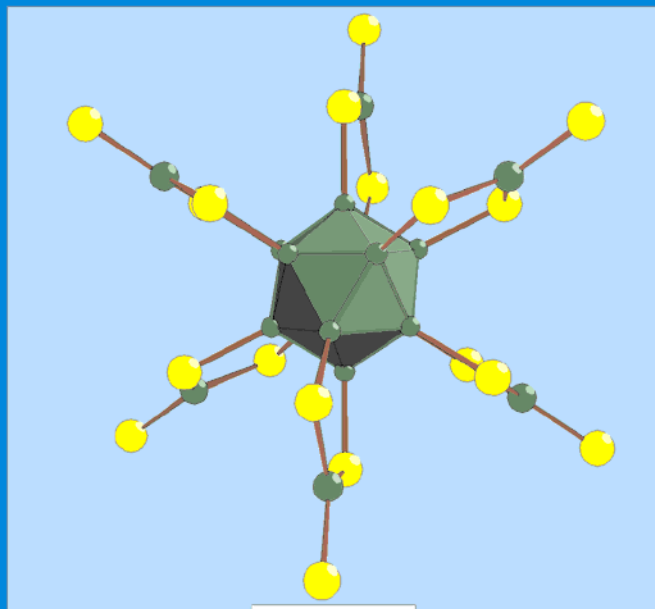
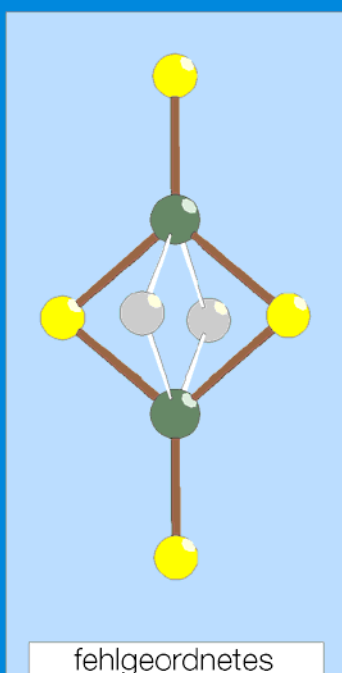


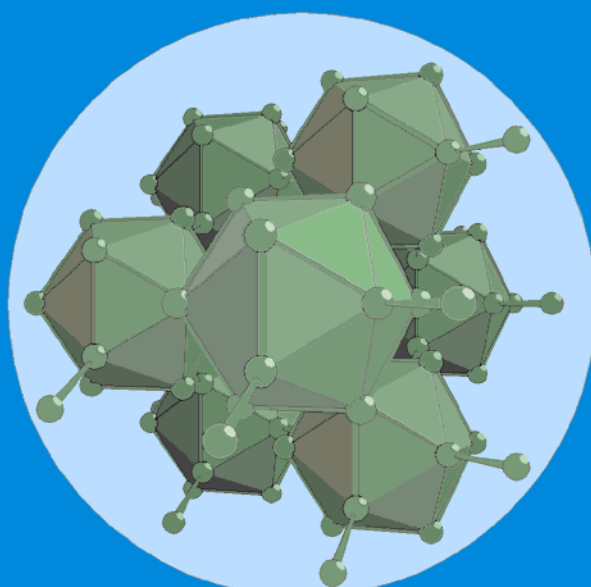
B_8S_{16}



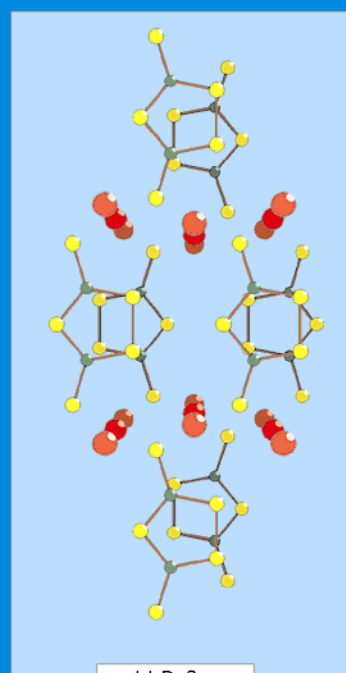
$[B_{12}(BSe_3)_6]^{8-}$



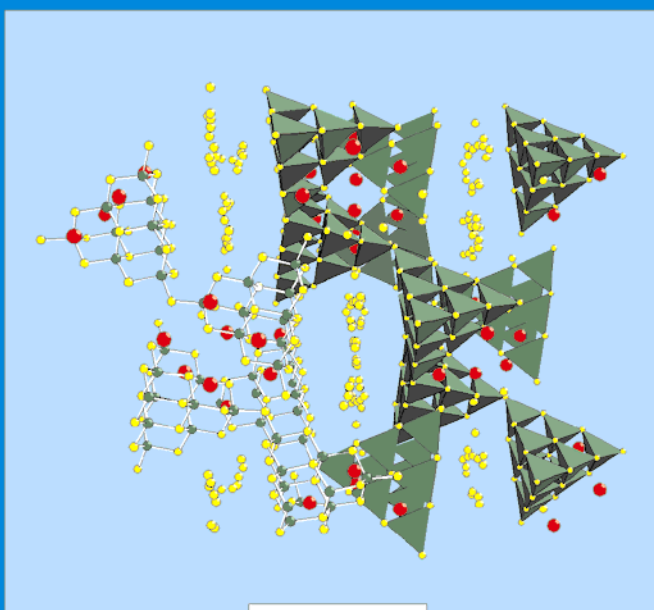
fehlgeordnetes
 $[B_2S_4]^{2-}$ -Anion



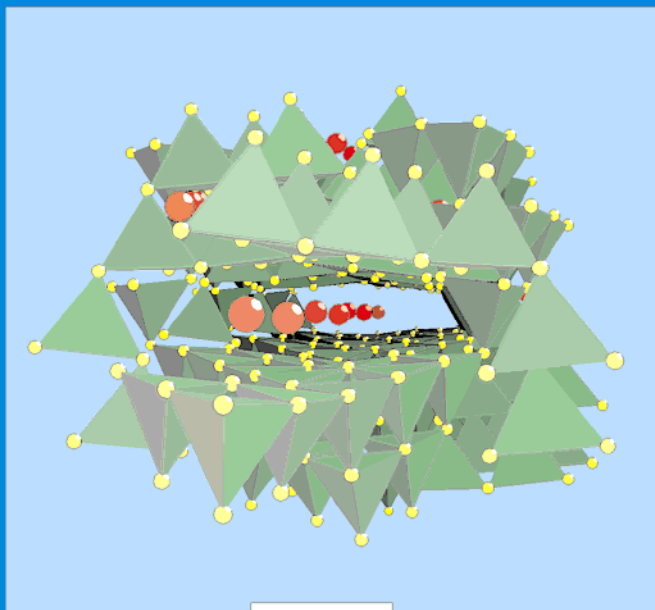
rhomboedrisches Bor



$Li_2B_2S_5$



$Li_{6+2x}[B_{10}S_{18}]S_x$



$Li_9B_{19}S_{33}$

Bor-Schwefel- und Bor-Selen-Verbindungen – von Prinzipien einzigartiger Molekülstrukturen zu neuartigen Polymermaterialien

Olaf Conrad, Christoph Jansen und Bernt Krebs*

Professor Walter Siebert gewidmet

Bor nimmt in der Chemie mit all seinen Verbindungen eine Sonderstellung unter den Elementen ein. Zusätzlich zeigt es über einen großen Temperaturbereich als Element und in vielen Verbindungen eine ausgeprägte Neigung zur Glasbildung. In seinen Verbindungen mit den schwereren Chalkogenen, Schwefel und Selen sind diese Eigenarten miteinander verschmolzen, wodurch sich ein Forschungsfeld ergibt, das für den präparativ arbeitenden Chemiker ebenso herausfordernd ist wie für den Kristallographen, den Physiker oder den Theoretiker. Im Verlauf der vergangenen 15 Jahre hat die Entwicklung und Anwendung moderner Präparationsmethoden zu neuartigen und oftmals

unerwarteten Bor-Schwefel- und Bor-Selen-Verbindungen geführt, z. B. zu einem vollständig selensubstituierten B_{12} -Ikosaeder im Molekülion $[B_{12}(BSe_3)_6]^{8-}$ mit der Besonderheit eines planaren B_3Se_2 -Rings unter Beteiligung der chelatisierenden Liganden, oder zu makromolekularen Thioboratanionen, in denen adamantanoide und superadamantanartige Baueinheiten zu faszinierenden Raumnetzwerken verknüpft sind, in deren Hohlräumen und Kanälen sich hochmobile Lithiumionen mit quasi-amorpher Verteilung befinden. Eine beeindruckende Zahl verschiedenartiger Strukturen – bislang noch nicht in einem allgemeingültigen Schema erfaßt – muß sortiert und klassifiziert

werden. Die technische Anwendung amorpher Lithiumthioborate drängt zu einem verstärkten Bemühen um das Verständnis der Mechanismen ionischer Leitung in Festkörpern, um so Regeln für die maßgeschneiderte Synthese sowohl von amorphen als auch von kristallinen Materialien für eingehende physikochemische und theoretische Untersuchungen aufzustellen. Synthesemethoden müssen entwickelt und verfeinert werden, um gezielt hochreine Materialien in glasartigem, mikrokristallinem oder einkristallinem Zustand produzieren zu können.

Stichwörter: Bor • Festkörperstrukturen • Schwefel • Selen

1. Einleitung

Alkaliboratgläser spielten zwar bereits im Mittelalter eine wichtige Rolle im täglichen Leben,^[1] die erstmalige Herstellung von elementarem Bor findet sich aber erst in den Arbeiten des frühen neunzehnten Jahrhunderts von F. von Crell,^[2] H. Davy^[3] sowie J. L. Gay-Lussac und L.-J. Thenard.^[4] Im Jahre 1824 wird von J. J. Berzelius^[5] erstmals über ein Borchalkogenid^[6] berichtet: „Dreifachschwefelbor“. Das Wissen über Bor-Schwefel- und Bor-Selen-Verbindungen blieb darüber hinaus aber für weitere annähernd 150 Jahre gering. Verschiedenartige Probleme verhinderten lange Zeit eine nähere Erforschung dieser Verbindungsklasse:

- Hochreines elementares Bor war nur sehr schwer zugänglich.
- Über viele Jahre hinweg war die Auswahl an Materialien für die Reaktionsgefäße sehr eingeschränkt, weil zum einen

siliciumhaltige Gläser bei erhöhter Temperatur von Bor angegriffen werden und unter Bildung von B_2O_3 und SiQ_2 ($Q = S, Se$) ein quantitativer Bor-Silicium-Austausch stattfindet, während zum anderen die Chalkogenophilie der meisten Metalle die üblichen Metalltiegel ausschloß.

- Die Reaktionsprodukte und oftmals sogar die Edukte werden an feuchter Luft schnell oxidiert und/oder hydrolysiert.
- Chalkogenoborate neigen zur Bildung amorpher Produkte, eine Kristallisation erfordert häufig besonderes präparatives Geschick.

