

- [1] Teil der Dissertation R. M. Braun, Universität Gießen; Teil des Plenarvortrages R. Hoppe: Advances in preparative chemistry of oxides and fluorides, Solid State Chem. Eur. Meet., Straßburg 1978.
[2] K.-P. Martens, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 437, 116 (1977).

Ce₄O₄S₃, ein gemischvalentes Ceroxidsulfid

Von Winfried Wichelhaus^{*}

Nach Marcon^[1] existieren Oxsulfide M₄O₄S₃ für M=Ce, Np und Pu. Diese Verbindungen sollen die Metalle als M³⁺- und M⁴⁺-Ionen enthalten und in einer pseudohexagonalen Überstruktur von Ce₂O₂S kristallisieren. Die Synthesebedingungen und die Kristallstruktur blieben bisher unbekannt.

Eigene systematische Untersuchungen an Oxsulfiden der Seltenerdmetalle ergaben, daß Einkristalle von Ce₄O₄S₃ durch Reaktion von CeO₂ mit Ce₂S₃ in einer NaCl/KI-Schmelze dargestellt werden können. Die Kristallstruktur wurde aus Vierkreis-Diffraktometerdaten (499 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$) ermittelt und bis zu $R = 0.031$ für isotrope Temperaturfaktoren verfeinert. Ce₄O₄S₃ kristallisiert orthorhombisch in Pbam (Nr. 55) mit $a = 6.856$, $b = 14.558$, $c = 3.948 \text{ \AA}$; $Z = 2$; $d_{\text{ber}} = 6.073$, $d_{\text{exp}} = 6.04 \text{ g/cm}^3$. Die Atome besetzen die in Tabelle 1 angegebenen Positionen.

Tabelle 1. Ortsparameter und Temperaturfaktoren von Ce₄O₄S₃.

Atom	Lage	x	y	z	B [Å ²]
Ce(1)	4g	0.2180	0.1618	0	0.39
Ce(2)	4h	0.2880	0.4225	1/2	0.32
S(1)	2c	0	1/2	0	0.48
S(2)	4h	0.0126	0.2812	1/2	0.39
O(1)	4g	0.3746	0.3762	0	0.69
O(2)	4h	0.1351	0.0694	1/2	0.48

Die Struktur von Ce₄O₄S₃ enthält längs [001] eindimensionale verknüpfte [Ce₄O₄]⁶⁺-Einheiten, die über S²⁻-Ionen verbunden sind. Sie ist nicht als Überstruktur von Ce₂O₂S^[2] zu beschreiben, da dort Schichten von [Ce₂O₂]²⁺ und S²⁻ vorliegen.

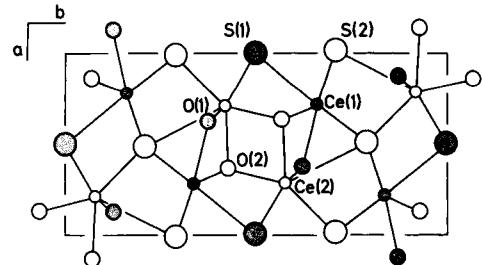


Abb. 1. Kristallstruktur von Ce₄O₄S₃; gefüllte Kreise für z=0, offene Kreise für z=1/2.

Ce₄O₄S₃ besitzt zwei kristallographisch verschiedene Positionen für Ce. Diese unterscheiden sich signifikant in der Koordination durch die Anionen; Abstände {Anzahl} sind: Ce(1)–O=2.42–2.46 Å {3}, Ce(1)–S=2.98–3.05 Å {5}; Ce(2)–O=2.17–2.38 Å {4}, Ce(2)–S=2.79–3.34 Å {4}. Aufgrund der jeweils kürzesten Abstände ist eine Zuordnung der Wertigkeit möglich. Ce₄O₄S₃ ist mit Ce³⁺ [Ce(1)] und Ce⁴⁺ [Ce(2)] das erste gemischvalente Oxsulfid der Seltenerdmetalle. In Übereinstimmung mit der Formulierung Ce₂^{III}Ce₂^{IV}O₄S₃ findet man paramagnetisches Verhalten ($\theta = 42 \text{ K}$;

[*] Dr. W. Wichelhaus
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

$\mu_{\text{exp}}/\mu_{\text{ber}} = 2.48$, bezogen auf Ce³⁺). Die Verbindung ist ein Halbleiter. Isotope Oxsulfide Ln^{III}M^{IV}O₄S₃ konnten durch Ersatz von Ce³⁺ durch Ln³⁺ (Ln=Gd – Lu, Y) und von Ce⁴⁺ durch M⁴⁺ (M=Zr, Hf) erhalten werden: z. B. Y₂Zr₂O₄S₃ mit $a = 6.520$, $b = 14.196$, $c = 3.680 \text{ \AA}$ ^[3].

