

Die Kristall- und Molekülstruktur von Dicäsium-octafluoro-di- μ -oxo-diarsenat, $\text{Cs}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$, und dreidimensionale Verfeinerung der Strukturen von $\text{K}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ und $\text{Rb}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$

Wolfgang Haase

Physikalische Chemie I der Technischen Hochschule Darmstadt,
D-6100 Darmstadt, Hochschulstraße 4

Eingegangen am 10. Dezember 1973

$\text{Cs}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 5.177(4)$, $b = 6.534(5)$, $c = 14.002(11)$ Å, $\beta = 95.7(0.3)^\circ$ und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Reflexdaten für $\text{K}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ und $\text{Rb}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ wurden neu vermessen. Die hier dargelegten Ergebnisse basieren auf einer dreidimensionalen Strukturbearbeitung. Die drei Strukturen sind isomorph, obwohl die Isomorphiebeziehung zwischen $\text{Cs}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ einerseits und $\text{K}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ bzw. $\text{Rb}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ andererseits nicht direkt aus den Elementarzellendimensionen ableitbar ist. Das Anion ist zentrosymmetrisch-dimer mit der Punktgruppe D_{2h} (angenähert). Charakteristisch für das $(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)^{2-}$ -Anion sind der sehr kurze $\text{As} \cdots \text{As}'$ -Abstand von 2.665(3) Å (Mittelwert) und der sehr kleine Winkel $\text{As}-\text{O}-\text{As}'$ von 95.1(0.8) $^\circ$ (Mittelwert).

The Crystal and Molecular Structure of Dicaesium Octafluoro-di- μ -oxo-diarsenate, $\text{Cs}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$, and Three-dimensional Refinements of the Structures $\text{K}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ and $\text{Rb}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$

The compound $\text{Cs}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with $a = 5.177(4)$, $b = 6.534(5)$, $c = 14.002(11)$ Å, $\beta = 95.7(0.3)^\circ$ and two formula units per unit cell. For $\text{K}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ and $\text{Rb}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ the reflex data sets have been newly collected. The results, which are given here, are based on three-dimensional refinements. The three structures are isomorphic, although the isomorphic relations between $\text{Cs}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ on the one hand and $\text{K}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ and $\text{Rb}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ on the other hand have not been derivable directly from the unit cell dimensions. The anion $(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)^{2-}$ is centrosymmetric-dimeric with the molecular point group D_{2h} (approximately). Characteristic for the ion is the very short $\text{As} \cdots \text{As}'$ distance of 2.665(3) Å (mean value) and the very large angle $\text{As}-\text{O}-\text{As}'$ of 95.1(0.8) $^\circ$ (mean value).

Verbindungen mit dem Anion $(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)^{2-}$ wurden erstmals von Kolditz und Nussbücker¹⁾ nach thermischer Kondensation der Alkali-pentafluorhydroxoarsenate, z. B. KAsF_5OH , erhalten. In einer kurzen Mitteilung²⁾ und in anderem Rahmen³⁾ wurde über die Kristallstruktur von $\text{K}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ berichtet. Durch thermische Kondensation von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{SbF}_4(\text{OH})_2$ stellten Kolditz und Nussbücker⁴⁾ auch $\{[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{SbF}_4\text{O}\}_n$ dar. Es lag nahe, in Analogie zum $(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)^{2-}$ -Anion auch hier

1) L. Kolditz und B. Nussbücker, Z. Anorg. Allg. Chem. 312, 299 (1961).

2) H. Dunken und W. Haase, Z. Chem. 3, 433 (1963).

3) W. Haase, Dissertation, Univ. Jena 1964.

4) L. Kolditz und B. Nussbücker, Z. Anorg. Allg. Chem. 337, 191 (1965).

ein dimeres Molekül-Anion $(\text{Sb}_2\text{F}_8\text{O}_2)^{2-}$ anzunehmen. Die Kristallstrukturanalyse von $(\text{CsSbF}_4\text{O})_n$ zeigte jedoch^{5,6)}, daß es sich um ein trimeres Molekül-Anion $(\text{Sb}_3\text{F}_{12}\text{O}_3)^{3-}$ handelt. Deshalb stellte sich die Frage, ob bei geänderten Bedingungen, z. B. bei verschiedenem Kation, eventuell auch ein trimeres Anion $(\text{As}_3\text{F}_{12}\text{O}_3)^{3-}$ entstehen kann, zumal dieses anfänglich¹⁾ für wahrscheinlich gehalten wurde. Für die Kationen K^+ , $\text{Rb}^{+ 2,3)}$ und $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})^+$ ^{2,7,8)} wurde ein zentrosymmetrisch-dimeres Anion im Kristallverband nachgewiesen.

