

Gmelin Handbuch
der Anorganischen Chemie

Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry

Achte völlig neu bearbeitete Auflage
8th Edition

B **Boron Compounds**

1st Supplement Volume 3

Boron and Chalcogens. Carboranes. Formula Index
for 1st Suppl. Vol. 1 to 3

With 79 illustrations

AUTHORS

Karl Beeker, Gmelin-Institut, Frankfurt am Main
Thomas Onak, Department of Chemistry, California State
University, Los Angeles, California, USA

FORMULA INDEX

Ursula Hettwer, Gmelin-Institut, Frankfurt am Main

EDITOR

Kurt Niedenzu, Department of Chemistry,
University of Kentucky, Lexington, Kentucky, USA



Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York 1981

AUTHORS:

Chapters 10, 11, 12	K. Beeker	pp. 1-104
Chapter 13	T. Onak	pp. 105-255
Formula Index	U. Hettwer	pp. 256-395

LITERATURE COVERAGE: THROUGH 1977

Die vierte bis siebente Auflage dieses Werkes erschien im Verlag von
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg

Library of Congress Catalog Card Number: Agr 25-1383

ISBN 3-540-93427-8 Springer-Verlag, Berlin • Heidelberg • New York
ISBN 0-387-93427-8 Springer-Verlag, New York • Heidelberg • Berlin

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. im Gmelin Handbuch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten.

Printed in Germany. — All rights reserved. No part of this book may be reproduced in any form—by photoprint, microfilm, or any other means—without written permission from the publishers.

© by Springer-Verlag, Berlin • Heidelberg 1980

LN-Druck Lübeck

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

BEGRÜNDET VON

Leopold Gmelin

ACHTE AUFLAGE BEGONNEN

im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft
von R. J. Meyer

FORTGEFÜHRT VON

E. H. E. Pietsch und A. Kotowski

HERAUSGEGEBEN VOM

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie
der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften
Direktor: Ekkehard Fluck



Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York 1981

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie
der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften

KURATORIUM (ADVISORY BOARD)

Dr. J. Schaaffhausen, Vorsitzender (Hoechst AG, Frankfurt/Main-Höchst), Dr. G. Breil (Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holten), Dr. G. Broja (Bayer AG, Leverkusen), Prof. Dr. G. Fritz (Universität Karlsruhe), Prof. Dr. N. N. Greenwood (University of Leeds), Prof. Dr. R. Hoppe (Universität Gießen), Prof. Dr. R. Lüst (Präsident der Max-Planck-Gesellschaft, München), Dr. H. Moell (BASF-Aktiengesellschaft, Ludwigshafen), Prof. Dr. E. L. Muetterties (University of California, Berkeley, California), Prof. Dr. H. Nöth (Universität München), Prof. Dr. A. Rabenau (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart), Prof. Dr. Dr. h.c. mult. G. Wilke (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr)

DIREKTOR

Prof. Dr. Dr. h.c. Ekkehard Fluck

STELLVERTRETENDER DIREKTOR

Dr. W. Lippert

HAUPTREDAKTEURE (EDITORS IN CHIEF)

Dr. K.-C. Buschbeck, Ständiger Hauptredakteur
Dr. H. Bergmann, Dr. H. Bitterer, Dr. H. Katscher, Dr. R. Keim, Dipl.-Ing. G. Kirschstein, Dipl.-Phys. D. Koschel, Dr. U. Krüerke, Dr. H. K. Kugler, Dr. E. Schleitzer-Rust, Dr. A. Slawisch, Dr. K. Swars, Dr. R. Warncke

MITARBEITER (STAFF)

Z. Amerl, D. Barthel, Dr. N. Baumann, I. Baumhauer, Dr. K. Beeker, Dr. W. Behrendt, Dr. L. Berg, Dipl.-Chem. E. Best, M. Brandes, E. Bretschneider, E. Cloos, Dipl.-Phys. G. Czack, I. Deim, L. Demmel, Dipl.-Chem. H. Demmer, R. Dombrowsky, R. Döwedeit, Dipl.-Chem. A. Drechsler, Dipl.-Chem. M. Drößmar, I. Eifler, M. Engels, Dr. H.-J. Fachmann, I. Fischer, Dr. R. Froböse, J. Füssel, Dipl.-Ing. N. Gagel, Dipl.-Chem. H. Gedschold, E. Gerhardt, Dr. U. W. Gerwarth, M.-L. Gerwien, Dipl.-Phys. D. Gras, Dr. V. Haase, H. Hartwig, B. Heibel, Dipl.-Min. H. Hein, G. Heinrich-Sterzel, H.-P. Hente, H. W. Herold, U. Hettwer, Dr. I. Hinz, Dr. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. K. Holzapfel, Dipl.-Chem. W. Karl, H.-G. Karrenberg, Dipl.-Phys. H. Keller-Rudek, Dipl.-Phys. E. Koch, Dr. E. Koch, Dipl.-Chem. K. Koeber, Dipl.-Chem. H. Köttelwesch, R. Kolb, E. Kranz, Dipl.-Chem. I. Kreuzbichler, Dr. A. Kubny, Dr. P. Kuhn, M. Langer, M.-L. Lenz, Dr. A. Leonard, Dipl.-Chem. H. List, H. Mathis, E. Meinhard, Dr. P. Merlet, K. Meyer, M. Michel, K. Nöring, C. Pielenz, E. Preißer, I. Rangnow, Dipl.-Phys. H.-J. Richter-Ditten, Dipl.-Chem. H. Rieger, E. Rieth, E. Rudolph, G. Rudolph, Dipl.-Chem. S. Ruprecht, V. Schlicht, Dipl.-Chem. D. Schneider, Dr. F. Schröder, Dipl.-Min. P. Schubert, Dipl.-Ing. H. Somer, E. Sommer, Dr. P. Stieß, M. Teichmann, Dr. W. Töpfer, U. Trautwein, Dr. B. v. Tschirschnitz-Geibler, Dipl.-Ing. H. Vanecek, Dipl.-Chem. P. Velić, Dipl.-Ing. U. Vetter, Dipl.-Phys. J. Wagner, R. Wagner, Dipl.-Chem. S. Waschk, Dr. G. Weinberger, Dr. H. Wendt, K. Wolff, Dr. A. Zelle, U. Ziegler

