismutate(III) sind bei Anwendung reduktiver Synthesebedingungen (z. B. Umsetzung der M-Oxide mit den elementaren Alkalimetallen) in Festkörperreaktionen zugänglich. Zahlreiche Pnictate(III) konnten auf diesem Weg erhalten und strukturell untersucht werden, wobei durch Variation des A/M-Verhältnisses Verbindungen mit Bauverbänden von isolierten ψ-Tetraedern $[MO_3]^{3-}$ [1] (M = Sb, Bi) bis hin zu komplizierten Raumnetzstrukturen [2] erhalten werden konnten. Dagegen war für das leichtere Homologe Arsen mit $NaAsO_2$ [3] lediglich ein singuläres Alkalimetallarsenat(III) bekannt. $NaAsO_2$ konnte experimentell durch Umsetzung von NaOH mit As_2O_3 entweder aus Schmelzen oder aus wässriger Lösung erhalten werden. Die strukturellen Untersuchungen von Menary aus dem Jahr 1958 zeigen, dass es sich offensichtlich um ein Polymetaarsenit mit Ketten kondensierter ψ-Tetraeder $[AsOO_{2/2}]^-$ handelt.

Im folgenden berichten wir über Synthese, Strukturbestimmung und Kristallchemie weiterer neuer Alkalimetall-Arsenate(III) mit unterschiedlich kondensierten ψ-AsO_3-Tetraedern.

Experimenteller Teil

Synthesen

Zur Darstellung des Alkalimetall-Oxoarsenates(III) $NaAsO_2$ wurde elementares Natrium (Merck 99 %) mit As_2O_3 (ABCR, Karlsruhe, 99.999 %) im molaren Verhältnis von 1:1 unter Schutzgasatmosphäre zur Reaktion gebracht. Hierzu wurden 104.1 mg (4.53 mmol) Na mit 896.5 mg (4.54 mmol) As_2O_3 unter Argon in Korundfingertiegeln mit 50 °C/h auf 500 °C erhitzt und anschließend mit 5 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Röntgenpulverdiagramme der Proben (Transmissions-Pulverdiffraktometersystem STADI P mit linearem PSD, Fa. Stoe Cie, Darmstadt, Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator) ließen sich mit Ausnahme der ebenfalls sichtbaren Reflexe elementaren Arsens mit dem aus den kristallographischen Daten von $NaAsO_2$ berechneten Diagramm indizieren. Die Verbindung kristallisiert in Form klarer, spröder, teilweise schichtartig auffächernder Kristalle.

Die Darstellung von $AAsO_2$ (A = K, Rb) gelingt entsprechend, wenn 165.0 mg (4.22 mmol) elementares Kalium bzw. 301.7 mg (3.53 mmol) Rubidium (jeweils Alkali-Metallhandel GmbH, Bonn 98.0 %) mit 835.9 mg (4.22 mmol) bzw. 698.3 mg (3.53 mmol) As_2O_3 eingesetzt werden. In diesen Fällen ist auch die Verwendung einer

0932–0776 / 03 / 0700–0620 $ 06.00 © 2003 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von $AAsO_2$ (A = Na, K, Rb) und $Cs_3As_5O_9$.

		$NaAsO_2$	$KAsO_2$	$RbAsO_2$	$Cs_3As_5O_9$
Kristallsystem		orthorhombisch			trigonal
Raumgruppe		*Pbca*, Nr. 61	*Pbcm*, Nr. 57		*P*31*m*, Nr. 157
Gitterkonstanten	*a*	1429.6(9)	715.1(2)	729.7(5)	845.5(3)
[pm]	*b*	677.3(3)	748.0(1)	775.2(5)	a
	c	509.1(2)	539.2(2)	541.1(3)	602.6(2)
Volumen der EZ [10^6 pm^3]		493.0(4)	288.44(12)	306.1(3)	373.1(2)
Z		8	4		1
Dichte (röntgenogr.) [g/cm^3]		3.501	3.362	4.175	4.599
Diffraktometer		Stoe IPDS		Bruker AXS	
		MoK$_\alpha$-Strahlung, Graphitmonochromator			
Absorptionskoeffizient μ_{Mo-k_α} [mm^{-1}]		6.816	12.945	26.637	18.723
θ-Bereich [°]		2.9 – 29.0	2.9 – 25.0	2.8 – 25.0	2.8 – 27.5
Zahl der gemessenen Reflexe		4748	1553	656	2668
Zahl der unabhängigen Reflexe		642	285	297	635
R_{int}		0.1075	0.0273	0.0522	0.0444
Korrekturen		Lorentz,Polarisation, Absorption			
Korrekturen		[20]	(Multi-Scan, [21])		
Strukturbestimmung		SHELXS-97 [4]			
Verfeinerung		SHELXL-97 [5]			
Zahl der freien Parameter		37	24		30
Flack-Parameter					0.11(4)
Goodness-of-fit on F^2		1.046	1.357	0.916	1.132
R-Werte (für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$)	*R*1	0.0490	0.0308	0.0798	0.0316
	*wR*2	0.1416	0.0801	0.1881	0.0651
R-Werte (alle Daten)	*R*1	0.1014	0.0324	0.1004	0.0365
	*wR*2	0.1516	0.0806	0.1989	0.0666
Restelektronendichte [$e^- \cdot 10^{-6}$pm^{-3}]		1.3/-1.2	0.7/-1.3	2.6/-2.0	1.0/- 0.7

