

Ein Beitrag zur Stereochemie des Arsens in As(III)—Sauerstoffverbindungen

Franz Pertlik

Institut für Mineralogie und Kristallographie,
Universität Wien, A-1010 Wien, Österreich

(Eingegangen 22. Mai 1978. Angenommen 20. September 1978)

A Contribution to the Stereochemistry of Arsenic in As(III)—Oxygen Compounds

The oxygen coordination sphere around As(III) consists of the three primary oxygen atoms (average As—O distance 1.78₅ Å) and secondary oxygen atoms between 2.70 and 3.37 Å (3.37 Å is the assumed sum of the *Van der Waals* radii). Reasons are discussed why neither the number (0-3) nor the length of the secondary As—O distances exert an influence on the geometry of the [AsO₃]-group and its As—O distances.

[Keywords: As(III)—oxygen compounds; Stereochemistry, As—O]

Einleitung

Die Untersuchungen der Stereochemie von Nichtmetallen (p-Elementen) durch *Alcock*¹ haben gezeigt, daß diese Elemente z. B. in Verbindungen mit Halogenen, Sauerstoff oder Schwefel einseitige Koordinationspolyeder in jener Oxidationsstufe ausbilden, in der ein „einsames Elektronenpaar“ nicht direkt an Bindungen anteilig wird. Des weiteren wird von diesem Autor gezeigt, daß in diesen Koordinationspolyedern die Abstände Zentralatom—Ligand in erster Näherung in „primäre“ und „sekundäre“ Abstände unterteilbar sind. Diese Klassifizierung ist bei Arsen(III)—Sauerstoffverbindungen auf Grund des etwa 50% größeren Abstandes der „sekundären“ Sauerstoffe gegenüber den „primären“ streng definierbar. Im Gegensatz dazu stehen z. B. die Tellur(IV)—Sauerstoffverbindungen. In diesen Verbindungen wurde um das Te-Atom ein kontinuierlicher Übergang von einer [3]- über eine [3 + 1]- zu einer [4]-Koordinationsbeschrieben^{2,3}.

Als obere Grenze für „sekundäre“ Abstände, die noch in Betracht zu

Tabelle 1. Abstände (Å) und Winkel (°) in As(III)-Sauerstoff-Polyedern (es sind

	$\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}^8$	$\text{KJ} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3^9$	$(\text{NaAsO}_2)_x^{10}$	Reinerit (As 1) ^{11, 22}	Reinerit (As 2) ^{11, 22}	Synadelphit ¹²	Stenhuggarit (As 1) ¹³	Cafarsit (As 1) ¹⁴	Cafarsit (As 2) ¹⁴	Trigonit (As 2) ¹⁵	Finnemanit ¹⁶
As—O _a	1,83	1,80	1,81	1,75	1,77	1,76	1,78	1,78	1,74	1,75	1,86
—O _b	1,83	1,80	1,95	1,77	1,77	1,76	1,78	1,78	1,74	1,82	1,74
—O _c	1,83	1,80	1,60	1,77	1,77	1,76	1,78	1,78	1,79	1,80	1,74
—O _d											
—O _e											
—O _f											
O _a —As—O _b	92	94	93	98	95	97	100	96	97	104	97
—O _c	92	94	105	98	95	97	99	96	94	93	97
—O _d											
—O _e											
—O _f											
O _b —As—O _c	92	94	98	100	100	94	91	96	96	91	100
—O _d											
—O _e											
—O _f											
O _c —As—O _d											
—O _e											
—O _f											
O _d —As—O _e											
—O _f											
O _e —As—O _f											

ziehen sind, wird die von Bondi⁴ berechnete Summe der *Van-der-Waals-Radien* eingesetzt; im speziellen Fall dieser Arbeit ist die Summe der Radien von Arsen und Sauerstoff 3,37 Å.

