

Chromchalkogenide, VII<sup>1</sup>**Darstellung von Cr<sub>2</sub>S<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub>-Einkristallen mit Hilfe chemischer Transportreaktionen**Chromium Chalkogenides, VII<sup>1</sup>Preparation of Cr<sub>2</sub>S<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub> Single Crystals by Means of Chemical Transport ReactionsHEINZ DIETER LUTZ, KARL-HEINZ BERTRAM<sup>2</sup>,  
MILOSAVA SREĆKOVIĆ und WERNER MOLLSInstitut für Anorganische Chemie  
der Universität zu Köln(Z. Naturforsch. **28b**, 685–686 [1973];  
eingegangen am 12. Februar/6. April 1973)Single crystals, chemical transport, mixed crystal  
series, crystal data

Einkristalle der binären Chromchalkogenide Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> konnten durch chemischen Transport unter Verwendung von Brom<sup>3</sup>, Chlorwasserstoff<sup>4,5</sup>, wasserfreiem Aluminiumchlorid<sup>5</sup> und Jod oder Selen<sup>6</sup> als Transportmittel dargestellt werden. Nach Untersuchungen an pulverförmigen Proben bilden Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> eine lückenlose Mischkristallreihe<sup>7</sup>. In der vorliegenden Arbeit wird über die Bedingungen zum Transport gemischter Chrom(III)chalkogenide und die Gitterdaten der erhaltenen Kristalle berichtet. Als Transportmittel wurden AlCl<sub>3</sub> und

insbesondere CrCl<sub>3</sub>, das zum Transport von Chromverbindungen sehr gut geeignet ist<sup>8</sup>, verwendet.

In der Tabelle sind die Versuchsbedingungen und die Kristalldaten der transportierten Proben zusammengestellt. Für einen stöchiometrischen Transport spielen die Beschaffenheit des Bodenkörpers und die Transporttemperatur eine entscheidende Rolle. Da Chromselenid leichter und schon bei niedrigeren Temperaturen (ca. 850 °C) transportiert wird als Chromsulfid (ca. 980 °C), ist es erforderlich, durchreagierte, röntgenographisch einheitliche Produkte als Bodenkörper zu verwenden und bei einer Temperatur > 980 °C zu transportieren. Bei zu kleinen Temperaturen erhält man im Vergleich zum Bodenkörper selenreichere Kristalle.

Wir nehmen an, daß der Transport von Chromsulfid und -selenid über CrCl<sub>2</sub> erfolgt. Unter Zurechnung der beobachteten Transportraten konnten die bisher nicht bekannten *Bildungsenthalpien* von Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> zu 85 ± 7 bzw. 64 ± 7 Kcal/Mol abgeschätzt werden (Einzelheiten vgl. die Dissertation von BERTRAM<sup>2</sup>).

Nach JELLINEK<sup>9</sup> kristallisiert Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> in einer rhomboedrischen (CrS<sub>1,463</sub>-CrS<sub>1,480</sub>)<sup>10</sup> und in einer trigonalen (CrS<sub>1,420</sub>-CrS<sub>1,463</sub>)<sup>10</sup> NiAs-Defektstruktur mit geordneter Verteilung der Kationenleerstellen. Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ist nach CHEVERTON *et al.*<sup>11</sup> mit rhomboedrischem Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> isotyp. Eine mit trigonalem Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> isotype Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Modifikation ist bisher nicht bekannt. WEHMEIER *et al.*<sup>6</sup> erhielten beim chemischen Transport mit Jod eine trigonale Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Phase mit gegenüber rhomboedrischem Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> verdoppelten Gitter-

Tabelle. Versuchsbedingungen und Kristalldaten der mit CrCl<sub>3</sub> (oder AlCl<sub>3</sub>) transportierten Chromchalkogenide. Die Größe der nach 50–80-stdg. Erhitzen in abgeschmolzenen Quarzampullen erhaltenen sechseckigen hexagonalen Plättchen oder Rhomben (1120 und 0001 Flächen) betrug bis zu 5 · 5 · 0,2 mm. Die Zusammensetzung der Kristalle, auf die sich die angegebenen Kristalldaten beziehen, wurde mit der Elektronenstrahlmikrosonde bestimmt. Die Zahl der angegebenen Stellen entspricht der Meßgenauigkeit. Der Selengehalt von verschiedenen Kristallen eines Transportversuches differierte um etwa ± 2,5%. Die Gitterdaten der mit \* bezeichneten Kristalle stimmen mit den Werten des Bodenkörpers überein.

