

Zur Kristallstruktur von Ammoniumtetrathiomolybdat

Von H. SCHÄFER, G. SCHÄFER und A. WEISS

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg
(Z. Naturforschg. 19 b, 76 [1964]; eingegangen am 11. Oktober 1963)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Thio-salze¹ erschien die Kenntnis der Atomabstände im Ammoniumtetrathiomolybdat $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ von Interesse. Für diese Verbindung hatte bereits GATTOW² die Gitterdimensionen bestimmt und aus den Achsenverhältnissen und den Auslöschungen auf den $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Typ geschlossen. Unsere Untersuchungen haben diese Erwartung bestätigt.

Die Schwefelatome sind tetraedrisch um die Molybdänatome angeordnet. Allerdings sind die Tetraeder leicht verzerrt. Die Mo—S-Abstände betragen 2,21, 2,15, 2,16 und 2,16 Å. Macht man die Tetraeder regulär, so wird die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden schlechter. Innerhalb eines Tetraeders sind die Schwefelatome 3,46, 3,59, 3,60 und 3,61 Å voneinander entfernt. Der kürzeste S—S-Abstand zwischen zwei Tetraedern ist 3,54 Å. Die Ammoniumionen der einen vierzähligen Lage sind von 10 Schwefelatomen im Abstand von 3,36 bis 3,93 Å umgeben. Auf der zweiten vierzähligen Lage zählt man 9 Schwefelnachbarn im Abstand von 3,21 bis 3,59 Å.

Der Richtigkeitsquotient beträgt für den Äquator 0,15, für die 1. Schichtebene 0,16, für die 2. Schichtebene 0,17 und für die 3. Schichtebene 0,16.

¹ H. SCHÄFER, G. SCHÄFER u. A. WEISS, Z. Naturforschg. 18b, 665 [1963].

Es ist interessant, daß die Anionen AsS_4^{3-} , MoS_4^{2-} und WS_4^{2-} nahezu gleiche Dimensionen haben:

S—S-Abstände in	AsS_4^{3-}	MoS_4^{2-}	WS_4^{2-}
	[Å]	[Å]	[Å]
	3,51	3,46	3,51
	3,53	3,59	3,52
	3,60	3,60	3,53
	3,77	3,61	3,59

Die X—S-Abstände betragen in

$\text{PS}_4^{3-}(\text{AlPS}_4)$	$\text{PS}_4^{3-}(\text{BPS}_4)$	AsS_4^{3-}	MoS_4^{2-}	WS_4^{2-}
[Å]	[Å]	[Å]	[Å]	[Å]
$4 \times 2,06$	$4 \times 2,16$	2,20	2,15	2,16
bzw.		2,21	2,16	2,16
$4 \times 2,12$		2,21	2,16	2,16
		2,26	2,21	2,18

Kristallographische Daten für $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$:

orthorhombisch, Raumgruppe: $D_{2h}^{16} - \text{Pnma}$

$a=9,59$, $b=7,00$, $c=12,28$ Å (2)

4 Formeleinheiten

$d_{\text{exp.}}=2,08$ (g/cm³) $d_x=2,10$ (g/cm³)

4 Mo	auf 4 c mit $x=0,250$	$y=0,250$	$z=0,073$
8 S	auf 8 d mit $x=0,350$	$y=0,003$	$z=0,144$
4 S	auf 4 c mit $x=0,281$	$y=0,250$	$z=0,896$
4 S	auf 4 c mit $x=0,027$	$y=0,250$	$z=0,105$
4 NH_4	auf 4 c mit $x=0,676$	$y=0,250$	$z=0,105$
4 NH_4	auf 4 c mit $x=0,452$	$y=0,250$	$z=0,655$

Herrn Prof. FRICKE vom astronomischen Recheninstitut der Universität Heidelberg sind wir für die Bereitstellung von Rechenzeit auf der Datenverarbeitungsanlage Siemens 2002 sehr zu Dank verpflichtet.

² G. GATTOW, Naturwissenschaften 46, 425 [1959].

Identifizierung von gaschromatographisch getrennten Aromastoffen in Honigen

Von E. CREMER und M. RIEDMANN

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Innsbruck
(Z. Naturforschg. 19 b, 76—77 [1964]; eingegangen am 19. Oktober 1963)

HARTECK, EDSE und GROTH² haben maßgebend zur Entwicklung der Gaschromatographie beigetragen, indem sie den Gebrauch der Wärmeleitfähigkeitszelle (WLZ) zum analytischen Nachweis von Gasen angeregt und das Gerät zu einem hochempfindlichen Detektor frühzeitig entwickelt haben.

Es seien hier Erfahrungen bei der gaschromatographischen Trennung der Komponenten des Honigaromas mitgeteilt, die unter Verwendung der WLZ, des FID und des Massenspektrometers als Anzeigegeräte durchgeführt wurde.

DÖRRSCHEIDT³ benutzte eine gepackte Säule (Sterchamol mit 20% Carbowax 1500) und eine WLZ als Detektor, wobei allerdings eine Anreicherung der Aromastoffe durch Extraktion notwendig war. Die gleiche Zahl von Komponenten erhielt man bei Verwendung des FID mit sehr geringen Substanzmengen, wobei die Probe ohne Anreicherung direkt aus der Gasphase über dem Honig entnommen wurde. DÖRRSCHEIDT und FRIEDRICH⁴ konnten 31 Komponenten trennen. Es gelang aber eine Identifizierung durch Vergleich der Durchbruchzeiten reiner Substanzen nur in wenigen Fällen. Es erschien daher erforderlich, verbesserte Methoden anzuwenden, um die Komponenten zu identifizieren.

Apparatives: Zur Ausführung der Trennung der Aromastoffe wurde ein Fraktometer 116 E von Perkin Elmer, ausgerüstet mit FID und Philips-Kompenso-graph, verwendet. Die Aromastoffe wurden durch Gas-

¹ Herrn Prof. Dr. W. GROTH zum 60. Geburtstag gewidmet.

² Vgl. R. EDSE u. P. HARTECK, Angew. Chem. 52, 32 [1939]; 53, 210 [1940]; W. GROTH u. P. HARTECK, Naturwissenschaften 29, 535 [1941].

³ W. DÖRRSCHEIDT, Diss., Innsbruck 1961.

⁴ W. DÖRRSCHEIDT u. K. FRIEDRICH, J. Chromatogr. [Amsterdam] 7, 13 [1962].