

- [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 Schnerring, 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. Landelli, *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. Sanderson, 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···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^[1,3], über andere Aspekte der Nichtmetall-Schwefel-Verbindungen^[2,3] oder über Kohlenstoff-Schwefel-Verbindungen^[4].

Im vorliegenden Fortschrittsbericht sollen wichtige neue Entwicklungen der Chemie und Strukturchemie von Verbindungen des Schwefels und des Selens 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*^[5] und *Wöhler*^[6] („Dreifach-schwefelbor“) 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 $2\text{B}_2\text{S}_3 + 3\text{SiO}_2 \longrightarrow 2\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{SiS}_2$ 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^[7,8].

Von den in der Literatur angeführten festen Borsulfiden B_2S_5 ^[7,9], BS_2 ^[10–13], B_2S_3 ^[9,14–21], BS ^[22,23] und B_{12}S ^[24,25] ist bisher allein die Existenz von B_2S_3 als einheitliche Phase gesichert (vgl. auch^[22,23]), obwohl auch von dieser Verbindung nur wenig zuverlässige spektroskopische, thermodynamische und strukturelle Daten bekannt sind^[18,23]. Ähnliches gilt für B_2Se_3 ^[26–31], 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^[7,9], konnte bei späteren Versuchen nicht reproduziert werden^[11,32,33]. Festes BS_2 wird aufgrund der thermischen Analyse des Systems B-S bei hohen Schwefelgehalten postuliert^[11,23], während BS sich in zwei Modifikationen bei einem Druck von 60 kbar

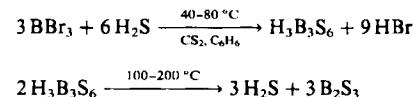
und 1400–1500 °C bilden soll^[23,34]. Durch schnelles Erhitzen von Bor und Schwefel auf 1600–1700 °C wurde die borreiche Phase B_{12}S erhalten, die allerdings nach Überlegungen zur Bindung in Ikosaederstrukturen möglicherweise besser als B_{12}SB zu formulieren ist^[24,25].

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

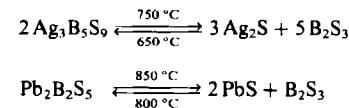
B_2S_3 entsteht als farblose, außerordentlich hydrolyseempfindliche Substanz beispielsweise a) durch Reaktion von Bor mit Schwefel oder H_2S unter Inertgas, b) durch Reaktion von Bor mit Metallsulfiden (z.B. FeS , ZnS , Al_2S_3), c) durch Umsetzung von Metallboriden (z.B. MgB_6 , FeB_2) mit Schwefel oder H_2S , d) durch thermische Zersetzung von Cycloborathianen (z.B. $\text{H}_3\text{B}_3\text{S}_6$, $\text{B}_3\text{S}_3\text{Br}_3$), e) durch Thermolyse von Metallthioboraten, in allen Fällen bei erhöhten Temperaturen von etwa 400–900 °C^[9,14–21,23].

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 $\text{H}_3\text{B}_3\text{S}_6$ ^[35–38] nach



die Methode der Wahl zur Gewinnung reiner Proben^[9,21], 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^[19], durch Reaktion von Bor mit FeS im He-Strom bei 700–730 °C^[16,17] und als Produkt der $\text{H}_3\text{B}_3\text{S}_6$ -Thermolyse^[9,21]. 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^[8,39–42].

Die Struktur von B_2S_3 wurde 1977 an diesen (verzwilligten) Kristallen bestimmt. Die Verbindung kristallisiert monoklin^[40,41,43] 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

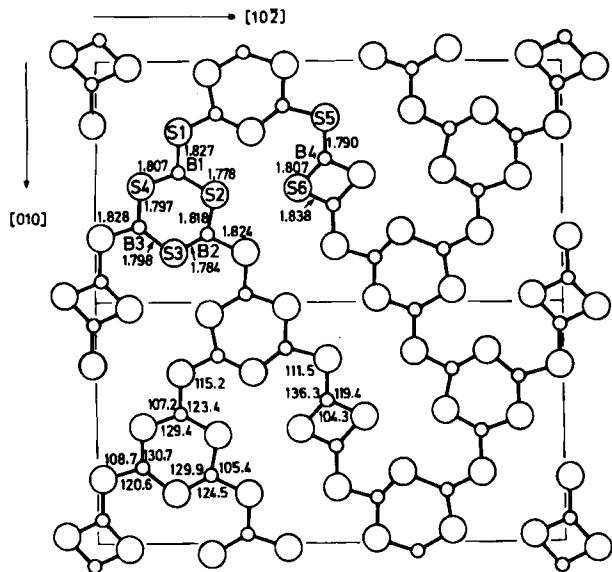


Fig. 1. Schichtstruktur von B_2S_3 (zwei Elementarzellen) mit Bindungslängen [Å] und Bindungswinkeln [$^\circ$].

von Sechsringen; jeder Sechsring ist über einen (auf einem Inversionszentrum befindlichen) Vierring mit einem Sechsring einer benachbarten Kette verbunden. Alle Boratome sind trigonal-planar koordiniert. Während der B_3S_3 -Ring in Struktur und Bindung den Ringen der trimeren Metathioborsäure $H_3B_3S_6$ und ihrer Alkalimetallsalze^[8, 38, 40, 44] entspricht, ist der 1,3,2,4-Dithiadiboretan-Ring besonders interessant, denn die viergliedrigen Ringgerüste in $[BSN(C_2H_5)_2]_2$ ^[45] sowie $(BSSH)_2$ und $(BSSC_2H_5)_2$ ^[35-37] konnten bisher nicht charakterisiert werden. Hervorzuheben sind die sehr kurzen transanularen $B \cdots B$ - (2.237 Å) und $S \cdots S$ -Abstände (2.878 Å) im gespannten Vierring; seine mittlere B–S-Bindungslänge (1.823 Å) unterscheidet sich nur wenig vom Mittelwert über alle B–S-Bindungen der Struktur (1.808 Å).

Die B_2S_3 -Struktur hat, abgesehen von der trigonal-planaren Koordination der Boratome, keine Gemeinsamkeiten mit der dreidimensional verknüpften B_2O_3 -Kristallstruktur^[46, 47]. In B_2O_3 -I verlaufen in drei Raumrichtungen

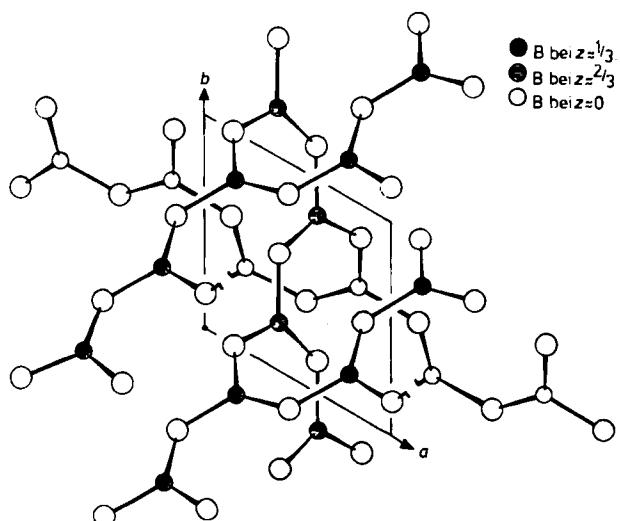


Fig. 2. Kristallstruktur von B_2O_3 -I (Normalspannung-Modifikation) [46, 47].

Ketten eckenverknüpfter planarer BO_3 -Dreiecke, die über weitere Ecken miteinander verknüpft sind (Fig. 2).

Instruktiv ist der Vergleich dieser B_2S_3 - und B_2O_3 -Strukturen mit der ebenfalls noch nicht lange bekannten Struktur der bei 65 kbar/1100 °C herstellbaren metastabilen Hochdruckmodifikation $B_2O_3\text{-II}$ ^[48, 49] (Fig. 3) mit erheblich höherer Dichte, in der das Bor tetraedrisch koordiniert ist und deren kinetische Stabilität sich durch Unlöslichkeit in konzentrierten Säuren zeigt. Nach den Erfahrungen bei der Synthese von Thioboraten mit tetraedrisch koordiniertem Bor ($Ag_6B_{10}S_{18}$, $Pb_4B_4S_{10}$)^[8, 40, 42, 50], vgl. Abschnitt 3) ist nicht auszuschließen, daß eine ähnliche Hochdruckform auch für B_2S_3 möglich sein kann.

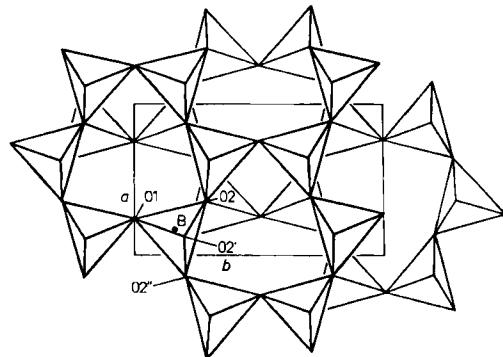


Fig. 3. Struktur der Hochdruck-Modifikation B_2O_3 -II [48].

Trotz der Schwierigkeiten bei seiner Handhabung hat sich B₂S₃ wegen der großen Reaktivität gegenüber protonenhaltigen Agentien als ein wertvolles Edukt zur Herstellung neuer Borverbindungen sowie als Sulfurierungsmittel in der Organischen und Anorganischen Synthese unterschiedenden Bedingungen bewährt. So reagiert es z. B. mit Alkoholen, Thiolen, Aminen und Carbonsäuren unter H₂S-Entwicklung zu B(OR)₃, B(SR)₃, B(NHR)₃, (BNR₂S)₃ bzw. B(OCOR)₃^[51-57]; mit Acylkomplexen wie (C₅H₅)Fe(CO)₂COR und (CO)₅MCOR (M = Mn, Re) entstehen Dithiocarboxylatokomplexe (C₅H₅)Fe(CO)S₂CR bzw. (CO)₄MS₂CR^[57]; WCl₆, NbCl₅, TaCl₅ und MoCl₅ werden zu WSCl₄, NbSCl₃, TaSCl₃ bzw. MoSCl₃ sulfuriert^[58]. Durch Sulfurierung von Vanadylgruppen mit B₂S₃, gelang erstmals die Erzeugung der V=S-Gruppe in Thiovanadylkomplexen^[59].

2.3. B_8S_{16} , ein „anorganisches Porphin“

Ein neuartiges molekulares Borsulfid sowie ein weiteres kristallines Produkt, beide mit der Zusammensetzung $B:S=1:2$, erhielten wir durch Synthese aus den Elementen oder aus B_2S_3 und Schwefel im geschlossenen System mit Temperaturgefälle^[32, 33, 60, 61].

Kristallines farbloses B_8S_{16} entsteht z. B. innerhalb einer schmalen Zone im kälteren Teil des Reaktionsraumes beim schnellen Erhitzen eines B_2S_3/S -Gemisches (1 : 1.5) auf ca. 300 °C bei 10^{-4} bar in einem geschlossenen geschützten Quarzglasrohr, das sich in einem Zweizonenofen mit einem scharfen Temperaturprofil (300/100 °C) befindet. Unter Schutzgas schmilzt die sehr hydrolyseempfindliche Verbindung bei Normaldruck bei ca. 115 °C unter Zersetzung.

Die Kristalle^[62] bestehen aus diskreten, exakt planaren B_8S_{16} -Molekülen, deren makrocyclisches porphinartiges 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 denjenigen in B_2S_3 (1.808 Å^[40,41]) und deutet auch hier, in Übereinstimmung mit der Planarität des Moleküls und mit den Ergebnissen von MO-Rechnungen, auf starke (n-p) π -Wechselwirkungen hin.

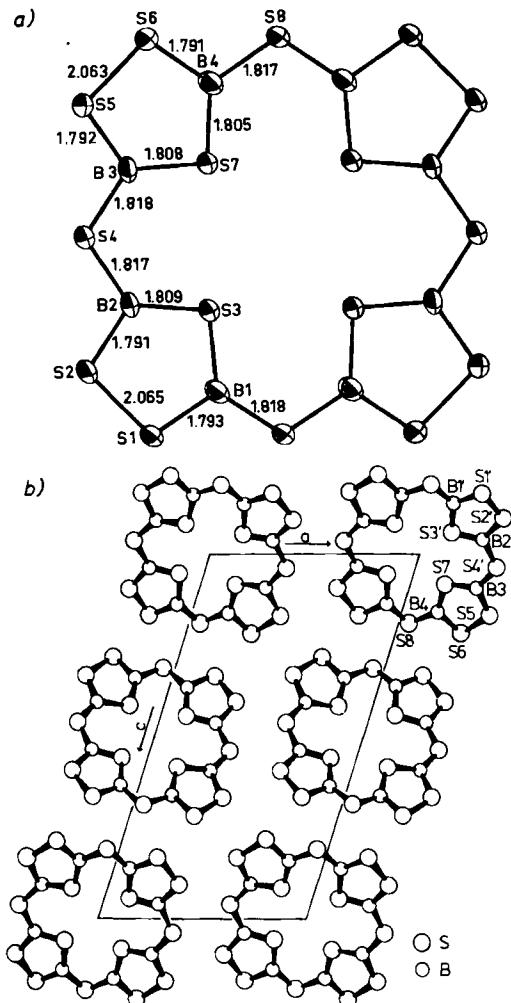


Fig. 4. a) B_8S_{16} -Molekül mit Bindungslängen [Å] und Bindungswinkeln [°]. b) Packung der Moleküle in der Kristallstruktur.

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 π -Bindungsordnungen für Trithiadiborolane^[63] sowie für B_8S_{16} ^[64,65] überein (Fig. 6). Die Ähnlichkeit der Strukturmerkmale mit denen von Dimethyl- und Dichlor-1,2,4,3,5-trithiadiborolan in der Gasphase^[66,67] zeigt die Substituenten-unabhängige Konstanz der Bindungsverhältnisse in dem stabilen Fünfring, die sich auch in den sehr ähnlichen Schwingsspektren (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 vierzähniger Ligand für Metallkomplexierung.

