

tometer PW 1051 gemessen. Die Gitterkonstanten wurden nach dem least-squares-Verfahren bei der Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung Göttingen auf einer UNIVAC 1108 errechnet. Die Messung der Raman-Spektren erfolgte an einem Coderg-

Raman-Spektrographen mit einem He-Ne-Laser der Firma O.I.P. Gent.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und die Bereitstellung von Sachmitteln.

¹ A. MÜLLER, N. WEINSTOCK, B. KREBS, B. BUSS u. A. FERWANAH, Z. Naturforsch. **26b**, 268 [1971].

² vgl. A. MÜLLER, Chimia [Zürich] **24**, 346 [1970].

³ A. MÜLLER, E. DIEMANN u. U. HEIDBORN, Z. anorg. allg. Chem. **371**, 136 [1969]; A. MÜLLER, N. WEINSTOCK u. H. SCHULZE, Spectrochim. Acta [London] [1972], im Druck.

⁴ A. MÜLLER u. E. DIEMANN, Chem. Ber. **102**, 945 [1969].

Übergangsmetallchalkogenverbindungen Über Verbindungen des Typs $\text{Cu}_3\text{TaS}_x\text{Se}_{4-x}$

Compounds of the Type $\text{Cu}_3\text{TaS}_x\text{Se}_{4-x}$

A. MÜLLER und W. SIEVERT

Institut für Chemie der Universität Dortmund

(Z. Naturforsch., **27 b**, 722–723 [1972]; eingegangen am 30. März 1972)

Nach röntgenographischen^{1,2} und spektroskopischen Untersuchungen³ von Verbindungen des Typs A_3MeX_4 ($\text{A} = \text{Tl}, \text{Cu}$; $\text{Me} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) erschien es von Interesse, Verbindungen des Typs $\text{A}_3\text{MeS}_3\text{Se}$, $\text{A}_3\text{MeS}_2\text{Se}_2$ und A_3MeSSe_3 darzustellen und zu untersuchen. Die Interpretation der Schwingungsspektren der A_3MeX_4 -Verbindungen ergab, daß im Gegensatz zu den Thalliumchalkogenometallaten bei den Cu-Verbindungen keine isolierten Anionen vorliegen.

Analog zur Darstellung der im Sulvanit¹-Typ kristallisierenden Verbindungen Cu_3MeX_4 wurden stöchiometrische Mengen der Elemente in evakuierten Glasrohren 14 Tage auf 550° erhitzt. Die Reaktionsprodukte sind pulverförmig. Die Farbe ändert sich von Cu_3TaS_4 (hell-gelbgrün) bis Cu_3TaSe_4 (intensiv olivgrün) kontinuierlich.

Die Pulverdiffraktogramme aller Verbindungen zeigen intensive, scharfe Reflexe, die sich kubisch indizieren lassen. Als Beispiel ist das Pulverdiffraktogramm des $\text{Cu}_3\text{TaS}_2\text{Se}_2$ abgebildet (Abb. 1). Die Gitterkonstanten zeigen vom Cu_3TaS_4 zum Cu_3TaSe_4 einen linearen Gang bei steigendem Selenanteil der Formel-einheit. Diese Beobachtung läßt sich auch für das von HULLIGER⁴ beschriebene $\text{Cu}_3\text{VS}_2\text{Se}_2$ aufzeigen. Es wurde ferner festgestellt, daß auch die Reaktionsprodukte mit nicht-ganzzahligem S–Se-Verhältnis sich in diese Gesetzmäßigkeit einfügen (vgl. Tab. 1 und Abb. 2).

Vom $\text{Cu}_3\text{TaSSe}_3$ konnten durch Jodid-Transport dun- gelgelbe, würfelförmige Einkristalle erhalten werden. Die durch Einkristallaufnahmen ermittelte Gitterkonstante bestätigt die aus Pulverdaten errechnete. Die Identität der Pulverdiffraktogramme bis auf die erwartungsgemäße Verschiebung der 2θ -Werte entsprechend den unterschiedlichen Gitterkonstanten deutet auf eine Quasi-Isotypie aller Verbindungen hin. Aus den experi-

