

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 Wirtsgitter 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 Lithiumchalkogenospinelle 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_μ) 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 S₂), 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_μ 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* 99 B+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 CosmospHERE and Technology*, Elsevier, Amsterdam 1984, S. 3.

Tabelle 1. Zusammensetzung [Masse-%] von abgeschrecktem flüssigem Schwefel, der zwischen 116 und 387°C äquilibriert worden war.

T [°C]	S ₈	S _μ	S ₆	S ₇	S ₉	S ₁₀	S ₁₁	S ₁₂	S ₁₃	S ₁₄	S ₁₅	S ₁₆	S ₁₇	S ₁₈	S ₁₉	S ₂₀	S ₂₁	S ₂₂	S ₂₃	ΣS
116	93.63	0.17	0.51	3.05	0.30	0.10	0.03	0.39	0.02	0.03	0.06	0.03	0.03	0.06	0.08	0.07	0.05	0.04	0.02	98.67
122	93.08	0.24	0.56	3.29	0.35	0.10	0.04	0.42	0.03	0.04	0.07	0.03	0.03	0.07	0.08	0.07	0.06	0.04	0.02	98.62
141	92.69	0.31	0.75	4.51	0.54	0.17	0.06	0.48	0.05	0.06	0.09	0.05	0.05	0.09	0.12	0.10	0.07	0.05	0.03	100.27
159	83.43	3.01	0.93	5.20	0.62	0.21	0.07	0.49	0.06	0.07	0.11	0.06	0.06	0.09	0.13	0.12	0.08	0.05	0.03	94.82
178	68.82	19.91	0.89	4.87	0.57	0.14	0.07	0.45	0.05	0.07	0.10	0.06	0.06	0.07	0.12	0.10	0.08	0.06	0.04	96.53
197	60.64	28.42	0.91	4.86	0.51	0.12	0.07	0.42	0.04	0.06	0.10	0.06	0.06	0.11	0.12	0.11	0.09	0.06	0.04	96.80
220	54.33	34.21	0.89	4.55	0.58	0.19	0.07	0.40	0.05	0.07	0.10	0.06	0.06	0.09	0.11	0.08	0.06	0.04	0.03	95.97
243	51.48	39.85	0.91	4.73	0.61	0.20	0.07	0.40	0.05	0.07	0.10	0.07	0.06	0.10	0.12	0.11	0.08	0.06	0.03	99.10
269	50.70	38.96	0.89	4.44	0.58	0.20	0.07	0.39	0.05	0.07	0.10	0.06	0.06	0.11	0.08	0.06	0.04	0.02	96.94	
293	54.02	37.80	0.90	4.61	0.61	0.20	0.08	0.40	0.05	0.07	0.10	0.06	0.06	0.08	0.11	0.08	0.06	0.04	0.03	99.36
316	54.89	35.22	0.81	3.87	0.51	0.18	0.07	0.41	0.04	0.06	0.10	0.05	0.05	0.06	0.11	0.08	0.06	0.03	0.02	96.62
339	56.40	34.47	0.83	4.18	0.56	0.19	0.07	0.39	0.04	—	0.10	0.05	0.06	0.08	0.10	0.08	0.06	0.04	0.02	97.72
387	56.28	33.91	0.86	4.13	0.50	0.18	0.06	0.04	0.04	0.06	0.09	0.05	0.05	0.09	0.10	0.09	0.07	0.05	0.03	97.04

erhält man aus den linearen Regressionen die in Tabelle 2 angegebenen Werte.

Tabelle 2. Reaktionsenthalpien $\Delta H(1)$ für die Reaktion (1) bei 116–159°C (1.013 bar).

n	$\Delta H(1)$ [kJ mol ⁻¹]	n	$\Delta H(1)$ [kJ mol ⁻¹]
6	22.4 ± 0.5	16	30 ± 3
7	21.2 ± 0.6	17	34 ± 1
9	28 ± 2	18	22 ± 1
10	30 ± 3	19	25.3 ± 0.4
11	33 ± 3	20	28 ± 3
12	12 ± 1	21	24 ± 2
13	31 ± 3	22	21 ± 3
14	30 ± 2	23	27 ± 2
15	26 ± 1		

Bei Annahme einer für alle Moleküle (pro Atom) gleich starken intermolekularen Wechselwirkung in der Schmelze (Mischungsenthalpie null) lassen sich aus den $\Delta H(1)$ -Werten und der Bindungsenergie von S₈ die mittleren Bindungsenergien (m.B.E.) der Schwefelringe berechnen, die in Abbildung 1 dargestellt sind. Man erkennt, daß S₁₂ nach