Im Verlauf der vergangenen 25 Jahre hat die Überwindung dieser Probleme durch verbesserte Methoden der Hochtemperatur-Festkörper- und -Schmelzreaktionen zu einem tieferen und besseren Verständnis der Strukturvielfalt, der Chemie, der Bindungseigenschaften und einiger physikalischer Eigenschaften binärer, ternärer und quaternärer Chalkogenoborate geführt. In diesem Beitrag wird ein zusammenfassender Überblick über die derzeit strukturell charakterisierten Borchalkogenide, die molekularen Bor-Chalkogen-Heterocyclen, die Lewis-Säure-Base-Komplexe von Bor-

[*] Prof. Dr. B. Krebs, Dr. O. Conrad, Dr. C. Jansen, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-48149 Münster
Fax: (+49) 251-8338366
E-mail: krebs@uni-muenster.de

halogeniden und chalcogenhaltigen Elektronendonorenverbindungen sowie die Thio- und Selenoborate gegeben. Dabei werden auch Präparationsmethoden, Strukturprinzipien und einige physikalische Eigenschaften behandelt.

2. Syntheseprozessen

In Abhängigkeit von seinen Bindungspartnern ist das Elektronenmangelement Bor eine mehr oder weniger starke Lewis-Säure. Vor allem in Verbindungen, in denen das p_z -Orbital des Bors vollständig oder annähernd unbesetzt ist, d. h., in denen das Boratom sp^2 -hybridisiert ist, findet ein leichter Angriff durch Lewis-Basen statt. Aus diesem Grunde müssen alle Hochtemperatur-Festkörper- oder -Schmelzreaktionen unter Schutzgas oder im Vakuum durchgeführt werden. Dabei ist für die Synthese die Wahl des Tiegel- oder Ampullenmaterials entscheidend. Evakuierte und verschlossene Ampullen aus Duran- oder Quarzglas, auf deren Innenwänden mehrere Schichten von Glaskohlenstoff aufgetragen sind, haben sich im täglichen Routinebetrieb bewährt. Für längere Temperphasen bei erhöhten Temperaturen ($t > 5$ d, $T > 750$ K) und für Reaktionen bei sehr hohen Temperaturen ($T > 1100$ K) ist allerdings die Verwendung von Tantalrohren erforderlich, die unter Argon bei Normaldruck zugeschweißt und in evakuierte Quarzglasampullen eingeschmolzen werden. Auch mit in Edelstahlhüllen eingeschweißten Tiegeln aus Graphit, Bornitrid oder siliciumfreiem Korund, die in

Quarzglasampullen eingeschmolzen sind, werden befriedigende Ergebnisse erhalten. Für die Synthese planarer Borchalkogen-Ringmoleküle und für deren weitere Umsetzungen ist die übliche Schlenk-Technik in getrockneten, aprotischen Lösungsmitteln vollkommen ausreichend.

3. Bor in trigonal-planarer Koordination

3.1. Binäre Borchalkogenide

Die Koordinationszahlen von Aluminium sind in seinen binären Chalkogeniden nicht kleiner als vier, im Fall von Bor dagegen ist die metastabile Hochdruckphase B_2O_3 -II, in der die Boratome auf Tetraederlücken in der hexagonal-dichtest gepackten Anordnung der Sauerstoffatome verteilt sind, das einzige bekannte Borchalkogenid, in dem Bor nicht trigonal-planar koordiniert ist.^[7, 8] In der Normaldruckmodifikation B_2O_3 -I liegt Bor zwar in trigonal-planarer Koordination vor, die Struktur des Boroxids unterscheidet sich aber von denen der Sulfide und des Selenids in der dreidimensionalen Vernetzung.^[9] Trotz einer großen Zahl von Publikationen über die Existenz von Borchalkogeniden mit unterschiedlichen Elementverhältnissen^[10-17] wurden lediglich B_2S_3 ,^[18, 19] $(BS_2)_n$,^[19, 20] B_8S_{16} ,^[19, 20] und $(BSe_2)_n$ ^[19, 20] durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abb. 1). Geeignete, wenn auch mikroverzwilligte, farblose Einkristalle von B_2S_3 wurden durch kontrollierten thermischen Abbau von

Olaf Conrad, geboren 1967 in Berlin, studierte Chemie an der Universität Münster. In seiner Doktorarbeit beschäftigte er sich mit der Chemie der Aluminiumchalcogenide und Silbertelluride sowie der Thio- und Selenoborate. Er arbeitet derzeit als Postdoc in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. S. Laitinen in Oulu (Finnland) auf dem Gebiet der Silicium-Schwefel- und Silicium-Selen-Verbindungen.



O. Conrad



C. Jansen



B. Krebs

Christoph Jansen, geboren 1964 in Billerbeck (Westfalen), studierte nach seiner Ausbildung zum Chemielaboranten Chemie an der Universität Münster und promovierte 1997 mit einer Arbeit über die Synthese und die Strukturen von Thio- und Selenoboraten.

Bernt Krebs, geboren 1938 in Gotha (Thüringen), studierte von 1958 bis 1963 Chemie an der Universität Göttingen und promovierte dort 1965 über die Kristallstrukturen und die Chemie von Thiocarbonsäuren bei G. Gattow. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei W. C. Hamilton am Brookhaven National Laboratory in Upton, NY (Röntgen- und Neutronenbeugung biologische Makromoleküle, 1965-1966) habilitierte er sich 1969 in Göttingen bei O. Glemser mit einer Arbeit über Mo-, Tc- und Re-Oxoverbindungen. 1971 folgte er einem Ruf an die Universität Kiel, und 1974 übernahm er eine C4-Professur an der Universität Bielefeld. Seit 1977 ist er Professor für Anorganische Chemie an der Universität Münster. Er erhielt 1992 den Max-Planck-Forschungs-Preis und 1997 den Wilhelm-Klemm-Preis der GDCh. Er ist ordentliches Mitglied der Akademie der Wissenschaften und der Literatur, Mainz. Seine Forschungsinteressen umfassen die präparative und die Strukturchemie von Thio- und Selenoverbindungen, Chalkogenhalogeniden, Übergangsmetall-Sauerstoffverbindungen, cis-Platin-Analoga und Metalloproteinen sowie von biomimetischen Modellkomplexen dieser Metalloproteine.

$\text{Ag}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ bei ca. 1000 K erhalten. Amorphes oder mikrokristallines, farbloses $(\text{BS}_2)_n$ und orangefarbenes $(\text{BSe}_2)_n$ können direkt aus den Elementen bei Temperaturen von 1100 bis 1300 K synthetisiert werden. Die Züchtung von Einkristallen erfolgt dann durch Sublimation des amorphen Rohprodukts im Temperaturgefälle 670 K \rightarrow 400 K. Das ebenfalls farblose B_8S_{16} entsteht in einer Menge von wenigen Milligramm als Nebenprodukt bei der Sublimation von $(\text{BS}_2)_n$ am kühleren ($T < 373$ K) Ampullenende. Bislang blieben alle Bemühungen zur Herstellung von reinem B_8S_{16} in größerer Menge erfolglos.

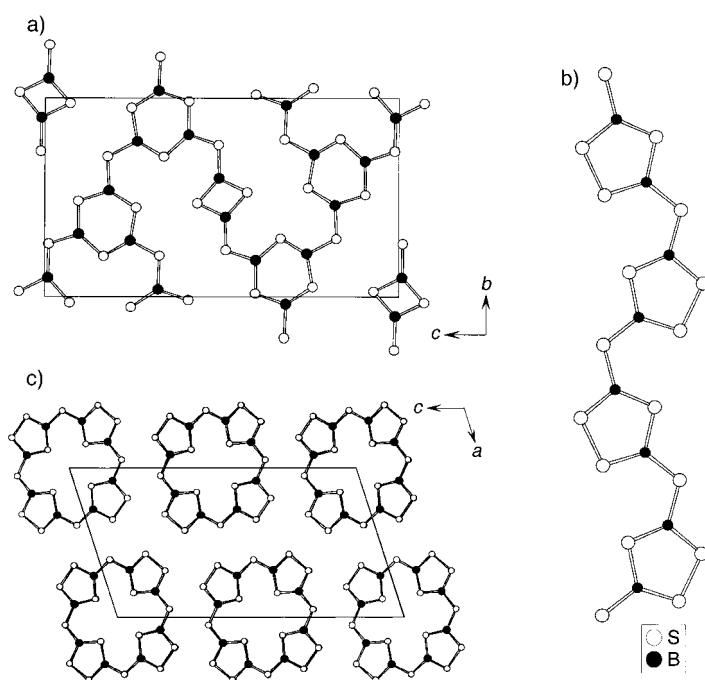


Abb. 1. a) Kristallstruktur von B_2S_3 ; b) Schichtstruktur in $(\text{BS}_2)_n$ und $(\text{BSe}_2)_n$; c) Kristallstruktur von B_8S_{16} .

Die Struktur mit der entsprechend den Valenzen der beteiligten Elemente erwarteten Zusammensetzung B_2S_3 enthält Schichten von miteinander verknüpften B_3S_3 - und B_2S_2 -Ringen. Jeder B_3S_3 -Ring ist dabei über Schwefelbrücken mit zwei weiteren B_3S_3 -Ringen und einem B_2S_2 -Ring verbunden. Grundsätzlich sind exocyclische B-S-Bindungen in dieser Verbindung länger als endocyclische, wobei der mittlere B-S_{exo} -Abstand 1.817 Å sowie der mittlere B-S_{endo} -Abstand in den sechsgliedrigen und der in den gespannten viergliedrigen Ringen 1.794 bzw. 1.811 Å betragen. $(\text{BQ}_2)_n$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) weist eine Schichtstruktur auf, in der Zickzack-Ketten von 1,2,4-Trithia(selena)-3,5-diborolan-Ringen vorliegen. Innerhalb einer Schicht sind diese Molekülstränge parallel ausgerichtet, zu denen benachbarter Schichten sind sie antiparallel.

In B_8S_{16} bilden vier fünfgliedrige B_2S_3 -Ringe über Schwefelbrücken einen Makrocyclus, der topologisch analog zu Porphin ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4$) ist. Diese Tetramere sind im Kristall zu Säulen paralleler Moleküle gestapelt, wobei der Flächenvektor dieser planaren Einheiten gegen die entlang der kristallographischen b -Achse verlaufende Säulenachse geneigt ist. Alle Ringe sind im Rahmen der Fehler planar. Der

Schichtabstand beträgt in $(\text{BS}_2)_n$ 3.48 Å und ist damit deutlich kürzer als in B_2S_3 (3.81 Å) und in B_8S_{16} (3.73 Å). Der mittlere B-Q-Abstand beträgt in den binären Sulfiden 1.805 Å und in $(\text{BSe}_2)_n$ 1.934 Å. Wegen des transularen $\text{S} \cdots \text{S}$ -Abstands von 4.6 Å in B_8S_{16} sollte diese Verbindung in Lösung Cu^{2+} komplexieren können. MO-Rechnungen ergaben, daß der erwartete Energiegewinn in der Größenordnung der Stabilisierungsenergie cyclischer Thioether-Komplexe von Cu^{2+} liegt.^[21]