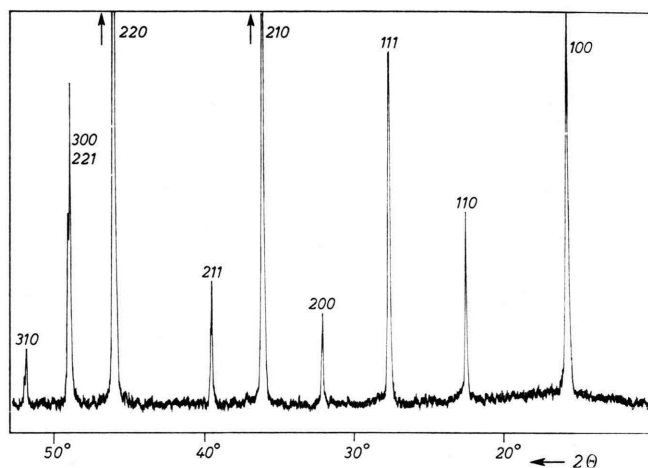


Abb. 1. Pulverdiffraktogramm von $\text{Cu}_3\text{TaS}_2\text{Se}_2$.

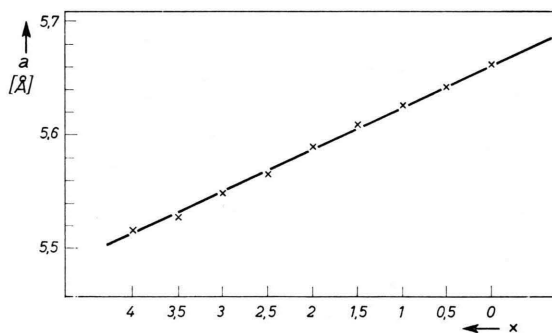


Abb. 2. Zunahme der Gitterkonstanten der Verbindungen $\text{Cu}_3\text{TaS}_x\text{Se}_{4-x}$ mit steigendem Selenanteil.

	[Å]	
Cu_3TaS_4	5,516	5,514 ¹
$\text{Cu}_3\text{TaS}_{3,5}\text{Se}_{0,5}$	5,528	
$\text{Cu}_3\text{TaS}_3\text{Se}$	5,550	
$\text{Cu}_3\text{TaS}_{2,5}\text{Se}_{1,5}$	5,567	
$\text{Cu}_3\text{TaS}_2\text{Se}_2$	5,591	
$\text{Cu}_3\text{TaS}_{1,5}\text{Se}_{2,5}$	5,609	
$\text{Cu}_3\text{TaSSe}_3$	5,627	
$\text{Cu}_3\text{TaS}_{0,5}\text{Se}_{3,5}$	5,645	
Cu_3TaSe_4	5,664	5,664 ¹

Tab. 1. Gitterkonstanten der Verbindungen $\text{Cu}_3\text{TaS}_x\text{Se}_{4-x}$.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. MÜLLER, Institut für Chemie, D-4500 Dortmund, August-Schmidt-Straße.

mentellen Befunden kann auf eine statistische Verteilung der Schwefel- und Selenatome im Kristallgitter geschlossen werden.

Für die entsprechenden Verbindungen des Niobs ergeben sich die gleichen Beobachtungen. Auch hier zeigen die Gitterkonstanten einen linearen Gang mit stei-

gendem Selengehalt der Formeleinheit. Eine ausführliche Diskussion auch der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen erfolgt an anderer Stelle.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und die Bereitstellung von Sachmitteln.

¹ A. E. VAN ARKEL et C. CREVECOEUR, J. less-common Metals [Amsterdam] 5, 177 [1963]; F. HULLIGER, Helv. physica Acta 34, 379 [1961].

² C. CREVECOEUR, Acta crystallogr. 17, 757 [1964].

³ A. MÜLLER, K. H. SCHMIDT, K. H. TYTKO, J. BOUWMA u. F. JELLINEK, Spectrochim. Acta [London] 28A, 381 [1972]; K. H. SCHMIDT, A. MÜLLER, J. BOUWMA u. F. JELLINEK, J. Mol. Structure 11, 275 [1972].

Kupfer(II)-2-thiophencarboxylat-monohydrat

Copper(II) 2-Thiophenecarboxylate Monohydrate

J. SOKOLÍK *, J. KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ *
und Š. ŠURKA **

(Z. Naturforsch. 27 b, 723–724 [1972]; eingegangen am 17. Februar 1972)

Bei gleichen Bedingungen, die zur Entstehung des Kupfer(II)-2-furancarboxylattrihydrats¹ führen, entsteht durch die Reaktion der 2-Thiophencarboxylat- und Cu²⁺-Ionen in der wäßrigen Lösung (pH ≈ 5) eine schwerlösliche Verbindung von der Zusammensetzung Cu(C₄H₃SCOO)₂·H₂O. Ber. 35,7% C, 2,40% H, 18,93% Cu, 5,37% H₂O; gef. 36,0% C, 2,4% H, 18,8% Cu, 5,2% H₂O.