Neben den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse am $(\text{CsAsF}_4\text{O})_n$ werden hier auch die Ergebnisse der dreidimensionalen Verfeinerung der $\text{K}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ - bzw. $\text{Rb}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ -Struktur dargelegt, die auf einem neu vermessenen dreidimensionalen Datensatz basieren. Die seinerzeit durchgeführte Strukturbearbeitung gründete sich nur auf zweidimensionale Datensätze mit den $h0l$ - und $0kl$ -Fourier-Koeffizienten.

1. Strukturbearbeitung

Die Kristalle von $(\text{CsAsF}_4\text{O})_n$ zeigten sehr unregelmäßig ausgebildeten Habitus. Sie lagen meist in Blättchen mit den Flächen $\{001\}$, daneben $\{100\}$ und $\{010\}$, vor. Ebenso wie bei den isomorphen Strukturen $\text{K}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ und $\text{Rb}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ war eine ausgeprägte Tendenz zu unregelmäßigen Verwachsungen, aber auch zu Fehlordnungerscheinungen (kenntlich an diffusen Reflexen bei Weissenberg-Aufnahmen), festzustellen, so daß sich die Auswahl guter Kristallindividuen zeitraubend und schwierig gestaltete. Es gelang schließlich, einen nadelförmigen Kristall mit der Achse parallel $[010]$ und den Kristallabmessungen $0.035 \times 0.244 \times 0.022$ mm röntgenographisch zu vermessen. In Tab. 1 werden zum Vergleich die gegenüber l. c.^{2,3)} verfeinerten Gitterdimensionen von $\text{K}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ und $\text{Rb}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ gegenübergestellt. Alle Gitterkonstanten wurden durch Auswertung der *Hägg-Guinier*-Diagramme ($\text{CuK}\alpha$, KCl als innerer Standard) erhalten. Die drei Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe Nr. 15 (Reflexe $h0l$ nur vorhanden für $h + l = 2n$ und $0k0$ nur vorhanden für $k = 2n$: Aufstellung $P2_1/n$; Reflexe $h0l$ nur vorhanden für $l = 2n$ und $0k0$ nur vorhanden für $k = 2n$: Aufstellung $P2_1/c$). Da aus den Gitterkonstanten die Isomorphie zwischen der $\text{K}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ - bzw. $\text{Rb}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ -Struktur und $(\text{CsAsF}_4\text{O})_n$ nicht direkt ableitbar ist, wurde die Strukturbearbeitung der Cäsiumverbindung ohne Annahme eines dimeren Strukturmodells betrieben. Deshalb wurde auch mit der hier günstigeren Aufstellung $P2_1/c$ gearbeitet. Die Transformation $P2_1/c \rightarrow P2_1/n$ der Gitterkonstanten und der Reflexe hkl erfolgt durch die Matrix

$$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Aus der Anzahl der Moleküle CsAsF_4O pro Elementarzelle von 4 geht allerdings schon hervor, daß ein trimeres Molekül-Anion auszuschließen ist.

Für $(\text{CsAsF}_4\text{O})_n$ standen 1170 $h0l$ - $h6l$ -Reflexe zur Verfügung, die Weissenberg-Diagrammen ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung) entnommen wurden (davon 875 Reflexe mit von der

⁵⁾ W. Haase, Habilitationsschrift, Univ. Marburg 1970.

⁶⁾ W. Haase, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **76**, 1000 (1972).

⁷⁾ H. Dunken und W. Haase, Z. Chem. **4**, 156 (1964).

⁸⁾ W. Haase, Chem. Ber. **106**, 734 (1973).

