

- 1972, S. 86; A. R. Butler, P. T. Shepherd, J. Chem. Res. (S) 1978, 339; A. H. Jackson, P. V. R. Shannon, A. C. Tinker, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 796; B. C. Challis, H. S. Rzepa, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1975, 1209.
[5] R. Kreher, G. Use, Tetrahedron Lett. 1978, 4671.

Neuartige Selenoantimonat(III)-Anionen in $\text{Ba}_4\text{Sb}_4\text{Se}_{11}$ ^[**]

Von Gerhard Cordier, Ralph Cook und Herbert Schäfer^[*]

Präparative und strukturelle Untersuchungen an Alkali-metallthioantimoniten haben gezeigt, daß die variationsreichen Bauprinzipien ihrer hochkondensierten anionischen Teilverbände sich auf drei Grundelemente – ψ - SbS_3 -Tetraeder, ψ -trigonale SbS_4 -Bipyramiden, ψ - SbS_5 -Oktaeder – zurückführen lassen^[1]. Hingegen gibt es bisher noch keine auf ähnlich breiter Basis gesicherten Kenntnisse über den Bau entsprechender Verbindungen mit den höheren Homologen des Schwefels. In $\text{Ba}_4\text{Sb}_4\text{Se}_{11}$, einer nach Stöchiometrie und Struktur ungewöhnlichen Verbindung, treten – ausgewiesen durch vollständige Röntgen-Strukturanalyse an Einkristallen^[2] – neben Se_2^{2-} -Ionen (Se–Se-Abstand: 236.7 pm) drei unterschiedliche, isolierte anionische SbSe_3 -Gruppen auf. Sie sind in Abbildung 1 mit Atomabständen und Bindungswinkel dargestellt. Neben verzerrten trigonalen SbSe_3 -Pyramiden – ψ -Tetraedern – werden zwei unterschiedliche zweierkernige Sb_2Se_4 -Einheiten beobachtet, die die *cis*- und *trans*-Konfiguration zweier jeweils über eine gemeinsame Kante verbundener SbSe_3 -Pyramiden repräsentieren. Diese einfache Verknüpfung zu überraschend kleinen isolierten Einheiten ist in der Strukturchemie der Verbindungen des dreiwertigen Antimons bisher singulär.

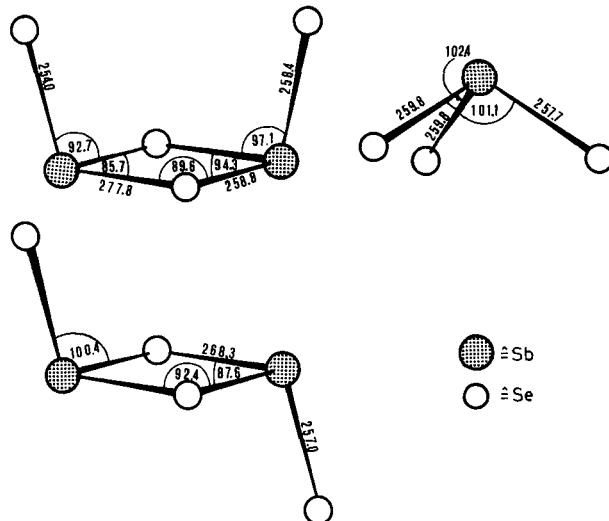


Abb. 1. Die Selenoantimonat(III)-Anionen in $\text{Ba}_4\text{Sb}_4\text{Se}_{11}$. In der Elementarzelle befinden sich ein *trans*- $\text{Sb}_2\text{Se}_4^{2-}$, zwei *cis*- $\text{Sb}_2\text{Se}_4^{2-}$, zwei SbSe_3^{3-} und zwei Se_2^{2-} -Ionen, denen acht Ba^{2+} -Ionen gegenüberstehen.

Experimentelles

Ein Gemenge von wasserfreiem Bariumacetat, Antimon und Selen (Molverhältnis $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 : \text{Sb} : \text{Se} = 1 : 1 : 10$) wird im Korundiegel unter Argon bei 600°C geschmolzen; nach Abkühlen wird fein zermörtelt und erneut auf

[*] Prof. Dr. H. Schäfer, Dr. G. Cordier, cand. ing. R. Cook

Abteilung II für Anorganische Chemie im Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. Keulen, Application Laboratory for X-Ray Diffraction N. V. Philips' Geloilampenfabriken, Almelo, danken wir für die Vermessung des Einkristalls.

650°C erhitzt, 2 h bei dieser Temperatur gehalten und dann langsam während 12 h abgekühlt. Der Regulus wird grob gebrochen und das überschüssige Selen im Vakuum bei 320°C absublimiert. Es bleiben leistenförmige, dunkelgraue Kristalle zurück.