FREIE MITARBEITER (CORRESPONDENT MEMBERS OF THE SCIENTIFIC STAFF)

Dr. I. Kubach, Prof. Dr. Y. Marcus, Dr. J. F. Rounsaville, Dr. K. Rumpf, Dr. R. C. Sangster, Dr. R. P. Taylor, Dr. U. Trobisch

EM. WISSENSCHAFTLICHES MITGLIED

(EMERITUS MEMBER OF THE INSTITUTE)

Prof. Dr. Dr. E.h. Margot Becke

AUSWÄRTIGE WISSENSCHAFTLICHE MITGLIEDER

(CORRESPONDENT MEMBERS OF THE INSTITUTE)

Prof. Dr. Hans Bock

Prof. Dr. Dr. Alois Haas, Sc. D. (Cantab.)

Preface and Introduction

The first supplement volume complements the 20 volumes on boron compounds (Borverbindungen) that have been published within the New Supplement Series (Erg.-Werk) of the eighth edition of the Gmelin Handbook by uniformly updating the literature coverage to the end of 1977. However, the description in this supplement volume follows largely the Gmelin principle of the last position. The systems boron-hydrogen and boron-oxygen were presented in the first part, the systems boron-nitrogen and boron-halogens in the second part. This third and final part contains the systems boron-chalcogens and also carboranes as well as a formula index for the three parts of the first supplement volume.

Besides the carboranes many additional examples of carbon-containing or organic compounds are included in the presentation, particularly in those cases where the carbon-free species are not known. As was the case in the volumes of the New Supplement Series, a substantial part of this supplement volume is already presented in the English language.

The IUPAC nomenclature is adhered to as much as possible, deviations are clearly indicated. Unless otherwise noted, a positive sign for the chemical shifts of nuclear magnetic resonance signals indicates downfield from the references $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ for $\delta^1\text{H}$ and $\delta^{13}\text{C}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ for $\delta^{11}\text{B}$, aqueous NaNO_3 for $\delta^{14}\text{N}$, and 85% H_3PO_4 for $\delta^{31}\text{P}$.

Lexington, Kentucky (USA)

December 1980

Kurt Niedenzu

Boron and Boron Compounds in the Gmelin Handbook

"Bor" (Main Volume Syst.-No. 13)	Historical. Occurrence. The Element. Compounds of B with H, O, N, the Halogens, S, Se, and Te. Literature closing date: end of 1925.
"Bor" (Supplement Volume 1 Syst.-No. 13)	Occurrence. The Element. Compounds of B with H, O, N, the Halogens, S, and C. Literature closing date: end of 1949.
"Borverbindungen" 1 (New Supplement Series Vol. 13)	Boron Nitride. B-N-C Heterocycles. Polymeric B-N Compounds. Literature coverage from 1950 up to 1972.
"Borverbindungen" 2 (New Supplement Series Vol. 15)	Carboranes, Part 1. Nomenclature and Types of Carboranes. Carboranes (without Hetero- and Metallocarboranes, and Higher Carboranes). Literature coverage from 1950 up to 1973 or 1970, respectively.
"Borverbindungen" 3 (New Supplement Series Vol. 19)	Compounds of B Containing Bonds to S, Se, Te, P, As, Sb, Si, and Metals. Literature coverage from 1950 to the end of 1973.
"Borverbindungen" 4 (New Supplement Series Vol. 22)	Compounds with Isolated Trigonal Boron Atoms and Covalent Boron-Nitrogen Bonding (Aminoboranes and B-N Heterocycles). Literature coverage from 1950 to the end of 1973.
"Borverbindungen" 5 (New Supplement Series Vol. 23)	Boron-Pyrazole Derivatives and Spectroscopic Studies on Trigonal B-N Compounds. Literature coverage from 1950 to the end of 1973.
"Borverbindungen" 6 (New Supplement Series Vol. 27)	Carboranes, Part 2. Hetero- and Metallocarboranes. Polymeric Carborane Derivatives. Electronic Properties. Literature coverage from 1950 up to 1974 or 1971, respectively.
"Borverbindungen" 7 (New Supplement Series Vol. 28)	Boron Oxides. Boric Acids. Borates. Literature coverage from 1950 to the end of 1973.
"Borverbindungen" 8 (New Supplement Series Vol. 33)	The Tetrahydroborate Ion and Its Derivatives. Literature coverage from 1950 to the end of 1974.
"Borverbindungen" 9 (New Supplement Series Vol. 34)	Boron-Halogen Compounds, Part 1. Literature coverage from 1950 to the end of 1974.
"Borverbindungen" 10 (New Supplement Series Vol. 37)	Boron Compounds with Coordination Number 4. Literature coverage from 1950 to the end of 1975.
"Borverbindungen" 11 (New Supplement Series Vol. 42)	Carboranes, Part 3. Dicarba- <i>c/oso</i> -dodecaboranes. Literature coverage from 1950 to the end of 1975.

