

- [35] E. Inglesfield, *J. Phys. C* 4 (1971) 1603.  
 [36] W. Hume-Rothery, *J. Inst. Met.* 35 (1926) 309.  
 [37] J. Donohue: *The Structures of the Elements*, Wiley, New York 1974.  
 [38] L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1976; *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca NY 1960.  
 [39] R. Hoppe, *Angew. Chem.* 82 (1970) 7; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 25.  
 [40] I. D. Brown: *The Bond-Valence Method, Structure and Bonding in Crystals*, Vol. II, Academic Press, New York 1981, S. 1.  
 [41] F. L. Carter, *Acta Crystallogr. B* 34 (1978) 2962.  
 [42] A. L. Mackay, *Acta Crystallogr. A* 30 (1974) 440.  
 [43] M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. A* 35 (1979) 772.  
 [44] G. O. Brunner, *Acta Crystallogr. A* 33 (1977) 226.  
 [45] R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* 150 (1979) 23.  
 [46] R. Hoppe, G. Meyer, *Z. Metallkd.* 71 (1980) 347.  
 [47] H. G. von Schnering, Ergänzung zu [45].  
 [48] V. W. Goldschmidt, *Skr. Nor. Vidensk. Akad. Oslo* 2 (1926); 8 (1927).  
 [49] W. H. Zachariasen, *Z. Kristallogr.* 80 (1931) 137.  
 [50] D. H. Templeton, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 2097.  
 [51] G. Donnay, R. Allmann, *Acta Crystallogr. A* 28 (1972) 108.  
 [52] Yu. A. Pyatenko, *Kristallografiya* 17 (1972) 773.  
 [53] W. H. Baur, *Am. Mineral.* 57 (1972) 709.  
 [54] I. D. Brown, R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 29 (1973) 266.  
 [55] G. Donnay, J. D. H. Donnay, *Acta Crystallogr. B* 29 (1973) 1417.  
 [56] R. Allmann, *Monatsh. Chem.* 106 (1975) 779.  
 [57] I. D. Brown, Kang Kun Wu, *Acta Crystallogr. B* 32 (1976) 1957.  
 [58] W. H. Zachariasen, *J. Less-Common Met.* 62 (1978) 1.  
 [59] W. H. Zachariasen, R. A. Pennemann, *J. Less-Common Met.* 69 (1980) 369.  
 [60] W. H. Baur: *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. II, Academic Press, New York 1981, S. 31.  
 [61] R. D. Shannon in [60], S. 53.  
 [62] O. Slupecki, I. D. Brown, *Acta Crystallogr. B* 38 (1982) 1078.  
 [63] J. Donohue, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1238.  
 [64] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 4th Ed., Clarendon Press, Oxford 1975.  
 [65] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 51 (1929) 1010.  
 [66] W. B. Pearson, *Acta Crystallogr. B* 37 (1981) 1174.  
 [67] W. B. Pearson, *Acta Crystallogr. B* 37 (1981) 1183.  
 [68] W. B. Pearson, *J. Less-Common Met.* 76 (1980) 255.  
 [69] A. R. Edwards, *Metall. Trans.* 3 (1972) 1365.  
 [70] A. Iandelli, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 330 (1964) 221.  
 [71] C. R. Johnson, D. H. Douglas, *J. Low Temp. Phys.* 14 (1974) 565.  
 [72] Y. Tarutani, M. Kudo, *J. Less-Common Met.* 55 (1977) 221.  
 [73] R. M. Waterstrat, *J. Solid State Chem.* 37 (1981) 370.  
 [74] M. J. Sandersen, N. C. Baenziger, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 627.  
 [75] G. Peyronel, *Gazz. Chim. Ital.* 82 (1952) 679.  
 [76] W. B. Pearson, *Z. Kristallogr.* 152 (1980) 23.  
 [77] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751.  
 [78] C. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg-Verlag, München 1973, S. 141.  
 [79] *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Suppl., Spec. Publ. No. 18, The Chemical Society, London 1965.  
 [80] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587.

## Thio- und Selenoverbindungen von Hauptgruppenelementen – neue anorganische Oligomere und Polymere

Von Bernt Krebs\*

Professor Harald Schäfer zum 70. Geburtstag gewidmet

Moderne präparative und strukturanalytische Methoden haben im letzten Jahrzehnt zu neuen und teilweise unerwarteten oligomeren und polymeren Hauptgruppenelement-Schwefel-Verbindungen mit bemerkenswerten Bindungs-, Struktur- sowie Reaktivitätseigenschaften geführt. Beispiele solcher Entwicklungen sind die Entdeckung von  $B_8S_{16}$  und  $(BS_2)_n$  sowie luftbeständiger, ionenleitender Thioborate mit tetraedrisch koordiniertem Bor, die erfolgreiche Verwendung von Borsulfiden in der Anorganischen und Organischen Synthese, weiterhin die gezielte Herstellung polymerhomologer Reihen molekularer mehrkerniger Thio- und Selenoanionen von Ga, In, Si, Ge und Sn, auch neuer mehrkerniger, als reaktive Ausgangsstoffe für vielseitige Umsetzungen verwendbarer Sulfid- und Selenidhalogenide von Si und Ge, die Synthese von Argyrodit( $Ag_8GeS_6$ )-artigen Phasen mit interessanten Festkörpereigenschaften, sowie die Charakterisierung des für das Verständnis der Wechselwirkungen schwefelhaltiger Biomoleküle wichtigen  $S-H \cdots S$ -Wasserstoffbrückentyps in Thiokohlen- und Thiophosphinsäuren.

### 1. Einleitung

Die Verbindungen des Schwefels mit anderen Hauptgruppenelementen zeichnen sich durch sehr variable Bindungsverhältnisse aus, die von den salzartigen Sulfiden der Alkali- und Erdalkalimetalle über sehr hydrolyseempfindliche Schwefelverbindungen des Bors, Aluminiums und Siliciums, über die zur Bildung von Thioanionen befähigten

polymeren Sulfide etwa des Germaniums, Zinns, Arsens und Antimons, über molekulare Sulfide des Kohlenstoffs und Phosphors bis zu molekularen Verbindungen mit Stickstoff oder mit den Halogenen führen, in denen der Schwefel im Gegensatz zu den anderen genannten Verbindungsklassen der elektropositive Partner ist. Es liegt auf der Hand, daß diese Variationen der Bindungsverhältnisse zu einer breiten Palette von chemischen und physikalischen Eigenschaften und somit zu einer Vielfalt von praktischen Anwendungen führen. Über einige Teilgebiete dieser recht heterogenen Chemie gibt es zusammenfassende Darstellungen und Übersichtsberichte aus neuerer Zeit,

[\*] Prof. Dr. B. Krebs  
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
 Corrensstraße 36, D-4400 Münster

z.B. über das große und aktuelle Gebiet der Schwefel-Stickstoff-Verbindungen<sup>[1,3]</sup>, über andere Aspekte der Nichtmetall-Schwefel-Verbindungen<sup>[2,3]</sup> oder über Kohlenstoff-Schwefel-Verbindungen<sup>[4]</sup>.

Im vorliegenden Fortschrittsbericht sollen wichtige neue Entwicklungen der Chemie und Strukturchemie von Verbindungen des Schwefels und des Selen mit Halbmetallen und Metallen der 3. bis 5. Hauptgruppe geschildert werden. Diese Chemie, die in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte zu verzeichnen hat, ist wegen ihrer Nähe sowohl zur Molekülchemie als auch zur Festkörperchemie von besonderem Interesse.

## 2. Borsulfide und Borselenide

### 2.1. Syntheseverfahren

Obwohl die ersten Untersuchungen über Bor-Schwefel-Verbindungen von *Berzelius*<sup>[5]</sup> und *Wöhler*<sup>[6]</sup> („Dreifachschwefelbor“) schon früh im vorigen Jahrhundert publiziert wurden, ist bis heute erstaunlich wenig über binäre und ternäre Sulfide und Selenide des Bors bekannt. Gründe hierfür sind sicherlich die außerordentliche Empfindlichkeit der Bor-Chalkogen-Bindungen (zumindest bei trigonaler Koordination des Bors) gegen Austauschreaktionen mit Sauerstoff und gegen Hydrolysereaktionen sowie die ungenügende Reinheit des als Ausgangsstoff verwendeten amorphen Bors, die bei früheren Arbeiten oft die Herstellung reiner Präparate verhinderte.

Bei der Synthese der binären Phasen aus den Elementen oder ternärer Phasen aus den Sulfiden der Komponenten durch Schmelzreaktionen in evakuierten Ampullen bei erhöhten Temperaturen sind wegen der großen Aggressivität von B-S- und B-Se-Systemen gegenüber den meisten Gefäßmaterialien besondere Arbeitstechniken notwendig. In ungeschützten Quarzglasampullen reagiert z.B.  $B_2S_3$  etwa oberhalb 400 °C nach  $2 B_2S_3 + 3 SiO_2 \longrightarrow 2 B_2O_3 + 3 SiS_2$  quantitativ unter S/O-Austausch; Ähnliches gilt für ternäre Thioborate. Bewährt haben sich a) Beschichtungen der Innenwände von Quarzglasampullen mit Glaskohlenstoff, erzeugt durch thermische Zersetzung von Acetondampf, b) geschlossene Graphittiegel oder offene Korund-Fingertiegel in evakuierten Quarzglasampullen (teilweise mit Temperaturgradient im Reaktionsgefäß) und c) geschlossene Tantaltiegel, in denen unter Schutzgas gearbeitet werden kann. Auch Bornitrid ist als Gefäßmaterial brauchbar<sup>[7,8]</sup>.

Von den in der Literatur angeführten festen Borsulfiden  $B_2S_5$ <sup>[7,9]</sup>,  $BS_2$ <sup>[10–13]</sup>,  $B_2S_3$ <sup>[9,14–21]</sup>,  $BS$ <sup>[22,23]</sup> und  $B_{12}S$ <sup>[24,25]</sup> ist bisher allein die Existenz von  $B_2S_3$  als einheitliche Phase gesichert (vgl. auch<sup>[22,23]</sup>), obwohl auch von dieser Verbindung nur wenig zuverlässige spektroskopische, thermodynamische und strukturelle Daten bekannt sind<sup>[18,23]</sup>. Ähnliches gilt für  $B_2Se_3$ <sup>[26–31]</sup>, das aus den Elementen bei 850 °C hergestellt werden kann.  $B_2S_5$ , das als feste Phase durch Reaktion von amorphem Bor mit Schwefel im Überschuß bei 590 °C entstehen soll<sup>[7,9]</sup>, konnte bei späteren Versuchen nicht reproduziert werden<sup>[11,32,33]</sup>. Festes  $BS_2$  wird aufgrund der thermischen Analyse des Systems B-S bei hohen Schwefelgehalten postuliert<sup>[11,23]</sup>, während  $BS$  sich in zwei Modifikationen bei einem Druck von 60 kbar

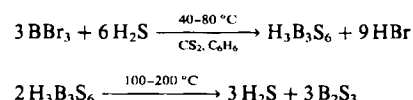
und 1400–1500 °C bilden soll<sup>[23,34]</sup>. Durch schnelles Erhitzen von Bor und Schwefel auf 1600–1700 °C wurde die borreiche Phase  $B_{12}S$  erhalten, die allerdings nach Überlegungen zur Bindung in Ikosaederstrukturen möglicherweise besser als  $B_{12}SB$  zu formulieren ist<sup>[24,25]</sup>.

Fortschritte gelangen durch die strukturelle Charakterisierung von  $B_2S_3$  und durch die Herstellung neuer oligomerer und polymerer Sulfide und Selenide der Zusammensetzung  $BS_2$  und  $BSe_2$ , auf die im folgenden eingegangen wird.

### 2.2. $B_2S_3$

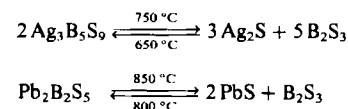
$B_2S_3$  entsteht als farblose, außerordentlich hydrolyseempfindliche Substanz beispielsweise a) durch Reaktion von Bor mit Schwefel oder  $H_2S$  unter Inertgas, b) durch Reaktion von Bor mit Metallsulfiden (z.B.  $FeS$ ,  $ZnS$ ,  $Al_2S_3$ ), c) durch Umsetzung von Metallboriden (z.B.  $MgB_6$ ,  $FeB_2$ ) mit Schwefel oder  $H_2S$ , d) durch thermische Zersetzung von Cycloborathianen (z.B.  $H_3B_3S_6$ ,  $B_3S_3Br_3$ ), e) durch Thermolyse von Metallthioboraten, in allen Fällen bei erhöhten Temperaturen von etwa 400–900 °C<sup>[9,14–21,23]</sup>.

Zur Reinigung der Syntheseprodukte erwies sich noch kein Verfahren als geeignet, so daß bei vielen früheren Präparationen erhebliche Verunreinigungen (mindestens 5%) anzunehmen sind. Unter diesem Aspekt ist die thermische Zersetzung leicht in reinem Zustand herzustellender Molekülverbindungen wie der trimeren cyclischen Metathioborsäure  $H_3B_3S_6$ <sup>[35–38]</sup> nach



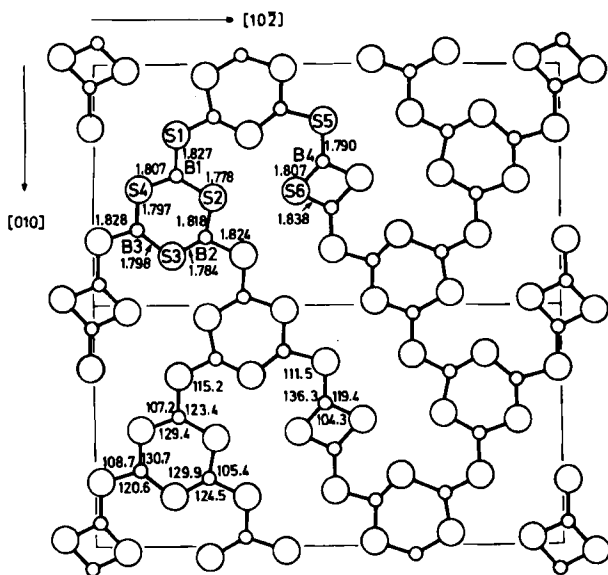
die Methode der Wahl zur Gewinnung reiner Proben<sup>[9,21]</sup>, doch sind bei entsprechenden Vorkehrungen auch aus den Elementen saubere Präparate herstellbar.

Wie die homologen Verbindungen  $B_2O_3$  und  $B_2Se_3$  zeigt  $B_2S_3$  eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung glasiger Phasen; Kristalle sind schwieriger zu erhalten, so z.B. durch Vakuumdestillation von glasigem  $B_2S_3$  bei 550–600 °C<sup>[19]</sup>, durch Reaktion von Bor mit  $FeS$  im He-Strom bei 700–730 °C<sup>[16,17]</sup> und als Produkt der  $H_3B_3S_6$ -Thermolyse<sup>[9,21]</sup>. Für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten erst durch die kontrollierte thermische Zersetzung von Schwermetallthioboraten, z.B. nach



unter Ausnutzung reversibler Bildungs-Dissoziations-Gleichgewichte der ternären Phasen gewonnen werden<sup>[8,39–42]</sup>.

Die Struktur von  $B_2S_3$  wurde 1977 an diesen (verzwilgten) Kristallen bestimmt. Die Verbindung kristallisiert monoklin<sup>[40,41,43]</sup> und bildet eine bemerkenswerte Schichtstruktur. Sie besteht aus planaren  $B_3S_3$ -Sechsringen und  $B_2S_2$ -Vierringen, die über S-Brücken zu nahezu ebenen, hochpolymeren Schichten verknüpft sind (Fig. 1). Innerhalb der Schichten verlaufen parallel zu *b* Zickzack-Ketten



Die Kristalle<sup>[62]</sup> bestehen aus diskreten, exakt planaren  $B_8S_{16}$ -Molekülen, deren makrocyclisches porphinatartiges Gerüst vier über Schwefelbrücken verknüpfte 1,2,4,3,5-Trithiadiborolan-Ringe enthält (Fig. 4). Das Molekül hat innerhalb der Fehlergrenzen  $D_{4h}$ -Symmetrie. Die mittlere B–S-Bindungslänge (1.811 Å) entspricht etwa derjenigen in  $B_2S_3$  (1.808 Å<sup>[40,41]</sup>) und deutet auch hier, in Übereinstimmung mit der Planarität des Moleküls und mit den Ergebnissen von MO-Rechnungen, auf starke (n-p) $\pi$ -Wechselwirkungen hin.

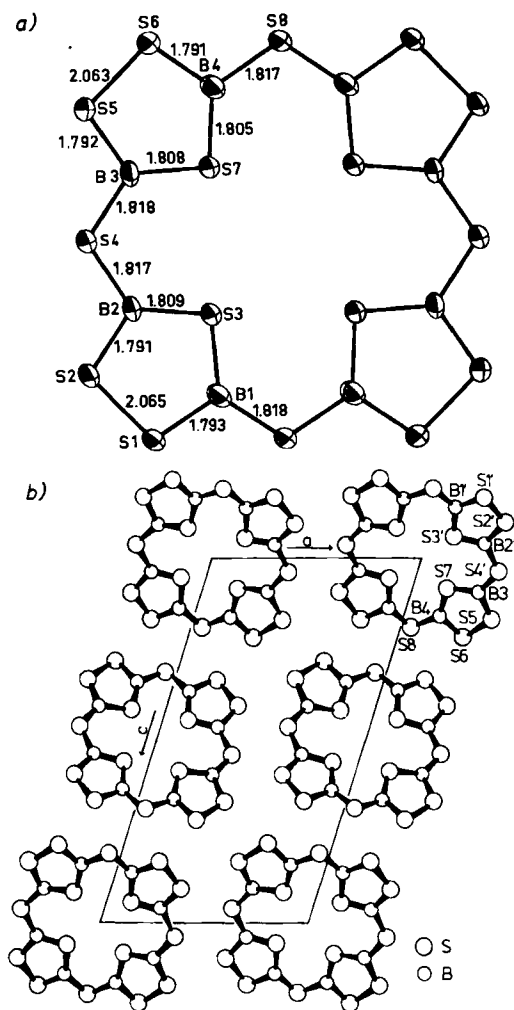


Fig. 4. a)  $B_8S_{16}$ -Molekül mit Bindungslängen [Å] und Bindungswinkeln [°]. b) Packung der Moleküle in der Kristallstruktur.

Der signifikante Unterschied der beiden Typen von B–S-Bindungslängen in den Fünfringen (1.789 und 1.822 Å) stimmt gut mit dem Gang der berechneten  $\pi$ -Bindungsordnungen für Trithiadiborolane<sup>[63]</sup> sowie für  $B_8S_{16}$ <sup>[64,65]</sup> überein (Fig. 6). Die Ähnlichkeit der Strukturmerkmale mit denen von Dimethyl- und Dichlor-1,2,4,3,5-trithiadiborolan in der Gasphase<sup>[66,67]</sup> zeigt die Substituenten-unabhängige Konstanz der Bindungsverhältnisse in dem stabilen Fünfring, die sich auch in den sehr ähnlichen Schwingungsspektren (Fig. 5) äußert.

Von theoretischem und präparativem Interesse ist der Vergleich der Bindungsverhältnisse von  $B_8S_{16}$  mit dem topologisch analogen Porphinsystem und die damit zusammenhängende Frage nach der Eignung des  $B_8S_{16}$ -Makrocyclus als vierzähliger Ligand für Metallkomplexierung.

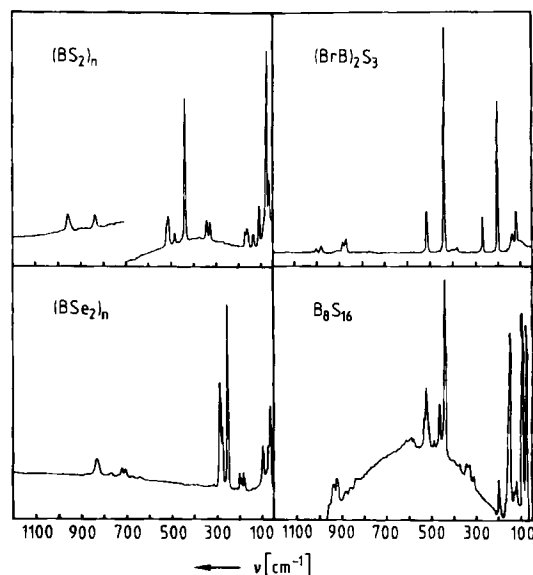


Fig. 5. Raman-Spektren von 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan, von  $B_8S_{16}$  sowie von kristallinem  $(BS_2)_n$  und  $(BSe_2)_n$ .

Die Geometrie des planaren Moleküls (transannularer S...S-Abstand ca. 4.60 Å, vgl. Fig. 4) läßt eine planare Koordination zu; vor allem mit  $d^8$ - und  $d^9$ -Übergangsmetallen ( $Ni^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) findet Komplexbildung tatsächlich statt. Die Cyclisierungsreaktion der Trithiadiborolane wird durch diese Metalle begünstigt. Die präparative Chemie von  $B_8S_{16}$  wird jedoch durch seine Schwerlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und die große Empfindlichkeit gegen polare Solventien erschwert.

Aufschlußreich sind die Ergebnisse von MO-Rechnungen am  $32\pi$ -Elektronensystem von  $B_8S_{16}$  im Vergleich mit den  $26\pi$ - und  $28\pi$ -Elektronensystemen des Porphins bzw. seines Dianions<sup>[64,65]</sup> (Fig. 6).

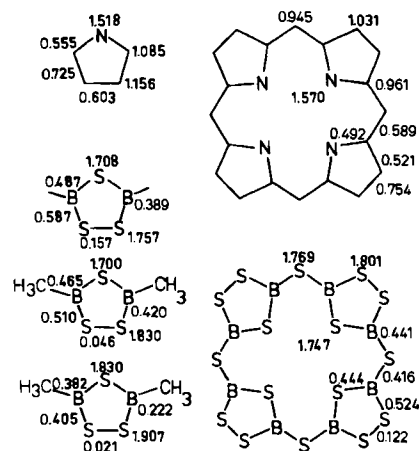
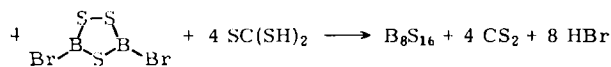


Fig. 6. Aus einfachen Hückel-MO-Rechnungen ermittelte  $\pi$ -Ladungsdichten und  $\pi$ -Bindungsordnungen in  $B_8S_{16}$ , im Vergleich mit dem  $B_2S_3$ -Ring, mit Pyrrol und Porphin [64]. Zusätzlich angegeben (links unten) sind Werte aus CNDO/2- und CNDO/S-MO-Rechnungen für den  $B_2S_3$ -Ring im  $(H_3CB)_2S_3$ -System [63, 65].

