

keln und den Atomabständen ab. Das scharfe Signal bei $\delta = -92$ (Abb. 1a) ist in Einklang mit der bekannten Struktur Q³-Gruppen (Verzweigungen) zuzuordnen, wobei der Si-O-Si-Winkel ca. 135° beträgt. Das Signal bei $\delta = -61$ (x) röhrt von Monosilicat (Q¹) her, das der ZrO₂-Spinner als Binder enthält.

Die starken Rotationsseitenbanden (ssb), verursacht von der Anisotropie der chemischen Verschiebung, stützen die Zuordnung des Hauptsignals zu Q³-Einheiten; Signale von Q⁴-Gruppen liegen bei höherem Feld, und die Anisotropie der chemischen Verschiebung ist geringer, so daß die Rotationsseitenbanden weniger ausgeprägt sind. Q²-Signale treten in den Spektren nicht auf, d.h. die Konzentration von Q²-Gruppen ist sehr gering.

Der Signalbereich des nichtkristallinen Materials ($\delta = -70$ bis -120) kann mehrere Ursachen haben: 1) Es sind Q¹-, Q²- und Q³-Gruppen vorhanden, 2) die Si-O-Si-Winkel in den Q³-Gruppen reichen von 120–180° und 3) die Atomabstände variieren. Wahrscheinlich ist die Kombination der Punkte 2) und 3) am wichtigsten. Die Tatsache, daß auch das Spektrum der „kristallinen“ Probe (Abb. 1b) einen beträchtlichen Untergrund zeigt, deutet auf die Anwesenheit nichtkristallinen Materials hin. Wird die Zusammensetzung eines Lithiumsilicat-Glasses ($\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$) so verändert, daß x zunimmt, dann taucht im ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum ein Signal auf, dessen chemische Verschiebung der von Q⁴-Gruppen ähnelt.

Eingegangen am 20. September 1984 [Z 999]

- [1] E. R. Andrew, *Int. Rev. Phys. Chem.* 1 (1981) 195; E. Lippmaa, A. Samoson, M. Mägi, R. Teeäär, J. Schraml, J. Götz, *J. Non-Crystalline Solids* 50 (1982) 214; J. M. Thomas, J. Klinowski, P. A. Wright, R. Roy, *Angew. Chem.* 95 (1983) 643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 614.
- [2] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.-R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4889.
- [3] J. M. Thomas, J. Klinowski, S. Ramdas, B. K. Hunter, D. T. B. Tennakoon, *Chem. Phys. Lett.* 102 (1984) 158; S. Ramdas, J. Klinowski, *Nature (London)* 308 (1984) 521; J. V. Smith, C. S. Blackwell, *ibid.* 303 (1983) 223; G. Engelhardt, R. Radeglia, *Chem. Phys. Lett.* 108 (1984) 271; A.-R. Grimmer, R. Radeglia, *ibid.* 106 (1984) 262.
- [4] R. Dupree, R. F. Pettifer, *Nature (London)* 308 (1984) 523.
- [5] A. K. Pant, D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr. Sect. B* 24 (1968) 13.

c-TiS₂, eine neue Modifikation von Titandisulfid mit kubischer Struktur

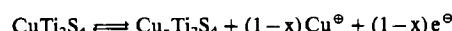
Von Robert Schöllhorn* und Andreas Payer

Hexagonales Titandisulfid gehört zu den Übergangsmetallchalkogeniden mit Schichtengitterstruktur und wurde im Hinblick auf die Korrelation zwischen struktureller Anisotropie, physikalischen Eigenschaften und chemischer Reaktivität eingehend untersucht^[1]; auch fand es technische Anwendung als Elektrodenmaterial für Sekundärbatterien^[2]. Wir berichten hier über Bildung und Eigenschaften einer neuen metastabilen, kubischen Modifikation dieser Verbindung.

Ternäre, thermisch hergestellte Phasen A_xM_yX_z (A = Alkalimetall, Cu, Ag, Ti; M = Übergangsmetall; X = Nichtmetall) mit geeigneten strukturellen und elektronischen Ei-

genschaften und einem Ion A⁺, das bei niedrigen Temperaturen selektiv im Gitter beweglich ist, können topotaktische Redoxreaktionen über Elektronen/Ionen-Transfer eingehen. Dabei entstehen neue binäre Phasen M_xX_z^[3]. Die nachstehend beschriebenen Reaktionen basieren auf diesem mechanistischen Konzept.