"Borverbindungen" 12 (New Supplement Series Vol. 43)	Carboranes, Part 4. Dicarba- <i>closo</i> -dodecaboranes. Literature coverage from 1950 to the end of 1975.
"Borverbindungen" 13 (New Supplement Series Vol. 44)	Boron-Oxygen Compounds, Part 1. Literature coverage from 1950 to the end of 1975.
"Borverbindungen" 14 (New Supplement Series Vol. 45)	Boron-Hydrogen Compounds, Part 1. Literature coverage from 1950 to the end of 1975.
"Borverbindungen" 15 (New Supplement Series Vol. 46)	Amine-boranes. Literature coverage from 1950 to the end of 1975.
"Borverbindungen" 16 (New Supplement Series Vol. 48)	Boron-Oxygen Compounds, Part 2. Literature coverage from 1950 to the end of 1975.
"Borverbindungen" 17 (New Supplement Series Vol. 51)	Borazine and Its Derivatives. Literature coverage from 1950 to the end of 1976.
"Borverbindungen" 18 (New Supplement Series Vol. 52)	Boron-Hydrogen Compounds, Part 2. Literature coverage from 1950 to the end of 1976.
"Borverbindungen" 19 (New Supplement Series Vol. 53)	Boron-Halogen Compounds, Part 2. Literature coverage from 1950 to the end of 1976.
"Borverbindungen" 20 (New Supplement Series Vol. 54)	Boron-Hydrogen Compounds, Part 3. Literature coverage from 1950 to the end of 1976.
"Boron Compounds"	Formula Index (for all of the preceding volumes of the New Supplement Series).
"Boron Compounds" 1st Suppl. Vol. 1	Boron and Rare Gases. Boron and Hydrogen. Boron and Oxygen. Literature coverage through 1977.
"Boron Compounds" 1st Suppl. Vol. 2	Boron and Nitrogen. Boron and Halogens. Literature coverage through 1977.
"Boron Compounds" 1st Suppl. Vol. 3	Boron and Chalcogens. Carboranes. Formula Index for 1st Suppl. Vol. 1 to 3. Literature coverage through 1977.

Table of Contents

	Page
10 The System Boron-Sulfur	1
10.1 General Remarks	1
10.2 Boron and Sulfur	1
10.2.1 Neutral Compounds	1
Boron Monosulfide, BS	1
Boron Disulfide, BS ₂	4
Diboron Trisulfide, B ₂ S ₃	4
10.2.2 Ionic Species	7
10.3 With Hydrogen	7
10.3.1 Neutral Compounds	7
μ-Hydrothiodiborane (6), μ-HS-B ₂ H ₅	7
Diboryldisulfane, H ₂ B-S-S-BH ₂	8
Hydrothioboranes (3), H _n B(SH) _{3-n}	8
<i>cyclo</i> -1,2,4-Trithia-3,5-diborane	10
<i>cyclo</i> -1,3,5-Trithia-2,4,6-triborane (borthiine), (-BH-S-) ₃	10
Polymeric (HBS) _n	11
2,4,6-Tris(hydrothio)- <i>cyclo</i> -1,3,5-trithia-2,4,6-triborane, (-BSH-S-) ₃	14
H ₂ S · x BS ₂ (x = 4.84 ± 1.75)	14
Thiapolyboranes	15
10.3.2 Ionic Species	24
The Ion [HBS] ⁺	24
The Ion [BH ₂ S ₃] ⁻	25
Thiapolyborane Anions	26
Polyborane Anions Containing Exopolyhedral Sulfur	29
10.4 With Oxygen	30
10.4.1 Ternary Systems	30
10.4.2 With Oxygen and Hydrogen	31
10.5 With Nitrogen	32
10.5.1 Ternary Systems	32
10.5.2 With Nitrogen, Oxygen, and Halogen	32
10.6 With Halogen	32
10.6.1 Cyclic Compounds	32
<i>cyclo</i> -1,2,4-Trithia-3,5-diboranes	33
<i>cyclo</i> -1,3,5-Trithia-2,4,6-triboranes	35
10.6.2 Ternary Adducts and Ionic Species	36
10.6.3 With Halogen and Hydrogen	38
(Halo)hydrothioboranes, X _n B(SH) _{3-n}	38
Halogenated Thiapolyboranes	41
10.6.4 With Halogen and Oxygen	44
10.6.5 With Halogen and Nitrogen	45
10.6.6 With Halogen, Nitrogen, and Oxygen	47