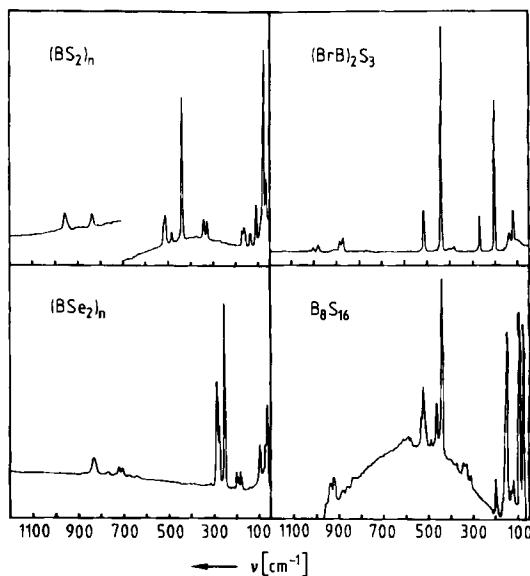


Fig. 5. Raman-Spektren von 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan, von B_8S_{16} sowie von kristallinem $(BS_2)_n$ und $(BSe_2)_n$.

Die Geometrie des planaren Moleküls (transanularer S···S-Abstand ca. 4.60 Å, vgl. Fig. 4) lässt eine planare Koordination zu; vor allem mit d⁸- und d⁹-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 π -Elektronensystem von B_8S_{16} im Vergleich mit den 26 π - und 28 π -Elektronensystemen des Porphins bzw. seines Dianions^[64,65] (Fig. 6).

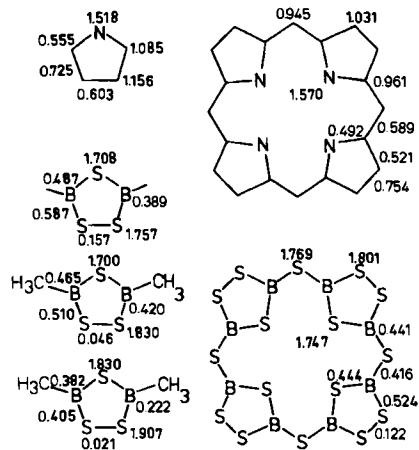


Fig. 6. Aus einfachen Hückel-MO-Rechnungen ermittelte π -Ladungsdichten und π -Bindungsordnungen in B_8S_{16} im Vergleich mit dem B_2S_3 -Ring, mit Pyrrol und Porphin [64]. Zusätzlich angegeben (links unten) sind Werte aus CNDO/2- und CNDO/S-MO-Rechnungen für den B_2S_3 -Ring im $(H_3CB)_2S_3$ -System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

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

LUMO-Energien (π - π^* -Übergangsenergie), der nach den Untersuchungen nur wenig von den semiempirischen Heteroatomparametern abhängt, ist in Übereinstimmung mit den Elektronenspektren groß im Vergleich zum Porphin. Das „elektronenreiche“ B_8S_{16} -System, in dem stärker antibindende MOs besetzt sind, hat erwartungsgemäß eine geringere π -Delokalisierungsenergie und eine geringere topologische Resonanzenergie als Porphin. Einen erheblichen Einfluß auf die Größe der HOMO-LUMO-Lücke hat bei erweiterten Hückel-Rechnungen die Berücksichtigung von 3d-AOs des Schwefels im Basissatz und die Wahl der semiempirischen Parameter für diese Funktionen^[65] (Fig. 7). Aus den Rechnungen für B_8S_{16} und für einen hypothetischen Komplex $[CuB_8S_{16}]^{2+}$ geht qualitativ hervor, daß B_8S_{16} in seiner Effektivität als Ligand zwar dem Porphin deutlich unterlegen ist, daß aber die Stabilitäten von Übergangsmetall-Chelaten etwa denen von Komplexen makrocyclischer Thioether vergleichbar sein sollten.

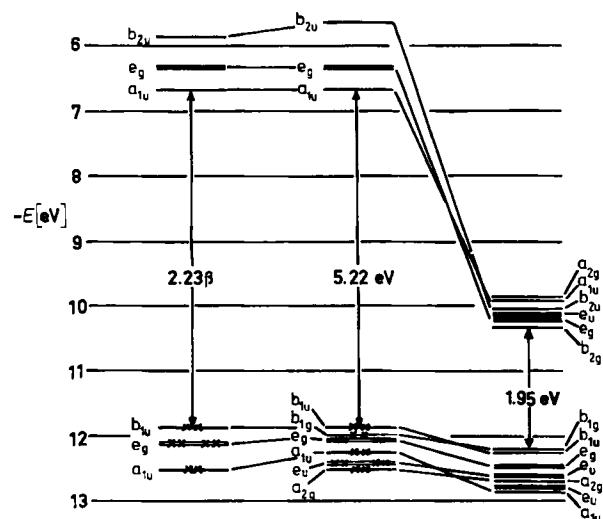
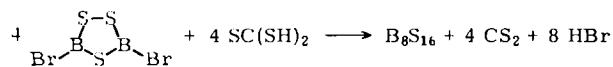


Fig. 7. Energieschema für B_8S_{16} in der Umgebung der (durch Pfeile angedeuteten) HOMO-LUMO-Energiedifferenz. Links: einfache Hückel-Rechnung; Mitte: erweiterte Hückel-Rechnung ohne d-AOs des Schwefels; Rechts: mit d-AOs [65].

Ein weiterer Syntheseweg zu B_8S_{16} wurde durch den gezielten Aufbau des Makrocyclus aus den Komponenten durch Thiolyse der halogensubstituierten Trithiadiborolanen^[68-71] 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^[72] nach



das porphinartige B_8S_{16} neben polymeren, aus S-verknüpften B_2S_3 -Fünfringen bestehenden $(B_2S_4)_n$ -Ketten^[32, 33, 60, 61, 73].

2.4. $(BS_2)_n$ und $(BSe_2)_n$

Wird die Reaktion von B_2S_3 mit Schwefel (vgl. Abschnitt 2.3) nur wenig modifiziert, indem die Temperatur der Abscheidungszone für das Produkt auf 120–250 °C erhöht wird, so entsteht überraschend eine neue Phase, die sich bei der Röntgen-Strukturanalyse als polymeres, kettenförmiges $(BS_2)_n$ erweist^[32, 33, 61] (Fig. 8). Diese Verbindung be-

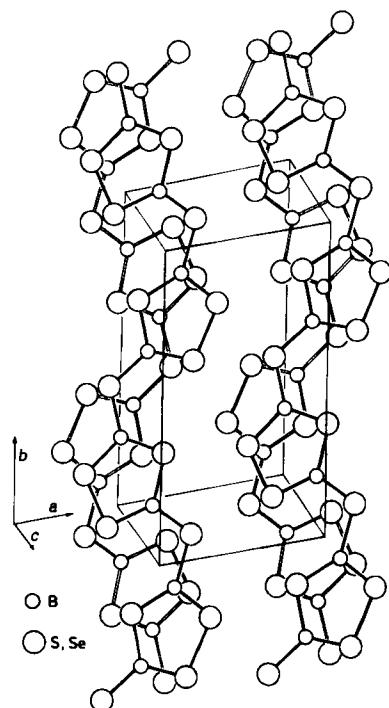


Fig. 8. Kristallstruktur von $(BS_2)_n$ und $(BSe_2)_n$.

steht ebenso wie B_8S_{16} aus durch Schwefelatome verknüpften Trithiadiborolan-Ringen. Die Ketten sind exakt planar. Wie Figur 9 zeigt, liegen sehr ähnliche Bindungsverhältnisse wie in B_8S_{16} vor. Bemerkenswert ist der sehr kurze S···S-Abstand zwischen benachbarten B_2S_3 -Ringen, der auf schwach bindende, die Konfiguration der Ketten stabilisierende Wechselwirkungen hindeutet. Im isotopen $(BSe_2)_n$, das auf analoge Weise als erstes strukturell charakterisiertes Borselenid hergestellt wurde^[32, 33, 61], beträgt dieser Se···Se-Abstand 3.295 Å (B-Se-Bindungslängen 1.90(3)–1.98(3) Å, Se-Se-Abstand im Ring 2.347(4) Å).

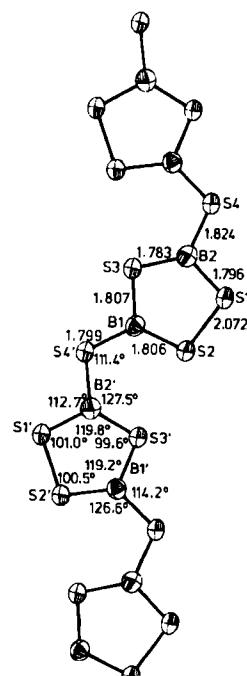
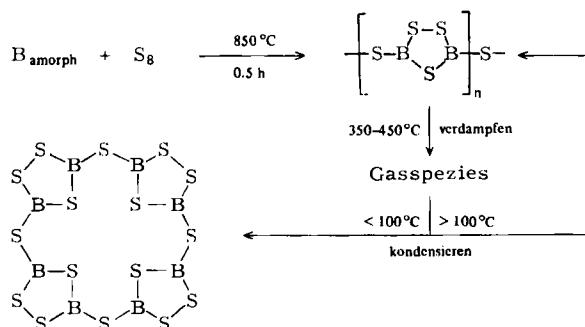


Fig. 9. $(BS_2)_n$ -Kette mit Bindungslängen [Å] und Valenzwinkeln [°]. Der Abstand S2···S3 beträgt 3.167 Å.

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^[32, 74].

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

Die Massenspektren der Borsulfide und -selenide zeigen deutliche Unterschiede^[14-18, 32, 33, 75, 76]. Sowohl bei stöchiometrischem B_2S_3 als auch bei schwefelreicher Proben wird bei $300-650^\circ\text{C}$ 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 selenreicher Proben 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^[33, 74, 76]. Dies deutet darauf hin, daß ein porphyrinartiges B_8Se_{16} -Moleköl 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^[77] (vgl. auch [78-83]). 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^[77-79] 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

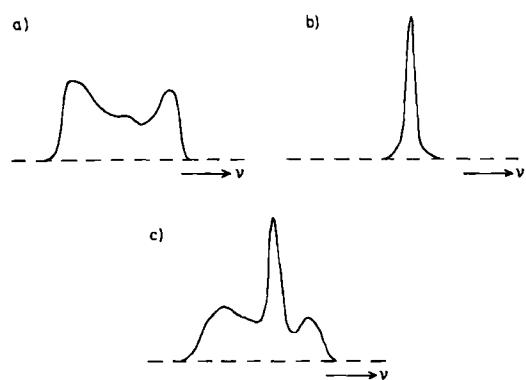


Fig. 10. ^{11}B -NMR-Breitlinienspektren (integrierte Linienform) von a) trigonal-planar und b) tetraedrisch koordinierten Bor-Schwefel-Verbindungen; c) Spektrum eines $\text{B}_2\text{S}_3/\text{Tl}_2\text{S}$ -Gemisches im Molverhältnis 10:1 (Überlagerung der Signale für trigonal-planar und tetraedrisch 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 verlorengeht. Ein Ansatz „ B_2Se_3 “ disproportionalisiert in BSe_2 und ein amorphes borreiches Subselenid, dessen $\text{B}:\text{Se}$ -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) π -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)

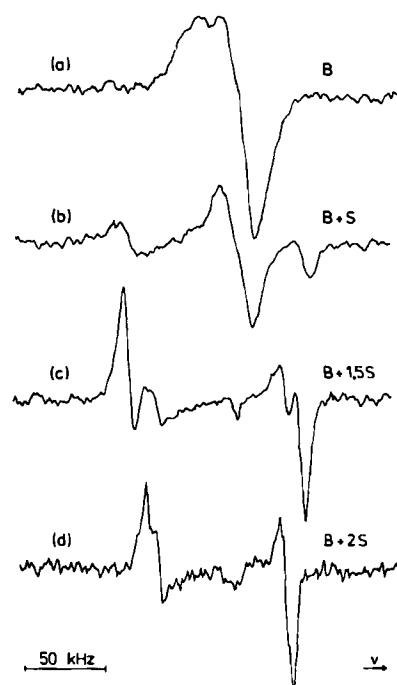


Fig. 11. ^{11}B -NMR-Studie der Verbindungsbildung im System Bor-Schwefel (Meßfrequenz 7.06 MHz). Wiedergegeben sind die 1. Ableitungen der Meßfrequenzen. In (b) tauchen neben dem Signal von elementarem (amorphem) Bor die Signale von B_2S_3 auf, die bei (c) ihr Maximum erreichen. In (c) sind mit geringerer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

geht hervor, daß der π -Bindungsanteil in BS_2 und BSe_2 signifikant höher ist als in B_2S_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 B_8S_{16} gefundenen Abstufung (vgl. Fig. 4 und 6).

Die quantitative Interpretation der ^{11}B -Quadrupolkopplungskonstanten von B_2O_3 und B_2S_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}B -NMR-Linienform zeigt, daß die Nahstruktur in glasigem B_2S_3 wegen unterschiedlicher Verknüpfungsprinzipien der trigonal-planaren Einheiten wesentlich einheitlicher als im B_2O_3 -Glas ist. Dennoch scheinen zugesetzte Netzwerkwandler in beiden Gläsern einen nahezu gleichen Einfluß zu haben. Wie in analogen OXidsystemen^[84] 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-% Ti_2S geht die Konzentration dieser Einheiten wieder zurück; parallel hierzu zeigt die sprunghafte Änderung der spektralen Parameter in der ^{205}Ti -Resonanz die Bildung einer neuen Nahkonfiguration an, die trigonal 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-% Ti_2S wird Ausscheidung einer kristallinen Phase der wahrscheinlichen Zusammensetzung Ti_3BS_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 $\text{M}^{\text{I}}\text{BS}_2$ ^[44, 85–90], $\text{M}^{\text{II}}(\text{BS}_2)_2$ ^[91, 92], $\text{M}^{\text{I}}_4\text{B}_2\text{S}_5$ ^[86, 90], $\text{M}^{\text{II}}_2\text{B}_2\text{S}_5$ ^[39, 50, 92, 93], $\text{M}^{\text{I}}_3\text{BS}_3$ ^[86, 89], $\text{M}^{\text{I}}_8\text{B}_2\text{S}_7$ ^[86, 90], $\text{M}^{\text{I}}_5\text{BS}_4$ ^[94], $\text{M}^{\text{I}}_4\text{B}_6\text{S}_{11}$ ^[89], auch „Perthioborate“ $\text{M}^{\text{I}}_2\text{B}_2\text{S}_5$ ^[95], $\text{M}^{\text{I}}\text{BS}_3$ ^[89, 95] und die schwefelarmen Phasen CuBS und AgBS ^[87, 96].

