Über Verbindungen subvalenter Hauptgruppenmetallkationen mit Dithiolaten, 4. Mitteilung [1]

Die Kristallstrukturen der Verbindungen $\text{Pb}[\text{S}(\text{CN})\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{S}]$ und $(\text{AsPh}_4)_2\{\text{Pb}[\text{S}(\text{CN})\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{S}]_2\}$

Compounds of Subvalent Main Group Metal Cations with Dithiolates, Part 4 [1]
Crystal Structures of $\text{Pb}[\text{S}(\text{CN})\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{S}]$ and $(\text{AsPh}_4)_2\{\text{Pb}[\text{S}(\text{CN})\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{S}]_2\}$

Hans-Ulrich Hummel* und Hermann Meske

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

Z. Naturforsch. **44b**, 1531–1537 (1989); eingegangen am 27. Juli 1989

Lead-dithiolates, 1,2-Dicyanoethylene-1,2-dithiolate, Crystal Structure

The crystal structures of $\text{Pb}[\text{S}(\text{CN})\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{S}]$ and $(\text{AsPh}_4)_2\{\text{Pb}[\text{S}(\text{CN})\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{S}]_2\}$ have been determined by X-ray diffraction. $\text{PbS}_2\text{C}_4\text{N}_2$ crystallizes in the non-centrosymmetric space group $\text{P}2_1$ with $a = 7.292(3)$, $b = 7.420(3)$, $c = 5.789(2)$ Å, $\beta = 95.47(5)^\circ$ and $Z = 2$. The lead atom is coordinated by three S atoms of dithioligands. The coordination sphere around Pb includes a stereochemically active lone-pair and is described as a distorted tetrahedron. $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Pb}(\text{S}_2\text{C}_4\text{N}_2)_2]$ crystallizes in the triclinic space group $\text{P}1$ with $a = 17.205(3)$, $b = 13.342(3)$, $c = 12.059(2)$ Å, $\alpha = 106.15(7)$, $\beta = 102.92(6)$, $\gamma = 79.50(3)^\circ$ and $Z = 2$. In the complex anion $\{\text{Pb}[\text{S}(\text{CN})\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{S}]_2\}^{2-}$ the Pb-atom is located at a centre of a distorted trigonal bipyramid with a stereochemically active lone-pair in an equatorial position.

Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Strukturchemie von Dithiolatverbindungen von Blei(II) haben wir bislang über binäre und ternäre Verbindungen des 1,1-Dicyanoethylen-2,2-dithiolats (abgek.: dedt) berichtet [1–3]. Dabei steht die Fragestellung im Mittelpunkt, inwieweit durch Liganden mit σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften eine Direktionalität des „freien“ Elektronenpaares am Blei beeinflussbar ist [4, 5].

Da wir besonders an einer „molekularen Delokalisierung“ des $6s^2$ -Elektronenpaares interessiert sind, haben wir unsere Untersuchungen auf das System $\text{Pb}^{2+} - [\text{S}(\text{CN})\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{S}]^{2-}$ – ausgedehnt. Zahlreiche Übergangsmetallkomplexe mit dem 1,2-Dicyanoethylen-1,2-dithiolat sind durch eine Reihe reversibler Elektronentransferreaktionen ausgezeichnet, die partiell hohe Oxidationsstufen des Zentralmetalles involvieren. Daher erschien die Verwendung dieses Liganden erfolgversprechend [6, 7]. Die Darstellung einer Verbindung $(\text{Bu}^n_4\text{N})_2\text{Pb}(\text{mnt})_2^*$ wurde bereits von Bretschneider *et al.* beschrieben [8]. Diese Autoren weisen auch auf die Möglichkeit

einer planaren Koordination von Pb durch vier Schwefelatome hin.

