

## Über die Verbindung $Tl_2Cu(CO_3)_2$

The Compound  $Tl_2Cu(CO_3)_2$

HINRICH SEIDEL und RÜDIGER LEMOR

Institute für anorganische Chemie der Technischen Universität Hannover und der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. 26 b, 1193 [1971]; eingegangen am 19. August 1971)

Die Umsetzung von Kupfer(II)-oxid mit Kohlendioxid von etwa 3000 atm in einem Autoklaven führt im Temperaturbereich bis 300 °C lediglich zu einer mit steigender Temperatur immer rascher auftretenden Zersetzung des  $CuO$  zu  $Cu_2O$  und  $O_2$  sowie  $Cu$  und  $O_2$ . In Gegenwart von Wasser entstehen daneben die basischen Carbonate Malachit und Azurit.

Läßt man die Reaktion in Gegenwart von geschmolzenem  $Tl_2CO_3$  (Schmp. 273 °C) bei 300 °C unter dem gleichen  $CO_2$ -Druck über zwei Stdn. laufen, dann entsteht bei langsamer Abkühlung (1 Grad/Stde.) unter Druck die bislang unbekannt Verbindung  $Tl_2Cu(CO_3)_2$  in Form türkisfarbener, gut ausgebildeter Einkristalle. Diese lassen sich nach Zerschlagen des Schmelzkuchens ohne Schwierigkeiten mechanisch isolieren. Sie sind unempfindlich gegenüber der Luftfeuchtigkeit, lösen sich aber leicht in verdünnten Säuren unter  $CO_2$ -Entwicklung.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. SEIDEL, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, D-3000 Hannover 1, Callinstr. 46, Eingang 5.

Den Grund für die Reaktionsfähigkeit des Metalloxids unter  $CO_2$ -Druck in dem geschmolzenen Carbonat sehen wir in Anlehnung an Überlegungen von JANZ<sup>1</sup> darin, daß infolge der Löslichkeit des  $CO_2$  in der Schmelze und seiner Acceptorereigenschaften gegenüber  $O^{2-}$ -Ionen im Säure-Base-Gleichgewicht



nur noch eine sehr geringe Oxidionenkonzentration vorhanden sein kann.

Röntgenographische Untersuchungen an der neuen Substanz mit Weissenberg-, Präzessions- und Guinier-Aufnahmen ergeben eine monokline Symmetrie mit den Gitterkonstanten

$$a = 7,58_3 \text{ \AA}, \quad b = 9,79_9 \text{ \AA}, \quad c = 9,11_9 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad \beta = 111,51^\circ.$$

Die festgestellten Auslöschungsgesetze

$$h0l \text{ nur mit } l = 2n,$$

$$0k0 \text{ nur mit } k = 2n$$

führen zur Raumgruppe  $P2_1/c = C_{2h}^5$  (Nr. 14).

Aus den Rauminkrementen nach BILTZ<sup>2</sup> erhält man eine berechnete Dichte von 6,17 g/cm<sup>3</sup> mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die röntgenographische Dichte ergibt sich zu 6,21 g/cm<sup>3</sup>.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

<sup>1</sup> G. J. JANZ, J. chem. Educat. 44, 581 [1967].

<sup>2</sup> W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934.

## Synthese von Phosphonaten des Hexachlorbutadiens

Synthesis of Pentachlorobutadien-phosphonates

K. GORZNY \*

Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich, 5170 Jülich

Herrn Prof. FRANZ BROICH zum 65. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforsch. 26 b, 1193—1194 [1971]; eingegangen am 4. Mai 1971, revidiert am 29. Juli 1971)

Das Doppelbindungssystem des Hexachlorbutadiens (I) ist wegen der elektronenabziehenden Chlorsubstituenten außerordentlich elektronenarm. Reaktionen der Doppelbindungen lassen sich daher nur unter extremen Bedingungen erzwingen (z. B. Addition von Chlor

unter hohen Drucken und hohen Temperaturen zu Octachlorbutan und Dodekachlorbutan<sup>1</sup>). Da aus sterischen Gründen eine planare Anordnung der Kohlenstoffkette und somit Konjugation der Doppelbindungen nicht möglich ist, kann I keine „Dien-Reaktionen“ eingehen. Bei den wenigen in der Literatur beschriebenen Reaktionen<sup>2-5</sup> verhält sich I wie ein Alkylhalogenid R-X, dessen C-Cl-Bindung ziemlich reaktionsträge ist.

Bei der thermischen Umsetzung mit Phosphorigsäuretriestern, z. B. Trimethylphosphit (2) entsteht ein Isomerenmisch der Pentachlorbutadienylphosphonsäuredimethylester<sup>6</sup>. Dieses besteht, wie eine gaschromatographische Analyse jetzt gezeigt hat, aus den Phosphonestern 3 und 4 im Verhältnis 69 : 31 (Analyse [gef.]: C 21,7, H 1,9, P 9,21, Cl 52,6, -OCH<sub>3</sub> 18,8, Mol.-Gew. 330; Analyse [theor.]: C 21,5, H 1,8, P 9,27, Cl 53,0, -OCH<sub>3</sub> 18,5, Mol.-Gew. 334). Aus die-

Sonderdruckanforderungen an Dr. KLAUS GORZNY, Chem. Werke Hüls AG, D-4370 Marl, Postfach 1180.

\* Neue Adresse: Dr. KLAUS GORZNY, Chem. Werke Hüls AG, 4370 Marl.

<sup>1</sup> SHINODA, KIYONORI; IMURA, TAKESHI; YAMAKI, SHIGETOSHI, Jap. Pat. 6 804 326, C.A. 70, 1103 [1969].

<sup>2</sup> A. ROEDIG u. P. BERNEMANN, Liebigs Ann. Chem. 600, 1 [1956].

<sup>3</sup> G. MAAHS, Liebigs Ann. Chem. 686, 55 [1965].

<sup>4</sup> P. HEGENBERG u. G. MAAHS, Angew. Chem. 78, 939 [1966].

<sup>5</sup> G. MAAHS u. P. HEGENBERG, Angew. Chem. 78, 939 [1966].

<sup>6</sup> H. DRAWE u. K. GORZNY, Offenlegungsschrift 1 937 577 BRD (1971).