3.2. Neutrale molekulare Bor-Chalkogen-Heterocyclen

Im Jahre 1955 fanden E. Wiberg und W. Sturm, daß die am Anfang des Jahrhunderts von A. Stock synthetisierte Verbindung $\text{B}_2\text{S}_3 \cdot \text{BX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)^[22] besser als $(\text{BSX})_3$ ^[23] formuliert werden mußte. Sie ist ein Derivat des hypothetischen Benzolanalogons $\text{H}_3\text{B}_3\text{S}_3$. Durch diese Ergebnisse wurden in den Folgejahren stärkere Aktivitäten zur Synthese neuer cyclischer Bor-Chalkogen-Verbindungen ausgelöst. Viergliedrige 1,3,2,4-Dithiadiboretane,^[24] fünfgliedrige 1,2,4,3,5-Trithia(selena)diborolane^[25–27] und sechsgliedrige 1,3,5,2,4,6-Trithia(selena)triborinane^[28–32] mit verschiedenen Organo- und Halogenoliganden wurden synthetisiert und zumeist mit spektroskopischen Methoden charakterisiert. Elektronenbeugungsexperimente mit gasförmigem $\text{B}_2\text{S}_3\text{Cl}_2$ und $\text{B}_2\text{S}_3(\text{CH}_3)_2$ bestätigten Vorhersagen aus spektroskopischen Daten und von semiempirischen Rechnungen, nach denen diese Moleküle exakt planar sein sollten.^[33–35] Der Strukturvorschlag für $\text{H}_3\text{B}_3\text{S}_6$ von Wiberg und Sturm,^[29] ein cyclisches Trimer der Metathioborsäure, konnte 1973 durch eine vollständige Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.^[36] Im Kristallverband weichen die B_3S_6 -Einheiten von der exakten Planarität ab; der mittlere B-S-Abstand beträgt 1.803 Å. Die von Wiberg und Sturm vorgeschlagene Struktur von $\text{H}_2\text{B}_2\text{S}_4$ konnte bislang nicht bestätigt werden, aber J. A. Forstner und E. L. Muetterties berichteten über ein Derivat, $\text{B}_2\text{S}_2[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$,^[24] dessen Struktur wenig später bestätigt wurde.^[37] 1974 konnten W. Schwarz, H. D. Hausen und H. Hess die Struktur von $\text{B}_3\text{S}_3\text{Br}_3$ aufklären.^[38] In diesem planaren Molekül beträgt der mittlere B-S-Abstand 1.807 Å. In den vergangenen Jahren konnten wir durch systematische Variation der Synthesebedingungen in etlichen Fällen für Röntgenstrukturuntersuchungen geeignete Einkristalle molekularer Bor-Chalkogen-Ringverbindungen züchten, ohne daß bislang allerdings eine universelle Methode gefunden wurde. In Tabelle 1 sind ausgewählte Daten von Kristallstrukturanalysen dieser Verbindungen zusammengestellt.^[39, 40] Die sechsgliedrigen Heterocyclen in $\text{B}_3\text{Q}_3\text{Ph}_3$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) sind im

Tabelle 1. Strukturell charakterisierte molekulare Bor-Chalkogen-Ringverbindungen und mittlere B-S(Se)-Abstände [Å].

| Verbindung | $\bar{d}(\text{B-Q})$ | Lit. | Verbindung | $\bar{d}(\text{B-Q})$ | Lit. |
|--|-----------------------|----------|------------------------------------|-----------------------|----------|
| $\text{B}_2\text{S}_2[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ | 1.84 | [37] | $\text{B}_3\text{S}_3\text{Br}_3$ | 1.807 | [38] |
| $\text{B}_2\text{S}_3\text{Cl}_2$ | 1.794 | [33, 34] | $\text{B}_3\text{S}_3\text{Ph}_3$ | 1.808 | [39, 40] |
| $\text{B}_2\text{S}_3(\text{CH}_3)_2$ | 1.803 | [33, 34] | $\text{B}_2\text{Se}_3\text{I}_2$ | 1.91 | [39, 40] |
| $\text{B}_2\text{S}_3\text{I}_2$ | 1.795 | [39, 40] | $\text{B}_2\text{Se}_3\text{Ph}_2$ | 1.93 | [39, 40] |
| $\text{B}_2\text{S}_3\text{Ph}_2$ | 1.805 | [39, 40] | $\text{B}_3\text{Se}_3\text{Ph}_3$ | 1.93 | [39, 40] |
| $\text{H}_3\text{B}_3\text{S}_6$ | 1.803 | [36] | | | |

Rahmen der Fehler planar. Die B-Q-Bindungslängen zeigen geringe Schwankungen und betragen im Mittel 1.808 (Q = S) und 1.93 Å (Q = Se). Diese Werte stimmen hervorragend mit denen der entsprechenden binären Verbindungen und denen von $\text{H}_3\text{B}_3\text{S}_6$ ^[36] und $\text{B}_3\text{S}_3\text{Br}_3$ ^[38] überein. Die Phenylgruppen sind gegenüber der Ringebene mit unterschiedlichen Winkeln um die B-C-Bindung gedreht. Die B-C-Bindungslängen betragen im Mittel 1.55 Å in $\text{B}_3\text{S}_3\text{Ph}_3$ und 1.56 Å in $\text{B}_3\text{Se}_3\text{Ph}_3$. Eine durchschnittliche $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)$ -Bindung dagegen ist lediglich 1.42 Å lang. Diese Werte deuten auf keine oder eine nur geringe Beteiligung von π -Orbitalen an der B-C-Bindung hin.

Der fünfgliedrige Ring in $\text{B}_2\text{Q}_3\text{I}_2$ (Q = S, Se) ist im Rahmen der Fehler planar, in $\text{B}_2\text{S}_3\text{Ph}_2$ und $\text{B}_2\text{Se}_3\text{Ph}_2$ dagegen ragt das verbrückende Chalkogenatom aus der Molekülebene heraus. In Abbildung 2 sind die Strukturen der Verbindungen $\text{B}_2\text{Se}_3\text{Ph}_2$ und $\text{B}_2\text{S}_3\text{I}_2$ dargestellt. Die Normalenvektoren der Ebenen B(1),Se(2),Se(2a),B(1a) und B(1),Se(1),B(1a) schließen einen Winkel von 7.40° ein. Die B-Q-Bindungslängen betragen im Mittel 1.795 Å in $\text{B}_2\text{S}_3\text{I}_2$, 1.805 Å in $\text{B}_2\text{S}_3\text{Ph}_2$, 1.91 Å in $\text{B}_2\text{Se}_3\text{I}_2$ und 1.93 Å in $\text{B}_2\text{Se}_3\text{Ph}_2$.

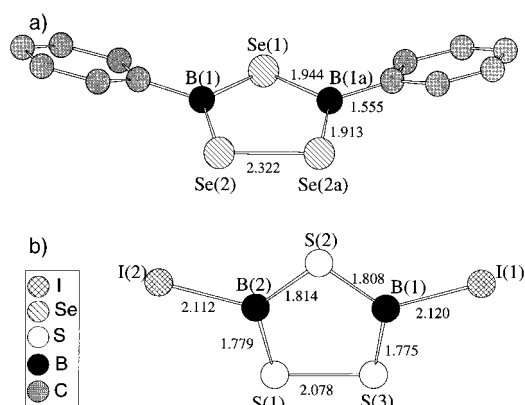


Abb. 2. Struktur und Bindungslängen von a) $\text{B}_2\text{Se}_3\text{Ph}_2$ und b) $\text{B}_2\text{S}_3\text{I}_2$ im Kristall.

3.3. Ternäre Chalkogenoborate

In frühen Arbeiten wird über eine Vielzahl von Chalkogenoboraten berichtet. Häufig widersprechen sich dabei die Angaben verschiedener Autoren. Die bislang veröffentlichten Ergebnisse umfassen die Verbindungsklassen $\text{M}^{\text{I}}\text{BS}$,^[41, 42] $\text{M}^{\text{I}}\text{BS}_2$,^[41, 43–48] $\text{M}^{\text{I}}\text{BSe}_2$,^[41] $\text{M}^{\text{II}}(\text{BS}_2)_2$,^[49, 50] $\text{M}_4^{\text{I}}\text{B}_2\text{S}_5$,^[45, 48] $\text{M}_2^{\text{II}}\text{B}_2\text{S}_5$,^[50–53] $\text{M}_3^{\text{I}}\text{BS}_3$,^[45, 47] $\text{M}_8^{\text{I}}\text{B}_2\text{S}_7$,^[45, 48] $\text{M}_5^{\text{I}}\text{BS}_4$,^[54] $\text{M}_4^{\text{I}}\text{B}_6\text{S}_{11}$,^[47] $\text{M}^{\text{I}}\text{BS}_3$,^[47, 55] und $\text{M}_2^{\text{I}}\text{B}_2\text{S}_5$.^[55] Mit Blick auf ihre Isotypie zum wohlbekannten Natriumtrimetaoxoborat bestimmte Chopin die Strukturen von $\text{Na}_3\text{B}_3\text{S}_6$ und $\text{K}_3\text{B}_3\text{S}_6$ aus dem Röntgenbeugungsmuster von Pulverproben.^[43, 46] Mit Ausnahme eines groben Strukturmodells für $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{S}_5$ ^[52] wurden aber keine weiteren Strukturdaten von Chalkogenoboraten bis in die Mitte der siebziger Jahre beschrieben.

In Abbildung 3 sind die vier Thioboratanionen dargestellt, in denen das Boratom ausschließlich trigonal-planar koordiniert vorliegt. In dieser Gruppe ist Ti_3BSe_3 das einzige Selenoborat dieses Typs. $[\text{BS}_3]^{3-}$, $[\text{B}_2\text{S}_4]^{2-}$ und $[\text{B}_3\text{S}_6]^{3-}$ können

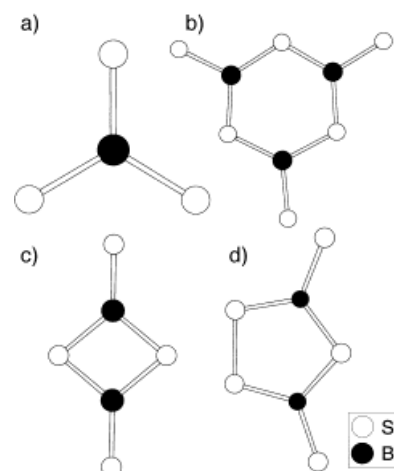


Abb. 3. Einfache molekulare Thioboratanionen mit Bor in trigonal-planarer Koordination: a) $[\text{BS}_3]^{3-}$, b) $[\text{B}_3\text{S}_6]^{3-}$, c) $[\text{B}_2\text{S}_4]^{2-}$ und d) $[\text{B}_2\text{S}_5]^{2-}$.

formal als geladene Fragmente der B_2S_3 -Struktur aufgefaßt werden, $[\text{B}_2\text{S}_5]^{2-}$ enthält das Bauelement von $(\text{BS}_2)_n$. Diese vier Anionen können als deprotonierte Thioborsäuren aufgefaßt werden, auch wenn H_3BS_3 und $\text{H}_2\text{B}_2\text{S}_5$ bislang noch nicht bekannt sind. Für $\text{H}_2\text{B}_2\text{S}_4$ wurde eine Ringstruktur vorgeschlagen^[23], eine Strukturbestimmung steht aber noch aus. In Tabelle 2 sind alle bislang bekannten Thio- und Selenoborate zusammen mit ihrem Polymerisationsgrad und einigen charakteristischen Bindungslängen zusammengefaßt. Die B-Q-Abstände in den BS_3^{3-} -Anionen betragen zwischen 1.814 und 1.830 Å und sind bemerkenswert unabhängig von der Art des Gegenions.^[56–61] Der Mittelwert von 1.823 Å ist deutlich größer als der der binären Borsulfide. Dies weist auf eine geringere π -Wechselwirkung hin und kann auf die hohe Ladungsdichte des Molekülanions zurückgeführt werden. $\text{Cs}_2\text{B}_2\text{S}_4$ ist das bislang einzige bekannte Salz der dimeren Metathioborsäure.^[62] Das $\text{B}_2\text{S}_4^{2-}$ -Ion ist durch außergewöhnliche Bindungsverhältnisse gekennzeichnet. Die endocyclischen B-S-Bindungen in diesem gespannten Ringmolekül sind mit 1.861 Å die längsten bekannten B-S-Bindungen mit Bor in trigonal-planarer Koordination, die exocyclischen Bindungen sind dagegen nur 1.740 Å lang und damit die kürzesten. Der Mittelwert über alle Bindungen beträgt 1.821 Å und liegt damit in der Größenordnung der B-S-Bindungslänge in BS_3^{3-} . Die trigonal-planare Koordination in diesem Ringmolekül ist stark verzerrt. Der $\text{S}_{\text{endo}}\text{-B-S}_{\text{endo}}$ -Winkel beträgt lediglich 100.9° , die $\text{S}_{\text{endo}}\text{-B-S}_{\text{exo}}$ -Winkel liegen bei 129.5° . Der Abstand der nichtbindenden $\text{B}\cdots\text{B}$ -Wechselwirkung beträgt 2.37 Å und ist damit zwar sehr kurz, aber 0.2 Å länger als in den viergliedrigen Ringen von B_2S_3 . Diese extreme Situation wird durch abstoßende Kräfte zwischen den Boratomen bestimmt, die innerhalb der Ringebene aus den Zentren der Koordinationsdreiecke in Richtung der exocyclischen Schwefelatomen verschoben werden. Der sehr kurze B-S_{exo} -Abstand kennzeichnet diese Schwefelatome als Hauptträger der Ladung des Moleküls. Weitere Unterstützung findet diese Erklärung darin, daß die Bindungssituation in B_2S_3 umgekehrt ist. Hier sind die B-S_{endo} -Bindungen der B_2S_2 -Ringe mit im Mittel 1.801 Å etwas kürzer als die B-S_{exo} -Bindungen (1.819 Å).