Strukturbeschreibungen

Pb(mnt)

Tab. I enthält die Koordinaten der Atome, in Abb. 1 ist die Elementarzelle der Verbindung $\text{Pb}(\text{mnt})$, in Abb. 2 die nähere Umgebung von Pb

Tab. I. Orts- und Temperaturparameter U_{eq} der Atome in $\text{Pb}(\text{mnt})$ mit Standardabweichungen in Klammern. $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} \cdot a_i^* \cdot a_j^* \cdot a_i \cdot a_j$ (Å²).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pb	0,0363(1)	0,25	0,1458(1)	0,0260(4)
S1	0,7502(14)	0,5019(13)	0,0944(16)	0,0392(25)
S2	0,8889(9)	0,2969(10)	0,6838(11)	0,0289(22)
C1	0,6072(22)	0,4021(25)	0,8684(27)	0,0250(30)
C2	0,6711(21)	0,2897(23)	0,6998(24)	0,0229(30)
C3	0,4238(27)	0,4598(26)	0,8525(28)	0,0344(31)
C4	0,5293(23)	0,2414(27)	0,5192(25)	0,0295(30)
N1	0,2590(19)	0,5013(23)	0,8879(26)	0,0466(30)
N2	0,4114(28)	0,2048(27)	0,3494(28)	0,0508(30)

* Sonderdruckanforderungen an Dr. H.-U. Hummel.

* Speziell in der angelsächsischen Literatur wird die Abkürzung mnt verwendet (maleonitrile-dithiolate).

Abb. 1. Die Elementarzelle des Pb(mnt).

dargestellt. Blei wird von den S-Atomen eines mnt-Liganden nahezu symmetrisch chelatisiert. Durch Bindung an ein weiteres Schwefelatom eines benachbarten Liganden resultiert, unter Einbeziehung des freien Elektronenpaares E, eine verzerrt tetraedrische Koordination für Pb (PbS_3E).

Abb. 2. Die Bleiumgebung in der Struktur des Pb(mnt).

Neben den drei kovalenten Bindungen zu Schwefel hat Pb weitere Kontakte zu drei benachbarten Stickstoffatomen sowie zu zwei Schwefelatomen von mnt (siehe Tab. II). Diese Wechselwirkungen können aufgrund von Abstandskriterien jedoch nur von ionischer Natur sein [9, 10]. Um den Beitrag der ionisch gebundenen Atome zur Pb-Koordinations-sphäre entsprechend zu wichten, wurde eine effektive Koordinationszahl ECoN nach Hoppe und Fink berechnet [11]. Wie man aus Tab. III erkennt, leisten die Atome S1, S2 und S1' den „Hauptbeitrag“ zur Pb-Umgebung.

Tab. II. Bindungslängen und -winkel in Pb(mnt) in Å und Grad mit Standardabweichungen in Klammern.

Pb–S1	2,797(9)	S1–Pb–S2	66,5(2)
Pb–S2	2,807(6)	S1–Pb–N1	82,2(4)
Pb–N1	2,82(2)	S1–Pb–S1'	144,6(3)
Pb–S1'	2,853(9)	S1–Pb–N2	142,1(3)
Pb–N2	2,89(2)		
Pb–N1	3,00(2)		
Pb–S2'	3,408(6)		
Pb–S2''	3,531(6)		
Pb...Pb	4,089(1)		
S1–C1	1,75(2)	Pb–S1–C1	100,5(7)
S2–C2	1,60(2)	Pb–S2–C2	103,5(6)
C1–C2	1,41(2)	C2–C1–C3	121(1)
C1–C3	1,41(2)	C2–C1–S1	124(1)
C2–C4	1,44(2)	C3–C1–S1	115(1)
C3–N1	1,26(2)	C1–C2–C4	113(1)
C4–N2	1,28(2)	C1–C2–S2	114(1)
		C4–C2–S2	128(1)
		C1–C3–N1	169(2)
		C2–C4–N2	175(2)

$$\Delta_{\text{max}} \quad 1,63 \text{ (N2)}$$

$$\text{Ebene} \quad 0,575x + 0,815y + 0,072z = 0$$

Tab. III. Werte für die Berechnung der effektiven Koordinationszahl von Pb; als Ausgangswerte wurden verwendet $r(\text{Pb}^{2+}) = 1,20 \text{ Å}$, $r(\text{S}) = 1,75 \text{ Å}$, $r(\text{N}) = 1,20 \text{ Å}$, $f(\text{S}) = 0,407$, $f(\text{N}) = 0,5$ [10, 12].

X	Pb–X (Å)	Beitrag zur ECoN
S1	2,797	1,166
S2	2,807	1,145
N1	2,815	0,130
S1'	2,853	1,046
N2	2,891	0,077
N1	2,999	0,032
S2'	3,408	0,169
S2''	3,531	0,088

$$\text{MEIR} = 1,17$$

$$\text{ECoN} = 3,85$$

Abb. 3. Die Elementarzelle des $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Pb}(\text{mnt})_2]$. Von den Phenylringen sind nur die Schwerpunkte dargestellt.

