

des P-Methyl-Signals stimmen mit den Werten überein, wie sie bei Ylid-Komplexen beobachtet wurden<sup>[5]</sup>. Das  $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -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<sup>[6]</sup> bestätigt (Abb. 1).

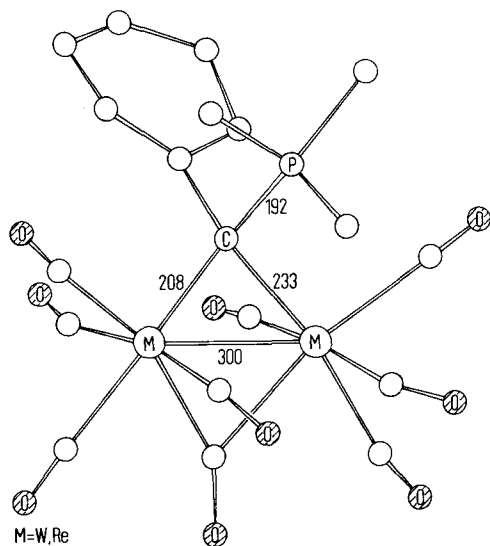


Abb. 1. Struktur des Ylid-Brückenkomplexes (2) (Abstände in pm).

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 Streutärkedifferenz können die beiden Metallatome W und Re röntgenographisch nicht unterschieden werden. Die Struktur zeigt jedoch keine Pseudosymmetrie<sup>[7]</sup>.

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<sup>[8]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter Stickstoff in getrockneten (Na,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) und  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen. – Bei  $-60^\circ\text{C}$  gibt man zu 0.71 g (1.0 mmol) (1) in 50 ml Diethylether 0.10 g (1.32 mmol) Trimethylphosphan, rührt noch 5 h, dekantiert und wäscht den Rückstand 5mal mit 10 ml Pentan. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei  $-30^\circ\text{C}$  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 /  $^{13}\text{C}$ : 14762-74-4.

- [1] F. R. Kreißl, J. Organomet. Chem. 99, 305 (1975); F. R. Kreißl, W. Uedelhoven, A. Ruhs, *ibid.* 113, C55 (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  $\text{Aba } 2$ ,  $Z=8$ , 856 unabhängige Beugungsdaten ( $I \geq 3\sigma$ );  $R_1=0.074$ . Messung: Syntex-P2<sub>1</sub>, Lösung: Syntex-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 $\text{As}_2\text{O}_5$

Von Martin Jansen<sup>[\*]</sup>

Obwohl  $\text{As}_2\text{O}_5$  zu den am längsten bekannten Oxiden gehört<sup>[1]</sup>, 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  $\text{As}_4\text{O}_6$  oberhalb  $300^\circ\text{C}$ ) sowie der Hydrolyseempfindlichkeit von  $\text{As}_2\text{O}_5$ .

Durch Tempern von amorphem  $\text{As}_2\text{O}_5$  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;  $Z=4$ <sup>[2]</sup>. Zur Strukturbestimmung wurden 1085 symmetrieunabhängige Reflexe vermessen (automatisches Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100, Mo-K $\alpha$ , Graphitmonochromator,  $\omega/2\theta$ -Scan). Die Aufklärung der Struktur gelang mit Patterson- und Fourier-Synthesen<sup>[3]</sup>; 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  $\text{As}_2\text{O}_5$  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(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  $\text{As}_2\text{O}_5$  ähnelt insofern derjenigen von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ <sup>[4]</sup>, als in beiden Oxiden die Kationen nebeneinander tetraedrische und oktaedrische Sauerstoffumgebungen (Verhältnis 1:1) aufweisen. Die Zusammensetzung  $\text{M}_2\text{O}_5$ , die bei ausschließlich oktaedrischer Koordination nur unter Einbeziehung von Kantenverknüpfung der Oktaeder realisiert werden könnte, wird bei  $\text{As}_2\text{O}_5$  dadurch erreicht, daß je zur Hälfte das Koordinations- und Verknüppungsprinzip von  $\text{ReO}_3$  und der unter Normaldruck stabilen  $\text{SiO}_2$ -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  $\text{As}_2\text{O}_5$  mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  bzw.  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  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<sup>[5]</sup>; darüber hinaus könnte sie die geringe Neigung zur Kristallisation erklären.

#### Experimentelles:

H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, aus sublimiertem As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> hergestellt<sup>[6]</sup>, wurde zunächst im Exsiccator, dann im Hochvakuum vollständig entwässert. Das feinpulverige As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurde unter Schutzgas in einen Stahlautoklaven gebracht (Korundfingertiegel, lose mit einem Korundstopfen verschlossen). Der Autoklav (Volumen: 14 ml, Probenvolumen einschließlich Korundtiegel: 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<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist so homogen in Form glasklarer, größtenteils verwachsener, nadeliger Kristalle erhältlich; maximale Abmessungen: 0,2 × 0,05 × 0,03 mm<sup>3</sup>.