Koordination und Stereochemie des dreiwertigen Arsens

Werden in Arseniten nur die „primären As—O-Bindungen“ betrachtet, so können die [AsO₃]-Polyeder als trigonale Pyramiden mit dem Arsenatom an der Spitze und drei Sauerstoffatomen an der Basis

in dieser Aufstellung alle dem Verfasser bekannten Strukturen berücksichtigt)

$Cu_2As_3O_6CH_3COO$ (As 1) ¹⁷	Cafarsit (As 3) ¹⁴	Claudetit I (As 1) ⁷	Trigonalit (As 1) ¹⁵	Trigonalit (As 3) ¹⁵	Asbecasith ¹⁸	Stenhuggarit (As 2) ¹³	Claudetit II (As 1) ⁶	Claudetit II (As 2) ⁶	$Cu_2As_3O_6CH_3COO$ (As 2) ¹⁷	Arsenolith ¹⁹	Trippkeit ^{20, 23}	$As_2O_3 \cdot SO_3^{21}$	Claudetit I (As 2) ⁷
1,79	1,73	1,81	1,76	1,76	1,85	1,80	1,80	1,82	1,75	1,79	1,77	1,93	1,75
1,74	1,80	1,72	1,82	1,77	1,79	1,74	1,79	1,77	1,75	1,79	1,81	1,74	1,79
1,76	1,75	1,79	1,82	1,89	1,76	1,83	1,78	1,77	1,72	1,79	1,81	1,80	1,77
3,11	3,32	2,84	3,23	3,00	2,96	2,97	2,94	2,96	3,12	3,05	3,15	2,73	2,92
					3,10	3,11	2,96	3,11	3,12	3,05	3,21	2,99	3,03
										3,05	3,21	3,04	3,35
96	101	94	95	99	95	101	95	95	101	98	96	92	90
97	92	99	92	94	90	94	93	95	100	98	96	94	98
147	135	153	171	179	152	164	155	163	162	165	155	171	151
					90	77	62	58	70	72	61	87	71
										72	61	103	74
103	96	103	103	98	103	93	98	99	100	98	100	94	95
63	60	60	83	80	66	82	88	77	71	72	69	78	61
					162	151	155	143	162	165	140	165	160
										72	56	58	76
112	128	94	98	87	76	70	63	72	97	72	69	88	83
					59	58	91	108	97	72	56	71	88
										165	140	147	168
					103	92	117	136	113	115	119	102	139
										115	119	71	99
										115	120	137	98

beschrieben werden. Der mittlere As—O-Abstand in diesen $[AsO_3]$ -Pyramiden beträgt 1,78₅ Å, der mittlere O—As—O-Winkel 96°, so daß sich O—O-Abstände in der Basis von 2,65₃ Å ergeben.

Das Spektrum der Arsen—Sauerstoffabstände in den bekannten Strukturen zeigt weiters, daß neben den drei „primären As—O-Abständen“ von 1,78₅ Å weitere „sekundäre As—O-Abstände“ ab ~ 2,70 Å auftreten. Im Intervall von 2,70 Å bis 3,37 Å finden sich in den Arsen—Sauerstoffpolyedern der bekannten Arsenitstrukturen bis zu drei weitere Sauerstoffnachbarn. Bei Einbeziehung dieser „sekundären

As—O-Abstände“ in die Koordination kann diese im weitesten Sinn maximal $[3 + 3]$ um das As-Atom betragen.

In Tab. 1 sind Abstände und Winkel in Arsen—Sauerstoffpolyedern unter Einbeziehung der „sekundären As—O-Abstände“ angeführt. In Abb. 1 sind in stereographischen Projektionen, getrennt nach der Anzahl der sekundären Atome, die geometrischen Verhältnisse dargestellt. Die Bezeichnung der Atome stimmt mit Tab. 1 überein.

Diskussion

Die stereographischen Projektionen der Winkel in Arsen—Sauerstoffpolyedern zeigen, daß bei drei „sekundären Sauerstoffatomen“, d. h. bei einer $[3 + 3]$ -Koordination um das As-Atom, die koordinierenden Sauerstoffatome stets an den Ecken eines mehr oder weniger verzerrten Oktaeders zu liegen kommen. Im Falle einer $[3 + 1]$ - bzw. $[3 + 2]$ -Koordination werden zwei bzw. eine Ecke dieses Oktaeders nicht besetzt.

Da die Anzahl der „sekundären O-Atome“ keinen Einfluß auf die Geometrie der $[\text{AsO}_3]$ -Gruppe bezüglich Abstände und Winkel zeigt, (wie aus Tab. 1 bzw. Abb. 1 ersichtlich), scheint auch die chemische Wechselwirkung des As-Atoms mit diesen Atomen nur geringfügig zu sein. Diese Folgerung scheint sicherlich nur bei Arsen(III)—Sauerstoffverbindungen Gültigkeit zu haben. Für Te(IV)—O-Verbindungen² sind z. B. empirische Gesetzmäßigkeiten zwischen „primären Te—O-Abständen“ und „sekundären Te—O-Abständen“ in den Tellur—Sauerstoffpolyedern abgeleitet worden.