Bodenkörper	Temperaturgefälle [°C]	Transportierte Phase	Kristalldaten [Å]	
			a	c
Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1000 → 850	Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	5,939	16,64
		JELLINEK <sup>9</sup>	5,939	16,65
			5,937	16,698
		POPMA <i>et al.</i> <sup>12</sup>	5,9384	16,6683
Cr <sub>2</sub> S <sub>2,5</sub> Se <sub>0,5</sub>	980 → 840	Cr <sub>2</sub> S <sub>2,25</sub> Se <sub>0,75</sub>	6,018	16,84
Cr <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Se	980 → 790	Cr <sub>2</sub> S <sub>2,0</sub> Se <sub>1,0</sub> *	6,046	16,89
Cr <sub>2</sub> S <sub>1,9</sub> Se <sub>1,1</sub>	980 → 820	Cr <sub>2</sub> S <sub>1,68</sub> Se <sub>1,32</sub>	6,079	16,99
2Cr + 2S + Se	975 → 760	Cr <sub>2</sub> S <sub>1,35</sub> Se <sub>1,65</sub>	6,112	17,09
2Cr + 1,5S + 1,5Se	1000 → 780	Cr <sub>2</sub> S <sub>1,3</sub> Se <sub>1,7</sub>	6,120	17,11
Cr <sub>2</sub> SSe <sub>2</sub>	980 → 850	Cr <sub>2</sub> S <sub>1,0</sub> Se <sub>2,0</sub> *	6,150	17,15
2Cr + S + 2Se	1000 → 780	Cr <sub>2</sub> S <sub>0,98</sub> Se <sub>2,02</sub>	6,150	17,16
2Cr + S + 2Se	930 → 770	Cr <sub>2</sub> S <sub>0,84</sub> Se <sub>2,16</sub>	6,169	17,24
Cr <sub>2</sub> SSe <sub>2</sub>	850 → 780	Cr <sub>2</sub> S <sub>0,52</sub> Se <sub>2,48</sub>	6,201	17,33
Cr <sub>2</sub> S <sub>0,3</sub> Se <sub>2,7</sub>	980 → 800	Cr <sub>2</sub> S <sub>0,3</sub> Se <sub>2,7</sub> *	6,226	17,33
2Cr + 3Se	980 → 820	Cr <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	6,255	17,44
		CHEVERTON <i>et al.</i> <sup>11</sup>	6,254	17,41
		WEHMEIER <i>et al.</i> <sup>6</sup>	12,509	34,765

konstanten. Die Verdoppelung der Achsen konnte jedoch nur auf den Einkristallaufnahmen beobachtet werden.

Die von uns mit  $\text{CrCl}_3$  oder  $\text{AlCl}_3$  als Transportmittel erhaltenen  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ - und  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$ -Einkristalle besaßen ohne Ausnahme die von JELLINEK<sup>9</sup> angegebene rhomboedrische Struktur. Auch in den Einkristallaufnahmen ( $\text{CrK}\alpha$ -Strahlung) wurden keine zusätzlichen Reflexe beobachtet.

Ein Vergleich der *Kristalldaten* mit Literaturwerten (vgl. die Tabelle) zeigt, daß beim Transport die jeweils chalkogenreichsten Phasen erhalten wurden. Die Gitterkonstanten der Mischkristalle erfüllen die Vegardsche Regel (lineare Abhängigkeit vom Selen-Schwefel-Verhältnis). Die pyknometrische Dichte der einkristallinen Proben stimmt gut mit den Röntgengichten überein.

Aus den Untersuchungen mit einer *Elektronenstrahlmikrosonde* ging hervor, daß die mit  $\text{CrCl}_3$  transportierten  $\text{Cr}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ -Kristalle einen *zonalen Aufbau* in bezug auf das Selen-Schwefel-Verhältnis besitzen. Gemessen wurden die Intensitäten der  $\text{K}\alpha$ -Linien von Chrom und Selen (Standard  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$ ).

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. D. LUTZ, Gesamthochschule Siegen, D-5930 Hüttental-Weidenau, Paul-Bonatz-Straße 9-11.