Tab. 1. Kristalldaten der untersuchten Verbindungen
1: $K_2(As_2F_8O_2)$; 2: $Rb_2(As_2F_8O_2)$; 3: $Cs_2(As_2F_8O_2)$

	1	2	3 (in zwei Aufstellungen)	
<i>a</i>	5.184 (3) Å	5.277 (3) Å	5.177 (4) Å	5.177 (4) Å
<i>b</i>	5.780 (3) Å	5.953 (3) Å	6.534 (5) Å	6.534 (5) Å
<i>c</i>	13.448 (9) Å	13.883 (10) Å	14.438 (11) Å	14.002 (11) Å
β	92.1 (0.2)°	92.0 (0.2)°	105.2 (0.3)°	95.7 (0.3)°
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
Anzahl der Moleküle <i>z</i> ($M_2(As_2F_8O_2)$)	2	2	2	
Volumen der Elementarzelle	402.7 Å ³	435.9 Å ³	471.3 Å ³	
Mol.-Masse	412.0	504.8	599.7	
<i>F</i> (000)	384	456	528	
<i>D_x</i>	3.40 g·cm ⁻³	3.85 g·cm ⁻³	4.22 g·cm ⁻³	
<i>D_m</i>	3.34 g·cm ⁻³	3.77 g·cm ⁻³	4.05 g·cm ⁻³	
$\mu(MoK\alpha)$	99.4 cm ⁻¹	205.3 cm ⁻¹	156.7 cm ⁻¹	

Untergrundschwächung unterscheidbarer Intensität). Die Intensitäten wurden LP-korrigiert, ebenso erfolgte eine Absorptionskorrektur⁹⁾. Die Struktur wurde nach den bekannten Verfahren über dreidimensionale Patterson- und Fourier-Synthesen und -abwechselnd mit diesen - durch Kleinste-Quadrate-Berechnungen gelöst. Am Ende der Verfeinerung wurden auch die anisotropen *B*-Faktoren variiert. Bei den Kleinste-Quadrate-Zyklen wurden unbeobachtete Reflexe mit $F_c \geq F_{\min}$ durch $F_o = 0.5 \cdot F_{\min}$ berücksichtigt ($F_{\min} = 10$). Der *R*-Wert beträgt für die beobachteten Reflexe 8.7%. Die Atom- und Temperaturparameter für $Cs_2(As_2F_8O_2)$ enthält Tab. 2 (in der Aufstellung $P2_1/c$).

Für $K_2(As_2F_8O_2)$ und $Rb_2(As_2F_8O_2)$ wurden die Reflexintensitäten neu vermessen. Die blättchenförmigen Kristalle traten mit den {001}-Blättchenflächen und den weiteren Hauptflächen {110}, seltener {100}, auf. Die für die Strukturanalyse verwendeten, nahezu rechteckigen Kristalle hatten die Abmessungen 0.130 × 0.130 × 0.002 mm bei $K_2(As_2F_8O_2)$ bzw. 0.094 × 0.094 × 0.008 mm bei $Rb_2(As_2F_8O_2)$. Die Reflexintensitäten wurden auch hier Weissenberg-Aufnahmen ($MoK\alpha$ -Strahlung) entnommen: $K_2(As_2F_8O_2)$: *h0l*-*h7l*-Reflexe; insgesamt 1707; davon beobachtet 1208; $Rb_2(As_2F_8O_2)$: *h0l*-*h4l*-Reflexe; insgesamt 755; davon beobachtet 566. Auch hier erfolgte eine Absorptionskorrektur mit einem Programm nach I. c.⁹⁾. Die Verfeinerung der Atomlagen, die aus den zweidimensionalen Fourier-Synthesen^{2,3)} schon bekannt waren, erfolgte über Kleinste-Quadrate-Berechnungen unter Freigabe der anisotropen *B*-Faktoren. Dabei wurden unbeobachtete Reflexe mit $F_c \geq F_{\min}$ durch $F_o = 0.5 \cdot F_{\min}$ berücksichtigt ($F_{\min} = 9$ bzw. 8). Die *R*-Werte betragen: $K_2(As_2F_8O_2)$: 9.0% für 1208 beobachtete Reflexe; $Rb_2(As_2F_8O_2)$: 6.9% für 566 beobachtete Reflexe.

⁹⁾ Absorptionsprogramm: Programmbibliothek des Instituts für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Stockholm; nach P. Coppens, L. Leiserowitz und D. Rabinovich, Acta Crystallogr. 18, 1035 (1965).