Wie für das einfache  $(RB)_2S_3$ -System ergeben sich für  $B_8S_{16}$  beträchtliche  $\pi$ -Anteile in den B–S-Bindungen, deren Muster bemerkenswerte Parallelen zur Elektronenverteilung im Porphin zeigt. Der Unterschied der HOMO-

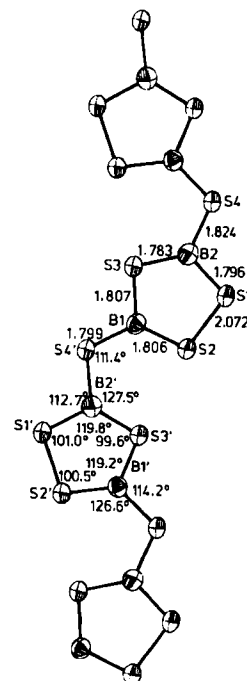
The diagram shows energy levels for two molecules. The y-axis is labeled  $-E[\text{eV}]$  with values from 6 to 13. For the first molecule (left), levels are labeled  $b_{2u}$ ,  $e_g$ , and  $a_{1u}$ . For the second molecule (right), levels are labeled  $b_{1g}$ ,  $e_g$ ,  $a_{1u}$ ,  $e_u$ ,  $a_{2g}$ ,  $b_{2g}$ ,  $b_{1u}$ ,  $e_u$ ,  $a_{2g}$ ,  $e_u$ , and  $a_{1u}$ . Transitions are indicated by arrows: a vertical arrow from  $a_{1u}$  to  $e_g$  is labeled  $2.23\beta$ ; another vertical arrow from  $a_{1u}$  to  $e_g$  is labeled  $5.22 \text{ eV}$ ; and a vertical arrow from  $a_{2g}$  to  $e_g$  is labeled  $1.95 \text{ eV}$ . A diagonal arrow connects the  $b_{2u}$  level of the first molecule to the  $b_{1g}$  level of the second molecule.

Ein weiterer Syntheseweg zu  $B_9S_{16}$  wurde durch den gezielten Aufbau des Makrocyclus aus den Komponenten durch Thiolyse der halogensubstituierten Trithiadiborolane<sup>[68-71]</sup> eröffnet. So ergibt die Umsetzung von 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan mit  $H_2S$ , mit wasserfreiem  $Na_2S$  oder mit  $H_2CS_3$  als  $H_2S$ -Generator<sup>[72]</sup> nach



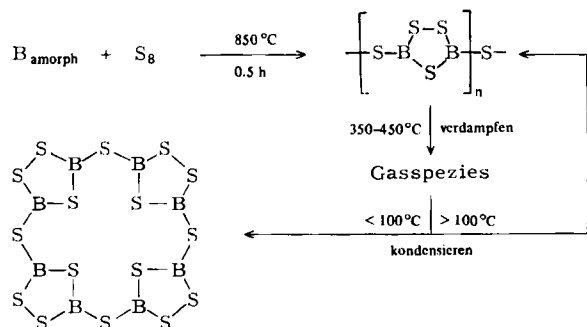
## 2.4. (BS<sub>2</sub>)<sub>n</sub> und (BSe<sub>2</sub>)<sub>n</sub>

steht ebenso wie  $\text{B}_8\text{S}_{16}$  aus durch Schwefelatome verknüpften Trithiadiborolan-Ringen. Die Ketten sind exakt planar. Wie Figur 9 zeigt, liegen sehr ähnliche Bindungsverhältnisse wie in  $\text{B}_8\text{S}_{16}$  vor. Bemerkenswert ist der sehr kurze  $\text{S} \cdots \text{S}$ -Abstand zwischen benachbarten  $\text{B}_2\text{S}_3$ -Ringen, der auf schwach bindende, die Konfiguration der Ketten stabilisierende Wechselwirkungen hindeutet. Im isotypen  $(\text{BSe}_2)_n$ , das auf analoge Weise als erstes strukturell charakterisiertes Borselenid hergestellt wurde<sup>[32, 33, 61]</sup>, beträgt dieser  $\text{Se} \cdots \text{Se}$ -Abstand 3.295 Å (B–Se-Bindungslängen 1.90(3)–1.98(3) Å, Se–Se-Abstand im Ring 2.347(4) Å).



117

Vereinfacht läßt sich die Synthese von  $B_8S_{16}$  und  $(BS_2)_n$  (und analog von  $(BSe_2)_n$ ) als Eintopfreaktion nach folgendem Schema ausführen:



$(BSe_2)_n$  kann mit Iod im Temperaturgefälle von 300 nach 200 °C transportiert werden<sup>[32,74]</sup>.

## 2.5. Massenspektren und $^{11}B$ -NMR-Spektren

Die Massenspektren der Borsulfide und -selenide zeigen deutliche Unterschiede<sup>[14-18,32,33,75,76]</sup>. Sowohl bei stöchiometrischem  $B_2S_3$  als auch bei schwefelreicheren Proben wird bei 300–650 °C eine große Zahl (ca. 30) von Fragmenten zwischen  $B_2S_3^+$  und  $B_{10}S_{17}^+$  gefunden, wobei als Mutterionen  $(B_2S_3)_n^+$  und  $(BS_2)_n^+$  anzunehmen sind. Die Flüchtigkeit des (als  $B_2S_3$  polymeren) Sulfids und die relative Intensität des Molekülions  $B_8S_{16}^+$  und seiner Fragmente erhöht sich bei einem Schwefel-Überschuß des Bodenkörpers gegenüber der Zusammensetzung  $B_2S_3$  beträchtlich. Dieser zunächst nicht erklärbare Befund wird durch die Stabilität des cyclischen  $B_8S_{16}$ -Moleküls verständlich.

Im Massenspektrum von „ $B_2Se_3$ “ und selenreicheren Bodenkörpern bis  $BSe_2$  sind dagegen im wesentlichen nur  $BSe^+$ ,  $BSe_2^+$ ,  $B_2Se_2^+$ ,  $B_3Se_2^+$ ,  $BSe_3^+$ ,  $B_2Se_3^+$  und  $B_3Se_3^+$  nachweisbar<sup>[33,74,76]</sup>. Dies deutet darauf hin, daß ein porphyrinartiges  $B_8Se_{16}$ -Molekül gegenüber der polymeren  $(BSe_2)_n$ -Kette instabil ist.

Wichtige Ergebnisse zur Nahstruktur glasiger Borchalkogenide wurden kürzlich aus Breitlinien-NMR-Untersuchungen am  $^{11}B$ -Kern erhalten<sup>[77]</sup> (vgl. auch <sup>[78-83]</sup>). Bei dieser Untersuchungsmethode der Wahl für nichtkristalline Borverbindungen wird die Linienform der NMR-Signale primär durch die Wechselwirkung des  $^{11}B$ -Kernquadrupolmomentes mit dem durch die chemische Bindung erzeugten elektrischen Feldgradienten bestimmt und spiegelt den Hybridisierungszustand der Boratome wider. Während das Spektrum bei regelmäßig tetraedrischer Koordination eine von Quadrupoleffekten unbeeinflusste scharfe Linie zeigt, bedingt die  $sp^2$ -Hybridisierung eine Quadrupolaufspaltung 2. Ordnung (Fig. 10).

Im Verlauf der Studie<sup>[77-79]</sup> wurde die Verbindungsbildung von Bor mit Schwefel und Selen NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Elemente wurden hierbei in variierenden Molverhältnissen miteinander umgesetzt. Die Untersuchungen bestätigten die Existenz der binären Verbindungen  $B_2S_3$ ,  $BS_2$  und  $BSe_2$  im Glas, die sich mit nahezu quantitativer Ausbeute herstellen lassen und deren NMR-Signale anzeigen, daß die Boratome trigonal-planar koordiniert sind. Die in der Literatur angegebenen Verbindungen  $B_4S$ ,  $BS$ ,  $B_2S_5$ ,  $B_4Se$  und  $B_2Se_3$  (!) (siehe oben) konnten nicht nachgewiesen werden. NMR-spektroskopisch ließ

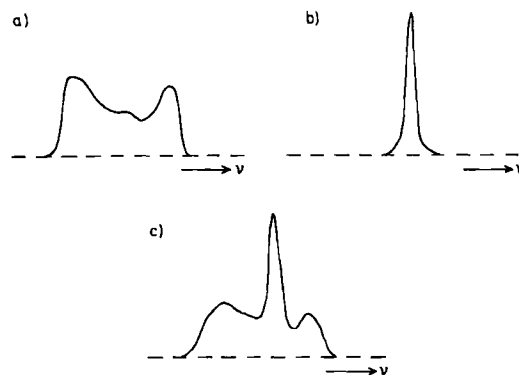


Fig. 10.  $^{11}B$ -NMR-Breitlinienspektren (integrierte Linienform) von a) trigonal-planar und b) tetraedrisch koordinierten Bor-Schwefel-Verbindungen; c) Spektrum eines  $B_2S_3/Tl_2S$ -Gemisches im Molverhältnis 10:1 (Überlagerung der Signale für trigonal-planar und tetraedrisch koordiniertes Bor).

sich jedoch zeigen, daß ungefähr ein Drittel der S-Atome in  $B_2S_3$  durch Selen ersetzt werden kann, ohne daß die Homogenität verlorenggeht. Ein Ansatz „ $B_2Se_3$ “ disproportioniert in  $BSe_2$  und ein amorphes borreiches Subselenid, dessen B:Se-Verhältnis von den Reaktionsbedingungen abhängt. Verbindungsbildung zwischen Bor und Tellur (mit Ausnahme möglicher „borreicher“ Telluride) ist nicht nachweisbar.

Der genaue Wert der Quadrupolkopplungskonstanten  $sp^2$ -hybridisierter Borverbindungen wird durch das Ausmaß der  $(n-p)\pi$ -Bindung beeinflusst, durch die überschüssige Elektronendichte von den nichtbindenden Elektronenpaaren der Substituenten in das freie p-Orbital des Boratoms übertragen wird. Hierdurch erhöht sich die Symmetrie der elektronischen Umgebung des  $^{11}B$ -Kerns unter Erniedrigung der Quadrupolkopplungskonstante. Aus den Daten der untersuchten Borchalkogenide (vgl. Fig. 11)

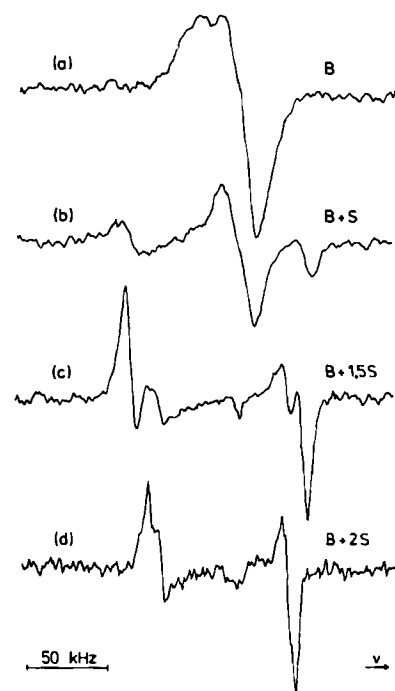


Fig. 11.  $^{11}B$ -NMR-Studie der Verbindungsbildung im System Bor-Schwefel (Meßfrequenz 7.06 MHz). Wiedergegeben sind die 1. Ableitungen der Meßfrequenzen. In (b) tauchen neben dem Signal von elementarem (amorphem) Bor die Signale von  $B_2S_3$  auf, die bei (c) ihr Maximum erreichen. In (c) sind mit geringerer Quadrupolaufspaltung bereits schwache Signale von  $BS_2$  vorhanden, die im Spektrum (d) mit maximaler Intensität auftreten.

geht hervor, daß der  $\pi$ -Bindungsanteil in  $\text{BS}_2$  und  $\text{BSe}_2$  signifikant höher ist als in  $\text{B}_2\text{S}_3$ . Dies zeigt die stärkere Donorwirkung der Disulfidbrücke ( $\text{B}-\text{S}-\text{S}-\text{B}$ ) gegenüber der Sulfidbrücke ( $\text{B}-\text{S}-\text{B}$ ) an und ist in Einklang mit der anhand der CNDO- und einfachen Hückel-Rechnungen an Trithiadiborolanen und  $\text{B}_8\text{S}_{16}$  gefundenen Abstufung (vgl. Fig. 4 und 6).

Die quantitative Interpretation der  $^{11}\text{B}$ -Quadrupolkopplungskonstanten von  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{B}_2\text{S}_3$  ergibt bei Berücksichtigung der unterschiedlichen Bindungspolarität für die  $\text{B}-\text{S}$ -Bindung einen signifikant kleineren Doppelbindungsanteil als für die  $\text{B}-\text{O}$ -Bindung. Die Analyse der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Linienform zeigt, daß die Nahstruktur in glasiertem  $\text{B}_2\text{S}_3$  wegen unterschiedlicher Verknüpfungsprinzipien der trigonal-planaren Einheiten wesentlich einheitlicher als im  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Glas ist. Dennoch scheinen zugesetzte Netzwerkandler in beiden Gläsern einen nahezu gleichen Einfluß zu haben. Wie in analogen Oxidsystemen<sup>[84]</sup> erzeugt das zusätzlich eingeführte Chalkogen auch in  $\text{B}_2\text{S}_3/\text{Ti}_2\text{S}$ -Gläsern tetraedrisch koordinierte Boratome (Fig. 10). Oberhalb 33,3 Mol-%  $\text{Ti}_2\text{S}$  geht die Konzentration dieser Einheiten wieder zurück; parallel hierzu zeigt die sprunghafte Änderung der spektralen Parameter in der  $^{205}\text{Ti}$ -Resonanz die Bildung einer neuen Nahkonfiguration an, die trigonal  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Boratome und wesentlich stärker kovalente  $\text{Ti}-\text{S}$ -Bindungen enthält. Die Glasstruktur akzeptiert diese Spezies allerdings nur in geringer Konzentration; oberhalb 57 Mol-%  $\text{Ti}_2\text{S}$  wird Ausscheidung einer kristallinen Phase der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $\text{Ti}_3\text{BS}_3$  beobachtet.

### 3. Thioborate

Wie im Fall der binären Borchalkogenide sind Literaturangaben über ternäre Phasen vorhanden, die aber unvollständig und teilweise widersprüchlich sind. Informationen über Struktur und Bindung stammen erst aus jüngster Zeit. Als präparative Methoden werden in der Regel Hochtemperatur-Schmelzreaktionen von Feststoffgemischen in geschlossenen Systemen angewendet, wobei entweder die Elemente oder die binären Sulfide umgesetzt werden. Beschrieben wurden als (zumeist unvollständig charakterisierte) Reaktionsprodukte Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallsalze  $\text{M}^{\text{I}}\text{BS}_2$ <sup>[44, 85-90]</sup>,  $\text{M}^{\text{II}}(\text{BS}_2)_2$ <sup>[91, 92]</sup>,  $\text{M}_4^{\text{I}}\text{B}_2\text{S}_5$ <sup>[86, 90]</sup>,  $\text{M}_2^{\text{II}}\text{B}_2\text{S}_5$ <sup>[39, 50, 92, 93]</sup>,  $\text{M}_3^{\text{I}}\text{BS}_3$ <sup>[86, 89]</sup>,  $\text{M}_8^{\text{II}}\text{B}_2\text{S}_7$ <sup>[86, 90]</sup>,  $\text{M}_3^{\text{I}}\text{BS}_4$ <sup>[94]</sup>,  $\text{M}_4^{\text{I}}\text{B}_6\text{S}_{11}$ <sup>[89]</sup>, auch „Perthioborate“  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{B}_2\text{S}_5$ <sup>[95]</sup>,  $\text{M}^{\text{I}}\text{BS}_3$ <sup>[89, 95]</sup> und die schwefelarmen Phasen  $\text{CuBS}$  und  $\text{AgBS}$ <sup>[87, 96]</sup>.

Schwefel kann auch durch  $\text{H}_2\text{S}$  (z. B. nach  $3\text{K}_2\text{S} + 6\text{B} + 9\text{H}_2\text{S} \longrightarrow 2\text{K}_3\text{B}_3\text{S}_6 + 9\text{H}_2$ ) eingeführt werden<sup>[22]</sup>. Interessante Syntheseverfahren gehen von Tetrahydroboraten und Schwefel aus. Ohne Lösungsmittel entstehen bei 200–300 °C Metathioborate  $\text{MBS}_2$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ )<sup>[97, 98]</sup>, als Reaktionsprodukte in Lösung werden Hydrothioborate  $\text{Li}[\text{BH}_3\text{SH}]$  und  $\text{Li}[\text{B}_2\text{S}_2\text{H}_6]$  diskutiert<sup>[97]</sup>, ebenso ein Ion  $\text{BH}_2\text{S}_3^-$ , das sich im Gleichgewicht mit einem cyclischen  $\text{H}_2\text{B}(\text{S})_2\text{BH}_2^-$  befinden soll<sup>[99]</sup>.

Fortschritte für das Verständnis des Aufbaus und der Bindungsverhältnisse brachten erfolgreiche Strukturanalysen an einigen dieser Phasen und an neuen Verbindungen. Die Thioborate  $\text{M}^{\text{I}}\text{BS}_2$  sind Derivate der trimeren cyclischen Metathioborsäure  $\text{H}_3\text{B}_3\text{S}_6$  (vgl. Abschnitt 2.2), die unter anderem durch Reaktion von  $\text{BBBr}_3$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  in  $\text{CS}_2$ -

oder  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Lösung zugänglich ist<sup>[36, 100]</sup>, und ähneln damit wie die Säure in ihrem strukturellen Aufbau den entsprechenden Oxoverbindungen  $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$  und  $\text{M}_3^{\text{I}}\text{B}_3\text{O}_6$ . Die Kristallstrukturen von  $\text{H}_3\text{B}_3\text{S}_6$ <sup>[38]</sup>,  $\text{Na}_3\text{B}_3\text{S}_6$  und  $\text{K}_3\text{B}_3\text{S}_6$ <sup>[8, 40]</sup> zeigen in Übereinstimmung mit den Schwingungsspektren<sup>[8, 44]</sup>, daß exakt planare Sechsring-Moleküle vorliegen.  $\text{Na}_3\text{B}_3\text{S}_6$  und  $\text{K}_3\text{B}_3\text{S}_6$  sind isotyp und kristallisieren rhomboedrisch ( $\text{R}\bar{3}$ ,  $a = 9.080$  (9.390) Å,  $\alpha = 112.70$  (111.46)°<sup>[8, 40, 42]</sup>). Wie Figur 12 zeigt, sind die terminalen  $\text{B}-\text{S}$ -Bindungen der Anionen gegenüber denen der Säure (und gegenüber allen Bindungen in  $\text{B}_2\text{S}_3$ ) signifikant verkürzt, so daß hier deutlich höhere  $\pi$ -Bindungsanteile zu erwarten sind.

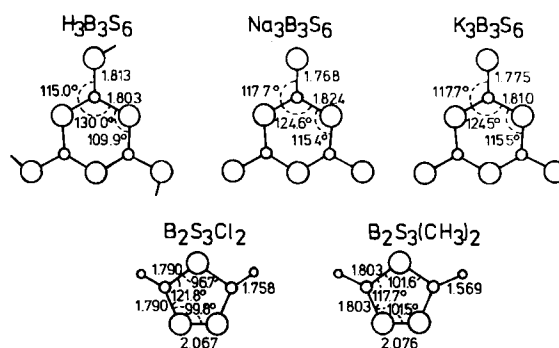


Fig. 12. Molekülgeometrie von Metathioborsäure  $\text{H}_3\text{B}_3\text{S}_6$  im Vergleich zu den  $\text{B}_3\text{S}_6^{3-}$ -Ionen in  $\text{Na}_3\text{B}_3\text{S}_6$  und  $\text{K}_3\text{B}_3\text{S}_6$ .

Überraschend und ungewöhnlich ist die Koordinationszahl 4 von Bor gegenüber Schwefel in den beiden Schwermetallthioboraten  $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{S}_5$ <sup>[8, 40, 50]</sup> und dem neuen  $\text{Ag}_3\text{B}_5\text{S}_9$ <sup>[8, 40, 42]</sup>, das keinem der zuvor genannten bekannten Formeltypen angehört. In beiden Verbindungen sind tetraedrische  $\text{BS}_4$ -Gruppen über Ecken zu größeren Einheiten verknüpft, im Fall des schwarzen  $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{S}_5$  zu quasi-isolierten tetrameren, adamantanartigen Anionen  $\text{B}_4\text{S}_{10}^{8-}$  (Fig. 13). Die Stabilität dieses hoch negativ geladenen, mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  und  $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$  isostrukturellen und iso-valenzelektronischen Ions ist erstaunlich, jedoch ist anzunehmen, daß die hohe formale Ladung durch stabilisierende kovalente Bindungsanteile zu den Kationen  $\text{Pb}^{2+}$  erniedrigt wird.

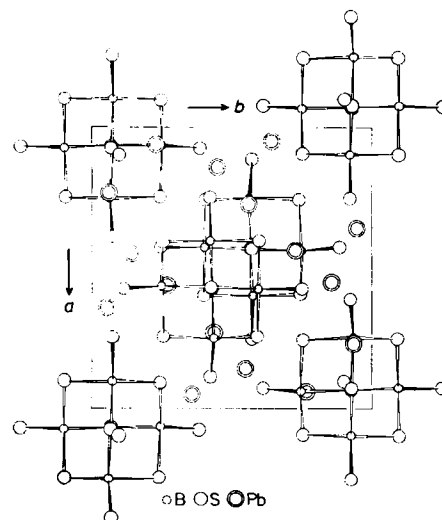


Fig. 13. Adamantanartige Anionen  $\text{B}_4\text{S}_{10}^{8-}$  in der Struktur von  $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{S}_5$ .