Die Intensitätsschwankungen der  $\text{SeK}\alpha$ -Linie innerhalb des Kristalls lagen bei  $\pm 1,5\%$ .

Herrn Dipl. Min. J. BECKER, Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Köln (Direktor: Prof. Dr. K. JASMUND), danken wir für die Aufnahmen mit der Elektronenstrahlmikrosonde. Ferner danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- <sup>1</sup> VI. Mitt.: H. D. LUTZ u. K.-H. BERTRAM, Z. anorg. allg. Chem. **401**, 185 [1973].
- <sup>2</sup> K.-H. BERTRAM, Teil der Dissertation, Köln 1972.
- <sup>3</sup> R. NITSCHKE, Fortschr. Mineral. **44**, 231 [1967].
- <sup>4</sup> G. HARBECKE, S. B. BERGER u. F. P. EMMENEGGER, Solid State Commun. **6**, 553 [1968].
- <sup>5</sup> H. D. LUTZ, Cs. LOVÁSZ, K.-H. BERTRAM, M. SREČKOVIĆ u. U. BRINKER, Mh. Chem. **101**, 519 [1970].
- <sup>6</sup> F. H. WEHMEIER, E. T. KEVE u. S. C. ABRAHAMS, Inorg. Chem. [Washington] **9**, 2125 [1970].
- <sup>7</sup> M. SREČKOVIĆ, Dissertation, Köln 1970.
- <sup>8</sup> T. TAKAHASHI, J. Crystal Growth **6**, 319 [1970].
- <sup>9</sup> F. JELLINEK, Acta crystallogr. [Copenhagen] **10**, 620 [1957].
- <sup>10</sup> K. IGAKI, N. OHASHI u. M. MIKAMI, J. physic. Soc. Japan **31**, 1424 [1971].
- <sup>11</sup> M. CHEVRETON u. B. DUMONT, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. **267 C**, 884 [1968].
- <sup>12</sup> T. J. A. POPMA, C. HAAS u. B. VAN LAAR, J. Phys. Chem. Solids **32**, 581 [1971].

### 5-Methyl-*o*-benzotrithiolon-2, ein weiteres Thionylmercaptid hoher Stabilität<sup>1</sup>

5-Methyl-*o*-benzotrithiolon, another Thionylmercaptide of High Stability<sup>1</sup>

KURT STEINLE und MAX SCHMIDT

Institut für Anorganische Chemie  
der Universität Würzburg

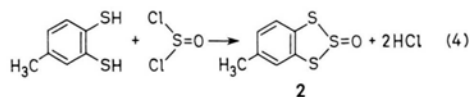
(Z. Naturforsch. **28b**, 686-687 [1973];  
eingegangen am 9. Juli 1973)

Synthesis, thermostable, thionylmercaptide

Wie wir an dieser Stelle<sup>2</sup> früher berichteten, beträgt bei 100 °C die Halbwertszeit für den Zerfall des *o*-Benzotrithiolon-2 in Schwefeldioxid und Polyphenylenpolysulfid 150 Stdn. Dagegen gibt eine andere Arbeitsgruppe<sup>3</sup> für den gleichartigen Zerfall des rohen 5-Methylderivates der Verbindung

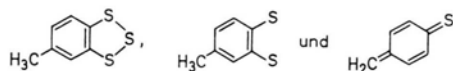
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. SCHMIDT, Institut f. Anorgan. Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Am Hubland.

eine Halbwertszeit von nur 0,5 Stdn. bei 100 °C an. Für einen so gravierenden Einfluß des Methylsubstituenten auf die Stabilität der S-S-Bindung im Heteroring, wie er sich aus einer derartigen Steigerung der Thermolabilität zu ergeben schien, fanden wir keine Erklärung. Wir haben deshalb das 5-Methylbenzotrithiolon-2 erstmals rein dargestellt nach:



Die Verbindung **2** entsteht dabei in Form schwefelgelber Kristalle vom Schmelzpunkt 97,3 bis 97,8 °C. IR-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$  gemessen):  $\nu_{(\text{S}=\text{O})}$  1142  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{(\text{S}-\text{Ssym})}$  494  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{(\text{S}-\text{S})\text{antisym}}$  437  $\text{cm}^{-1}$ . Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum<sup>4</sup> zeigt ein Phenylmultiplett um -437 Hz (gegen TMS extern) mit zwei Schwerpunkten bei -435 Hz und -494 Hz, deren Flächen sich wie 1 : 2 verhalten, entsprechend einem schwefelfernen und zwei schwefelnahen Ringprotonen. Die Gesamtfläche des Phenylsignals ist gleich der des scharfen Methylsignals bei -144 Hz.