Tab. 2. Atom- und Temperaturparameter für $\text{Cs}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ (Aufstellung $P_{2,1/c}$).
Die anisotropen Temperaturparameter in Å^2 haben die Form $\exp[-1/4(B_{11}h^2a^2 + \dots + B_{12}2hka \cdot b^* + \dots)]$

x/a	y/b	z/c	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Cs	-0.4064(3)*	0.1547(1)	1.52(5)	1.52(10)	1.40(5)	0.03(6)	-0.07(5)	-0.00(5)
As	-0.0306(4)	0.0785(1)	1.14(8)	1.11(17)	1.02(7)	-0.15(10)	0.01(7)	0.01(10)
F ₁	0.1280(42)	-0.0740(55)	3.4(1.0)	7.3(1.7)	2.0(7)	-0.3(1.2)	0.7(7)	0.3(10)
F ₂	-0.2560(38)	0.1120(31)	3.1(7)	1.6(1.0)	2.8(7)	2.0(7)	-0.6(6)	0.0(8)
F ₃	0.1520(36)	0.2910(43)	2.6(7)	4.7(1.4)	2.2(7)	-1.7(8)	-0.6(7)	-0.3(8)
F ₄	-0.1870(37)	0.3120(38)	3.2(8)	2.8(1.2)	3.5(8)	-2.1(8)	-0.1(7)	-0.0(1.0)
O	-0.2010(38)	-0.0852(36)	2.3(8)	-0.1(1.1)	2.3(7)	0.1(7)	0.1(7)	-0.1(7)

* Die mittleren Standardabweichungen beziehen sich — wie auch in den folgenden Tabellen — auf die letzte(n) Ziffer(n) des angegebenen Wertes.

Tab. 3. Atom- und Temperaturparameter für $K_2(As_2F_8O_2)$ (1) und $Rb_2(As_2F_8O_2)$ (2)

	x/a	y/b	z/c	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
K 1	0.4991 (6)	-0.3665 (5)	0.1484 (2)	1.50 (8)	1.31 (10)	1.56 (7)	-0.00 (9)	-0.05 (7)	0.08 (7)
Rb 2	0.4958 (4)	-0.3658 (6)	0.1489 (2)	2.78 (9)	2.52 (18)	2.41 (7)	-0.04 (11)	-0.26 (7)	0.07 (10)
As 1	0.0611 (2)	0.1179 (2)	0.0823 (1)	0.36 (3)	0.38 (4)	0.40 (2)	-0.01 (2)	0.06 (2)	-0.02 (2)
2	0.0638 (4)	0.1163 (5)	0.0796 (1)	1.20 (7)	1.06 (15)	0.93 (5)	0.02 (9)	-0.10 (6)	-0.05 (9)
F ₁ 1	-0.0933 (18)	-0.0717 (17)	0.1603 (6)	2.3 (3)	1.8 (3)	1.3 (2)	0.7 (3)	-0.3 (2)	0.7 (2)
2	-0.0748 (23)	-0.0667 (29)	0.1572 (9)	1.7 (4)	1.3 (9)	1.5 (4)	-0.2 (2)	-0.1 (4)	0.3 (5)
F ₂ 1	0.3135 (19)	0.1089 (18)	0.1719 (7)	2.1 (3)	2.9 (4)	1.6 (3)	-0.4 (3)	0.4 (3)	0.0 (3)
2	0.3137 (28)	0.1134 (35)	0.1647 (10)	3.1 (5)	3.5 (1.1)	2.4 (5)	-0.2 (7)	-0.7 (5)	0.0 (7)
F ₃ 1	-0.0666 (20)	0.3432 (19)	0.1509 (8)	2.1 (3)	2.3 (4)	2.4 (3)	0.1 (3)	-0.4 (3)	-0.3 (3)
2	-0.0692 (28)	0.3265 (35)	0.1496 (12)	2.7 (6)	3.0 (1.1)	3.4 (6)	0.8 (6)	0.6 (5)	-0.4 (7)
F ₄ 1	0.2428 (18)	0.3277 (17)	0.0221 (7)	2.0 (3)	1.5 (3)	2.1 (3)	0.6 (3)	0.3 (3)	0.0 (3)
2	0.2180 (27)	0.3280 (34)	0.0192 (11)	2.7 (6)	2.6 (9)	2.6 (5)	0.2 (6)	-0.3 (5)	-0.4 (6)
O 1	0.2005 (24)	-0.1158 (21)	0.0100 (10)	2.2 (4)	1.9 (4)	3.0 (4)	-0.1 (3)	1.5 (3)	0.0 (3)
2	0.1950 (33)	-0.1095 (41)	0.0098 (13)	3.1 (7)	3.2 (1.2)	3.6 (7)	1.9 (8)	0.9 (6)	0.8 (8)