Eingegangen am 16. Februar 1977 [Z 674]

CAS-Registry-Nummern:

As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 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 Å 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<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: B<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Vierringe neben B<sub>3</sub>S<sub>3</sub>-Sechsringen<sup>[\*\*]</sup>

Von Harald Diercks und Bernt Krebs<sup>[\*]</sup>

Die Charakterisierung der Chalkogenide des Bors stößt auf das Hindernis, daß kristalline Phasen nur schwierig darzustellen sind. Kristallines B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ist seit 1962 auf mehreren präparativen Wegen zugänglich geworden<sup>[1]</sup>; 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<sup>[2]</sup> soll B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> monoklin (C2, Cm oder C2/m) mit a = 4,048, b = 37,09, c = 10,73 Å, β = 90,0°, 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<sup>[1b]</sup>) B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Einkristalle, die sich für eine Röntgen-Strukturanalyse eignen. Wird z.B. bei der Darstellung von Ag<sub>3</sub>B<sub>5</sub>S<sub>9</sub><sup>[3]</sup> 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<sub>2</sub>S<sub>3</sub> als säulenförmige, bis zu 0,3 mm große, mikroverzwillingte Einkristalle [Chemische Analyse B:S = 1:1,49(2); monoklin (P2<sub>1</sub>/c) mit a = 4,039(1), b = 10,722(2), c = 18,620(4) Å, β = 96,23(3)°, Z = 8, V = 801,6 Å<sup>3</sup>; d<sub>ber</sub> = 1,952, d<sub>exp</sub> = 1,93(3) g/cm<sup>3</sup>]. Die Kri-

stallstruktur wurde an einem Zwilling nach (201) aus Vierkreis-Diffraktometerdaten ermittelt<sup>[4]</sup> und bis zu R = 5,7% verfeinert.

Die Struktur besteht aus planaren B<sub>3</sub>S<sub>3</sub>-Sechsringen und B<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-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<sub>3</sub>S<sub>3</sub>-Ring in Struktur und Bindung denen der trimeren Metathioborsäure (BSSH)<sub>3</sub> und ihrer Alkalimetallsalze<sup>[3,5]</sup> entspricht, ist der 1,3,2,4-Dithiadiboretanring von besonderem Interesse, denn die viergliedrigen Ringgerüste in [BSN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>[6]</sup> sowie (BSSH)<sub>2</sub> und (BSSC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>[7]</sup> konnten bisher strukturell und spektroskopisch nicht charakterisiert werden. Bemerkenswert sind die sehr kurzen transannularen B...B- (2,237 Å) und S...S-Abstände (2,878 Å) im gespannten Vierring; seine mittlere B—S-Bindungslänge (1,823 Å) unterscheidet sich nur wenig vom Mittelwert über alle B—S-Bindungen der Struktur (1,808 Å).

Die (B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-Schichten haben untereinander nur van-der-Waals-Kontakte (S...S-Abstände ≥ 3,814(2) Å); der senkrechte Schichtabstand beträgt 3,55 Å. Insgesamt kann die Packung

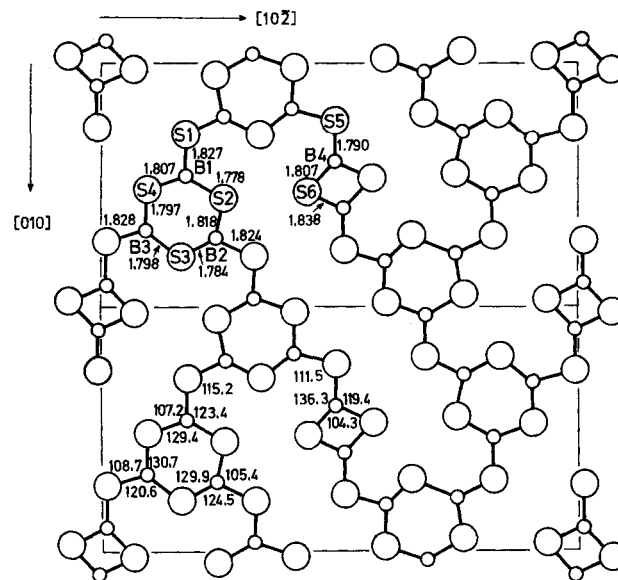


Abb. 1. Schichtstruktur von B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> mit Bindungslängen [Å] und Bindungswinkeln [°].

der S-Atome formal als verzerrte ..ABAB...Dichtestpackung beschrieben werden. Die starken Winkelverzerrungen in den trigonal-planaren BS<sub>3</sub>-Gruppen (Abb. 1) sind im wesentlichen auf den Einfluß von S...S-Abstoßungskräften innerhalb der Schichten zurückzuführen (kürzeste S...S-Abstände innerhalb der BS<sub>3</sub>-Gruppen: S1...S2 2,898, S1...S4 2,926, S4...S5 2,945(2) Å; zwischen S-Atomen innerhalb der Schicht, die nicht dem gleichen BS<sub>3</sub>-Polyeder angehören: S2...S3 3,194, S3...S6 3,256(2) Å).

Die B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Struktur hat keine Gemeinsamkeiten mit der dreidimensional verknüpften B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristallstruktur<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 9. Februar 1977 [Z 672]

CAS-Registry-Nummern:

B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: 12007-33-9.

[\*] 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.

[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.