Aluminat-Pentelate(III) $A^I_2M_2Al_2O_7$ und $A^{II}M_2Al_2O_7$ (A^I = Rb, Cs; A^{II} = Ba; M = As, Sb)

Aluminate-Pentelates(III) $A^I_2M_2Al_2O_7$ and $A^{II}M_2Al_2O_7$
(A^I = Rb, Cs; A^{II} = Ba; M = As, Sb)

Franziska Emmerling, Christian Reinhard, Sabine Zimper und Caroline Röhr

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg, Albertstraße 21, D-79104 Freiburg

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

Z. Naturforsch. **60b,** 419 – 425 (2005); eingegangen am 17. Dezember 2004

The crystal structures of the title compounds, which were synthesized at temperatures between 500 and 850 °C *via* reaction of Al_2O_3, M_2O_3 and M_2O_5 (M = As, Sb) with the respective elemental alkaline and alkaline earth elements, have been determined by single crystal X-ray diffraction. The two isotypic compounds $A^I_2Sb_2Al_2O_7$ ($K_2Sb_2Al_2O_7$ structure type, A^I=Rb/Cs; trigonal, space group $P\bar{3}m1$, $a = 566.04(10)/570.23(8)$, $c = 836.8(2)/888.0(2)$ pm, $Z = 1$, $R1 = 0.0511/0.0461$) contain double layers consisting of vertex-sharing tetrahedra $[Al_2O_7]$, which are connected to ψ-tetrahedra SbO_3 *via* common vertices. These double layers are stacked in identical orientation (AA sequence), while in the barium compound $BaSb_2Al_2O_7$ (trigonal, space group $R32$, $a = 545.5(7)$, $c = 2377.3(12)$ pm, $Z = 3$, $R1 = 0.0427$) similar layers $[Sb_2Al_2O_7]$ are stacked in an ABC sequence. In the arsenic(III) aluminate $Cs_2As_2Al_2O_7$ (orthorhombic, space group $Imm2$, $a = 546.9(3)$, $b = 1003.81(16)$, $c = 888.5(3)$ pm, $Z = 2$, $R1 = 0.0313$) the Al_2O_7 moieties are similarly connected *via* $[AsO_3]$ units, in this case not only forming layers, but a three-dimensional network. In the three antimonates, the A cations are not coordinated by the lone electron pairs of M(III), which are oriented towards the interior of the sheets, whereas in the arsenate the lone electron pairs play a significant role in the coordination of one of the two crystallographically independent Cs sites.

Key words: Antimonates, Arsenates, Aluminates, Lone-Pair Cations

Einleitung

Die Strukturchemie und -vielfalt von Oxopentelaten(III) der Alkali- und Erdalkalimetalle (A) wird durch die Flexibilität des stereochemisch-aktiven freien Elektronenpaars (Lone-Pair, LP) am M(III)-Atom (M = As, Sb) entscheidend beeinflusst. Charakteristisch ist bei den wenigen strukturell bekannten Arsenaten(III) (z. B. A^IAsO_2 (A^I = Na, K, Rb) oder $Cs_3As_5O_9$ [1, 2]) sowie den A-reichen Antimonaten- und Bismutaten(III) (z. B. $Ba_3[SbO_3]_2$ [3]) die ψ-tetraedrische dreifache Koordination des Pentels(III) durch Sauerstoff; besonders bei den A-ärmeren Oxobismutaten(III) überwiegt dagegen mit der Oktettüberschreitung die ψ-trigonal-bipyramidale vierfache Koordination [4]. In den A-reichen Pentelaten(III) ohne Oktettüberschreitung am M(III)-Zentrum dominieren niederdimensionale Bauverbände wie z. B. isolierte ψ-Tetraeder $[MO_3]^{3-}$ [5 – 7] und zwei kernige Baugruppen $[O_2M\text{-}O\text{-}MO_2]^{4-}$ [8 – 10] die Strukturchemie. Die Packung dieser Anionen wird dabei entscheidend von den Gegenionen bzw. deren Koordination durch Sauerstoff und ggf. die nichtbindenden Elektronenpaare bestimmt [3]. Beispiele wie $K_2Sb_2Al_2O_7$ [11] zeigen, dass durch Kondensation dieser Pentelat(III)-Baugruppen (hier $[SbO_3]$) mit rigiden Tetraederanionen (hier $[AlO_4]$) neue Schicht- und Raumnetzmotive aufgebaut werden können, deren Strukturen – wie die der ternären Oxopentelate – durch Anzahl und Volumina der Gegenionen beeinflusst werden. Für das in dieser Verbindung vorliegende Polyanion $[M_2Al_2O_7]^{2-}$ haben wir diese Einflüsse durch Variation der Gegenionen A und des Pentels M systematisch untersucht.

