Das Trimetaseleoarsenit-Anion $\text{As}_3\text{Se}_6^{3-}$ Darstellung und Struktur von $[\text{Sr}(\text{en})_4]_2(\text{As}_3\text{Se}_6)\text{Cl}$

The Trimetaseleoarsenit Anion $\text{As}_3\text{Se}_6^{3-}$
Preparation and Structure of $[\text{Sr}(\text{en})_4]_2(\text{As}_3\text{Se}_6)\text{Cl}$

W. S. Sheldrick* und J. Kaub

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Z. Naturforsch. **40b**, 1020–1022 (1985); eingegangen am 24. April 1985

Trimetaseleoarsenit Anion, X-Ray

$[\text{Sr}(\text{en})_4]_2(\text{As}_3\text{Se}_6)\text{Cl}$ **1** has been prepared by the reaction of SrCl_2 with As_2Se_3 in ethylenediamine solution under reflux and its structure established by X-ray structural analysis. **1** contains discrete cyclic $\text{As}_3\text{Se}_6^{3-}$ anions with a six-membered As_3Se_3 -ring in the chair conformation. A bridging ethylenediamine molecule leads to the formation of $[\text{Sr}(\text{en})_4]_n$ chains for the first of the Sr cations. In contrast, discrete $\text{Sr}(\text{en})_4$ units are observed for the second cation.

Einleitung

Nur wenige Strukturbestimmungen an Selenoarsenaten(III) liegen vor. Im Metaseleoarsenit NaAsSe_2 [1] werden unendliche $(\text{AsSe}_2)_n$ -Ketten beobachtet, in denen die Grundlelemente ψ - AsSe_3 -Tetraeder sind. Über gemeinsame Ecken werden diese Pyramiden zu Zweiereinfachketten verknüpft. Das Metaseleoantimonat NaSbSe_2 [1] kristallisiert dagegen in der NaCl-Struktur, die auch für die ternären Selenide AgAsSe_2 und AgSbSe_2 gefunden wird [2]. Bisher ist nur ein diskretes Selenoarsenat-Polyanion strukturell charakterisiert worden, nämlich $\text{As}_2\text{Se}_6^{2-}$, das als 222-Crypt-Natriumsalz durch Auflösen einer Legierung der Zusammensetzung NaAs_2Se_3 isoliert wurde [3]. Das Anion besteht aus zwei ψ - AsSe_3 -Tetraedern, die über zwei Se–Se-Bindungen miteinander verknüpft sind, so daß ein isolierter As_2Se_4 -Sechsring in Sesselkonformation entsteht. Vor kurzem haben wir erstmals Salze des Trimetathioarsenit-Anions $\text{As}_3\text{S}_6^{3-}$ röntgenstrukturanalytisch untersucht, nämlich $(\text{enH}_2)_3(\text{As}_3\text{S}_6)_2 \cdot 6\text{en}$ [4] sowie $[\text{Ba}(\text{en})_4]_3(\text{As}_3\text{S}_6)_2$ [5]. Uns erschien es jetzt sinnvoll, zu untersuchen, ob auch diskrete oligomere Metaseleoarsenit-Anionen $[\text{AsSe}_2]_n^{n-}$ mit ähnlichen größeren, nicht polarisierenden Kationen stabilisiert werden können. Wir berichten hier über die Charakterisierung des cyclischen Trimetaseleoarsenit-Anions $\text{As}_3\text{Se}_6^{3-}$ in der Verbindung $[\text{Sr}(\text{en})_4]_2(\text{As}_3\text{Se}_6)\text{Cl}$ (**1**), die durch die Reaktion von SrCl_2 mit As_2Se_3 in Ethylendiamin (en) dargestellt wird.

Experimenteller Teil

Darstellung von $[\text{Sr}(\text{en})_4]_2(\text{As}_3\text{Se}_6)\text{Cl}$ (**1**)

1,59 g (10 mmol) SrCl_2 und 3,87 g (10 mmol) As_2Se_3 werden in 40 ml über CaH_2 getrocknetem Ethylendiamin 60 h am Rückfluß erhitzt und die Mischung dann innerhalb von 5 h auf R.T. abgekühlt. Nach dem Abtrennen des entstandenen luftempfindlichen, orangefarbenen Niederschlags von **1** konnten einige für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre in Glaskapillaren abgeschmolzen werden.

