

Zur Existenz der Tetrathiokupfersäure

U. GERWARTH und G. GATTOW*

Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

In neuester Zeit konnten Chalkogenometallsäuren in freier Form isoliert werden [1]. Auf Grund chemischer Untersuchungen wird von PEYRONEL et al. [2] die Existenz des Tetrathioocuprat(I)-Ions $[\text{CuS}_4]^-$ und der Tetrathiokupfersäure $\text{H}[\text{CuS}_4]$ gefordert. Mit spektroskopischen Methoden und vorläufigen Strukturuntersuchungen konnten wir nachweisen [3], daß die Verbindungen des Typs $\text{M}[\text{CuS}_4]$ mit $\text{M}^+ = \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ keine Tetrathioocuprate(I) darstellen, sondern als Metall(I)-Kupfer(I)-tetrasulfide formuliert werden müssen. Zur Stützung unserer Arbeitshypothese [1], daß immer dann Säuren in freier Form herstellbar sind, wenn in den Ausgangsverbindungen isolierte Koordinationspolyeder der entspr. komplexen Anionen vorliegen, haben wir versucht, die sog. Tetrathiokupfersäure durch Umsetzung von NH_4CuS_4 [3] mit $\text{HCl}(\text{g})$ bei tiefen Temperaturen unter Verwendung von $\text{O}(\text{CH}_2)_2$, $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und CS_2 als Suspensions- bzw. Lösungsmittel nach der beim H_2CO_3 beschriebenen Methode [4] herzustellen. Nach Beendigung der Reaktion und Isolierung der flüssigen Phase bildet sich beim Absaugen des Lösungsmittels bei -80°C im Vakuum ein weißer, glasiger Niederschlag, der beim langsamen Erwärmen unter allmählicher Gelbfärbung in einem weiten Temperaturbereich erweicht; als Endprodukte konnten mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Messungen H_2S und H_2S_5 nachgewiesen werden [5]. Bei der Reaktion des NH_4CuS_4 hat sich primär H_2S_4 gebildet, das seinerseits in H_2S und H_2S_5 zerfällt [6]; die Existenz der geforderten „Säure“ $\text{H}[\text{CuS}_4]$ [2] konnte unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht bestätigt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für Hilfsmittel.

Eingegangen am 3. Dezember 1968

* VII. Mitteilung über Chalkogenometallate; VI. Mitteilung: MÜLLER, A., B. KREBS u. G. GATTOW: Spectrochim. Acta [Oxford] 23A, 2809 (1967).

[1] GATTOW, G., u. A. FRANKE: Z. anorg. allg. Chem. 352, 11, 246 (1967). — [2] PEYRONEL, G., et al.: Gazz. chim. ital. 88, 275 (1958); 90, 256 (1960); 91, 1190, 1196 (1961); Ric. sci., Parte II, Sez. A [2] 6, 397, 411, 449 (1964). — [3] GATTOW, G., u. O. ROSENBERG: Z. anorg. allg. Chem. 332, 269 (1964). — [4] GATTOW, G., u. U. GERWARTH: ibid. 357, 78 (1968). — [5] SCHMIDTBAUR, H. et al.: Chem. Ber. 97, 3374 (1964). — [6] FEHÉR, F., u. M. BAUDLER: Z. anorg. allg. Chem. 254, 289 (1947); vgl. SCHWARZENBACH, G., u. A. FISCHER: Helv. chim. Acta 43, 1365 (1960).

Neue Kaliumthiomolybdate durch Reduktion von K_2MoS_4

W. BRONGER und J. HUSTER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster/Westf.

Die Reduktion von K_2MoS_4 im Wasserstoffstrom bei 650°C führt zu Kaliumthiomolybdaten, die Molybdän in Oxydationsstufen < 6 enthalten. Der vorgereinigte Wasserstoff wurde dabei, um einen extrem niedrigen Sauerstoff- bzw. Wasserdampfpartialdruck zu erreichen, durch eine flüssige Kalium-Natrium-Legierung geleitet. Die Reduktion führt zunächst (verbunden mit einer relativ schnell ablaufenden H_2S -Bildung) zu homogenem $\text{K}_2\text{MoS}_{3,33}$ bzw. $\text{K}_6\text{Mo}_3\text{S}_{10}$. Nach sehr viel längeren

Tabelle. Analysenwerte und Dichten für $\text{K}_6\text{Mo}_3\text{S}_{10}$ und $\text{K}_3\text{Mo}_4\text{S}_8$ (untere Werte)

Kaliumgehalt Gew.-%		Molybdängehalt Gew.-%		Schwefelgehalt Gew.-%	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
27,66	27,83	34,23	34,14	38,25	38,03
15,24	15,06	50,66	50,81	33,86	33,35
Dichte $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		Molvolumina cm^3			
		a		b	
2,63		320,6		309	
3,47		218,3		220	

Reaktionszeiten (Faktor ca. 150) konnte wieder ein homogenes Produkt erhalten werden: $\text{K}_{0,75}\text{MoS}_2$ bzw. $\text{K}_3\text{Mo}_4\text{S}_8$. Die pyknometrisch bestimmten Dichten ergeben Molvolumina (a), die mit den aus den Biltzischen Rauminkrementen berechneten (b) in guter Übereinstimmung sind (Tabelle).