Tabelle 2. Strukturell charakterisierte Thio- und Selenoborate und mittlere B-Q-Abstände [Å] (Q = S bzw. Se).

| Verbindung | $\bar{d}(\text{B}_{\text{tr}}\text{-Q})^{\text{[a]}}$ | $\bar{d}(\text{B}_{\text{tr}}\text{-S}_{\text{exo}})^{\text{[b]}}$ | $\bar{d}(\text{B}_{\text{tr}}\text{-S}_{\text{endo}})^{\text{[c]}}$ | $\bar{d}(\text{B}_{\text{te}}\text{-S})^{\text{[d]}}$ | Lit. |
|--|---|--|---|---|----------|
| Li_3BS_3 | 1.830 | | | | [56, 57] |
| Ti_3BS_3 | 1.833 | | | | [58] |
| $\text{Sr}_3[\text{BS}_3]_2$ | 1.826 | | | | [65] |
| $\text{Ba}_3[\text{BS}_3]_2$ | 1.814 | | | | [65] |
| Li_2CsBS_3 | 1.825 | | | | [60] |
| LiSrBS_3 | 1.824 | | | | [57] |
| LiBaBS_3 | 1.823 | | | | [59] |
| $\text{KBa}_4[\text{BS}_3]_3$ | 1.824 | | | | [61] |
| $\text{K}_4\text{Ba}_{11}[\text{BS}_3]_8\text{S}$ | 1.825 | | | | [60] |
| $\text{Ba}_{2,6}\text{Sr}_{4,2}[\text{BS}_3]_4\text{S}$ | 1.822 | | | | [60] |
| $\text{Cs}_2\text{B}_2\text{S}_4$ | 1.821 | 1.740 | 1.861 | | [62] |
| $\text{Na}_3\text{B}_3\text{S}_6$ | 1.805 | 1.768 | 1.824 | | [19, 64] |
| $\text{K}_3\text{B}_3\text{S}_6$ | 1.798 | 1.775 | 1.810 | | [19] |
| $\text{Rb}_3\text{B}_3\text{S}_6$ | 1.800 | 1.760 | 1.821 | | [65] |
| $\text{Sr}_3[\text{B}_3\text{S}_6]_2$ | 1.786 | 1.770 | 1.794 | | [65] |
| LiSrB_3S_6 | 1.804 | 1.778 | 1.817 | | [65] |
| LiBaB_3S_6 | 1.804 | 1.771 | 1.821 | | [59] |
| BaB_2S_4 | 1.808 | 1.786 | 1.821 | 1.926 | [83] |
| SrB_2S_4 | | | | 1.929 | [69] |
| TiBS_2 | | | | 1.930 | [69, 70] |
| $\text{Pb}_4\text{B}_4\text{S}_{10}$ | | | | 1.927 | [19] |
| $\text{Na}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ | | | | 1.922 | [71] |
| $\text{Ag}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ | | | | 1.915 | [75] |
| $\text{Li}_{6+2x}[\text{B}_{10}\text{S}_{18}]_x\text{S}_x$ ($x \approx 2$) | | | | 1.920 | [74] |
| $\text{Li}_3\text{B}_7\text{S}_{13}$ | | | | 1.922 | [74, 76] |
| $\text{Li}_9\text{B}_{19}\text{S}_{33}$ | | | | 1.925 | [76] |
| $\text{Li}_{4-2x}\text{Sr}_{2+x}\text{B}_{10}\text{S}_{19}$ ($x \approx 0.27$) | | | | 1.925 | [71] |
| $\text{Li}_3\text{Na}_5\text{B}_{10}\text{S}_{19}$ | | | | 1.925 | [61] |
| Ti_3BSe_3 | 1.953 | | | | [58] |

[a] Mittlerer B-S(Se)-Abstand mit Bor in trigonal-planarer Koordination. [b] Mittlerer Abstand zwischen einem Boratom in trigonal-planarer Koordination und einem exocyclischen Schwefelatom. [c] Mittlerer Abstand zwischen einem Boratom in trigonal-planarer Koordination und einem endocyclischen Schwefelatom. [d] Mittlerer B-S-Abstand mit Bor in tetraedrischer Koordination.

Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze von $\text{H}_3\text{B}_3\text{S}_6$ und Thioborate mit dem $[\text{B}_2\text{S}_5]^{2-}$ -Ion haben ein Strukturmerkmal gemeinsam: Der mittlere B-S-Abstand beträgt zwischen 1.786 und 1.804 Å.^[19, 43, 46, 63–65] Damit ist dieser Abstand um etwa 0.02 Å kleiner als in anderen Thioboraten mit Bor in trigonal-planarer Koordination und etwa im Bereich der Bindungslängen in binären Borsulfiden. Auch bei diesen Molekülanionen ist die Bindungssituation im Vergleich zu der in binären Borsulfiden umgekehrt. In diesen Thioboraten sind die B-S_{exo}-Bindungen (1.760–1.800 Å) ebenfalls kürzer als die B-S_{endo}-Bindungen (1.794–1.824 Å). In den Verbindungen $\text{A}_3\text{B}_3\text{S}_6$ (A = Na, K, Rb) sind die B_3S_6 -Einheiten kristallographisch planar, in $\text{Sr}_3[\text{B}_3\text{S}_6]_2$ und LiAB_3S_6 (A = Sr, Ba) dagegen, in denen eine Planarität nicht durch die Raumgruppe vorgegeben ist, liegen die Atome nicht in einer Ebene. Die die B_3S_6 -Einheiten aufbauenden BS_3 -Untereinheiten sind auch in diesen gewellten Molekülen planar, so daß die Verzerrungen durch Effekte der Kristallpackung verursacht werden und nicht durch koordinative Wechselwirkungen zwischen den p_z -Orbitalen der Bor- und Schwefelatome benachbarter $[\text{B}_3\text{S}_6]^{3-}$ -Ionen ($d(\text{S-S})_{\text{min}} = 3.590\text{--}3.793$ Å).

Das $[\text{B}_2\text{S}_5]^{2-}$ -Ion wurde bislang nur mit den kleinen Alkalimetallionen Li^+ und Na^+ als Gegenionen beobachtet.^[63] Formal entsteht es durch thiolitische Spaltung der Schwefelbrücken in $(\text{BS}_2)_n$. Wegen der unterschiedlichen Koordinationszahlen von Li^+ (4) und Na^+ (8) bilden die beiden

Verbindungen keine isotypen Strukturen. In $\text{Na}_2\text{B}_2\text{S}_5$ sind die B-S_{exo}-Abstände mit 1.768 Å wiederum deutlich kleiner als die B-S_{endo}-Bindungslängen (1.818 Å). Im entsprechenden Lithiumsalz sind dagegen alle Abstände etwa gleich groß (B-S_{exo} 1.800, B-S_{endo} 1.807 Å). In beiden Verbindungen sind die Molekülanionen kristallographisch planar.

4. Bor in tetraedrischer Koordination

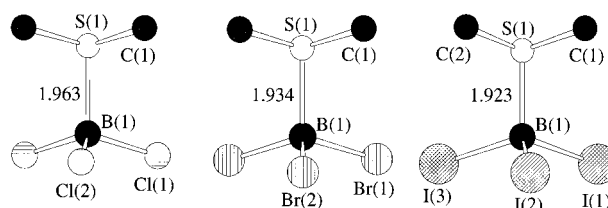
4.1. Koordinative Lewis-Säure-Base-Komplexe

Liegt trigonal-planar koordiniertes Bor neben sulfidischem oder disulfidischem Schwefel vor, können Donor-Acceptor-Komplexe gebildet werden. Die Stärke der Lewis-Acidität und -Basizität kann durch eine Veränderung des $p_\pi\text{-}p_\pi$ -Anteils in der B-S-Bindung beeinflusst werden. So wird die Lewis-Acidität durch elektronenziehende (–I)-Substituenten am Boratom oder elektronenschiebende (+I/+M)-Substituenten am Schwefelatom erhöht. Die Dihalogen(methylthio)borane X_2BSCH_3 (X = Cl, Br) weisen im Kristall ringförmige, durch Donor-Acceptor-Wechselwirkungen gebildete Trimere auf.^[66] Das im Monomer in Lösung trigonal-planare Boratom ist im cyclischen Trimer tetraedrisch koordiniert, d. h., es ist von sp^2 nach sp^3 umhybridisiert. Die B(sp^3)-S-Bindungslänge beträgt im Mittel 1.95 Å und ähnelt damit der von Chalkogenoboraten mit tetraedrisch koordiniertem Bor (siehe Abschnitt 4.2 und 4.3). In Tabelle 3 sind Daten der

Tabelle 3. B-S(Se)-Abstände [Å] in Donor-Acceptor-Komplexen aus BX_3 und chalcogenhaltigen Donorliganden.^[67]

| Donor/Acceptor | BCl_3 | BBr_3 | BI_3 |
|----------------------------|----------------|----------------|---------------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ | 1.963 | 1.934 | 1.923 |
| Thiophen | 1.960 | 1.966 | 1.916 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ | 2.101 | 2.065 | 2.079 |

Bor-Schwefel-Donor-Acceptor-Komplexe mit sp^3 -hybridisiertem Boratom zusammengestellt. Anhand der Kristallstrukturanalysen von $(\text{CH}_3)_2\text{Q} \cdot \text{BX}_3$ und $(\text{CH}_2)_4\text{S} \cdot \text{BX}_3$ (Q = S, Se; X = Cl, Br, I; $(\text{CH}_2)_4\text{S}$ = Thiophen)^[67] konnte der Einfluß der Lewis-Acidität auf die Stärke des gebildeten Komplexes untersucht werden. Abbildung 4 zeigt die Struktur von $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{BX}_3$. Mit der Verstärkung der Lewis-Acidität der Bortrihalogenide ($\text{BI}_3 > \text{BBr}_3 > \text{BCl}_3$) geht eine Verkürzung

Abb. 4. Struktur und B-S-Bindungslängen [Å] von $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{BX}_3$ (X = Cl, Br, I) im Kristall.

der S-B-Bindung einher. $(\text{CH}_3)_2\text{Se} \cdot \text{BI}_3$ bildet hier eine Ausnahme, weil intermolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Selen- und den Iodatomen (kürzester $\text{Se} \cdots \text{I}$ -Abstand: 4.112 Å) die Säurestärke von BI_3 herabsetzen. In diesen Verbindungen liegen die Abstände der bindenden B-S-Wechselwirkungen zwischen 1.916 und 1.966 Å, und die B-Se-Bindungslängen reichen von 2.065 bis 2.101 Å. Die Verbindungen wurden in wasserfreiem *n*-Hexan ($\text{X} = \text{Cl}$) oder in CS_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) synthetisiert.^[68] Durch Vakuumsublimation des Rohprodukts in Duranglasampullen unter Verwendung optimierter Temperaturprofile konnten Einkristalle gezüchtet werden. Die Kristalle waren farblos ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) oder hellgelb bis hellrot ($\text{X} = \text{I}$).