Die Berücksichtigung der unbeobachteten Reflexe war wegen des Vorliegens einer großen Anzahl von (strukturbedingten) schwachen bzw. unbeobachteten Intensitäten empfehlenswert [bei $K_2(As_2F_8O_2)$ sind 29% der registrierten Reflexe von zufällig unbeobachtbarer Intensität, bei $Rb_2(As_2F_8O_2)$ 25%]. Die schwachen Reflexe treten insbesondere bei den Reflexgruppen $h2l$, $h4l$ und $h6l$ auf: Die Reflexe $h2l$ und $h6l$ mit $h + l = 2n$ und die Reflexe $h4l$ mit $h + l + 2n$ sind schwach bzw. nicht beobachtbar, alle übrigen Reflexe aus diesen Gruppen sind von beträchtlicher bzw. starker Intensität. Diese Intensitätsunterschiede sind durch die Schweratomlagen bedingt, die sich in ihrem Beitrag zum Strukturfaktor einmal (nahezu) kompensieren und einmal (nahezu) addieren. Bei $Cs_2(As_2F_8O_2)$ (25% der registrierten Reflexe sind unbeobachtet) gilt entsprechend: Die Reflexe $h2l$ und $h6l$ mit $l = 2n$ und die Reflexe $h4l$ mit $l \neq 2n$ sind schwach, alle übrigen der Gruppen stark (Aufstellung $P2_1/c$).

Tab. 3 enthält die Atomparameter für $K_2(As_2F_8O_2)$ und $Rb_2(As_2F_8O_2)$. An Streukurven wurden verwendet: $Cs^{\pm 0}$, Rb^+ , K^+ , As^{3+} , F^- nach I. c.¹⁰, $O^{\pm 0}$ nach I. c.¹¹). Die beobachteten und berechneten Strukturaktoren für $K_2(As_2F_8O_2)$, $Rb_2(As_2F_8O_2)$ und $Cs_2(As_2F_8O_2)$ können beim Autor angefordert werden.

2. Strukturbeschreibung

In Abb. 1 wird die Kristallstruktur von $Cs_2(As_2F_8O_2)$ als Projektion auf die Ebene (100) dargestellt. Im Koordinatenursprung und – symmetriebedingt – in $0, 1/2, 1/2$ liegen die Molekülmittelpunkte der dimeren Anionen $(As_2F_8O_2)^{2-}$. Damit ist das kristallographische Symmetriezentrum mit dem Symmetriezentrum des Moleküls identisch. Das Arsen-Zentralion ist oktaedrisch von 4 Fluor- und 2 Sauerstoff-Liganden umgeben. Jeweils zwei (symmetrieäquivalente) Arsen-Zentralionen sind über zwei (symmetrieäquivalente) Sauerstoff-Liganden miteinander verbunden.

Die zentrosymmetrisch-dimere Struktur des Anions läßt sich als die packungsmäßig wahrscheinlichste Anordnung vorhersagen, wenn man, vom Ionenmodell ausgehend, die Deformationsmöglichkeiten am (AsF_4O_2) -Oktaeder untersucht. Bei einem mittleren $As-F, O$ -Abstand von 1.76 \AA (s. u.) liegen am regulären Oktaeder mittlere $F-F$ bzw. $F-O$ bzw. $O-O$ -Kontaktabstände von 2.49 \AA vor. Diese Werte sind kleiner als die Summe der Ionenradien. Das bedeutet, daß – immer vom Standpunkt des Ionenmodells aus betrachtet – die reguläre Oktaederstruktur (wenn man davon absieht, daß wegen der unterschiedlichen Liganden Fluor und Sauerstoff streng genommen kein Oktaeder möglich ist) schon aus Packungsgründen angestrebt werden muß. Ebenso läßt sich zeigen, daß die packungsmäßig günstigste Anordnung dann gegeben ist, wenn das dimere Anion zentrosymmetrisch ist.

Offenbar gelingt es nicht, drei Oktaeder sterisch günstig so zu packen, daß ein trimeres Anion $(As_3F_{12}O_3)^{3-}$ mit einem As_3O_3 -Ring resultiert. Im Gegensatz dazu ist das bei $(Sb_3F_{12}O_3)^{3-}$ möglich^{5,6)}. Es liegt nahe, hierfür die im Durchschnitt um 8% gegenüber den Abständen $As-F, O$ vergrößerten $Sb-F, O$ -Abstände verant-

¹⁰⁾ International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. III, S. 202–211, The Kynoch Press, Birmingham 1962.