Zehn  $BS_4$ -Tetraeder bilden im tiefroten  $Ag_3B_5S_9$  starre  $B_{10}S_{20}$ -Einheiten in Form von „Super-Tetraedern“, die als Ausschnitte aus der Diamant(Zinkblende)-Struktur anzusehen sind. Über alle vier Ecken sind diese supertetraedrischen  $B_{10}S_{20}$ -Gruppen zu einem schichtartigen Gerüst mit der Zusammensetzung  $B_{10}S_{16}S_{4/2}^{6-} = B_{10}S_{18}^{6-}$  verknüpft (Fig. 14). Dem Modell signifikanter  $\pi$ -Bindungsanteile in trigonal-planar koordinierten Bor-Verbindungen entsprechend sind die B–S-Bindungslängen in den tetraedrisch koordinierten Polyedern mit Mittelwerten von 1.927(14) Å in  $Pb_2B_2S_5$ <sup>[8,40]</sup> und 1.915(5) Å in  $Ag_3B_5S_9$ <sup>[8,40]</sup> erheblich größer als die im Bereich 1.79–1.81 Å liegenden Werte für planare  $BS_3$ -Gruppen<sup>[101]</sup>.

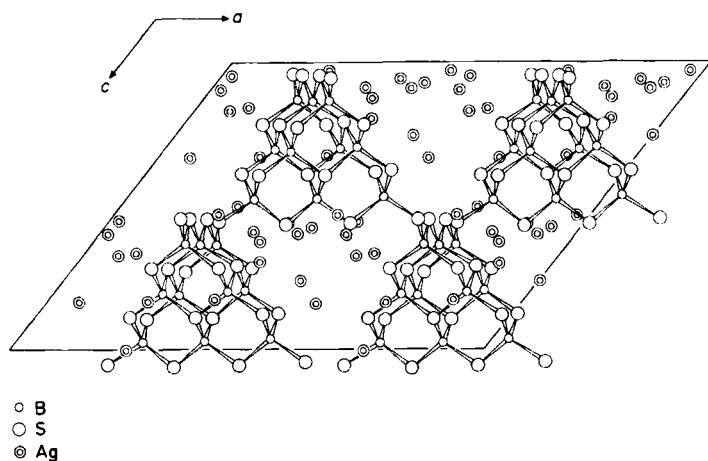


Fig. 14.  $Ag^+$ -ionenleitendes  $Ag_3B_5S_9$ : Ausschnitt aus der Struktur mit eckenverknüpften  $B_{10}S_{20}$ -„Supertetraedern“ und partiell besetztem Silber-Teilgitter.

Von besonderem chemischem Interesse ist die Tatsache, daß beide Verbindungen im Gegensatz zu allen anderen planar koordinierten BS-Verbindungen stabil gegen Hydrolyse und Oxidation sind, daß also das elektronisch weitgehend abgesättigte Bor in den  $BS_4$ -Polyedern effektiv gegen nucleophilen Angriff abgeschirmt ist. Diese Stabilität, die hier durch die Schwermetallkoordination des Schwefels verstärkt wird, ist auch für andere tetraedrisch durch Schwefel koordinierte Borverbindungen zu erwarten. Speziellen Wert gewinnt  $Ag_3B_5S_9$  dadurch, daß es bereits bei Raumtemperatur Silberionenleitfähigkeit zeigt. In der Kristallstruktur<sup>[102]</sup> sind die 6  $Ag^+$  der asymmetrischen Einheit über 18 mit Besetzungsfaktoren zwischen 0.10 und 0.84 teilbesetzte Punktlagen mit Koordinationszahlen 2, 3 und 4 verteilt, so daß für eine Silberbeweglichkeit gute Voraussetzungen gegeben sind<sup>[8,42]</sup>.

Bisher ohne Vorbild in der Chemie von Thioanionen ist die Struktur des ersten „Perthioborats“  $TiBS_3$ <sup>[103]</sup>, das kristallin aus einem 1:2:5-Gemisch von  $Ti_2S$ , B und S bei 800 °C mit anschließendem Tempern bei 170/350 °C erhalten wurde<sup>[89,103]</sup>. Das polymere kettenförmige Anion  $(BS_3^-)_n$  besteht aus eckenverknüpften, praktisch unverzerrten  $BS_4$ -Tetraedern ( $d_{BS} = 1.927$  Å); je zwei Ecken der Tetraeder sind Teil von  $S_2$ -Gruppen, die zusätzliche Brücken zu benachbarten Tetraedern bilden (Fig. 15). Der molekulare Aufbau kann auch als poly-spirocyclisches System nichtplanarer  $B_2S_3$ -Fünfringe mit den Boratomen als Brückenköpfe beschrieben werden (Fig. 16).

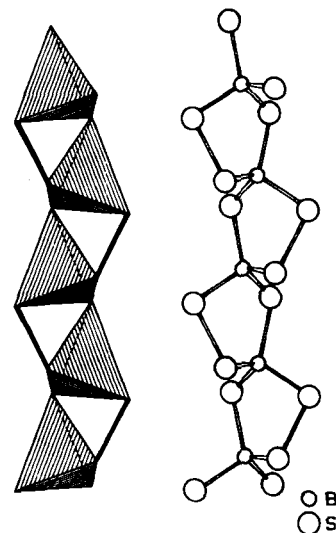


Fig. 15.  $(BS_3^-)_n$ -Kette in der Kristallstruktur von  $TiBS_3$  (vgl. auch Fig. 26) in zwei verschiedenen Darstellungen. Die Struktur dieses neuartigen Perthioanions kann als Additionsprodukt von  $(BS_2)_n$  (Fig. 9) und  $S_2^{2-}$  angesehen werden.

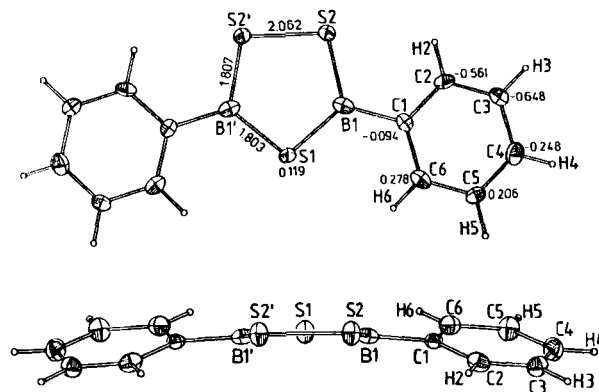
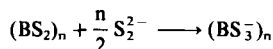


Fig. 16. Nichtplanarität des 3,5-Diphenyl-1,2,4,3,5-Trithiadiborolan-Moleküls. Der  $B_2S_3$ -Ring hat Briefumschlag-Konformation. Die Ebene des Phenylrings ist gegenüber der  $B1S2S2'B1'$ -Ebene um 21.0°, gegenüber der  $B1S1S2C1$ -Ebene um 18.8° geneigt. Das  $BS_2C$ -Dreieck ist exakt planar. Bindungslängen in Å; die Zahlen im rechten oberen Teil geben die Abstände der Atome von der Ebene durch  $B1S2S2'B1'$  wieder.

Die Beziehung zu den  $(BS_2)_n$ - und  $(BSe_2)_n$ -Kettenstrukturen (Fig. 8 und 9) ist bemerkenswert:  $(BS_3^-)_n$  entsteht in einfacher Weise nach



durch nucleophile Addition der Ionen  $S_2^{2-}$  an die Boratome unter  $sp^2 \rightarrow sp^3$ -Koordinationserweiterung und Bildung neuer (nicht planarer)  $B_2S_3$ -Ringe. Interessante Verwandtschaften bestehen auch zwischen der  $(BS_3^-)_n$ -Struktur und den  $(GeS_3^-)_n$ - und  $(SnS_3^-)_n$ -Kettenstrukturen (Fig. 26).

#### 4. Zur Bindung in BS-Verbindungen

Die Vorstellung, daß in trigonal-planaren Bor-Schwefel-Verbindungen wie in  $BF_3$ ,  $BO$ - und  $BN$ -Verbindungen deutliche  $\pi$ -Bindungsanteile durch Wechselwirkung von p-Elektronen des Schwefels mit dem  $p_z$ -Orbital des  $sp^2$ -hybridisierten Bors vorhanden sind, war lange Zeit kontro-



vers (vgl. <sup>[104–106]</sup>). Argumente gegen signifikante  $\pi$ -Bindungsanteile sind z. B. schwingungsspektroskopisch ermittelte Valenzkraftkonstanten von 2.5 bis 2.85 N/cm für  $(\text{CH}_3\text{S})_3\text{B}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}-\text{SH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{SCH}_3$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{S}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ <sup>[106]</sup>, die gegenüber einem abgeschätzten „Einfachbindungswert“<sup>[107]</sup> praktisch nicht erhöht sind (vgl. Tabelle 1). Neben den reaktiven Eigenschaften vieler BS-Verbindungen (z. B. von Thioborane oder von planaren Trithiadiborolanen<sup>[108, 109]</sup>) sprechen aber massenspektroskopisch ermittelte Ionisierungsenergien<sup>[110]</sup>, Photoelektronenspektren von Thioborane  $(\text{CH}_3\text{S})_n\text{B}(\text{CH}_3)_{3-n}$ <sup>[109]</sup> und schwefelhaltigen Fünfring-Heterocyclen<sup>[111]</sup>, die erwähnten CNDO/2- und CNDO/S-MO-Rechnungen an Trithiadiborolanen<sup>[63, 64]</sup> sowie ab-initio-Rechnungen an  $\text{H}_2\text{B}-\text{SH}$ <sup>[112]</sup> für signifikante (n-p) $\pi$ -Bindungsanteile.

Ein Argument für eine effektive  $\pi$ -Überlappung ist auch die (innerhalb der Fehlergrenzen) exakte Planarität aller bisher strukturell untersuchten  $\text{sp}^2$ - $\text{BS}_3$ -,  $-\text{BS}_2\text{R}$ - und  $-\text{BSR}_2$ -Systeme (z. B. <sup>[38, 40]</sup>). Um so überraschender ist in diesem Zusammenhang die Nichtplanarität eines weiteren Derivats der Trithiadiborolan-Reihe, nämlich  $\text{B}_2\text{S}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ <sup>[113]</sup> (Fig. 16). Streng planar ist nur die  $\text{BS}_2\text{C}$ -Einheit, während die  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Ringe um die BC-Bindung verdreht sind. Dies deutet auf verringerte BC- $\pi$ -Anteile hin, eine effektive (n-p) $\pi$ -Überlappung im  $\text{S1B1S2}$ -Fragment unter Beteiligung geeignet hybridisierter Orbitale des Schwefels bleibt aber möglich.

Mit Werten von ca. 1.78–1.82 Å (Mittelwert 1.80 Å) für trigonal koordiniertes und ca. 1.92–1.94 Å (Mittelwert 1.93 Å) für tetraedrisch koordiniertes Bor sind die B–S-Bindungslängen in allen bisher untersuchten Verbindungen bemerkenswert konstant<sup>[123]</sup>, wobei der Unterschied der beiden Werte erheblich größer ist als bei den homologen Systemen  $\text{BCl}_3$  (1.76 Å) und  $\text{BCl}_4^-$  (1.84 Å). Daraus sowie aus den experimentellen B–C-Einfachbindungslängen von 1.55 Å in  $\text{B}_2\text{S}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ <sup>[113]</sup> (Fig. 16) und von 1.58 Å in Trimethylboran<sup>[114]</sup> ergeben sich als Einfachbindungs-Kovalenzradien im Sinne von Pauling 0.93 Å für tetraedrisch koordiniertes Bor sowie 0.85 Å für trigonal-planar koordiniertes Bor<sup>[115]</sup>. Diese Werte (vgl. <sup>[23]</sup>) entsprechen den neuen experimentellen Daten besser als die Paulingschen Werte<sup>[116]</sup> 0.88 und 0.81 Å.

## 5. Thiogallate und Thioindate – neue Synthesemethoden und neue Strukturprinzipien

Ternäre Sulfide und Selenide des Galliums und Indiums mit Alkalimetallen wurden bisher in der Regel durch Hochtemperatur-Schmelzreaktionen oder -Feststoffreaktionen hergestellt (z. B. <sup>[117–122]</sup>). In polaren Lösungsmitteln war eine Solvolyse zu befürchten. Durch nucleophilen Abbau von  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  und  $\text{In}_2\text{S}_3$  in konzentrierten wässrigen Sulfidlösungen konnten jedoch nun erstmals aus Lösungsreaktionen molekulare Thiogallate und Thioindate sowie analoge Selenoverbindungen erhalten werden<sup>[123–127]</sup> (vgl. auch <sup>[128]</sup>). In einem weiten Konzentrationsbereich sind  $\text{Ga}_4\text{S}_{10}^{8-}$ ,  $\text{Ga}_4\text{Se}_{10}^{8-}$ ,  $\text{In}_4\text{S}_{10}^{8-}$  und  $\text{In}_4\text{Se}_{10}^{8-}$  die vorherrschenden Spezies, die sich in Form stark hydratisierter farbloser Alkalimetallsalze (z. B.  $\text{Na}_8\text{In}_4\text{S}_{10} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_8\text{Ga}_4\text{S}_{10} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ) isolieren lassen<sup>[123–127]</sup>. Wie Röntgen-Strukturanaly-

sen an diesen Phasen zeigen, sind die Anionen wie  $\text{B}_4\text{S}_{10}^{8-}$  in  $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{S}_5$  Adamantan-artig aufgebaut und haben fast ideale  $T_d$ -Symmetrie (Fig. 17). Ihre thermische Stabilität und Solvolysebeständigkeit sind bemerkenswert.

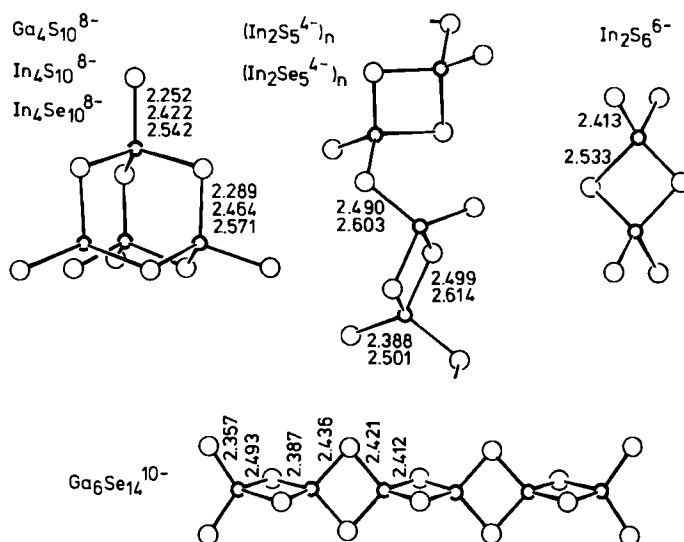


Fig. 17. Adamantan-artiges  $\text{Ga}_4\text{S}_{10}^{8-}$ ,  $\text{Ga}_4\text{Se}_{10}^{8-}$ ,  $\text{In}_4\text{S}_{10}^{8-}$  und  $\text{In}_4\text{Se}_{10}^{8-}$  aus wässriger Lösung sowie nach Hochtemperaturmethoden hergestelltes  $(\text{In}_2\text{S}_5^{4-})_n$ ,  $(\text{In}_2\text{Se}_5^{4-})_n$ ,  $\text{In}_2\text{S}_6^{6-}$  und  $\text{Ga}_6\text{Se}_{14}^{10-}$  mit Bindungslängen [Å].

Bisher bekannte wasserfreie Thioindate und -gallate der Alkalimetalle und ihre Selenoanaloge haben die Zusammensetzung  $\text{MInS}_2$ ,  $\text{MGaS}_2$ ,  $\text{MInSe}_2$  und  $\text{MGaSe}_2$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ). Sie sind bei früheren struktursystematischen Arbeiten<sup>[117, 118]</sup> und im Zusammenhang mit Hochdruckumwandlungen<sup>[119]</sup> untersucht worden. Danach gehören  $\text{NaInS}_2$  und  $\text{NaInSe}_2$ <sup>[117]</sup> sowie die Hochdruckmodifikation  $\text{KInS}_2\text{-III}$ <sup>[119]</sup> dem  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Typ mit oktaedrischer Koordination von In an, die Hochdruckformen  $\text{KInS}_2\text{-II}$  und  $\text{RbInS}_2\text{-II}$  sind isotyp mit  $\text{TiSe}$  ( $\text{InS}_4$ -Tetraeder)<sup>[119]</sup>, während das Strukturprinzip der wichtigen stabilen Form der K-, Rb- und Cs-Verbindungen<sup>[118, 119]</sup> wegen starker Fehlordnungs- und Verzwilligungsprobleme bisher unbekannt blieb. Es konnte jedoch kürzlich an  $\text{KInSe}_2$ <sup>[129, 130]</sup> geklärt werden:  $\text{KInSe}_2$  bildet nicht die vorausgesagte und in  $\text{CsGaSe}_2$ <sup>[120]</sup> realisierte  $\text{KFeS}_2$ -ähnliche Kettenstruktur, sondern eine Schichtstruktur, in der adamantanartige  $\text{In}_4\text{S}_{10}$ -Gruppen über Ecken miteinander zweidimensional verknüpft sind. K ist trigonal-prismatisch koordiniert (Fig. 18). Dieser Strukturtyp entspricht dem 1978 charakterisierten  $\text{TiGaSe}_2$ <sup>[131]</sup>, dem z. B. für optoelektronische Anwendungen Bedeutung zukommt<sup>[132]</sup>.

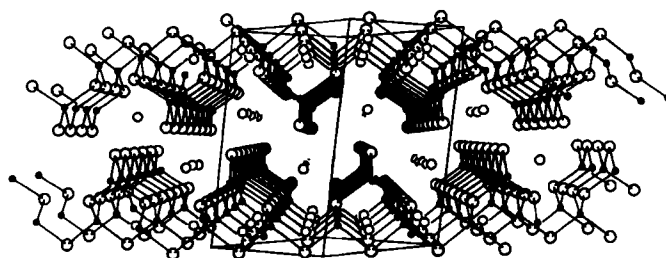


Fig. 18.  $\text{KInSe}_2$ - und  $\text{TiGaSe}_2$ -Struktur: Schichten eckenverknüpfter adamantanartiger  $\text{In}_4\text{S}_{10}^{8-}(\text{Ga}_4\text{Se}_{10}^{8-})$ -Gruppen.

Andere neue Thioindate und Selenogallate konnten durch unkonventionelle Reaktionen von Rubidium mit Indiummonosulfid bzw. von Caesium mit Galliummonoselenid erhalten werden. Im ersten Fall entstehen  $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$  und  $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ <sup>[133]</sup>, die dimere, aus zwei kantenverknüpften  $\text{InS}_4$ -Tetraedern bestehende  $\text{In}_2\text{S}_6$ -Einheiten enthalten. Sie sind in  $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$  wie die analogen Einheiten in dem ähnlich zugänglichen  $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{Se}_5$ <sup>[129]</sup> über je zwei S- bzw. Se-Atome zu polymeren  $(\text{In}_2\text{S}_5^{4-})_n$ - bzw.  $(\text{In}_2\text{Se}_5^{4-})_n$ -Ketten verknüpft (Fig. 19); in  $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$  liegen sie als isolierte  $\text{In}_2\text{S}_6^{6-}$ -Ionen vor (Fig. 17). Im Fall der Ga/Se/Cs-Reaktion wird das ebenfalls röntgenographisch charakterisierte, 19 Å lange, kantenverknüpfte, ungewöhnliche Ion  $\text{Ga}_4\text{Se}_{14}^{10-}$  in der Verbindung  $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_4\text{Se}_{14}$  erhalten<sup>[134]</sup> (Fig. 17).

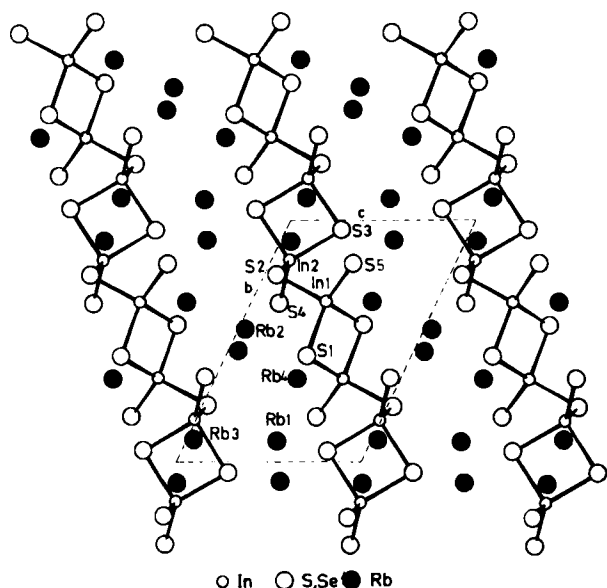


Fig. 19.  $(\text{In}_2\text{S}_5^{4-})_n$ - bzw.  $(\text{In}_2\text{Se}_5^{4-})_n$ -Kettenstruktur in der Elementarzelle von  $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$  [133] und  $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{Se}_5$ .

Ein Selenogallat  $\text{Na}_2\text{Ga}_2\text{Se}_3$  mit Ga–Ga-Bindungen (2.40 Å) bildet sich aus einem 2:2:3-Gemisch der Elemente bei 990 °C; die Struktur enthält in einem verzerrten  $\text{NaCrS}_2$ -Typ schichtartig verknüpfte  $\text{Ga}_2\text{Se}_6$ -Gruppen mit gestaffelter Konformation<sup>[135]</sup>.

## 6. Thiosilicate, Thiogermanate, Thiostannate

Eine besonders rasche Entwicklung im letzten Jahrzehnt zeigt dieses Teilgebiet der Thioanionen-Chemie. Durch präparative Arbeiten sowohl in Lösung bei Normaltemperatur als auch mit Hochtemperatur-Schmelzreaktionen in Kombination mit modernen Methoden der Röntgen-Strukturanalyse und der Raman-Spektroskopie konnte ein System von monomeren, oligomeren und polymeren Thioanionen erschlossen werden. Trotz teilweise anderer Bildungs- und Strukturprinzipien und anderer chemischer Eigenschaften erinnern manche Merkmale dieser Verbindungsklasse an die Vielfalt entsprechender Sauerstoffverbindungen, besonders der Silicate.

Ein systematischer Überblick insbesondere über die festkörper- und strukturechemischen Aspekte ternärer Sulfide des Siliciums, Germaniums und Zinns<sup>[136]</sup>, der die wesentliche Literatur bis 1976 zusammenfaßt, ist bereits erschienen<sup>[137]</sup>, so daß hier bei der Erörterung neuerer Entwicklungen stärker molekulare Aspekte betont werden sollen.