4.2. Ternäre und quaternäre Chalkogenoborate

Die Boratome in den Molekülonen BS_3^{3-} , $\text{B}_2\text{S}_2^{2-}$ und $\text{B}_3\text{S}_6^{3-}$ sind Lewis-sauer. In der Schmelze sind sulfidischer und disulfidischer Schwefel sowie die Schwefelatome der Molekülanionen Lewis-Basen. In vielen durch Hochtemperatur-Festkörper- oder -Schmelzreaktionen synthetisierten Thioboraten und Perchalkogenoboraten liegen anionische Makromoleküle oder Polymere vor. Dies ist leicht durch das Konzept der Donor-Acceptor-Komplexbildung erklärbar. Dabei scheint die Stärke der Lewis-Wechselwirkung durch die physikalischen Eigenschaften des Gegenions beeinflusst zu werden. Die Ionen Li^+ , Na^+ und Ag^+ begünstigen die Bildung von ausgedehnten, dreidimensionalen Netzen aus makromolekularen Baugruppen von adamantanoiden und „superadamantanartigen“ Thioboratpolymeren.^[51, 52, 69–77] Isolierte $[\text{B}_4\text{S}_{10}]^{8-}$ -Ionen und schicht- oder kettenförmige Polymere mit BS_4 -Tetraedern als Baugruppen findet man mit weichen Ionen wie Pb^{2+} , Ba^{2+} und Tl^+ .^[19, 51, 52, 69, 70] Bei den planaren Bor-Chalkogen-Ringverbindungen können zwei Arten von Lewis-Wechselwirkungen auftreten:

- Exocyclische Chalkogenatome können mit den Boratomen benachbarter Ringe wechselwirken.
- Endocyclische Chalkogenatome können mit den Boratomen benachbarter Ringe wechselwirken.

In Abbildung 5 ist ein Schritt bei der Bildung des polymeren $(\text{BS}_2)_n^{n-}$ -Ions in TIBS_2 modellhaft dargestellt. Dabei werden durch Donor-Acceptor-Wechselwirkungen zwischen einem exocyclischen Schwefel- und einem Boratom der $\text{B}_3\text{S}_6^{3-}$ -Einheiten viergliedrige B_2S_2 -Ringe gebildet, die im Unterschied zu B_2S_3 tetraedrisch koordiniertes Bor enthalten. Durch die Umhybridisierung der Boratome von sp^2 nach sp^3 liegt der zuvor planare sechsgliedrige B_3S_3 -Ring nun in einer Sesselkonformation vor. Über die B_2S_2 -Ringe ist jeder Sechsering mit drei weiteren Sechseringen verknüpft. So entsteht eine Schichtstruktur aus polymerisierten B_3S_6 -Einheiten.^[69, 70] Die tetraedrische Koordination erhöht die Flexibilität des Bors, sich sterischen Ansprüchen anzupassen. Der aus räumlichen Gründen ungünstige viergliedrige Ring liegt hier in einer ungewöhnlichen Bindungssituation vor: B-S-Bindungen mit einer Länge von 1.86 Å wechseln sich mit solchen mit einer Länge von 2.02 Å ab. Auf die Art wird ein transanularer B \cdots B-Abstand ermöglicht, der mit 2.52 Å größer ist als in $\text{Cs}_2\text{B}_2\text{S}_4$ (2.37 Å). Gleichzeitig ist auch der transanulare Abstand der

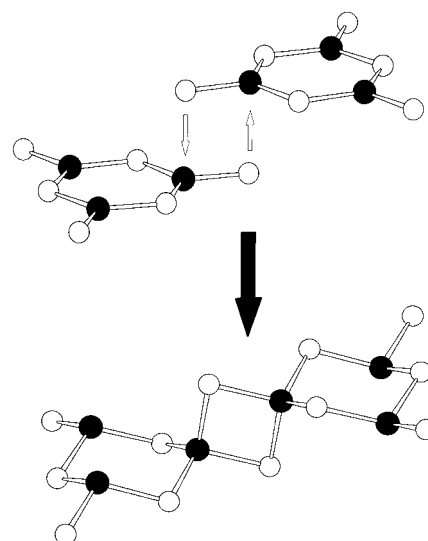


Abb. 5. Donor-Acceptor-Komplexbildung von $[\text{BS}_2]_n^{n-}$ in TIBS_2 .

Schwefelatome größer (TIBS_2 : 2.930, $\text{Cs}_2\text{B}_2\text{S}_4$: 2.871 Å). Eine ähnliche Donor-Acceptor-Wechselwirkung zwischen $\text{B}_3\text{S}_6^{3-}$ -Ringen und BS_2 -Fragmenten führt zur Schichtanordnung von B_2S_2 - und B_3S_3 -Ringen in SrB_2S_4 (Abb. 6).^[69] Die ungewöhnlich langen B-S-Bindungen im viergliedrigen Ring (1.968 Å) führen zu transanularen B \cdots B- und S \cdots S-Abständen von 2.604 bzw. 2.950 Å. Die schwache bindende Wechselwirkung zwischen den BS_4 -Tetraederketten, die durch die Bildung der viergliedrigen Ringe gekennzeichnet ist, tritt bei Verwendung von Ba^{2+} statt des kleineren Sr^{2+} nicht auf. Die Ketten von eckenverknüpften BS_4 -Tetraedern in BaB_2S_4 sind nicht über B_2S_2 -Ringe verknüpft (Abb. 6). Statt dessen bleiben die

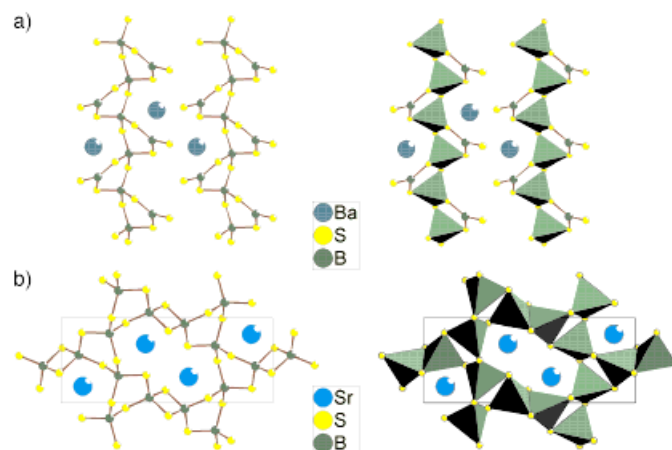


Abb. 6. Strukturen von a) BaB_2S_4 und b) SrB_2S_4 im Kristall.

Boratome in trigonal-planarer Koordination und verbrücken lediglich die BS_4 -Einheiten innerhalb derselben Kette. Das gleiche Verknüpfungsprinzip findet sich auch bei AgBO_2 und TIBO_2 .^[78, 79] Das gleichzeitige Vorliegen von trigonal-planar koordiniertem Bor neben tetraedrisch koordiniertem ist für Oxoborate ein häufiges Strukturmotiv. BaB_2S_4 ist das bislang einzige Thioborat mit einer derartigen Struktur.

Ein höherer Kondensationsgrad, bei dem sogar dreidimensional-unendliche Netze aus anionischen Makrotetraedern verwirklicht werden, ist bislang Verbindungen mit kleinen und mittelgroßen Kationen wie Li^+ , Na^+ , Ag^+ und Sr^{2+} vorbehalten. In Abbildung 7 ist ein möglicher Weg zur Bildung des adamantanartigen $\text{B}_4\text{S}_{10}^{8-}$ -Ions dargestellt. Unter

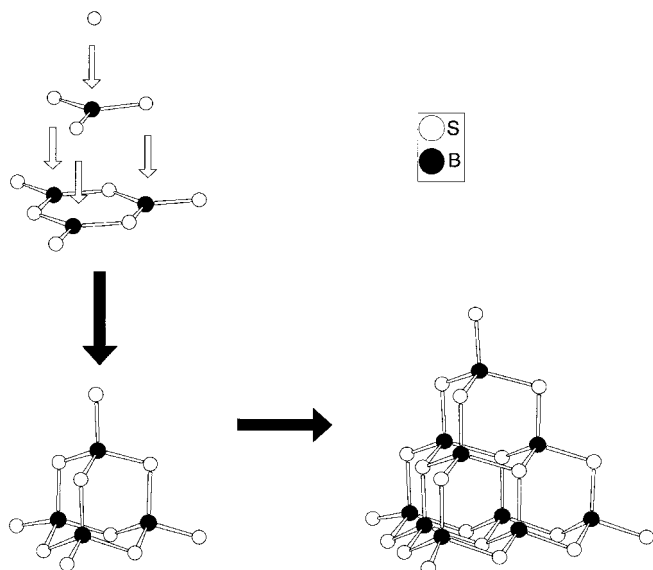


Abb. 7. Donor-Acceptor-Komplex-Bildung von Adamantan- und „Superadamantan“-artigen anionischen Fragmenten.