Schwefel kann auch durch H_2S (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^[22]. Interessante Syntheseverfahren gehen von Tetrahydroboraten und Schwefel aus. Ohne Lösungsmittel entstehen bei 200–300 °C Metathioborate MBS_2 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)^[97, 98], als Reaktionsprodukte in Lösung werden Hydrothioborate $\text{Li}[\text{BH}_3\text{SH}]$ und $\text{Li}[\text{B}_3\text{S}_2\text{H}_6]$ diskutiert^[97], ebenso ein Ion BH_2S_3^- , das sich im Gleichgewicht mit einem cyclischen $\text{H}_2\text{B}(\text{S}_3)_2\text{BH}_2^{2-}$ befinden soll^[99].

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 BBr_3 mit H_2S in CS_2 -

oder C_6H_6 -Lösung zugänglich ist^[36, 100], und ähneln damit wie die Säure in ihrem strukturellen Aufbau den entsprechenden Oxoverbindungen $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$ und $\text{M}^{\text{I}}_3\text{B}_3\text{O}_6$. Die Kristallstrukturen von $\text{H}_3\text{B}_3\text{S}_6$ ^[38], $\text{Na}_3\text{B}_3\text{S}_6$ und $\text{K}_3\text{B}_3\text{S}_6$ ^[8, 40] zeigen in Übereinstimmung mit den Schwingungsspektren^[8, 44], 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)^o^[8, 40, 42]). Wie Figur 12 zeigt, sind die terminalen $\text{B}-\text{S}$ -Bindungen der Anionen gegenüber denen der Säure (und gegenüber allen Bindungen in B_2S_3) signifikant verkürzt, so daß hier deutlich höhere π -Bindungsanteile zu erwarten sind.

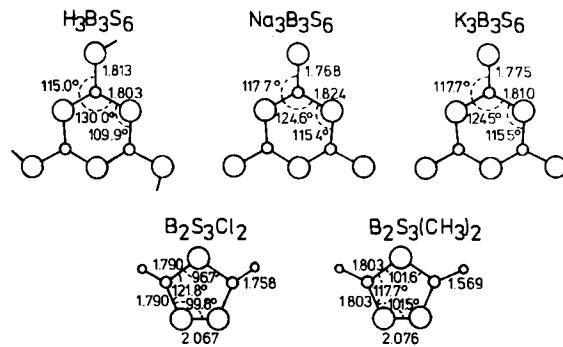


Fig. 12. Molekülgeometrie von Metathioborsäure $\text{H}_3\text{B}_3\text{S}_6$ im Vergleich zu den $\text{B}_3\text{S}_6^{3-}$ -Ionen in $\text{Na}_3\text{B}_3\text{S}_6$ und $\text{K}_3\text{B}_3\text{S}_6$.

Überraschend und ungewöhnlich ist die Koordinationszahl 4 von Bor gegenüber Schwefel in den beiden Schwermetallthioboraten $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{S}_5$ ^[8, 40, 50] und dem neuen $\text{Ag}_3\text{B}_5\text{S}_9$ ^[8, 40, 42], das keinem der zuvor genannten Formeltypen angehört. In beiden Verbindungen sind tetraedrische 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 P_4O_{10} , P_4S_{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 Pb^{2+} erniedrigt wird.

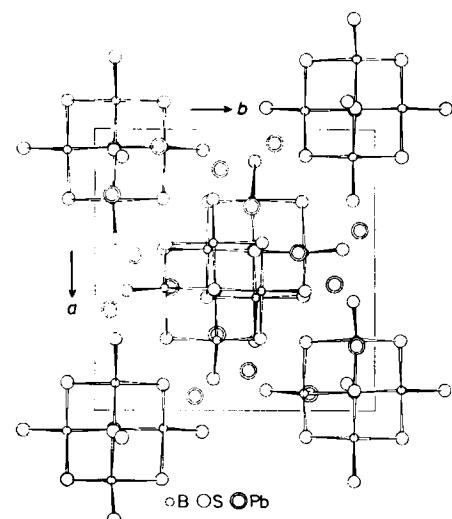


Fig. 13. Adamantanartige Anionen $\text{B}_4\text{S}_{10}^{8-}$ in der Struktur von $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{S}_5$.

Zehn BS_4 -Tetraeder bilden im tiefroten $\text{Ag}_3\text{B}_2\text{S}_9$ starre $\text{B}_{10}\text{S}_{20}$ -Einheiten in Form von „Super-Tetraedern“, die als Ausschnitte aus der Diamant(Zinkblende)-Struktur anzusehen sind. Über alle vier Ecken sind diese supertetraedrischen $\text{B}_{10}\text{S}_{20}$ -Gruppen zu einem schichtartigen Gerüst mit der Zusammensetzung $\text{B}_{10}\text{S}_{16}\text{S}_{4/2}^{6-} = \text{B}_{10}\text{S}_{18}^{6-}$ verknüpft (Fig. 14). Dem Modell signifikanter π -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 $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{S}_5$ ^[8, 40] und 1.915(5) Å in $\text{Ag}_3\text{B}_2\text{S}_9$ ^[8, 40] erheblich größer als die im Bereich 1.79–1.81 Å liegenden Werte für planare BS_3 -Gruppen^[101].

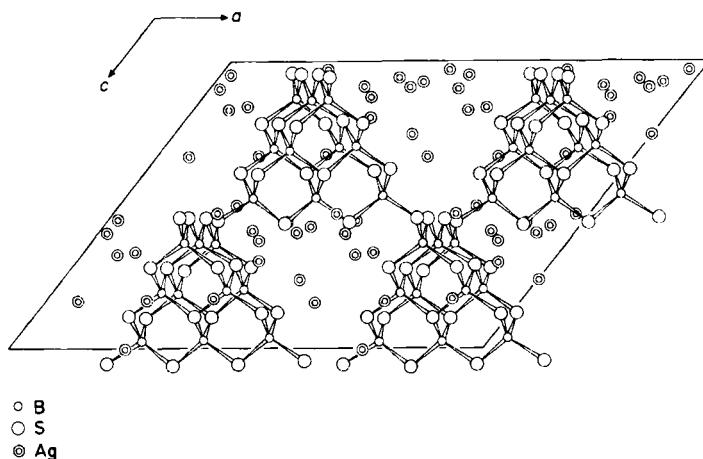


Fig. 14. Ag^+ -ionenleitendes $\text{Ag}_3\text{B}_2\text{S}_9$: Ausschnitt aus der Struktur mit eckenverknüpften $\text{B}_{10}\text{S}_{20}$ -„Supertetraedern“ und partiell besetztem Silber-Teilgitter.

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 $\text{Ag}_3\text{B}_2\text{S}_9$ dadurch, daß es bereits bei Raumtemperatur Silberionenleitfähigkeit zeigt. In der Kristallstruktur^[102] sind die 6 Ag^+ der asymmetrischen Einheit über 18 mit Besetzungs faktoren zwischen 0.10 und 0.84 teilbesetzte Punktlagen mit Koordinationszahlen 2, 3 und 4 verteilt, so daß für eine Silberbeweglichkeit gute Voraussetzungen gegeben sind^[8, 42].

Bisher ohne Vorbild in der Chemie von Thioanionen ist die Struktur des ersten „Perthioborats“ TiBS_3 ^[103], 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^[89, 103]. Das polymere kettenförmige Anion $(\text{BS}_3^-)_n$ besteht aus eckenverknüpften, praktisch unverzerrten BS_4 -Tetraedern ($d_{\text{BS}} = 1.927$ 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 Brückenkopfe beschrieben werden (Fig. 16).

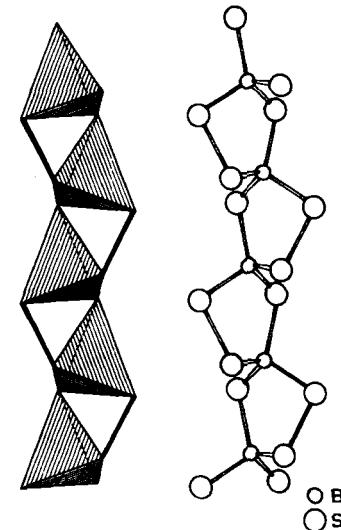


Fig. 15. $(\text{BS}_3^-)_n$ -Kette in der Kristallstruktur von TiBS_3 (vgl. auch Fig. 26) in zwei verschiedenen Darstellungen. Die Struktur dieses neuartigen Perthioanions kann als Additionsprodukt von $(\text{BS}_2)_n$ (Fig. 9) und S_2^{2-} angesehen werden.

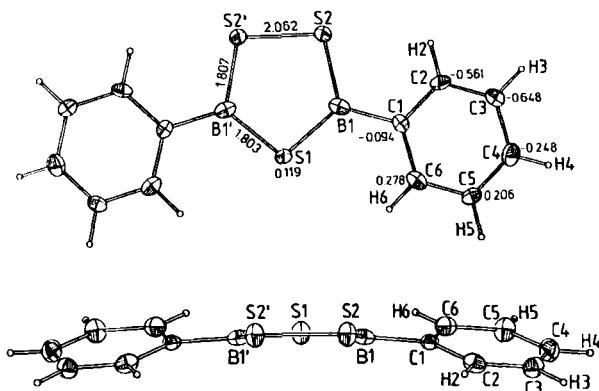
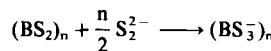


Fig. 16. Nichtplanarität des 3,5-Diphenyl-1,2,4,3,5-Trithiadiborolan-Moleküls. Der B_2S_3 -Ring hat Briefumschlag-Konformation. Die Ebene des Phenylrings ist gegenüber der $\text{B}_1\text{S}_2\text{S}_2'\text{B}_1'$ -Ebene um 21.0°, gegenüber der $\text{B}_1\text{S}_1\text{S}_2\text{C}_1$ -Ebene um 18.8° geneigt. Das $\text{B}_2\text{S}_3\text{C}$ -Dreieck ist exakt planar. Bindungslängen in Å; die Zahlen im rechten oberen Teil geben die Abstände der Atome von der Ebene durch $\text{B}_1\text{S}_2\text{S}_2'\text{B}_1'$ wieder.

Die Beziehung zu den $(\text{BS}_2)_n$ - und $(\text{BSe}_2)_n$ -Kettenstrukturen (Fig. 8 und 9) ist bemerkenswert: $(\text{BS}_3^-)_n$ entsteht in einfacher Weise nach



durch nucleophile Addition der Ionen S_2^{2-} an die Boratome unter $\text{sp}^2 \rightarrow \text{sp}^3$ -Koordinationserweiterung und Bildung neuer (nicht planarer) B_2S_3 -Ringe. Interessante Verwandtschaften bestehen auch zwischen der $(\text{BS}_3^-)_n$ -Struktur und den $(\text{GeS}_3^{2-})_n$ - und $(\text{SnS}_3^{2-})_n$ -Kettenstrukturen (Fig. 26).

4. Zur Bindung in BS-Verbindungen

Die Vorstellung, daß in trigonal-planaren Bor-Schwefel-Verbindungen wie in BF_3 -, BO_3 - und BN_3 -Verbindungen deutliche π -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. [104–106]). Argumente gegen signifikante π -Bindungsanteile sind z. B. schwingungsspektroskopisch ermittelte Valenzkraftkonstanten von 2.5 bis 2.85 N/cm für $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{B}$, $(\text{CH}_3)_2\text{S}-\text{SH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{SCH}_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{S}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ ^[106], die gegenüber einem abgeschätzten „Einfachbindungs Wert“^[107] praktisch nicht erhöht sind (vgl. Tabelle 1). Neben den reaktiven Eigenschaften vieler BS-Verbindungen (z. B. von Thioboranen oder von planaren Trithiadiborolanen^[108, 109]) sprechen aber massenspektroskopisch ermittelte Ionisierungsenergien^[110], Photoelektronenspektren von Thioboranen $(\text{CH}_3\text{S})_n\text{B}(\text{CH}_3)_{3-n}$ ^[109] und schwefelhaltigen Fünfring-Heterocyclen^[111], die erwähnten CNDO/2- und CNDO/S-MO-Rechnungen an Trithiadiborolanen^[63, 64] sowie ab-initio-Rechnungen an $\text{H}_2\text{B}-\text{SH}$ ^[112] für signifikante (n-p) π -Bindungsanteile.

Ein Argument für eine effektive π -Überlappung ist auch die (innerhalb der Fehlergrenzen) exakte Planarität aller bisher strukturell untersuchten sp^2 -BS₃-, -BS₂R- und -BSR₂-Systeme (z. B. [38, 40]). Um so überraschender ist in diesem Zusammenhang die Nichtplanarität eines weiteren Derivats der Trithiadiborolan-Reihe, nämlich $\text{B}_2\text{S}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ^[113] (Fig. 16). Streng planar ist nur die BS₂C-Einheit, während die C₆H₅-Ringe um die BC-Bindung verdrillt sind. Dies deutet auf verringerte BC- π -Anteile hin, eine effektive (n-p) π -Überlappung im S1B1S2-Fragment unter Beteiligung geeigneter 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^[23], wobei der Unterschied der beiden Werte erheblich größer ist als bei den homologen Systemen BCl_3 (1.76 Å) und BCl_4^- (1.84 Å). Daraus sowie aus den experimentellen B–C-Einfachbindungs-Längen von 1.55 Å in $\text{B}_2\text{S}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ^[113] (Fig. 16) und von 1.58 Å in Trimethylboran^[114] 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^[115]. Diese Werte (vgl. [23]) entsprechen den neuen experimentellen Daten besser als die Paulingschen Werte^[116] 0.88 und 0.81 Å.

5. Thiogallate und Thioinate – neue Synthesemethoden und neue Strukturprinzipien

Tertiäre Sulfide und Selenide des Galliums und Indiums mit Alkalimetallen wurden bisher in der Regel durch Hochtemperatur-Schmelzreaktionen oder -Feststoffreaktionen hergestellt (z. B. [117–122]). In polaren Lösungsmitteln war eine Solvolyse zu befürchten. Durch nucleophilen Abbau von Ga_2S_3 und In_2S_3 in konzentrierten wässrigen Sulfidlösungen konnten jedoch nun erstmals aus Lösungsreaktionen molekulare Thiogallate und Thioinate sowie analoge Selenoverbindungen erhalten werden^[123–127] (vgl. auch [128]). 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^[123–127]. Wie Röntgen-Strukturana-

lysen 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.

