

- [406] W. Grimme, L. Schumachers, R. Gleiter, K. Gubernator, *Angew. Chem.* 93 (1981) 98; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 113.
- [407] K. N. Houk, R. W. Strozier, C. Santiago, R. W. Gandour, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5183.
- [408] C. Santiago, K. N. Houk, G. J. DeCicco, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 692.
- [409] B. Kovač, M. Allan, E. Heilbronner, J. P. Maier, R. Gleiter, M. W. Haezel, P. M. Keehn, J. A. Reiss, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 19 (1980) 167.
- [410] L. A. Paquette, C. W. Doecke, G. Klein, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7599.
- [411] N. Bodor, J. J. Kaminski, S. D. Worley, R. J. Coltan, T. H. Lee, J. W. Rabalais, *J. Pharm. Sci.* 63 (1974) 1387.
- [412] E. Heilbronner, E. Honegger, N. Heß, H. D. Martin, B. Mayer, T. Urbanek, noch unveröffentlicht.
- [413] H. D. Martin, B. Mayer, A. Fava, noch unveröffentlicht.
- [414] D. Dougherty, R. L. Blankenspoor, S. P. McGlynn, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 16 (1979) 245.
- [415] M. F. Guimon, C. Guimon, F. Metras, G. Pfister-Guillouzo, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 146.
- [416] H. G. Guttenberg, H. J. Bestmann, F. L. Dickert, F. S. Joergensen, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 159.
- [417] H. D. Martin, B. Mayer, A. Ofring, noch unveröffentlicht.

ZUSCHRIFTEN

Autoren, die einen Beitrag in der Rubrik „Zuschriften“ veröffentlichen wollen, werden gebeten, sich bei der Abfassung ihres Manuskriptes an die Richtlinien zu halten, die am Anfang eines jeden Heftes nach dem Inhaltsverzeichnis wiedergegeben sind.

Gleichgewichte bei der Bildung von A_4B_3 -Molekülen**

Von Roger Blachnik* und Ulrike Wickel

Moleküle des Formeltyps A_4B_3 (Fig. 1) mit den Zusammensetzungen $P_xAs_{4-x}S_3$ und $P_4S_xSe_{3-x}$ ($x = 1, 2, 3$ bzw. 1, 2) wurden bisher nur in Mischkristallen nachgewiesen^[5,6], die sich aus Schmelzen mit den reinen Komponenten bilden.

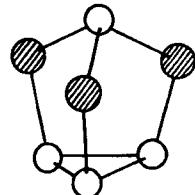


Fig. 1. Struktur der Moleküle des A_4B_3 -Typs. ○ = P, As; ⊖ = S, Se.

Eine Isolierung gelang uns nun durch HPLC-Trennung an einer RP-18-Säule (Lösungsmittel CS_2 , Elutionsmittel Methanol-Wasser). Ähnlich hatten Steudel et al.^[7] schon $S_{8-x}Se_x$ -Gemische durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie getrennt. Die Konzentrationen der einzelnen Spezies in den Mischungen konnten vorher nur näherungsweise aus Massenspektren ermittelt werden. Unter der Annahme, daß sich die Extinktionskoeffizienten der Moleküle in den Reihen $P_xAs_{4-x}S_3$ und $P_4S_xSe_{3-x}$ linear mit x ändern, berechneten wir aus den Daten der HPLC-Messungen die in Fig. 2 dargestellten Konzentrationskurven.

[*] Prof. Dr. R. Blachnik, U. Wickel
Anorganische Chemie, Fachbereich 8 der Universität –
Gesamthochschule
Postfach 101240, D-5900 Siegen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