Eingegangen am 27. September 1979 [Z 437]

[1] H. A. Graf, H. Schäfer, Z. Naturforsch. B 27, 735 (1972); Z. Anorg. Allg. Chem. 414, 211 (1975); G. Dittmar, H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 437, 183 (1977); 441, 93, 98 (1978); K. Volk, P. Bickert, R. Kolmer, H. Schäfer, Z. Naturforsch. B 34, 380 (1979); B. Eisenmann, H. Schäfer, ibid. B 34, 383 (1979); K. Volk, H. Schäfer, ibid. B 33, 827 (1978); B 34, 172 (1979); B 35, im Druck.

[2] Orthorhombisch, Raumgruppe Pnnm, $a=891.7(3)$, $b=2797.6(7)$, $c=927.6(3)$ pm, $Z=4$, $\rho_{\text{ber}}=5.47$, $\rho_{\text{exp}}=5.45$ g/cm³; Vierkreisdiffraktometer PW 1100, ω -Scan, $\mu=233.4$ cm⁻¹, keine Absorptionskorrektur, 3559 symmetriee-unabhängige Reflexe; Lösung mit direkten Methoden (Programm SHELX-76, G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England), Verfeinerung bis $R=0.0936$ für alle beobachteten Reflexe.

Matrixisolierung von OSiS: IR-spektroskopischer Nachweis einer Si=S-Doppelbindung^[**]

Von Hansgeorg Schnöckel^[*]

Während für monomeres SiO_2 in einer Argonmatrix^[1] die Bindungskraftkonstante $f(\text{SiO})$ allein aus der Lage der asymmetrischen Valenzschwingung nicht eindeutig bestimmt werden konnte, sollte sie sich für ein substituiertes Molekül OSiX anhand zusätzlicher Isotopenverschiebungen genau berechnen lassen. Es ist jetzt gelungen, das Molekül OSiS in einer Argonmatrix herzustellen und IR-spektroskopisch zu untersuchen.

Neben der SiO - ist die SiS -Bindung in diesem dreiatomigen Molekül von besonderem Interesse. Eine echte Si=S-Doppelbindung kennt man bisher nur beim SiS ($f(\text{SiS})=4.94 \cdot 10^2 \text{ N m}^{-1}$)^[2], das als monomere Spezies jedoch nur bei hoher Temperatur stabil ist. OSiS, das erste Beispiel für eine Verbindung des vierwertigen Siliciums mit einer Si=S-Doppelbindung entsteht in der Argonmatrix durch Reaktion von SiS^[3] mit durch Mikrowellenanregung erzeugtem atomarem Sauerstoff^[1]. Für ein gestrecktes OSiS-Moleköl sind zwei symmetriegleiche Valenz- und eine dazu orthogonale Deformationsschwingung zu erwarten^[4]. Das Matrixspektrum von $^{16}\text{OSiS}$ zeigt – neben starken Absorbtionen von nicht umgesetztem SiS – zwei mittelstarke Banden^[5] zwischen 1200 und 1300 cm⁻¹, die der Grundschatzung $\nu(\text{SiO})$ und der Oberschwingung $2\nu(\text{SiS})$ zugeordnet werden können. Aufgrund einer Wechselwirkung (Fermi-Resonanz) wird die wahre Bandenlage dieser Schwingungen verfälscht und die Intensität der Grundschatzung zugunsten der Oberschwingung verringert. Nach Isotopensubstitution zu $^{18}\text{OSiS}$ entfällt ein derartiger Intensitätsausgleich^[6], die Oberschwingung $2\nu(\text{SiS})$ wird nicht mehr beobachtet^[7]. Da also die genau meßbare $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Verschiebung von $\nu(\text{SiO})$ infolge Fermi-Resonanz verfälscht ist, läßt sich die Potentialfunktion nur durch die $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Aufspaltung der Si=S-Schwingung zuverlässig eingrenzen. Diese Schwingung ist jedoch um fast eine Größenordnung intensitätsschwächer als die Si=O-Schwingung, daher hat auch die $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Verschiebung von $\nu(\text{SiS})$ mit 10.4 ± 0.4 cm⁻¹ eine verhältnismäßig große Fehlerbreite. Mit dieser Aufspaltung und den Schwingungsfrequenzen von $^{18}\text{OSiS}$ (Tabelle 1) ergeben sich folgende Kraftkonstanten:

[*] Dr. H. Schnöckel

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Prof. Dr. H. J. Becker danke ich für Diskussionsbeiträge, Herrn H. J. Göke für experimentelle Hilfe.