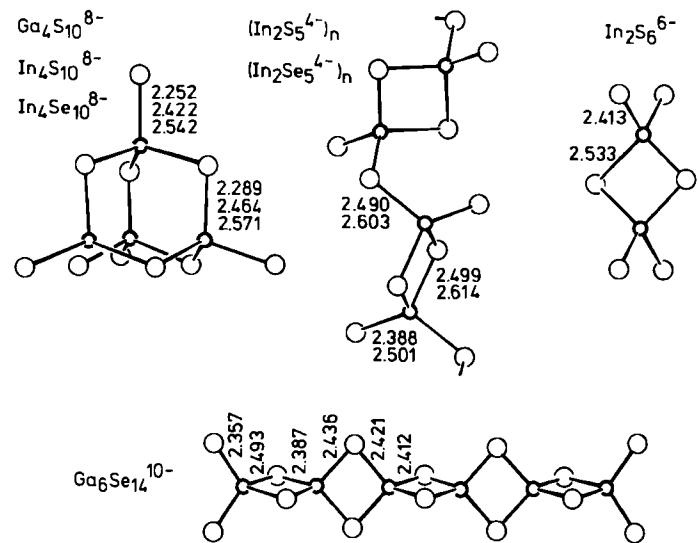


Fig. 17. Adamantan-artiges $\text{Ga}_4\text{S}_{10}^{8-}$, $\text{Ga}_4\text{Se}_{10}^{8-}$, $\text{In}_4\text{S}_{10}^{8-}$ und $\text{In}_4\text{Se}_{10}^{8-}$ aus wässriger Lösung sowie nach Hochtemperaturmethoden hergestelltes $(\text{In}_2\text{S}_5^{4-})_n$, $(\text{In}_2\text{Se}_5^{4-})_n$,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

Bisher bekannte wasserfreie Thioinate und -gallate der Alkalimetalle und ihre Selenoanaloga haben die Zusammensetzung MInS_2 , MGaS_2 , MInSe_2 und MGaSe_2 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Sie sind bei früheren struktursystematischen Arbeiten^[117, 118] und im Zusammenhang mit Hochdruckumwandlungen^[119] untersucht worden. Danach gehören NaInS_2 und NaInSe_2 ^[117] sowie die Hochdruckmodifikation $\text{KInS}_2\text{-III}$ ^[119] 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 TiSe (InS_4 -Tetraeder)^[119], während das Strukturprinzip der wichtigen stabilen Form der K-, Rb- und Cs-Verbindungen^[118, 119] wegen starker Fehlordnungs- und Verzwilligungsprobleme bisher unbekannt blieb. Es konnte jedoch kürzlich an KInSe_2 ^[129, 130] geklärt werden: KInSe_2 bildet nicht die vorausgesagte und in CsGaS_2 ^[120] realisierte KFeS_2 -ähnliche Kettenstruktur, sondern eine Schichtstruktur, in der adamantanartige In_4S_{10} -Gruppen über Ecken miteinander zweidimensional verknüpft sind. K ist trigonal-prismatisch koordiniert (Fig. 18). Dieser Strukturtyp entspricht dem 1978 charakterisierten TiGaSe_2 ^[131], dem z. B. für optoelektronische Anwendungen Bedeutung zukommt^[132].

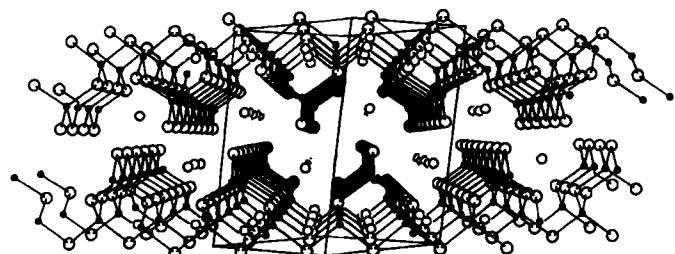


Fig. 18. KInSe_2 und TiGaSe_2 -Struktur: Schichten eckenverknüpfter adamantanartiger $\text{In}_4\text{Se}_{10}$ -($\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ -)Gruppen.

Andere neue Thioindate und Selenogallate konnten durch unkonventionelle Reaktionen von Rubidium mit Indiummonosulfid bzw. von Caesium mit Galliummonosele-nid erhalten werden. Im ersten Fall entstehen $Rb_4In_2S_5$ und $Rb_6In_2S_6$ ^[133], die dimere, aus zwei kantenverknüpften InS_4 -Tetraedern bestehende In_2S_6 -Einheiten enthalten. Sie sind in $Rb_4In_2S_5$ wie die analogen Einheiten in dem ähnlich zugänglichen $Rb_4In_2Se_5$ ^[129] über je zwei S- bzw. Se-Atome zu polymeren $(In_2S_5^{4-})_n$ - bzw. $(In_2Se_5^{4-})_n$ -Ketten verknüpft (Fig. 19); in $Rb_6In_2S_6$ liegen sie als isolierte $In_2S_6^{6-}$ -Ionen vor (Fig. 17). Im Fall der Ga/Se/Cs-Reaktion wird das ebenfalls röntgenographisch charakterisierte, 19 Å lange, kantenverknüpfte, ungewöhnliche Ion $Ga_4Se_{14}^{10-}$ in der Verbindung $Cs_{10}Ga_4Se_{14}$ erhalten^[134] (Fig. 17).

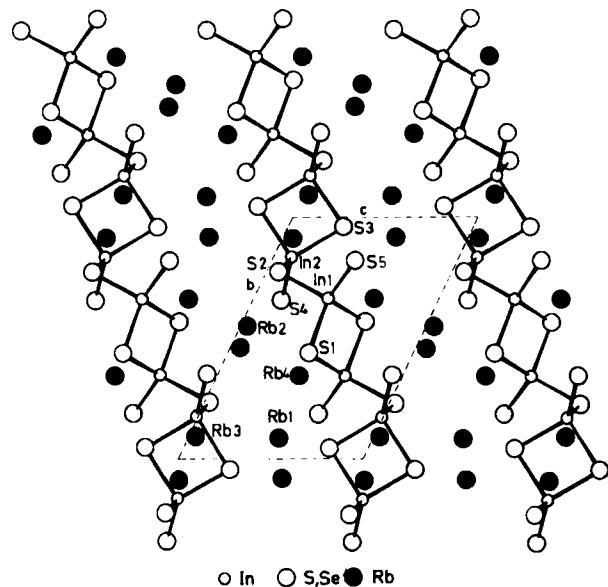


Fig. 19. $(In_2S_5^{4-})_n$ - bzw. $(In_2Se_5^{4-})_n$ -Kettenstruktur in der Elementarzelle von $Rb_4In_2S_5$ [133] und $Rb_4In_2Se_5$.

Ein Selenogallat $Na_2Ga_2Se_3$ 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 NaCrS₂-Typ schichtartig verknüpfte Ga_2Se_6 -Gruppen mit gestaffelter Konformation^[135].

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 strukturchemischen Aspekte ternärer Sulfide des Siliciums, Germaniums und Zinns^[136], der die wesentliche Literatur bis 1976 zusammenfaßt, ist bereits erschienen^[137], so daß hier bei der Erörterung neuerer Entwicklungen starker 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 SnS_4^{4-} oder SnS_3^{2-} bzw. als AsS_3^{3-} , SbS_3^{3-} , $AsO_xS_4^{3-x}$ oder $SbO_xS_4^{3-x}$ 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 GeS_2 bzw. 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 GeS_4^{4-} und SnS_4^{4-} sowie entsprechende Selenoanionen $GeSe_4^{4-}$ und $SnSe_4^{4-}$, die in Lösung und im kristallinen Salz als unverzerrte tetraedrische (hydratisierte) Ionen vorliegen^[138–141] (Fig. 20);

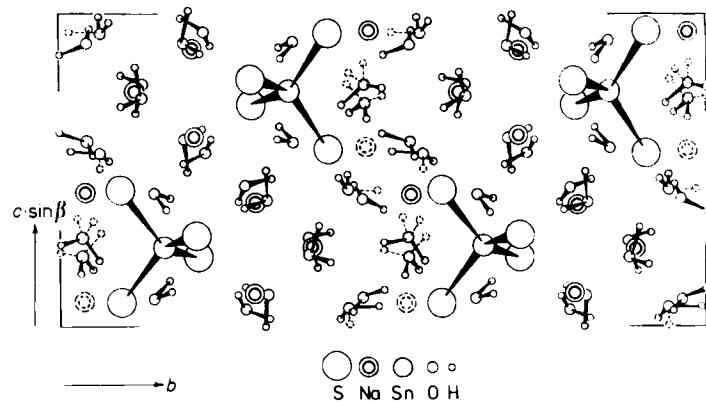


Fig. 20. Struktur von $Na_4SnS_4 \cdot 14H_2O$. Die Na^+ -Ionen sind oktaedrisch von H_2O -Molekülen koordiniert; Thioanionen und H_2O -Moleküle sind durch $OH \cdots S$ -Wasserstoffbrücken verbunden. Ein Teil des $Na\text{-}H_2O$ -Systems ist fehlgeordnet [138].

- dimere Spezies $Ge_2S_7^{6-}$, $Ge_2Se_7^{6-}$, $Sn_2S_7^{6-}$ und $Sn_2Se_7^{6-}$, die aus zwei eckenverknüpften Tetraedern bestehen, in ihrer Struktur also den bekannten Oxoanionen $Si_2O_7^{6-}$, $P_2O_7^{4-}$, $S_2O_7^{2-}$ oder $Cr_2O_7^{2-}$ entsprechen und die die erste Stufe der Tetraeder-Kondensationsreaktionen repräsentieren^[142];
- ein neuer Typ dimerer, aus zwei kantenverknüpften Tetraedern bestehender Spezies $Ge_2S_6^{4-}$, $Ge_2Se_6^{4-}$, $Sn_2S_6^{4-}$ und $Sn_2Se_6^{4-}$ ^[143–145];

- polymere Spezies aus eckenverknüpften Tetraederketten wie $(GeS_3^{2-})_n$ und $(SnS_3^{2-})_n$, die beim Auskristallisieren aus Lösungen mit ähnlichen mittleren pH-Werten (Fig. 25) entstehen und die isomer zu $Ge_2S_6^{4-}$ und $Sn_2S_6^{4-}$ sind^[146];
- tetramere adamantanartige Spezies der Zusammensetzung $Ge_4S_{10}^{4-}$, $Ge_4Se_{10}^{4-}$, $Sn_4S_{10}^{4-}$ und $Sn_4Se_{10}^{4-}$, 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^[147-149] (Fig. 21);

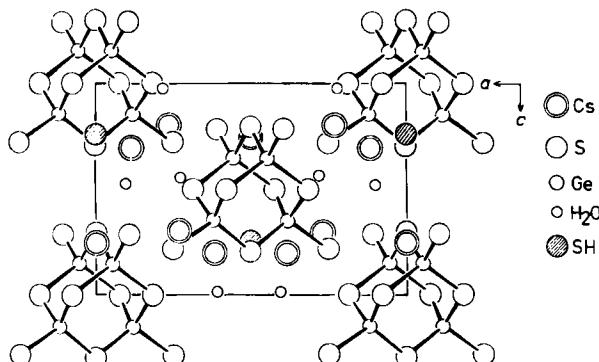


Fig. 21. Adamantanartige $Ge_4S_{10}^{4-}$ -Ionen in der Kristallstruktur des Doppel-salzes $Cs_2Ge_4S_{10} \cdot CsSH \cdot 4 H_2O$.

- aus zwei adamantanartigen Spezies durch Kondensation über eine Ecke entstandenes $Ge_8S_{19}^{6-}$ ^[150, 151] (Fig. 22);

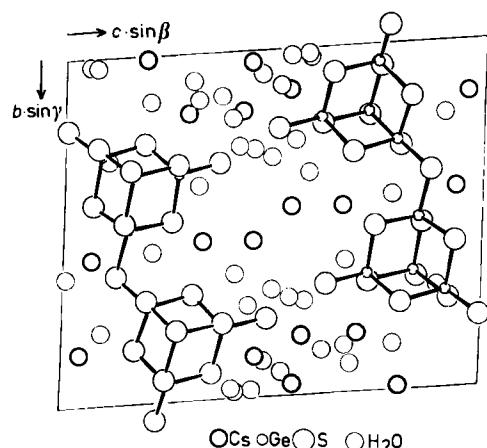


Fig. 22. $Ge_8S_{19}^{6-}$ -Ionen in $Cs_2Ge_8S_{19} \cdot 12 H_2O$.

- im Fall des Zinns bei pH = 3 ein neuartiges Makro-Poly-anion der Zusammensetzung $Sn_{10}O_4S_{20}^{8-}$ mit ungewöhnlichen Struktureigenschaften^[151, 152] (Fig. 23).

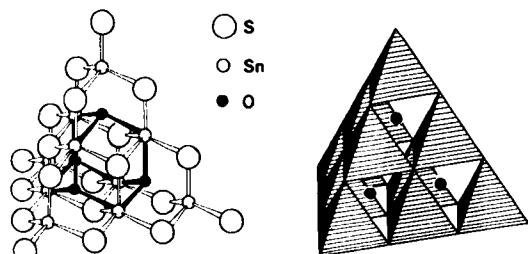


Fig. 23. $Sn_{10}O_4S_{20}^{8-}$, das größte bisher isolierte Thioanion. Die eingebauten O-Atome sind nur an drei der vier benachbarten Sn-Atome gebunden [152].

In Figur 24 sind alle genannten Ionentypen in ihrem molekularen Aufbau dargestellt. Figur 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.