Weiters zeigen $[\text{AsO}_3]$ -Pyramiden die Tendenz, sich über As—O—As-Bindungen (jeweils „primäre As—O-Abstände“) zu Baueinheiten wie Ringen, Ketten und Schichten oder Moleküle zu verknüpfen⁵. Auch in diesen Arseniten ist keine Abhängigkeit zwischen Anzahl und Länge der „sekundären As—O-Abstände“ und Verknüpfungsart der $[\text{AsO}_3]$ -Pyramiden empirisch ableitbar.

Es wird daher der Schluß gezogen, daß Abstand und Anzahl der „sekundären Sauerstoffe“ um ein As(III)-Atom einerseits keinen wesentlichen Einfluß auf die Geometrie der $[\text{AsO}_3]$ -Pyramide ausüben, und daß andererseits die Verknüpfung der $[\text{AsO}_3]$ -Pyramiden über „primäre As—O-Abstände“ keine Konsequenz auf die Anzahl der „sekundären O-Atome“ zu haben scheint. Die Anordnung der „primären und sekundären Sauerstoffe“ um das Arsenatom in Form eines verzerrten Oktaeders dürfte im wesentlichen auf sterische Effekte zurückzuführen sein. Dieses Argument erscheint dadurch erhärtet, daß kein Koordinationspolyeder in Form eines trigonalen Prismas auftritt, in welchem bei gleichen As—O-Abständen und gleichen O—As—O-

