TiS₂-Schichten liegen. Ob alle C-Atome streng in einer Ebene liegen, ist allerdings unsicher. Die (00l)-Interferenzen sind stark verbreitert und höhere Ordnungen sind sehr intensitätsschwach. Eine detaillierte röntgenographische Auswertung liefert daher keine genauen Aussagen. Mit Di-*n*-heptylamin ist der Schichtabstand stärker erhöht ($\Delta d = 10,9 \text{ \AA}$). Zur Di-*n*-octylverbindung hin vergrößert sich der Abstand um weitere 3,4 $\text{\AA}$ und zum Di-*n*-decylamin schließlich sogar um weitere 13,9 $\text{\AA}$. Mit steigender Kettenlänge muß sich daher die Neigung der Längsachsen der Alkylketten zu den Schichten sehr stark erhöhen.

Es fällt auf, daß der Schichtabstand des Di-*n*-decylamin-TiS₂ nur um ca. 0,3 $\text{\AA}$ kleiner ist als im Mono-*n*-decylamin-TiS₂. Offensichtlich kann bei dieser Kettenlänge durch den Einbau einer Kinke je Alkylkette erreicht werden, daß sich die steil aufgerichteten Ketten parallel lagern. Daß die Kinke den Abstand nicht stärker verkürzt, hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß sich hier die in den Doppelschichten aufeinanderstoßenden Methylengruppen nicht mehr so gut verzahnen können wie in den Mono-*n*-alkylamin-Verbindungen.

¹ A. WEISS u. R. RUTHARDT, Z. Naturforsch. **28b**, 249 [1973].

Mischkristalle von Se_nS_{12-n} mit S₁₂*

Mixed Crystals of Se_nS_{12-n} with S₁₂*

JOHANNES WEISS und WULF BACHTLER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. **28b**, 523-524 [1973];
eingegangen am 27. März/3. Mai 1973)

Sulphur-selenium

Wie wir vor kurzem zeigen konnten, entsteht bei der Reaktion von TeCl₄ mit Sulfanen Cl₂TeS₇¹, ein achtegliedriger Ring, der Tellur der Oxydationsstufe +4 enthält. SeCl₄ reagiert mit Sulfanen nicht in dieser Weise. Hier entstehen neben einem gelben, unlöslichen, wohl polymeren Produkt und achtegliedrigen Ringen der Zusammensetzung Se_nS_{8-n} in geringen Mengen zwölfgliedrige Ringe Se_nS_{12-n}: Wir beobachteten unter den Reaktionsprodukten gelbe Kristalle, die den Kristallen des Cyclododekaskchwefels, S₁₂,² außerordentlich ähnlich waren. Insbesondere waren bei gleicher Raumgruppe die Gitterkonstanten³ fast die gleichen. Die Kristalle sind intensiver gelb als S₁₂, die Löslichkeit in Benzol und CS₂ ist geringer. Die Analyse zeigte, daß außer Schwefel Selen in unterschiedlichen Mengen vorhanden ist. Die gleiche Substanz, in etwas besserer Ausbeute, erhielten wir auch bei der Umsetzung von Se₂Cl₂ anstelle von SeCl₄.

Arbeitsvorschrift

a. In eine auf -30 bis -40 °C gekühlte Suspension von 20 g SeCl₄ in 1000 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ und 500 ml CS₂ läßt man im Verlaufe von 5-8 Std. eine Lösung von 35 g Rohsulfan⁴ in 200 ml CS₂ unter Rühren zutropfen. Man rührt noch weitere 30 min und läßt dann über Nacht bei -30 °C stehen. Nach dem Abfiltrieren wird der gelbe Rückstand zunächst mehrmals mit kleinen Portionen (ca. 50-100 ml) CS₂ bei Zimmertemperatur extrahiert. Dabei lösen sich die achtegliedrigen Ringe Se_nS_{8-n}. Aus dem Rückstand wird dann mit 1000 ml CS₂ die Hauptmenge der zwölfgliedrigen Ringe ebenfalls bei Zimmertemperatur herausgelöst. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer i. Vak. eingengt und auf -30 °C abgekühlt. Nach einigem Stehen werden die ausgeschiedenen, gelben Kristalle abgesaugt. Ausbeute 100-200 mg.

b. Aus 2 Tropftrichtern werden eine Lösung von 25 g Se₂Cl₂ in 250 ml CS₂ und eine Lösung von 20 g Rohsulfan in 250 ml CS₂ mit gleicher Tropfgeschwindigkeit in auf -20 °C abgekühlte 1000 ml CS₂ möglichst langsam eingetrofft. Aufarbeitung wie unter a. Ausbeute 200-300 mg.