$\text{K}_6\text{Mo}_3\text{S}_{10}$ und $\text{K}_3\text{Mo}_4\text{S}_8$ fallen als schwarze metallisch glänzende flache Nadeln an, sie sind an der Luft nicht beständig. Röntgenographische Untersuchungen ergaben reflexreiche Diagramme; eine von SERGENT u. PRIGENT [1] angegebene Phase der Zusammensetzung KMoS_2 wurde nicht beobachtet. Die Strukturuntersuchungen werden an Einkristallen fortgesetzt. Das magnetische Verhalten zeigt für K_2MoS_4 einen temperaturunabhängigen Van Vleckischen Paramagnetismus, der den Diamagnetismus überlagert. $\text{K}_6\text{Mo}_3\text{S}_{10}$ und $\text{K}_3\text{Mo}_4\text{S}_8$ besitzen sehr schwachen, weitgehend temperaturunabhängigen Dia- bzw. Paramagnetismus. Dies deutet auf starke direkte oder indirekte Wechselwirkungen der Übergangsmetallatome hin, die, worauf der Habitus der Kristalle hindeutet, wohl in Schichten angeordnet sein werden.

Eingegangen am 16. Dezember 1968

[1] SERGENT, M., u. J. PRIGENT: C. R. Acad. Sc. Paris 261, 5135 (1965).

Hexahalogenuranate(IV) durch Fällung aus wasserfreier Essigsäure

H. D. HARDT und E. HOFER

Institut für anorganische Chemie der Universität Saarbrücken

Aus Lösungen von etwa 0,5 g Uran-(IV)-acetat [1] in 10 ml Acetylchlorid (ggf. + 10 ml CH_3COOH) fallen in der Kälte bei tropfenweisem Zusatz von Alkaliacetatlösung (K^+ , Rb^+ , Cs^+) die entspr. Alkali-Hexachloruranate und mit Ammonium- bzw. Tetramethylammoniumchlorid ($\sim 0,9$ ml der 2-molaren Lsg. in CH_3COOH) die aus wäßrigen Lösungen oder aus Salzschnmelzen nicht erhältlichen Hexachloruranate(IV), z. B. $(\text{NH}_4)_2(\text{UCl}_6)$ (1) und $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2(\text{UCl}_6)$ (2). Versetzt man eine Aufschlammung von 0,5 g $\text{U}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ in 20 ml CH_3COOH mit $\sim 0,4$ g CH_3COBr und 0,1 g Tetramethylammoniumbromid in 1 ml CH_3COOH , bei Vermeidung eines Überschusses, so fällt das entspr. Hexabromo-uranat(IV), $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2(\text{UBr}_6)$ (3).

Die blaßgrünen Fällungen von (2) und (3) sind solvatfrei und erleiden unterhalb 250 bzw. 230°C keine thermische Zersetzung. Diese setzt hingegen bei (1) schon ab 140°C ein, zufolge der höheren Gitterenergie der korrespondierenden binären Komponente. Auch wird bei der 0,01-molaren Lösung von (1) in CH_3COOH bereits oberhalb 60°C eine Solvolyse zu Uran(IV)-acetat beobachtet, während diese bei (2) erst nach dem Kochen einsetzt.

Die Röntgenbeugungsaufnahmen von (2) und (3) lassen sich kubisch indizieren mit den Gitterkonstanten

$$a = 12,96 \text{ \AA} \text{ für } (\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2(\text{UCl}_6)$$

und

$$a = 13,29 \text{ \AA} \text{ für } (\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2(\text{UBr}_6)$$

Eingegangen am 12. November und 5. Dezember 1968

[1] Darzustellen durch 6stündige Bestrahlung einer wärmegesättigten Lösung von Uranylacetat in Gemisch von 70 Vol.-% CH_3COOH , 15 Vol.-% $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, und 15 Vol.-% Äthanol mit einer UV-Tauchlampe.

Metabolism of Mono- and Diacyl Esters of Tropane-3 α , 6 β -diol in the Solanaceae

RAJA ACHARI, W. C. EVANS and F. NEWCOMBE

School of Pharmacy, University of Bradford and Department of Pharmacy, University of Nottingham

Ditigloyl esters of tropanediol and tropanetriol are characteristic components of the roots of most *Datura* spp. although on translocation into the aerial organs they may be degraded via the monoester to tropane-3 α , 6 β -diol or tropane-3 α , 6 β , 7 β -triol [1]. We now report that some species of other genera of the Solanaceae which do not normally accumulate ditigloyl esters, can effect a similar breakdown of these compounds. Furthermore, other diacyl esters of the above type, plausibly biochemically related to the natural tigloyl esters but as yet undiscovered in plants, are also similarly metabolised.