Röntgenstrukturanalyse von **1**

1 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pbcm mit den Gitterkonstanten $a = 14,907(3)$, $b = 19,572(3)$, $c = 16,177(1)$ Å, $Z = 4$, $M = 1390,0$, $D_{\text{ber}} = 1,96 \cdot \text{g cm}^{-3}$. Röntgenintensitäten wurden für einen Kristall mit den Dimensionen $0,24 \times 0,36 \times 0,28$ mm auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer im ω -Betrieb ($2\theta \leq 45^\circ$) unter Verwendung von monochromatischer MoK_α -Strahlung gesammelt. Nach der Datenreduktion resultierten 1718 unabhängige Reflexe mit $F_o^2 \geq 2,0\sigma(F_o^2)$. Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur ($\mu(\text{MoK}_\alpha) = 89,5 \text{ cm}^{-1}$) angebracht. Die Struktur wurde durch direkte Methoden (MULTAN) gelöst und zu $R = 0,065$, $R_w = 0,058$ verfeinert. Hierbei waren die Gewichte durch die Gleichung $w = k(\sigma^2(F_o) + 0,0002 F_o^2)^{-1}$ gegeben. Das Chlorid-Anion ist im Kristallgitter über zwei Positionen mit Besetzungsfaktoren von 0,8 bzw. 0,2 fehlgeordnet. Beide Positionen liegen in einer kristallographischen Spiegelebene. Das erste Kation Sr1 liegt an einer C_2 -Achse, das zweite Kation Sr2 in einer Spiegelebene. Beide Kationen werden von 8 Stickstoffatomen koordiniert. Bei Sr2 sind diese N-Atome jeweils über

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. S. Sheldrick.

zwei Positionen (z. B. N211 bzw. 212) mit Besetzungsfaktoren von 0,5 fehlgeordnet. Bei der Verfeinerung (SHELX) wurden die C–N-Abstände zu den fehlgeordneten N-Atomen (N211–N242) an einen gemeinsamen Parameter ($\pm 0,01$ Å) gekoppelt. Mit Ausnahme der N- und C-Atome wurden die Atome anisotrop verfeinert. Ihre Lageparameter sind Tab. I zu entnehmen. Tab. II gibt die Bindungsabstände und -winkel im Trimetaselenoarsenit-Anion wieder. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Ener-

gie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51390, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Diskussion

Die Struktur des diskreten cyclischen Anions $\text{As}_3\text{Se}_6^{3-}$ wird in Abb. 1 perspektivisch dargestellt. Grundbausteine des in der Sessel-Konformation vorliegenden As_3Se_3 -Sechsrings sind drei ψ - AsSe_3 -Tetraeder. Das Anion, das eine ungefähre C_{3v} -Symmetrie aufweist, ist um eine kristallographische Spiegelebene angeordnet, die die Atome Se1, Se4 und As2 enthält. Für die endocyclischen As–Se-Bindungen befinden sich die Abstände (Tab. II) im Bereich von 2,398–2,424 Å. Ähnliche Abstände wurden für As_4Se_4 (Mittelwert = 2,39 Å) [6] sowie für die endocyclischen As–Se-Bindungen im Anion $\text{As}_2\text{Se}_6^{2-}$ (Mittelwert = 2,414 Å) [3] beobachtet. Die Summe der kovalenten Radien von As und Se beträgt 2,38 Å. In den Zweiereinfachketten von NaAsSe_2 sind die As–Se-Bindungen zu den verbrückenden Se-Atomen dagegen wesentlich länger [1]. Hier liegen die Bindungslängen im Bereich zwischen 2,454 und 2,478 Å.

Die terminalen Se-Atome Se3 und Se4 befinden sich in der günstigeren äquatorialen Position in bezug auf den Sechsring. Relativ kurze Abstände von 2,288(3) bzw. 2,296(4) Å werden für die exocyclischen As–Se-Bindungen gefunden, was auf einen signifikanten Mehrfachbindungscharakter hindeutet. Bei den Anionen $\text{As}_2\text{Se}_6^{2-}$ (2,276(2) Å) sowie $(\text{As}_2\text{Se}_4^{2-})_n$ im NaAsSe_2 (Mittelwert = 2,304 Å) werden analoge exocyclische Bindungslängen beobachtet. Intermolekulare Kontakte zwischen den einzelnen Anionen im Kristallgitter von **1** ($\text{As}_3\text{Se}_6^{3-}$ oder Cl^-), die kürzer als die Summe der entsprechenden van der Waals-Radien sind, liegen nicht vor.

Abb. 1. ORTEP-Zeichnung (Schwingungsellipsoide mit einer 50-proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit) des Anions $\text{As}_3\text{Se}_6^{3-}$.