Experimenteller Teil

Synthesen

Die Darstellung der Titelverbindungen erfolgte in Hochtemperatursynthesen bei Maximaltemperaturen von bis

0932–0776 / 05 / 0400–0419 $ 06.00 © 2005 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung der vier Titelverbindungen.

		$A_2Sb_2Al_2O_7$		$BaSb_2Al_2O_7$	$Cs_2As_2Al_2O_7$
		A = Rb	A = Cs		
Kristallsystem		trigonal		trigonal	orthorhombisch
Raumgruppe		$P\bar{3}m1$, Nr. 164		$R32$, Nr. 155	$Imm2$, Nr. 44
Gitterkonstanten	a	566.04(9)	570.23(11)	545.5(8)	546.9(3)
[pm]	b	a	a	a	1003.81(16)
	c	836.8(2)	888.0(2)	2377.3(13)	888.5(3)
Volumen der EZ [10^6 pm^3]		232.18(8)	250.07(8)	612.6	487.7(3)
Z		1		3	2
Dichte (röntgenogr.) [g/cm^3]		4.151	4.484	4.446	3.960
Diffraktometer		Nonius CAD4		Stoe IPDS-II	Bruker AXS
		Mo-K$_\alpha$-Strahlung, Graphitmonochromator			
Absorptionskoeffizient $\mu_{\mathrm{Mok}\alpha}$ [mm^{-1}]		16.421	12.75	11.545	14.387
θ-Bereich [°]		4.16 – 29.91	4.13 – 34.93	2.57 – 28.83	3.06 – 27.46
Index-Bereich		$-7 \le h \le 6$	$-9 \le h \le 7$	$-7 \le h \le 3$	$-6 \le h \le 3$
		$0 \le k \le 7$	$0 \le k \le 9$	$0 \le k \le 7$	$-12 \le k \le 12$
		$-11 \le l \le 11$	$0 \le l \le 14$	$0 \le l \le 31$	$-10 \le l \le 11$
Zahl der gemessenen Reflexe		796	1241	1899	1202
Zahl der unabhängigen Reflexe		288	458	367	567
R_{int}		0.0806	0.1231	0.0910	0.0370
Korrekturen		Lorentz, Polarisation, Absorption			
		(Ψ-Scans [25])		(XShape [26])	(Multi-Scan [27])
Flack-Parameter		–	–	−0.2(4)	0.10(3)
Strukturbestimmung		SHELXS-97 [14]			
Verfeinerung		SHELXL-97 [13]			
Zahl der freien Parameter		18		18	41
Goodness-of-fit on F^2		1.394	0.979	0.694	1.152
R-Werte (für Reflexe	$R1$	0.0511	0.0461	0.0427	0.0313
mit $I \ge 2\sigma(I)$)	$wR2$	0.1320	0.0987	0.0902	0.0727
R-Werte (alle Daten)	$R1$	0.0624	0.0708	0.0839	0.0333
	$wR2$	0.1361	0.1051	0.0955	0.0746
Restelektronendichte [e$^- \cdot 10^{-6}$ pm^{-3}]		3.5/-2.3	5.2/-3.8	2.0/-2.8	1.0/-1.3

zu 850 °C in Röhrentiegeln aus Korund unter Argonschutzgasatmosphäre. Als Edukte wurden neben Al_2O_3 und M_2O_3 (M = As, Sb) die elementaren Alkali- bzw. Erdalkalimetalle und M(V)-Oxide M_2O_5, jeweils in stöchiometrischen oder annähernd stöchiometrischen Verhältnissen, eingesetzt. Die Antimonate bilden klare hexagonale plättchenförmige Einkristalle, das Arsenat fällt in Form klarer spröder xenomorpher Kristalle an.

Zur Darstellung von *$Rb_2Sb_2Al_2Sb_2O_7$* wurden 296.7 mg (3.47 mmol) Rubidium (Alkali-Metallhandel Maassen GmbH, Bonn, 98.0 %), 175.8 mg (1.72 mmol) Al_2O_3, 251.3 mg (0.86 mmol) Sb_2O_3 (ABCR, Karlsruhe, 99.999 %) und 278.9 mg (0.86 mmol) Sb_2O_5 (ABCR, Karlsruhe, 99.0 %) im molaren Verhältnis 4:2:1:1 mit 100 °C/h auf 830 °C aufgeheizt. Anschließend wurde mit 5 °C/h auf 300 °C und mit 15 °C/h auf RT abgekühlt. Das Röntgenpulverdiagramm des Probenquerschnitts (Transmissions-Pulverdiffraktometersystem Stoe & Cie, Darmstadt, Mo-K$_{\alpha 1}$-Strahlung. Graphit-Monochromator) lässt sich vollständig mit den in den Tab. 1 und 2 angegeben kristallographischen Daten von $Rb_2Sb_2Al_2O_7$ indizieren.