Das Massenspektrum<sup>5</sup> zeigt neben dem Molekülpeak (Masse 202) folgende Fragmente:



Die sublimierte Verbindung haben wir bei 100 °C der Thermolyse nach



unterworfen und die SO<sub>2</sub>-Entwicklung gemessen. Die dabei gefundene Halbwertszeit von 160 Stdn. weicht nicht signifikant von der Halbwertszeit für den thermischen Zerfall der Stammverbindung (150 Stdn.) bei gleicher Temperatur ab.

Das unterschiedliche Ergebnis von FIELD und LACEFIELD für die Zerfallsgeschwindigkeit von Verbindung 2 führen wir auf einen Restgehalt von Amin in ihrem Substrat zurück. Wir verfolgten deshalb die Thermolyse von 2 nach Zusatz von 2 Gew.-% Dimethylanilin und fanden unter sonst gleichen Bedingungen eine Verkürzung der Halbwertszeit von 160 auf 2 Stdn. durch die katalytische Wirkung der Base.

### Experimentelles

*Darstellung von (CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>S<sub>3</sub>O*: 2,88 ml (0,035 Mol) Thionylchlorid und 6,15 g (0,035 Mol) Toluol-3,4-dimercaptan werden in je 40 ml Toluol gelöst und unter Rühren und Eiskühlung zu 100 ml leerem Toluol getropft. Dauer ca. 30 Min. Die Mischung wird auf 50 °C erhitzt, bis der Großteil des gelösten Chlorwasserstoffes entwichen ist, und heiß filtriert. Bei gleicher Temperatur und 12 Torr wird das klare Filtrat am Rotavapor auf 20 ml eingengt und zur Kristallisation in ein Eis-Kochsalzbad gestellt. Das Produkt fällt in gelben Nadeln an, die abgenutzt,

gewaschen und im Exsiccator getrocknet werden. Sie lassen sich bei 70 °C an der Quecksilberdiffusionspumpe sublimieren und ergeben 4,8 g Sublimat vom Schmelzpunkt 97,3–97,8 °C, entsprechend einer Ausbeute von 68% Mol.-Gew. (kryoskopisch in Benzol) 203 (202,3).

### Analyse

Ber.	C 41,5	H 2,99	S 47,5,
Gef.	C 41,1	H 3,0	S 47,8.

Thermolyse: 0,607 g (3 mMol) 5-Methyl-*o*-benzotrithiolon-2 wurden in einem thermostatisierten Ölbad auf 100 ± 0,5 °C gehalten. Dabei wurde die Substanz von Stickstoff überstrichen, der anschließend mit ca. 1 Blase pro 3 Min. 15 ml (1,5 mVal) mit KJ gesättigte 0,1 N Jodlösung durchperlte. Die Jodlösung entfärbte sich nach 6½ Tagen.

Der Versuch wurde unter identischen Bedingungen mit der gleichen Menge 5-Methyl-*o*-benzotrithiolon-2, dem aus einer Wägebürette ein Tropfen (13 mg; 2,14 Gew.-%) Dimethylanilin beigelegt worden waren, wiederholt. Hierbei verschwand die Jodfarbe nach 2 Stdn. und 7 Min.

Den Herren Prof. Dr. E. FAHR und Dr. PELZ danken wir für die Aufnahme des Massenspektrums.

<sup>1</sup> II. Mitt.: Heterodithiole.

<sup>2</sup> K. STEINLE u. M. SCHMIDT, Z. Naturforsch. **27b**, 83–84 [1972].

<sup>3</sup> L. FIELD u. W. B. LACEFIELD, J. org. Chemistry **31**, (11) 3555 [1966].

<sup>4</sup> Varian T 60 NMR-Spektrometer.

<sup>5</sup> Varian MAT SM-1 BH, Proben temperatur 20 °C, Temperatur der Elektronenstoßionenquelle 200 °C, Emission 240 mA, Energie 70 eV, 0,1 mSek., Auflösung 4000, Bereich 18–340 Mz, Registriergeschwindigkeit 18–11.