	Page
10.7 Organic Substituted Boron-Sulfur Compounds	47
10.7.1 Compounds Containing No Annular Sulfur	47
Tris(organylthio)boranes, $B(SR)_3$	47
(Organylthio)hydroboranes	51
(Organylthio)organylboranes	51
Bis(organylthio)organylboranes, $RB(SR')_2$	51
(Organylthio)diorganylboranes, R_2BSR'	55
Species Containing Boron-Oxygen Bonds	59
Species Containing Boron-Nitrogen Bonds	59
Organyl(organylthio)organylamino- or hydrazinoboranes	59
(Organylthio)organylamino-boranes	60
Boron-Nitrogen Heterocycles Containing Exocyclic Thio Groups	60
Halogen-Containing Compounds	61
Halo(organylthio)boranes	61
Halo(alkylthio)thioalkylaminoboranes and Halo(alkylthio)organylboranes	62
Substituted Thioboron Acids	62
(Hydrothio)diorganylboranes, R_2BSH	62
Hydrothio(organyl)organylamino-boranes, $HS-BR-NR'_2$	63
Diborylsulfanes	63
(Organylthio)di- and triborylamino- and hydrazinoboranes	64
Organic Substituted Thiapolyboranes	65
10.7.2 Derivatives of B-S Heterocycles	67
2,4-Bis(diethylamino)- <i>cyclo</i> -1,3-dithia-2,4-diborane, $[-BN(C_2H_5)_2-S-]_2$	68
3,5-Diorganyl- <i>cyclo</i> -1,2,4-trithia-3,5-diboranes, $(R_2B)_2S_3$	68
<i>cyclo</i> -1,3,5-Trithia-2,4,6-triboranes, $(-BR-S-)_3$	69
2,3,5,6-Tetrakis(dimethylamino)- <i>cyclo</i> -1,4-dithia-2,3,5,6-tetraborane	70
<i>cyclo</i> -Thiaazaboranes	70
Silicon-Containing B-S Heterocycles	70
10.7.3 Carbon-Containing B-S Heterocycles	70
1,3,2-Dithiaborolanes and 1,3,2-Dithiaborol-4-enes	70
1,3,2-Dithiaborinanes	74
10.7.4 Carbon-Containing B-S Heterocycles Containing Additional Heteroatoms	75
Oxathiaboracycloalkanes	75
Thiaazaboracycloalkanes	77
10.7.5 1,2,5-Thiadiborol-3-enes and Related Compounds	77
10.8 Selected Complexes with Sulfur Donor Molecules	80
10.8.1 BH_3 Complexes	80
10.8.2 Trihaloborane Complexes	82
BF_3 Complexes	82
Complexes of Other Trihaloboranes	84
10.8.3 (Halo)hydroborane and (Halo)organylborane Complexes	85
10.8.4 Complexes with Triorganylboranes and Boron Heterocycles	87
10.8.5 Sulfur Adducts of Polyboranes	87
10.9 Amine Adducts of Thioboranes	89
10.10 Ionic Compounds	90

11 The System Boron-Selenium	92
11.1 Binary Compounds	92
11.2 With Hydrogen	92
11.3 With Halogen	94
11.4 With Hydrogen and Halogen	94
11.5 Organic Derivatives	96
11.6 Donor-Acceptor Complexes and Ionic Compounds	99
12 The System Boron-Tellurium	102
12.1 Ternary Systems with Hydrogen	102
12.2 Compounds Containing B-O Bonds	102
12.3 Compounds Containing Boron-Halogen Bonds	103
13 Carboranes	105
13.1 Introductory Remarks	105
13.2 Carboranes Containing One Boron Atom	107
13.3 Carboranes Containing Two Boron Atoms	107
13.4 Carboranes Containing Three Boron Atoms	109
13.5 Metallocarboranes Containing Three Boron Atoms	116
13.6 Carboranes Containing Four Boron Atoms	121
13.6.1 $C_2B_4H_6$ and Derivatives Thereof	121
13.6.2 Adducts of $C_2B_4H_6$	126
13.6.3 $C_2B_4H_8$ and Related Species	127
13.6.4 $C_4B_4H_8$ and $C_6B_4H_{10}$	137
13.7 Metallocarboranes Containing Four Boron Atoms	138
13.8 Carboranes Containing Five Boron Atoms	141
13.8.1 CB_5H_7 and Derivatives Thereof	141
13.8.2 CB_5H_9 and Derivatives Thereof	142
13.8.3 $C_2B_5H_7$ and Derivatives Thereof	143
13.8.4 $C_3B_5H_7$	154
13.9 Metallocarboranes Containing Five Boron Atoms	154
13.10 Carboranes Containing Six Boron Atoms	156
13.10.1 $C_2B_6H_8$ and Derivatives Thereof	156
13.10.2 $C_2B_6H_{10}$	157
13.10.3 $C_4B_6H_8$ and $C_4B_6H_{10}$	158
13.11 Metallocarboranes Containing Six Boron Atoms	158

	Page
13.12 Carboranes Containing Seven Boron Atoms	161
13.12.1 $C_2B_7H_9$ and Derivatives Thereof	161
13.12.2 $C_2B_7H_{11}$ and Derivatives Thereof	162
13.12.3 $C_2B_7H_{13}$ and Derivatives Thereof	163
13.12.4 CSB_7H_{11}	164
13.13 Metallocarboranes Containing Seven Boron Atoms	164
13.14 Carboranes Containing Eight Boron Atoms	167
13.14.1 CB_8H_{14} and CB_8H_{12}	167
13.14.2 $C_2B_8H_{10}$ and Related Species	168
13.14.3 $C_2B_8H_{12}$ and Related Species	172
13.14.4 $C_2B_8H_{14}$	174
13.14.5 $C_2SB_8H_{10}$	175
13.14.6 $C_2NB_8H_{11}$ and Related Species	175
13.14.7 $C_4B_8H_{12}$ and Related Species	177
13.15 Metallocarboranes Containing Eight Boron Atoms	180
13.16 Carboranes Containing Nine Boron Atoms	183
13.16.1 $[CB_9H_{10}]^-$ and Related Species	183
13.16.2 $[CB_9H_{12}]^-$ and Related Species	184
13.16.3 $C_2B_9H_{11}$ and Related Compounds	186
13.16.4 $[C_2B_9H_{11}]^{2-}$ and Related Species	188
13.16.5 $[C_2B_9H_{12}]^-$ and Related Species	189
13.16.6 $C_2B_9H_{13}$ and Related Compounds	199
13.16.7 $[CPB_9H_{11}]^-$ and $[CAsB_9H_{11}]^-$	200
13.17 Metallocarboranes Containing Nine Boron Atoms	200
13.18 Carboranes Containing Ten Boron Atoms	204
13.18.1 Monocarbon Species	204
13.18.2 $1,2-C_2B_{10}H_{12}$	206
Physical Properties	206
Chemical Behavior	207
13.18.3 Derivatives of $1,2-C_2B_{10}H_{12}$	208
Physical Properties	208
Chemical Behavior	213
13.18.4 $1,7-C_2B_{10}H_{12}$ and Derivatives Thereof	227
Syntheses and Physical Properties	227
Chemical Behavior	233
13.18.5 $1,12-C_2B_{10}H_{12}$, Derivatives, and Related Compounds	240
13.18.6 $[C_2B_{10}H_{13}]^-$	243
13.18.7 $(C_2B_5H_6)_2$	244
13.18.8 Polymers Containing $C_2B_{10}H_x$ Groups	244