### 6.1. Mehrkernige Thio- und Selenoanionen durch Kondensationsreaktionen

Jedem Chemiker, der im Praktikum während der anorganisch-chemischen Ausbildung den qualitativen Analysen-Trennungsgang kennengelernt hat, ist die Bildung von Thioanionen des vierwertigen Zinns, des Arsens und des Antimons geläufig. Sie werden im Lehrbuch korrekt als  $\text{SnS}_4^{4-}$  oder  $\text{SnS}_3^{3-}$  bzw. als  $\text{AsS}_3^{3-}$ ,  $\text{SbS}_3^{3-}$ ,  $\text{AsO}_x\text{S}_{4-x}^{3-x}$  oder  $\text{SbO}_x\text{S}_{4-x}^{3-x}$  formuliert; jedoch waren beim Stand von 1970 keine Informationen über eine Chemie dieser monomeren tetraedrischen Ionen vorhanden. Warum sollten Thioanionen in Lösung nicht zu ähnlichen Kondensationsreaktionen fähig sein wie entsprechende Oxoanionen? In der Tat gelingt es im Fall der Thiogermanate und -stannate auf dem konventionellen Syntheseweg des nucleophilen Abbaus der polymeren Sulfide  $\text{GeS}_2$  bzw.  $\text{SnS}_2$  mit wäßriger Alkalimetallsulfidlösung, eine Reihe neuer Polythioanionen herzustellen. Notwendig zur Isolierung reiner Phasen ist eine genaue Kontrolle von pH-Wert und Konzentrationsverhältnissen der Komponenten im Reaktionsgemisch. Wie auch die Thioanionen der Nachbarelemente aus der 3. und 5. Hauptgruppe sind die Thioanionen von Germanium und Zinn farblos und in Form ihrer Alkali- und Erdalkalimetallsalze leicht löslich in Wasser. Im einzelnen konnten bisher folgende Thiogermanate und Thiostannate in Lösung erzeugt, kristallin isoliert und strukturell vollständig charakterisiert werden:

- monomere Spezies  $\text{GeS}_4^{4-}$  und  $\text{SnS}_4^{4-}$  sowie entsprechende Selenoanionen  $\text{GeSe}_4^{4-}$  und  $\text{SnSe}_4^{4-}$ , die in Lösung und im kristallinen Salz als unverzerrte tetraedrische (hydratisierte) Ionen vorliegen<sup>[138–141]</sup> (Fig. 20);

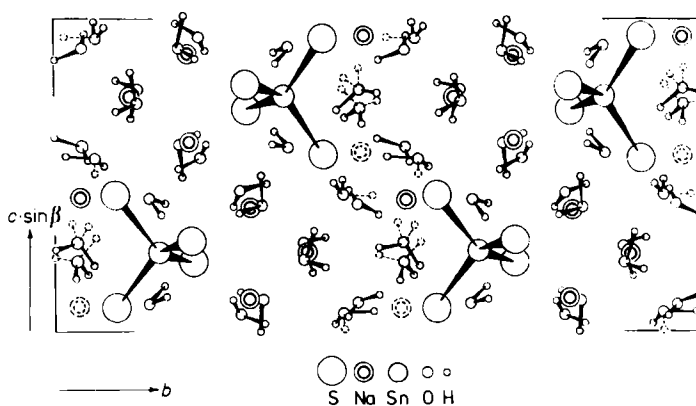


Fig. 20. Struktur von  $\text{Na}_4\text{SnS}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . Die  $\text{Na}^+$ -Ionen sind oktaedrisch von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen koordiniert; Thioanionen und  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle sind durch  $\text{OH} \cdots \text{S}$ -Wasserstoffbrücken verbunden. Ein Teil des Na– $\text{H}_2\text{O}$ -Systems ist fehlgeordnet [138].

- dimere Spezies  $\text{Ge}_2\text{S}_7^{6-}$ ,  $\text{Ge}_2\text{Se}_7^{6-}$ ,  $\text{Sn}_2\text{S}_7^{6-}$  und  $\text{Sn}_2\text{Se}_7^{6-}$ , die aus zwei eckenverknüpften Tetraedern bestehen, in ihrer Struktur also den bekannten Oxoanionen  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$  oder  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  entsprechen und die die erste Stufe der Tetraeder-Kondensationsreaktionen repräsentieren<sup>[142]</sup>;
- ein neuer Typ dimerer, aus zwei kantenverknüpften Tetraedern bestehender Spezies  $\text{Ge}_2\text{S}_6^{6-}$ ,  $\text{Ge}_2\text{Se}_6^{6-}$ ,  $\text{Sn}_2\text{S}_6^{6-}$  und  $\text{Sn}_2\text{Se}_6^{6-}$ <sup>[143–145]</sup>;

- polymere Spezies aus eckenverknüpften Tetraederketten wie  $(\text{GeS}_3^{2-})_n$  und  $(\text{SnS}_3^{2-})_n$ , die beim Auskristallisieren aus Lösungen mit ähnlichen mittleren pH-Werten (Fig. 25) entstehen und die isomer zu  $\text{Ge}_2\text{S}_6^{4-}$  und  $\text{Sn}_2\text{S}_6^{4-}$  sind<sup>[146]</sup>;
- tetramere adamantanartige Spezies der Zusammensetzung  $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$ ,  $\text{Ge}_4\text{Se}_{10}^{4-}$ ,  $\text{Sn}_4\text{S}_{10}^{4-}$  und  $\text{Sn}_4\text{Se}_{10}^{4-}$ , die als vorwiegende Kondensationsprodukte in Lösung bei niedrigeren pH-Werten (je nach System etwa zwischen pH=7 und pH=3), d.h. bei höheren Protonierungsgraden der an den Kondensationsreaktionen beteiligten Thioanionen und Sulfidionen, gebildet werden<sup>[147-149]</sup> (Fig. 21);

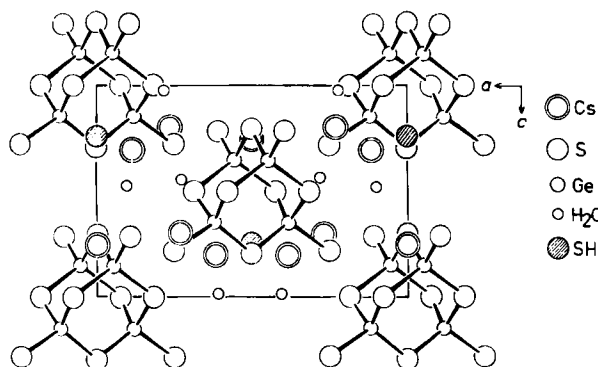


Fig. 21. Adamantanartige  $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$ -Ionen in der Kristallstruktur des Doppelsalzes  $\text{Cs}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10} \cdot \text{CsSH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

- aus zwei adamantanartigen Spezies durch Kondensation über eine Ecke entstandenes  $\text{Ge}_8\text{S}_{19}^{6-}$ <sup>[150, 151]</sup> (Fig. 22);

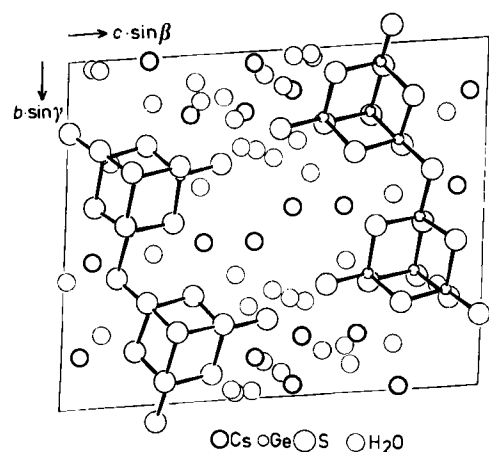


Fig. 22.  $\text{Ge}_8\text{S}_{19}^{6-}$ -Ionen in  $\text{Cs}_8\text{Ge}_8\text{S}_{19} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ .

- im Fall des Zinns bei pH=3 ein neuartiges Makro-Polyanion der Zusammensetzung  $\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}^{8-}$  mit ungewöhnlichen Struktureigenschaften<sup>[151, 152]</sup> (Fig. 23).

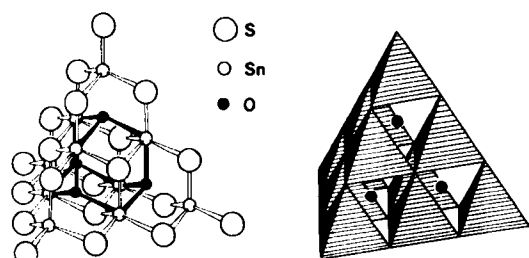


Fig. 23.  $\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}^{8-}$ , das größte bisher isolierte Thioanion. Die eingebauten O-Atome sind nur an drei der vier benachbarten Sn-Atome gebunden [152].

In Fig. 24 sind alle genannten Ionentypen in ihrem molekularen Aufbau dargestellt. Fig. 25 zeigt schematisch die Raman-spektroskopisch ermittelten Stabilitätsbereiche der Thiogermanate in wäßriger Lösung. Allgemein ist zu erkennen, daß im Vergleich zu Kondensationsreaktionen entsprechender Oxoanionen, z.B. der Silicate und Germanate, die pH-Bereiche für gleiche Kondensationsgrade im Fall der Schwefelverbindungen wegen ihrer deutlich höheren Acidität nach niedrigeren pH-Werten verschoben sind.

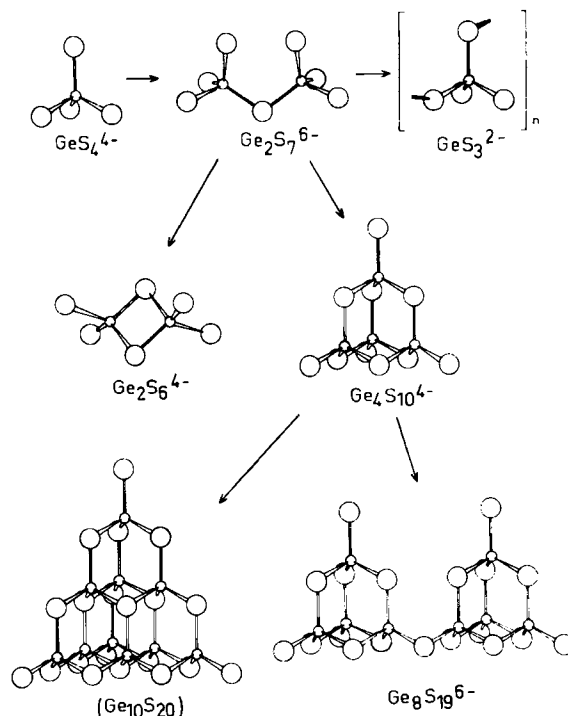


Fig. 24. Kondensationswege von Thioanionen in wäßriger Lösung am Beispiel der Thiogermanate. Das links unten gezeigte  $\text{X}_{10}\text{Y}_{20}$ -„Supertetraeder“ ist für Germanium bisher nicht bekannt, ist jedoch im  $\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}^{8-}$  mit eingelagerten O-Atomen (Fig. 23) und im eckenverknüpften polymeren Anion  $(\text{B}_{10}\text{S}_{18}^{6-})_n$  von  $\text{Ag}_3\text{B}_5\text{S}_9$  (Fig. 14) realisiert.

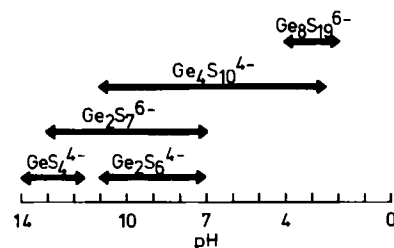


Fig. 25. Existenzbereiche der oligomeren Thiogermanate in wäßriger Lösung.

Die aus Lösung hergestellten einfachen tetraedrischen Spezies (Fig. 20) haben wie die dimeren und tetrameren Anionen Parallelen in einer Reihe von wasserfreien Phasen, die durch Festkörperreaktionen hergestellt wurden<sup>[137]</sup> und entsprechen den tetraedrischen Struktureinheiten in den Phasen  $\text{M}_4^{\text{I}}\text{M}'\text{S}_4$ ,  $\text{M}_2^{\text{II}}\text{M}'\text{S}_4$  und  $\text{M}_4^{\text{III}}(\text{M}'\text{S}_4)_3$  mit  $\text{M}' = \text{Na}, \text{Ti}, \text{Cu}$ ;  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Eu}$ ;  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Seltenerdmetall}$ ;  $\text{M}' = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  oder in chalkopyritartigen Phasen wie  $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{GeS}_4$  oder  $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{SnS}_4$  (vgl. <sup>[137]</sup>).

In  $\text{Ge}_2\text{S}_6^{4-}$  und seinen Homologen tritt wie in dem ähnlichen  $\text{In}_2\text{S}_6^{6-}$  und  $\text{In}_2\text{Se}_6^{6-}$  sowie in formal analogen Thioverbindungen der Übergangsmetalle wie  $\text{Fe}_2\text{S}_6^{6-}$  [153] mit der Kantenverknüpfung der Polyeder ein Strukturprinzip zutage, das typisch für bestimmte Schwefel- und Selenverbindungen zu sein scheint, während es in Sauerstoffverbindungen nur in Ausnahmefällen realisiert ist [154]. Wichtige Beispiele hierfür sind die Strukturen von  $\text{SiS}_2$  und  $\text{SiSe}_2$  (kantenverknüpfte Tetraederketten [155, 156]) im Gegensatz zu den verschiedenen Modifikationen von  $\text{SiO}_2$  [157], weiterhin die Silicium-Sulfidhalogenide ( $\text{SiSCl}_2$ )<sub>2</sub> und ( $\text{SiSBr}_2$ )<sub>2</sub> (vgl. Abschnitt 7) sowie ungewöhnliche Tetraeder-Kantenverknüpfungen in den Hochtemperaturmodifikationen von  $\text{GeS}_2$  und  $\text{GeSe}_2$  [160].  $\text{Ge}_2\text{S}_6^{4-}$  und seine Homologen sind formal als dimerer Ausschnitt aus der polymeren  $\text{SiS}_2$ -Kette zu betrachten. Das „Metathioantannat“  $\text{SnS}_3^{2-}$  der älteren Literatur ist somit durch die Strukturanalyse als Hexathiodistannat  $\text{Sn}_2\text{S}_6^{4-}$  identifiziert.

Das Verknüpfungsprinzip der  $(\text{GeS}_3^{2-})_n$ - und  $(\text{SnS}_3^{2-})_n$ -Ketten, z. B. in  $\text{K}_2\text{SnS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [146], entspricht den „Zweiereinfachketten“ in der Silicatchemie [161] und ist auch in den wasserfreien Phasen  $\text{PbGeS}_3$  [162] und  $\text{Na}_2\text{GeS}_3$  [163] sowie in modifizierter Form in der neuen  $\text{TlBS}_3$ -Phase [103] in verschiedenen Kation-abhängigen Varianten realisiert (Fig. 26).

Das adamantanartige  $\text{Si}_4\text{S}_{10}^{4-}$  und analoge  $\text{Si}_4\text{Se}_{10}^{4-}$  kann wegen der Solvolyseempfindlichkeit der Si-S-Bindung

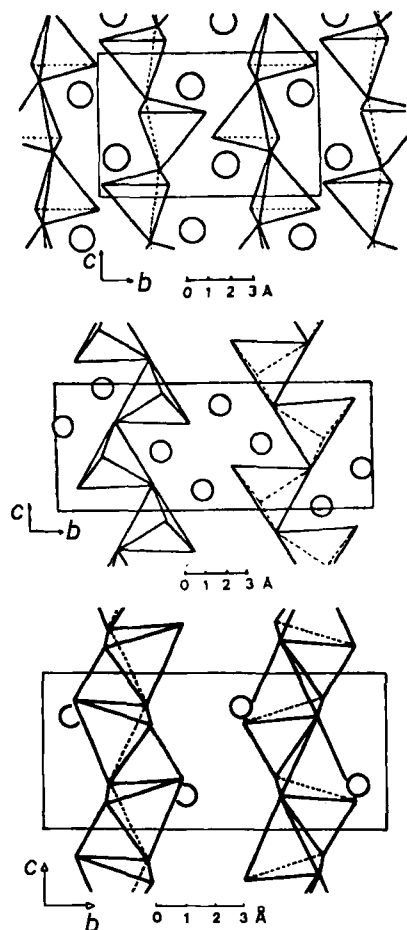


Fig. 26. Verschiedene Konfigurationen der  $(\text{GeS}_3^{2-})_n$ -Tetraederketten und Kationenverteilung in  $\text{PbGeS}_3$  [162] und  $\text{Na}_2\text{GeS}_3$  [163] im Vergleich zur Disulfid-überbrückten ähnlichen  $(\text{BS}_3)_n$ -Kette in  $\text{TlBS}_3$ . Alle drei Strukturen zeigen „Zweiereinfachketten“.

nicht in Lösung hergestellt werden, ist aber mit Hochtemperaturmethoden z. B. als  $\text{Na}_4\text{Si}_4\text{S}_{10}$  [164] zugänglich. Ebenso können nach Hochtemperaturmethoden im Gegensatz zu den kristallinen Phasen aus Lösung (z. B.  $\text{Cs}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [148] und  $\text{Na}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  [151]) wasserfreie Thio- und Selenogermanate erhalten werden (z. B.  $\text{Na}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$  [165],  $\text{Ba}_2\text{Ge}_4\text{S}_{10}$  [164],  $\text{Ti}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$  [166],  $\text{Ti}_4\text{Ge}_4\text{Se}_{10}$  [167]). Die adamantanartige Thiogermaniumsäure  $\text{H}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10} = \text{Ge}_4\text{S}_6(\text{SH})_4$  ist in Dimethylformamid als monomeres solvatisiertes Molekül herstellbar, polymerisiert allerdings beim Versuch der Isolierung im festen Zustand [149]. Die tetrameren Thioanionen des Siliciums, Germaniums und Zinns vervollständigen eine bemerkenswerte Reihe isovalenzelektronischer Spezies mit Elementen der 5. bis 3. Hauptgruppe, die von den neutralen Molekülen  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  und  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  über die Ionen  $\text{M}_4^{\text{IV}}\text{S}_{10}^{4-}$  und  $\text{M}_4^{\text{IV}}\text{Se}_{10}^{4-}$  ( $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$ ) zu den vorher diskutierten hochgeladenen Ionen  $\text{M}_4^{\text{III}}\text{S}_{10}^{8-}$  und  $\text{M}_4^{\text{III}}\text{Se}_{10}^{8-}$  ( $\text{M}^{\text{III}} = \text{B, Ga, In}$ ) führt. In Tabelle 1 sind einige Bindungsparameter von Beispielen dieser Verbindungsklasse zusammengestellt, die typische allgemeine Bindungsmerkmale von Hauptgruppenelement-Chalkogenoanionen erkennen lassen (vgl. auch Fig. 17).

Tabelle 1. Struktur- und Bindungsdaten isovalenzelektronischer Oxide, Sulfide, Thio- und Selenoanionen mit Adamantan-Struktur im Vergleich zu einfachen tetraedrischen Anionen. Bindungslängen in Å, Kraftkonstanten in N/cm.

	Bindungslängen			Kraftkonstanten			Lit.
	$d_{\text{M-S(O)}}$		$d_1$	$f_{\text{M-S(O)}}$		$f_1$	
	terminal	Brücke		terminal	Brücke		
$\text{P}_2\text{O}_{10}$	1.43	1.60	1.71	11.2	5.38	4.00	[169]
$\text{P}_4\text{S}_{10}$	1.96	2.09	2.12	3.01	2.61	2.37	[169]
$\text{Si}_4\text{S}_{10}^{4-}$	2.04	2.15	2.16			2.21	[137, 164]
$\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$	2.12	2.24	2.23	2.17	2.10	2.13	[137, 148, 149, 169]
$\text{Ge}_4\text{Se}_{10}^{4-}$	2.26	2.37	2.36			1.91	[167, 170]
$\text{Ba}_4\text{S}_{10}^{8-}$	1.92	1.92	1.91			2.67	[8, 40, 50]
$\text{Ga}_4\text{S}_{10}^{8-}$	2.25	2.29	2.26	1.95	1.89	2.07	[125–127]
$\text{Ga}_4\text{Se}_{10}^{8-}$	2.38	2.41	2.39			1.85	[125, 126]
$\text{In}_4\text{S}_{10}^{8-}$	2.42	2.46	2.46	1.59	1.53	1.67	[125–127]
$\text{In}_4\text{Se}_{10}^{8-}$	2.54	2.57	2.59			1.50	[125, 126]
$\text{PS}_4^{3-}$	2.06		2.12	2.64		2.37	[169]
$\text{AsS}_4^{3-}$	2.22		2.22	2.26		2.20	[169]
$\text{AsSe}_4^{3-}$	2.32		2.35	1.95		1.97	[33]
$\text{SbS}_4^{3-}$	2.35		2.43	2.13		1.74	[169]
$\text{SiS}_4^{2-}$	2.12		2.16	2.32		2.21	[137, 171–174]
$\text{GeS}_4^{4-}$	2.21		2.23	2.12		2.13	[137, 139, 169]
$\text{GeSe}_4^{4-}$	2.35		2.36	1.90		1.90	[140]
$\text{SnS}_4^{4-}$	2.39		2.42	1.71		1.75	[137–139, 169]
$\text{SnSe}_4^{4-}$	2.52		2.55	1.59		1.53	[141]

Die angegebenen gerundeten Bindungslängen sind zum Teil Mittelwerte über mehrere Verbindungen.

$d_1$ : Summe der nach Schomaker-Stevenson korrigierten Kovalenz-Einfachbindungsabstände = „Einfachbindungsabstand“.

$f_1$ : Für eine Einfachbindung zu erwartende Kraftkonstante, abgeschätzt nach Siebert [107].

$f_{\text{M-S(O)}}$ : Valenzkraftkonstanten aus Normalkoordinatenanalysen.