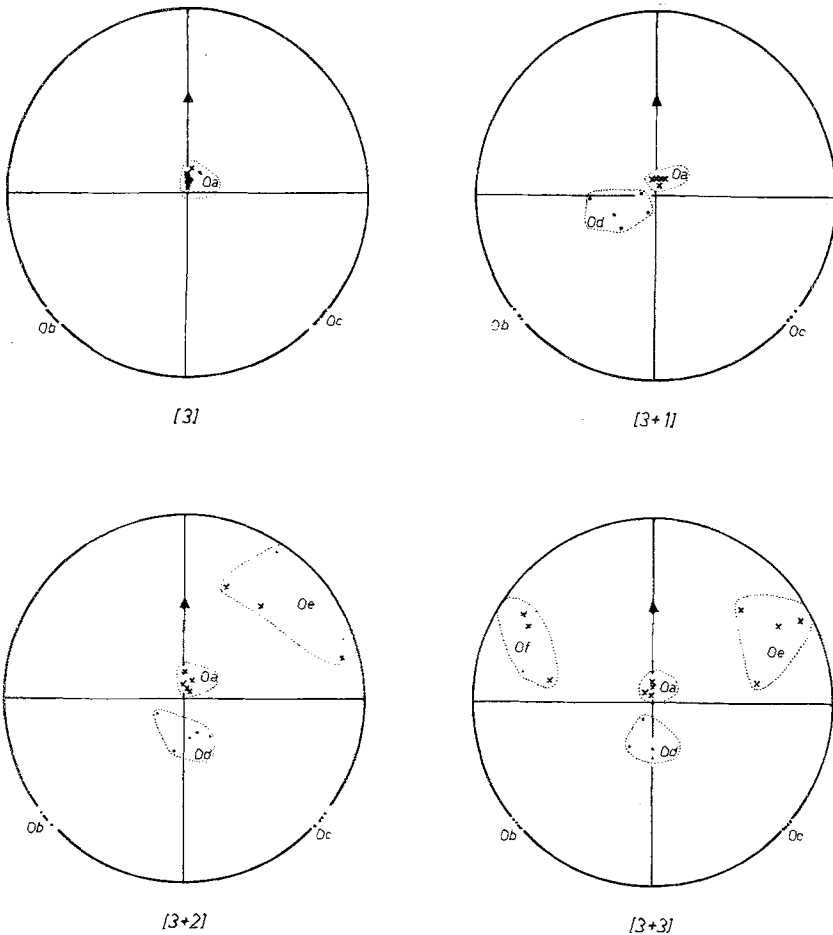


Abb. 1. Stereographische Projektionen der As—O-Bindungen von Tab. 1 nach *Zemann*¹. Die Richtungen zweier As—O-Bindungen der $[\text{AsO}_3]$ -Pyramide Ob und Oc sind in die Äquatorebene gelegt. Die Pole der dritten As—O-Richtung, Oa , kommen auf die Unterseite der Projektion, nahe dem Zentrum, zu liegen. Die Pole der „sekundären As—O-Richtungen“ Od bis Of für die vier verschiedenen Koordinationstypen sind weiters eingetragen. Flächenpole an der Unterseite der Projektion sind als Kreuze, solche an der Oberseite als Punkte eingetragen. Das schwarze Dreieck stellt den Flächenpol der Richtung senkrecht auf die Ebene gebildet aus den drei „primären O-Atomen“ dar

Winkeln eine Verkürzung der O—O-Abstände zwischen „primären und sekundären Liganden“ auftreten würden.

Zu erwähnen ist abschließend, daß die Abstände zwischen den primären und sekundären Sauerstoffen generell größer als 3,0 Å sind. Ausnahmen bilden lediglich die Schichtstrukturen der monoklinen As₂O₃-Modifikationen, in denen die kürzesten Abstände dieser Sauerstoffe 2,50 Å betragen^{6,7}.

Dank

Für die Hilfe beim Maschinrechnen am Interfakultären Rechenzentrum der Universität Wien dankt der Verfasser Frl. Dr. *H. Effenberger* und Herrn Dr. *R. Fischer*. Rechenprogramme von *R. Fischer* und *H. G. v. Mertens* wurden verwendet. Teile dieser Arbeit wurden vom „Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung“ (Projekt Nr. 3461) unterstützt.

Literatur

- 1 *N. W. Alcock*, Adv. Inorg. Radiochem. **15**, 1 (1973).
- 2 *J. Zemann*, Mh. Chem. **102**, 1209 (1971).
- 3 *F. Pertlik* und *J. Zemann*, Österr. Akad. Wiss., Math.-nat. Kl., Anzeiger **108**, 175 (1971).
- 4 *A. Bondi*, J. Phys. Chem. **68**, 441 (1964).
- 5 *F. Pertlik*, ECM-4, Coll. Abstr. 545. Oxford: Cotswald Press. 1977.
- 6 *F. Pertlik*, Mh. Chem. **106**, 755 (1975).
- 7 *F. Pertlik*, Mh. Chem. **109**, 277 (1978).
- 8 *M. Edstrand* and *G. Blomqvist*, Ark. Kemi **8**, 245 (1955).
- 9 *Z. Galdecki*, Roczn. Chem. **30**, 355 (1956).
- 10 *J. W. Menary*, Acta Cryst. **11**, 742 (1958).
- 11 *K. Weber*, Habil., TU Berlin, 21. Nov. 1967.
- 12 *P. B. Moore*, Amer. Min. **55**, 2023 (1970).
- 13 *A. Coda*, *A. Del Negro*, *C. Sabelli* und *V. Tazzoli*, Acta Cryst. **B33**, 1807 (1977).
- 14 *W. Edenharter*, *W. Nowacki* und *M. Weibel*, Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. **57**, 1 (1977).
- 15 *F. Pertlik*, Tschermaks Min. Petr. Mitt. **25**, 95 (1978).
- 16 *H. Effenberger* und *F. Pertlik*, Österr. Akad. Wiss., Math.-nat. Kl., Anzeiger, **115**, 209 (1978).
- 17 *F. Pertlik*, Z. Krist. **145**, 35 (1977).
- 18 *E. Cannillo*, *G. Giuseppetti* und *C. Tadini*, Atti. Accad. Nazi. Lincei, R. C., Cl. Sci. fis. mat. nat. **46**, 457 (1969).
- 19 *F. Pertlik*, Czech. J. Phys. **B28**, 170 (1978).
- 20 *F. Pertlik*, Tschermaks Min. Petr. Mitt. **22**, 211 (1975).
- 21 *R. Mercier*, Rev. Chim. Miner. **12**, 508 (1975).
- 22 *S. Ghose*, *P. Boving*, *W. A. La Chapelle* und *Che'ng Wan*, Amer. Min. **62**, 1129 (1977).
- 23 *J. Zemann*, Tschermaks Min. Petr. Mitt. **2**, 417 (1951).