	Page
13.19 Carboranes Containing Eleven Boron Atoms	247
13.20 Polynuclear Carboranes Containing More Than Eleven Boron Atoms . . .	248
13.20.1 Carboranes Containing 16 Boron Atoms	248
13.20.2 Metallocarborane Containing 17 Boron Atoms	248
13.20.3 Carboranes and Metallocarboranes Containing 18 Boron Atoms.	248
13.20.4 Carboranes Containing 19 Boron Atoms	252
13.20.5 Carboranes and Metallocarboranes Containing 20 Boron Atoms.	252
13.20.6 Carborane Derivatives Containing 24 Boron Atoms.	255
13.20.7 Carborane Derivatives Containing 30 Boron Atoms.	255
13.20.8 Carborane Derivatives Containing 32 Boron Atoms.	255
13.20.9 Carborane Derivatives Containing 40 Boron Atoms.	255
Formula Index for "Boron Compounds" 1st Suppl. Vol. 1 to 3	256
Table of Conversion Factors	396

10 Das System Bor-Schwefel

Karl Beeker

Gmelin-Institut

Frankfurt am Main, Bundesrepublik Deutschland

10.1 Allgemeine Bemerkungen

Für ältere Arbeiten zum System Bor-Schwefel s. System-Nr. 13 „Bor“, 1926, S. 129/35; vgl. auch „Bor“ Erg.-Bd. 1, 1954, S. 210. Spätere Literatur (bis 1973) über Bor-Schwefel-Verbindungen findet sich in Erg.-Werk, Bd. 19 „Borverbindungen“ 3, 1975, S. 1/74. Eine Anzahl weiterer S-haltiger Borverbindungen findet sich in anderen Bänden des Erg.-Werkes; vgl. hierzu „Boron Compounds Formula Index“ (1979).

Im vorliegenden Zusammenhang ist die Literatur einheitlich auf den Stand von Ende 1977 gebracht (s. Preface and Introduction). In Abweichung vom Prinzip der letzten Stelle wurden aus systematischen Gründen einige S-haltige Borverbindungen bereits in früheren Kapiteln von „Boron Compounds 1st Supplement Volume“ abgehandelt, die sich aber anhand des Formelregisters am Ende des vorliegenden Bandes leicht auffinden lassen.

10.2 Bor und Schwefel

Für die Literatur bis 1973 über binäre Bor-Schwefel-Verbindungen s. Erg.-Werk, Bd. 19 „Borverbindungen“ 3, 1975, S. 6/16. Vgl. auch System-Nr. 13 „Bor“, 1926, S. 129/33, und „Bor“ Erg.-Bd., 1954, S. 210.

10.2.1 Neutrale Verbindungen

10.2.1.1 Bormonosulfid BS

Die Bildung von BS beim Erhitzen eines Gemisches von ZnS und B auf 1725°C wird nach Einleiten des entstehenden Gases in feste Ne- oder Ar-Matrix bei 4 K durch optische und ESR-spektroskopische Untersuchungen (s. S. 3) nachgewiesen [1]. BS- bzw. B_2S_2 -Molekel werden neben B_2S_3 - (s. S. 4) und BS_2 -Molekülen (s. S. 4) auch bei Verdampfen eines ZnS/B -Gemisches bei 900°C und Durchleiten des Gasgemisches durch eine auf 1750°C erhitzte Zelle gebildet; sie werden IR-spektroskopisch in Ne-Matrix bei 4 K identifiziert (s. S. 2) [2]. Weiterhin läßt sich die Bildung von BS bei der Mikrowellenentladung in B_2S_3 -Dampf durch das UV-Spektrum (s. S. 2) nachweisen [3]. Für die Bildungsreaktionen $4\text{BP}(\text{fest}) + 4\text{B}_2\text{S}_3(\text{gas}) \rightleftharpoons 12\text{BS}(\text{gas}) + \text{P}_4(\text{gas})$ und $4\text{BP}(\text{fest}) + 4\text{BS}_2(\text{gas}) \rightleftharpoons 8\text{BS}(\text{gas}) + \text{P}_4(\text{gas})$ werden die temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten $\lg K_1 = -(92.8 \pm 0.6) \times 10^3/T + (63.8 \pm 0.3)$ Torr und $\lg K_2 = -(62.7 \pm 0.7) \times 10^3/T + (52.8 \pm 0.7)$ Torr erhalten [4].