Die isotype Cs-Verbindung *$Cs_2Sb_2Al_2O_7$* konnte ebenfalls aus stöchiometrischen Mengen von elementarem Caesium (394.7 mg; 2.97 mmol; Alkali-Metallhandel Maassen GmbH, Bonn 98.0 %), Al_2O_3 (151.3 mg; 1.48 mmol), Sb_2O_3 (217.1 mg, 0.74 mmol) und Sb_2O_5 (240.2 mg; 0.74 mmol) erhalten werden. Die Probe wurde unter Ar-Schutzgas mit 100 °C/h auf 750 °C aufgeheizt und mit 5 °C/h auf 300 °C und anschließend mit 15 °C/h auf RT abgekühlt. Die Pulverdiffraktogramme zeigten die Reflexmuster von $Cs_2Sb_2Al_2O_7$ sowie wenige sehr schwache Reflexe, die keiner bekannten Phase zugeordnet werden konnten.

$BaSb_2Al_2O_7$ wurde bei einer Maximaltemperatur von 800 °C bei Einsatz von 259 mg (1.90 mmol) Ba, 192 mg (1.90 mmol) Al_2O_3 und 549 mg (1.90 mmol) Sb_2O_3 (Probenstöchiometrie $BaAl_2Sb_2O_6$) unter Reduktion eines Teils des Antimons zu elementarem Sb erhalten (Aufheizrate: 200 °C/h; Abkühlrate bis 600 °C: 5 °C/h und bis RT: 200 °C/h).

Die Verbindung *$Cs_2Al_2As_2O_7$* ließ sich durch Umsetzung von Al_2O_3 und As_2O_3 mit elementarem Caesium (z. B. 474.9 mg (3.57 mmol) Cs, 351.5 mg (1.77 mmol) Al_2O_3, 179.2 mg (1.77 mmol) As_2O_3 (ABCR, Karlsruhe,

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [pm^2] in den Kristallstrukturen von $A_2Sb_2Al_2O_7$ (A = Rb/Cs) (oben), $BaSb_2Al_2O_7$ (Mitte) und $Cs_2As_2Al_2O_7$ (unten).

Atom	Wyckoff Lage	x	y	z	$U_{äquiv.}$
A(1)	2*d*	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.5908(3)/0.59452(10)	175(7)/142(2)
Sb(1)	2*d*	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.1510(2)/0.14543(10)	122(6)/78(2)
Al(1)	2*c*	0	0	0.2030(9)/0.1922(5)	97(15)/76(7)
O(1)	1*a*	0	0	0	298(75)/244(36)
O(2)	6*i*	0.1690(11)/0.1673(5)	$-x$	0.2792(12)/0.2631(7)	149(21)/118(9)
Ba(1)	3*b*	0	0	$\frac{1}{2}$	175(8)
Sb(1)	6*c*	0	0	0.27918(8)	124(5)
Al(1)	6*c*	0	0	0.0722(3)	110(18)
O(1)	3*a*	0	0	0	280(60)
O(2)	18*f*	0.334(3)	0.078(3)	0.0974(4)	260(40)
Cs(1)	2*a*	0	0	0.65501(10)	261(3)
Cs(2)	2*b*	0	$\frac{1}{2}$	0.80064(11)	261(4)
As(1)	4*d*	0	0.29936(11)	0.38326(12)	159(3)
Al(1)	4*d*	0	0.1622(3)	0.0622(4)	140(7)
O(1)	2*a*	0	0	0.0011(11)	220(27)
O(2)	4*d*	0	0.1630(8)	0.2607(9)	212(18)
O(3)	8*e*	0.2575(17)	0.2525(6)	0.0001(7)	260(14)

99.999 %)) herstellen. Die Proben wurden mit 50 °C/h auf 500 °C erhitzt und anschließend mit 15 °C/h bzw. ab 300 °C mit 50 °C/h auf RT abgekühlt. Die Röntgenpulverdiagramme dieser und vergleichbarer Proben enthielten neben den Reflexen der Zielverbindung $Cs_2Al_2As_2O_7$ nur wenige ungeklärte Reflexe.