¹¹⁾ H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman, Acta Crystallogr. 17, 1040 (1964).

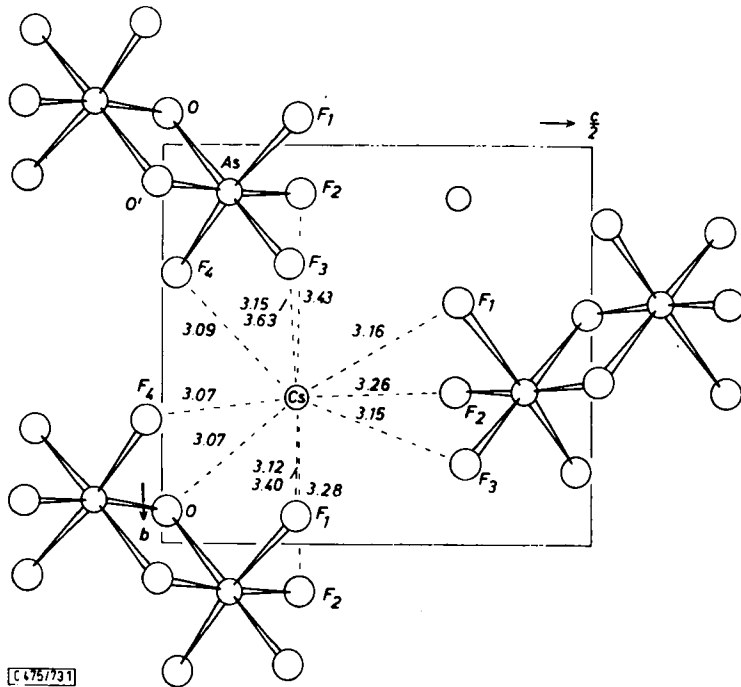


Abb. 1. Projektion der $\text{Cs}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ -Struktur auf die Ebene (100) mit Abständen Cs–F,O im Bereich bis 4,0 Å (Aufstellung $P2_1/c$)

wortlich zu machen. Größere Abstände haben zur Folge, daß die Liganden an einem Oktaeder weiter auseinanderrücken. Damit wird der Übergang zu einer prinzipiell anderen Anionenstruktur, in unserem Fall der Übergang vom zentrosymmetrisch-dimeren Anion $(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)^{2-}$ zum wannenförmig-gewellten Anion $(\text{Sb}_3\text{F}_{12}\text{O}_3)^{3-}$, möglich. Ein trimeres Anion muß einen gewellten Sechsring besitzen, denn nur dann ist die Ausbildung des wahrscheinlichen Winkels $\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb} \sim 135^\circ$ bei Beibehaltung der Oktaedersymmetrie am Antimon möglich.

Das zentrosymmetrisch-dimere Anion $(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)^{2-}$ wurde bisher bei verschiedenen Kationen (Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Pyridinium) gesichert. Das Anion wird in Abb. 2 mit Angabe der Bindungsabstände und einiger Bindungswinkel am Beispiel des $\text{Cs}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ gezeigt. Tab. 4 enthält Abstände und Bindungswinkel der hier beschriebenen Strukturen. Die Abbildung und die Daten in Tab. 4 zeigen, daß das Anion in recht guter Näherung der Symmetrie D_{2h} genügt; streng gilt nur C_i . Am Anion schirmen die senkrecht zum As_2O_2 -Ring stehenden Liganden F_1 , F_1' , F_4 und F_4' die Sauerstoffliganden vor einem Angriff (bei einer chemischen Reaktion) weitgehend ab, insbesondere in der senkrecht zum As_2O_2 -Ring definierten z -Richtung. Die bei $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2$ nachgewiesene lineare $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücke verläuft deshalb nicht genau in der z -Richtung, sondern schräg zum As_2O_2 -Ring (aber nicht in der As_2O_2 -Ebene, d. h., einer sp^2 -Hybridbildung am Sauerstoff wird ausgewichen).