Im Kristallverband entsteht durch Wechselwirkungen zwischen Pb und entfernten S2-Atomen (Abstände: 3,4 und 3,5 Å) eine dreidimensionale Verknüpfung. (In Abb. 1 ist eine Ionenbindung $\text{Pb} \cdots \text{S}2''$ gestrichelt angedeutet, der zweite Kontakt besteht zum translatorisch äquivalenten S2-Atom des chelatisierenden Dithiolens.)

Charakteristische Bindungslängen und -winkel für das 1,2-Dicyanoethylen-1,2-dithiolat sind in Tab. II zusammengefaßt. In den Strukturen, die Komplexanionen $\{\text{M}[\text{S}(\text{CN})\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{S}]_2\}^{2-}$ mit $\text{M} = \text{V}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ etc. enthalten, schwanken die C–S-Bindungslängen zwischen 1,752 und 1,702 Å, die zentralen C–C-Abstände variieren zwischen 1,320 und 1,390 Å [6, 13]. Dabei scheint zwischen den C–S- und den C–C-Bindungslängen ein reziproker Zusammenhang zu bestehen, denn die längeren C–S-Bindungen korrespondieren mit den kürzeren C–C-Abständen der zentralen Doppelbindung und umgekehrt [13].

In der vorliegenden Verbindung fallen besonders die deutlich unterschiedlichen C–S-Bindungslängen von 1,60 bzw. 1,75 Å auf. Dieser Unterschied dürfte darauf zurückzuführen sein, daß S1 mit zwei Bleiatomen assoziiert ist, wogegen S2 nur an ein Pb gebunden ist. Die geringfügig vergrößerten CN-Abstände sind durch die koordinative Beteiligung der Cyano-stickstoffatome bedingt (vgl. Tab. III).

$(\text{AsPh}_4)_2[\text{Pb}(\text{mnt})_2]$

Abb. 3 zeigt die Elementarzelle der Verbindung $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Pb}(\text{mnt})_2]$, in Abb. 4 ist ein komplexes Anion $[\text{Pb}(\text{mnt})_2]^{2-}$ dargestellt.

Die beiden kristallographisch unabhängigen Liganden (Tab. IV) sind über Schwefel an Blei koordiniert, wobei jeweils eine kürzere und eine längere Pb–S-Bindung ausgebildet wird.

Die Umgebung des Bleis in der vorliegenden Verbindung kann am besten durch eine verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden, in der eine

Abb. 4. Das Komplexanion $[\text{Pb}(\text{mnt})_2]^{2-}$.

Tab. IV. Orts- und Temperaturparameter U_{eq} für die Atome des Komplexanions $[Pb(mnt)_2]^{2-}$ sowie Orts- und Temperaturfaktoren U_{iso} für die As- und C-Atome der Tetraphenylarsonium-Kationen.