Die Bildungswärme von BS läßt sich im idealen Gaszustand aus der Dissoziationsenergie von BS(gas) berechnen [5]. Die letztere wird nach massenspektroskopischen Untersuchungen von [6] aus der Dissoziationsenergie von CS(gas) bzw. CeS(gas) zu 140.4 ± 6.0 bzw. 145.4 ± 6 kcal berechnet. Unter Verwendung weiterer bei [5] angegebenen Werte (s. [7 bis 12]) wird als bester Wert für die Dissoziationsenergie von BS(gas) $D_0^\circ = 140 \pm 4.0$ kcal/mol angenommen, aus dem sich die Bildungsenthalpie $H_f^\circ = 58.1 \pm 4.0$ bzw. $H_f^\circ = 57.4 \pm 4.0$ kcal/mol ergibt [5]. Über berechnete mittlere Dissoziationsenergie in neutrale Atome ($\bar{D}_1 = 474$ kJ/mol) bzw. B^{2+} - und S^{2-} -Ionen ($\bar{D}_2 = 4037$ kJ/mol) aus älteren ΔH_f° -Werten s. [13]. Wärmekapazität und Entropie ergeben sich aus den spektroskopischen Konstanten für den $X^2\Sigma^+$ -Zustand nach [9] unter Berücksichtigung der natürlichen Isotopenverteilung sowie aus dem $\text{B}^2\Sigma^+$ -Zustand nach [10]. Hiernach ist $S_{298.15}^\circ = 51.64 \pm 0.10$ cal·mol $^{-1}$ ·K $^{-1}$ [5]. — In der folgenden Tabelle 10/1, S. 2, sind ausgewählte Werte im Temperaturbereich von 0 bis 6000 K für C_p° , S° und $-(G^\circ - H_{298}^\circ)/T$ in cal·mol $^{-1}$ ·K $^{-1}$ sowie für $H^\circ - H_{298}^\circ$, ΔH_f° und ΔG_f° in kcal/mol angeführt [5]:

Tabelle 10/1

Thermodynamische und Bildungsfunktionen für BS(gas) [5].

Temperatur in K	C_p°	S°	$-(G^\circ - H_{298}^\circ)/T$	$H^\circ - H_{298}^\circ$	ΔH_f°	ΔG_f°
0	0.000	0.000	∞	-2.085	57.360	57.360
298	7.182	51.644	51.644	0.000	58.100	45.396
500	7.799	55.504	52.479	1.513	56.826	37.086
1000	8.579	61.206	55.558	5.648	41.913	19.978
1500	8.825	64.739	58.066	10.008	40.881	9.220
2000	8.944	67.295	60.068	14.453	39.613	-1.145
2500	9.043	69.301	61.721	18.949	38.835	-11.065
3000	9.173	70.961	63.127	23.502	31.464	-19.716
3500	9.350	72.388	64.350	28.130	30.159	-28.145
4000	9.566	73.650	65.435	32.858	-92.234	-34.241
4500	9.805	74.790	66.412	37.700	-92.189	-26.993
5000	10.048	75.836	67.303	42.664	-92.043	-19.757
5500	10.282	76.805	68.123	47.747	-91.809	-12.535
6000	10.497	77.709	68.885	52.943	-91.504	-5.342

Über Berechnung freier Energiefunktionen $(G-H)/T$ im festen, flüssigen und gasförmigen Zustand sowie Enthalpiefunktionen nach einer Näherungsformel unter Verwendung von Literaturdaten s. [17].

Im IR-Spektrum werden in Ne-Matrix bei 4 K schwache Absorptionsbanden bei 1164.3 und 1207.3 cm^{-1} gefunden, die $\nu(^{11}\text{BS})$ und $\nu(^{10}\text{BS})$ zugeordnet werden können [1, 2] und gut mit dem Gasphasenspektrum von BS [9] übereinstimmen. Schwache Banden bei 1211.2 und 1254.8 cm^{-1} werden antisymmetrischen Valenzschwingungen von linearem $^{11}\text{B}_2\text{S}_2$ und $^{10}\text{B}_2\text{S}_2$, eine weitere schwache Absorption bei 1230.6 cm^{-1} $^{10}\text{B}^{11}\text{BS}_2$ zugeschrieben [2] und stehen in Übereinstimmung mit dem Gasphasenspektrum von [14]. In B_2S_3 -Dampf werden bei Mikrowellenentladung zwei Systeme von Emissionsbanden zwischen 2050 und 2320 Å sowie im Bereich von 3100 Å beobachtet, die den $\text{BS-E}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$ - und $\text{E}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{A}^2\Pi$ -Übergängen zugeordnet werden. Unter Berücksichtigung der früheren Werte von [9] und [10] ergeben sich die in Tabelle 10/2 wiedergegebenen Konstanten der Elektronenzustände von $^{11}\text{B}^{32}\text{S}$ (in cm^{-1}) [3], wobei T_0 = Termwerte, B_e (oder B_0) = Rotationskonstanten, α_e = Schwingungsrotationswechselwirkungskonstanten, ω_e = Fundamentalschwingungsfrequenzen, $\omega_e x_e$ = Anharmonizitätskonstanten sind; r_e (r_0) = Kernabstände in Å (berechnet nach Werten von [15]).

Tabelle 10/2

Konstanten in cm^{-1} der Elektronenzustände von $^{11}\text{B}^{32}\text{S}$.

State	T_0	$B_e(B_0)$	α_e	$r_e(r_0)$	ω_e	$\omega_e x_e$
$\text{X}^2\Sigma^+$	0	0.7949	0.0060	1.6092	1180.0	6.29
$\text{A}^2\Pi_i$	15828.6	0.6229	0.0059	1.8179	754.4	4.78
$\text{B}^2\Sigma^+$	36017.5	(0.6311)		(1.806)	763	
$\text{C}^2\Pi_r$	38839.6	(0.7025)		(1.712)	892.6	6.74
$\text{D}^2\Delta_i$	47649.2	(0.6019)		(1.849)	676	
$\text{E}^2\Sigma^+$	47929.3	0.672	0.008	1.752	801.0 ± 10	10 ± 5
$^2\Pi_i$	x	(0.5771)		(1.889)		
$^2\Sigma^+$	$x + 19668$	(0.6148)		(1.830)		