Experimentelles

860.6 mg CeO₂ (5 mmol), 940.6 mg Ce₂S₃ (2.5 mmol) und 80 mg S werden zusammen mit 5 g eines eutektischen Gemenges aus NaCl/KI in einer evakuierten Quarzampulle (Innendurchmesser 15 mm, Länge 100 mm) eingeschmolzen. Die Ampulle wird bei waagerechter Lage in einem Zweizonenofen (600–550°C) erhitzt; die Reaktanden befinden sich dabei im Bereich der höheren Temperatur. Nach mehrtägigem Tempern bilden sich schwarze Nadeln von Ce₄O₄S₃. Größere Einkristalle findet man im kälteren Teil der Ampulle. Die erstarrte Schmelze wird in Wasser gelöst, filtriert und das zurückbleibende Ceroxidsulfid durch Waschen mit CS₂ von überschüssigem S befreit. Im Vakuum zersetzt sich Ce₄O₄S₃ oberhalb 730°C unter Abgabe von S; es bildet sich sehr reines Ce₂O₂S. Die Reaktion ist reversibel.

Eingegangen am 23. März 1978 [Z 970]

CAS-Registry-Nummern:

Ce₄O₄S₃: 12442-50-1 / CeO₂: 1306-38-3 / Ce₂S₃: 12014-93-6.

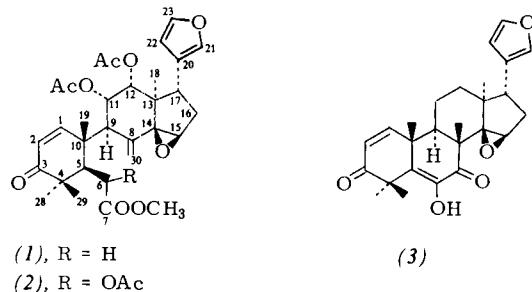
- [1] J. P. Marcon, C. R. Acad. Sci. C 264, 1475 (1967); Commis. Energ. At. [Fr.], Rapp. 1969, CEA-R-3919.
[2] W. H. Zachariasen, Acta Crystallogr. 2, 60 (1949).
[3] W. Wichelhaus, noch unveröffentlicht.

Toonacilin und 6-Acetoxy-toonacilin, zwei neue B-seco-Tetranortriterpenoide mit fraßhemmender Wirkung^[**]

Von Wolfgang Kraus, Wolf Grimminger und Gisela Sawitzki^[*]

Mehrere Arten aus der Familie der Meliaceen werden kaum von Insekten befallen; Extrakte aus Blättern oder Früchten dieser Pflanzen vermögen andere Pflanzen vor deren Schädlingen zu schützen^[1]. Bisher sind als fraßhemmende Prinzipien Azadirachtin^[2] aus *Azadirachta indica* A. Juss und Meliantriol^[3] aus *Melia azederach* L. bekannt geworden. Extrakte aus Blättern von *Toona ciliata* M. J. Roem. var. *australis* zeigen eine starke fraßhemmende und insektizide Wirkung auf den Zünsler *Hypsipyla grandella* Zeller (Lep. Pyralidae)^[4] und den mexikanischen Bohnenkäfer *Epilachna varivestis* Muls. (Coleoptera, Coccinellidae)^[1]. Letzterer ist als starker Schädling in Sojabohnenpflanzungen in Amerika bekannt. Wir berichten hier über die Isolierung und Strukturaufklärung zweier neuer Verbindungen aus der Rinde von *Toona ciliata* mit fraßhemmender Wirkung auf *Epilachna varivestis*^[5].

Die beiden Verbindungen, für die wir die Namen Toonacilin (1) und 6-Acetoxy-toonacilin (2) vorschlagen, sind die ersten



[*] Prof. Dr. W. Kraus, Dipl.-Chem. W. Grimminger, Dr. G. Sawitzki
Institut für Chemie der Universität Hohenheim
Garbenstraße 30, D-7000 Stuttgart 70

[**] Diese Arbeit (Teil der geplanten Dissertation von W. Grimminger) wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.