Verwendung nur eines weiteren Sulfidions wird dieses Makrotetraeder aus planaren Bor-Schwefel-Einheiten aufgebaut. Jedes der Schwefelatome einer planaren BS_3 -Einheit koordiniert dabei ein Boratom eines B_3S_3 -Ring, das dabei nach sp^3 umhybridisiert wird. Durch ein weiteres Schwefelatom wird die $\text{B}_4\text{S}_{10}^{8-}$ -Einheit vervollständigt. Das „Superadamantan“ $\text{B}_{10}\text{S}_{20}$ wird auf ähnliche Weise gebildet. Das recht hoch geladene Fragment $\text{B}_4\text{S}_{10}^{8-}$, das isostrukturell etwa zu P_4O_{10} , P_4S_{10} oder $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ [80] und isoelektronisch zu $[\text{Ga}_4\text{S}_{10}]^{8-}$ und $[\text{In}_4\text{S}_{10}]^{8-}$ ist, [19] wurde bislang nur in $\text{Pb}_4\text{B}_4\text{S}_{10}$ beobachtet. [19, 51, 52] Wahrscheinlich gleichen kovalente Wechselwirkungen zwischen den Bleiionen und den endständigen Schwefelatomen die hohe Ladung teilweise aus. Mit kleinen Kationen erhält man dagegen eine große Vielfalt an polymerisierten Makrotetraedern. In $\text{Li}_3\text{Na}_5\text{B}_{10}\text{S}_{19}$ [61] und $\text{Li}_{4-2x}\text{Sr}_{2+x}\text{B}_{10}\text{S}_{19}$ ($x \approx 0.27$) [71] liegen $\text{B}_{10}\text{S}_{18}\text{S}_{2/2}$ -Ketten vor (Abb. 8), während in $\text{Na}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$, [71] $\text{Li}_{6+2x}[\text{B}_{10}\text{S}_{18}]\text{S}_x$ ($x \approx 2$) [72, 74] und $\text{Ag}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ [75] alle Ecken von $\text{B}_{10}\text{S}_{16}\text{S}_{4/2}$ -Makrotetraedern mit benachbarten Einheiten verknüpft sind, so daß zwei sich gegenseitig durchdringende, dreidimensional-unendliche Netze entstehen (Abb. 8). Die kleinstmögliche Einheit dieser Art, das BS_4^{5-} -Ion, konnte aufgrund seiner hohen Ladung bislang nicht im Festkörper nachgewiesen werden. Es bildet in $\text{Li}_9\text{B}_{19}\text{S}_{33}$ [76] die gemeinsame Einheit, über die zwei $\text{B}_{10}\text{S}_{16}\text{S}_{4/2}$ -Baugruppen miteinander verknüpft sind, so daß ein Netz aus ebenfalls zwei voneinander unabhängigen, sich gegenseitig durchdringenden, dreidimensional-unendlichen Polymeren aus eckenverknüpften $\text{B}_{19}\text{S}_{30}\text{S}_{6/2}$ -Einheiten entsteht (Abb. 9). Ein weiteres Beispiel ist $\text{Li}_5\text{B}_7\text{S}_{13}$, [74, 76, 77] in dem abwechselnd angeordnete $\text{B}_4\text{S}_6\text{S}_{4/2}$ -Tetraeder und

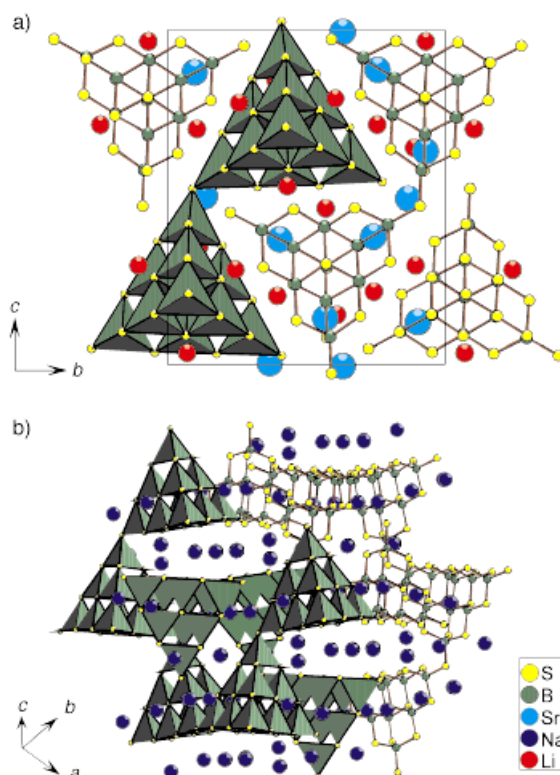


Abb. 8. Kristallstrukturen von a) $\text{Li}_{4-2x}\text{Sr}_{2+x}\text{B}_{10}\text{S}_{19}$ ($x \approx 0.27$) und b) $\text{Na}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$.

$\text{B}_{10}\text{S}_{16}\text{S}_{4/2}$ -Makrotetraeder ein Netz bilden (Abb. 9). Verbindungen mit unendlichen Makrotetraedernetzen weisen ein starres, dreidimensionales anionisches Gerüst mit relativ großen Lücken und Kanälen auf. In diesen Hohlräumen findet sich eine Vielzahl energetisch ähnlicher Positionen, so daß für eine Kationendiffusion nur kleine Energiebarrieren zu erwarten sind. Die Ergebnisse von Festkörper- ^7Li -NMR-Untersuchungen an $\text{Li}_5\text{B}_7\text{S}_{13}$, $\text{Li}_9\text{B}_{19}\text{S}_{33}$, $\text{Li}_{6+2x}[\text{B}_{10}\text{S}_{18}]\text{S}_x$ und $\text{Li}_{4-2x}\text{Sr}_{2+x}\text{B}_{10}\text{S}_{19}$ lassen in einigen Fällen auf eine bemerkenswerte Kationendynamik schließen (Abschnitt 6).

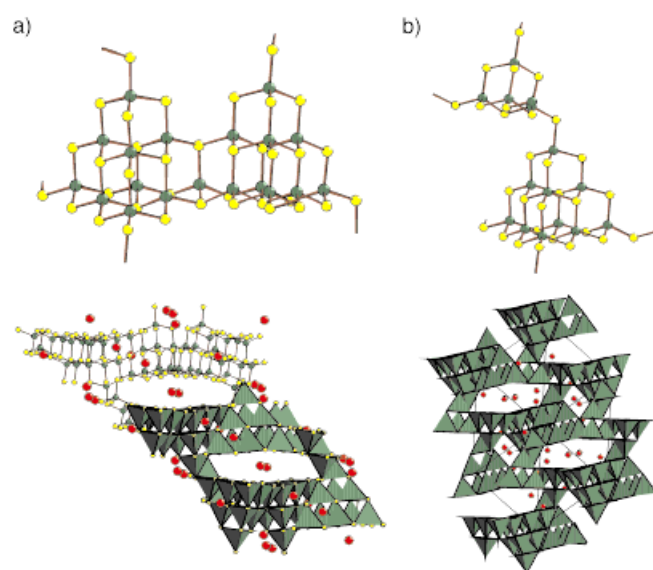


Abb. 9. Strukturfragmente und Strukturen von a) $\text{Li}_9\text{B}_{19}\text{S}_{33}$ und b) $\text{Li}_5\text{B}_7\text{S}_{13}$ im Kristall.

4.3. Ternäre und quaternäre Perchalkogenoborate

In letzter Zeit waren Perthio- und Perselenoborate Gegenstand intensiver Untersuchungen in unserer Gruppe. Deren Strukturen werden von kettenförmigen, polymeren Anionen bestimmt, die auf dem cyclischen B_2Q_3 -Fragment ($Q = S, Se$) von $(BQ_2)_n$ basieren. Mit Li ,^[61, 63] Na ,^[63, 81] K ,^[81] Rb ,^[61, 82] Cs ^[60] und einwertigem Tl ^[70, 82] wurden jeweils mindestens ein Perthio- und ein Perselenoborat synthetisiert. In Tabelle 4 sind alle bislang bekannten Perchalkogenoborate zusammen-

Tabelle 4. Strukturell charakterisierte Perthio- und Perselenoborate sowie mittlere B-S(Se)-Abstände [Å].

| Verbindung | $\bar{d}(B-S)$ | Lit. | Verbindung | $\bar{d}(B-Se)$ | Lit. |
|-----------------|----------------|----------|------------------|-----------------|------|
| $Li_2B_2S_5$ | 1.805 | [63] | $Li_2B_2Se_7$ | 2.047 | [61] |
| $Na_2B_2S_5$ | 1.802 | [63] | $Na_2B_2Se_7$ | 2.044 | [81] |
| $K_2B_2S_7$ | 1.919 | [81] | $K_2B_2Se_7$ | 2.050 | [81] |
| $RbBS_3$ | 1.927 | [82] | $Rb_2B_2Se_7$ | 2.049 | [61] |
| $CsBS_3$ | 1.930 | [60] | $CsBSe_3$ | 2.064 | [60] |
| $TlBS_3$ | 1.930 | [70, 82] | $Cs_3B_3Se_{10}$ | 2.052 | [60] |
| $Tl_3B_3S_{10}$ | 1.919 | [70] | $TlBSe_3$ | 2.059 | [83] |

gestellt. Während nur wenige der Thioborate mit tetraedisch koordiniertem Bor Disulfidbrücken enthalten, weisen alle entsprechenden Selenoborate Diselenideinheiten auf. Nur in zwei Perchalkogenoboraten, $Li_2B_2S_5$ und $Na_2B_2S_5$, ist Bor trigonal-planar koordiniert. Hier finden sich die einzigen diskreten Perchalkogenoboratanionen. Strukturelemente aller anderen Perchalkogenoborate sind die polymeren Anionen $[BQ_3]_n^{n-}$, $[B_2Q_7]_n^{2n-}$ und $[B_3Q_{10}]_n^{3n-}$. Deren Strukturen sind in Abbildung 10 a–c dargestellt. Mit Ausnahme des erst später vorgestellten $Li_2B_2Se_7$ handelt es sich hierbei um eindimensional-unendliche Polymere mit steigendem Anteil an Dichalkogenideinheiten in der Reihe $[BQ_3]_n^{n-} < [B_3Q_{10}]_n^{3n-} < [B_2Q_7]_n^{2n-}$. Der nucleophile Angriff des Diselenids auf $(BSe_2)_n$ ist ebenfalls in Abbildung 10 dargestellt. Da eine Umhybridisierung von sp^2 nach sp^3 gegenüber einer oxidativen Spaltung der B-Se-Bindung bevorzugt ist, kann auch diese Wechselwirkung im Sinne einer Donor-Acceptor-Komplexbildung interpretiert werden. Sie führt zu einer unendlichen Kette aus spirocyclisch verknüpften B_2Se_3 -Ringen, in denen Bor tetraedisch umgeben ist. Dieses Motiv wurde bislang in $RbBS_3$,^[82] $CsBS_3$,^[60] $TlBS_3$,^[70, 82] $CsBSe_3$ ^[60] und $TlBSe_3$ ^[83] verwirklicht. Durch eine zweite Dichalkogenidverbrückung in jedem dritten Ring der Kette entsteht das $[B_3Q_{10}]_n^{3n-}$ -Polymer, das in $Tl_3B_3S_{10}$ ^[70] und $Cs_3B_3Se_{10}$ ^[60] vorliegt. Die spirocyclisch verknüpften fünfgliedrigen B_2Q_3 -Ringe und die sechsgliedrigen B_2Q_4 -Ringe liegen in den $[B_2Q_7]_n^{2n-}$ -Ketten im Verhältnis 1:1 vor. Derartige Ketten sind Bestandteil der Strukturen von $K_2B_2S_7$ und $A_2B_2Se_7$ ($A = Na, K, Rb$).^[61, 81] In Abbildung 10d ist das polymere Anion von $Li_2B_2Se_7$ dargestellt.^[61] In ihm sind die fünfgliedrigen B_2Se_3 -Ringe über Diselenidbrücken zweidimensional vernetzt. Durch vier exocyclische Diselenidbrücken zwischen vier benachbarten B_2Se_3 -Einheiten – und nicht zwischen lediglich zwei Nachbarringen, wodurch das Kettenmolekül entstehen würde – wird ein schichtartiges Netz gebildet. Die B-Q-Abstände liegen im Bereich der B-Q-Abstände anderer

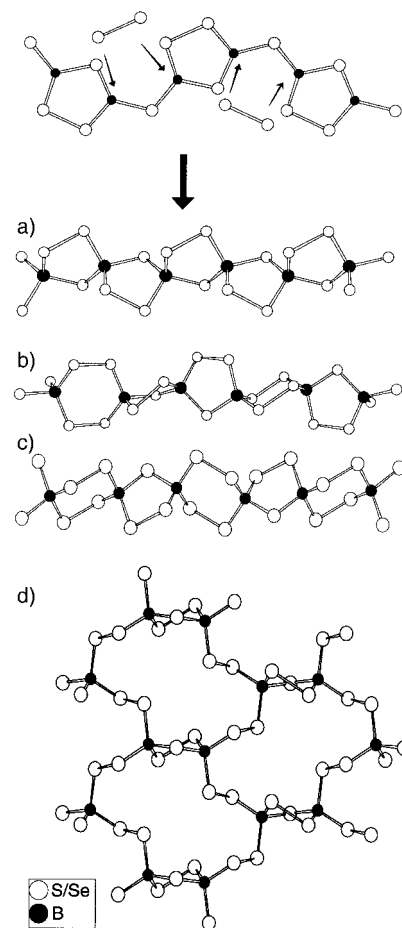


Abb. 10. Donor-Acceptor-Komplexbildung in Perchalkogenoboraten: a) $[BQ_3]_n^{n-}$, b) $[B_3Q_{10}]_n^{3n-}$, c) $[B_2Q_7]_n^{2n-}$ und d) Anion in $Li_2B_2Se_7$.