ESR-Spektren von ^{11}BS - und ^{10}BS -Molekülen werden in fester Ne- oder Ar-Matrix bei 4 K gemessen und hierbei die g-Tensoren und die Hyperfeinstrukturkonstanten für die Wechselwirkung mit ^{11}B und ^{10}B bestimmt. In ihrem $^2\Sigma^+$ -Grundzustand werden die folgenden magnetischen Parameter für ^{11}BS erhalten: $g_{\parallel} = 2.0016(1)$, $g_{\perp} = 1.9942(1)$, $A_{\parallel} = 853.3(3)$ MHz, $A_{\perp} = 766.6(3)$ MHz. Werte für den isotropen und Dipolmomentanteil sind $A_{\text{iso}} = 795(3)$ und $A_{\text{dip}} = 28.9(3)$ MHz. Die entsprechenden Werte für ^{10}BS sowie ähnliche Werte für ^{11}BS und ^{10}BS in Ar-Matrix sowie Figuren des ESR-Spektrums in Ne-Matrix. [1]. Ein schwaches ESR-Signal mit $A_{\parallel} (^{33}\text{S}) = 16(2)$ MHz wird dem ^{33}S -Isotop zugeordnet. Die mit den bekannten optischen Eigenschaften des BS-Moleküls (s. [9]) übereinstimmenden, aus dem ESR-Spektrum abgeleiteten magnetischen Parameter werden bestätigt durch die mittels semiempirischer MO-Rechnungen nach der CNDO/II-Methode erhaltenen Spindichtewerte [1]. Nach der semiempirischen INDO-Methode wird aus berechnetem B-S-Abstand und ^{11}B -Hyperfeinkopplungskonstanten der anisotrope g-Tensor berechnet. Es ist $g_{zz} = 2.0023$, $g_{yy} = g_{xx} = 2.000$, somit $\bar{g} = 2.0008$ [16]. Durch ab initio-LCAO-MO-SCF-Rechnungen für den Grundzustand ($X^2\Sigma^+$) von BS werden unter Verwendung verschiedener Basissätze mit Gauß- und Slater-Orbitalen sowie Anwendung von Hartree-Fock-Näherungsrechnungen Bindungsabstände und Hyperfeinkopplungskonstanten in befriedigender Übereinstimmung mit experimentellen Werten erhalten. Das Dipolmoment zeigt nach den verschiedenen Basissätzen unterschiedliche Werte, der echte Wert liegt wahrscheinlich bei ≈ 1.6 bis 1.7 D im Sinne von $^{+}\text{BS}^-$. Die nach den verschiedenen Basissätzen berechneten Kraftkonstanten liegen bei $\approx (7 \text{ bis } 8) \times 10^5$ dyn/cm und stimmen befriedigend mit dem experimentellen Wert 6.7×10^5 dyn/cm überein. Berechnete Werte für Quadrupolkopplungskonstanten, magnetische Suszeptibilitäten und Feldgradienten s. [18]. Populationsanalysen zeigen, daß sich die Bindung der Molekülorbitalen aus 5σ - und 2π -Orbitalen zusammensetzt, und daß die 6σ -Orbitale im wesentlichen nichtbindend sind [18]. Aus Wellenfunktionen werden nach der LCAO-MO-SCF-Methode die Dipolmomente von $[\text{BS}]^+$ und $[\text{BS}]^-$ sowie die Ladungs- und elektronischen Anteile wie folgt berechnet [19]:

	μ_{BS}	μ_{Ladung}	$\mu_{\text{elektron.}}$
$[\text{BS}]^+$	-3.07 D	+2.01 D	-5.08 D
$[\text{BS}]^-$	+4.20 D	+3.20 D	+1.00 D

Literatur zu 10.2.1.1:

- [1] J. M. Brom, W. Weltner (J. Chem. Phys. **57** [1972] 3379/84). — [2] J. M. Brom, W. Weltner (J. Mol. Spectry. **45** [1973] 82/98). — [3] S. Bell, M. M. L. McLean (J. Mol. Spectry. **63** [1976] 521/6). — [4] Ya. Kh. Grinberg, E. G. Zhukov, Z. S. Medvedeva (Protsessy Rosta Krist. Plenok Poluprov. Tr. 2nd Simp., Novosibirsk 1969 [1970], S. 316/29; C.A. **76** [1972] Nr. 104084). — [5] M. W. Chase, J. L. Curnutt, A. T. Hu, H. Prophet, A. N. Syverud, L. C. Walker (J. Phys. Chem. Ref. Data **3** [1974] 367). — [6] K. A. Gingerich (Chem. Commun. **1970** 580/1). — [7] O. M. Uy, J. Drowart (High Temp. Sci. **2** [1970] 293/8). — [8] A. G. Gaydon (Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, Chapman and Hall, Ltd., London 1968). — [9] P. B. Zeeman (Can. J. Phys. **29** [1951] 336/56). — [10] J. K. McDonald, K. K. Innes (J. Mol. Spectry. **29** [1969] 251/72). — [11] D. L. Hildenbrand, E. Murad (J. Chem. Phys. **51** [1969] 807/11). — [12] J. Singh, D. P. Tewari, H. Mohan (Indian J. Pure Appl. Phys. **9** [1971] 269/70). — [13] C. Glidewell (Inorg. Chim. Acta **24** [1977] 149/57). — [14] A. Sommer, P. N. Walsh, D. White (J. Chem. Phys. **33** [1966] 296/7). — [15] B. N. Taylor, W. H. Parker, D. N. Langenberg (Rev. Mod. Phys. **41** [1969] 375/496). — [16] A. Hudson, R. F. Treweek, J. T. Wiffen (Theoret. Chim. Acta **38** [1975] 355/8). — [17] I. B. Rozhdestvenskii, V. N. Gutov, N. A. Zhigul'skaya (Sb. Tr. Glavniiproekt. Energ. Inst. **7** [1973] 88/121; C.A. **85** [1976] Nr. 83876). — [18] J. R. Ball, C. Thomson (Chem. Phys. Letters **36** [1975] 6/10). — [19] O. P. Charkin, A. S. Zyubin (Zh. Strukt. Khim. **13** [1972] 959/61; J. Struct. Chem. [USSR] **13** [1972] 898/900).

