

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, $\beta = 90.15(1)^\circ$, $Z = 2$ Formeleinheiten pro Elementarzelle^[2]. Die Strukturbestimmung (Syntax P $\bar{1}$ -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 Heptaarsanortricyclens 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 $\delta = 101.2^\circ$. 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.

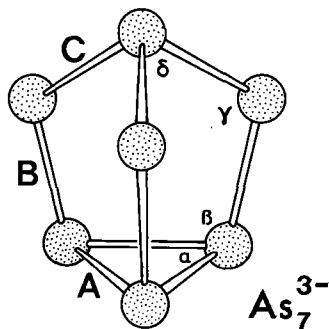


Abb. 1. Polyanion As₇³⁻ in Ba₃As₁₄; Atomabstände und Bindungswinkel sind gekennzeichnet (vgl. Text).

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

Brückenatomen relativ groß und die Höhe des Clusters relativ klein.

Eingegangen am 12. September 1977 [Z 835]

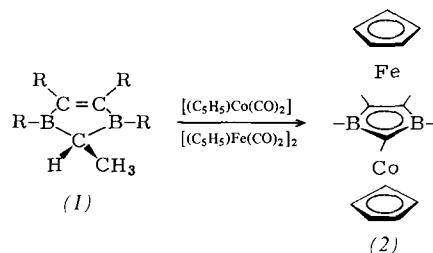
CAS-Registry-Nummern:
Ba₃As₁₄: 64413-38-3.

- [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: Homoatomic 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. Hönl, 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 Zweielektronendonoren-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 -Ligandensysteme durch zwei verschiedene d⁶-Metallionen zusammengehalten; dies ist das erste Beispiel eines „Gemischtmittel“-Tripeldecker-Sandwichkomplexes mit 30 Valenzelektronen^[7]. Betrachtet man (2) als Metallacarboran, so sind für die Bindungen in dem 7atomigen C₃B₂CoFe-Cluster 16 Gerüstelektronen [(2n+2)-Regel für *closo*-Verbindungen^[8]] erforderlich, die von C (3 \times 3), B (2 \times 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. 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.

[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dipl.-Chem. M. Bochmann
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg 1