

des *P*-Methyl-Signals stimmen mit den Werten überein, wie sie bei Ylid-Komplexen beobachtet wurden^[5]. Das ^1H - ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein scharfes Singulett bei $\delta = 41.3$ ppm.

Die aus den spektroskopischen Daten für (2) abgeleitete Konstitution wurde durch die Röntgen-Strukturanalyse^[6] bestätigt (Abb. 1).

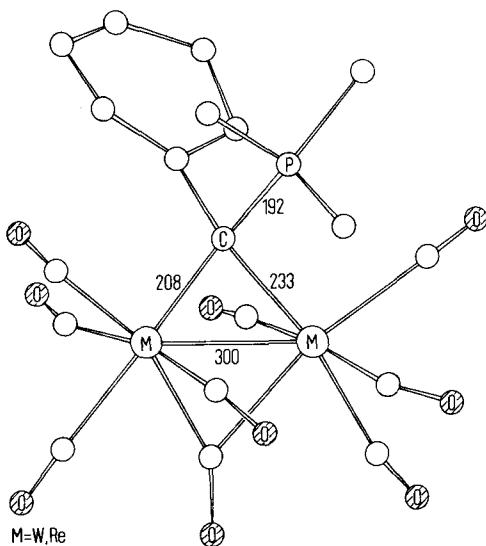


Abb. 1. Struktur des Ylid-Brückenkomplexes (2) (Abstände in pm).

Nach der „Edelgasregel“ sollte der Komplex (2) eine Metall-Metall-Bindung besitzen; der W—Re-Abstand von 300 pm entspricht dieser Erwartung. Wegen ihrer geringen Streustärke differenz können die beiden Metallatome W und Re röntgenographisch nicht unterschieden werden. Die Struktur zeigt jedoch keine Pseudosymmetrie^[7].

Die Abstände des Brückenkohlenstoffatoms des Methanidyl-Liganden von beiden Metallzentren sind mit 208 und 233 pm deutlich verschieden. Es liegt nahe, den kürzeren Abstand der Wolfram-Kohlenstoff-Bindung der Carbinkomplex-Komponente zuzuordnen und die fehlende Symmetrie der Brücke auf die Tendenz zum Ladungsausgleich zwischen den Metallen zurückzuführen^[8].

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter Stickstoff in getrockneten (Na, P_4O_{10}) und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen. – Bei -60°C gibt man zu 0.71 g (1.0 mmol) (1) in 50 ml Diethylether 0.10 g (1.32 mmol) Trimethylphosphoran, röhrt noch 5 h, dekantiert und wäscht den Rückstand 5 mal mit 10 ml Pentan. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei -30°C erhält man (2) analysenrein als gelbe Kristalle; Ausbeute 85 %.

Eingegangen am 15. Februar 1977 [Z 673]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 62126-55-0 / (2): 62126-54-9 / $\text{P}(\text{CH}_3)_3$: 594-09-2 / ^{13}C : 14762-74-4.

- [1] F. R. Kreißl, J. Organomet. Chem. 99, 305 (1975); F. R. Kreißl, W. Uedelhoven, A. Ruhs, ibid. 113, C 55 (1976); E. O. Fischer, A. Ruhs, F. R. Kreißl, Chem. Ber. 110, 805 (1977).
- [2] a) F. R. Kreißl, A. Frank, U. Schubert, T. L. Lindner, G. Huttner, Angew. Chem. 88, 649 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 632 (1976); b) F. R. Kreißl, P. Friedrich, G. Huttner, ibid. 89, 110 (1977) bzw. 16, 102 (1977); c) F. R. Kreißl, K. Eberl, W. Uedelhoven, Chem. Ber., im Druck.
- [3] E. O. Fischer, T. L. Lindner, F. R. Kreißl, P. Braunstein, Chem. Ber., im Druck.
- [4] H. Dreeskamp, H. Elser, C. Schumann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 751 (1966).
- [5] F. R. Kreißl, W. Held, Chem. Ber. 110, 799 (1977).

[6] $a = 1487(2)$, $b = 1712(2)$, $c = 1809(3)$ pm, Raumgruppe Aba 2, $Z = 8$, 856 unabhängige Beugungsdaten ($I \geq 3\sigma$); $R_1 = 0.074$. Messung: Syntex-P2₁, Lösung: Syntax-XTL.

[7] H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 106, 2570 (1973).