Kristallstrukturbestimmungen

Die Strukturbestimmung der transparenten klaren Kristalle erfolgte an unter Paraffinöl in getrocknete Glas-Kapillaren (Durchmesser $\leq$ 0.1 mm) eingeschlossenen Kristallbruchstücken auf einem Vierkreisdiffraktometer bzw. auf Diffraktometern mit CCD- bzw. Image-Plate-Flächenzählern. Details zu den Strukturbestimmungen, die kristallographischen Daten sowie die Ergebnisse der Verfeinerungen sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt (s. a. [12]).

$A_2Sb_2Al_2O_7$: Die beiden Phasen $Rb_2Sb_2Al_2O_7$ und $Cs_2Sb_2Al_2O_7$ kristallisieren isotyp zu $K_2Sb_2Al_2O_7$ [11] und zeigen trigonale Gitter ohne weitere Auslöschungsbedingungen. Ausgehend von den Startparametern der Kalium-Verbindung konnten die Lage- und die anisotropen Auslenkungsparameter beider Verbindungen in wenigen Zyklen auf *R*1-Werte von 0.0511 (A = Rb) bzw. 0.0461 (A = Cs) verfeinert werden (Programm SHELXL-97 [13]).

$Cs_2Al_2As_2O_7$: Die Indizierung der Reflexe zeigte das Vorliegen eines orthorhombisch innenzentrierten Gitters ohne zusätzliche Auslöschungsbedingungen, so dass als mögliche Raumgruppen *Immm*, *Imm*2 und *I*222 verblieben. Die Lösung der Struktur gelang in der Raumgruppe *Imm*2 über direkte Vorzeichenbestimmungsmethoden (Programm SHELXS-97 [14]) und lieferte unmittelbar die Positionen der Cs-, Al- und As-Atome. Die Positionen der Sauerstoff-Atome konnten mittels Differenz-Fourier-Synthesen (Programm SHELXL-97 [13]) ermittelt werden. In den abschließenden Verfeinerungszyklen wurden alle Atomlagen anisotrop behandelt, die Verfeinerung konvergierte bei $R1 = 0.0313$.

$BaSb_2Al_2O_7$: Die Beugungsmuster klarer plättchenförmiger Kristalle der Barium-Verbindung $BaSb_2Al_2O_7$ zeigten trigonale Symmetrie mit der für rhomboedrische Gitter erwarteten integralen Bedingung Reflexe *hkil* nur vorhanden für $-h+k+l = 3n$ als einziger Auslöschung. Damit kamen die Raumgruppen $R\bar{3}m$, $R3m$, $R32$, $R\bar{3}$ und $R3$ in Frage. Die Lösung der Struktur sowie die weitere Verfeinerung gelang, wie oben für die Alkalimetallverbindungen beschrieben, in der Raumgruppe *R*32. Bei anisotroper Verfeinerung aller Atomparameter konnte ein *R*1-Wert von 0.0427 erreicht werden.

Ergebnisse und Diskussion

Dialuminat-Baugruppen Al_2O_7

Alle vier Titelverbindungen enthalten *Dialuminat*-Baugruppen [Al_2O_7] aus zwei über eine gemeinsame Ecke verknüpften AlO_4-Tetraedern. Die Al-O_b-Al-Brücke ist in den trigonalen Verbindungen $A_2Sb_2Al_2O_7$ (A = K, Rb, Cs) und $BaSb_2Al_2O_7$ linear gebaut, die drei Atome liegen auf dreizähligen Achsen. Die Dialuminat-Einheiten in den Alkalimetall-Antimonaten weisen $\bar{3}m$-Symmetrie auf, d. h. die terminalen Sauerstoffliganden stehen auf Lücke (*staggered*). Dagegen liegt in der Bariumverbindung 32-Symmetrie vor und der O_t-Al-Al-O_t-Torsionswinkel ist mit 26° näher an der *eclipsed*-Konformation. Im Unterschied zu den Antimonaten sind die [Al_2O_7]-

Tab. 3. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen der Verbindungen $A_2Sb_2Al_2O_7$ (A = Rb, Cs) (links), $BaSb_2Al_2O_7$ (Mitte) und $Cs_2As_2Al_2O_7$ (rechts).