Tab. 2. Atomkoordinaten und equivalente isotrope Verschiebungsparameter [pm^2] in den Kristallstrukturen von $AAsO_2$ (A = Na/K/Rb) und $Cs_3As_5O_9$.

Atom	Wyckoff-Pos.	*x*	*y*	*z*	$U_{equiv.}$
$AAsO_2$ (A = K/Rb)					
K/Rb(1)	4*d*	0.3654(3)/0.3615(3)	0.4028(2)/0.3967(3)	1/4	163(5)/212(11)
As(1)	4*d*	0.14339(12)/0.1463(4)	0.87423(10)/0.8635(3)	1/4	117(3)/260(11)
O(1)	4*d*	0.2826(8)/0.267(3)	0.0573(7)/0.0455(16)	1/4	168(13)302(47)
O(2)	4*c*	0.2623(8)/0.266(2)	3/4	0	167(13)/202(38)
$NaAsO_2$					
Na(1)	8*c*	0.0555(3)	0.6009(7)	0.2531(14)	331(10)
As(1)	8*c*	0.17127(8)	0.10552(18)	0.2666(3)	276(4)
O(1)	8*c*	0.4095(7)	0.4304(14)	0.216(3)	410(26)
O(2)	8*c*	0.1194(7)	0.1983(11)	0.5711(18)	290(19)
$Cs_3As_5O_9$					
Cs(1)	3*c*	0.36630(9)	0	0	331(2)
As(1)	3*c*	0.73916(16)	0	0.5033(3)	325(3)
As(2)	2*b*	1/3	2/3	0.4711(3)	307(4)
O(1)	3*c*	0.6872(11)	0	0.2358(17)	474(23)
O(2)	6*d*	0.2863(12)	0.4722(11)	0.6221(11)	571(22)

größeren Abkühlrate von 50 °C/h zur Darstellung von Kristallen ausreichender Qualität möglich.

Kristalle der Cs-Phase $Cs_3As_5O_9$ wurden (neben elementarem Arsen) in analogen Versuchen bei einer Abkühlrate von 25 °C/h (404.8 mg (3.03 mmol) Cs; 598.1 mg (3.02 mmol) As_2O_3; $T_{max} = 500$ °C) erhalten. Mit größeren Abkühlgeschwindigkeiten von z. B. 50 °C/h entsteht – ebenfalls neben elementarem Arsen – ein Glas mit nicht näher charakterisierter Zusammensetzung.

Kristallstrukturbestimmungen

Die Strukturbestimmung der feuchtigkeitsempfindlichen klaren Kristalle erfolgte an unter Paraffinöl in getrocknete Lindemann-Kapillaren (Durchmesser ≤ 0.1 mm) eingeschlossenen Kristallbruchstücken auf Diffraktometern mit Flächenzählern.

$KAsO_2$ und $RbAsO_2$: Die Indizierung der Reflexe zeigte das Vorliegen eines primitiven orthorhombischen Git-

Tab. 3. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen der Verbindungen $AAsO_2$.