[8] Zum Ladungsausgleich durch Brückenliganden siehe: F. A. Cotton, Prog. Inorg. Chem. 21, 1 (1976).

Kristallstruktur von As_2O_5

Von Martin Jansen^[*]

Obwohl As_2O_5 zu den am längsten bekannten Oxiden gehört^[1], ist seine Kristallstruktur immer noch unbekannt. Die Züchtung von für eine Röntgen-Strukturanalyse geeigneten Einkristallen scheiterte bisher an der geringen thermischen Stabilität (Sauerstoffabspaltung und Sublimation von As_4O_6 oberhalb 300°C) sowie der Hydrolyseempfindlichkeit von As_2O_5 .

Durch Temperi von amorphem As_2O_5 unter Sauerstoffüberdruck und unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit wurden nun erstmals Einkristalle dieses Arsenoxids erhalten. Raumgruppe: $\text{P}2_12_12_1$ mit $a = 8.64_6$, $b = 8.45_0$, $c = 4.62_6$ Å; $Z = 4$ ^[2]. Zur Strukturbestimmung wurden 1085 symmetrieeinabhängige Reflexe vermessen (automatisches Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100, Mo-K α , Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -Scan). Die Aufklärung der Struktur gelang mit Patterson- und Fourier-Synthesen^[3]; die Verfeinerung der Orts- und anisotropen Temperaturparameter konvergierte bei $R = 0.053$. Ortsparameter und die Abstände As—O sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. Ortsparameter von As_2O_5 und As—O-Abstände.

	x	y	z
As(1)	0.1515	0.4025	0.1284
As(2)	0.5336	0.7826	0.1340
O(1)	0.2903	0.4334	0.8451
O(2)	0.4953	0.1439	0.6171
O(3)	0.5824	0.2655	0.0817
O(4)	0.4990	0.4757	0.4612
O(5)	0.2757	0.2561	0.3000
As(1)–[O(1), O(1), O(2), O(3), O(4), O(5)] =			
	(1.78, 1.80, 1.83, 1.82, 1.83, 1.82 Å)		
As(2)–[O(2), O(3), O(4), O(5)] =			
	(1.67, 1.66, 1.71, 1.69 Å)		

Die Struktur von As_2O_5 ähnelt insofern derjenigen von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ^[4], als in beiden Oxiden die Kationen nebeneinander tetraedrische und oktaedrische Sauerstoffumgebungen (Verhältnis 1:1) aufweisen. Die Zusammensetzung M_2O_5 , die bei ausschließlich oktaedrischer Koordination nur unter Einbeziehung von Kantenverknüpfung der Oktaeder realisiert werden könnte, wird bei As_2O_5 dadurch erreicht, daß je zur Hälfte das Koordinations- und Verknüpfungsprinzip von ReO_3 und der unter Normaldruck stabilen SiO_2 -Modifikationen Verwendung findet, wie es die Formulierung $(\text{AsO}_{6/2})(\text{AsO}_{4/2})$ verdeutlicht.

Alle Polyeder sind also über Ecken verknüpft: längs [001] liegen Stränge von Oktaedern vor, die durch Tetraeder so verbrückt werden, daß nach [001] ausgerichtete röhrenförmige Hohlräume entstehen.

Die stark vernetzte Kristallstruktur macht die Kristallform verständlich und ist in Einklang mit den Befunden von Thilo und Winkler, daß bei der Mischkristallbildung von As_2O_5 mit P_2O_5 bzw. Sb_2O_5 As höchstens zur Hälfte von P bzw.

[*] Dr. M. Jansen
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen

Sb ersetzt werden kann^[5]; darüber hinaus könnte sie die geringe Neigung zur Kristallisation erklären.

Experimentelles:

H_3AsO_4 , aus sublimiertem As_4O_6 hergestellt^[6], wurde zunächst im Exsiccator, dann im Hochvakuum vollständig entwässert. Das feinpulverige As_2O_5 wurde unter Schutzgas in einen Stahlautoklaven gebracht (Korundfingertiegel, lose mit einem Korundstopfen verschlossen). Der Autoklav (Volumen: 14 ml, Probenvolumen einschließlich Korundiegel: 5 ml) wurde mit 5 ml flüssigem Sauerstoff beschickt und 4 Wochen auf 600°C erhitzt. Nach langsamem Abkühlen (50°C/h) wurde die Probe wiederum unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß isoliert. As_2O_5 ist so homogen in Form glasklarer, größtenteils verwachsener, nadeliger Kristalle erhältlich; maximale Abmessungen: $0.2 \times 0.05 \times 0.03 \text{ mm}^3$.