Bor-Chalkogen-Verbindungen. Sie betragen zwischen 1.91 und 1.95 Å in Perthioboraten mit sp^3 -hybridisiertem Bor und zwischen 2.02 und 2.07 Å in Perselenoboraten.

5. Subvalente Chalkogenoborate

Bei den Synthesen von Chalkogenoboraten wird in der Regel neben den entsprechenden Metallchalkogeniden und elementarem Chalkogen elementares, amorphes Bor eingesetzt. Es muß also im Verlauf der Reaktion ein oxidativer Abbau des B_{12} -Ikosaeders von elementarem Bor stattfinden, wobei das Chalkogen offensichtlich das Oxidationsmittel ist. Die einzelnen Schritte dieses Abbaus sind aber bislang nicht bekannt. Die Strukturen kristalliner Zwischenstufen könnten zur Aufklärung beitragen, die systematische Suche nach subvalenten Chalkogenoboraten ist daher angezeigt. Angesichts der nachgewiesenen Existenz von $B_{12}S_{2-x}$ ^[15] und $B_{12}SeB$ ^[16] ist anzunehmen, daß die Fragmentierung über die vollständige Substitution eines B_{12} -Ikosaeders verläuft. Am anderen Ende dieses Fragmentierungspfades sollten dann Ringverbindungen mit direkten B-B-Wechselwirkungen stehen, wie sie im B_4S_2 -Ring von 2,3,5,6-Tetrakis(dimethylamino)1,4-dithiatetraborin^[84] vorliegen.

Das neuartige Chalkogenoborat $Cs_8[B_{12}(BSe_3)_6]$ ^[85] enthält das erste vollständig mit Chalkogenliganden abgesättigte B_{12} -

Ikosaeder. Seine Struktur ist in Abbildung 11 dargestellt. Sechs trigonal-planare BSe_3 -Einheiten vervollständigen als zweizählige Liganden das B_{12} -Ikosaeder zu einem persubstituierten *closo*-Dodecaborat-Ion. In diesem zentrosymmetrischen Molekülion sind die endocyclischen B-Se-Bindungen

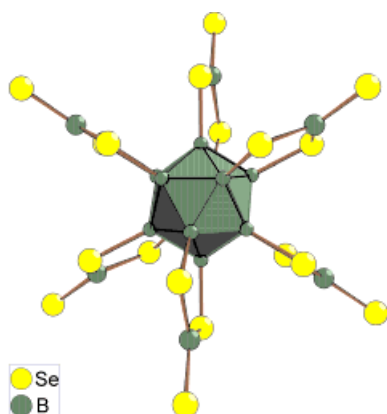


Abb. 11. Struktur des $[\text{B}_{12}(\text{BSe}_3)_6]^{8-}$ -Ions in $\text{Cs}_8[\text{B}_{12}(\text{BSe}_3)_6]$.

im chelatartigen B_3Se_2 -Ring zwischen 1.952 und 2.011 Å lang, während die B-Se-Bindungen zu den endständigen Selenatomen deutlich kürzer sind (1.886–1.913 Å). Hier ist also ein großer Teil der Ladung des $[\text{B}_{12}(\text{BSe}_3)_6]^{8-}$ -Ions lokalisiert. Mit seinen $2n+2$ Bindungselektronen gehorcht der *closo*-Cluster den Wade-Regeln für Cluster-Verbindungen. Sechs negative Ladungen befinden sich an den terminalen Selenatomen und die verbleibenden zwei am B_{12} -Cluster. Der Syntheseweg für diese Verbindung ist ebenfalls von Interesse: Sie wurde in einer Hochtemperaturreaktion eines stöchiometrischen Gemenges aus Cs_2Se , Se und B bei 973 K und anschließendes Tempers (10 h bei 873 K, 24 h bei 673 K, 120 h bei 473 K) erhalten. Trotz dieser recht harten Bedingungen blieb das B_{12} -Ikosaeder erhalten.

6. Festkörper- ^7Li -NMR-Untersuchungen an Thioboraten

Supraionenleitende Materialien, das sind Festkörpervverbindungen mit einer Ionenleitfähigkeit von etwa 1 Scm^{-1} bei vernachlässigbarer elektronischer Leitfähigkeit, sind für kommerzielle Anwendungen in Batterien, Brennstoffzellen, Sensoren oder elektrochromen Bauteilen interessant. Da für die meisten Anwendungen ein isotropes Leitungsverhalten erwünscht ist, finden in der Regel amorphe Materialien Verwendung und sind daher am besten untersucht. Aber es hat sich gezeigt, daß es für eine systematische Suche nach neuen supraionenleitenden Materialien unumgänglich ist, die Transportmechanismen von mobilen Ladungsträgern in einer stationären, gegenseitig geladenen Phase zu verstehen. Thioborate mit einem starren, anionischen Gerüst und Li^+ oder Ag^+ als mobiler Phase sind gute Kandidaten für Materialien mit einer hohen ionischen Leitfähigkeit. In Abschnitt 4.2 haben wir eine Vielzahl solcher Verbindungen mit einem anionischen Polymergerüst vorgestellt, in dem es

innerhalb der großen Hohlräume und Kanäle viele energetisch sehr ähnliche Positionen gibt, deren Zahl die Zahl der Gegenionen übersteigt. Die Kationen sind in diesen Verbindungen mit starker Besetzungsfehlordnung auf vielen dieser Positionen zu finden, wodurch eine quasi-amorphe Verteilung von Kationen in einer kristallinen, anionischen Matrix resultiert. Diese Verbindungen sind Modellsysteme zur Untersuchung der Transportmechanismen der Ionenleitung. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Müller-Warmuth wurden ^7Li -NMR-Experimente mit den Verbindungen $\text{Li}_5\text{B}_7\text{S}_{13}$,^[72] $\text{Li}_9\text{B}_{19}\text{S}_{33}$,^[86] $\text{Li}_{4-2x}\text{Sr}_{2+x}\text{B}_{10}\text{S}_{19}$ ($x \approx 0.27$)^[86] und $\text{Li}_{6+2x}[\text{B}_{10}\text{S}_{18}]\text{S}_x$ ($x \approx 2$)^[72, 73] durchgeführt. Die Spektrenentwicklung ähnelt der von glasartigen Thioboraten.^[87–89] Bei niedrigen Temperaturen (Region des starren Gitters) werden ein durch Dipolkopplungen verbreitertes zentrales Übergangssignal und unstrukturierte Seitensignale infolge gemittelter Quadrupolkopplungen registriert. Die Vielzahl von unterschiedlichen Quadrupolkopplungen ist auf den Beitrag von energetisch nichtäquivalenten Lithiumionen zurückzuführen. Die zunehmende Bewegung der Lithiumionen bei steigender Temperatur führt zu einem schmalen zentralen Signal (motional narrowing). Nach Waugh und Fedin^[90] wurde aus der Temperatur, bei der das Signal schärfer zu werden beginnt, eine Aktivierungsenergie für die Bewegung von 20 bis 30 kJ mol^{-1} abgeschätzt. Im Unterschied zu glasartigen Lithiumleitern treten oberhalb einer materialspezifischen Temperatur ein oder zwei durch Quadrupolkopplung hervorgerufene Satellitenbanden auf, die auf die Anisotropie der Lithiumbewegung über eine Position bzw. auf zwei energetisch nichtäquivalente Positionen des Kristallgitters zurückgeführt werden. Messungen der Relaxationszeiten ergaben eine doppelt-exponentielle Zeitabhängigkeit der Kernmagnetisierung. Im Falle von $\text{Li}_{6+2x}[\text{B}_{10}\text{S}_{18}]\text{S}_x$ ist dies auf die unterschiedlichen Beweglichkeiten zweier Lithiumspezies zurückzuführen, während bei $\text{Li}_5\text{B}_7\text{S}_{13}$ und $\text{Li}_9\text{B}_{19}\text{S}_{33}$ unterschiedliche Transportmechanismen als Grund anzunehmen sind. Grundsätzlich stimmen die Ergebnisse von NMR-Untersuchungen an kristallinen und an amorphen Thioboraten über einen großen Temperaturbereich gut überein, und die gleichen Theorien können zu deren Interpretation angewendet werden. Da die Strukturen aus Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bekannt sind, können so Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufgestellt und auf glasartige Ionenleiter übertragen werden.

7. Schlußfolgerungen und Ausblick

Im Grenzbereich von Molekülchemie und Festkörperchemie konnte durch die Vielzahl der verschiedenen Möglichkeiten zur Herstellung von Bor-Schwefel- und Bor-Selen-Verbindungen eine ständig wachsende Zahl an Strukturprinzipien entdeckt werden, die nur zum Teil verstanden sind und die mit Sicherheit auch bei zukünftigen Synthesen noch für viele Überraschungen sorgen werden. Dennoch können Tendenzen bereits aufgezeigt werden:

Bor in trigonal-planarer Koordination erhält man hauptsächlich mit Schwefel aus Reaktionsgemengen mit geringem Borsulfidanteil. Wird der Anteil an Borsulfid in einem

Gemisch aus M_2^1S (M^1 = Alkalimetall, Ag, Tl) und B_2S_3 über ein Verhältnis von 1:1 erhöht, liegt sp^3 -hybridisiertes Bor vor. Die Bildung von dreidimensionalen Netzen aus anionischen Makrotetraedern ist mit kleinen Kationen bevorzugt, während mit K^+ , Rb^+ , Cs^+ und Tl^+ Perthioborate gebildet werden. Perthioborate mit Li^+ und Na^+ enthalten sp^2 -hybridisiertes Bor.

Selen ist wegen seiner Größe für eine effektive π - π -Überlappung mit Bor ungeeignet, so daß sp^2 -hybridisiertes Bor kaum stabilisiert werden kann. Daher sind Perselenoborate mit tetraedrisch koordiniertem Bor mit Abstand die am häufigsten anzutreffenden Bor-Selen-Verbindungen. Durch Variation des Selenanteils in der Reaktionsmischung und durch Wahl geeigneter Gegenionen soll in Zukunft nach weiteren Möglichkeiten zur Verknüpfung von Perselenoborat-Fragmenten gesucht werden. Daneben wird die Suche nach Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Makrotetraedernetzen, in denen statt Schwefel Selen vorliegt, einen breiten Raum einnehmen. Es gibt keinen offensichtlichen Grund dafür, daß Selenoborate mit diesem Strukturmotiv nicht stabil sein sollten.

Durch die Entdeckung von $Cs_8[B_{12}(BSe_3)_6]$ ist für die systematische Untersuchung subvalenter Chalkogenoborate eine neue Tür aufgestoßen worden. Hier soll ein Forschungsschwerpunkt zur Aufklärung der einzelnen Schritte bei der Reaktion zwischen Bor und Chalkogen beitragen und Licht ins Dunkel des Pfades von elementarem Bor hin zu $[BQ_3]^{3-}$ bringen.