Atome		Abstand		Hfk.	CN	Atome		Abstand	CN
		$KAsO_2$	$RbAsO_2$					$NaAsO_2$	
A(1)	- O(1)	265.1(6)	280.9(13)			Na(1)	-O(1)	229.5(11)	
	- O(1)	277.0(6)	294.7(19)				-O(1)	239.2(11)	
	- O(1)	277.62(16)	282.8(5)	2×			-O(2)	240.8(9)	
	- O(2)	301.7(2)	313.2(4)	2×			-O(1)	241.9(16)	
	- O(2)	319.6(5)	324.0(13)	2×	8		-O(1)	278.7(16)	
							-O(2)	298.5(11)	
							-O(2)	306.7(11)	7
As(1)	- O(1)	169.3(6)	166.3(14)			As(1)	-O(1)	167.5(10)	
	- O(2)	184.5(3)	183.7(8)	2×	3		-O(2)	181.8(9)	
							-O(2)	183.0(9)	3
O(1)	- As(1)	169.3(6)	166.3(14)			O(1)	-As(1)	167.5(10)	
	- A(1)	265.1(6)	280.9(13)				-Na(1)	229.5(10)	
	- A(1)	277.0(6)	294.7(19)				-Na(1)	239.1(11)	
	- A(1)	277.62(16)	282.8(5)	2×			-Na(1)	241.9(16)	
							-Na(1)	278.7(16)	5
O(2)	- As(1)	184.5(3)	183.7(8)	2×		O(2)	-As(1)	181.8(9)	
	- A(1)	301.7(2)	313.2(4)				-As(1)	183.0(9)	
	- A(1)	319.6(5)	324.0(13)	2×	5		-Na(1)	240.8(9)	
							-Na(1)	298.5(11)	
							-Na(1)	306.7(11)	5

Tab. 4. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $Cs_3As_5O_9$.

Atome		Abstand	Hfk.	CN
Cs(1)	- O(1)	306.2(10)		
	- O(2)	311.1(7)	2×	
	- O(1)	322.7(5)	2×	
	- O(2)	341.6(8)	2×	7
As(1)	- O(1)	167.1(10)		
	- O(2)	183.5(7)	2×	3
As(2)	- O(2)	174.2(7)	3×	3
O(1)	- As(1)	167.1(10)		
	- Cs(1)	306.2(10)		
	- Cs(1)	322.7(5)	2×	5
O(2)	- As(2)	174.2(7)		
	- As(1)	183.5(7)		
	- Cs(1)	311.1(7)		
	- Cs(1)	341.6(8)		5

ters mit den zonalen Auslöschungsbedingungen Reflexe $0kl$ nur vorhanden für $k = 2n$ und $h0l$ nur vorhanden für $l = 2n$. Die Lösung der Struktur gelang entsprechend in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pbcm* über direkte Vorzeichenbestimmungsmethoden (Programm SHELXS-97 [4]) und lieferte unmittelbar die Arsen- und die Alkalimetallpositionen. Die Positionen der Sauerstoffatome konnten mittels Differenz-Fourier-Synthesen (Programm SHELXL-97 [5]) ermittelt werden. In den abschließenden Verfeinerungszyklen wurden alle Atompositionen anisotrop behandelt. Die Verfeinerung konvergierte bei $R1 = 0.0308/0.0798$ (A = K/Rb), die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt und wurden hinterlegt [6].

$NaAsO_2$: Die Beugungsbilder zeigten ebenfalls ein orthorhombisches Gitter, deutlich sichtbare Überstrukturreflexe ergaben jedoch gegenüber den Elementarzellen von $KAsO_2$ und $RbAsO_2$ eine verdoppelte *a*-Achse. Diese Überstrukturproblematik ist bereits bei Menary [3] beschrieben. Auch die zonalen Auslöschungsbedingungen ($0kl$: $k = 2n$; $h0l$: $l = 2n$ und $hk0$: $h = 2n$) und die daraus folgende Raumgruppe *Pbca* wurden korrekt beobachtet. Die über direkte Methoden bestimmten und anschließend verfeinerten Atompositionen stimmen relativ gut mit dem von Menary vorgeschlagenen Strukturmodell überein. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in den Tabellen 1 und 2 enthalten (s. a. [6]).

$Cs_3As_5O_9$ bildet ein trigonales Gitter hoher Laueklasse ohne Auslöschungsbedingungen. Die Lösung der Struktur gelang in der azentrischen Raumgruppe $P31m$ wie oben für die Strukturen $AAsO_2$ beschrieben. Die ermittelten Parameter der anisotropen Verfeinerung aller Atomlagen ($R1 = 0.0316$) sind in den obengenannten Tabellen zusammengefasst (s. a. [6]).