$f(\text{SiS})$:	$4.86 \pm 0.06 [10^2 \text{ N m}^{-1}]$
$f(\text{SiO})$:	$9.0 \pm 0.1 [10^2 \text{ N m}^{-1}]$
$f(\text{SiS}/\text{SiO})$:	$0.2 \pm 0.1 [10^2 \text{ N m}^{-1}]$

Tabelle 1. IR-Absorption von Ar-matrixisoliertem OSiS (cm^{-1}).

	$\nu(\text{SiO})$	$\nu(\text{SiS})$	$2\nu(\text{SiS})$
$^{16}\text{OSiS}$	1265.4	643.0	1290.2
$^{18}\text{OSiS}$	1232.9	632.7	—

Die Werte für $f(\text{SiO/SiS})$ und $f(\text{SiO})$ bestätigen die früher diskutierten Kraftkonstanten von molekularem SiO_2 ^[1]. Da für Si—S-Einfachbindungen in anderen Verbindungen Kraftkonstanten von etwa $2.28 \cdot 10^2 \text{ N m}^{-1}$ berechnet wurden^[8a], was auch der Voraussage nach der Siebert-Regel^[8b] entspricht ($2.22 \cdot 10^2 \text{ N m}^{-1}$), resultiert für den Bindungsgrad der Si-S-Bindung im OSiS ein Wert von 1.9, nahezu gleich dem für die CS-Bindung in COS (1.93)^[9].

Ein Vergleich aller Bindungsgrade [CO (2.4), CS (1.93); SiO (2.01), SiS (1.9)] in den Molekülen COS und OSiS zeigt, daß von den vier betrachteten Bindungen die CO-Bindung eine Sonderstellung einnimmt, da hier eine erhebliche Bindungsverstärkung gegenüber einer Zweifachbindung vorliegt. Bei den Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen der 3. Periode (SiS) oder der 2. und 3. Periode (CS, SiO) wird hingegen infolge ungünstiger Orbitalüberlappung ein Bindungsgrad von 2 nicht wesentlich überschritten.

Eingegangen am 27. September 1979 [Z 438]

- [1] H. Schnöckel, Angew. Chem. 90, 638 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 616 (1978); Z. Anorg. Allg. Chem. 460, 37 (1980).
- [2] G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. I, Spectra of Diatomic Molecules. Van Nostrand, New York 1950.
- [3] SiS entsteht in einer Knudsen-Zelle beim Überleiten eines $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$ -Gemisches über elementares Si bei ca. 1500 K.
- [4] Nach einer Normalkoordinatenanalyse mit plausibel abgeschätzten Kraftkonstanten sind die Valenzschwingungen von OSiS in den Bereichen $\nu(\text{SiO})$: 1300–1200 cm^{-1} und $\nu(\text{SiS})$: 700–600 cm^{-1} zu erwarten.
- [5] Eine dritte Absorption bei 1226 cm^{-1} stammt von SiO, das nach Auswertung unserer Versuche mit ^{18}O -Atomen in einer Matrixreaktion $\text{SiS} + \text{O} \rightarrow \text{SiO} + \text{S}$ entstanden sein könnte.
- [6] Obwohl beim Versuch mit angereichertem $^{18}\text{O}_2$ mehr ^{16}O - als ^{18}O -Atome auf die Matrix gelangt sind ($I_{\text{Si}^{16}\text{O}}/I_{\text{Si}^{18}\text{O}} = 1.4$), ist die Intensität der $\nu(\text{SiO})$ -Bande ($^{18}\text{OSiS}$) stärker als die der $\nu(\text{SiO})$ -Bande ($^{16}\text{OSiS}$).
- [7] Auch zeigt eine Berechnung der Fermi-Verschiebung aus der Lage von $\nu(\text{SiS})$ und der beobachteten Frequenz der Oberschwingung, daß $2\nu(\text{SiS})$ von $^{16}\text{OSiS}$ durch die Grundschwingung $\nu(\text{SiO})$ von $^{16}\text{OSiS}$ verdeckt werden muß.
- [8] a) J. Goubeau, W. D. Hiersemann, Z. Anorg. Allg. Chem. 290, 292 (1957); b) H. Siebert, ibid. 273, 170 (1953).
- [9] W. H. Jones, W. J. Orville-Thomas, U. Opik, J. Chem. Soc. 1959, 1625; P. H. Verdier, E. B. Wilson, Jr., J. Chem. Phys. 30, 1372 (1959).