Das Kupfer(II)-2-thiophencarboxylatmonohydrat weist schon bei der Zimmertemperatur ein magnetisches Moment auf, das markant niedriger als der „Spin-only“-Wert (1,73 B.M.) für Cu²⁺ ist. $\mu_{\text{eff}}^{293,3^\circ\text{K}} = 1,32$ B.M. (ermittelt anhand der Beziehung $\mu_{\text{eff}} = 2,83 [(\chi_{\text{M}}^{\text{kor}} - N\alpha)T]^{1/2}$, wobei für $N\alpha$ der Wert $60 \cdot 10^{-6}$ cgs. mol⁻¹ eingesetzt wurde²).

Das Elektronenspektrum des festen Cu(C₄H₃SCOO)₂·H₂O (Nujol-Suspension) weist eine Absorptionsbande mit der Lage des Maximums bei $\bar{\nu} = 14,64$ kK ($\lambda = 683$ nm) auf, die d-d-Übergängen zugehört. Eine weitere Bande, die sich als eine Schulter bei $\bar{\nu} \approx 27$ kK ($\lambda \approx 370$ nm) findet, kann im Einklang mit den magnetischen Eigenschaften der Spin-spin-Wechselwirkung zugeschrieben werden.

Das IR-Spektrum dieses Komplexes (Nujol-Suspension) weist in der Lage der Bande der asymmetrischen COO⁻-Valenzschwingung im Vergleich mit Natrium-2-thiophencarboxylat eine geringe Verschiebung in Richtung nach höheren Wellenzahlen ($\bar{\nu} = 1572$ cm⁻¹ bzw. 1603 cm⁻¹) auf.

Das EPR-Spektrum (derivativ) des untersuchten Komplexes (polykristallinisches Präparat) wurde bei der Zimmertemperatur gemessen (x-Band; $\nu = 9131$

Mc.sec⁻¹). Das Spektrum weist drei Linien auf, mit den Lagen der Zentren bei $H_I = 300$ G, $H_{II} = 4588$ G, $H_{III} = 5830$ G. Lage der Dublett-Linie: $H_{II}^{(1)} = 4512$ G, $H_{II}^{(2)} = 4659$ G. Das magnetische Spektrum des Cu(C₄H₃SCOO)₂·H₂O ist also für Zweikern-Kupfer(II)-Komplexe typisch, in denen im Rahmen der isolierten Paare der Cu²⁺-Ionen eine starke isotrope Austauschwechselwirkung zur Geltung kommt, die zur Entstehung des energetisch niedrigeren Singulett- (S=0) und höheren Triplettzustandes (S=1) führt. Das Spektrum wurde mit Hilfe des Spin-Hamiltonoperators³

$$\hat{H} = g_{\perp} \beta (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + g_{\parallel} \beta H_z \hat{S}_z + D \hat{S}_z^2 + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$$

interpretiert, wobei S=1 ist; E und D sind Feinstrukturparameter, die mit der Spaltung des paramagnetischen Triplets im magnetischen Null-Feld zusammenhängen. Die Parameter des Spin-Hamiltonoperators sind wie folgt: $g_{\parallel} = 2,358$, $g_{\perp} = 2,064$, $D = 0,337$ cm⁻¹, $E = 0,004$ cm⁻¹; $g = [1/3(g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2)]^{1/2} = 2,167$. Im Spektrum dieses Komplexes wurde bei dem den Werten $g \approx 2$ entsprechenden H kein Signal beobachtet. Das bedeutet, daß ähnlich wie das Kupfer(II)-acetatmonohydrat⁴ nicht einmal diese Verbindung eine Beimischung von einkernigen Struktureinheiten enthält.

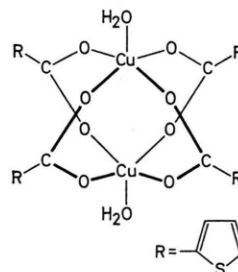


Abb. 1. Strukturschema des Komplexes [Cu₂(C₄H₃SCOO)₄(H₂O)₂].

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. J. KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ, CSc. Lehrstuhl f. anorgan. und org. Chemie d. Pharmazeut. Fakultät UK, Bratislava, ul. Kalinčáková 8, ČSSR.

* Lehrstuhl für anorganische und organische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät

** Lehrstuhl für experimentelle Physik der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Komenský-Universität, Bratislava, ČSSR