Atom	x	y	z	U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{\AA}^2$)
Pb	0,5669(1)	0,1147(1)	0,0531(1)	0,0560(8)
S11	0,6137(4)	0,2755(5)	0,9742(5)	0,0626(30)
S12	0,6904(4)	0,1862(5)	0,2229(5)	0,0539(30)
S21	0,6593(4)	0,9552(5)	0,9323(5)	0,0710(33)
S22	0,4009(4)	0,0449(5)	0,8151(6)	0,0689(32)
C11	0,6937(12)	0,3150(15)	0,0774(17)	0,0433(41)
C12	0,7230(12)	0,2813(15)	0,1764(18)	0,0446(41)
C13	0,7332(14)	0,3955(19)	0,0619(19)	0,0676(42)
C14	0,7860(14)	0,3325(17)	0,2614(19)	0,0630(42)
N11	0,7596(12)	0,4600(16)	0,0432(17)	0,0921(42)
N12	0,8358(12)	0,3738(15)	0,3302(18)	0,0914(42)
C21	0,7137(13)	0,8971(15)	0,0425(18)	0,0551(42)
C22	0,6881(13)	0,8930(16)	0,1423(19)	0,0642(42)
C23	0,7886(15)	0,8450(16)	0,0220(18)	0,0625(42)
C24	0,2599(14)	0,1648(17)	0,7833(20)	0,0719(42)
N21	0,8534(13)	0,8074(15)	0,0054(16)	0,0849(42)
N22	0,2204(12)	0,2148(15)	0,7229(17)	0,0897(42)
As1	0,6792(1)	0,7572(2)	0,5640(2)	0,0445(16)
C111	0,8869(5)	0,1519(8)	0,5693(9)	0,0431(36)
C112	0,8814(5)	0,0472(8)	0,5622(9)	0,0481(36)
C113	0,8901(5)	0,9703(8)	0,4588(9)	0,0626(37)
C114	0,9044(5)	0,9981(8)	0,3625(9)	0,0701(38)
C115	0,9099(5)	0,1028(8)	0,3696(9)	0,0695(38)
C116	0,9012(5)	0,1797(8)	0,4730(9)	0,0647(37)
C121	0,9288(7)	0,3639(9)	0,7472(9)	0,0467(36)
C122	0,8987(7)	0,4650(9)	0,8039(9)	0,0803(38)
C123	0,9493(7)	0,5432(9)	0,8493(9)	0,1034(40)
C124	1,0300(7)	0,5204(9)	0,8380(9)	0,0847(39)
C125	1,0601(7)	0,4193(9)	0,7813(9)	0,0798(38)
C126	1,0095(7)	0,3411(9)	0,7359(9)	0,0685(38)
C131	0,7534(6)	0,3153(7)	0,6618(10)	0,0430(36)
C132	0,7068(6)	0,3577(7)	0,7490(10)	0,0585(37)
C133	0,6264(6)	0,3980(7)	0,7191(10)	0,0739(38)
C134	0,5925(6)	0,3957(7)	0,6021(10)	0,0509(36)
C135	0,6391(6)	0,3533(7)	0,5150(10)	0,0483(36)
C136	0,7195(6)	0,3130(7)	0,5448(10)	0,0520(36)
C141	0,8726(8)	0,1933(8)	0,8263(10)	0,0518(36)
C142	0,8101(8)	0,1472(8)	0,8402(10)	0,0685(38)
C143	0,8209(8)	0,0980(8)	0,9316(10)	0,0912(39)
C144	0,8944(8)	0,0949(8)	1,0091(10)	0,1023(40)
C145	0,9569(8)	0,1411(8)	0,9952(10)	0,1020(39)
C146	0,9461(8)	0,1903(8)	0,9038(10)	0,0841(39)
As2	0,8609(1)	0,2574(2)	0,7005(2)	0,0455(16)
C211	0,3528(7)	0,2896(7)	0,3202(9)	0,0437(36)
C212	0,4346(7)	0,2870(7)	0,3228(9)	0,0499(36)
C213	0,4596(7)	0,3160(7)	0,2351(9)	0,0617(37)
C214	0,4029(7)	0,3477(7)	0,1449(9)	0,0757(38)
C215	0,3211(7)	0,3503(7)	0,1424(9)	0,0703(38)
C216	0,2960(7)	0,3213(7)	0,2300(9)	0,0584(37)
C221	0,3651(5)	0,3206(8)	0,5848(9)	0,0398(35)
C222	0,3946(5)	0,2712(8)	0,6764(9)	0,0508(36)
C223	0,4237(5)	0,3300(8)	0,7886(9)	0,0618(37)
C224	0,4233(5)	0,4383(8)	0,8091(9)	0,0591(37)
C225	0,3939(5)	0,4877(8)	0,7174(9)	0,0642(37)
C226	0,3647(5)	0,4289(8)	0,6053(9)	0,0476(36)

Atom	x	y	z	U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{\AA}^2$)
C231	0,3547(6)	0,0988(8)	0,4221(9)	0,0464(36)
C232	0,4105(6)	0,0438(8)	0,3515(9)	0,0551(37)
C233	0,4348(6)	0,9367(8)	0,3429(9)	0,0616(37)
C234	0,4032(6)	0,8846(8)	0,4050(9)	0,0738(38)
C235	0,3474(6)	0,9396(8)	0,4756(9)	0,0709(38)
C236	0,3232(6)	0,0467(8)	0,4841(9)	0,0508(36)
C241	0,2094(7)	0,2655(10)	0,4168(11)	0,0599(37)
C242	0,1702(7)	0,3546(10)	0,4842(11)	0,0786(38)
C243	0,0865(7)	0,3740(10)	0,4626(11)	0,0980(39)
C244	0,0419(7)	0,3041(10)	0,3735(11)	0,0894(39)
C245	0,0810(7)	0,2150(10)	0,3061(11)	0,1072(40)
C246	0,1648(7)	0,1956(10)	0,3277(11)	0,0855(39)

Tab. V. Bindungslängen und -winkel im Komplexanion $[Pb(mnt)_2]^{2-}$ in $\text{\AA}$ bzw. Grad mit Standardabweichungen in Klammern.