Tab. I. Lageparameter der Atome mit isotropen Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq}</i>
Sr(1)	0,5806(2)	0,2500	0,5000	36(2)
Sr(2)	1,1021(2)	0,4445(1)	0,7500	39(2)
Se(1)	0,1796(2)	−0,0369(2)	0,7500	52(2)
Se(2)	0,2276(2)	0,1263(1)	0,6355(2)	57(2)
Se(3)	0,1970(2)	−0,0338(1)	0,5259(1)	62(2)
Se(4)	0,3220(2)	0,2702(2)	0,7500	69(3)
As(1)	0,2716(2)	0,0077(1)	0,6389(2)	49(1)
As(2)	0,3235(2)	0,1529(2)	0,7500	47(2)
Cl(11)	0,7079(6)	0,3293(4)	0,2500	30(5)
Cl(12)	0,8737(30)	0,2821(20)	0,7500	68(32)
N(11)	0,6068(1)	0,3754(1)	0,4350(1)	71(6)
N(12)	0,4279(1)	0,3309(1)	0,5035(1)	79(6)
N(13)	0,5459(1)	0,2766(1)	0,6615(1)	96(8)
N(14)	0,7373(1)	0,2789(1)	0,5839(1)	86(7)
N(211)	1,2550(2)	0,4329(1)	0,6608(2)	45(9)
N(212)	1,2513(2)	0,5118(1)	0,6817(2)	39(9)
N(221)	1,0240(2)	0,4260(1)	0,5994(2)	68(12)
N(222)	0,9792(2)	0,3744(2)	0,6373(2)	48(10)
N(231)	1,0863(2)	0,3096(1)	0,6898(2)	55(11)
N(232)	1,1802(2)	0,3691(1)	0,6145(2)	47(10)
N(241)	1,1017(2)	0,5675(2)	0,6788(3)	108(16)
N(242)	1,0274(2)	0,5514(1)	0,6501(2)	41(9)
C(11)	0,5113(2)	0,4113(1)	0,4200(2)	86(9)
C(12)	0,4573(2)	0,4026(1)	0,4948(2)	81(8)
C(13)	0,5714(1)	0,3456(1)	0,7013(1)	76(8)
C(14)	0,8131(1)	0,2392(1)	0,5431(1)	70(7)
C(21)	1,3344(1)	0,4705(1)	0,7032(1)	79(8)
C(22)	1,0305(2)	0,3550(1)	0,5592(1)	93(9)
C(23)	1,1050(2)	0,3172(1)	0,5960(2)	128(12)
C(24)	1,0274(2)	0,6172(1)	0,7040(1)	104(10)

Tab. II. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) im Trimetaselenoarsenit-Anion.

As1–Se1	2,424(3)	As1–Se3	2,288(3)
As1–Se2	2,413(3)	As2–Se4	2,296(4)
As2–Se2	2,398(3)		
As1–Se1–As1	95,7(2)	Se1–As1–Se3	100,9(1)
As1–Se2–As2	91,7(1)	Se2–As1–Se3	101,0(1)
Se1–As1–Se2	102,1(1)	Se2–As2–Se4	102,2(1)
Se2–As2–Se2	102,2(1)

Abb. 2. Koordination des Kations Sr1.

Beide Sr-Kationen werden achtfach von N-Atomen koordiniert. Das Kation Sr1 liegt an einer kristallographischen C_2 -Achse, die durch

die C–C-Bindungen der Ethylendiaminmoleküle N11–C11–C11'–N11' und N14–C14–C14'–N14' läuft. Während drei der koordinierenden Ethylendiaminmoleküle Chelatringe bilden, verbindet das Molekül N13–C13–C13'–N13' zwei durch eine kristallographische Spiegelebene symmetrieverwandte Sr1-Kationen. Auf diese Weise wird eine unendliche Kette entlang der *c*-Achse gebildet (Abb. 2). Die Koordinationssphäre von Sr1 ist als verzerrt quadratisch-antiprismatisch zu betrachten; die Sr–N-Abstände liegen im Bereich von 2,70–2,77 Å. Beim Kation Sr2 gibt es dagegen isolierte Sr(en)_4 -Einheiten, die eine C_3 -Symmetrie aufweisen, wobei zwei der fehlgeordneten Ethylendiaminmoleküle (mit N211/N212 bzw. N241/N242) die kristallographische Spiegelebene enthalten. Die Sr–N-Abstände befinden sich im Bereich von 2,67–2,93 Å.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung, Herrn M. Hermesdorf für die experimentelle Mithilfe.

- [1] B. Eisenmann und H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. **456**, 87 (1979).
- [2] J. H. Wernik, S. Geller und K. E. Benson, J. Phys. Chem. Solids **4**, 154 (1958).
- [3] C. H. E. Belin und M. M. Charbonnel, Inorg. Chem. **21**, 2504 (1982).

- [4] W. S. Sheldrick und J. Kaub, Z. Naturforsch. **40b**, 19 (1985).
- [5] W. S. Sheldrick und J. Kaub, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] T. J. Bastow und H. J. Whitfield, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1973**, 1739.