Eingegangen am 16. Februar 1977 [Z 674]

CAS-Registry-Nummern:

As_2O_5 : 1303-28-2.

- [1] T. Bergman: *De Arsenico. Altenburg 1777* (nach Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nr. 17. Verlag Chemie, Weinheim 1952).
- [2] Vgl. J. W. Visser, J. Appl. Crystallogr. 2, 89 (1969): Aus Pulverdaten wurde mit der Indizierungsmethode nach Ito-de Wolff $a = 8.645$, $b = 8.454$, $c = 4.629 \text{ \AA}$ bestimmt.
- [3] Programmsystem SHEL-X (G. Sheldrick, unveröffentlicht), modifiziert für CDC 3300 von A. Hohenester und M. Jansen.
- [4] S. Geller, J. Chem. Phys. 33, 676 (1960).
- [5] A. Winkler, E. Thilo, Z. Anorg. Allg. Chem. 339, 71 (1965); A. Winkler, ibid. 350, 320 (1967).
- [6] G. Brauer: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. I. F. Enke Verlag, Stuttgart 1975.

Kristallstruktur von B_2S_3 :

B_2S_2 -Vierringe neben B_3S_3 -Sechsringen^[**]

Von Harald Diercks und Bernt Krebs^[*]

Die Charakterisierung der Chalkogenide des Bors stößt auf das Hindernis, daß kristalline Phasen nur schwierig darzustellen sind. Kristallines B_2S_3 ist seit 1962 auf mehreren präparativen Wegen zugänglich geworden^[1]; in keinem Fall reichte aber die Qualität des Kristallmaterials für die Aufklärung des strukturellen Aufbaus aus. Ähnliches gilt für alle anderen binären Borchalkogenide.

Nach ersten Befunden von Chen, Conard und Gilles^[2] soll B_2S_3 monoklin ($\text{C}2$, Cm oder $\text{C}2/\text{m}$) mit $a = 4.048$, $b = 37.09$, $c = 10.73 \text{ \AA}$, $\beta = 90.0^\circ$, $Z = 14.1$ kristallisieren; eine vollständige Strukturanalyse blieb erfolglos.

Wir erhielten bei Untersuchungen zur Synthese von Schwermetallthioboraten durch thermische Zersetzung der ternären Phasen (vgl. auch^[1b]) B_2S_3 -Einkristalle, die sich für eine Röntgen-Strukturanalyse eignen. Wird z.B. bei der Darstellung von $\text{Ag}_3\text{B}_5\text{S}_9$ ^[3] das stöchiometrische Reaktionsgemisch (verschlossener Graphittiegel in einem evakuierten, abgeschmolzenen Quarzglasrohr) ca. 10 d einem Temperaturgefälle von 800 nach 600°C ausgesetzt, so bildet sich neben rotem Silberthioborat extrem feuchtigkeitsempfindliches, farbloses B_2S_3 als säulenförmige, bis zu 0.3 mm große, mikroverzwilligte Einkristalle [Chemische Analyse $\text{B}:\text{S} = 1:1.49(2)$; monoklin ($\text{P}2_1/\text{c}$) mit $a = 4.039(1)$, $b = 10.722(2)$, $c = 18.620(4) \text{ \AA}$, $\beta = 96.23(3)^\circ$, $Z = 8$, $V = 801.6 \text{ \AA}^3$, $d_{\text{ber}} = 1.952$, $d_{\text{exp}} = 1.93(3) \text{ g/cm}^3$]. Die Kri-

[*] Prof. Dr. B. Krebs, Dr. H. Diercks
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

stallstruktur wurde an einem Zwilling nach (201) aus Vierkreis-Diffraktometerdaten ermittelt^[4] und bis zu $R = 5.7\%$ verfeinert.