Es wird z. B. deutlich, daß die Ionen der 4. Hauptgruppe entsprechend ihren einfachen Valenzstrukturen im wesentlichen Einfachbindungen enthalten. Jedoch sind die  $\pi$ -Bindungsanteile in  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  sowie in Thio- und Selenoanionen

der 5. Hauptgruppe auch keineswegs stark. Dies ist im Gegensatz zu entsprechenden Oxoverbindungen und zu den stark  $\pi$ -gebundenen Thio- und Selenoverbindungen der Übergangsmetalle, z. B. von  $V^V$ ,  $Mo^{VI}$ ,  $W^{VI}$  und  $Re^{VII}$  [168]. Typisch für Thio- und Selenosilicate, -germanate und -stannate ist dennoch eine gegenüber den Brückenbindungen signifikante Verkürzung der Bindungen zu den terminalen, als stärkere (n-d) $\pi$ -Donoren wirkenden, formal negativ geladenen S- bzw. Se-Atomen. Dieser Effekt ist um so größer, je kleiner die Zahl der S- oder Se-Atome pro Zentralatom ist. In den adamantanartigen Ionen des Bors, Galliums und Indiums sind vier zusätzliche negative Ladungen am zentralen Käfig lokalisiert. Bei insgesamt niedrigeren Gesamt-Bindungsgraden ist hier praktisch keine Tendenz zur  $\pi$ -Verstärkung der terminalen Bindungen erkennbar.

Von analytischem Interesse für einen spektroskopischen Nachweis der adamantanartigen Moleküle ist die im Raman-Spektrum sehr intensive symmetrische Gerüstschwingung  $\nu_2(A_1)$ , die für jede Elementkombination charakteristische Werte annimmt (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2. Wellenzahlen der symmetrischen Gerüstschwingungen  $\nu_2(A_1)$  von adamantanartigen Oxo- und Thioverbindungen.

	$\nu_2$ [cm <sup>-1</sup> ]	Lit.
P <sub>4</sub> S <sub>10</sub>	406	[169]
As <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	381	[169]
Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	256	[169]
Na <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> S <sub>10</sub>	375	[164]
Si <sub>4</sub> S <sub>6</sub> (SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (SHNC <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	374	[185]
Si <sub>4</sub> S <sub>6</sub> Br <sub>4</sub>	366	[185]
Ge <sub>4</sub> S <sub>10</sub> <sup>4-</sup> (wäßrige Lösung)	348	[169]
Ba <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> S <sub>10</sub>	360	[164]
Na <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub> S <sub>10</sub> · 17 H <sub>2</sub> O	348	[150]
Cs <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub> S <sub>10</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	340	[169]
Ge <sub>4</sub> S <sub>6</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	355	[169]
Ge <sub>4</sub> S <sub>6</sub> Br <sub>4</sub>	363	[221]
Ge <sub>4</sub> S <sub>6</sub> I <sub>4</sub>	359	[221]
Ge <sub>4</sub> Se <sub>6</sub> I <sub>4</sub>	207	[184]
Na <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub> Se <sub>10</sub> · x H <sub>2</sub> O	207	[170]
Ga <sub>4</sub> S <sub>10</sub> <sup>8-</sup> (wäßrige Lösung)	313	[125]
K <sub>8</sub> Ga <sub>4</sub> S <sub>10</sub> · 16 H <sub>2</sub> O	311	[127]
In <sub>4</sub> S <sub>10</sub> <sup>10-</sup> (wäßrige Lösung)	302	[125]
K <sub>8</sub> In <sub>4</sub> S <sub>10</sub> · 16 H <sub>2</sub> O	297	[127]

Wie die Figuren 22 und 24 zeigen, sind in  $Ge_4S_{10}^{6-}$  die verknüpften  $Ge_4S_{10}$ -Einheiten parallel angeordnet, so daß das Ion als Ganzes wie  $Ge_4S_{10}^{4-}$  einen Ausschnitt aus der Zinkblende-Struktur dargestellt. Das Ion entsteht beim Ansäuern wäßriger Thiogermanat-Lösungen auf pH=2.5 und ist das größte Anion, das vor der Fällung des polymeren  $GeS_2$  bei geringfügig stärkerem Ansäuern isolierbar ist.

## 6.2. Thio-oxoanionen von Germanium und Zinn

In  $Sn_{10}O_4S_{20}^{8-}$  sind zehn  $SnS_4$ -Tetraeder parallel über Ecken wie in den  $B_{10}S_{20}$ -Einheiten von  $Ag_3B_5S_9$  (Fig. 14) zu einem  $Sn_{10}S_{20}$ -„Supertetraeder“ verknüpft, wobei vier zusätzliche, in Tetraederlücken eingebaute O-Atome die Koordination von sechs der zehn Sn-Atome zu verzerrten  $SnS_4O_2$ -Oktaedern ergänzen [152]. Es ist als bisher einziges Thio-oxostannat in wäßriger Lösung als diskretes Ion stabil und in Form von hydratisierten Alkalimetallsalzen (z. B.

$Cs_8Sn_{10}O_4S_{20} \cdot 13 H_2O$  [152],  $Na_8Sn_{10}O_4S_{20} \cdot 32 H_2O$  [150]) isolierbar (Fig. 27).

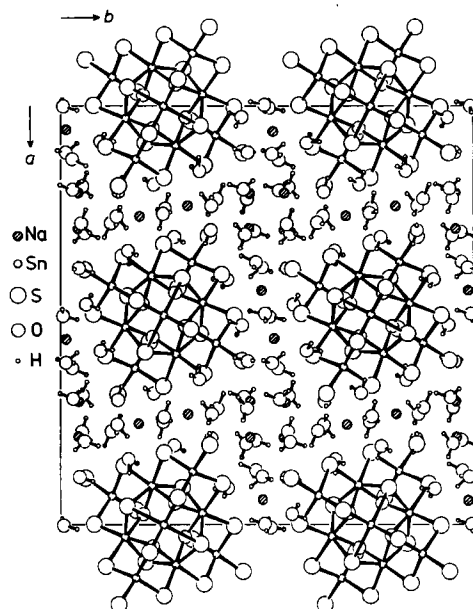


Fig. 27. Anordnungen der  $Sn_{10}O_4S_{20}^{8-}$ -Ionen in der Struktur von  $Na_8Sn_{10}O_4S_{20} \cdot 32 H_2O$ , die durch ein ausgedehntes  $OH \cdots S$ -Wasserstoffbrückensystem zwischen den hydratisierten Kationen  $[Na(OH_2)_6]^+$  und den Thioanionen stabilisiert ist.

Neue Thio-oxogermanate sind ebenfalls aus wäßriger Lösung erhältlich. Die bei stöchiometrischen Sulfid-Hydroxid-Verhältnissen entstehenden Anionen  $GeS_2(OH)_2^{2-}$  und  $GeS_3OH^{3-}$  [175, 176] (Fig. 28) sind an den Sauerstoffatomen protoniert. Die auffallend geringe Acidität der Sauerstoff-Funktionen unterscheidet diese Ionen grundsätzlich von den Thiophosphaten  $PS_xO_{4-x}^{3-x}$  und Thioarsenaten  $AsS_xO_{4-x}^{3-x}$ , in denen die Mesomeriestabilisierung der  $PO_{4-x}^{3-x}$ - und  $AsO_{4-x}^{3-x}$ -Teile die Deprotonierung begünstigt. Auch höherkondensierte Thio-oxogermanate sollten aus Lösung herstellbar sein. Durch

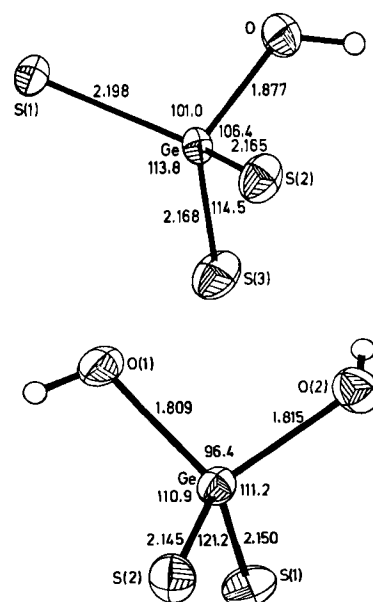


Fig. 28.  $GeS_3OH^{3-}$ -Ion in der Struktur von  $Na_3GeS_3OH \cdot 8 H_2O$  und  $GeS_2(OH)_2^{2-}$ -Ion in festem  $Na_2GeS_2(OH)_2 \cdot 5 H_2O$  mit Bindungslängen [Å] und Valenzwinkeln [°] [174].

Hochtemperatur-Feststoffreaktion von BaS, ZnO und GeS<sub>2</sub> konnte mit der Phase Ba<sub>2</sub>ZnGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>O ein Ge<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>6-</sup>-analoges S<sub>3</sub>GeOGes<sub>3</sub><sup>6-</sup> erhalten werden, das allerdings über ZnS<sub>4</sub>-Tetraeder assoziiert ist<sup>[177]</sup>.

Der größte Teil der aus Lösung isolierten Alkalimetallthiogermanate und -stannate sowie der analogen Selenverbindungen kristallisiert stark wasserhaltig mit typischen Zusammensetzungen Na<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> · 14 H<sub>2</sub>O<sup>[138]</sup>, Na<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub> · 16 H<sub>2</sub>O<sup>[141]</sup>, Na<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub> · 14 H<sub>2</sub>O<sup>[144]</sup>, K<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> · 2 H<sub>2</sub>O<sup>[146]</sup>, Cs<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub> · 3 H<sub>2</sub>O<sup>[148]</sup>, Cs<sub>6</sub>Ge<sub>8</sub>S<sub>19</sub> · 12 H<sub>2</sub>O<sup>[150]</sup>, Na<sub>2</sub>GeS<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> · 5 H<sub>2</sub>O<sup>[176]</sup>, Na<sub>3</sub>GeS<sub>3</sub>OH · 8 H<sub>2</sub>O<sup>[175]</sup> etc. Alle diese Verbindungen enthalten ausgedehnte und strukturell gut untersuchte O—H...S-Wasserstoffbrückensysteme zwischen den hydratisierten Kationen (z. B. oktaedrischen Na(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub><sup>+</sup>-Gruppen) und den Thioanionen, so daß sie wichtige Modellsysteme für diesen Wasserstoffbrückentyp repräsentieren. Strukturell und spektroskopisch besonders gut charakterisiert ist in dieser Hinsicht das mit den hier behandelten Phasen verwandte Schlipfesche Salz Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> · 9 H<sub>2</sub>O<sup>[178–180]</sup>.

### 6.3. Thio- und Selenverbindungen mit Si—Si- und Ge—Ge-Bindungen

Chemisch attraktiv sind einige Thioverbindungen mit Si—Si- und Ge—Ge-Bindungen. (S<sub>3</sub>Ge—GeS<sub>3</sub>)<sup>6-</sup> und (Se<sub>3</sub>Ge—GeSe<sub>3</sub>)<sup>6-</sup> entstehen beim nucleophilen Abbau von glasartigem Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub> bzw. Ge<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> mit Na<sub>2</sub>S in Methanol<sup>[181,182]</sup>. Auf ihre molekulare Struktur kann aus der Ähnlichkeit der Schwingungsspektren mit denen von Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> und P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> geschlossen werden (Fig. 29). Ebenso lassen sich schwingungsspektroskopisch neue gemischte Thio- und Seleno-bromogermanate GeS<sub>3</sub>Br<sup>3-</sup> und GeSe<sub>3</sub>Br<sup>3-</sup> als Produkte der Bromspaltung der Ge—Ge-Bindungen in Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>6-</sup> und Ge<sub>2</sub>Se<sub>6</sub><sup>6-</sup> nachweisen<sup>[183]</sup>.

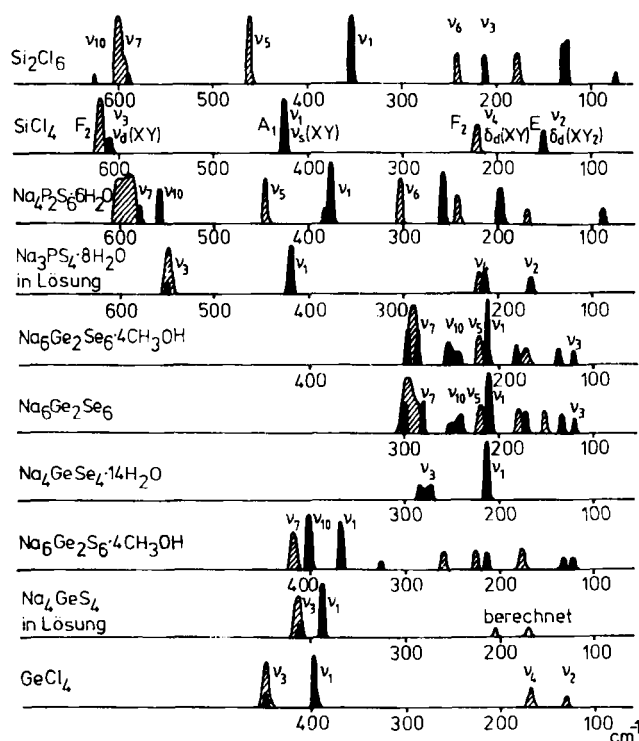
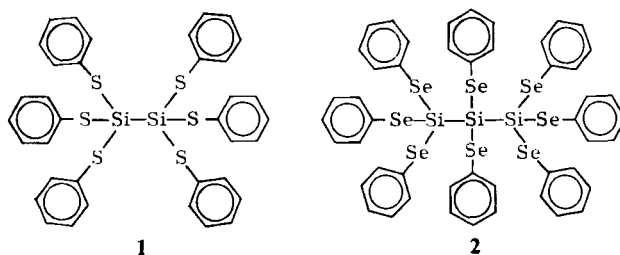
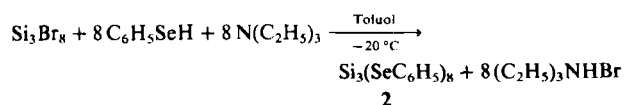


Fig. 29. Übersicht der IR- (schraffiert) und Raman-Banden (ausgezogen) verschiedener Thio- und Selenverbindungen mit Vergleichsspektren [181].

Luft- und feuchtigkeitsbeständige neuartige Disilan- und Trisilan-Derivate Si<sub>2</sub>(SR)<sub>6</sub> **1** (Fig. 30), Si<sub>3</sub>(SR)<sub>8</sub> und



Si<sub>3</sub>(SeR)<sub>8</sub> **2** bilden sich bei der Amin-katalysierten Thio- lyse von Halogensilanen<sup>[184,185]</sup>, z. B. nach



Sie können als Ausgangsstoffe zur Synthese neuer SiS- und SiSe-Verbindungen durch Bromspaltung dienen.

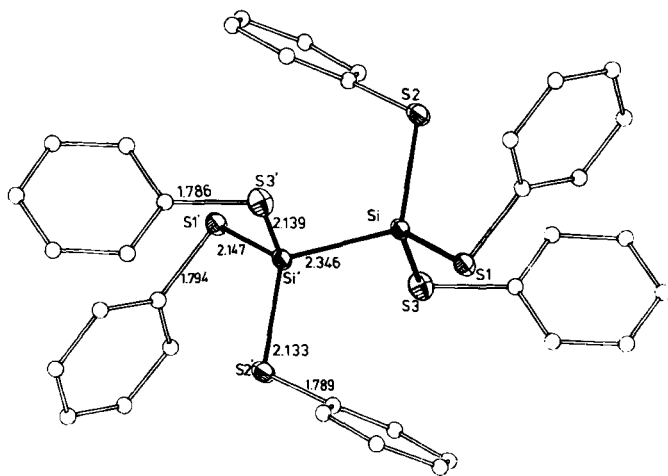


Fig. 30. Molekülstruktur von Si<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub> **1** mit Bindungslängen [Å].

### 6.4. Höhere Koordinationszahlen in Thioannaten

Höhere Koordinationszahlen als 4 treten in den Thio- und Selenverbindungen der hier betrachteten Elemente nur relativ selten bei Indium und Zinn auf, wobei es sich mit Ausnahme von Sn<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>20</sub><sup>[151,152]</sup> um Feststoffe handelt, die nach Hochtemperaturmethoden hergestellt wurden. Na<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>S<sub>8</sub><sup>[186]</sup> (Fig. 31) und Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>5</sub><sup>[187]</sup> enthalten fünf- fach koordiniertes Sn<sup>IV</sup> in trigonal-bipyramidaler Um- gebung (axiale und äquatoriale Bindungslängen 2.59 bzw. 2.43 Å).

Oktaedrisch koordiniertes Sn findet man in LT- Na<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub><sup>[188]</sup> (NaCl-Typ), in Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub><sup>[189]</sup>, PbSnS<sub>3</sub><sup>[190]</sup> (NH<sub>4</sub>CdCl<sub>3</sub>-Typ) und La<sub>2</sub>SnS<sub>5</sub><sup>[191]</sup> (Sn—S 2.56 Å). Systema- tische <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-Untersuchungen an Thio- und Se- lenostannaten<sup>[192,193]</sup> bestätigen den Strukturbefund. Bei Na<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>S<sub>8</sub> werden z. B. für die SnS<sub>5</sub>- und SnS<sub>4</sub>-Polyeder zwei Dubletts mit Isomerieverschiebungen von 1.19 bzw. 1.30 mm/s gegen BaSnO<sub>3</sub> und Quadrupolaufspaltungen von 0.54 bzw. 1.40 mm/s gemessen<sup>[193]</sup>.

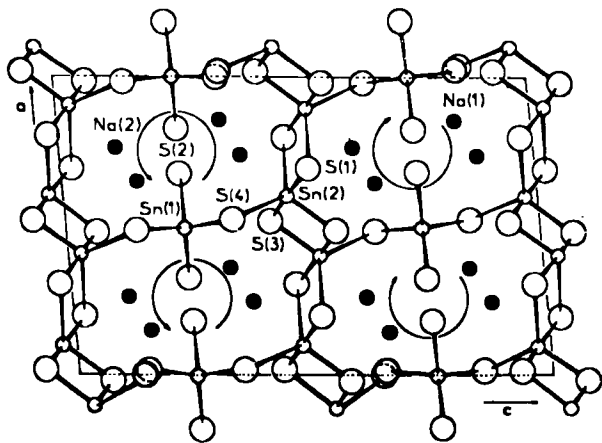


Fig. 31. Fünffach koordiniertes Zinn in  $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ : Die trigonalen  $\text{SnS}_3$ -Bipyramiden um  $\text{Sn}(2)$  bilden Ketten in der  $ab$ -Ebene, die über die  $\text{SnS}_4$ -Tetraeder um  $\text{Sn}(1)$  zu Helices parallel  $b$  verknüpft sind [186].

## 6.5. Argyrodite – Beispiel einer Klasse von Silberionenleitern

Das Mineral Argyrodit  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  ist als Thiogermanat der Prototyp einer ständig wachsenden Klasse von sulfidischen Festkörpern – besonders aktuell wegen ihrer interessanten strukturellen und physikalischen Eigenschaften<sup>[174, 194–203]</sup>. Argyrodit und seine Homologen  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  mit  $\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$  und  $\text{X} = \text{S, Se, Te}$ <sup>[196]</sup> bilden bei hohen Temperaturen eine kubisch-flächenzentrierte hochsymmetrische Struktur und durchlaufen in der Regel beim Abkühlen eine oder mehrere Phasenumwandlungen unter Symmetrierniedrigung. Abhängig von der Modifikation haben sie unterschiedliche elektronische und/oder  $\text{Ag}^+$ -Leitfähigkeit, wobei sich wie z. B. im Fall von  $\text{AgI}$  die hochsymmetrischen Hochtemperaturmodifikationen ( $\gamma$ ) durch besonders hohe  $\text{Ag}^+$ -Leitfähigkeit auszeichnen. Auch Argyrodit-verwandte Phasen mit drei- und fünfwertigen Gerüstatomen wie  $\text{Ag}_9\text{GaS}_6$ <sup>[204, 205]</sup>,  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$ ,  $\text{Ag}_7\text{AsS}_6$ <sup>[206, 207]</sup> und deren Selenanaloga zeigen solche elektrischen Eigenschaften.

Einen Zugang zum Verständnis des Bindungs- und Ionenleitungsverhaltens der Argyrodite ermöglichten die er-

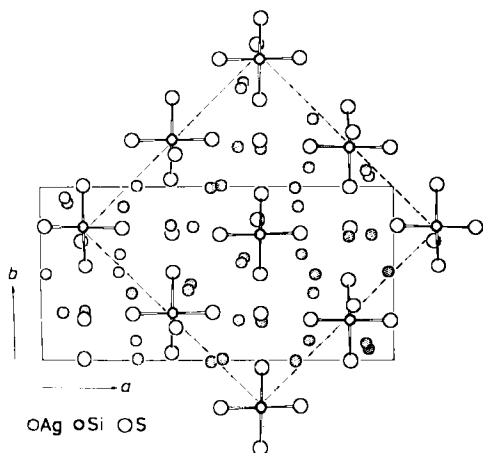


Fig. 32.  $\alpha\text{-Ag}_8\text{SiS}_6$ : Beispiel für eine Argyrodit-Struktur mit geordneter Kationenverteilung (Tiefemperaturmodifikation) [174]. Die Verbindung kann als „Doppelsalz“  $\text{Ag}_8(\text{SiS}_4)_2\text{S}_2$  mit den Anionen  $\text{SiS}_4^{4-}$  und  $\text{S}^{2-}$  aufgefaßt werden. Die Relation zur kubischen Hochtemperaturform (pseudokubische Überstruktur) ist angedeutet.  $\alpha\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$ , der eigentliche Argyrodit, ist isotyp mit  $\alpha\text{-Ag}_8\text{SiS}_6$ .

sten erfolgreichen Strukturanalysen an Argyrodit-artigen Phasen, zunächst an  $\text{Cd}_4\text{GeS}_6$ <sup>[208]</sup> und  $\text{Cd}_4\text{SiS}_6$ <sup>[172]</sup>, dann an „echten“ Argyroditen  $\alpha\text{-Ag}_8\text{SiS}_6$ <sup>[174]</sup> (Fig. 32),  $\alpha\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$ <sup>[197]</sup>,  $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeTe}_6$ <sup>[199]</sup>,  $\beta\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ <sup>[200]</sup> und an verwandten Phasen wie  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ <sup>[203]</sup> und  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ <sup>[201]</sup>.

Wie die Strukturen zeigen, unterscheiden sie sich im wesentlichen durch verschiedene Ordnungszustände des Kationengitters, während die charakteristische Anionenteilstruktur im Prinzip erhalten bleibt. Die Anordnung der Chalkogenidionen ist zu beschreiben als ein System ineinandergestellter 12-Ikosaeder und 16-Polyeder (Frank-Kasper- und Friauf-Polyeder) (vgl. z. B. <sup>[199, 201, 203]</sup>), in denen jedes Atom eines Polyeders ein anderes zentriert (Fig. 33).