Als Edukt diente der Kupferthiospinell CuTi₂S₄ (kubisch, $a = 999.8$ pm), der bei 1100 K aus den Elementen hergestellt wurde^[4]. Wir konnten zeigen, daß die Cu¹-Ionen bei Raumtemperatur beweglich sind und daß die elektronischen Eigenschaften des Systems folgende Reaktion ermöglichen:



Die Oxidation kann chemisch in wässriger Suspension mit starken Oxidationsmitteln (z. B. FeCl₃) durchgeführt werden; unter diesen Bedingungen waren allerdings die Produkte durch Titan(hydroxid)oxide, die sich auf den Oberflächen der Kristallite bilden, verunreinigt. Reine Produkte lassen sich elektrochemisch über die anodische galvanostatische oder potentiostatische Oxidation polykristalliner gepreßter CuTi₂S₄-Arbeitselktroden in aprotischen Kupfer(I)-Elektrolyten erhalten. Für die dabei gebildete nichtstöchiometrische Phase Cu_xTi₂S₄ wird eine nahezu lineare Beziehung zwischen dem Kupfergehalt x und dem Gitterparameter a beobachtet (Abb. 1). Der chemische Diffusionskoeffizient D für die Kupfer-Ionen, gemessen mit der elektrochemischen „potential step“-Methode, liegt bei 10^{-11} – 10^{-12} cm² s⁻¹ (300 K).

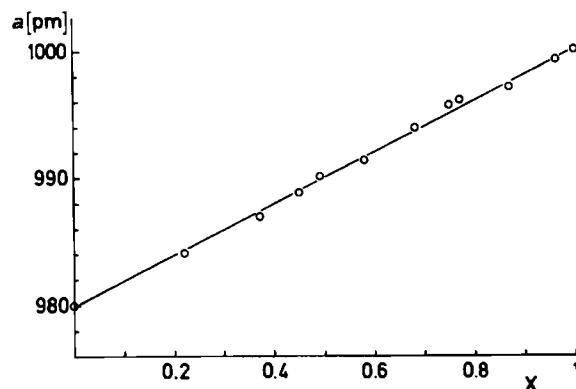


Abb. 1. Abhängigkeit des Gitterparameters a vom Kupfergehalt x der kubischen Phase Cu_xTi₂S₄, hergestellt durch anodische Oxidation des Thiospinells CuTi₂S₄ in Cu^I-Elektrolyt bei 300 K.

Entsprechend der Phasenbreite $1 \geq x \geq 0$ kann auch die kubische binäre Phase Ti₂S₄ auf diese Weise gewonnen werden. Analytische Untersuchungen bestätigen diese Zusammensetzung und die quantitative Entfernung von Kupfer. Die Gitterkonstante a beträgt 980.1 pm, die Raumgruppe ist Fm3m (Fd3m). Die Struktur kann vom NaCl-Typ abgeleitet werden, in dem die Hälfte der oktaedrischen Kationenlagen unbesetzt ist ($\square_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{S}$). Bisher konnten keine Einkristalle ausreichender Qualität erhalten werden; die Rechnung mit den Röntgen-Pulverdaten ($R = 0.09$) bestätigt jedoch das Strukturmodell, das auch durch die Reversibilität der oben angegebenen Reaktion bewiesen wird. Der AB₂-Strukturtyp, in dem c-TiS₂ kristallisiert, wurde bisher nur bei einer MnO₂-Modifikation beobachtet, die ebenfalls über eine ternäre Phase hergestellt wird^[5].

[*] Prof. Dr. R. Schöllhorn [*], Dipl.-Chem. A. Payer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

[+] Neue Adresse:
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Oberhalb ≈ 700 K unterliegt c-TiS₂ einer Phasenumwandlung zu hexagonalem TiS₂ mit den Gitterkonstanten $a = 339.2$ und $c = 569.1$ pm. Sowohl die Richtung der Symmetrieveränderung als auch die Verringerung des Gittervolumens (3%) lassen erwarten, daß c-TiS₂ metastabil ist. Differentialthermoanalyse(DTA)-Untersuchungen zeigen einen allerdings sehr geringen exothermen Effekt, wobei sich die Umwandlung über einen großen Temperaturbereich erstreckt, der wahrscheinlich der Kinetik der Ti⁴⁺-Diffusion zuzuschreiben ist.