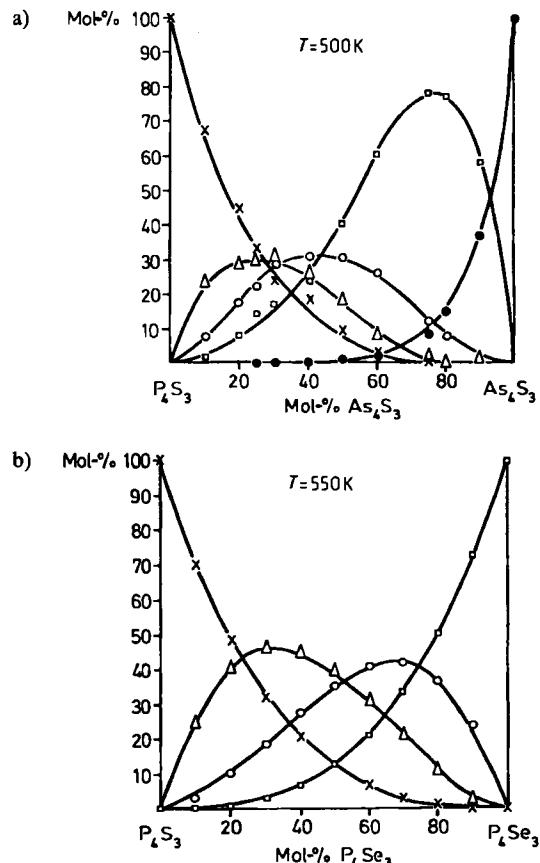
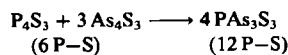


Fig. 2. a) Konzentrationsverläufe im System P_4S_3/As_4S_3 für P_4S_3 (x), P_3As_3 (Δ), $P_2As_2S_3$ (○), PAs_3S_3 (□), As_4S_3 (●). b) Konzentrationsverläufe im System P_4S_3/P_4Se_3 für P_4S_3 (x), P_4S_2Se (Δ), P_4SSe_2 (○), P_4Se_3 (□).

Die Ergebnisse verdeutlichen den Einfluß der Bindungsenergien auf die Bildung der verschiedenen Spezies. Im System P_4S_3/P_4Se_3 wird die Zahl der Phosphor-Chalkogen-Bindungen durch die entstandenen „gemischten“ Moleküle nicht verändert; die Reaktion ist also Entropie-kontrolliert, und daher ist die Verteilung der Produkte statistisch und temperaturunabhängig. Die Bindungsenergie einer PS-Bindung ist höher als die einer AsS-Bindung; für die Reaktion



resultiert daher ein beträchtlicher Energiegewinn. In Mischungen von P_4S_3 mit As_4S_3 entsteht deshalb bevorzugt

das Molekül PAs_3S_7 mit einem apicalen Phosphoratom (vgl. Fig. 1). Die Konzentration dieser Spezies nimmt mit steigender Temperatur ab.

Über die Trennung der Molekulgemische lassen sich neue Moleküle des Typs A_4B_3 rein erhalten. Alle diese Verbindungen bilden bei höheren Temperaturen plastische Phasen. Neben der präparativen Möglichkeit, Derivate dieser Moleküle herzustellen, eröffnet sich jetzt auch ein Weg, die Umwandlung in die plastische Phase in Abhängigkeit von der Molekülstruktur zu untersuchen. Die A_4B_3 -Systeme sind aber auch ein Beispiel dafür, wie die Bildung der gleichen Molekülstruktur entweder durch die Entropie oder durch die Enthalpie gesteuert werden kann.

Eingegangen am 4. Oktober 1982,
in veränderter Fassung am 4. Februar 1983 [Z 167]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 405–410

- [5] R. Blachnik, A. Hoppe, U. Rabe, U. Wickel, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1493.
[6] R. Blachnik, U. Wickel, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1507.
[7] R. Steudel, R. Laitinen, *Top. Curr. Chem.* 102 (1982) 177.

$[\text{Co}_3(\mu_3-\text{S})|\sigma-(\text{SCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4|_3]^{2-}$: Der erste dreikernige Cobalt-Cluster mit tetraedrischer CoS_4 -Koordination**

Von *Gerald Henkel*, Wolfgang Tremel und Bernt Krebs*

Das Interesse an Verbindungen des Cobalts mit Schwefel und schwefelhaltigen Liganden nimmt in jüngster Zeit zu, insbesondere sind vom Vergleich isostruktureller mehrkerniger Co-S- und Fe-S-Komplexe wichtige Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse zu erwarten.