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die Vermessung der FT-Raman-Spektren der Einkristalle erfolgte an einem Raman- Mikroskop mit Hilfe des FT-Raman-Moduls FRA106 (Fa. Bruker) mit der 1064 nm- Linie eines Nd-YAG-Lasers (Fa. Adlas) als Primärlichtquelle bei einer Leistung von 300 mW.

Ergebnisse und Diskussion

Beschreibungen der Arsenat(III)-Anionen

In den Kristallstrukturen der Verbindungen $AAsO_2$ (A = Na, K, Rb) sind AsO_3-ψ-Tetraeder über zwei Sauerstoffatome zu Zick-Zack-Ketten verknüpft. Die

Tab. 5. Vergleich der Bindungswinkel [°] und -abstände [pm] in den Arsenat(III)-Ionen der Titelverbindungen.

Verbindung		Abstände		Winkel		
		d_{As-O_b}	d_{As-O_t}	$\angle_{O_b-As-O_t}$	$\angle_{O_b-As-O_b}$	$\angle_{As-O_b-As}$
$NaAsO_2$		181.8(9)/183.0(9)	168(1)	98.8(5)/95.4(5)	92.7(3)	123.3(5)
$KAsO_2$		184.5(3)	169.3(6)	97.8(2)	93.8(2)	125.1(3)
$RbAsO_2$		183.7(8)	166(1)	98.8(5)	94.9(5)	123.0(9)
$Cs_3As_5O_9$	As(1)	183.5(7)	167(1)	103.5(3)	95.7(5)	125.1(4)
	As(2)	174.2(7)	—	—	95.2(3)	

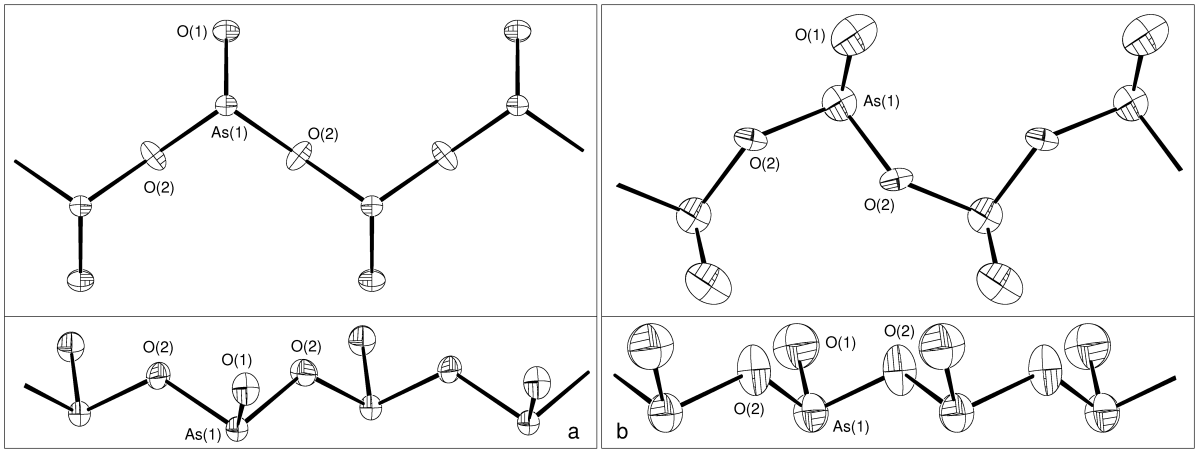

Abb. 1. Ortep-Darstellungen [18] der Ketten-Anionen in den Kristallstrukturen der Verbindungen $KAsO_2$ und $RbAsO_2$ (a) bzw. $NaAsO_2$ (b).

