

Ba₃As₁₄, die erste Verbindung mit dem Cluster-Anion As₇³⁻ [**]

Von Walter Schmettow und Hans Georg von Schnering [•]

Bei der Reaktion von metallischem Barium mit Arsen im Verhältnis Ba:As=1:4 bis 1:5 entsteht bei Temperaturen zwischen 1000 und 1100 K das Polyarsenid Ba₃As₁₄ in Form schwarzer prismatischer Kristalle mit mattem metallischem Glanz. Die Verbindung ist mit Sr₃P₁₄ und Ba₃P₁₄ isotyp^[1]. Mit heißer verdünnter Schwefelsäure kann Ba₃As₁₄ unter Abscheidung eines rotbraunen amorphen Stoffes (Polyarsan?) zerlegt werden.

Ba₃As₁₄ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/n mit $a = 1003.3(2)$, $b = 1363.9(2)$, $c = 685.4(1)$ pm, $\beta = 90.15(1)$ °, Z=2 Formeleinheiten pro Elementarzelle^[2]. Die Strukturbestimmung (Syntex P1-Diffraktometer; Mo-K_α-Strahlung; 2072 Reflexe hkl; R = 0.036 bei anisotroper Beschreibung) ergab folgende Werte für die Atompositionen [x; y; z]: Ba(1) in 2(a) [0; 0; 0]; in 4(e) liegen die Atome Ba(2) mit [0.3722; 0.1557; 0.1939], As(1) mit [0.1859; 0.5039; 0.8908], As(2) mit [0.1385; 0.3574; 0.0987], As(3) mit [0.8246; 0.5597; 0.4356], As(4) mit [0.9743; 0.1868; 0.3272], As(5) mit [0.8732; 0.0786; 0.5561], As(6) mit [0.1308; 0.2216; 0.8733], As(7) mit [0.7799; 0.2186; 0.1234].

Das Cluster-Anion As₇³⁻ hat die Struktur eines Heptaarsenortricyclens und ist mit den Polyanionen P₇³⁻^[3] und Sb₇³⁻^[4] in allen Details direkt vergleichbar (Abb. 1). Die Bindungslängen As—As hängen wie bei den anderen Gruppen von der Funktion im Nortricyclengerüst ab; sie betragen im Mittel: A=249.8, B=239.9 und C=243.2 pm. Die Reihenfolge A>C>B ist für alle bisher untersuchten Cluster-Anionen mit Nortricyclenstruktur typisch^[5]. Besonders hervorzuheben sind die verglichen mit der Summe der Kovalenzradien sehr kurzen Abstände vom Typ B. Die wichtigsten Bindungswinkel sind: $\alpha = 60$, $\beta = 105.2$, $\gamma = 99.0$ und $\delta = 101.2$ °. Die Ba-Atome sind an (8+2) oder (7+3) As-Atome gebunden. Die Abstände variieren im Bereich von 332.1 bis 385.1 pm.

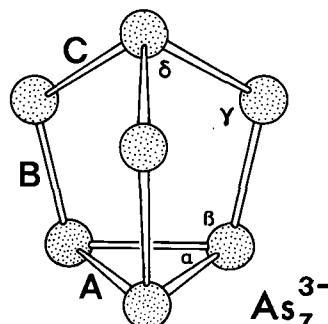


Abb. 1. Polyanion As₇³⁻ in Ba₃As₁₄; Atomabstände und Bindungswinkel sind gekennzeichnet (vgl. Text).

Die Beschreibung als formales Anion As₇³⁻ lässt sich nicht nur im Sinne des Zintl-Klemm-Formalismus^[6] begründen, sondern wird auch besonders durch die Variation von Bindungslängen und Bindungswinkeln im Vergleich zu neutralen Heteronortricyclenen gestützt^[5]. Vor allem ist im Anion der Abstand zwischen den formal negativ geladenen zweibindigen

[•] Prof. Dr. H. G. v. Schnering, Dr. W. Schmettow
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1/Büsnauer Straße 171, D-7000 Stuttgart 80
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. K. Peters führte die Intensitätsmessungen, Ing. J. Curda einen Teil der Experimente aus.