Atome		Abstand A = Rb	A = Cs	A = Ba	Hfk.	CN	Atome		Abstand	Hfk.	CN
A(1)	-O(2)	303.2(4)	311.9(3)	278.2(13)	6×		Cs(1)	-O(1)	307.5(10)		
	-O(2)	306.5(10)	336.9(6)		3×	9		-O(3)	313.5(7)	4×	5
Sb(1)	-O(2)	193.6(10)	194.4(6)	193.9(14)	3×	3	Cs(2)	-O(2)	320.6(5)	4×	
								-O(3)	336.1(7)	4×	8
Al(1)	-O(1)	169.9(7)	170.6(5)	171.5(7)	1×						
	-O(2)	177.5(11)	176.9(5)	175.7(15)	3×	4	As(1)	- O(2)	174.9(8)		
								- O(3)	176.3(8)	2×	3
O(1)	-Al(1)	169.9(7)	170.6(5)	171.5(7)	2×	2					
							Al(1)	- O(1)	171.6(5)		
O(2)	-Al(1)	177.5(11)	176.9(5)	175.7(15)				- O(3)	176.4(8)	2×	
	-Sb(1)	193.6(10)	194.4(6)	193.9(14)				- O(2)	176.4(9)		4
	-A(1)	303.2(4)	311.9(3)	278.2(13)	3×	5					
							O(1)	- Al(1)	171.6(5)	2×	2
							O(2)	- Cs(2)	320.6(5)	2×	
								- As(1)	174.9(8)		
								- Al(1)	176.4(9)		4
							O(3)	- As(1)	176.3(8)		
								- Al(1)	176.4(8)		2

Anionen im Arsenat $Cs_2As_2Al_2O_7$ deutlich gewinkelt ($\angle_{Al-O_b-Al}$ = 143.1(7)°). Unabhängig vom Winkel an den Brücken-Sauerstoffatomen liegen die Al-O-Abstände innerhalb der Al-O_b-Al-Brücke im engen Bereich zwischen 169.9(7) und 171.6(5) pm (s. Tab. 3). Auch die terminalen Al-O_t-Bindungslängen sind mit Werten zwischen 176 und 177 pm in allen fünf Verbindungen nahezu identisch. Diese Al-O-Abstände sind damit auch gut vergleichbar mit den Abständen in anderen Oxoaluminaten wie z. B. $CsAlO_2$ (d_{Al-O} = 175.7 pm [15]) oder $BaLaAlO_4$ (d_{Al-O} = 174.7 – 177.4 pm [16]) und nur wenig kürzer als die Summe der Ionenradien nach Shannon von 179 pm. Die lineare Koordination von O^{2-} durch Al^{3+} ist unter anderem auch in der Kristallstruktur von $BaAl_2O_4$ [18] oder in den Tetraederraumnetzverbänden der gestopften Cristobalite wie z. B. $CsAlO_2$ [15] anzutreffen. Auch geben die in allen Verbindungen anisotrop verfeinerten Auslenkungsparameter der Brückensauerstoffatome keine Hinweise auf eine Abweichung von der Linearität der Al-O-Al-Brücke; die Hauptachsen der U-Tensoren unterscheiden sich nicht signifikant.

[*MO*$_3$]-*ψ-Tetraeder*

Die Dialuminat-Baugruppen sind in allen Titelverbindungen über die sechs terminalen Sauerstoffatome mit *ψ-tetraedrischen MO*$_3$-Gruppen verknüpft, so dass gemäß $[MO_{3/2}]_2[Al_2OO_{6/2}]$ insgesamt Polyanionen der Zusammensetzung $[M_2Al_2O_7]$ resultieren. Die Sb-O-Abstände in den Antimonaten(III) betragen einheitlich 194 pm (s. Tab. 3) und sind damit gut vergleichbar mit den Distanzen in anderen Oxoantimonaten wie z. B. $Ba_3[SbO_3]_2$ (d_{Sb-O} = 190 – 199 pm [3]) oder $K_3[SbO_3]$ (d_{Sb-O} = 192.3 pm [5]). Die Winkel am Sb-Zentrum ($\angle_{O-Sb-O}$ = 92.3 – 94.5°) sind nur wenig kleiner als in den Alkalimetall-Antimonaten(III) mit isolierten $[SbO_3]^{3-}$-Baugruppen (z. B. $K_3[SbO_3]$: $\angle_{O-Sb-O}$ = 99.5°). Im Arsenat $Cs_2As_2Al_2O_7$ betragen die As-O-Abstände in der *ψ*-tetraedrischen Baugruppe zwischen 175 und 176 pm, die Bindungswinkel $\angle_{O-As-O}$ liegen nahe 98°. Diese Werte für Abstände und Winkel sind damit sehr gut vergleichbar mit denen in den beiden Modifikationen des binären Oxids As_2O_3, Arsenolit (d_{As-O_b} = 178.7 pm bzw. $\angle_{O_b-As-O_b}$ = 98.3°) bzw. Claudetit (d_{As-O_b} = 179.0 – 179.6 bzw. $\angle_{O_b-As-O_b}$ = 98.2°).