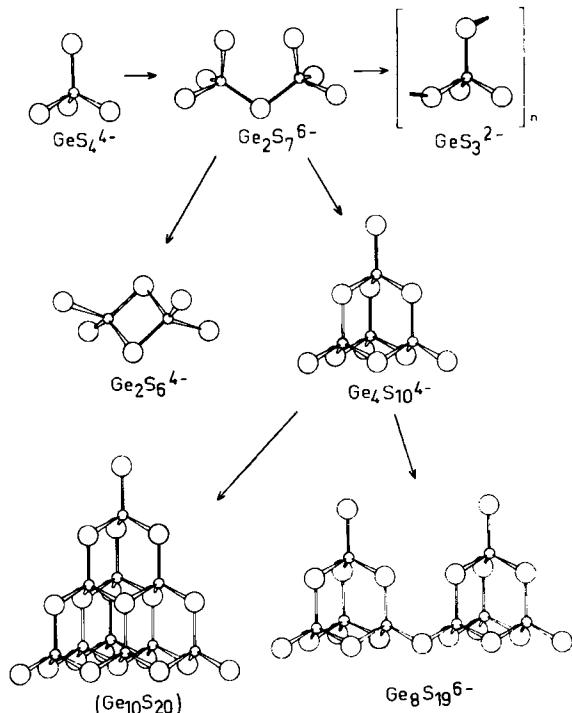


Fig. 24. Kondensationswege von Thioanionen in wäßriger Lösung am Beispiel der Thiogermanate. Das links unten gezeigte $X_{10}Y_{20}$ „Supertetraeder“ ist für Germanium bisher nicht bekannt, ist jedoch im $Sn_{10}O_4S_{20}^{8-}$ mit eingelagerten O-Atomen (Fig. 23) und im eckenverknüpften polymeren Anion $(Bi_{10}S_{18}^{6-})_n$ von $Ag_3Bi_2S_9$ (Fig. 14) realisiert.

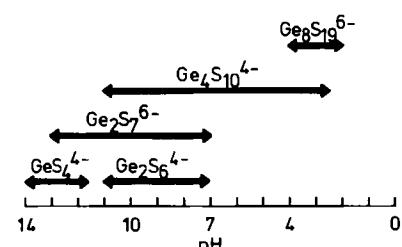


Fig. 25. Existenzbereiche der oligomeren Thiogermanate in wäßriger Lösung.

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^[137] und entsprechen den tetraedrischen Struktureinheiten in den Phasen $M_4^I M' S_4$, $M_2^{II} M' S_4$ und $M_4^{III} (M' S_4)_3$ mit $M^I = Na, Tl, Cu$; $M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Mn, Fe, Eu$; $M^{III} = Sel tenerdmetall$; $M' = Si, Ge, Sn$ oder in chalcopyritartigen Phasen wie $Cu_2M^{II}GeS_4$ oder $Cu_2M^{II}SnS_4$ (vgl. [137]).

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 SiS_2 und SiSe_2 (kantenverknüpfte Tetraederketten^[155, 156]) im Gegensatz zu den verschiedenen Modifikationen von SiO_2 ^[157], weiterhin die Silicium-Sulfidhalogenide (SiSCl_2)₂ und (SiSBr_2)₂ (vgl. Abschnitt 7) sowie ungewöhnliche Tetraeder-Kantenverknüpfungen in den Hochtemperaturmodifikationen von GeS_2 und GeSe_2 ^[160]. $\text{Ge}_2\text{S}_6^{4-}$ und seine Homologen sind formal als dimerer Ausschnitt aus der polymeren SiS_2 -Kette zu betrachten. Das „Metathiostannat“ SnS_2^{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 PbGeS_3 ^[162] und Na_2GeS_3 ^[163] sowie in modifizierter Form in der neuen TIBS_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

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 Selenoermanate erhalten werden (z. B. $\text{Na}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ ^[165], $\text{Ba}_2\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ ^[164], $\text{Tl}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ ^[166], $\text{Tl}_4\text{Ge}_4\text{Se}_{10}$ ^[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 Zircons vervollständigen eine bemerkenswerte Reihe isovalenzelektronischer Spezies mit Elementen der 5. bis 3. Hauptgruppe, die von den neutralen Molekülen P_4O_{10} und P_4S_{10} über die Ionen $\text{M}_4^{\text{IV}}\text{S}_{10}^{4-}$ und $\text{M}_4^{\text{IV}}\text{Se}_{10}^{4-}$ ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) zu den vorher diskutierten hochgeladenen Ionen $\text{M}_4^{\text{III}}\text{S}_{10}^{8-}$ und $\text{M}_4^{\text{III}}\text{Se}_{10}^{8-}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{B}, \text{Ga}, \text{In}$) 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.		
	$d_{\text{M}-\text{S(O)}}$		$f_{\text{M}-\text{S(O)}}$				
	terminal	Brücke	d_t	terminal	Brücke	f_t	
P_4O_{10}	1.43	1.60	1.71	11.2	5.38	4.00	[169]
P_4S_{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]
$\text{Ba}_2\text{S}_{10}^{8-}$	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]
PS_3^{1-}	2.06		2.12	2.64		2.37	[169]
AsS_3^{1-}	2.22		2.22	2.26		2.20	[169]
AsSe_3^{1-}	2.32		2.35	1.95		1.97	[33]
SbS_3^{1-}	2.35		2.43	2.13		1.74	[169]
SiS_4^{4-}	2.12		2.16	2.32		2.21	[137, 171-174]
GeS_4^{4-}	2.21		2.23	2.12		2.13	[137, 139, 169]
GeSe_4^{4-}	2.35		2.36	1.90		1.90	[140]
SnS_4^{4-}	2.39		2.42	1.71		1.75	[137-139, 169]
SnSe_4^{4-}	2.52		2.55	1.59		1.53	[141]

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

d_t : Summe der nach Schomaker-Stevenson korrigierten Kovalenz-Einfachbindungsradien = „Einfachbindungsabstand“.

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

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

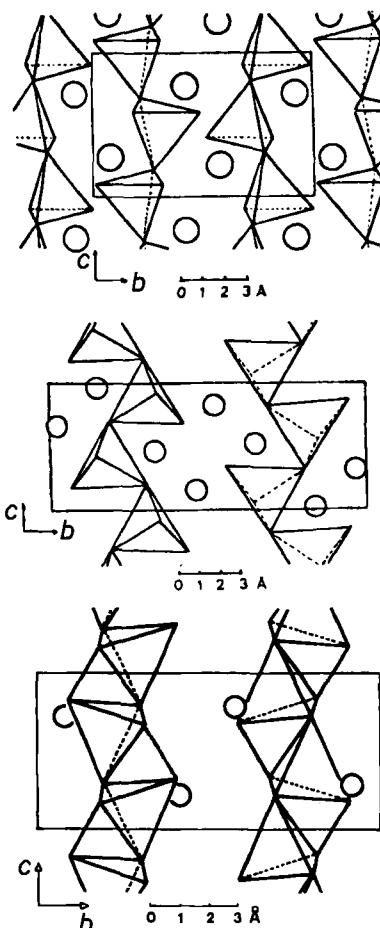


Fig. 26. Verschiedene Konfigurationen der $(\text{GeS}_3^{2-})_n$ -Tetraederketten und Kationenverteilung in PbGeS_3 , [162] und Na_2GeS_3 , [163] im Vergleich zur Disulfid-überbrückten $(\text{BS}_3^-)_n$ -Kette in TIBS_3 . Alle drei Strukturen zeigen „Zweiereinfachketten“.

der 5. Hauptgruppe auch keineswegs stark. Dies ist im Gegensatz zu entsprechenden Oxoverbindungen und zu den stark π -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) π -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 π -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.

	ν_2 [cm ⁻¹]	Lit.
P ₄ S ₁₀	406	[169]
As ₄ O ₆	381	[169]
Sb ₄ O ₆	256	[169]
Na ₄ Si ₄ S ₁₀	375	[164]
Si ₄ S ₆ (SC ₆ H ₅) ₂ (SHNC ₆ H ₅) ₂	374	[185]
Si ₄ S ₆ Br ₄	366	[185]
Ge ₄ S ₁₀ ⁶⁻ (wässrige Lösung)	348	[169]
Ba ₃ Ge ₄ S ₁₀	360	[164]
Na ₄ Ge ₄ S ₁₀ ·17 H ₂ O	348	[150]
Cs ₃ Ge ₄ S ₁₀ ·3 H ₂ O	340	[169]
Ge ₄ S ₆ (C ₆ H ₅) ₄	355	[169]
Ge ₄ S ₆ Br ₄	363	[221]
Ge ₄ S ₆ I ₄	359	[221]
Ge ₄ Se ₆ I ₄	207	[184]
Na ₄ Ge ₄ Se ₆ ·x H ₂ O	207	[170]
Ga ₄ S ₁₀ ⁶⁻ (wässrige Lösung)	313	[125]
K ₈ Ga ₄ S ₁₀ ·16 H ₂ O	311	[127]
In ₄ S ₁₀ ⁶⁻ (wässrige Lösung)	302	[125]
K ₈ In ₄ S ₁₀ ·16 H ₂ O	297	[127]

Wie die Figuren 22 und 24 zeigen, sind in Ge₈S₁₉⁶⁻ die verknüpften Ge₄S₁₀-Einheiten parallel angeordnet, so daß das Ion als Ganzes wie Ge₄S₁₀⁶⁻ 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 GeS₂ bei geringfügig stärkerem Ansäuern isolierbar ist.

6.2. Thio-oxoanionen von Germanium und Zinn

In Sn₁₀O₄S₂₀⁸⁻ sind zehn SnS₄-Tetraeder parallel über Ecken wie in den B₁₀S₂₀-Einheiten von Ag₃B₅S₉ (Fig. 14) zu einem Sn₁₀S₂₀⁸⁻ „Supertetraeder“ verknüpft, wobei vier zusätzliche, in Tetraederlücken eingebaute O-Atome die Koordination von sechs der zehn Sn-Atome zu verzerrten SnS₄O₂-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.

Cs₈Sn₁₀O₄S₂₀·13 H₂O^[152], Na₈Sn₁₀O₄S₂₀·32 H₂O^[150]) isolierbar (Fig. 27).

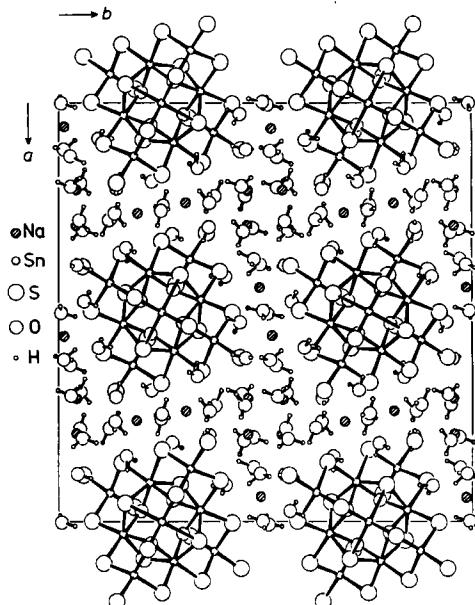


Fig. 27. Anordnungen der Sn₁₀O₄S₂₀⁸⁻-Ionen in der Struktur von Na₈Sn₁₀O₄S₂₀·32 H₂O, die durch ein ausgedehntes OH...S-Wasserstoffbrückensystem zwischen den hydratisierten Kationen [Na(OH₂)₆]⁺ und den Thioanionen stabilisiert ist.

Neue Thio-oxoxygenate sind ebenfalls aus wässriger Lösung erhältlich. Die bei stöchiometrischen Sulfid-Hydroxid-Verhältnissen entstehenden Anionen GeS₂(OH)₂²⁻ und GeS₃OH³⁻^[115, 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⁻ und Thioarsenaten AsS_xO_{4-x}³⁻, in denen die Mesomeriestabilisierung der PO_{4-x}³⁻ und AsO_{4-x}³⁻-Teile die Deprotonierung begünstigt. Auch höherkondensierte Thio-oxoxygenate sollten aus Lösung herstellbar sein. Durch

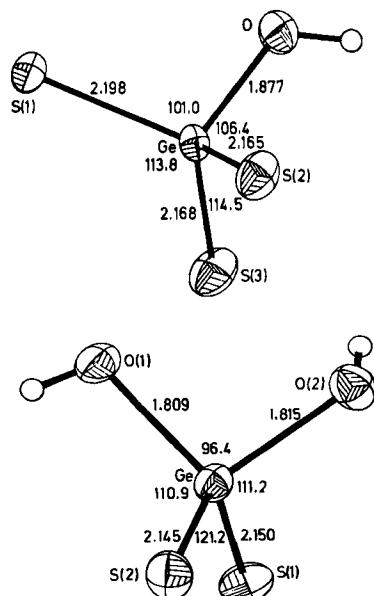


Fig. 28. GeS₂OH³⁻-Ion in der Struktur von Na₂GeS₂(OH)₂·5 H₂O und GeS₃OH³⁻-Ion in festem Na₂GeS₂(OH)₂·5 H₂O mit Bindungslängen [Å] und Valenzwinkeln [$^\circ$] [174].

Hochtemperatur-Feststoffreaktion von BaS, ZnO und GeS₂ konnte mit der Phase Ba₂ZnGe₂S₆O ein Ge₂S₆⁶⁻-analoges S₃GeOGeS₃⁶⁻ erhalten werden, das allerdings über ZnS₄-Tetraeder assoziiert ist^[177].

Der größte Teil der aus Lösung isolierten Alkalimetallthiogermanate und -stannate sowie der analogen Selenoverbindungen kristallisiert stark wasserhaltig mit typischen Zusammensetzungen Na₄SnS₄·14H₂O^[138], Na₄SnSe₄·16H₂O^[141], Na₄Ge₂S₆·14H₂O^[144], K₂SnS₃·2H₂O^[146], Cs₄Ge₄S₁₀·3H₂O^[148], Cs₆Ge₈S₁₉·12H₂O^[150], Na₂GeS₂(OH)₂·5H₂O^[176], Na₃GeS₃OH·8H₂O^[175] etc. Alle diese Verbindungen enthalten ausgedehnte und strukturell gut untersuchte O-H···S-Wasserstoffbrückensysteme zwischen den hydratisierten Kationen (z. B. oktaedrischen Na(OH)₂⁺-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 Schlippe'sche Salz Na₃SbS₄·9H₂O^[178-180].