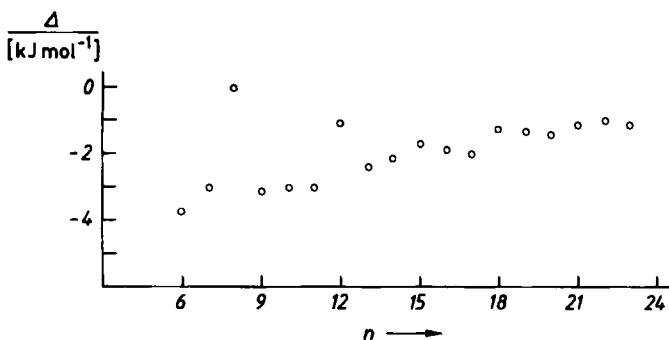


Abb. 1. Differenz Δ zwischen den mittleren Bindungsenergien (m.B.E.) der in flüssigem S₈ gelösten Ringmoleküle S_n (n=6-23) und der m.B.E. von S₈:

$$\Delta = \text{m.B.E. (S}_n\text{)} - \text{m.B.E. (S}_8\text{)} = -\Delta H(1)/n$$

Nach [7] ist m.B.E. (S₈) = 266.6 kJ mol⁻¹ (Atomisierungsenergie von gasförmigem S₈ bei 25°C).

S₈ das stabilste Molekül ist, der kleinste in der Schmelze nachgewiesene Ring S₆ weist die geringste mittlere Bindungsenergie auf. Damit sind jetzt erstmals genaue thermodynamische Daten von Schwefelmolekülen mit mehr als acht Atomen bekannt.

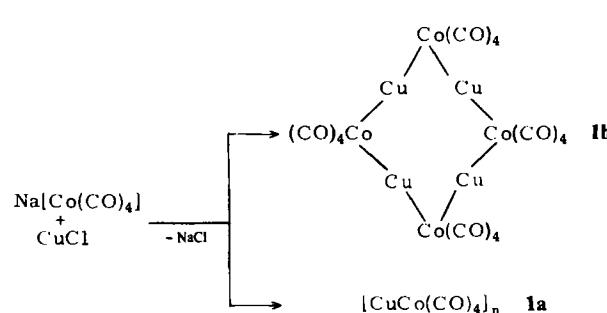
Eingegangen am 13. September,
ergänzt am 9. November 1984 [Z 994]

- [1] R. Steudel, H.-J. Mäusle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 478 (1981) 156, 177.
- [2] R. Steudel, *Phosphorus Sulphur* 16 (1983) 251.
- [3] Zur Trennung von Schwefelmolekülen S_n mit n=6-30 mittels Umkehrphasenchromatographie siehe: R. Steudel, H.-J. Mäusle, D. Rosenbauer, H. Möckel, T. Freyholdt, *Angew. Chem.* 93 (1981) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 394; R. Steudel, R. Strauss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 1775.
- [4] Erhitzungsdauer 6.5-48 h, Abschreckrate 0.6 g min⁻¹, Extraktionsdauer 10-150 min; weitere experimentelle Details: [1].
- [5] HPLC-Pumpen Serie 2 mit Gradientensteuerung (Perkin-Elmer), Proben- schleife 10 µL, Radial-Pak 10C18-Säule (Waters), Elutionsmittel Methanol-Cyclohexan/Ethanol, UV-Detektor LC 75 (Perkin-Elmer), Integrator 3390 A (Hewlett-Packard).
- [6] Die Abnahme der Konzentrationen oberhalb 160°C liegt hauptsächlich an der abnehmenden S₈-Konzentration, die bei ca. 250°C mit 51% ein Minimum erreicht. Der jetzt von uns gefundene maximale Polymergehalt von 40% entspricht den Werten von Schenk (P. W. Schenk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 280 (1955) 1), ist jedoch um ca. 10% niedriger als andere Befunde ([1], J. C. Koh, W. Klement, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 4280), was wir auf eine effektivere Extraktion infolge kleinerer Teilchendurchmesser der abgeschreckten Schmelze bei den hier beschriebenen Experimenten zurückführen.
- [7] K. C. Mills: *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides*, Butterworths, London 1974, S. 65.

[CuCo(CO)₄]_n – Kristallstruktur eines Polymers mit eindimensional-unendlichem Kupfer-Cobalt-Bindungssystem**

Von Peter Klüfers*

CuCo(CO)₄ kristallisiert dimorph. Tetramere Moleküle 1b mit Cu₄Co₄-Achtring sind die Bausteine der einen Modifikation, die orangefarbene Kristalle bildet^[1]. Diese sind häufig von stark gestörten gelben Platten oder Nadeln gleicher Zusammensetzung begleitet, bei denen es sich nach einer Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse^[2] um eine polymere Modifikation 1a handelt. Die Existenz derartiger un-



[*] Dr. P. Klüfers
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt. Professor H.-U. Schuster danke ich für Diskussionen.