Der einzige bekannte Co-Komplex mit tetraedrischer S-Koordination, bei dem kurze Metall-Metall-Abstände gefunden wurden, ist $[\text{Co}_8\text{S}_6(\text{SC}_6\text{H}_5)_8]^{4-}$ ^[7]. Der analoge Eisenkomplex $[\text{Fe}_8\text{S}_6(\text{SC}_6\text{H}_5)_8]^{4-}$, der als Stammverbindung eines als Nitrogenasemodell postulierten Clusters $[(\text{RS})_n\text{MoFe}_7\text{S}_6(\text{SR})]^{n-}$ (mit $n=1, 2$ oder 3)^[7, 8] diskutiert wird, konnte jedoch bisher nicht nachgewiesen werden.

Bei Untersuchungen des Systems $\text{FeCl}_2/\text{X}/\text{Y}$ ($\text{X}=\text{RS}^-$, S^{2-} , 1,1-Dithiolat; $\text{Y}=1,4$ -Dithiolat), die unter anderem zu einer direkten Synthese des Fe^{II} -Clusters $[\text{Fe}_3\text{S}(\text{SRS})_3]^{2-}$ [$\text{SRS}=o$ -Xylol- α, α' -dithiolat (S_2 - o -xyl)] (1) oder Durol- α, α' -dithiolat (S_2 -dur) (2)^[11] führten, haben wir auch die Titelverbindung $[\text{Co}_3\text{S}(\text{S}_2\text{-}o\text{-xyl})_3]^{2-}$ 3 hergestellt. 1 oder 2 kommen als Modellverbindungen für die [3Fe]-Zentren einiger Ferredoxine in Frage^[14]. Analog zu 1 oder 2 wird 3 durch Behandeln des Primärniederschlags bei der Reaktion von $\text{CoCl}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{-}o\text{-xyl}$ mit S^{2-} in Methanol erhalten und lässt sich nach Fällung mit $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ als $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Co}_3\text{S}(\text{S}_2\text{-}o\text{-xyl})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 4 isolieren. Das Salz 4 kristallisiert monoklin ($\text{P}2_1/c$), $a=1341.6(4)$, $b=1956.9(6)$, $c=1629.8(4)$ pm, $\beta=90.60(2)^\circ$, $Z=4$ bei $T=140$ K. Die Struktur wurde aus Einkristall-Diffraktometerdaten bestimmt ($R_1=0.031$, $R_2=0.034$). In Fig. 1 ist das Co_3S_7 -Gerüst des Anions 3 durch Schwingungsellipsoide hervorgehoben.

Im Vergleich zu 2 mit C_{3v} -Symmetrie des Metall-Schwefel-Gerüstes enthält 3 nur noch eine Spiegelebene; neben zwei etwas längeren Metall-Metall-Abständen findet man einen kurzen Abstand [$\text{Co}(1)-\text{Co}(2) 271.5(1)$ pm]^[15]. Diese Verzerrungen sind offensichtlich elektronisch bedingt, die