6.3. Thio- und Selenoverbindungen mit Si–Si- und Ge–Ge-Bindungen

Chemisch attraktiv sind einige Thioverbindungen mit Si–Si- und Ge–Ge-Bindungen. (S₃Ge–GeS₃)⁶⁻ und (Se₃Ge–GeSe₃)⁶⁻ entstehen beim nucleophilen Abbau von glasartigem Ge₂S₃ bzw. Ge₂Se₃ mit Na₂S in Methanol^[181, 182]. Auf ihre molekulare Struktur kann aus der Ähnlichkeit der Schwingungsspektren mit denen von Si₂Cl₆ und P₂S₆⁴⁻ geschlossen werden (Fig. 29). Ebenso lassen sich schwingungsspektroskopisch neue gemischte Thio-bromo- und Seleno-bromogermanate GeS₃Br³⁻ und GeSe₃Br³⁻ als Produkte der Bromspaltung der Ge–Ge-Bindungen in Ge₂S₆⁶⁻ und Ge₂Se₆⁶⁻ nachweisen^[183].

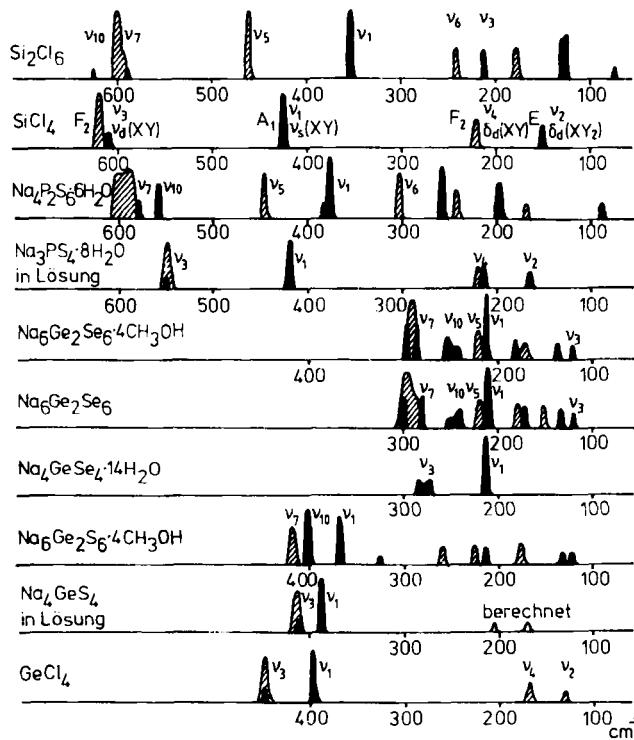
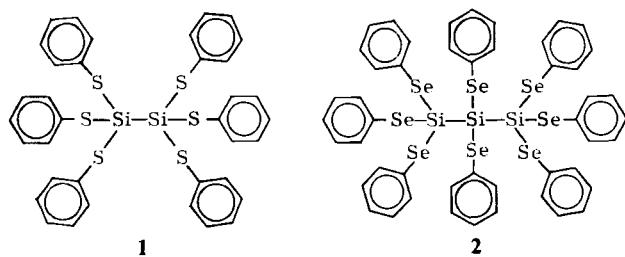
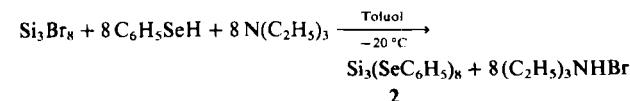


Fig. 29. Übersicht der IR- (schraffiert) und Raman-Banden (ausgezogen) verschiedener Thio- und Selenoverbindungen mit Vergleichsspektren [181].

Luft- und feuchtigkeitsbeständige neuartige Disilan- und Trisilan-Derivate Si₂(SR)₆ **1** (Fig. 30), Si₃(SR)₈ und



Si₃(SeR)₈ **2** bilden sich bei der Amin-katalysierten Thiolyse von Halogensilanen^[184, 185], z. B. nach



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

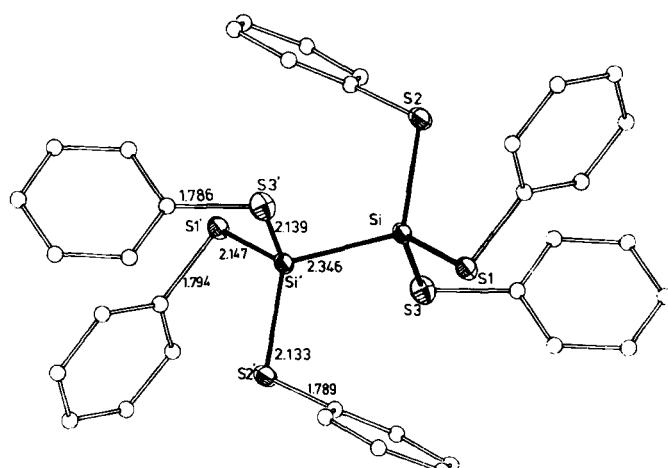


Fig. 30. Molekülstruktur von Si₂(SC₆H₅)₆ **1** mit Bindungslängen [Å].

6.4. Höhere Koordinationszahlen in Thiostannaten

Höhere Koordinationszahlen als 4 treten in den Thio- und Selenoverbindungen der hier betrachteten Elemente nur relativ selten bei Indium und Zinn auf, wobei es sich mit Ausnahme von Sn₁₀O₄S₂₀⁸⁻^[151, 152] um Feststoffe handelt, die nach Hochtemperaturmethoden hergestellt wurden. Na₄Sn₃S₈¹⁸⁶ (Fig. 31) und Tl₂Sn₂S₅¹⁸⁷ enthalten fünf-fach koordiniertes Sn^{IV} in trigonal-bipyramidaler Umgebung (axiale und äquatoriale Bindungslängen 2.59 bzw. 2.43 Å).

Oktaedrisch koordiniertes Sn findet man in LT-Na₂Sn₃¹⁸⁸ (NaCl-Typ), in Sn₂S₃¹⁸⁹, Pb₂Sn₃¹⁹⁰ (NH₄CdCl₃-Typ) und La₂Sn₅S₅¹⁹¹ (Sn–S 2.56 Å). Systematische ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Untersuchungen an Thio- und Selenostannaten^[192, 193] bestätigen den Strukturbefund. Bei Na₄Sn₃S₈ werden z. B. für die SnS₅- und SnS₄-Polyeder zwei Dubletts mit Isomeriever-schiebungen von 1.19 bzw. 1.30 mm/s gegen BaSnO₃ und Quadrupolaufspaltungen von 0.54 bzw. 1.40 mm/s gemessen^[193].

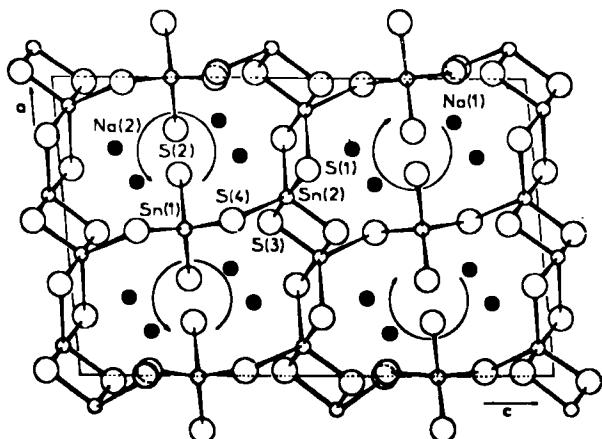


Fig. 31. Fünffach koordiniertes Zinn in $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$: Die trigonalen SnS_5 -Bipyramiden um $\text{Sn}(2)$ bilden Ketten in der ab -Ebene, die über die SnS_4 -Tetraeder um $\text{Sn}(1)$ zu Helices parallel b verknüpft sind [186].

6.5. Argyrodite – Beispiel einer Klasse von Silberionenleitern

Das Mineral Argyrodit Ag_8GeS_6 ist als Thiogermanat der Prototyp einer ständig wachsenden Klasse von sulfidischen Festkörpern – besonders aktuell wegen ihrer interessanten strukturellen und physikalischen Eigenschaften^[174, 194–203]. Argyrodit und seine Homologen Ag_8MX_6 mit $M = \text{Si, Ge, Sn}$ und $X = \text{S, Se, Te}$ ^[196] 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 Ag^+ -Leitfähigkeit, wobei sich wie z. B. im Fall von AgI die hochsymmetrischen Hochtemperaturmodifikationen (γ) durch besonders hohe Ag^+ -Leitfähigkeit auszeichnen. Auch Argyrodit-verwandte Phasen mit drei- und fünfwertigen Gerüstatomen wie Ag_9GaS_6 ^[204, 205], Ag_7PS_6 , Ag_7AsS_6 ^[206, 207] und deren Selenanaloga zeigen solche elektrischen Eigenschaften.

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

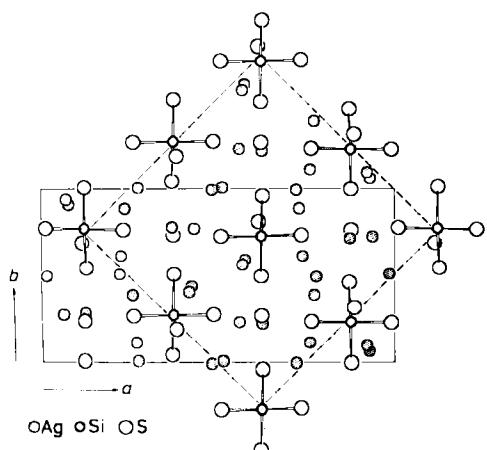


Fig. 32. $\alpha\text{-Ag}_8\text{SiS}_6$: Beispiel für eine Argyrodit-Struktur mit geordneter Kationenverteilung (Tief temperaturmodifikation) [174]. Die Verbindung kann als „Doppelsalz“ $\text{Ag}_8(\text{SiS}_4)\text{S}_2$ mit den Anionen SiS_4^{4-} und S^{2-} aufgefaßt werden. Die Relation zur kubischen 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 Cd_4GeS_6 ^[208] und Cd_4SiS_6 ^[172], dann an „echten“ Argyroditen $\alpha\text{-Ag}_8\text{SiS}_6$ ^[174] (Fig. 32), $\alpha\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$ ^[197], $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeTe}_6$ ^[199], $\beta\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ ^[200] und an verwandten Phasen wie $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ ^[203] und $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ ^[201].

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 ineinander gestellter 12-Ikosaeder und 16-Polyeder (Frank-Kasper- und Friauf-Polyeder) (vgl. z. B. ^[199, 201, 203]), in denen jedes Atom eines Polyeders ein anderes zentriert (Fig. 33).

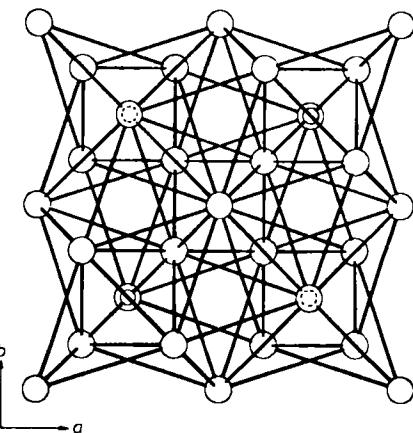


Fig. 33. Gerüststruktur der Te-Atome in der kubischen Ag^+ -ionenleitenden Argyrodit-Phase $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeTe}_6$ [199]. Die Ge-Atome (kleine Kreise) befinden sich geordnet auf 4 der 136 Tetraederlücken der Elementarzelle, die 32 Ag^+ -Ionen der Zelle sind statistisch über 116 weitere Lücken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

Diese Ikosaederstruktur bildet ein System flächenverknüpfter Tetraederlücken, in denen oder zwischen denen die 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 Ag^+ -Teilgitter – bieten optimale Bedingungen für die Ag^+ -Leitfähigkeit (Ähnliches gilt für Cu^+ -haltige Phasen; vgl. Fig. 34 und hierzu ^[209]). Entsprechend diesen Vorstellungen ist es plausibel, daß bei den geordneten Tief temperaturformen keine Ionenleitfähigkeit beobachtet wird.

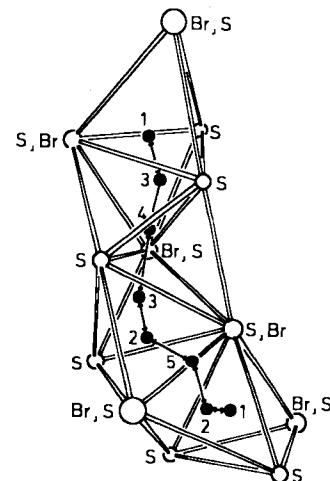


Fig. 34. Möglicher Diffusionsweg der Cu^+ -Ionen in der Cu^+ -ionenleitenden Argyrodit-analogen Ikosaederstruktur von $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ [203].

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

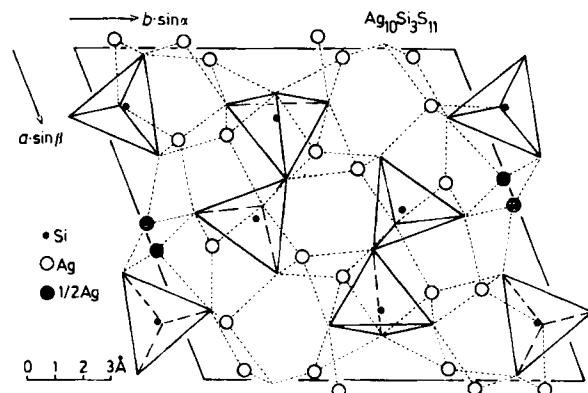


Fig. 35. $\text{Ag}_{10}\text{Si}_3\text{S}_{11}$: Argyrodit-verwandtes Thiosilikat mit zwei unterschiedlichen anionischen Gruppen SiS_4^- und Si_2S_7^- . Die Ag^+ -Ionen sind weitgehend geordnet.

7. Sulfid- und Selenidhalogenide des Siliciums und Germaniums

Als Reagenzien 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 SiX_4 mit H_2S erhältlich^[210–213] (vgl. auch^[214]). Ihre $\text{Ge}_2\text{S}_6^{4-}$ -Analoga und mit dem dimeren Thiophosgen $(\text{CSCl}_2)_2$ ^[215] vergleichbare 2,2,4,4-Tetrahalogen-1,3,2,4-dithiadisiletan-Struktur (Fig. 36) wurde zunächst spektroskopisch abgeleitet^[216] und jetzt durch Röntgen-Strukturanalysen an $(\text{SiSCl}_2)_2$ und $(\text{SiSBr}_2)_2$ gesichert^[184, 185, 217, 218].