Das nach b. hergestellte Rohprodukt ist reicher an Selen. Durch mehrmaliges vorsichtiges Umkristallisieren aus CS₂ und Benzol konnte der Se-Gehalt auf maximal 29% erhöht werden, entsprechend einer Zusammensetzung Se_{1,7}S_{10,3}.

Röntgenstrukturanalyse

Für die Strukturbestimmung wurde ein nach b. hergestellter Kristall verwendet mit einem Selen-Gehalt von 26% entsprechend einer Bruttoszusammensetzung von Se_{1,5}S_{10,5}. Aus Diffraktometeraufnahmen (AED, Siemens, 5-Wertmessung, θ -2 θ -Abtastung, MoK α -Strahlung) wurden 314 unabhängige Reflexe erhalten, deren Intensitäten in der üblichen Weise korrigiert wurden.

*III. Mitt. über Interchalkogen-Verbindungen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. JOHANNES WEISS, Anorg. Chem. Institut, D-6900 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7.

Gitterkonstanten: (rhombisch, Raumgruppe D_{2h}^{12} -Pnnm, $Z = 2$), in Klammern die Werte von S_{12}^3 .

a 477,4 pm (473,0),
 b 919,3 pm (910,4),
 c 1468,0 pm (1457,4).

Es zeigte sich, daß von den 4 unabhängigen Punktlagen des S_{12} (Abb. 1) 2 Lagen (II und IV)

Abb. 1 Projektion eines Moleküls auf die bc-Ebene.

von Schwefel besetzt sind, die beiden anderen (I und III) zu 25% von Selen und zu 75% von Schwefel. Die Struktur wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert, wobei für die Atome I und III mittlere Atomfaktoren, entsprechend den Anteilen von Selen und Schwefel eingesetzt wurden.

Der R -Wert war nach 2 Cyclen mit isotropen Temperaturfaktoren 0,15, nach 3 weiteren Cyclen mit anisotropen Temperaturfaktoren 0,073.

Atomparameter:

	x	y	z
I	O	O	2283 (3)
II	2453 (16)	1297 (5)	1398 (3)
III	0106 (16)	3193 (4)	1143 (2)
IV	7642 (22)	2728 (8)	O

Analyse und Strukturbestimmung zeigen, daß hier Mischkristalle vorliegen aus einer Verbindung der Zusammensetzung Se_nS_{12-n} und S_{12} . Welcher Selen-haltige 12-Ring vorliegt, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden. Am wahrscheinlichsten dürfte es sich aber um ein Se_2S_{10} handeln, in dem sich die beiden Selen-Atome gegenüberliegen, wobei diese Ringe in der Elementarzelle -statistisch- verschiedene Orientierungen einnehmen. Selen-Selen-Bindungen liegen in diesen Ringen nicht vor.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Verband der Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeit durch Sachbeihilfen.

Die Rechnungen wurden durchgeführt auf einer Siemens 2002 am Astronomischen Recheninstitut der Universität Heidelberg, die Verfeinerung mit dem ORFLS-Programm von BUSING, MARTIN und LEVY⁵ am Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt.

¹ J. WEISS u. M. PUPP, Angew. Chem. **82**, 447 [1970].

² M. SCHMIDT u. E. WILHELM, Angew. Chem. **78**, 1020 [1966].

³ A. KOTOGLU u. E. HELLNER, Angew. Chem. **78**, 1021 [1966].

⁴ G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, **Band 1**, S. 315 ff, Enke-Verlag, Stuttgart 1960.

⁵ W.R. BUSING, K.O. MARTIN u. H.A. LEVY, ORFLS. Report ORNTL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1962.