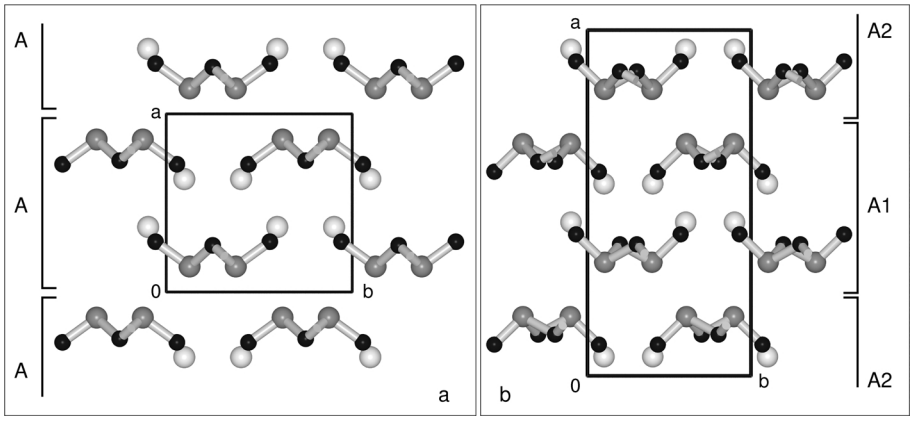

Abb. 2. Vergleich der Elementarzellen der Kristallstrukturen von $KAsO_2$/$RbAsO_2$ (a) und $NaAsO_2$ (b) (große graue Kugeln: A; kleine schwarze Kugeln: O; helle Kugeln: As, [19]).

Ketten verlaufen entlang der kristallographischen *c*-Achse, die nichtbindenden freien Elektronenpaare am As(III) sind in Richtung der *a*-Achse ausgerichtet (s. Abb. 1). Die Ketten in der Na-Verbindung weisen keine Eigensymmetrie auf, alle Atome befinden sich auf der allgemeinen Lage 8*c* der Raumgruppe *Pbca* (s. Abb. 1a). Bei den Ketten der höheren Homologen liegen die Brückensauerstoffatome O(2) auf zweizähligen Achsen, As und die terminalen O-Liganden auf Spiegelebenen (Lagen 4*d* der Raumgruppe *Pbcm*, vgl. Abb. 1b). Unabhängig von der Symmetrie der Arsenit-Ketten liegen die Bindungslängen und -abstände, die in Tabelle 5 zusammengestellt sind, in engen Bereichen: Die kürzesten As-O-Kontakte finden sich erwartungsgemäß zu den terminalen Sauerstoffatomen (d_{As-O_t} = 166 – 169 pm), die As-O-Abstände innerhalb der As-O-As-Brücken sind mit Werten zwischen 182 und 185 pm deutlich länger. Die Bindungswinkel am Arsen betragen 95.4 bis 98.8° zwischen terminalen und verbrückenden bzw. 92.7 bis 94.9 ° zwi-

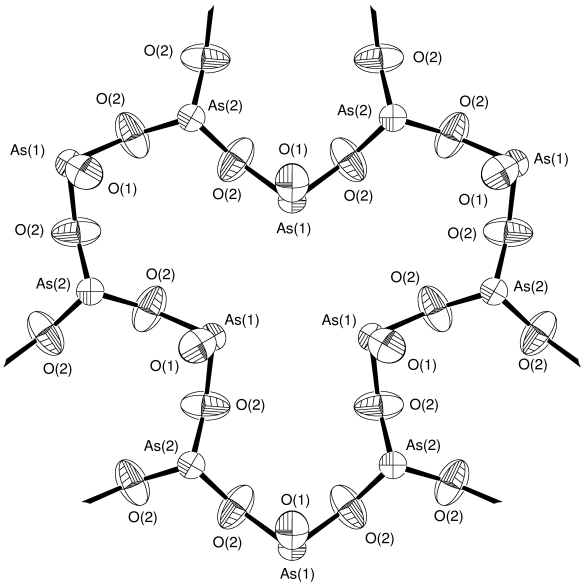

Abb. 3. Ortep-Darstellung [18] des Schicht-Anions in der Kristallstruktur der Verbindung $Cs_3As_5O_9$.

schen den beiden verbrückenden Liganden. Auch die Winkel am Sauerstoff sind von der Verzerrung der Ketten nicht betroffen, der Wert liegt bei allen drei Verbindungen im engen Bereich zwischen 123.0 und 125.1°. Diese Werte für Abstände und Winkel im Arsenit-Teilverband sind damit auch vergleichbar mit denen in den Modifikationen des binären Oxids As_2O_3, dem Arsenolit ($d_{As-O_b} = 178.7$ pm bzw. $\angle_{O_b-As-O_b} = 98.3°$) bzw. dem Claudetit ($d_{As-O_b} = 179.0-179.6$ bzw. $\angle_{O_b-As-O_b} = 98.2°$).