Beschreibung und Diskussion der Gesamtstrukturen

Obwohl sich die Al-O- und M-O-Baugruppen der vier Titelverbindungen, $[Al_2O_7]$-Doppeltetraeder und $[MO_3]$-*ψ*-Tetraeder, kaum unterscheiden, ist ihre weitere Anordnung in den drei vorliegenden Strukturtypen sehr unterschiedlich. In den beiden trigonalen Strukturtypen der Sb-Phasen liegen vergleichbare Doppelschichten $[Sb_2Al_2O_7]^{2-}$ vor, die in Abb. 1 a) oben dargestellt sind. Diese Doppelschichten entstehen durch die Verknüpfung der $[Al_2O_7]$-Baugruppen mit den $[Sb(III)O_3]$-*ψ*-Tetraedern, die ebenfalls auf dreizähligen Achsen liegen. Die nichtbindenden LPs

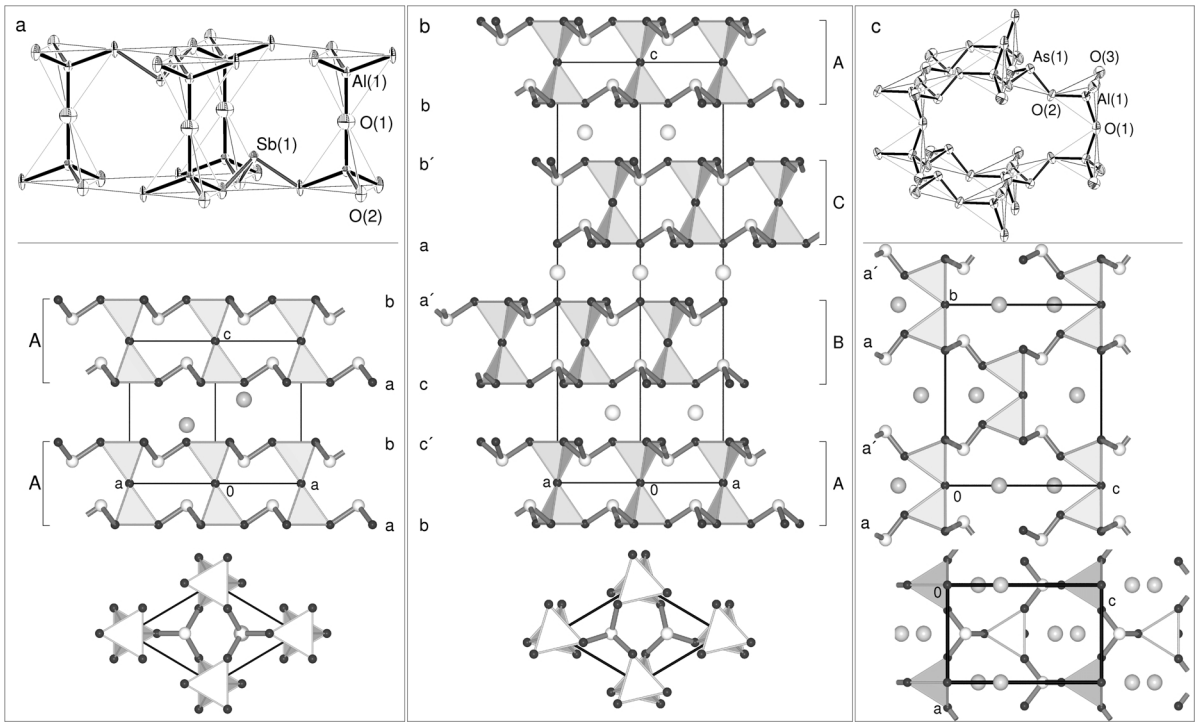

Abb. 1. Kristallstrukturen von $A_2Sb_2Al_2O_7$ (A^I = K, Rb, Cs) (a), $BaSb_2Al_2O_7$ (b) und $Cs_2As_2Al_2O_7$ (c) (große graue Kugeln: A^I bzw. Ba; kleine schwarze Kugeln: O; helle Kugeln: As bzw. Sb; Polyeder: $[AlO_4]$-Tetraeder; Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide: 70 % [23, 24]).

der $[Sb(III)O_3]$-Baugruppen weisen dabei in die Schichtinnenräume hinein und tragen damit nicht zur Koordination der A-Gegenionen bei. Die Doppelschichten werden jeweils durch Sauerstoff-Kagomé-Netze (3.6.3.6.-Netze nach Schläfli) begrenzt, deren Stapelfolge in den Abb. 1a) und b) durch kleine Buchstaben gekennzeichnet ist. Die Doppeltetraeder $[Al_2O_7]$ weisen, wie oben beschrieben, nur in den Alkalimetallverbindungen ideale $\bar{3}2/m$-Symmetrie auf (O(1) auf 1*a* (0,0,0) der Raumgruppe $P\bar{3}m1$), in der Bariumverbindung sind die $[AlO_4]$-Tetraeder gegeneinander verdreht, so dass lediglich die Punktsymmetrie 32 (O(1) auf 1*a* (0,0,0) der Raumgruppe *R*32) resultiert. Durch diese Verdrehung, die in Abb. 1 unten für eine Doppelschicht gezeigt ist, reduziert sich mit abnehmenden Radien der Gegenionen (r_{K^+} = 155 pm, $r_{Ba^{2+}}$ = 147 pm, für CN=9) die Basis der trigonalen Elementarzelle von $a = 563$ pm in $K_2Sb_2Al_2O_7$ [11] auf $a = 546$ pm in $BaSb_2Al_2O_7$.