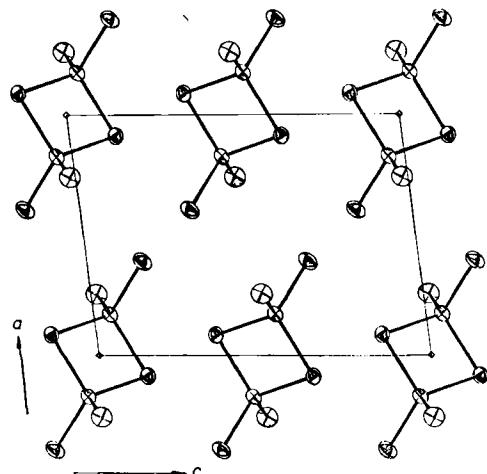
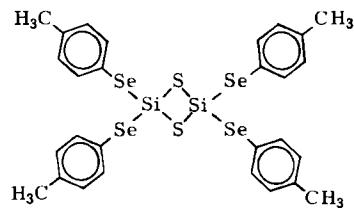


Fig. 36. $(\text{SiSCl}_2)_2$: Molekül- und Kristallstruktur. $(\text{SiSF}_2)_2$ und $(\text{SiSBr}_2)_2$ sind ähnlich aufgebaut.

Reaktionen mit Thiolaten oder deren Selenanaloga führen z. B. zur Substitution ohne Spaltung des zentralen Si_2S_2 -Ringes. So können durch Reaktion von $(\text{SiSBr}_2)_2$ mit Selenolen in Pyridin/CS₂ gezielt gemischte Si-S-Se-Verbindungen wie 3 synthetisiert werden^[184, 185, 217].



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



Dabei zeigen ²⁹Si-NMR-Untersuchungen^[219], daß im Verlauf dieser Reaktion neben $(\text{SiSBr}_2)_2$ ($\delta = -47.1$), 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 $\text{Si}_n\text{S}_{2n-2}\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)^[210] 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)^[220, 221] entstehen aus GeBr_4 bzw. GeI_4 und H_2S in $\text{CS}_2/\text{AlBr}_3$ bzw. CS_2/AlI_3 als hydrolysebeständige Festkörper, die zur präparativen Verwendung des Ge_4S_6 -Käfigs dienen können. $\text{Ge}_4\text{Se}_6\text{I}_4$ ($d_{\text{Ge-Se}} = 2.353(2)$, $d_{\text{Ge-I}} = 2.507(2)$ Å) ist mit $\text{Ge}_4\text{S}_6\text{I}_4$ isotyp und läßt sich kristallin durch CS_2 -Extraktion aus Gläsern der Zusammensetzung $\text{Ge}_4\text{Se}_3\text{I}_2$ isolieren, die durch Schmelzreaktion aus den Elementen gewonnen werden^[184, 185, 218] (vgl. auch^[222]). Es ist für Synthesen in ähnlicher Weise nutzbar wie $\text{Ge}_4\text{S}_6\text{Br}_4$.

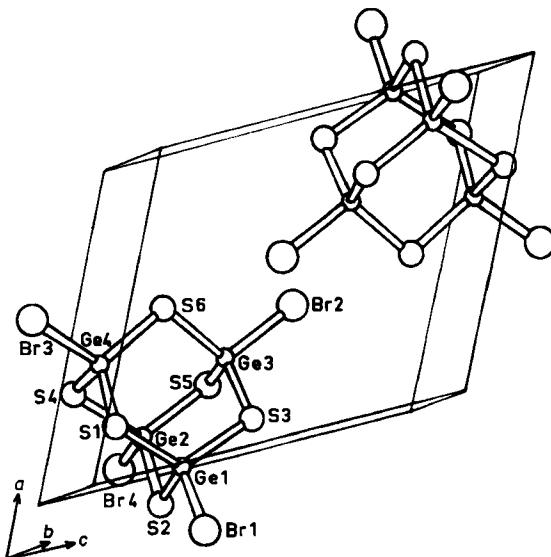
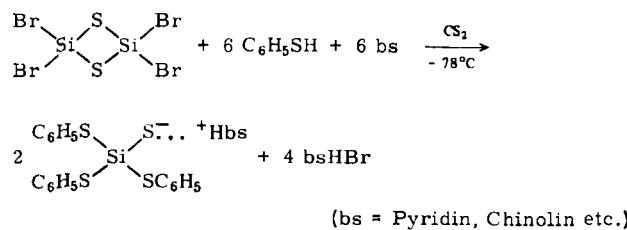


Fig. 37. Molekülordnung in der triklinen Elementarzelle von Adamantanartigem $\text{Ge}_4\text{S}_6\text{Br}_4$ [221]; $\text{Si}_4\text{S}_6\text{Br}_4$ ($d_{\text{Si-S}} = 2.125(2)$, $d_{\text{Si-Br}} = 2.181(2)$ Å) ist isotyp mit $\text{Ge}_4\text{S}_6\text{Br}_4$.

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-

thesieren, 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 $(C_6H_5S)_3SiS^-$, dessen Struktur in Figur 38 gezeigt ist^[184, 185].

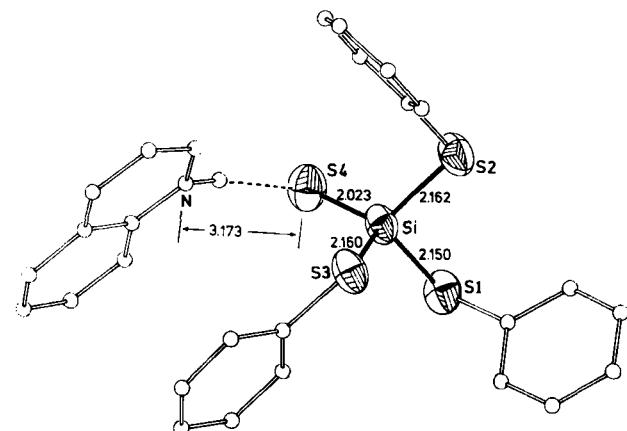
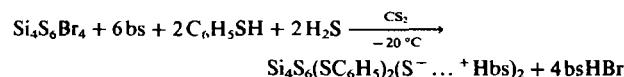


Fig. 38. Molekülstruktur von Pyridinium-tris(phenylthio)silanhialot $\text{Si}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3\text{SHNC}_5\text{H}_5$ mit Bindungslängen [\AA]. Die Si—S(Thiolat)-Bindung ist ungewöhnlich kurz.

Das Adamantan-artige $\text{Si}_4\text{S}_6\text{Br}_4$ reagiert bei H_2S -Zugabe nach



zueinem Adamantan-artigen Organothiosilicat-Dianion, das als Ionenpaar mit der Base abgefangen wird^[184, 185] (Fig. 39). An beiden Ionentypen 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^[104]) auf deutliche π-Anteile in dieser Bindung schließen lässt.

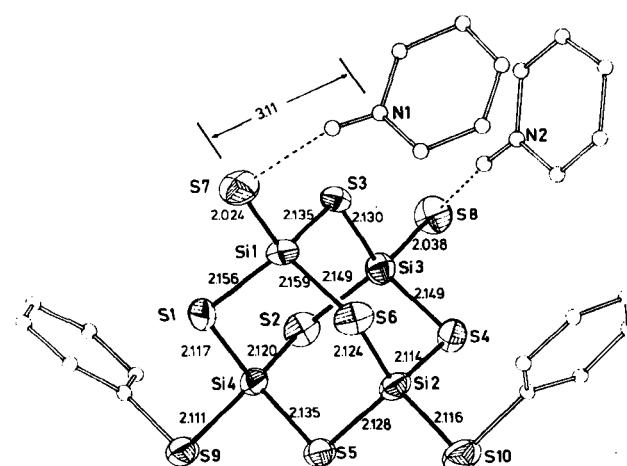
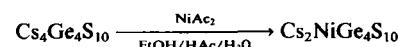


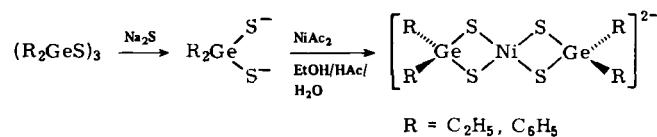
Fig. 39. Ein Organo-thiosilicat-Dianion: Molekülstruktur von Dipyridinium-bis(phenylthio)-2,4,6,8,9,10-hexathia-1,3,5,7-tetrasila-adamantan-dithiolat $\text{Si}_2\text{S}_6(\text{SC}_6\text{H}_4)_2(\text{SHNC}_6\text{H}_4)_2$ mit Bindungslängen [\AA].

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. MoS_4^{2-} und WS_4^{2-} ^[168]. Obwohl sie ein gewisses Donorvermögen aufweisen, sind sie nicht in ähnlichem Maße wie die stark π -gebundenen Ionen der Übergangsmetalle zu stabilisierender Elektronendelokalisation über energetisch niedrige π -Orbitale imstande. Während das stark π -gebundene planare Trithiocarbonat-Ion CS_3^{2-} eine größere Zahl stabiler Komplexe z. B. mit Cr^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} und Pt^{2+} bildet^[223], 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^[149, 224]



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



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

Auch bei der 5. Hauptgruppe existieren nur wenige Komplexe mit reinen nicht-organosubstituierten Thioanionen MS_4^{3-} ($\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) als Liganden. Beispiele sind die polymeren Gemischtligandkomplexe $[\text{Ni}_3\text{en}_6(\text{AsS}_4)_2]$ und $[\text{Ni}_3\text{phen}_5(\text{AsS}_4)_2]$ ^[225] sowie $[\text{Ni}_3\text{en}_6(\text{PS}_4)_2]$, $[\text{Ni}_3\text{en}_6(\text{SbS}_4)_2]$ und $[\text{Coen}_2\text{AsS}_4]$ mit oktaedrischer Koordination der Übergangsmetalle^[226].

10. S–H···S-Wasserstoffbrückenbindungen in Thiosäuren

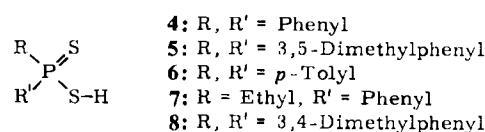
Einige Thiosäuren der Hauptgruppenelemente, besonders die Tri thiokohlensäure H_2CS_3 und eine Reihe von substituierten Dithiophosphinsäuren $RR'P(S)SH$, haben sich als wichtige Modellsysteme zur Charakterisierung des bisher weitgehend unbekannten S-H \cdots S-Wasserstoffbrückenbindungstyps erwiesen.

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^[227]. Gründe dafür sind die geringe Polarität der S-H-Gruppe und der diffuse Charakter des Acceptorelektronenpaars.

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

ven Verbindungen und ihres Einflusses auf Gleichgewichtskonfigurationen, Redox-Potentiale und Reaktivitäten wichtig^[228].

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^[229–231]. Sie sind mit ca. 200 cm⁻¹ um etwa eine Zehnerpotenz größer als die Verschiebungen in monofunktionellen Thiolen^[232, 233]. Ähnlich große Verschiebungen der S–H-Schwingungen wie in den Thiosäuren des Phosphors konnten nur noch an Trithiokohlensäure beobachtet werden^[234]; die durch S–H···S-Assoziationen bedingten Effekte in Dithiocarbonsäuren^[235] und im Dithiotropolon^[236] 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⁻¹^[237] und S···S-Abständen zwischen 3.75 und 3.84 Å^[231, 238, 239] 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 H₂S/SH⁺, wie sie aufgrund von ab-initio-Rechnungen publiziert wurden^[240], konnten durch das Experiment nicht bestätigt werden. In der in flüssigem H₂S hergestellten Verbindung [(CH₃)₃(C₇H₇N][SH]₂H₂S^[241]] 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^[241, 242] und von Dithiotropolon^[243].

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.

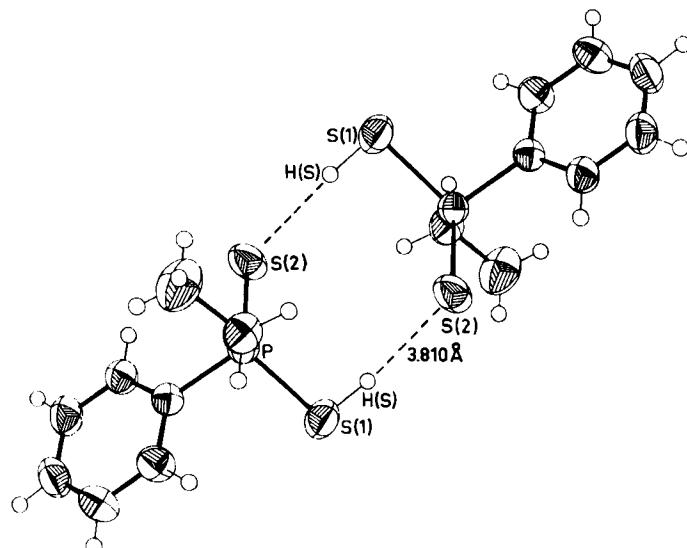


Fig. 40. (C₆H₅)(C₂H₅)₂P(S)SH **7**: Zwei über S–H···S-Wasserstoffbrücken zu cyclischen Dimeren assoziierte Moleküle.

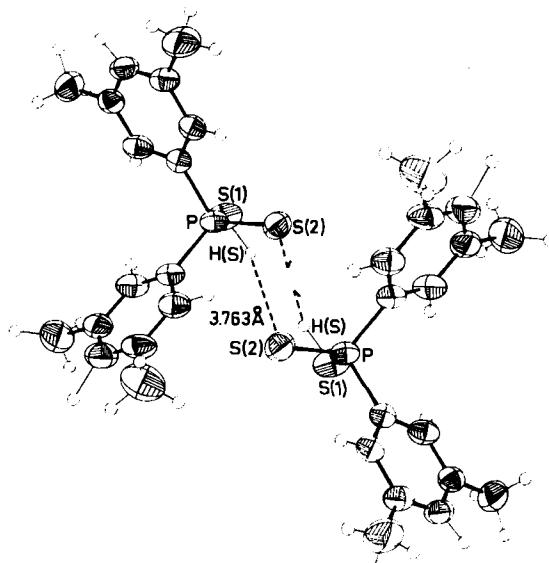


Fig. 41. (C₈H₉)₂P(S)SH **5**: Projektion einer durch S–H···S-Wasserstoffbrücken assoziierten Molekülkette.