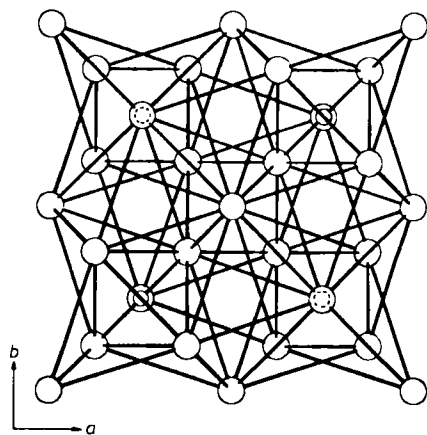


Fig. 33. Gerüststruktur der Te-Atome in der kubischen  $\text{Ag}^+$ -ionenleitenden Argyrodit-Phase  $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeTe}_6$  [199]. Die Ge-Atome (kleine Kreise) befinden sich geordnet auf 4 der 136 Tetraederlücken der Elementarzelle, die 32  $\text{Ag}^+$ -Ionen der Zelle sind statistisch über 116 weitere Lücken verteilt.

Diese Ikosaederstruktur bildet ein System flächenverknüpfter Tetraederlücken, in denen oder zwischen denen die  $\text{Ag}^+$ -Ionen in den HT-Modifikationen mehr oder weniger statistisch mit der Koordinationszahl 2, 3 oder 4 verteilt sind. Beide Faktoren – Art der Anionenpackung und starke Unterbesetzung im  $\text{Ag}^+$ -Teilgitter – bieten optimale Bedingungen für die  $\text{Ag}^+$ -Leitfähigkeit (Ähnliches gilt für  $\text{Cu}^+$ -haltige Phasen; vgl. Fig. 34 und hierzu <sup>[209]</sup>). Entsprechend diesen Vorstellungen ist es plausibel, daß bei den geordneten Tieftemperaturformen keine Ionenleitfähigkeit beobachtet wird.

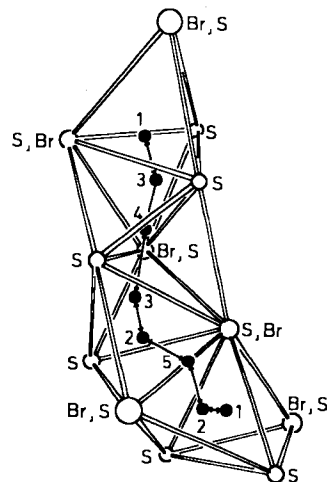


Fig. 34. Möglicher Diffusionsweg der  $\text{Cu}^+$ -Ionen in der  $\text{Cu}^+$ -ionenleitenden Argyrodit-analogen Ikosaederstruktur von  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  [203].

Weitgehend geordnet ist das  $\text{Ag}^+$ -Teilgitter auch in der Phase  $\text{Ag}_{10}\text{Si}_3\text{S}_{11}$ , in der bemerkenswerterweise zwei unterschiedliche Thiosilicat-Gruppen nebeneinander vorliegen<sup>[173]</sup> (Fig. 35).

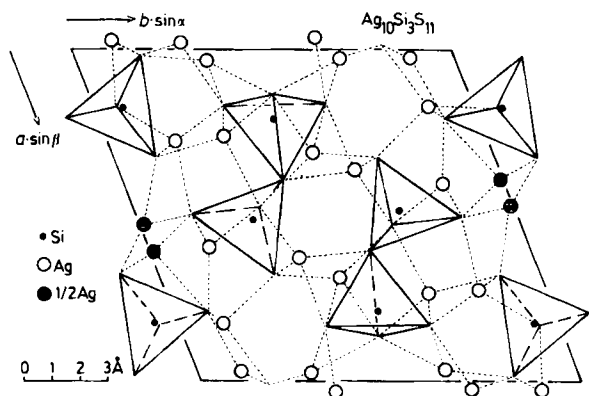


Fig. 35.  $\text{Ag}_{10}\text{Si}_3\text{S}_{11}$ : Argyrodit-verwandtes Thiosilicat mit zwei unterschiedlichen anionischen Gruppen  $\text{SiS}_4^{4-}$  und  $\text{Si}_2\text{S}_7^{6-}$ . Die  $\text{Ag}^+$ -Ionen sind weitgehend geordnet.

## 7. Sulfid- und Selenidhalogenide des Siliciums und Germaniums

Als Reagentien zur Herstellung von SiS-Verbindungen sind die molekularen Sulfidhalogenide  $(\text{SiSX}_2)_2$  mit  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  geeignet. Sie sind durch Umsetzung von  $\text{SiX}_4$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  erhältlich<sup>[210–213]</sup> (vgl. auch <sup>[214]</sup>). Ihre  $\text{Ge}_2\text{S}_6^{4-}$ -analoge und mit dem dimeren Thiophosgen  $(\text{CSiCl}_2)_2$ <sup>[215]</sup> vergleichbare 2,2,4,4-Tetrahalogen-1,3,2,4-dithiadisiletan-Struktur (Fig. 36) wurde zunächst spektroskopisch abgeleitet<sup>[216]</sup> und jetzt durch Röntgen-Strukturanalysen an  $(\text{SiSiCl}_2)_2$  und  $(\text{SiSBr}_2)_2$  gesichert<sup>[184, 185, 217, 218]</sup>.

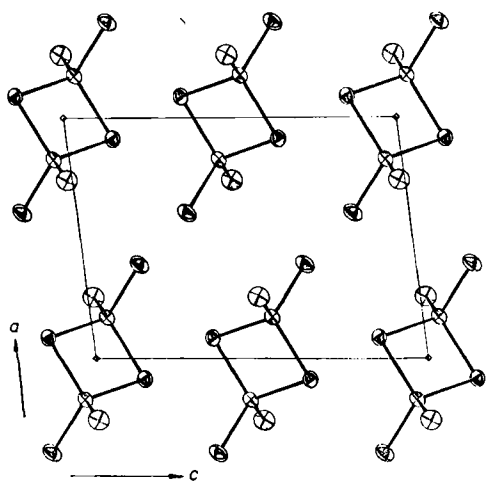
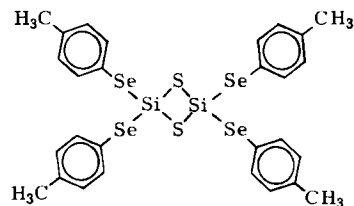


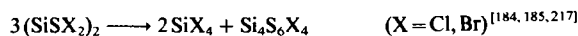
Fig. 36.  $(\text{SiSiCl}_2)_2$ : Molekül- und Kristallstruktur.  $(\text{SiSF}_2)_2$  und  $(\text{SiSBr}_2)_2$  sind ähnlich aufgebaut.

Reaktionen mit Thiolaten oder deren Selenanaloga führen z. B. zur Substitution ohne Spaltung des zentralen  $\text{Si}_2\text{S}_2$ -Ringes. So können durch Reaktion von  $(\text{SiSBr}_2)_2$  mit Selenolen in Pyridin/ $\text{CS}_2$  gezielt gemischte Si-S-Se-Verbindungen wie 3 synthetisiert werden<sup>[184, 185, 217]</sup>.



3

Eine neue Klasse von adamantanartigen Siliciumsulfidhalogeniden entsteht bei der Dismutation von  $(\text{SiSiCl}_2)_2$  oder  $(\text{SiSBr}_2)_2$  nach



Dabei zeigen  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Untersuchungen<sup>[219]</sup>, daß im Verlauf dieser Reaktion neben  $(\text{SiSBr}_2)_2$  ( $\delta = -47.1$ ),  $\text{SiBr}_4$  und  $\text{Si}_4\text{S}_6\text{Br}_4$  ( $\delta = -27.1$ ) noch mindestens eine andere Spezies auftritt, bei der es sich um ein weiteres Glied einer schon früher erwähnten homologen Reihe  $\text{Si}_n\text{S}_{2n-2}\text{X}_4$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )<sup>[210]</sup> handeln kann.

Die außerordentliche Stabilität des Adamantangerüsts zeigt sich auch in den ersten Sulfidhalogeniden und Selenidhalogeniden des Germaniums:  $\text{Ge}_4\text{S}_6\text{Br}_4$  und  $\text{Ge}_4\text{S}_6\text{I}_4$  (Fig. 37)<sup>[220, 221]</sup> entstehen aus  $\text{GeBr}_4$  bzw.  $\text{GeI}_4$  und  $\text{H}_2\text{S}$  in  $\text{CS}_2/\text{AlBr}_3$  bzw.  $\text{CS}_2/\text{AlI}_3$  als hydrolysebeständige Festkörper, die zur präparativen Verwendung des  $\text{Ge}_4\text{S}_6$ -Käfigs dienen können.  $\text{Ge}_4\text{S}_6\text{I}_4$  ( $d_{\text{Ge-Se}} = 2.353(2)$ ,  $d_{\text{Ge-I}} = 2.507(2)$  Å) ist mit  $\text{Ge}_4\text{S}_6\text{I}_4$  isotyp und läßt sich kristallin durch  $\text{CS}_2$ -Extraktion aus Gläsern der Zusammensetzung  $\text{Ge}_2\text{Se}_3\text{I}_2$  isolieren, die durch Schmelzreaktion aus den Elementen gewonnen werden<sup>[184, 185, 218]</sup> (vgl. auch <sup>[222]</sup>). Es ist für Synthesen in ähnlicher Weise nutzbar wie  $\text{Ge}_4\text{S}_6\text{Br}_4$ .

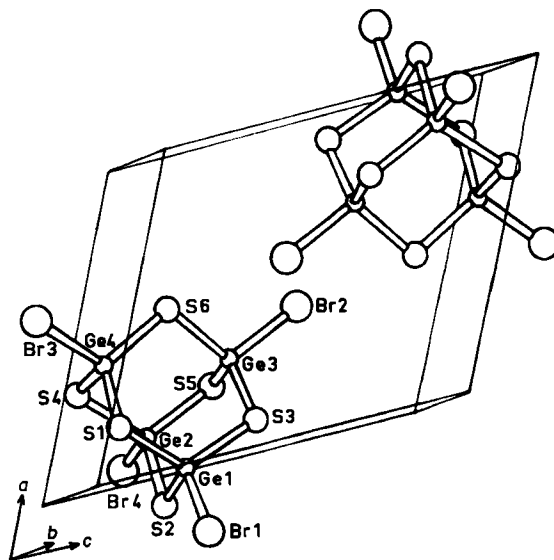


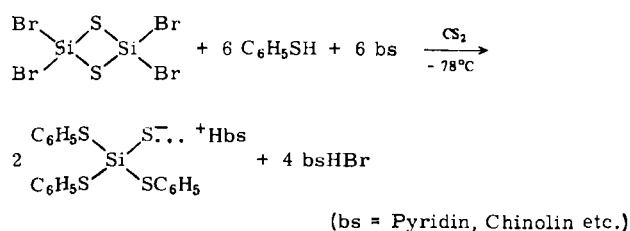
Fig. 37. Molekulanordnung in der triklinen Elementarzelle von Adamantanartigem  $\text{Ge}_4\text{S}_6\text{Br}_4$  [221];  $\text{Si}_4\text{S}_6\text{Br}_4$  ( $d_{\text{Si-S}} = 2.125(2)$ ,  $d_{\text{Si-Br}} = 2.181(2)$  Å) ist isotyp mit  $\text{Ge}_4\text{S}_6\text{Br}_4$ .

## 8. Organosubstituierte Thiosilicate – eine neue Verbindungsklasse

Durch Reaktionen der Chalkogenidhalogenide von Si und Ge in unpolaren Lösungsmitteln ist es möglich, eine Reihe neuartiger organosubstituierter Thiosilicate zu syn-



thetisieren, die z. B. potentielle Liganden für Übergangsmetallkomplexe sind. So entsteht durch nucleophilen Angriff von Thiolat auf  $\text{Si}_2\text{S}_2\text{Br}_4$  unter Ringspaltung nach



das Monoanion  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_3\text{SiS}^-$ , dessen Struktur in Figur 38 gezeigt ist<sup>[184, 185]</sup>.

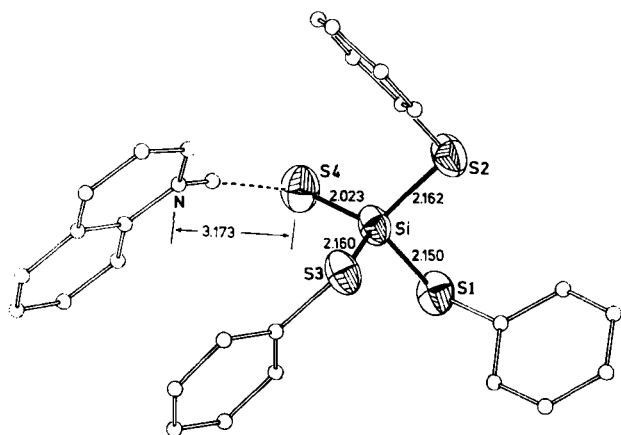
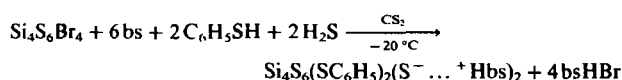


Fig. 38. Molekülstruktur von Pyridinium-tris(phenylthio)silanthiolat  $\text{Si}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3\text{SHNC}_5\text{H}_5$  mit Bindungslängen [Å]. Die Si-S-(Thiolat-)Bindung ist ungewöhnlich kurz.

Das Adamantan-artige  $\text{Si}_4\text{S}_6\text{Br}_4$  reagiert bei  $\text{H}_2\text{S}$ -Zugabe nach



zu einem Adamantan-artigen Organothiosilicat-Dianion, das als Ionenpaar mit der Base abgefangen wird<sup>[184, 185]</sup> (Fig. 39). An beiden Iontypen wird die bisher kürzeste SiS-Bindung mit 2.02–2.04 Å beobachtet, was wie in  $\text{Si}_4\text{S}^{4-}_{10}$  (2.04 Å<sup>[164]</sup>) auf deutliche  $\pi$ -Anteile in dieser Bindung schließen läßt.

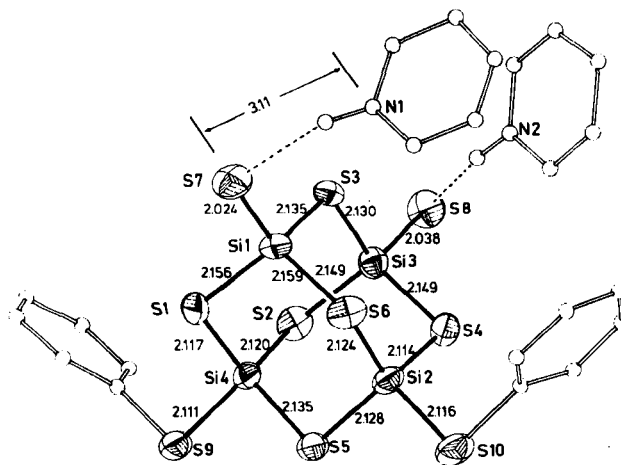
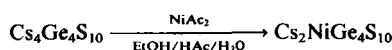


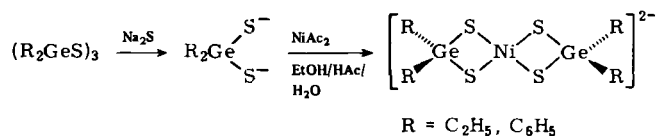
Fig. 39. Ein Organo-thiosilicat-Dianion: Molekülstruktur von Dipyridinium-bis(phenylthio)-2,4,6,8,9,10-hexathia-1,3,5,7-tetrasiladamantan-dithiolat  $\text{Si}_4\text{S}_6(\text{SC}_6\text{H}_5)_2(\text{SHNC}_5\text{H}_5)_2$  mit Bindungslängen [Å].

## 9. Thioanionen der Hauptgruppenelemente als Komplexliganden

Hauptgruppenelement-Thioanionen haben eine geringere Tendenz, als Liganden in Übergangsmetallkomplexen zu fungieren, als entsprechende Übergangsmetall-Thioanionen wie z. B.  $\text{MoS}_4^{2-}$  und  $\text{WS}_4^{2-}$ <sup>[168]</sup>. Obwohl sie ein gewisses Donorvermögen aufweisen, sind sie nicht in ähnlichem Maße wie die stark  $\pi$ -gebundenen Ionen der Übergangsmetalle zu stabilisierender Elektronendelokalisation über energetisch niedrige  $\pi$ -Orbitale imstande. Während das stark  $\pi$ -gebundene planare Trithiocarbonat-Ion  $\text{CS}_3^{2-}$  eine größere Zahl stabiler Komplexe z. B. mit  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  und  $\text{Pt}^{2+}$  bildet<sup>[223]</sup>, ist bisher wenig über tetraedrische Thioanionen von Si, Ge und Sn als Komplexliganden bekannt.  $\text{Cs}_2\text{NiGe}_4\text{S}_{10}$  entsteht als röntgenamorpher, ockerfarbener, polymerer Komplex nach<sup>[149, 224]</sup>



dessen Elektronenspektrum auf oktaedrische Koordination des Nickels mit ein- oder zweizähligen Liganden hindeutet. Organosubstituierte Komplexe sind nach



mit anschließender Fällung durch große organische Kationen zugänglich<sup>[149, 224]</sup>; ihre Eigenschaften wurden noch kaum untersucht.

Auch bei der 5. Hauptgruppe existieren nur wenige Komplexe mit reinen nicht-organosubstituierten Thioanionen  $\text{MS}_4^{3-}$  (M = P, As, Sb) als Liganden. Beispiele sind die polymeren Gemischtligandkomplexe  $[\text{Ni}_3\text{en}_6(\text{AsS}_4)_2]$  und  $[\text{Ni}_3\text{phen}_5(\text{AsS}_4)_2]$ <sup>[225]</sup> sowie  $[\text{Ni}_3\text{en}_6(\text{PS}_4)_2]$ ,  $[\text{Ni}_3\text{en}_6(\text{SbS}_4)_2]$  und  $[\text{Coen}_7\text{AsS}_4]$  mit oktaedrischer Koordination der Übergangsmetalle<sup>[226]</sup>.

## 10. S-H...S-Wasserstoffbrückenbindungen in Thiosäuren

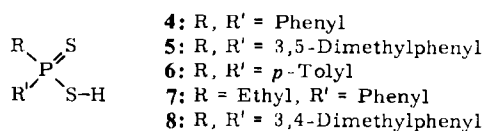
Einige Thiosäuren der Hauptgruppenelemente, besonders die Trithiokohlensäure  $\text{H}_2\text{CS}_3$  und eine Reihe von substituierten Dithiophosphinsäuren  $\text{RR}'\text{P}(\text{S})\text{SH}$ , haben sich als wichtige Modellsysteme zur Charakterisierung des bisher weitgehend unbekannten S-H...S-Wasserstoffbrückenbindungstyps erwiesen.

Wasserstoffbrücken zwischen Schwefel als Donor und Acceptor sind in der Regel sehr schwach. Im Vergleich mit Wasserstoffbrücken des homologen Sauerstoffs sind die Bindungsenthalpien von S-H...S-Brücken um etwa eine Zehnerpotenz kleiner<sup>[227]</sup>. Gründe dafür sind die geringe Polarität der S-H-Gruppe und der diffuse Charakter des Acceptorelektronenpaares.

Detaillierte Kenntnisse über S-H...S-Brückenbindungen und ihre strukturelle Aktivität sind wegen der Verbreitung des Schwefels in zahlreichen biologisch akti-

ven Verbindungen und ihres Einflusses auf Gleichgewichtskonfigurationen, Redox-Potentiale und Reaktivitäten wichtig<sup>[228]</sup>.

Der Nachweis von S—H...S-Wasserstoffbrücken gelingt durch Messung der S—H-Valenzschwingungsfrequenzen. Dabei wurden die stärksten Abweichungen von der Frequenz der freien SH-Gruppe bei Derivaten der Dithiophosphor- und Dithiophosphinsäure gefunden<sup>[229–231]</sup>. Sie sind mit ca. 200 cm<sup>−1</sup> um etwa eine Zehnerpotenz größer als die Verschiebungen in monofunktionellen Thiole<sup>[232,233]</sup>. Ähnlich große Verschiebungen der S-H-Schwingungen wie in den Thiosäuren des Phosphors konnten nur noch an Trithiokohlensäure beobachtet werden<sup>[234]</sup>, die durch S—H...S-Assoziationen bedingten Effekte in Dithiocarbonsäuren<sup>[235]</sup> und im Dithiotropolon<sup>[236]</sup> sind ungefähr halb so groß. Die ersten quantitativen geometrischen Daten von S—H...S-Wasserstoffbrücken konnten durch Röntgen-Strukturanalyse an disubstituierten Dithiophosphinsäuren 4–8 gewonnen werden.



Hier liegen die stärksten bisher bekannten S—H...S-Brückenbindungen mit Bindungsenthalpien von ca. 12 kJ mol<sup>−1</sup><sup>[237]</sup> und S...S-Abständen zwischen 3.75 und 3.84 Å<sup>[231,238,239]</sup> vor. Der für reine van-der-Waals-Kontakte einer linearen S—H...S-Konfiguration berechnete S...S-Grenzabstand ist mit ca. 4.35 Å etwa 0.5 bis 0.6 Å länger. Voraussagen über die Existenz extrem starker symmetrischer S—H...S-Brücken mit S...S-Brückenabständen von ca. 3.49 Å im System H<sub>2</sub>S/SH<sup>−</sup>, wie sie aufgrund von ab-initio-Rechnungen publiziert wurden<sup>[240]</sup>, konnten durch das Experiment nicht bestätigt werden. In der in flüssigem H<sub>2</sub>S hergestellten Verbindung [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)N][SH]·2H<sub>2</sub>S<sup>[241]</sup> sind die beobachteten S...S-Abstände von gleicher Größenordnung wie in den Dithiophosphinsäuren, was starke symmetrische Brücken ausschließt. Weitere Erkenntnisse über die Prinzipien der S—H...S-Wasserstoffbrückenbindung stammen aus Untersuchungen der Kristallstruktur zweier Modifikationen der Trithiokohlensäure<sup>[241,242]</sup> und von Dithiotropolon<sup>[243]</sup>.