Da die fortschreitende Erforschung von Festkörperelektrolyten zur Anwendung in Batteriesystemen und Brennstoffzellen mehr und mehr auch das Verständnis der Dynamik in Festkörpern umfaßt, wird die Bestimmung der Kristallstruktur von Materialien, die im amorphen Zustand ionenleitend sind, von immer größerer Wichtigkeit. Lithiumoxo-, -thio- und -selenoborate haben sich dabei als gute Kandidaten für weitergehende, intensive Untersuchungen erwiesen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre großzügige Unterstützung, Prof. Dr. Müller-Warmuth und Mitarbeitern für die sehr fruchtbare und wertvolle Zusammenarbeit sowie allen früheren und derzeitigen Mitarbeitern, die mit ihrem Enthusiasmus und ihrer aktiven Mitarbeit zu diesen Ergebnissen beigetragen haben.

Eingegangen am 8. Mai 1998 [A281]

- [1] Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie, Bor*, 8. Aufl., Springer, Berlin, **1926**, S. 1, zit. Lit.
- [2] F. von Crell, *Ann. Chim.* **1800**, 35, 202.
- [3] H. Davy, *Gilb. Ann.* **1810**, 35, 447.
- [4] J. L. Gay-Lussac, L.-J. Thenard, *Rech. Phys.-Chim.* **1811**, 1, 277.
- [5] J. J. Berzelius, *Ann. Phys. Chem.* **1824**, 2, 113.
- [6] In diesem Beitrag werden nur Schwefel und Selen als „Chalkogene“ bezeichnet.
- [7] S. L. Strong, R. Kaplow, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, 24, 1032.
- [8] G. E. Gurr, P. W. Montgomery, C. D. Knutson, B. T. Gorres, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, 26, 906.
- [9] C. T. Prewitt, R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, 24, 869.
- [10] A. Sommer, P. N. Walsh, D. White, *J. Chem. Phys.* **1960**, 33, 296.

- [11] P. Hagemuller, F. Chopin, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1962**, 255, 2259.
- [12] a) Z. S. Medvedeva, A. Boryakova, Ya. Kh. Grinberg, E. G. Zhukov, *Zh. Neorg. Khim.* **1968**, 13, 1440; b) Ya. Kh. Grinberg, E. G. Zhukov, V. A. Koryazhkin, Z. S. Medvedeva, *Zh. Neorg. Khim.* **1969**, 14, 2583.
- [13] a) F. T. Greene, P. W. Gilles, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3598; b) F. T. Greene, P. W. Gilles, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3964; c) H.-Y. Chen, P. W. Gilles, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2309; d) H.-Y. Chen, B. Conard, P. W. Gilles, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1776; e) H.-Y. Chen, P. W. Gilles, *J. Phys. Chem.* **1973**, 76, 2035.
- [14] D. Thomas, G. Tridot, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1964**, 259, 3559.
- [15] a) T. Lundström in *Boron-Rich Solids* (Hrsg.: D. Emin, T. Aselage, C. L. Beckel, I. A. Howard, C. Wood), American Institute of Physics, New York, **1991**, S. 186 (*AIP Conf. Proc.* 231); b) T. Lundström, *J. Solid State Chem.* **1997**, 133, 88.
- [16] H. Bolmgren, T. Lundström, *J. Alloys Compd.* **1993**, 202, 73.
- [17] E. L. Muettterties, *The Chemistry of Boron and its Compounds*, Wiley, New York, **1967**, S. 647, zit. Lit.
- [18] H. Diercks, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 313.
- [19] B. Krebs, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 113.
- [20] B. Krebs, H. U. Hürter, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 479; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 481.
- [21] a) B. M. Gimarc, N. Trinajstić, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 21; b) B. M. Gimarc, J.-K. Zhu, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 479.
- [22] A. Stock, F. Blix, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, 34, 3039.
- [23] E. Wiberg, W. Sturm, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 483.
- [24] J. A. Forstner, E. L. Muettterties, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 164.
- [25] a) M. Schmidt, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 687; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 637; b) M. Schmidt, W. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 345, 87; c) M. Schmidt, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 2752; d) M. Schmidt, F. R. Rittig, *Z. Naturforsch. B* **1970**, 25, 1062; e) M. Schmidt, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 597; f) M. Schmidt, W. Siebert, F. R. Rittig, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 281; g) M. Schmidt, F. R. Rittig, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* **1970**, 25, 1344; h) M. Schmidt, F. R. Rittig, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 774; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 738; i) M. Schmidt, W. Siebert, E. Gast, *Z. Naturforsch. B* **1967**, 22, 557.
- [26] W. Siebert, A. Ospici, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 464.
- [27] W. Siebert, *Chem.-Ztg.* **1974**, 98, 479.
- [28] A. Stock, O. Poppenburg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, 34, 399.
- [29] a) E. Wiberg, W. Sturm, *Z. Naturforsch. B* **1955**, 10, 112; b) E. Wiberg, W. Sturm, *Z. Naturforsch. B* **1955**, 10, 113; c) E. Wiberg, W. Sturm, *Z. Naturforsch. B* **1955**, 10, 114.
- [30] R. H. Cragg, M. F. Lappert, B. P. Tilley, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 947.
- [31] A. B. Burg, R. J. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3307.
- [32] M. Schmidt, E. Kiewert, *Z. Naturforsch. B* **1971**, 26, 613.
- [33] A. Almenningen, H. M. Seip, P. Vassbotn, *Acta Chem. Scand.* **1973**, 27, 14.
- [34] H. M. Seip, R. Seip, W. Siebert, *Acta Chem. Scand.* **1973**, 27, 21.
- [35] O. Gropen, P. Vassbotn, *Acta Chem. Scand.* **1973**, 27, 3079.
- [36] W. Schwarz, H. D. Hausen, H. Hess, J. Mandt, W. Schmelzer, B. Krebs, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, 29, 2029.
- [37] G. W. Bushnell, G. A. Rivett, *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 3294.
- [38] W. Schwarz, H. D. Hausen, H. Hess, *Z. Naturforsch. B* **1974**, 29, 596.
- [39] R. Conrady-Pigorsch, W. Müller-Warmuth, G. Schwetlik, M. Wienkenhöver, B. Krebs, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1991**, 95, 453.
- [40] G. Schwetlik, B. Krebs, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [41] J. Kamsu Kom, *Ann. Chim. Paris* **1964**, 9, 179.
- [42] J. Flahaut, L. Domange, J. Kamsu Kom, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1962**, 254, 299.
- [43] F. Chopin, G. Turrell, *J. Mol. Struct.* **1969**, 3, 57.
- [44] J. Kamsu Kom, J. Flahaut, L. Domange, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1963**, 257, 3919.
- [45] P. Hagemuller, F. Chopin, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1963**, 256, 5578.
- [46] F. Chopin, A. Hardy, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1965**, 261, 142.
- [47] F. Chopin, A. Richard, B. Castagna, *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1969**, 269, 921.
- [48] V. V. Kirilenko, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.* **1978**, 14, 1992.
- [49] D. Thomas, G. Tridot, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1964**, 258, 2587.

- [50] F. Chopin, B. Capdepuy, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 505.
- [51] P. Hagemmüller, F. Chopin, B. Castagna, *C.R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1966**, 262, 418.
- [52] A. Hardy, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **1968**, 91, 111.
- [53] J. C. Rosso, *C.R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1968**, 267, 1609.
- [54] D. Thomas, *C.R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1967**, 265, 1325.
- [55] F. Chopin, P. Hagemmüller, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 3031.
- [56] P. Vinatier, P. Graveriau, M. Ménétrier, L. Trut, A. Levasseur, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, 50, 1180.
- [57] F. Hiltmann, C. Jansen, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1508.
- [58] a) B. Krebs, W. Hamann, *J. Less-Common Met.* **1988**, 137, 143; b) B. Krebs, W. Hamann, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1984**, 40, C217.
- [59] F. Hiltmann, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 424.
- [60] J. Küper, Dissertation, Universität Münster, **1996**.
- [61] C. Jansen, Dissertation, Universität Münster, **1997**.
- [62] A. Hammerschmidt, C. Jansen, J. Küper, C. Püttmann, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1330.
- [63] C. Jansen, J. Küper, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1322.
- [64] C. Püttmann, H. Diercks, B. Krebs, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1992**, 65, 1.
- [65] C. Püttmann, F. Hiltmann, B. Krebs, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [66] S. Pollitz, F. Zettler, D. Forst, H. Hess, *Z. Naturforsch. B* **1976**, 31, 897.
- [67] M. Wienkenhöver, Dissertation, Universität Münster, **1985**.
- [68] M. Schmidt, H. D. Block, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 3705.
- [69] C. Püttmann, W. Hamann, B. Krebs, *Eur. J. Solid State Chem.* **1992**, 29, 857.
- [70] B. Krebs, W. Hamann, *Z. Kristallogr.* **1983**, 162, 149.
- [71] A. Hammerschmidt, P. zum Hebel, F. Hiltmann, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 76.
- [72] M. Grüne, W. Müller-Warmuth, P. zum Hebel, B. Krebs, *Solid State Ionics* **1993**, 66, 165.
- [73] P. zum Hebel, B. Krebs, M. Grüne, W. Müller-Warmuth, *Solid State Ionics* **1990**, 43, 133.
- [74] C. Püttmann, P. zum Hebel, A. Hammerschmidt, B. Krebs, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, C279.
- [75] B. Krebs, H. Diercks, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 518, 101.
- [76] F. Hiltmann, P. zum Hebel, A. Hammerschmidt, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 293; korrigierte Raumgruppe und Metrik: $a = 12.244(2)$, $c = 21.922(3)$ Å, Raumgruppe $I4_1/a$ (Nr. 88); Transformationsmatrix: 001, 101, 010; $R1 = 0.0470$, $wR2 = 0.0697$.
- [77] M. Grüne, W. Müller-Warmuth, P. zum Hebel, B. Krebs, *Solid State Ionics* **1995**, 78, 305.
- [78] M. Trouboul, D. Amoussou, *Rev. Chim. Min.* **1978**, 15, 223.
- [79] G. Brachtel, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 478, 13.
- [80] G. Eulenberger, *Z. Naturforsch. B* **1981**, 36, 521.
- [81] A. Hammerschmidt, J. Küper, L. Stork, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1898.
- [82] C. Püttmann, F. Hiltmann, W. Hamann, C. Brendel, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 109.
- [83] W. Hamann, M. Wulff, B. Krebs, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [84] S. C. Malhotra, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 862.
- [85] J. Küper, O. Conrad, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1903.
- [86] R. Bertermann, W. Müller-Warmuth, C. Jansen, F. Hiltmann, B. Krebs, *Solid State Ionics*, eingereicht.
- [87] M. Grüne, H. Meierkord, W. Müller-Warmuth, P. zum Hebel, B. Krebs, M. Wulff, *Ber. Bunsen-Ges. Physik. Chem.* **1989**, 93, 1313.
- [88] Z. Zhang, J. H. Kennedy, *Solid State Ionics* **1990**, 38, 217.
- [89] M. Ménétrier, A. Hojjaji, C. Estournes, A. Levasseur, *Solid State Ionics* **1991**, 48, 325.
- [90] J. S. Waugh, E. I. Fedin, *Sov. Phys. Solid State* **1963**, 4, 1633.