Tabelle 3. Abstände [Å] und Winkel [°] sowie spektroskopische Daten [cm⁻¹] der S–H···S-Wasserstoffbrücken in substituierten Dithiophosphinsäuren. Die $\Delta\nu$ -Werte beziehen sich auf $\nu_{S-H} = 2570$ cm⁻¹ für die verdünnten Lösungen der monomeren Säuren in CCl₄.

	d(S···S)	∠P–S···S	∠P=S···S	∠S–H···S	ν_{S-H}	$\Delta\nu_{S-H}$
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.

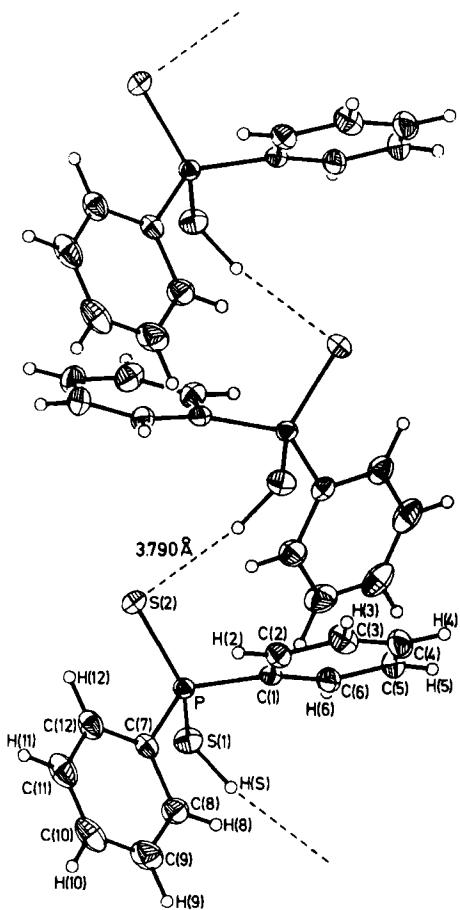


Fig. 42. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$ 4: Ausschnitt einer durch $\text{S}-\text{H}\cdots\text{S}$ -Wasserstoffbrücken assoziierten Molekülkette (-133°C).

Mit Ausnahme von 4 ergibt sich ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen dem $\text{S}\cdots\text{S}$ -Brückenabstand und der Verschiebung der $\text{S}-\text{H}$ -Valenzschwingungsfrequenz, wie er auch für analoge schwache $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken gilt^[244]. Diese Korrelation impliziert ein einheitliches elektronisches Wasserstoffacceptorsystem (sp^2 -hybridisierte freie Elektronenpaare) für die $\text{S}-\text{H}\cdots\text{S}$ -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 $\text{S}-\text{H}\cdots\text{S}$ -Brücken vor, die nach Tieftemperatur-Röntgen-Strukturanalysen zum Teil deutlich von Linearität abweichen. Im Unterschied zu $\alpha\text{-H}_2\text{CS}_3$, wo nur Thiocarbonylgruppen als H-Acceptoren wirken, treten in $\beta\text{-H}_2\text{CS}_3$ auch Brücken zwischen SH-Gruppen auf. Die $\text{S}\cdots\text{S}$ -Abstände der $\text{S}-\text{H}\cdots\text{S}$ -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 $\beta\text{-H}_2\text{CS}_3$ einheitlich ist und zur idealisierten Symmetrie C_s führt, liegt in $\alpha\text{-H}_2\text{CS}_3$ 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 $\alpha\text{-H}_2\text{CS}_3$, die neben den Wasserstoffbrücken die unterschiedlichen Konformere erkennen lässt.

Im Dithiotropolon (Fig. 44) konnten erstmals intramolekulare $\text{S}-\text{H}\cdots\text{S}$ -Brückenbindungen nachgewiesen wer-

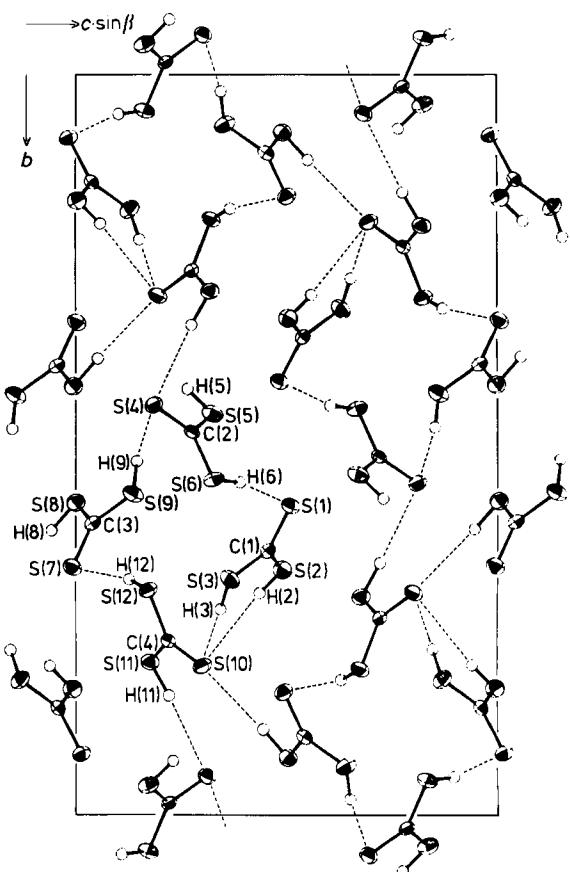


Fig. 43. $\alpha\text{-H}_2\text{CS}_3$: Projektion der Elementarzelle mit Schwingungsellipsoiden und $\text{S}-\text{H}\cdots\text{S}$ -Wasserstoffbrücken (-133°C).

den, die aufgrund der Molekülgeometrie nicht linear sein können. Der $\text{S}-\text{H}\cdots\text{S}$ -Brückenbindungsinkel beträgt bei einer $\text{S}\cdots\text{S}$ -Separation von 3.12 Å und einem $\text{H}\cdots\text{S}$ -Abstand von 2.08 Å rund 133° .

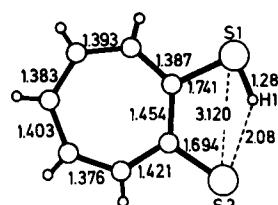


Fig. 44. Dithiotropolon: Molekülstruktur mit intramolekularen $\text{S}-\text{H}\cdots\text{S}$ -Wasserstoffbrücke (-133°C).

11. Schlußbemerkungen und Ausblick

Auch die Chemie und Strukturchemie der Thioverbindungen der Elemente der 5. Hauptgruppe, die einem späteren Überblick vorbehalten bleiben muß, ist sehr umfangreich und hat in den letzten Jahren besonders im Bereich der Festkörperchemie der Thioarsenate(III) und Thioantimonate(III) große Fortschritte zu verzeichnen. Während sich die Chemie der Thio- und Selenoarsenate(V) und ihrer Antimonanalogia nach wie vor auf die einfachen tetraedrischen Ionen $\text{AsO}_x\text{S}_4^{3-x}$ und $\text{SbO}_x\text{S}_4^{3-x}$ beschränkt, konnte eine größere Zahl unterschiedlich kondensierter

oligomerer Thioverbindungen in der Oxidationsstufe +3 hergestellt und charakterisiert werden^[245]. Interessante neue Thiophosphate sind neben $(S_3P-PS_3)^{4-}$ ^[246, 247], von dem inzwischen viele Derivate bekannt sind, $P_2S_8^{2-}$ ^[248], in dem ein PS_2PS_2 -Sechsring vorliegt, sowie $P_4S_8^{4-}$ ^[249] 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^[250, 251] und die erstmalige Herstellung eines Dithiosulfats $SO_2S_2^{2-}$ in komplexstabilisierter Form $[(S_2)OMoS_2MoO(S_2SO_2)]^{2-}$ ^[252].

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.

Mehrkerne Chalkogenidhalogenide können benutzt werden zur Herstellung neuartiger Organo-Silicium-Schwefelverbindungen und entsprechender Germanium-analoga. 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 π -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. Hagenmuller, 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. Cueilleron, R. Hillel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1967, 2973.
- [28] J. Cueilleron, 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. Cueilleron, *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)₃: W. Schwarz, H. D. Hausen, H. Hess, *Z. Naturforsch.* B29 (1974) 596.
- [39] P. Hagenmuller, 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, P_2/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. Muetterties, *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: $B_2O_3\text{-I}$ (Normaldruck-Modifikation): trigonal, $P3_1$, $a_{11} = 4.3358$, $c_{11} = 8.340$ Å [46, 47]; $B_2O_3\text{-II}$: 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. Buseito, A. Palazzi, E. Foresti Serantoni, L. Riva Di Sanseverino, *J. Organomet. Chem.* 129 (1977) C55.
- [58] A. O. Baghfaf, 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, $\beta = 107.65^\circ$, $Z = 2B_8S_{16}$ [60]. In Abb. 1 von I.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. 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 milderden Bedingungen zur Herstellung neuer Bor-Kohlenstoff-Schweifel-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. 26ff.
- [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. C* 267 (1963) 3919.
- [86] P. Hagenmüller, F. Chopin, *C. R. Acad. Sci. C* 266 (1963) 5578.
- [87] J. Kamsu Kom, *Ann. Chim. Paris* 9 (1964) 179.
- [88] F. Chopin, A. Hardy, *C. R. Acad. Sci. C* 267 (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. C* 258 (1964) 2587.
- [92] F. Chopin, B. Capdepuy, *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. C* 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 σ - und π -Bindungsstärken ist allerdings nur schwierig abzuleiten und muß berücksichtigen, daß a) die B-S-Bindungen in den BS_4 -Tetraedern von der Anionenladung abhängige σ -Bindungsgrade < 1 haben, und daß b) die σ -Bindungslängen von der Hybridisierung des Zentralatoms abhängen.
- [102] $Ag_2B_8S_6$: 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. Kröner, D. Nölle, H. Nöth, *Z. Naturforsch. B* 28 (1973) 416.
- [110] M. F. Lappert, M. R. Litzow, J. B. Pedley, P. N. K. Riley, T. R. Spalding, A. Tweedale, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2320.
- [111] J. Kröner, 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: $r_{Cl} = 0.99$, $r_s = 1.04$, $r_{Cl(sp^3)} = 0.77$, $r_{C(sp^3)} = 0.74$ 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. Ziemeck, L. DeSchaepperdryer, *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. Carbone, A. Werner, S. Ves, H. G. von Schnerring, *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_2S_n -Struktur единheiten erkennbar sind; Kriterien hierfür sind signifikant stärkere (und meist stärker kovalente) B-S-Bindungen relativ zu (starker heteropolaren) schwächeren A-S-Bindungen. Beispiel: $Na_2Sn_2S_3$ ist ein Natrium-thiostannat; $ZnAl_2S_4$ ist eher ein Zink-aluminium-sulfid, da die 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. Blutau, D. Gähjte, 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. B* 34 (1979) 1264.
- [154] H. Rieck, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 408 (1974) 151.
- [155] J. Peters, B. Krebs, *Acta Crystallogr. B* 38 (1982) 1270 und zit. Lit.
- [156] A. Weiss, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* 7 (1952) 483; R. Hillel, J. Cueilleron, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971, 394.
- [157] Eine faserige SiO₂-Modifikation, die aus SiO bei 1200–1400 °C hergestellt werden kann, ist allerdings bekannt [158]. Von SiS₂ 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. B* 31 (1975) 2060; *B* 32 (1976) 2726, und zit. Lit.
- [161] F. Liebau, *Naturwissenschaften* 49 (1962) 481.
- [162] M. Ribes, J. Olivier-Fourcade, E. Philippot, M. Maurin, *Acta Crystallogr. B* 30 (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. B* 32 (1976) 3059.
- [167] G. Eulenberger, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 521.
- [168] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Böggel, *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 A* 32 (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. B* 32 (1977) 373.
- [175] B. Krebs, H.-J. Wallstab, *Inorg. Chim. Acta* 54 (1981) L 123.
- [176] B. Krebs, H.-J. Wallstab, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1400.
- [177] C. L. Teske, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 672.
- [178] K. Mereiter, A. Preisinger, H. Guth, *Acta Crystallogr. B* 35 (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 A* 36 (1980) 365; W. Mikenda, H. Steidl, A. Preisinger, *J. Raman Spectrosc.* 12 (1982) 217.
- [181] A. Felitz, 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 M=Si, Ge, 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. B* 34 (1978) 2390.
- [183] A. Felitz, 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. B* 36 (1981) 687.
- [188] W. Mark, O. Lindqvist, J. C. Jumas, E. Philippot, *Acta Crystallogr. B* 30 (1974) 2620.
- [189] D. Mootz, H. Puhl, *Acta Crystallogr. B* 23 (1967) 471; R. Kiep, D. Mootz, U. Severin, W. Wunderlich, *Acta Crystallogr. B* 38 (1982) 2022.
- [190] J. C. Jumas, M. Ribes, E. Philippot, M. Maurin, *C. R. Acad. Sci. C* 275 (1972) 269.
- [191] S. Jaulmes, *Acta Crystallogr. B* 30 (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. Gorochov, J. Flahaut, *C. R. Acad. Sci. C* 264 (1967) 2153.
- [196] O. Gorochov, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, 2263.
- [197] G. Eulenberger, *Monatsh. Chem.* 108 (1977) 901.
- [198] J. von Unterrichter, K.-J. Range, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 866.
- [199] N. Rysanek, P. Laruelle, A. Katty, *Acta Crystallogr. B* 32 (1976) 692; S. Geller, *Z. Kristallogr.* 149 (1979) 31.
- [200] D. Carré, R. Ollitrault-Fichet, J. Flahaut, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 245.
- [201] A. Nagel, K.-J. Range, *Z. Naturforsch. B* 34 (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. B* 34 (1978) 64 und zit. Lit.
- [204] J. P. Deloume, M. Roubin, *C. R. Acad. Sci. C* 283 (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. B* 32 (1977) 1100.
- [207] P. Toffoli, P. Khodadad, *C. R. Acad. Sci. C* 286 (1978) 349.
- [208] K. Susa, 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. Utváry, *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. B* 36 (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. 161ff.
- [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 A* 21 (1965) 841.
- [233] G. Geiseler, H. Seidel, J. Fruwert, *Spectrochim. Acta A* 29 (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. Kharirudinova, *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. B* 34 (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. Böggel, *Angew. Chem.* 94 (1982) 784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 790.