Dimerisierung von S_6O zu S_{12}O_2 : Kristallstrukturanalyse von $\text{S}_{12}\text{O}_2 \cdot 2\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{CS}_2$ ^[1]

Von Ralf Steudel, Jürgen Steidel und Joachim Pickardt^[*]

cyclo-Hexaschwelemonoxid entsteht bei der Oxidation von S_6 mit Trifluorperessigsäure^[2], konnte bisher jedoch nicht in ausreichend großen Kristallen erhalten werden, um die Molekülstruktur im einzelnen zu bestimmen^[2]. Beim

[*] Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. J. Steidel, Priv.-Doz. Dr. J. Pickardt
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Sekr. C 2,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Versuch, in Analogie zu Sulfoxid-Metallkomplexen^[3] ein besser kristallisierendes Addukt des S_6O mit SbCl_5 herzustellen, bildeten sich in CS_2 bei -50°C orangefarbene Kristalle von $\text{S}_{12}\text{O}_2 \cdot 2\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{CS}_2$ (1), deren Röntgen-Strukturanalyse^[4] erstmals über die Struktur eines cyclo-Polyschweleddioxids informiert.

Die zunächst klaren Kristalle von (1) trüben sich an der Luft infolge Verwitterung unter CS_2 -Abgabe innerhalb von 1 min, und schließlich liegt eine gelbe Schmiede vor. In CS_2 ist bei Raumtemperatur eine teilweise Zersetzung schon nach 10 min nachweisbar, wobei SOCl_2 , SO_2 , S_8 und SbCl_3 entstehen (SO_2 eventuell durch Hydrolyse von SOCl_2).

Die asymmetrische SO-Valenzschwingung des S_{12}O_2 -Liganden wurde im IR-Spektrum (CS_2 -Lösung) bei 940 cm^{-1} gefunden, die im Raman-Spektrum zu erwartende symmetrische SO-Schwingung konnte noch nicht beobachtet werden.

Die Moleküle $\text{S}_{12}\text{O}_2 \cdot 2\text{SbCl}_5$ besetzen Gitterplätze der Symmetrie C_i . Die Konformation ihres S_{12} -Ringes unterscheidet sich drastisch von der des cyclo-Dodecaschweleddioxids S_{12} (Symmetrie D_{3d})^[5] und fällt durch stark variierende SS-Kernabstände sowie insbesondere durch zwei SSSS-Torsionswinkel von 168° auf, die die bisher von Schwelehomocyclen bekannten Werte um 45° übersteigen. Die wichtigsten molekularen Parameter sind in Abbildung 1 angegeben. Die O-Atome befinden sich in axialen Positionen bezüglich einer mittleren Ebene durch den S_{12} -Ring. Die SbCl_5 -Gruppen besitzen zusammen mit den brückenbildenden O-Atomen annähernd oktaedrische Geometrie. Zu den in Abbildung 1 nicht eingezeichneten CS_2 -Molekülen bestehen nur van-der-Waals-Wechselwirkungen.

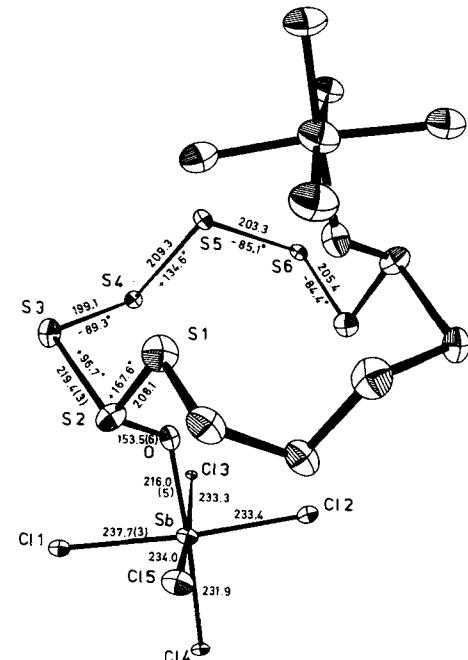


Abb. 1. Kernabstände [pm] und Torsionswinkel [$^\circ$] von $\text{S}_{12}\text{O}_2 \cdot 2\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{CS}_2$ (1). Die Torsionswinkel zum O-Atom betragen $S_6 - S_1 - S_2 - O$: 87.4° und $S_4 - S_3 - S_2 - O$: 9.6° (S_6' wird durch Spiegelung von S_6 am Inversionszentrum erhalten).

Valenzwinkel [$^\circ$]							
S2	S1	S6	100.3(1)	S4	S5	S6	101.6(1)
S1	S2	S3	94.4(1)	S1	S6	S5	107.5(1)
S2	S3	S4	103.9(1)	S1	S2	O	104.7(2)
S5	S4	S3	103.8(1)	S3	S2	O	103.4(2)