In den substituierten Dithiophosphinsäuren sind die individuellen Moleküle über fast lineare S—H...S-Wasserstoffbrücken entweder zu zentrosymmetrischen cyclischen Dimeren (in 6, 7 und 8) oder zu spiralförmig gewundenen unendlichen Ketten (in 4 und 5) verknüpft, wobei auch in den kettenförmigen Assoziaten die Thiophosphorylgruppe als Acceptorgruppe fungiert. Wegen ihres polaren Charakters hat sie maßgeblichen Anteil am Grad der S—H...S-Assoziationen. Im Gegensatz zu den dimeren Carbonsäuren mit ebener Anordnung der an den Brücken beteiligten Atome sind die Ebenen von assoziierten P(S)S-Gruppen in 6, 7 und 8 um ca. 3.5 Å voneinander getrennt. Die H-Atome sind so um die P—S-Bindungen aus den P(S)S-Ebenen gedreht, daß fast lineare S—H...S-Brücken resultieren. Eine ähnliche Anordnung der P-, S- und H-Atome wird in den kettenförmigen Assoziaten von 5 beobachtet. Bei der Verknüpfung der Moleküle von 4 zu spiralförmigen Ketten im Kristall befinden sich alle Atome der

P(S)SH-Gruppe in einer Ebene, wobei das H-Atom die *trans*-Stellung zum S-Atom der Thiophosphorylgruppe einnimmt. Die Figuren 40, 41 und 42 zeigen die drei Verknüpfungsprinzipien am Beispiel von 7, 5 und 4. Strukturparameter und spektroskopische Daten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

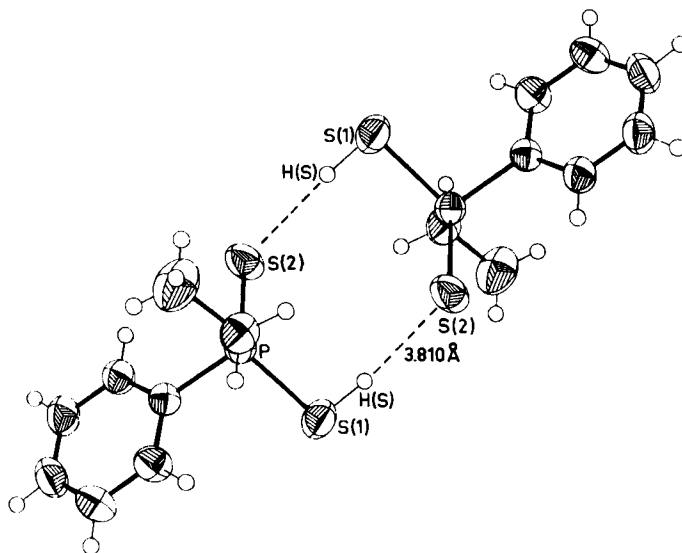


Fig. 40. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)P(S)SH 7: Zwei über S—H...S-Wasserstoffbrücken zu cyclischen Dimeren assoziierte Moleküle.

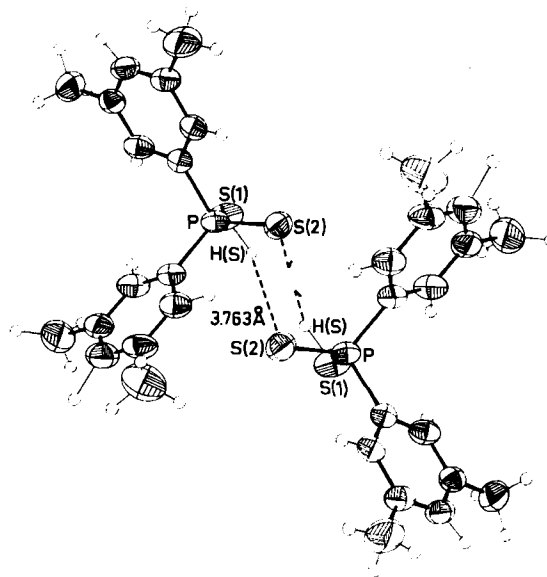


Fig. 41. (C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>P(S)SH 5: Projektion einer durch S—H...S-Wasserstoffbrücken assoziierten Molekülkette.

Tabelle 3. Abstände [Å] und Winkel [°] sowie spektroskopische Daten [cm<sup>−1</sup>] der S—H...S-Wasserstoffbrücken in substituierten Dithiophosphinsäuren. Die Δν-Werte beziehen sich auf ν<sub>S-H</sub> = 2570 cm<sup>−1</sup> für die verdünnten Lösungen der monomeren Säuren in CCl<sub>4</sub>.

	d(S...S)	∠P—S...S	∠P=S...S	∠S—H...S	ν <sub>S-H</sub>	Δν <sub>S-H</sub>
4 [a]	3.790	98.9	96.7	170		
4	3.837	99.4	97.4	166	2340	230
5	3.763	89.0	115.1	159	2350	220
6	3.746	98.0	115.6	173	2325	245
7	3.810	88.9	109.6	168	2380	190
8	3.832	107.9	115.9	163	2400	170

[a] Bei −133°C.

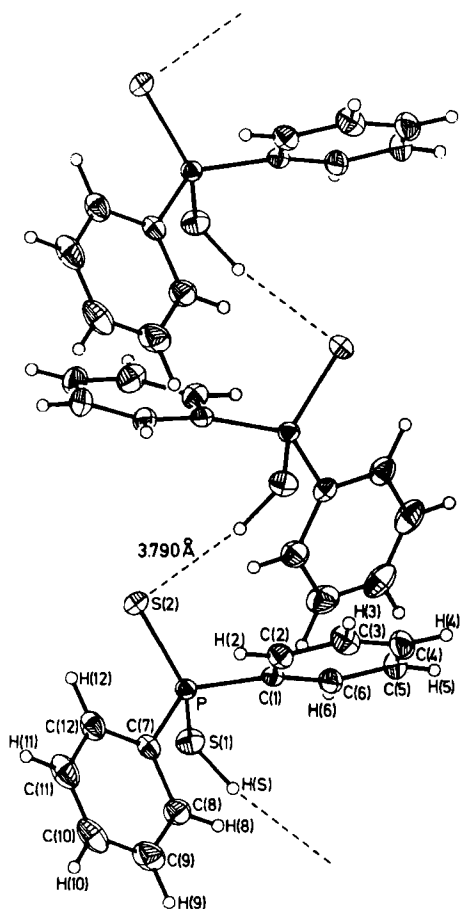


Fig. 42.  $(C_6H_5)_2P(S)SH$  4: Ausschnitt einer durch S-H...S-Wasserstoffbrücken assoziierten Molekülkette ( $-133^\circ C$ ).

Mit Ausnahme von 4 ergibt sich ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen dem S...S-Brückenabstand und der Verschiebung der S-H-Valenzschwingungsfrequenz, wie er auch für analoge schwache O-H...O-Wasserstoffbrücken gilt<sup>[244]</sup>. Diese Korrelation impliziert ein einheitliches elektronisches Wasserstoffacceptorsystem ( $sp^2$ -hybridisierte freie Elektronenpaare) für die S-H...S-Brücken in 5 bis 8, während in 4 p-Elektronenpaare die Acceptorfunktionen bilden, die senkrecht zu den Ebenen der  $sp^2$ -Hybridorbitale der S-Atome der Thiophosphorylgruppen sind.

In den zwei Modifikationen der Trithiokohlensäure liegen ebenfalls intermolekulare S-H...S-Brücken vor, die nach Tieftemperatur-Röntgen-Strukturanalysen zum Teil deutlich von Linearität abweichen. Im Unterschied zu  $\alpha$ - $H_2CS_3$ , wo nur Thiocarbonylgruppen als H-Acceptoren wirken, treten in  $\beta$ - $H_2CS_3$  auch Brücken zwischen SH-Gruppen auf. Die S...S-Abstände der S-H...S-Brücken variieren zwischen 3.80 und 3.97 Å.

Die  $H_2CS_3$ -Moleküle sind in beiden Modifikationen planar. Während die Konformation der Moleküle in  $\beta$ - $H_2CS_3$  einheitlich ist und zur idealisierten Symmetrie  $C_s$  führt, liegt in  $\alpha$ - $H_2CS_3$  neben drei Molekülen mit der Symmetrie  $C_s$  ein Molekül mit  $C_{2v}$ -Symmetrie und benachbarten H-Atomen vor. Figur 43 zeigt eine Projektion der Elementarzelle von  $\alpha$ - $H_2CS_3$ , die neben den Wasserstoffbrücken die unterschiedlichen Konformere erkennen läßt.

Im Dithiotropolon (Fig. 44) konnten erstmals intramolekulare S-H...S-Brückenbindungen nachgewiesen wer-

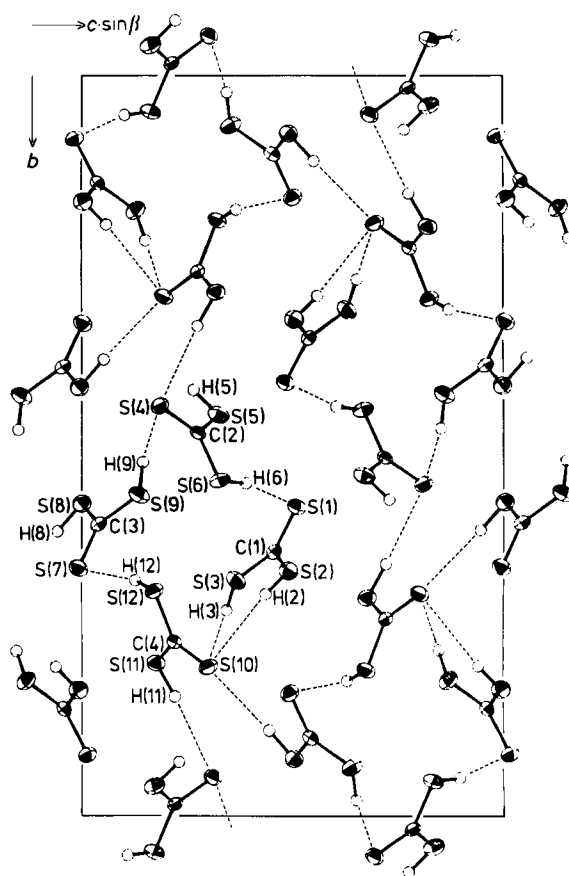
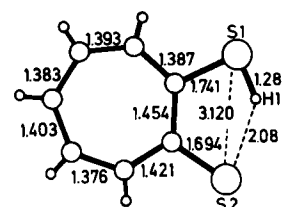


Fig. 43.  $\alpha$ - $H_2CS_3$ : Projektion der Elementarzelle mit Schwingungsellipsoiden und S-H...S-Wasserstoffbrücken ( $-133^\circ C$ ).

den, die aufgrund der Molekülgeometrie nicht linear sein können. Der S-H...S-Brückenbindungswinkel beträgt bei einer S...S-Separation von 3.12 Å und einem H...S-Abstand von 2.08 Å rund  $133^\circ$ .



oligomerer Thioverbindungen in der Oxidationsstufe +3 hergestellt und charakterisiert werden<sup>[245]</sup>. Interessante neue Thiophosphate sind neben  $(S_3P-PS_3)^{4-}$ <sup>[246, 247]</sup>, von dem inzwischen viele Derivate bekannt sind,  $P_2S_8^{2-}$ <sup>[248]</sup>, in dem ein  $PS_2PS_2$ -Sechsring vorliegt, sowie  $P_4S_8^{4-}$ <sup>[249]</sup> mit einem zentralen planaren  $P_4$ -Ring.

Bemerkenswerte neue Entwicklungen auf dem weniger umfangreichen Gebiet der Thioverbindungen der Chalkogene sind Synthese und strukturelle Charakterisierung einiger Thiotellurate(IV) mit molekularen pyramidalen  $TeS_3^{2-}$ -Anionen<sup>[250, 251]</sup> und die erstmalige Herstellung eines Dithiosulfats  $SO_2S_2^{2-}$  in komplexstabilisierter Form  $[(S_2)OMoS_2MoO(S_2SO_2)]^{2-}$ <sup>[252]</sup>.

Welche weiteren Entwicklungen sind zu erwarten?

Die hier skizzierten Ergebnisse zur Synthese, Strukturchemie, Bindung und Reaktivität neuer Schwefel- und Selenverbindungen von Elementen der 3. bis 5. Hauptgruppe zeigen folgende gemeinsame Tendenzen, die neue Wege auf diesem Gebiet der Chemie eröffnen:

Neue Klassen attraktiver mehrkerniger und polymerer anorganischer Verbindungen sind zugänglich durch konsequente und gezielte Ausnutzung der Kondensations- und Polymerisationsfähigkeit der trigonal-planaren (B), tetraedrischen (Ga, In, Si, Ge, Sn) oder pyramidalen (As, Sb) monomeren schwefel- oder selenhaltigen Synthesebausteine. Die Möglichkeiten zur Synthese sind auf diesem Grenzgebiet zwischen Molekül- und Festkörperchemie variabel, da neben konventionellen Festkörperreaktionen auch Reaktionen in polaren und unpolaren Lösungsmitteln erfolgreich benutzt werden können. Hier werden sich die Bemühungen neben der Aufklärung der für weitere Synthesen notwendigen Bildungsmechanismen und Gleichgewichte in Lösung vor allem der Herstellung gemischter mehrkerniger Thio-oxoverbindungen zuwenden müssen, die als Basis für „silicatähnlichere“ Produkte mit intermediären chemischen und physikalischen Eigenschaften dienen können.

Als wertvolle Ausgangsstoffe für weitere Anorganische und Organische Synthesen sind die Chalkogenide und Chalkogenoanionen vielseitig brauchbar, wie die erfolgreiche Verwendung der sehr protolyseempfindlichen Borsulfide in der Organischen Synthese oder die von  $B_8S_{16}$  sowie von Thiogermanaten als Liganden in Übergangsmetallkomplexen zeigt. Auch hier sind die Forschungsarbeiten aussichtsreich.

Mehrkernige Chalkogenidhalogenide können benutzt werden zur Herstellung neuartiger Organo-Silicium-Schwefelverbindungen und entsprechender Germaniumanaloge. Das Potential der vorgestellten Reaktionen ist noch nicht ausgeschöpft. Hier können z. B. neue Organo-Thioanionen zur Synthese bisher nicht zugänglicher Si- und Ge-Verbindungen verwendet werden, die die Palette der Si-S-R-Verbindungen ergänzt und möglicherweise zu praktisch verwertbaren Ge-Verbindungen führen kann.

Die Ionenleitungseigenschaften der hier am Beispiel von  $Ag_3B_5S_9$  und der Argyrodite vorgestellten  $Ag^+$ - und  $Cu^+$ -Thioverbindungen lassen auf diesem Gebiet der Festkörperchemie weitere Fortschritte erwarten.

Wesentliche Beiträge leisten die referierten Arbeiten zur Frage der Bindungsverhältnisse in Hauptgruppen-Thioanionen und besonders zur Frage der Existenz von  $\pi$ -Anteilen in der BS-Bindung sowie zur Charakterisierung des

S-H...S-Brückentyps. Jedoch bleiben auch hier Fragen offen, die durch weitere Forschung zu klären sind.

*Meinen gegenwärtigen und früheren Mitarbeitern, die an den in diesem Beitrag zitierten Arbeiten beteiligt waren, danke ich sehr herzlich für ihren begeisterten und engagierten Einsatz. Den Herren Dr. G. Henkel und Dr. H. Eckert bin ich dankbar für fruchtbare Diskussionen. Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt mein Dank für finanzielle Unterstützung.*

Eingegangen am 18. Oktober 1982 [A 444]

- [1] O. Glemser, R. Mews, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 14 (1972) 333; R. Mews, *ibid.* 19 (1976) 185; M. M. Labes, P. Love, L. F. Nichols, *Chem. Rev.* 79 (1979) 1; H. W. Roesky, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 22 (1979) 239; T. Chivers, R. T. Oakley, *Top. Curr. Chem.* 102 (1982) 117.
- [2] a) F. Seel, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 16 (1974) 297; B. Meyer, *ibid.* 18 (1976) 287; b) J. Fenner, A. Rabenau, G. Trageser, *ibid.* 23 (1980) 329; c) R. Steudel, R. Laitinen, *Top. Curr. Chem.* 102 (1982) 177; R. Steudel, *ibid.* 102 (1982) 149.
- [3] A. Senning: *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*, Vol. 4, Marcel Dekker, New York 1982.
- [4] G. Gattow, W. Behrendt, „Carbon Sulfides and Their Inorganic and Complex Chemistry“ in A. Senning: *Topics in Sulfur Chemistry*, Vol. 2, Thieme, Stuttgart 1977.
- [5] J. J. Berzelius, *Ann. Phys. Chem.* 2 (1824) 113.
- [6] H. Sainte-Clair Deville, F. Wöhler, *Liebigs Ann. Chem.* 105 (1858) 67.
- [7] F. Chopin, Dissertation, Université de Bordeaux 1966.
- [8] H. Diercks, Dissertation, Universität Kiel 1975.
- [9] P. Hagenmüller, F. Chopin, *C. R. Acad. Sci.* 255 (1962) 2259.
- [10] A. Sommer, P. N. Walsh, D. White, *J. Chem. Phys.* 33 (1960) 296.
- [11] Z. S. Medvedeva, V. A. Boryakova, Ya. Kh. Grinberg, E. G. Zhukov, *Zh. Neorg. Khim.* 13 (1968) 1440.
- [12] Ya. Kh. Grinberg, E. G. Zhukov, V. A. Koryazhkin, Z. S. Medvedeva, *Zh. Neorg. Khim.* 14 (1969) 2583.
- [13] Ya. Kh. Grinberg, E. G. Zhukov, V. A. Koryazhkin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1970, 589.
- [14] F. T. Greene, P. W. Gilles, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3598.
- [15] F. T. Greene, P. W. Gilles, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3964.
- [16] H.-Y. Chen, P. W. Gilles, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2309.
- [17] H.-Y. Chen, B. Conard, P. W. Gilles, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1776.
- [18] H.-Y. Chen, P. W. Gilles, *J. Phys. Chem.* 76 (1973) 2035.
- [19] E. G. Zhukov, Ya. Kh. Grinberg, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* 5 (1969) 1646.
- [20] Elektronenbeugungsuntersuchung des  $B_2S_3$ -Moleküls in der Gasphase: P. A. Akishin, V. P. Spiridonov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 129 (1959) 1317.
- [21] D. Thomas, G. Tridot, *C. R. Acad. Sci.* 259 (1964) 3559.
- [22] E. L. Muettterties: *The Chemistry of Boron and its Compounds*, Wiley, New York 1967, S. 647 und zit. Lit.
- [23] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 19, Borverbindungen Teil 3, S. 6 ff., Springer-Verlag, Berlin 1975; sowie dort zitierte Literatur.
- [24] V. I. Matkovich, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1804.
- [25] J. L. Hoard, R. E. Hughes in E. L. Muettterties: *The Chemistry of Boron and its Compounds*, Wiley, New York 1967, S. 25.
- [26] W. E. Hutchinson, H. A. Eick, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 434.
- [27] J. Cœurillon, R. Hillel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1967, 2973.
- [28] J. Cœurillon, R. Hillel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, 3635.
- [29] V. A. Boryakova, Ya. Kh. Grinberg, E. G. Zhukov, V. A. Koryazhkin, Z. S. Medvedeva, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* 5 (1969) 477.
- [30] R. Hillel, J. Cœurillon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 98.
- [31] Vgl. [23], S. 75 ff.
- [32] H.-U. Hürter, Dissertation, Universität Münster 1981.
- [33] B. Krebs, H.-U. Hürter, W. Hamann, unveröffentlicht.
- [34] D. C. Carlson, Thesis, Brigham Young University, Salt Lake City 1966; *Diss. Abstr.* 27 (1967) 2664.
- [35] A. Stock, O. Poppenberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 34 (1901) 399.
- [36] E. Wiberg, W. Sturm, *Angew. Chem.* 67 (1955) 483.
- [37] E. Wiberg, W. Sturm, *Z. Naturforsch.* B8 (1953) 530.
- [38] W. Schwarz, H. D. Hausen, H. Hess, J. Mandt, W. Schmelzer, B. Krebs, *Acta Crystallogr.* B29 (1973) 2029; vgl. auch (BSBr)<sub>3</sub>: W. Schwarz, H. D. Hausen, H. Hess, *Z. Naturforsch.* B29 (1974) 596.
- [39] P. Hagenmüller, F. Chopin, R. Castagna, *C. R. Acad. Sci.* C262 (1966) 418.