10.2.1.2 Bordsulfid BS₂

Gasförmige BS₂-Moleküle werden beim Verdampfen eines ZnS/B-Gemisches bei 900°C und folgendem Durchleiten des Dampfgemisches durch eine auf 1750°C erhitzte Zelle gebildet und in fester Ne-Matrix bei 4 K isoliert. Untersuchung des optischen Spektrums im Bereich von 3500 bis 1200 Å und des IR-Spektrums von 400 bis 2000 cm⁻¹ bestätigt die in Analogie zum BO₂ (s. „Boron Compounds“ 1st Suppl. Vol. 1, 1980, S. 116) erwartete lineare symmetrische Struktur. Das sichtbare Absorptionsspektrum zeigt bei 4 K Schwingungsprogression und zeigt die Bandensysteme A²Π_u → X²Π_g bei 7200 bis 5100 Å und B²Σ_u⁺ → X²Π_g bei 4116 bis 3952 Å (Einzelwerte für ¹¹BS₂ und ¹⁰BS₂ s. Tabellen und Figuren bei [1]). Im IR-Spektrum werden Banden bei 1014.6 ± 0.2 und 1056.7 ± 0.2 cm⁻¹ als antisymmetrische Valenzschwingungen ν₃ (¹¹BS₂) und ν₃ (¹⁰BS₂) zugeordnet, die mit früheren Gasphasenuntersuchungen von [2] und [3] befriedigend übereinstimmen. Aus den eigenen spektroskopischen Untersuchungen [1] sowie einer Reinterpretation des Gasphasenspektrums im Sichtbaren von [4] ergeben sich für ¹¹BS₂ die folgenden Molekülkonstanten (Termwert T₀, Schwingungsfrequenzen ν₁, ν₂, ν₃ und Spin-Bahnkopplungskonstante A₀ in cm⁻¹, Kraftkonstanten f_r, f_{rr}, f_a/r² in mdyn/Å, Kernabstände r in Å) [1]:

Zustand	T ₀	A ₀	ν	f	r
X ² Π _g	0	-440	ν ₁ = 510	f _r = 3.9	1.7
			ν ₂ ≈ 120	f _{rr} = 1.0	
			ν ₃ = 1015	f _a /r ² = 0.02	
A ² Π _u	13766	-263	ν ₁ = 506	f _r = 5.7	1.6
			ν ₂ = 311	f _{rr} = -0.9	
			ν ₃ = 1535	f _a /r ² = 0.14	
B ² Σ _u ⁺	24072	—	ν ₁ = 516	—	—

Quantenmechanische Berechnung der Intensitätsverteilung in vibronischen Spektren und der Potentialfunktionen angeregter Zustände am Beispiel von BS₂ im Vergleich mit experimentellen Werten von [1] s. [5].

Mit festem BP reagiert BS₂ nach: 4 BS₂(gas) + 4 BP(fest) ⇌ 8 BS(gas) + P₄(gas). Über Gleichgewichtskonstante der Reaktion s. S. 1 [6].

Literatur zu 10.2.1.2:

- [1] J. M. Brom, W. Weltner (J. Mol. Spectry. **45** [1973] 82/98). — [2] A. Sommer, P. N. Walsh, D. White (J. Chem. Phys. **33** [1960] 296/7). — [3] F. T. Greene (Diss. Univ. of Wisconsin 1961, S. 1/117 nach Diss. Abstr. **22** [1962] 1838/9). — [4] V. A. Koryashkin, A. A. Malt'sev (Vestn. Mosk. Univ. Khim. **21** Nr. 1 [1966] 6/8; C.A. **65** [1966] 1608). — [5] E. V. Doktorov, I. A. Malkin, V. I. Man'ko (J. Mol. Spectry. **56** [1975] 1/20).
 [6] Ya. Kh. Grinberg, E. G. Zhukov, Z. S. Medvedeva (Protsessy Rosta Krist. Plenok Poluprov. Tr. 2nd Simp., Novosibirsk 1969 [1970], S. 316/29; C.A. **76** [1972] Nr. 104084).

10.2.1.3 Dibortrisulfid B₂S₃

Ältere Darstellungsmethoden für kristallisiertes B₂S₃, beispielsweise durch thermische Zersetzung von (-BSH-S-)₃ [1] oder durch Erhitzen eines Gemisches von FeS und B auf 700 bis 730°C [2, 3], führten nicht zur Bildung eines für Kristallstrukturuntersuchungen geeigneten Materials. Zum Erhalt eines solchen wird ein der Zusammensetzung Ag₃B₅S₉ entsprechendes stöchiometrisches Reaktionsgemisch im Vakuum 10 Tage einem Temperaturgefälle von 800 nach 600°C ausgesetzt. Hierbei scheidet sich das farblose B₂S₃ (neben Ag₃B₅S₉) in Form von bis zu 0.3 mm großen Einkristallen ab. Sie besitzen nach chemischen Untersuchungen ein B:S = 1:1.49(2)-Verhältnis [4], s. auch [5]. —