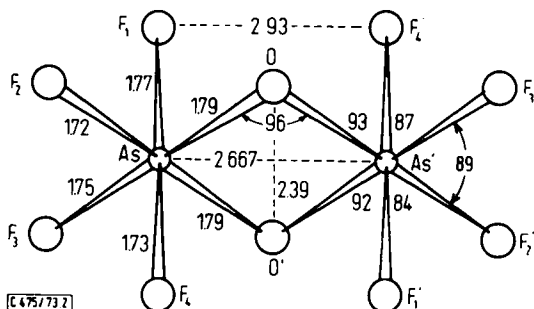
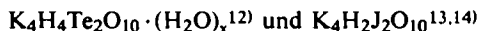


Abb. 2. $(As_2F_8O_2)^{2-}$ -Anion der $Cs_2(As_2F_8O_2)$ -Struktur mit Bindungsabständen und einigen Bindungswinkeln

Der kurze As—As'-Abstand von 2,665 (3) Å (Mittelwert aus Tab. 4) und der extrem kleine Bindungswinkel am Sauerstoff von 95,1 (0,8)° (Mittelwert) verdienen Beachtung. Es gibt unseres Wissens keine vergleichbaren Beispiele für eine dimere Anordnung mit solch kurzen Abständen — die entsprechenden Abstände bei den bekannten dimeren Anionen der 5. Periode,



sind 3,10 bzw. 3,12 Å —, für die nach den üblichen Elektronenstrukturvorstellungen kein Ladungsaustausch zwischen den Zentren zu diskutieren ist (es liegt jeweils ein mit Elektronen abgesättigtes System vor). Der Winkel As—O—As' von 95° deutet darauf hin, daß die Bindungsbetätigung des Sauerstoffs über die p_x - und p_y -Elektronen erfolgt ohne — um im Bilde der Hybridvorstellung zu bleiben — merkliche Beteiligung von s-Elektronen. Dieser Interpretation entspricht die oben diskutierte Ausbildung der Wasserstoffbrücke (fast) senkrecht zum As_2O_2 -Ring, für die vornehmlich die p_z -Funktionen zur Verfügung stehen.

Nach unserer Interpretation der Schwingungsspektren handelt es sich bei den As—O-Bindungen um Einfachbindungen mit einer Kraftkonstante von $\sim 3,8$ mdyn/Å⁶). Die mittleren As—O-Abstände nach Tab. 4 betragen 1,81 Å. Diese Abstände sind deutlich länger als die mittleren As—O-Abstände von 1,73 Å im $(As_2F_{10}O)^{2-}$ -Anion¹⁵⁾, für die partieller Doppelbindungsanteil und deshalb Aufweitung des As_1-O-As_2 -Winkels auf 139° zu konstatieren war. Zwischen den hier vorgestellten drei isomorphen Alkaliverbindungen besteht in Abständen bzw. Winkeln (Tab. 4) am Anion gute Übereinstimmung. Alle entsprechenden As—F- bzw. As—O-Abstände liegen innerhalb des $1\frac{1}{2}$ -fachen Wertes der mittleren Standardabweichung. Geringe Unterschiede in den Bindungswinkeln sind auf geringe Unterschiede in den Kation-Ligand-Kontakten zurückzuführen. Die mittleren As—F-Abstände nach Tab. 4 betragen 1,74 Å, die mittleren As—F,O-Abstände aber sind 1,76 Å lang.

Das Kation ist jeweils von 12 Liganden koordiniert, davon ist ein Ligand Sauerstoff (Bereich 3,8 Å bei 1, 4,0 Å bei 2 und 3; Tab. 4). Eine geometrisch einfach beschreib-

¹²⁾ O. Lindqvist und F. Wengelin, Acta Chem. Scand. **19**, 1510 (1965).

¹³⁾ A. Ferrari, A. Braibanti und A. Tiripicchio, Acta Crystallogr. **19**, 629 (1965).

¹⁴⁾ H. Siebert und H. Wedemeyer, Angew. Chem. **77**, 507 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 523 (1965).

¹⁵⁾ W. Haase, Z. Anorg. Allg. Chem. **397**, 258 (1973).