Die Alkali- und die Erdalkalimetall-Antimonate unterscheiden sich aber vor allem durch die Stapelfolgen der beschriebenen Doppelschichten (große Buchstaben): Identische Stapelung | : AA : | (Abb. 1 a), Mitte; Stapelfolge der Kagomé-Netze | : *ab* : |) liegt im $K_2Sb_2Al_2O_7$-Strukturtyp [11] vor, in dem auch das gemischtvalente Thallium-Thallat $Tl_4V_2O_7$ [19] und $K_2Pb_2Ge_2O_7$ [20] kristallisieren. Durch diese Anordnung der Doppelschichten folgt eine Koordinationszahl von neun (ein Sechs- und ein Dreiring der beiden angrenzenden O-Kagomé-Netze unterschiedlicher Stapelfolge) für je zwei zwischen die Schichten eingelagerte A^I-Kationen. Die Abstände d_{A-O} von 290 bis 298 (A = K), 303 bis 307 (A = Rb) bzw. 312 bis 337 pm (A = Cs) entsprechen jeweils der Summe der Ionenradien (K^+: 295 pm, Rb^+: 303 pm und Cs^+: 318 pm).

In der Phase $BaSb_2Al_2O_7$, die in einem neuen Strukturtyp kristallisiert, sind die Polyanionen-Schichten dagegen in der rhomboedrischen Stapelfolge ABC entlang [001] gestapelt (s. Abb. 1 b), Mitte). Die Stapelfolge der O^{2-}-Kagomé-Netze | : *ab′ bc′ ca′* : |) zeigt, dass zwischen den Doppelschichten eine verzerrt hexagonal-antiprismatische Lücke pro Schicht resultiert, die von den Ba^{2+}-Kationen besetzt ist (CN = 6 (+6)). Die Ba-O-Abstände sind mit 278 pm wieder-

um in sehr guter Übereinstimmung mit der Summe der Ionenradien nach Shannon von 275 pm [17]. Interessant ist der Vergleich der Struktur von $BaSb_2Al_2O_7$ mit der der Na-Borate von Aluminium und Gallium $Na_2B_2Al_2O_7$ [21] und $Na_2B_2Ga_2O_7$ [22]. In diesen Verbindungen treten ähnliche Doppelschichten auf, in denen die ψ-tetraedrischen Baugruppen durch trigonal planare $[BO_3]$-Gruppen ersetzt sind. Allerdings liegen die $[BO_3]$-Dreiecke einer Doppelschicht in Kreuzposition direkt übereinander und es verbleiben dadurch innerhalb der Doppelschichten große Lücken, in die die Hälfte der Na^+-Ionen eingelagert ist. Die andere Hälfte ist – wie Ba^{2+} in $BaSb_2Al_2O_7$ – zwischen die Doppelschichten eingelagert.

Im Unterschied zu den Antimonaten erfolgt die Verknüpfung der Grundbauelemente, $[AsO_3]$-ψ-Tetraeder und $[Al_2O_7]$-Doppeltetraeder, im Arsenat $Cs_2As_2Al_2O_7$, d. h. bei relativ zum Anionenteilverband großem Gegenion, nicht zu Schichten, sondern zu einem polaren dreidimensionalen Raumnetzverband. Die Abb. 1 c) zeigt oben die ORTEP-Darstellung des Anionen-Gerüstes, in der Mitte die Gesamtstruktur mit Polyederdarstellung der $[AlO_4]$-Tetraeder. Auch in $Cs_2As_2Al_2O_7$ bilden sechs der sieben Sauerstoff-Atome pro Formeleinheit Kagomé-Netze, die jedoch stark gewellt sind (Abb. 1 c unten). Diese Wellung resultiert aus der alternierenden Orientierung der gewinkelten $[Al_2O_7]$-Baugruppen und der $[AsO_3]$-ψ-Tetraeder. Die LPs der $[SbO_3]$-Anionen stehen damit hier im Unterschied zu den Schichtstrukturen und ähnlich wie in $Cs_3As_5O_9$ [2] für die Koordination der Cs-Gegenionen zur Verfügung; für die beiden kristallographisch unterschiedlichen Cs-Gegenionen ist somit eine große Koordinationszahl möglich: Die Cs(2)-Kationen werden nicht von LPs koordiniert, sondern sind von insgesamt acht O-Atomen in Abständen zwischen 321 (4×) bzw. 336 pm (4×) umgeben. Die Cs(1)-Atome weisen zwar nur fünf O-Nachbarn auf (d_{Cs-O} = 308 – 314 pm, s. Tab. 3), sie werden jedoch zusätzlich von vier LPs benachbarter As(III)-Zentren koordiniert.