Die Struktur der bei Versuchen zur Darstellung der Cs-Verbindung $CsAsO_2$ erhaltenen Phase $Cs_3As_5O_9$ enthält entsprechend dem geringeren Alkalimetallgehalt neben zweifach verbrückten $[AsOO_{2/2}]$ ψ-Tetraedern zusätzlich dreifach verbrückte $[AsO_{3/2}]$-Baueinheiten. Diese beiden Strukturelemente, die im Verhältnis 3:2 auftreten, sind alternierend so zu Schichten $[As_5O_9]^{3-}$ kondensiert, dass 24-gliedrige Ringe entstehen (s. Abb. 3). Die 'Lone-Pairs' der zweifach verknüpften $[As(1)O_3]$-ψ-Tetraeder weisen dabei in die Kanäle um die *c*-Achsen hinein, diejenigen der dreifach verknüpften As(2)-Bauelemente sind auf eine Seite der Schicht in Richtung der hexagonalen *c*-Achse ausgerichtet. Die terminalen O-Liganden am As(1) weisen ebenfalls auf diese Seite der Schicht, so dass insgesamt polare Arsenit-Schichten entstehen. Die geometrischen Verhältnisse innerhalb der Schicht-Anionen sind mit denen in den Kettenstrukturen $AAsO_2$ einerseits und den binären Arsenoxiden andererseits in sehr guter Übereinstimmung (s. Tab. 5): Die terminalen As-O-Abstände am As(1) betragen 167 pm, die entsprechenden As-O_b Distanzen liegen bei 183.5 pm. Die As(2)-O-Abstände sind mit 174.2 pm mit denen in Arsenolit ($d_{As-O_b} = 178.7$ pm) vergleichbar. Der Winkel $\angle_{As-O_b-As}$ an den Brückensauerstoffatomen O(2) beträgt wie in den Kettenanionen $[AsO_2]^-$ 125°.

Die Raman-Spektren der Titelverbindungen zeigen Moden mit den höchsten Frequenzen bei 836 ($KAsO_2$), 832 ($RbAsO_2$) bzw. 836 cm^{-1} ($Cs_3As_5O_9$), die den Valenzschwingungen der terminalen Sauerstoffliganden zugeordnet werden können. Erwartungsgemäß und in Übereinstimmung mit den Bindungslängen liegen diese Banden oberhalb derjenigen, die Valenzschwingungen zu verbrückenden O-Atomen zuzurechnen sind. Letztere sind bei der Cs-Verbindung aufgrund der vorliegenden Bauverbände am intensitätsstärksten und mit einer Wellenzahl von 765 cm^{-1} in Übereinstimmung mit der höchstfrequenten Bande im Arsenolit (781 cm^{-1} [7]).

Beschreibungen der Gesamtstrukturen

Die Ketten mit einseitig ausgerichteten nichtbindenden Elektronenpaaren in den Verbindungen $AAsO_2$ verlaufen in Richtung der kristallographischen *c*-Achse und sind parallel zueinander im Abstand der *b*-Achse zu Schichten angeordnet. Zwei solcher Kettenschichten, die in beiden Strukturtypen über Inversion miteinander verknüpft sind, bilden zusammen mit den zwischen ihnen eingelagerten Alkalimetallkationen senkrecht [100] verlaufende Doppelschichten (A bzw. A1/A2 in Abb. 2). Sämtliche nichtbindenden Elektronenpaare sind in den Bereich zwischen die Schichten ausgerichtet. Während diese Doppelschichten in der K- und der Rb-Verbindung identisch übereinander in der Stapelungfolge A-A aufeinander folgen, ist die Stapelrichtung in der Na-Phase verdoppelt, so dass die Doppelschichten gemäß A1-A2 senkrecht [100] aufeinander folgen. Dieser Beschreibung als zu Schichten angeordnete Ketten entspricht auch die extreme Schichtenspaltbarkeit von Kristallen dieser drei Phasen, die alle dünne, senkrecht zur *a*-Achse spaltende Plättchen bilden.