- [40] B. Krebs, H. Diercks, *Acta Crystallogr. A* 31 (1975) S66.
- [41] H. Diercks, B. Krebs, *Angew. Chem.* 89 (1977) 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 313.
- [42] B. Krebs, H. Diercks, unveröffentlicht.
- [43] Kristalldaten: monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 4.039$ ,  $b = 10.722$ ,  $c = 18.620$  Å,  $\beta = 96.23^\circ$ ,  $Z = 8$ .
- [44] F. Chopin, G. Turrell, *J. Mol. Struct.* 3 (1969) 57.
- [45] J. A. Forstner, E. L. Muettterties, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 164.
- [46] G. E. Gurr, P. W. Montgomery, C. D. Knutson, B. T. Gorres, *Acta Crystallogr. B* 26 (1970) 906.
- [47] S. L. Strong, R. Kaplow, *Acta Crystallogr. B* 24 (1968) 1032.
- [48] C. T. Prewitt, R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. B* 24 (1968) 869.
- [49] Kristalldaten:  $B_2O_3$ -I (Normaldruck-Modifikation): trigonal,  $P3_1$ ,  $a_{11} = 4.3358$ ,  $c_H = 8.340$  Å [46, 47];  $B_2O_3$ -II: orthorhombisch,  $Ccm2_1$ ,  $a = 4.613$ ,  $b = 7.803$ ,  $c = 4.129$  Å [48].
- [50] A. Hardy, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 91 (1968) 111.
- [51] J. M. Lalancette, *Can. J. Chem.* 42 (1964) 2356.
- [52] J. Brault, J. M. Lalancette, *Can. J. Chem.* 42 (1964) 2903.
- [53] S. Jerumanis, J. M. Lalancette, *Can. J. Chem.* 42 (1964) 1928; B. J. Yager, W. L. Wootan, *ibid.* 56 (1978) 1043.
- [54] S. Jerumanis, J. M. Lalancette, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 1531.
- [55] J. M. Lalancette, F. Bessette, J. M. Cliche, *Can. J. Chem.* 44 (1966) 1577.
- [56] F. M. Dean, J. Goodchild, A. W. Hill, *J. Chem. Soc. C* 1969, 2192.
- [57] L. Busetto, A. Palazzi, E. Foresti Serantoni, L. Riva Di Sanseverino, *J. Organomet. Chem.* 129 (1977) C55.
- [58] A. O. Baghla, A. Thompson, *J. Less-Common Met.* 53 (1977) 291.
- [59] K. P. Callahan, P. J. Durand, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3211.
- [60] B. Krebs, H.-U. Hürter, *Angew. Chem.* 92 (1980) 479; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 481.
- [61] B. Krebs, H.-U. Hürter, *Acta Crystallogr. A* 37 (1981) C 163.
- [62] Kristalldaten: monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 12.158$ ,  $b = 4.089$ ,  $c = 21.961$  Å,  $\beta = 107.65^\circ$ ,  $Z = 2B_5S_{10}$  [60]. In Abb. 1 von l.c. [60] müssen die Werte 1.789 und 1.822 Å vertauscht werden.
- [63] O. Gropen, P. Vassbotn, *Acta Chem. Scand.* 27 (1973) 3079.
- [64] B. M. Gimarc, N. Trinajstić, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 21.
- [65] B. M. Gimarc, J.-K. Zhu, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [66] H. M. Seip, R. Seip, W. Siebert, *Acta Chem. Scand.* 27 (1973) 15.
- [67] A. Almenningen, H. M. Seip, P. Vassbotn, *Acta Chem. Scand.* 27 (1973) 21.
- [68] M. Schmidt, W. Siebert, *Angew. Chem.* 76 (1964) 687; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 637.
- [69] M. Schmidt, W. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 345 (1966) 87.
- [70] M. Schmidt, W. Siebert, *Angew. Chem.* 78 (1966) 607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 597; M. Schmidt, F. R. Rittig, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* 25 (1970) 1344.
- [71] M. Schmidt, W. Siebert, *Chem. Ber.* 102 (1969) 2752 und zit. Lit.
- [72] B. Krebs, G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 338 (1965) 225.
- [73] Diese Kondensationsreaktion von  $(XB)_2S_3$  mit  $SC(SH)_2$  kann unter milderen Bedingungen zur Herstellung neuer Bor-Kohlenstoff-Schwefel-Verbindungen genutzt werden [32].
- [74] M. Binnewies, W. Hamann, B. Krebs, unveröffentlicht.
- [75] J. G. Edwards, P. W. Gilles, *Adv. Chem. Ser.* 72 (1968) 211.
- [76] R. C. Melucci, P. G. Wahlbeck, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1095.
- [77] H. Eckert, H.-U. Hürter, W. Müller-Warmuth, B. Krebs, *J. Noncryst. Solids*, im Druck.
- [78] H. Eckert, Dissertation, Universität Münster 1982.
- [79] W. Müller-Warmuth, H. Eckert, *Phys. Rep.*, im Druck.
- [80] V. I. Svergun, Ya. Kh. Grinberg, V. M. Kusnets, T. A. Babushkina, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1970, 1448.
- [81] J. R. Hendrickson, S. G. Bishop, *Solid State Commun.* 17 (1975) 301.
- [82] M. Rubinstein, *Phys. Rev. B* 14 (1976) 2778.
- [83] H. Nöth, B. Wrackmeyer: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer-Verlag, Berlin 1978, S. 26 ff.
- [84] J. F. Baugher, P. J. Bray, *Phys. Chem. Glasses* 10 (1969) 77.
- [85] J. Kamsu Kom, J. Flahaut, L. Domange, *C. R. Acad. Sci.* 257 (1963) 3919.
- [86] P. Hagenmüller, F. Chopin, *C. R. Acad. Sci.* 256 (1963) 5578.
- [87] J. Kamsu Kom, *Ann. Chim. Paris* 9 (1964) 179.
- [88] F. Chopin, A. Hardy, *C. R. Acad. Sci.* 261 (1965) 142.
- [89] F. Chopin, A. Richard, B. Castagna, *C. R. Acad. Sci. C* 269 (1969) 921.
- [90] V. V. Kirilenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* 14 (1978) 1992.
- [91] D. Thomas, G. Tridot, *C. R. Acad. Sci.* 258 (1964) 2587.
- [92] F. Chopin, B. Capdepu, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, 505.
- [93] J. C. Rosso, *C. R. Acad. Sci. C* 267 (1968) 1609.
- [94] D. Thomas, *C. R. Acad. Sci. C* 265 (1967) 1325.
- [95] F. Chopin, P. Hagenmüller, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1965, 3031.
- [96] J. Flahaut, L. Domange, J. Kamsu Kom, *C. R. Acad. Sci.* 254 (1962) 299.
- [97] H. Nöth, G. Mikulaschek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 311 (1961) 241.
- [98] Z. K. Sterlyadkina, O. N. Kryukova, V. I. Mikheeva, *Zh. Neorg. Khim.* 10 (1965) 583.
- [99] J. M. Lalancette, A. Frêche, R. Monteux, *Can. J. Chem.* 46 (1968) 2754.
- [100] E. Wiberg, W. Sturm, *Z. Naturforsch. B* 8 (1953) 529, 530.
- [101] Eine direkte Beziehung der Atomabstände zu  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungsstärken ist allerdings nur schwierig abzuleiten und muß berücksichtigen, daß a) die B-S-Bindungen in den  $BS_4$ -Tetraedern von der Anionenladung abhängige  $\sigma$ -Bindungsgrade  $< 1$  haben, und daß b) die  $\sigma$ -Bindungslängen von der Hybridisierung des Zentralatoms abhängen.
- [102]  $Ag_3B_5S_8$ : monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 21.663$ ,  $b = 21.639$ ,  $c = 16.572$  Å,  $\beta = 129.40^\circ$ .
- [103] B. Krebs, W. Hamann, unveröffentlicht.
- [104] J. Goubeau, *Angew. Chem.* 78 (1966) 565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 567.
- [105] H. J. Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 271 (1953) 243.
- [106] H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* 28 (1971) 181.
- [107] H. Siebert: *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin 1966.
- [108] W. Siebert, E. Gast, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* 23 (1970) 329.
- [109] J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth, *Z. Naturforsch. B* 28 (1973) 416.
- [110] M. F. Lappert, M. R. Litow, J. B. Pedley, P. N. K. Riley, T. R. Spalting, A. Tweedale, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2320.
- [111] J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth, W. Winterstein, *Chem. Ber.* 108 (1975) 3807.
- [112] O. Gropen, E. W. Nilssen, H. M. Seip, *J. Mol. Struct.* 23 (1974) 289.
- [113] B. Krebs, M. Wienkenhöver, unveröffentlicht.
- [114] L. S. Bartell, B. L. Carroll, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 3076.
- [115] Für die Berechnung verwendete Werte:  $r_{Cl}$  0.99,  $r_S$  1.04,  $r_{C(sp^3)}$  0.77,  $r_{C(sp^2)}$  0.74 Å; Schomaker-Stevenson-Korrekturen 0.04 Å für B-C und B-S, 0.08 Å für B-Cl.
- [116] L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, NY 1960; *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- [117] R. Hoppe, W. Lidecke, F. C. Frorath, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 309 (1961) 49.
- [118] H. Schubert, R. Hoppe, *Z. Naturforsch. B* 25 (1970) 886.
- [119] K.-J. Range, G. Mahlberg, *Z. Naturforsch. B* 30 (1975) 81.
- [120] D. Schmitz, W. Bronger, *Z. Naturforsch. B* 30 (1975) 491.
- [121] J. Weis, H. Schäfer, G. Schön, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 1336.
- [122] B. N. Ivanov-Emin, Ya. I. Rabovik, *J. Gen. Chem. USSR* 17 (1947) 1247.
- [123] B. Krebs, H.-J. Wallstab, D. Voelker, *6th Eur. Crystallogr. Meet.*, Barcelona 1980, *Abstr.*, p. 96.
- [124] B. Krebs, H.-U. Hürter, D. Voelker, H.-J. Wallstab, *Z. Kristallogr.* 154 (1980) 63.
- [125] B. Krebs, D. Voelker, K.-O. Stiller, *Inorg. Chim. Acta* 65 (1982) L 101.
- [126] B. Krebs, D. Voelker, K.-O. Stiller, unveröffentlicht.
- [127] D. Voelker, Dissertation, Universität Münster 1983.
- [128] F. Ensslin, B. Ziemack, L. DeSchaepdryver, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 254 (1947) 309.
- [129] B. Krebs, K.-O. Stiller, unveröffentlicht.
- [130]  $KInSe_2$  ist monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 11.423$ ,  $b = 11.428$ ,  $c = 15.621$  Å,  $\beta = 100.51^\circ$ ,  $Z = 16$ . Auch  $TiGaSe_2$ , das irrtümlich in der Raumgruppe Cc beschrieben wurde [131], hat die gleiche Raumgruppe.
- [131] D. Müller, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 438 (1978) 258.
- [132] W. Henkel, H. D. Hochheimer, C. Carlone, A. Werner, S. Ves, H. G. von Schnering, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 3211.
- [133] H.-J. Deiseroth, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 953.
- [134] H.-J. Deiseroth, H. Fu-Son, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1011; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 962.
- [135] J. Weis, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 1341.
- [136] Zur Begriffsbildung: Die Bezeichnung „Thiosalz“ mit „Thioanionen“ im Gegensatz zur Bezeichnung „ternäres Sulfid“ für eine feste Phase  $A_xB_yS_z$  ist dann sinnvoll, wenn diskrete (auch polymere)  $B_yS_z$ -Struktureinheiten erkennbar sind; Kriterien hierfür sind signifikant stärkere (und meist stärker kovalente) B-S-Bindungen relativ zu (stärker heteropolaren) schwächeren A-S-Bindungen. Beispiel:  $Na_6Sn_2S_7$  ist ein Natrium-thioannat;  $ZnAl_2S_4$  ist eher ein Zink-aluminium-sulfid, da der Bindungscharakter der Zn-S- und Al-S-Bindungen sich nicht sehr unterscheidet.
- [137] J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas, M. Ribes, E. Philippot, M. Maurin, *J. Solid State Chem.* 23 (1978) 155 und zit. Lit.
- [138] W. Schiwy, S. Pohl, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 402 (1973) 77.
- [139] S. Pohl, W. Schiwy, N. Weinstock, B. Krebs, *Z. Naturforsch. B* 28 (1973) 565.
- [140] B. Krebs, H.-J. Jacobsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 421 (1976) 97.
- [141] B. Krebs, H.-U. Hürter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 462 (1980) 143.
- [142] B. Krebs, W. Schiwy, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 398 (1973) 63.
- [143] B. Krebs, S. Pohl, W. Schiwy, *Angew. Chem.* 82 (1970) 884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 897.
- [144] B. Krebs, S. Pohl, W. Schiwy, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 393 (1972) 241.
- [145] B. Krebs, H. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [146] W. Schiwy, C. Blatau, D. Gähje, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 412 (1975) 1.
- [147] B. Krebs, S. Pohl, *Z. Naturforsch. B* 26 (1971) 853.
- [148] S. Pohl, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 424 (1976) 265.
- [149] S. Pohl, Dissertation, Universität Kiel 1974.
- [150] H.-J. Wallstab, B. Krebs, unveröffentlicht.

- [151] H.-J. Wallstab, Dissertation, Universität Bielefeld 1979.
- [152] W. Schiwy, B. Krebs, *Angew. Chem.* 87 (1975) 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 261.
- [153] P. Müller, W. Bronger, *Z. Naturforsch. B34* (1979) 1264.
- [154] H. Rieck, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 408 (1974) 151.
- [155] J. Peters, B. Krebs, *Acta Crystallogr. B38* (1982) 1270 und zit. Lit.
- [156] A. Weiss, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B7* (1952) 483; R. Hillel, J. Cueille-ron, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971, 394.
- [157] Eine faserige  $\text{SiO}_2$ -Modifikation, die aus  $\text{SiO}$  bei 1200–1400 °C hergestellt werden kann, ist allerdings bekannt [158]. Von  $\text{SiSi}_2$  existiert eine Hochdruckmodifikation mit Quarz-Struktur [159].
- [158] A. Weiss, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 276 (1954) 95.
- [159] C. T. Prewitt, H. S. Young, *Science* 149 (1965) 535.
- [160] G. Dittmar, H. Schäfer, *Acta Crystallogr. B31* (1975) 2060; *B32* (1976) 2726, und zit. Lit.
- [161] F. Liebau, *Naturwissenschaften* 49 (1962) 481.
- [162] M. Ribes, J. Olivier-Fourcade, E. Philippot, M. Maurin, *Acta Crystallogr. B30* (1974) 1391.
- [163] J. Olivier-Fourcade, E. Philippot, M. Ribes, M. Maurin, *Rev. Chim. Miner.* 9 (1972) 757.
- [164] M. Ribes, J. Olivier-Fourcade, E. Philippot, M. Maurin, *J. Solid State Chem.* 8 (1973) 195.
- [165] E. Philippot, M. Ribes, O. Lindqvist, *Rev. Chim. Miner.* 8 (1971) 477.
- [166] G. Eulenberger, *Acta Crystallogr. B32* (1976) 3059.
- [167] G. Eulenberger, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 521.
- [168] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* 93 (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934.
- [169] A. Müller, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, S. Pohl, B. Krebs, *Spectrochim. Acta A32* (1976) 67 und zit. Lit.
- [170] B. Krebs, H. Müller, unveröffentlicht.
- [171] M. Neyrand, M. Ribes, E. Philippot, M. Maurin, *Rev. Chim. Miner.* 12 (1975) 406.
- [172] B. Krebs, J. Mandt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 388 (1972) 193.
- [173] J. Mandt, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 420 (1976) 31.
- [174] B. Krebs, J. Mandt, *Z. Naturforsch. B32* (1977) 373.
- [175] B. Krebs, H.-J. Wallstab, *Inorg. Chim. Acta* 54 (1981) L 123.
- [176] B. Krebs, H.-J. Wallstab, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 1400.
- [177] C. L. Teske, *Z. Naturforsch. B35* (1980) 672.
- [178] K. Mereiter, A. Preisinger, H. Guth, *Acta Crystallogr. B35* (1979) 19.
- [179] K. Mereiter, A. Preisinger, H. Guth, G. Heger, K. Hiebl, W. Mikenda, *Z. Kristallogr.* 150 (1979) 215.
- [180] W. Mikenda, A. Preisinger, *Spectrochim. Acta A36* (1980) 365; W. Mikenda, H. Steidl, A. Preisinger, *J. Raman Spectrosc.* 12 (1982) 217.
- [181] A. Feltz, G. Pfaff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 442 (1978) 41 und zit. Lit.
- [182] Analoge Anionen  $(\text{Te}_3\text{M}-\text{MTe}_3)^{6-}$  mit  $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  sind bekannt: G. Dittmar, *Angew. Chem.* 89 (1977) 566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 554; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 453 (1978) 68; *Acta Crystallogr. B34* (1978) 2390.
- [183] A. Feltz, G. Pfaff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 467 (1980) 211.
- [184] J. Peters, Dissertation, Universität Münster 1982.
- [185] J. Peters, B. Krebs, unveröffentlicht.
- [186] J. C. Jumas, E. Philippot, M. Maurin, *J. Solid State Chem.* 14 (1975) 152.
- [187] G. Eulenberger, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 687.
- [188] W. Mark, O. Lindqvist, J. C. Jumas, E. Philippot, *Acta Crystallogr. B30* (1974) 2620.
- [189] D. Mootz, H. Puhl, *Acta Crystallogr. B23* (1967) 471; R. Kiep, D. Mootz, U. Severin, W. Wunderlich, *Acta Crystallogr. B38* (1982) 2022.
- [190] J. C. Jumas, M. Ribes, E. Philippot, M. Maurin, *C. R. Acad. Sci. C275* (1972) 269.
- [191] S. Jaulmes, *Acta Crystallogr. B30* (1974) 2283.
- [192] S. Ichiba, M. Katada, H. Negita, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37 (1975) 2249.
- [193] R. Greatrex, N. N. Greenwood, M. Ribes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 500 und zit. Lit.
- [194] H. Hahn, H. Schulze, L. Sechser, *Naturwissenschaften* 52 (1965) 451.
- [195] O. Gorochoy, J. Flahaut, *C. R. Acad. Sci. C264* (1967) 2153.
- [196] O. Gorochoy, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, 2263.
- [197] G. Eulenberger, *Monatsh. Chem.* 108 (1977) 901.
- [198] J. von Unterrichter, K.-J. Range, *Z. Naturforsch. B33* (1978) 866.
- [199] N. Rysanek, P. Laruelle, A. Katty, *Acta Crystallogr. B32* (1976) 692; S. Geller, *Z. Kristallogr.* 149 (1979) 31.
- [200] D. Carré, R. Ollitrault-Fichet, J. Flahaut, *Acta Crystallogr. B36* (1980) 245.
- [201] A. Nagel, K.-J. Range, *Z. Naturforsch. B34* (1979) 360.
- [202] W. F. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann, *Mater. Res. Bull.* 11 (1976) 1115.
- [203] W. F. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann, *Acta Crystallogr. B34* (1978) 64 und zit. Lit.
- [204] J. P. Deloume, M. Roubin, *C. R. Acad. Sci. C283* (1976) 747.
- [205] G. Brandt, V. Krämer, *Mater. Res. Bull.* 11 (1976) 1381.
- [206] W. F. Kuhs, M. Schulte-Kellinghaus, V. Krämer, R. Nitsche, *Z. Naturforsch. B32* (1977) 1100.
- [207] P. Toffoli, P. Khodadad, *C. R. Acad. Sci. C286* (1978) 349.
- [208] K. Sasa, H. Steinfink, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1754.
- [209] K. Funke, *Prog. Solid State Chem.* 11 (1976) 345; S. Geller: *Solid Electrolytes (Top. Appl. Phys., Vol. 21)*, Springer-Verlag, Berlin 1977; S. Geller, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 87; G. H. Mahan, W. L. Roth: *Superionic Conductors*, Plenum Press, New York 1976; P. Vashishta, J. N. Mundy, G. K. Shenoy: *Fast Ion Transport in Solids*, North Holland, New York 1979.
- [210] A. Haas, *Angew. Chem.* 77 (1965) 1066; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 1014 und zit. Lit.
- [211] V. Gutmann, P. Heilmayer, K. Utvary, *Monatsh. Chem.* 92 (1961) 942.
- [212] D. J. Panckhurst, C. W. Wilkins, P. W. Craighead, *J. Chem. Soc.* 1955, 3395.
- [213] M. Blix, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 36 (1903) 4218.
- [214] M. Weidenbruch, G. Röttig, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 13 (1977) 85.
- [215] B. Krebs, H. Beyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 365 (1969) 199.
- [216] J. Goubeau, W. D. Hiersemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 290 (1957) 292.
- [217] A. Weiss, A. Weiss, Colloquium der Sektion Anorg. Chem., IUPAC, Münster 1954; Verlag Chemie, Weinheim 1955, S. 41 (vgl. [210]).
- [218] J. Peters, J. Mandt, M. Meyring, B. Krebs, *Z. Kristallogr.* 156 (1981) 90.
- [219] H. Marsmann, J. Peters, B. Krebs, unveröffentlicht.
- [220] S. Pohl, *Angew. Chem.* 88 (1976) 162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 162.
- [221] S. Pohl, U. Seyer, B. Krebs, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 1432.
- [222] S. A. Dembovskii, N. P. Popova, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* 6 (1970) 138; weitere Literaturhinweise in [2b].
- [223] Literatur siehe [4], S. 161 ff.
- [224] S. Pohl, B. Krebs, unveröffentlicht.
- [225] I. Gergen, R. Micu-Semeniuc, I. Haiduc, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 7 (1977) 183.
- [226] M. C. Chakravorti, H.-J. Korte, P. Werle, A. Müller, B. Krebs, unveröffentlicht.
- [227] S. Singh, C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 1074.
- [228] P. C. Jocelyn: *Biochemistry of the SH Group*, Academic Press, New York 1972.
- [229] A. Menefee, D. Alford, C. B. Scott, *J. Chem. Phys.* 25 (1956) 370.
- [230] G. Allen, R. O. Colclough, *J. Chem. Soc.* 1957, 3912.
- [231] G. Henkel, Dissertation, Universität Bielefeld 1976.
- [232] J. G. David, H. E. Hallam, *Spectrochim. Acta* 21 (1965) 841.
- [233] G. Geiseler, H. Seidel, J. Fruwert, *Spectrochim. Acta A29* (1973) 1385.
- [234] B. Krebs, G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 340 (1965) 294.
- [235] R. Mecke, H. Spiesecke, *Chem. Ber.* 89 (1956) 1110.
- [236] C. E. Forbes, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2297.
- [237] R. R. Shagidullin, I. P. Lipatova, L. I. Vachugova, R. A. Cherkasov, F. Kh. Khairutdinova, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1972, 847.
- [238] G. Henkel, B. Krebs, S. A. Mason, *4th Eur. Crystallogr. Meet.*, Oxford 1977, *Abstr.*, p. 381.
- [239] B. Krebs, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 475 (1981) 143.
- [240] J. R. Sabin, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 4675.
- [241] G. Henkel, B. Krebs, *Z. Kristallogr.* 149 (1979) 98.
- [242] B. Krebs, G. Henkel, H.-J. Dinglinger, G. Stehmeier, *Z. Kristallogr.* 153 (1980) 285.
- [243] W. Stücker, Diplomarbeit, Universität Münster 1982.
- [244] A. Novak, *Struct. Bonding (Berlin)* 18 (1974) 177 und zit. Lit.
- [245] H. Schäfer mit G. Dittmar, B. Eisenmann, G. Cordier, K. Volk, H. A. Graf et al., Publikationen in *Z. Naturforsch. B* und *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1975–1982).
- [246] H. Falius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 356 (1968) 189.
- [247] W. Klingen, G. Eulenberger, H. Hahn, *Naturwissenschaften* 55 (1968) 229.
- [248] P. C. Minshall, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. B34* (1978) 1378.
- [249] H. Falius, W. Krause, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 93 (1981) 121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 103.
- [250] H. Gerl, B. Eisenmann, P. Roth, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 407 (1974) 135.
- [251] G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 439 (1978) 212.
- [252] A. Müller, U. Reinsch-Vogell, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Angew. Chem.* 94 (1982) 784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 790.