Zusammenfassend zeigen die Titelverbindungen, dass durch die Kondensation von Pentelat(III)-ψ-Tetraedern mit stereochemisch aktivem Lone-Pair mit starren hochsymmetrischen Anionen wie AlO_4-Tetraedern auch bei gleicher Polyanionenzusammensetzung (hier $[M_2Al_2O_7]^{2-}$ (M = As, Sb)) unterschiedliche Schicht- und Raumnetzmotive aufgebaut werden können, deren Strukturen durch Zahl und Radius der Gegenionen bzw. deren Koordination durch die LPs kontrolliert werden.

Dank

Wir danken der 'Adolf-Messer-Stifung' und der 'Deutschen Forschungsgemeinschaft' für finanzielle Unterstützung und den Herren M. Idilbi und M. Wendorff für die Mithilfe bei den präparativen Arbeiten.

[1] J. W. Menary, Acta Crystallogr. **11**, 742 (1958).
[2] F. Emmerling, C. Röhr, Z. Naturforsch. **58b**, 620 (2003).
[3] F. Emmerling, S. Zimper, C. Röhr, Z. Naturforsch. **59b**, 503 (2004).
[4] F. Emmerling, C. Röhr, Z. Naturforsch. **57b**, 1090 (2002).
[5] F. Emmerling, C. Röhr, Acta Crystallogr. **C57**, 1127 (2001).
[6] H.-D. Stöver, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **468**, 137 (1980).
[7] N. Zoche, M. Jansen, Z. Naturforsch. **52b**, 1031 (1997).
[8] Ch. Hirschle, C. Röhr, Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 1305 (2000).
[9] C. C. Torardi, J. B. Parise, A. Santoro, C. J. Rawn, R. S. Roth, B. P. Burton, J. Solid State Chem. **93**, 228 (1991).
[10] J. F. Vente, R. B. Helmholdt, D. J. W. Ijodo, Acta Crystallogr. **C 48**, 1380 (1992).
[11] Ch. Hirschle, C. Röhr, Acta Crystallogr. **C56**, 5 (2000).
[12] 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 415049 ($Rb_2Sb_2Al_2O_7$), 415048 ($Cs_2Sb_2Al_2O_7$), 415046 ($BaSb_2Al_2O_7$) und 415047 ($Cs_2As_2Al_2O_7$) angefordert werden (e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de).
[13] G. M. Sheldrick, Programm SHELXL-97, Universität Göttingen (1997).
[14] G. M. Sheldrick, Programm SHELXS-97, Universität Göttingen (1997).
[15] G. Frisch, Ch. Hirschle, C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, Z. Kristallogr. Suppl. **20**, 102 (2003).
[16] L. M. Kovba, L. N. Lykova, E. V. Antipov, Koordinatsionnaya Khimiya **11**, 1574 (1985).
[17] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. **A32**, 751 (1976).

[18] W. Hörkner, H.-K. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **451**, 40 (1979).
[19] A. Jouanneaux, O. Joubert, M. Evain, M. Ganne, Powder Diffr. **7**, 206 (1992).
[20] G. Bassi, J. Lajzerowicz, Bull. Soc. Franc. Min. Crist. **88**, 342 (1965).
[21] M. He, L. Kienle, A. Simon, X. L. Chen, V. Duppel, J. Solid State Chem. **177**, 3212 (2004).
[22] G. Corbel, M. Leblanc, J. Solid State Chem. **154**, 344 (2000).
[23] M. N. Burnett, C. K. Johnson, Program ORTEP-III, ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee USA (1996).
[24] M. Kroeker, L. W. Finger, Program DRAWxtl, http://www.lwfinger.net/drawxtl.
[25] J. Reibenspies, Programm DATCOR: Semi-empirical absorption correction routine, Texas A&M University (1989).
[26] Fa. STOE Darmstadt, Program X-SHAPE: Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction 1.01 (1996).
[27] Siemens Industrial Automation Inc. Madison WI, SADABS: Area-Detector Absorption Correction (1996).