Die Kristallstrukturen von $AAsO_2$ (A=K, Rb) und $NaAsO_2$ stehen gemäß $Pbcm \xrightarrow[a'=2a]{k2} Pbca$ in einer

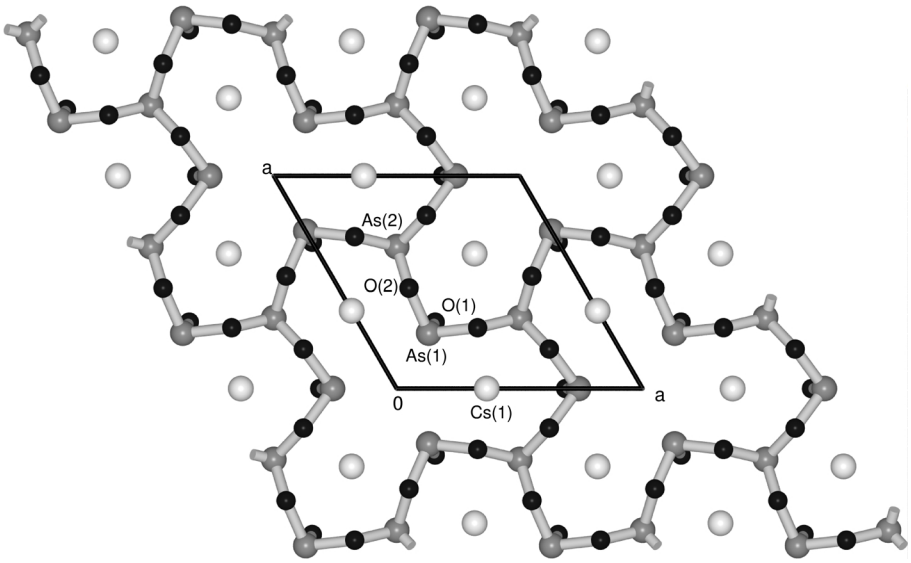

Abb. 4. Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung $Cs_3As_5O_9$ (große graue Kugeln: Cs; kleine schwarze Kugeln: O; helle Kugeln: As [19]).

direkten Gruppe-Untergruppe-Beziehung zueinander. Der kristallchemisch wesentliche Unterschied beider Strukturtypen ist die durch die Verdrillung der Arsenat-Ketten geänderte Koordinationszahl für die A-Kationen: In der Na-Verbindung sind die Alkalimetallkationen von insgesamt sieben Sauerstoffatomen dreier benachbarter Ketten im Abstandsbereich von 229.5 bis 306.7 pm koordiniert, im Strukturtyp der K- und der Rb-Verbindung erweitert sich dagegen die Koordination auf insgesamt acht O-Atome ($d_{A-O} = 265.1-319$ pm für A=Rb bzw. $d_{A-O} = 280.9-324.0$ pm für A=Rb). Im Unterschied zu den Gegebenheiten in $Cs_3As_5O_9$ sind hier die nichtbindenden Elektronenpaare nicht an der Koordination der A-Kationen beteiligt.

Die ebenfalls ausgeprägte Schichtenspaltbarkeit von Kristallen der Caesium-Phase $Cs_3As_5O_9$ ist bereits durch das Vorliegen von Schichtanionen plausibel. In dieser Schichtstruktur sind die nichtbindenden Elektronenpaare der As(III)-Atome As(2) in Richtung der hexagonalen *c*-Richtung angeordnet, diejenigen der As(1)-Atome weisen dagegen in Kanäle um die *c*-Achsen hinein. Die Schichten folgen in der hexagonalen *c*-Achse identisch übereinander, ihre Schwerpunkte liegen bei $z \approx \frac{1}{2}$. Die Cs- Kationen sind jeweils zwischen die Schichten auf der Höhe $z = 0$ eingelagert. Sie sind von insgesamt sieben Sauerstoffatomen der beiden angrenzenden Schichten im Abstand von 306 bis 341 pm koordiniert (s. Tab. 4). Diese Koordinationszahl erscheint zunächst für Cs^+ – auch im Vergleich mit den Strukturen der Verbindungen $AAsO_2$ – relativ niedrig, es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die 'Lone-Pairs' der As(III)-Atome beider Lagen hier räumlich benachbart sind.