Der Thiospinell CuTi₂S₄ kann formal als Cu⁰[Ti³⁺⁰Ti⁴⁺(S²⁻)₄] beschrieben werden; nach elektronischer Struktur und Transporteigenschaften ist er metallisch^[6]. Da c-TiS₂ ein d⁰-System ist, sollte für diese Verbindung Halbleiterverhalten erwartet werden. Die experimentellen Untersuchungen an polykristallinen Proben zeigen jedoch, daß die elektronische Leitfähigkeit zwischen 80 und 296 K nahezu konstant bei dem relativ hohen Wert von $60 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ liegt. Einfache Schlüsse auf die elektronischen Eigenschaften von c-TiS₂ können aus den vorliegenden Daten nicht gezogen werden. Bei hexagonalem TiS₂, das metallisches Verhalten aufweist, ist die Diskussion über den Ursprung der Ladungsträger kontrovers^[7].

Bei Raumtemperatur verhält sich c-TiS₂ als Wirtgitter mit Raumnetzstruktur, das kleine Gast-Ionen (H⁰, Li⁰, Cu⁰) über Elektronen/Ionen-Transfer einlagern kann. In Umkehrung der oben angeführten Reaktion läßt sich durch kathodische Reduktion von c-TiS₂ in Kupfer(I)-Elektrolyten der Spinell CuTi₂S₄ erhalten, dessen Gitterkonstante mit der der thermisch hergestellten Phase übereinstimmt. Für die elektrochemische Einlagerung von Li⁰ mit Lithiumperchlorat/Propylenkarbonat als Elektrolyt wird ein maximaler Ladungstransfer von 3 e⁰/c-TiS₂ beobachtet. Die aus dem Potential/Ladungstransfer-Diagramm ermittelte partielle molare freie Reaktionsenthalpie für die Aufnahme eines Äquivalents Lithium (Li + Ti₂S₄ → LiTi₂S₄) beträgt $\Delta G_R = -205 \text{ kJ mol}^{-1}$. Sie ist damit vergleichbar mit der freien Reaktionsenthalpie für die Bildung der entsprechenden Phase Li_{0.5}TiS₂ aus hexagonalem TiS₂. Kubisches Titandisulfid ist demnach als Elektrodenmaterial für Sekundärbatterien interessant; gegenüber hexagonalem TiS₂ mit Schichtengitterstruktur bietet es den Vorteil, daß Solvenscointercalation bei Langzeitcyclisierung infolge des Raumnetzgitters ausgeschlossen ist.

Viele Kupfer-Übergangsmetallchalkogenide CuM₂X₄ mit Spinellstruktur sind bekannt^[8]; wir vermuten, daß sich weitere metastabile Verbindungen vom Strukturtyp des c-TiS₂ (z. B. kubisches ZrS₂, VS₂, CrSe₂) über die beschriebene Reaktion erhalten lassen und entsprechende Lithium-chalkogenospinelle ähnliche Reaktivitäten aufweisen.

Eingegangen am 20. September,
ergänzt am 5. November 1984 [Z 1002]

Quantitative HPLC-Analyse und Thermodynamik der Schwefelschmelze^{**}

Von Ralf Steudel*, Reinhard Strauss und Lothar Koch
Professor Gerhard Fritz zum 65. Geburtstag gewidmet

Flüssiger Schwefel ist wegen seines einzigartigen thermischen Verhaltens immer wieder Gegenstand physikochemischer und theoretischer Untersuchungen. Dabei wird in der Regel angenommen, daß die Schmelze unterhalb der Polymerisationstemperatur (159°C) im wesentlichen aus S₈-Molekülen besteht. Bereits früher haben wir jedoch anhand von Schwingungsspektren gezeigt^[1], daß in flüssigem Schwefel bei allen Temperaturen einige Prozent anderer Ringe als S₈ (hauptsächlich S₇, S₆ sowie S_n mit $n > 8$) zugegen sind und daß diese – verglichen mit S₈ – erheblich reaktiveren Moleküle die Eigenschaften der Schmelze stark beeinflussen^[2].