Tab. 4. Interatomare Abstände und Bindungswinkel
 1: $K_2(As_2F_8O_2)$; 2: $Rb_2(As_2F_8O_2)$; 3: $Cs_2(As_2F_8O_2)$

	1	2	3
Bindungsabstände [Å]			
As — O	1.828 (12)	1.808 (20)	1.791 (21)
O'	1.804 (12)	1.813 (20)	1.789 (21)
F ₁	1.733 (9)	1.714 (14)	1.765 (26)
F ₂	1.746 (10)	1.740 (17)	1.721 (20)
F ₃	1.740 (11)	1.747 (14)	1.746 (22)
F ₄	1.752 (9)	1.732 (16)	1.732 (19)
Abstände zwischen nichtgebundenen Atomen [Å]			
As ... As'	2.656 (2)	2.673 (4)	2.667 (4)
F ₁ ... F ₄ '	2.943 (13)	2.977 (21)	2.929 (32)
O ... O'	2.507 (24)	2.443 (40)	2.388 (42)
Bindungswinkel [°]			
O — As — O'	86.0 (0.6)	84.9 (0.9)	83.7 (1.0)
F ₁	93.1 (0.5)	92.5 (0.8)	92.0 (1.1)
F ₂	92.5 (0.5)	93.5 (0.9)	92.9 (1.0)
F ₃	179.0 (0.6)	177.8 (0.8)	176.7 (1.0)
F ₄	92.1 (0.5)	95.0 (1.0)	95.1 (0.9)
O' — As — F ₁	93.4 (0.5)	95.1 (0.8)	93.1 (1.1)
F ₂	177.9 (0.5)	178.1 (0.9)	175.5 (1.0)
F ₃	94.5 (0.6)	95.1 (0.8)	93.9 (1.0)
F ₄	95.2 (0.5)	92.3 (1.0)	92.7 (0.9)
F ₁ — As — F ₂	85.1 (0.4)	84.0 (0.7)	84.2 (1.1)
F ₃	87.7 (0.5)	85.2 (0.7)	85.9 (1.1)
F ₄	170.2 (0.4)	169.9 (0.7)	171.3 (1.0)
F ₂ — As — F ₃	86.9 (0.5)	86.5 (0.8)	89.4 (1.0)
F ₄	86.4 (0.5)	88.7 (0.8)	90.4 (0.9)
F ₃ — As — F ₄	87.0 (0.5)	87.3 (0.7)	87.3 (1.0)
Koordination des Kations [Å]			
M — F ₁ (I)	2.714 (10)	2.881 (14)	3.118 (26)
F ₁ (II)	3.520 (10)	3.503 (14)	3.397 (26)
F ₁ (III)	2.859 (10)	2.961 (14)	3.162 (26)
M — F ₂ (II)	2.932 (10)	3.020 (17)	3.283 (20)
F ₂ (III)	2.962 (10)	3.110 (17)	3.259 (20)
F ₂ (IV)	3.200 (10)	3.256 (17)	3.433 (20)
M — F ₃ (III)	2.968 (11)	3.034 (14)	3.146 (22)
F ₃ (IV)	3.380 (11)	3.503 (14)	3.627 (22)
F ₃ (V)	2.807 (11)	2.936 (14)	3.149 (22)
M — F ₄ (IV)	2.759 (10)	2.921 (16)	3.092 (19)
F ₄ (VI)	2.707 (10)	2.833 (16)	3.069 (19)
M — O (II)	2.784 (12)	2.892 (20)	3.071 (21)
	M = K ⁺	M = Rb ⁺	M = Cs ⁺

Transformationen für die Aufstellung $P2_1/n$

M: $x, 1 + y, z$

I: $1 + x, 1 + y, z$

II: $x, 1 + y, z$

III: $1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$

IV: x, y, z

V: $1 + x, y, z$

VI: $1 - x, 1 - y, -z$

bare Form läßt sich nicht angeben. Die Abstände sind am Beispiel von $\text{Cs}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ in Abb. 1 eingezeichnet. Gegenüber $\text{K}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ und $\text{Rb}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ sind die Abstände Kation-Ligand bei $\text{Cs}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$ zum Teil relativ verschoben, die prinzipielle geometrische Anordnung der 12 Liganden um das Kation ist aber bei allen drei Strukturen gleich. Die Unterschiede beruhen auf Unterschieden zwischen den Ionenradien; auch die Elementarzellendimensionen sind geändert (Tab. 1).

Aus der Kristallstruktur ist zu verstehen, daß die Substanz einen stark ausgeprägten blättchenförmigen Habitus besitzt. Die Anordnung präjudiziert eine bevorzugte Spaltbarkeit in der (001)-Ebene.

Ein Teil der Untersuchungen wurde am *Anorganisch-Chemischen Institut der KTH Stockholm* und am *Mineralogischen Institut der Universität Marburg* ausgeführt. Die Kristallproben stellte uns freundlicherweise Professor *Kolditz* zur Verfügung.

[475/73]