Vergleich der Oxopnictate(III) und Zusammenfassung

Die Alkalimetall-reichsten Oxopnictate (A:M = 3) sind die Phasen A_3MO_3, die unabhängig vom Pnicogen isolierte ψ-Tetraeder $[MO_3]^{3-}$ enthalten [1, 8–11]. Diese Bauelemente können durch Verknüpfung über ein Sauerstoffatom zu Dimeren $[O_2M\text{-}O\text{-}MO_2]^{4-}$ zusammentreten, wie sie z. B. in den Kristallstrukturen der Antimonate(III) $A_4Sb_2O_5$ (A:M = 2) [12] enthalten sind. Kondensation über zwei Sauerstoffatome führt zu den in den Titelverbindungen beobachteten Ketten-Anionen $[MOO_{2/2}]^-$, die allerdings nur für M = As auftreten, da im Fall der schwereren Pnicogene bei dieser Zusammensetzung [11–15] wie auch bereits bei den zahlreichen Verbindungen mit A:M-Verhältnissen zwischen 2 und 1 [16, 17] Oktettüberschreitung unter Aufweitung der Koordination an M zu ψ-trigonalbipyramidaler Geometrie vorliegt. Die Cs-Verbindung $Cs_3As_5O_9$ liegt mit einem A:M-Verhältnis von 0.6 und durch Kettenstücke $[AsOO_{2/2}]^-$ ‚aufgeweitete' Schichten $[AsO_{3/2}]^0$ auch strukturchemisch zwischen den einfachen Verbindungen $AAsO_2$ (A:M = 1, Kettenstruktur) und den binären Oxiden As_2O_3 (A:M = 0, z. B. Schichtstruktur).

In weiteren Arbeiten bleibt einerseits zu untersuchen, ob die den bekannten Antimonaten(III) ent-

sprechenden Arsenate(III), wie z. B. Verbindungen A_3AsO_3 und $A_4As_2O_5$, auf dem von uns gewählten präparativem Weg zugänglich sind. Andererseits sollte es durch Variation der A:M-Verhältnisse möglich sein, Phasen neuer Zusammensetzungen mit Polyanionen aus kondensierten AsO_3-ψ-Tetraedern darzustellen, strukturell zu charakterisieren und damit die im Rahmen dieser Arbeit erstmals systematisch untersuchte Verbindungklasse der Alkalimetall-Arsenate(III) zu erweitern.

Dank

Wir danken Frau Anita Becherer (AK Prof. Dr. H. Hillebrecht) für die Aufnahme der Raman-Spektren. Der ‚Adolf-Messer-Stifung', der ‚Deutschen Forschungsgemeinschaft' und dem ‚Fonds der chemischen Industrie' danken wir für finanzielle Unterstützung.

[1] F. Emmerling, C. Röhr, Acta Crystallogr. **C57**, 1127 (2001).
[2] F. Emmerling, C. Röhr, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 1218 (2002).
[3] J. W. Menary, Acta Crystallogr. **11**, 742 (1958).
[4] G. M. Sheldrick, Programm SHELXS-97, Universität Göttingen (1997).
[5] G. M. Sheldrick, Programm SHELXL-97, Universität Göttingen (1997).
[6] 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 413148 ($NaAsO_2$), 413149 ($KAsO_2$), 413150 ($RbAsO_2$), 413151 ($Cs_3As_5O_9$) angefordert werden (E-mail: crysdata@fiz-karslruhe.de).
[7] A. Grzechnik, J. Solid State Chem. **144**, 416 (1999).
[8] F. Emmerling, C. Röhr (in Vorbereitung).
[9] H.-D. Stöver, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **468**, 137 (1980).
[10] N. Zoche, M. Jansen, Z. Naturforsch. **52b**, 1031 (1997).
[11] N. Zoche, M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **623**, 832 (1997).
[12] C. Hirschle, C. Röhr, Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 1305 (2000).
[13] C. Hirschle, C. Röhr, Acta Crystallogr. **C54**, 1219 (1998).
[14] B. Schwedes, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **391**, 313 (1972).
[15] N. Zoche, M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **624**, 205 (1998).
[16] N. Zoche, R. Sievers, M. Jansen, J. Solid State Chem. **139**, 342 (1998).
[17] F. Emmerling, C. Röhr, Z. Naturforsch. **57b**, 1090 (2002).
[18] M. N. Burnett, C. K. Johnson, Program ORTEP-III, ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee USA (1996).
[19] M. Kroeker, L. W. Finger, Program DRAWxtl, http://www.lwfinger.net/drawxtl.
[20] Fa. STOE Darmstadt, Program X-SHAPE: Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction 1.01 (1996).
[21] Siemens Industrial Automation Inc. Madison WI, SADABS: Area-Detector Absorption Correction (1996).