Die Trennung von Schwefelhomocyclen mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)^[3] ermöglicht nun eine wesentlich genauere quantitative Analyse. Auf diese Weise haben wir jetzt gefunden, daß flüssiger Schwefel nach Einstellung des Gleichgewichtes



im Temperaturbereich 116–387°C zwischen 6.2 und 13.6 Massen-% Ringmoleküle S_n ($n \neq 8$) enthält. Der Schwefel wurde in einem Aluminiumofen bei konstanter Temperatur äquilibriert (23 Proben, 13 Temperaturen), danach in flüssigem Stickstoff abgeschreckt, bei 20°C eingewogen (4.1–7.2 g) und sofort mit ca. 200 mL CS₂ quantitativ extrahiert^[4]. Nach Filtration und Verdünnen auf ein definiertes Volumen wurde mit HPLC analysiert. Der unlösliche Rückstand (polymerer Schwefel, S_p) wurde mit CS₂ gewaschen, getrocknet und gewogen.

In den Chromatogrammen^[5] konnten die Flächen A von 18 Ringmolekülen S_n ($n = 6$ –23) durch elektronische Integration erfaßt werden. Zur Kalibrierung wurden im Fall von S₆, S₇, S₈, S₁₀, S₁₂ und S₂₀ mindestens je zehn Lösungen der reinen Verbindungen in verschiedenen Konzentrationen c gemessen. Die Kalibrierungsfunktionen waren im Bereich 5–500 µg S/mL CS₂ linear ($c = a \cdot A$) mit Korrelationskoeffizienten > 0.9999 . Da der Anstieg a proportional zur Anzahl der S-Atome im Molekül ist (ausgenommen S_p), konnten die Kalibrierungen für die restlichen Moleküle berechnet werden.

In Tabelle 1 sind repräsentative Analysenwerte für 13 Temperaturen angegeben. Die Konzentrationen der Ringe S_n ($n \neq 8$) durchlaufen erwartungsgemäß^[6] bei 159°C ein Maximum: neben 3% S_p sind nur noch 83.4% S₈ vorhanden. Der zu 100% (Schwefeleinwaage) fehlende „Rest“ ist durch die nicht erfaßten löslichen Moleküle S_n mit $n > 23$ sowie durch Analysenfehler (maximal 3%) bedingt. Moleküle mit $n < 6$ waren nicht nachweisbar.

Nach S₈ und S₇ sind S₆, S₉ und S₁₂ die häufigsten Moleküle in der Schmelze. Aus der Temperaturabhängigkeit der Konzentrationen der in der Tabelle 1 aufgeführten Moleküle lassen sich die zu Gleichung (1) gehörenden Reaktionsenthalpien $\Delta H(1)$ berechnen. Im Bereich 116–159°C

- [1] F. A. Lévy: *Intercalated Layered Materials*, Reidel, Dordrecht 1979.
- [2] M. S. Whittingham, *Prog. Solid State Chem.* 12 (1978) 41; M. S. Whittingham, A. J. Jacobson: *Intercalation Chemistry*, Academic Press, New York 1982.
- [3] R. Schöllhorn, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 983; R. Schöllhorn in J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol: *Inclusion Compounds*, Vol. I, Academic Press, New York 1984.
- [4] N. Le Nagard, G. Collin, O. Gorochov, *Mater. Res. Bull.* 10 (1975) 1279.
- [5] J. C. Hunter, *J. Solid State Chem.* 39 (1981) 142.
- [6] J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* 30 (1969) 261.
- [7] E. M. Logothetis, W. J. Kaiser, C. A. Kukkonen, S. P. Faile, R. Colella, J. Gambold, *Physica* 99B+C (1980) 193.
- [8] E. Riedel, E. Horvath, *Mater. Res. Bull.* 8 (1973) 973.

* Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. R. Strauss, L. Koch
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

** Schwefelverbindungen, 90. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 89. Mitteilung: R. Steudel in A. Müller, B. Krebs: *Sulphur—Its Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio- and Cosmopshere and Technology*, Elsevier, Amsterdam 1984, S. 3.