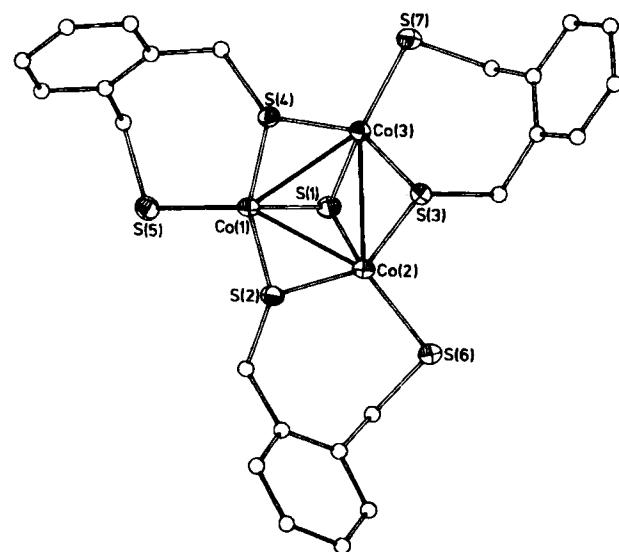


Fig. 1. Struktur des anionischen Clusters 3 mit Schwingungsellipsoiden der Co- und S-Atome (140 K, 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [pm]: $\text{Co}(1)-\text{Co}(2) 271.5$, $\text{Co}(1)-\text{Co}(3) 282.5$, $\text{Co}(2)-\text{Co}(3) 280.0$, $\text{Co}(1)-\text{S}(1) 226.4$, $\text{Co}(2)-\text{S}(1) 226.6$, $\text{Co}(3)-\text{S}(1) 229.5$, $\text{Co}(1)-\text{S}(2) 228.1$, $\text{Co}(2)-\text{S}(2) 229.7$, $\text{Co}(1)-\text{S}(4) 232.7$, $\text{Co}(2)-\text{S}(3) 231.6$, $\text{Co}(3)-\text{S}(4) 231.5$, $\text{Co}(3)-\text{S}(3) 231.0$, $\text{Co}(1)-\text{S}(5) 223.8$, $\text{Co}(2)-\text{S}(6) 222.6$, $\text{Co}(3)-\text{S}(7) 224.6$; S-Co-S-Winkelbereiche [°] ($\sigma: 0.03^\circ$): $\text{Co}(1) 102.38$ bis 119.19 , $\text{Co}(2) 103.56$ bis 117.46 , $\text{Co}(3) 99.90$ bis 119.78 . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50378, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Co_3S_7 -Einheit in 3 enthält drei Valenzelektronen mehr als die isostrukturelle Fe_3S_7 -Einheit in 2. Die CoS-Bindungen der $(\mu_3-\text{S})\text{Co}_3$ -Pyramide sind unterschiedlich lang. Auch die Abstände in der Brücke $\text{Co}(1)-\text{S}(2)-\text{Co}(2)$ sind im Mittel ca. 3 pm kürzer als die anderen $(\mu_2-\text{S})\text{Co}$ -Bindungen. Da der mittlere CoS-Abstand in 3 für $\text{Co}(1)$ bzw. $\text{Co}(2)$ mit 227.8 und 227.6 pm signifikant kürzer ist als für $\text{Co}(3)$ mit 229.2 pm, sollten $\text{Co}(1)$ und $\text{Co}(2)$ auch wegen des kurzen Metall-Metall-Abstandes elektronisch äquivalent, jedoch von $\text{Co}(3)$ verschieden sein.

Das UV/VIS-Spektrum einer Lösung von 3 in CH_3CN zeigt eine breite Bande (Schwerpunkt ca. 1480 nm) mit Schultern bei 1520 und 1415 nm [${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ (F) (ν_2)] sowie die breite Flanke einer ab 800 nm steil aufsteigenden LMCT-Bande ($\lambda_{\text{max}}=406$ nm), welche die d-d-Bande im VIS-Bereich [${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ (P) (ν_3)] des tetraedrisch S-koordinierten Cobalts überlagert. Die in drei Komponenten aufgespaltene ν_3 -Bande deutet sich noch durch Schultern bei 761, 692 und 570 nm an. Spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß 3 unempfindlicher gegen Oxidation ist als die analogen Eisenverbindungen 1 und 2. Setzt man 3 mit Thiophenolat in großem Überschuß um, wird der Cluster abgebaut.

Eingegangen am 25. Oktober,
in veränderter Fassung am 25. November 1982 [Z 188]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 307–322

- [*] Dr. G. Henkel, W. Tremel, Prof. Dr. B. Krebs
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 36, D-4400 Münster
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
- [7] G. Christou, K. S. Hagen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1744.
[8] G. Henkel, H. Straskeit, B. Krebs, *Angew. Chem.* 94 (1982) 204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 201; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 489.
[11] G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *Angew. Chem.* 95 (1983) und *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983), im Druck.
[14] G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1072; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1033.
[15] Die Metall-Metall-Abstände in dreikernigen Co-Komplexen, die neben verbrückenden S-Atomen noch Carbonyl- oder Cyclopentadienyl-Liganden enthalten, sind z. T. wesentlich kürzer als in 3; vgl. dazu A. B. Rives, Y. Xiao-Zeng, R. F. Fenske, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2286.