Die Struktur besteht aus planaren B_3S_3 -Sechsringen und B_2S_2 -Vierringen, die über S-Brücken zu nahezu ebenen, zweidimensional-unendlichen hochpolymeren Schichten verknüpft sind. Die Projektion zweier Elementarzellen senkrecht zur Schichtebene ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Innerhalb der Schichten verlaufen parallel zu b Zickzack-Ketten von Sechsringen; jeder Sechsring ist über einen (auf einem Inversionszentrum liegenden) Vierring mit einem Sechsring einer benachbarten Kette verbunden. Alle Boratome sind trigonal-planar koordiniert. Während der B_3S_3 -Ring in Struktur und Bindung denen der trimeren Metathioborsäure (BSSH)₃ und ihrer Alkalimetallsalze^[3, 5] entspricht, ist der 1,3,2,4-Dithiadi-boretanring von besonderem Interesse, denn die viergliedrigen Ringgerüste in $[\text{BSN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ ^[6] sowie (BSSH)₂ und (BSSC_2H_5)₂^[7] konnten bisher strukturell und spektroskopisch nicht charakterisiert werden. Bemerkenswert sind die sehr kurzen transannularen $\text{B} \dots \text{B}$ (2.237 \AA) und $\text{S} \dots \text{S}$ -Abstände (2.878 \AA) im gespannten Vierring; seine mittlere $\text{B} \dots \text{S}$ -Bindungslänge (1.823 \AA) unterscheidet sich nur wenig vom Mittelwert über alle $\text{B} \dots \text{S}$ -Bindungen der Struktur (1.808 \AA).

Die (B_2S_3)_n-Schichten haben untereinander nur van-der-Waals-Kontakte ($\text{S} \dots \text{S}$ -Abstände $\geq 3.814(2) \text{ \AA}$); der senkrechte Schichtabstand beträgt 3.55 \AA . Insgesamt kann die Packung

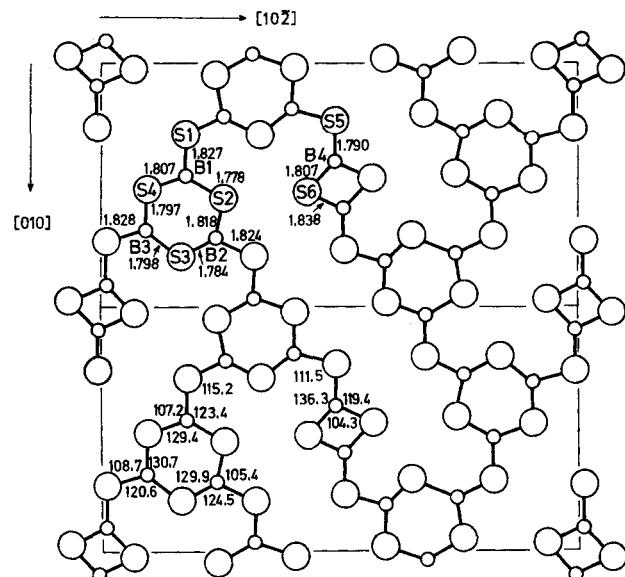


Abb. 1. Schichtstruktur von B_2S_3 mit Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkeln [$^\circ$].

der S-Atome formal als verzerrte ..ABAB..-Dichtestpackung beschrieben werden. Die starken Winkelverzerrungen in den trigonal-planaren BS_3 -Gruppen (Abb. 1) sind im wesentlichen auf den Einfluß von $\text{S} \dots \text{S}$ -Abstoßungskräften innerhalb der Schichten zurückzuführen (kürzeste $\text{S} \dots \text{S}$ -Abstände innerhalb der BS_3 -Gruppen: $\text{S}1 \dots \text{S}2 = 2.898$, $\text{S}1 \dots \text{S}4 = 2.926$, $\text{S}4 \dots \text{S}5 = 2.945(2) \text{ \AA}$; zwischen S-Atomen innerhalb der Schicht, die nicht dem gleichen BS_3 -Polyeder angehören: $\text{S}2 \dots \text{S}3 = 3.194$, $\text{S}3 \dots \text{S}6 = 3.256(2) \text{ \AA}$).

Die B_2S_3 -Struktur hat keine Gemeinsamkeiten mit der dreidimensional verknüpften B_2O_3 -Kristallstruktur^[8].

Eingegangen am 9. Februar 1977 [Z 672]

CAS-Registry-Nummern:
 B_2S_3 : 12007-33-9.

[1] a) P. Hagenmüller, F. Chopin, C. R. Acad. Sci. 255, 2259 (1962); b) P. Hagenmüller, F. Chopin, R. Castagna, ibid. C 262, 418 (1966); c) E.