Pb–S21	2,694(6)	S21–Pb–S12	94,9(2)
Pb–S12	2,706(6)	S21–Pb–S11	95,1(2)
Pb–S11	2,875(6)	S21–Pb–S22	75,5(2)
Pb–S22	2,903(6)	S11–Pb–S12	79,3(2)
Pb...Pb	3,921(2)	S11–Pb–S22	152,6(2)
	mnt-1-	mnt-2-	
S1–C1	1,69(2)	1,73(2)	
S2–C2	1,74(2)	1,72(2)	
C1–C2	1,35(3)	1,39(3)	
C1–C3	1,44(2)	1,39(3)	
C2–C4	1,44(3)	1,41(3)	
C3–N1	1,14(3)	1,17(3)	
C4–N2	1,15(3)	1,15(3)	
S1–C1–C2	126(1)	127(2)	
S1–C1–C3	118(1)	114(2)	
C2–C1–C3	116(2)	119(2)	
S2–C2–C1	128(2)	126(2)	
S2–C2–C4	113(1)	117(2)	
C1–C2–C4	119(2)	118(2)	
C1–C3–N1	175(2)	176(2)	
C2–C4–N2	180(4)	177(2)	
Δ_{max}	0,264	0,166	
Ebene	0,405x+0,904y+ 0,137z = 0	0,639x–0,6943y– 0,3312z = 0	

äquatoriale Position von einem stereochemisch aktiven Elektronenpaar eingenommen wird.

Eine vergleichbare Bleikoordination wird in der isostrukturellen Verbindung $(AsPh_4)_2[Pb(dedt)_2]$ mit dem zum mnt isomeren 1,1-Dicyanoethylen-2,2-dithiolat gefunden [1]. Allerdings ist die Abwinkelung der axialen Schwefelatome mit $143,8^\circ$ deutlich größer, was durch die sterischen Anforderungen der 1,1-Dithioliganden erklärbar ist.

Die Bindungslängen und -winkel in den Dithiolatliganden zeigen keinerlei Besonderheiten [6]. Im Gegensatz zum oben beschriebenen Pb(mnt) sind die C–S-Abstände im Rahmen der Fehlergrenze vergleichbar. Außerdem liegen in $[\text{Pb}(\text{mnt})_2]^{2-}$ verkürzte zentrale C–C- und C–N-Abstände vor, was mit einer Verringerung der Resonanz innerhalb der Liganden und einem erhöhten Ladungstransfer zum Blei in Einklang steht [2].

Die Bleikoordination in Verbindung mit dedt und mnt

Für Baugruppen AX_4E (E: freies Elektronenpaar) kommen im wesentlichen die tetragonale Pyramide und die trigonale Bipyramide als Polyeder in Betracht, wobei die trigonale Bipyramide meist bevorzugt wird [18]. Die idealen Winkel für axiale und äquatoriale Anordnungen X–A–X betragen 180°

bzw. 120° , Abweichungen von der idealen Geometrie werden durch die Raumerfüllung des freien Elektronenpaares E in der Äquatorebene bedingt [18–20].

In den von uns untersuchten Dithiolatverbindungen des Bleis [1–3] treten Baugruppen PbS_4E auf, die einen großen Verzerrungsbereich der trigonalen Bipyramide abdecken und so auch die Extremformen – die tetragonale Pyramide und das verzerrte Tetraeder – beinhalten. In Tab. VI sind die unterschiedlichen Polyeder zusammengestellt. Der Vergleich zeigt, daß bei Verbindungen des 1,1-Dithiolats dedt die Abweichungen von der idealen trigonalen Bipyramide ausgeprägter sind und, in Abhängigkeit vom Gegenion, auch ein Übergang zur tetragonalen Pyramide möglich ist. Dagegen bedingt die größere Flexibilität des 1,2-Dithiolats mnt eine nur gering verzerrte trigonal-bipyramidale Anordnung PbS_4E

Motiv	Verbindung	α	β	$d_{\text{ax}1}$	$d_{\text{ax}2}$	$d_{\text{eq}1}$	$d_{\text{eq}2}$
$\text{K}_2\text{Pb}(\text{dedt})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	113,3	113,3	2,88	2,88	2,88	2,88
$\beta\text{-Pb}(\text{dedt})$	156,9	64,2	2,99	2,99	2,82	2,82
	$(\text{AsPh}_4)_2\text{Pb}(\text{dedt})_2$	143,8	90,9	2,85	2,98	2,69	2,74
	$(\text{AsPh}_4)_2\text{Pb}(\text{mnt})_2$	152,6	94,9	2,88	2,90	2,69	2,71
$\text{Pb}(\text{mnt})$		144,6	2,78		2,85	2,81

Tab. VI. Unterschiedliche Baugruppen PbS_4E in Bleidithiolaten mit charakteristischen Winkeln ($^\circ$) und Abständen (Å).

im Komplexanion $[\text{Pb}(\text{mnt})_2]^{2-}$. Hervorzuheben ist auch, daß die axialen Bindungen $\text{Pb}-\text{S}_{\text{ax}}$, verglichen mit den äquatorialen, stets signifikant verlängert sind.

Durch weitere „Elongation“ einer Bindung $\text{Pb}-\text{S}_{\text{ax}}$ resultiert ein Motiv PbS_3E , das als verzerrtes Tetraeder gedeutet werden kann.

Experimentelles

Darstellung von $\text{Pb}(\text{mnt})$

Zu einer Lösung von 2,7 g (13 mmol) $\text{Na}_2(\text{mnt}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 50 ml DMSO gibt man unter Rühren bei R.T. 4,9 g (13 mmol) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Nach ca. 1 h werden zur Lösung langsam 150 ml H_2O zugetropft. Dabei fällt $\text{Pb}(\text{mnt})$ als dunkelbrauner Niederschlag aus. Dieser wird nach Filtration mehrfach mit H_2O gewaschen und im Ölpumpen-

vakuum getrocknet. Nach Umkristallisieren aus Acetonitril werden rotbraune, nadelförmige Kristalle erhalten.

$\text{C}_4\text{N}_2\text{S}_2\text{Pb}$ ($M_r = 347,4$)

Ber. C 13,83 N 8,06 S 18,46,

Gef. C 13,92 N 8,13 S 18,55.

Darstellung von $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Pb}(\text{mnt})_2]$

Zu einer Lösung von 1,21 g (5,92 mmol) $\text{Na}_2\text{mnt} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 50 ml DMSO werden unter Rühren bei R.T. 1,12 g (2,96 mmol) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ gegeben. Nach 30 min versetzt man mit einer wäßrigen Lösung von Tetraphenylarsoniumchlorid (2,58 g = 5,92 mmol in 10 ml H_2O). Zur dunkelbraunen Lösung werden anschließend ca. 200 ml H_2O zuge tropft, wobei $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Pb}(\text{mnt})_2]$ ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit H_2O gewaschen. Aus Aceton/ H_2O (9:1) wird umkristalli-

	$\text{Pb}(\text{mnt})$	$(\text{AsPh}_4)_2[\text{Pb}(\text{mnt})_2]$
a [Å]	7,292(3)	17,205(3)
b [Å]	7,420(3)	13,342(3)
c [Å]	5,789(2)	12,059(2)
α [°]	90,00	106,15(7)
β [°]	95,47(5)	102,92(6)
γ [°]	90,00	79,50(3)
V [Å ³]	311,8	2570,3
Z	2	2
Raumgruppe [15]	$P2_1$	$P\bar{1}$
M_r	347,3	1254,3
D_x [g cm ⁻³]	3,70	1,62
Strahlung [Å]	$\text{AgK}_\alpha \lambda = 0,5594$	$\text{AgK}_\alpha \lambda = 0,5594$
Meßtemperatur [°C]	22	22
Scanmodus	ω	ω
Scanweite [°]	$1,00+0,2 \cdot \tan \theta$	$1,00+0,2 \cdot \tan \theta$
Scangeschwindigkeit [° sec ⁻¹]	0,3	0,15
Gemessene Reflexe	9757	12239
Meßbereich [°]	$2 \leq \theta \leq 20$	$2 \leq \theta \leq 18$
hkl -Bereich	$\pm 12, \pm 13, \pm 10$	$\pm 18, \pm 14, \pm 13$
Gemittelte Reflexe	1688	5117
Beobachtete Reflexe	1047 $F_o > 6\sigma(F)$	2193 $F_o > 6\sigma(F)$
Linearer Absorptionskoeffizient [cm ⁻¹]	152,6	25,5
Parameter	81	270
Wichtung**	$k = 0,6845$ $g = 10^{-2}$	$k = 2,1065$ $g = 5 \cdot 10^{-4}$
Verfeinerung	anisotrop	Phenylringe als starre Gruppen, Wasserstoffatome geometrisch, C: isotrop mit individ. U_{iso} , H: isotrop mit $U_{\text{iso}} = 0,1167 \text{ Å}^2$
Strukturlösung	SHELX-76 [16] SHELXS-86 [17] Patterson	SHELX-76 [16] SHELXS-86 [17] Patterson
R^{**}	0,077	0,056
R_w^{**}	0,081	0,058

Tab. VII. Kristalldaten und Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{Pb}(\text{mnt})$ und $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Pb}(\text{mnt})_2]^*$.

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54008, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

** $w = k(\sigma^2(F) + g \cdot F^2)^{-1}$
 $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$
 $R_w = \sum w^{1/2} |F_o| - |F_c| / \sum w^{1/2} |F_o|$

siert, wobei klare dunkelbraune Prismen gebildet werden.

$C_{56}H_{40}N_4S_4As_2Pb$ ($M_r = 1254,3$)

Ber. C 53,68 H 3,22 N 4,47 S 10,24,

Gef. C 54,56 H 3,08 N 4,23 S 10,02.

Kristallstrukturbestimmungen

Einkristalle beider Verbindungen wurden zunächst durch Präzessionsaufnahmen charakterisiert und anschließend auf einem Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100 vermessen. Für Pb(mnt) wurde die

monokline Kristallklasse $2/m$ mit der seriellen Auslöschung $[0k0]$ mit $k = 2n+1$ festgestellt. Aufgrund der Zahl der Formeleinheiten und entsprechenden Testverfahren [14] wurde die azentrische Raumgruppe $P2_1$ [15] verwendet. Zur Festlegung des Ursprungs wurde die Koordinate $y(Pb)$ fixiert. Weitere Einzelheiten zu den Messungen und Strukturlösungen sind in Tab. VII zusammengefaßt.

Die Autoren sind Herrn Prof. Dr. K. Brodersen für seine Unterstützung zu Dank verpflichtet.

-
- [1] 3. Mitteilung: H.-U. Hummel und H. Meske, Z. Naturforsch. **44b**, 293 (1989).
[2] H.-U. Hummel und H. Meske, Z. Naturforsch. **43b**, 389 (1988).
[3] H.-U. Hummel und H. Meske, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1989**, 627.
[4] R. J. Gillespie, Can. J. Chem. **38**, 818 (1960).
[5] K. J. Wynne, J. Chem. Educ. **50**, 328 (1973).
[6] J. A. McCleverty, Prog. Inorg. Chem. **10**, 49 (1968).
[7] D. Coucouvanis, Prog. Inorg. Chem. **26**, 301 (1979).
[8] E. S. Bretschneider, C. W. Allen und J. H. Waters, J. Chem. Soc. (A) **1971**, 500.
[9] T. Ito, Acta Crystallogr. **B28**, 1034 (1972).
[10] L. Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim (1964).
[11] D. Fink und R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **422**, 1 (1976).
[12] C. Wolf, Dissertation, Erlangen (1986).
[13] M. R. Churchill und J. Cooke, J. Chem. Soc. (A) **1970**, 2051.
[14] W. C. Hamilton, Acta Crystallogr. **B18**, 502 (1965).
[15] International Tables for Crystallography, Vol. A, D. Reidel, Dordrecht (1989).
[16] G. M. Sheldrick, SHELX-76. Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge (1976).
[17] G. M. Sheldrick, SHELX-86, University of Göttingen (1986).
[18] R. J. Gillespie, J. Chem. Soc. **1963**, 4679.
[19] R. J. Gillespie und R. S. Nyholm, Quart. Rev. Chem. Soc. **11**, 339 (1957).
[20] S. Andersson, A. Åström, J. Galy und G. Meunier, J. Sol. State Chem. **6**, 187 (1973).