Brückenatomen relativ groß und die Höhe des Clusters relativ klein.

Eingegangen am 12. September 1977 [Z 835]

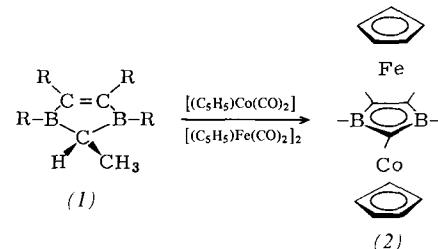
CAS-Registry-Nummern:
Ba₃As₁₄: 64413-38-3.

- [1] H. G. v. Schnering, W. Dahlmann, Naturwissenschaften 58, 623 (1971); 59, 420 (1972).
- [2] Gegenüber [1] geänderte Aufstellung P2₁/n.
- [3] H. G. v. Schnering, „Catenation of Phosphorus Atoms“, in A. Rheingold: Homooligomeric Rings, Chains and Macromolecules of Main Group Elements. Elsevier, Amsterdam 1977.
- [4] J. D. Corbett, D. G. Adolphson, D. J. Merryman, P. A. Edwards, F. J. Armatis, J. Am. Chem. Soc. 97, 6267 (1975).
- [5] W. Höne, H. G. v. Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [6] Vgl. H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, Angew. Chem. 85, 742 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 694 (1973).

(η -Cyclopentadienyl)cobalt- μ -(η -diborolenyl)-(η -cyclopentadienyl)eisen – ein Tripeldecker-Sandwichkomplex mit zwei verschiedenen Metallen^[1]

Von Walter Siebert und Manfred Bochmann [•]

Die difunktionelle Lewis-Säure 1,3-Diborolen (1) ($R = C_2H_5$) reagiert mit Nickelocen sowie Octacarbonyldicobalt zu den einkernigen Komplexen (η -C₅H₅)Ni(η -C₃B₂R₄CH₃)^[2] bzw. (CO)₃Co(η -C₃B₂R₄CH₃)^[3], in denen der Ligand als Dreielektronenacceptor wirkt. Wird (1) simultan mit Carbonylcyclopentadienylmetall-Komplexen des Eisens und Cobalts als Lieferanten für Ein- und Zweielektronendonor-Gruppen umgesetzt, so entsteht grünes, diamagnetisches (2).



Dieser thermo- und luftstabile, in unpolaren Solventien sehr gut lösliche Zweikernkomplex ist in die Reihe isoelektronischer Tripeldecker-Sandwichverbindungen^[4] (η -C₅H₅)M(μ -B_nC_{5-n}R₅)M'(η -C₅H₅) zwischen μ -Borol-bis(cyclopentadienyleisen)^[5] ($n=1$) und μ -(1,2,4-Triborolan-3,5-diyl)-bis(cyclopentadienylcobalt)^[6] ($n=3$) einzuordnen. In (2) werden drei 6 π -Ligandsysteme durch zwei verschiedene d⁶-Metallionen zusammengehalten; dies ist das erste Beispiel eines „Gemischtmittel“-Tripeldecker-Sandwichkomplexes mit 30 Valenzelektronen^[7]. Betrachtet man (2) als Metallacarbaboran, so sind für die Bindungen in dem 7atomigen C₃B₂CoFe-Cluster 16 Gerüstelektronen [(2n+2)-Regel für *closo*-Verbindungen^[8]] erforderlich, die von C (3×3), B (2×2), C₅H₅Co (2) und C₅H₅Fe (1) geliefert werden.

Die analytischen und spektroskopischen Daten von (2) bestätigen unseren Strukturvorschlag eines Tripeldecker-Sandwichs. Im ¹H-NMR-Spektrum [$\delta = 4.00$ (S, 5), 3.33 (S, 5), 2.63 (Q, 4), 1.97 (S, 3), 1.78 (,S“, 10), 1.52 (T, 6); in CS₂ rel. TMS int.] treten zwei Cp-Signale (Cp=C₅H₅) auf, von denen wir das bei tieferem Feld der CpCo-Gruppe zuordnen.

[•] Prof. Dr. W. Siebert, Dipl.-Chem. M. Bochmann
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg I