

## Komplexe Schwermetall-Boranate

Von Prof. Dr. P. W. SCHENK  
und Dipl.-Chem. WALTER MÜLLER

Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

R. W. Parry, D. R. Schulz und P. R. Girardot<sup>1)</sup> stellten aus  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{F}_3$  und  $\text{Na}[\text{BH}_4]$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  bei  $-45^\circ\text{C}$   $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{BH}_4]_3 \cdot \text{NH}_3$  als gelbe Kristall-Nadeln dar. Wir erhielten in wässriger ammoniakalischer Lösung durch Zusammenbringen stöchiometrischer Mengen von  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}[\text{BH}_4]$  unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre eine kristalline, rosafarbene Fällung, die nach raschem Absaugen, Waschen mit kaltem Äthanol und Äther und kurzem Trocknen die Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{BH}_4]_3$  besaß. Ebenso wurde blauviolette  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{BH}_4]_3$  aus  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dargestellt. Das Nickel-Salz ist beständiger als das Kobalt-Salz, das im Vakuum unter Verfärbung leicht Ammoniak abspaltet. Beide Salze entwickeln bei der Zersetzung mit Säuren nach folgender Gleichung Wasserstoff:

$$[\text{Me}(\text{NH}_3)_6][\text{BH}_4]_3 + 8\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MeCl}_2 + 2\text{B}(\text{OH})_3 + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 8\text{H}_2$$

Versuche zur Darstellung eines analogen komplexen Silberboranates ergaben eine anfänglich gelbe Fällung, die sich nach wenigen Sekunden unter Silber-Abscheidung zersetzte.

Eingegangen am 15. Juni 1959 [Z 797]

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 80, 1 [1958].

## Untersuchungen an ternären Fluoriden

Von Priv.-Doz. Dr. R. HOPPE

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster/W.

Nach vergeblichen Versuchen anderer Autoren<sup>1)</sup> haben wir die ersten Fluor-Verbindungen des vierwertigen Praseodyms, nämlich Komplexe vom Typ  $\text{Me}_2\text{PrF}_6$  ( $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ), durch Fluorierung von Mischungen der Zusammensetzung  $12\text{MeCl} + \text{Pr}_2\text{O}_3$  bei 390 bis  $490^\circ\text{C}$  dargestellt. Die farblosen, in der Hitze (unter  $\text{F}_2$ ) gelben Verbindungen hydrolysieren mit Wasser und scheiden aus saurer KJ-Lösung  $\text{J}_2$  ab. Das magnetische Verhalten und das IR-Spektrum<sup>2)</sup> bestätigen das Vorliegen vierwertigen Praseodyms. Strukturell stehen sie (mit Ausnahme des  $\text{Na}_2\text{PrF}_6$ ) wie die gleichfalls neu dargestellten Verbindungen  $\text{Me}_2\text{CeF}_6$  ( $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) und  $\text{Me}_2\text{ThF}_6$  ( $\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) erwartungsgemäß dem  $\beta_1$ - bzw.  $\beta_2$ - $\text{K}_2\text{UF}_6$ -Typ nahe.

$\text{KCuF}_6$  und  $\text{RbCuF}_6$  kristallisieren in einem tetragonal gestauchten Perowskit-Typ ( $a = 4,14 \text{ \AA}$ ;  $c = 3,92 \text{ \AA}$  bzw.  $a = 4,26 \text{ \AA}$ ;  $c = 3,95 \text{ \AA}$ ;  $Z = 1$ ). Beide Verbindungen zeigen Antiferromagnetismus, was sich aus der Kristallstruktur heraus (jedes  $\text{Cu}^{4+}$ -Ion hat zwei nächste F-Nachbarn in Richtung der c-Achse) verstehen läßt.

Die Untersuchungen wurden gemeinsam mit Dipl.-Chem. W. Liebe und cand. chem. H. Matlauch durchgeführt.

Eingegangen am 18. Juni 1959 [Z 793]

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. B. B. Cunningham, D. C. Feay u. M. A. Rollier, J. Amer. chem. Soc. 76, 3361 [1954]. — <sup>2)</sup> Für die IR-Messungen danken wir Dr. D. Sharp, Imperial College of Science and Technology (University of London), sehr herzlich.

## Untersuchungen an ternären Oxiden

Von Priv.-Doz. Dr. R. HOPPE

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster/W.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Struktur-Systematik ternärer Fluoride und Oxyde<sup>1)</sup> haben wir die bislang unbekannten Verbindungen  $\text{LiScO}_2$ ,  $\text{NaScO}_2$ ,  $\text{LiYO}_2$ ,  $\text{KInO}_2$  und

$\text{LiSbO}_2$  dargestellt und  $\text{LiGaO}_2$ ,  $\text{LiBiO}_2$ ,  $\text{SrZnO}_2$ ,  $\text{BaZnO}_2$  sowie  $\text{BaCdO}_2$  erneut untersucht. Sie wurden auf verschiedenen Wegen, meist durch Erhitzen äquimolarer Mischungen von Alkalicarbonat bzw. -oxyd mit dem entsprechenden zweiten Oxyd auf 600 bis  $1200^\circ\text{C}$  unter Ar bzw.  $\text{N}_2$  synthetisiert. Von  $\text{LiSbO}_2$ ,  $\text{LiBiO}_2$ ,  $\text{LiGaO}_2$ ,  $\text{SrZnO}_2$ ,  $\text{BaZnO}_2$  und  $\text{BaCdO}_2$  konnten Einkristalle erhalten werden, z. T. erst bei hohen Temperaturen ( $\text{LiGaO}_2$ :  $1600^\circ\text{C}$ ).

$\text{LiScO}_2$  ( $a = 4,18 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,30 \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$ ) und  $\text{LiYO}_2$  ( $a = 4,43 \text{ \AA}$ ;  $c = 10,89 \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$ ) kristallisieren tetragonal und sind dem  $\text{LiInO}_2$ <sup>2)</sup> isotyp.  $\text{NaScO}_2$  ( $a = 3,18 \text{ \AA}$ ;  $c = 18,09 \text{ \AA}$ ;  $Z = 3$ ) und  $\text{KInO}_2$  ( $a = 3,29 \text{ \AA}$ ;  $c = 18,29 \text{ \AA}$ ;  $Z = 3$ ) sind dem hexagonal-rhomboedrischen  $\text{NaInO}_2$ <sup>2)</sup> isotyp.  $\text{LiGaO}_2$  ( $a = 5,01 \text{ \AA}$ ;  $b = 6,37 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,40 \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$ ) sowie  $\text{LiBiO}_2$  ( $a = 5,02 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,23 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,04 \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$ ) kristallisieren rhombisch, ebenso vermutlich  $\text{LiSbO}_2$  (bisher nur Pulver-Aufnahmen). Rhombische Symmetrie zeigen auch die Elementarzellen von  $\text{SrZnO}_2$  ( $a = 6,37 \text{ \AA}$ ;  $b = 11,67 \text{ \AA}$ ;  $c = 11,82 \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$ ) und  $\text{BaCdO}_2$  ( $a = 3,67 \text{ \AA}$ ;  $b = 6,15 \text{ \AA}$ ;  $c = 23,4 \text{ \AA}$ ;  $Z = 8$ ), während  $\text{BaZnO}_2$  hexagonal ( $a = 5,88 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,73 \text{ \AA}$ ;  $Z = 3$ ) kristallisiert. Mit Ausnahme von  $\text{LiBiO}_2$  (schwach gelbliche Blättchen) und  $\text{BaCdO}_2$  (gelbe Säulen) sind die Verbindungen farblos. Mit Wasser bzw. Luftfeuchtigkeit tritt meist schnelle Hydrolyse ein.

Die Untersuchungen wurden gemeinsam mit Dipl.-Chem. G. Diekhous, Dipl.-Chem. B. Schepers, Dipl.-Chem. H. G. v. Schnering und cand. chem. E. Sprenger ausgeführt.

Eingegangen am 18. Juni 1959 [Z 794]

<sup>1)</sup> R. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem. 294, 135 [1958]. — <sup>2)</sup> R. Hoppe u. B. Schepers, Z. anorg. allg. Chem. 295, 233 [1958].

## Untersuchungen an ternären Sulfiden

Von Priv.-Doz. Dr. R. HOPPE

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster/W.

Um zu untersuchen, inwieweit sich die Struktursystematik ternärer Fluoride und Oxyde<sup>1)</sup> auch auf ternäre Sulfide übertragen läßt, haben wir die bislang unbekannten Verbindungen  $\text{LiInS}_2$ ,  $\text{SrZnS}_2$  und  $\text{BaZnS}_2$  dargestellt und  $\text{NaInS}_2$  erneut untersucht.

$\text{LiInS}_2$  und  $\text{NaInS}_2$  wurden auf drei bzw. vier verschiedenen Wegen (z. B. aus  $\text{MeInO}_3 + \text{H}_2\text{S}$  bei  $600^\circ\text{C}$ ) dargestellt.  $\text{NaInS}_2$  kristallisiert hexagonal-rhomboedrisch ( $a = 3,80 \text{ \AA}$ ;  $c = 19,89 \text{ \AA}$ ;  $Z = 3$ ) und ist dem  $\text{NaInO}_2$ <sup>2)</sup> isotyp.  $\text{LiInS}_2$  mit rhombischer Symmetrie ( $a = 6,5 \text{ \AA}$ ;  $b = 6,89 \text{ \AA}$ ;  $c = 8,06 \text{ \AA}$ ) ist dem  $\text{LiGaO}_2$ <sup>3)</sup> strukturell eng verwandt. Beide Verbindungen sehen hellgelb aus.

$\text{BaZnS}_2$  und  $\text{SrZnS}_2$  wurden aus den entsprechenden Oxosalzen im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom bei  $820^\circ\text{C}$  dargestellt; farblose Einkristalle wurden durch Tempern ( $\text{H}_2\text{S}$ -Strom,  $1040$  bzw.  $1200^\circ\text{C}$ ) erhalten.  $\text{BaZnS}_2$  ist rhombisch ( $a = 12,07 \text{ \AA}$ ;  $b = 12,65 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,22 \text{ \AA}$ ;  $Z = 13/2$ ). Ob mit Verdoppelung einer der angegebenen Gitterkonstanten oder statistischer Verteilung von Ba- und Zn-Atomen zu rechnen ist, kann noch nicht entschieden werden.  $\text{SrZnS}_2$  wurde röntgenographisch noch nicht untersucht.

Die Untersuchungen wurden gemeinsam mit Dipl.-Chem. W. Lidecke und Dipl.-Chem. H. G. v. Schnering ausgeführt.

Eingegangen am 18. Juni 1959 [Z 795]

<sup>1)</sup> R. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem. 294, 135 [1958]. — <sup>2)</sup> R. Hoppe u. B. Schepers, Z. anorg. allg. Chem. 295, 233 [1958]. — <sup>3)</sup> Vgl. vorstehende Mitteilung.

## Versammlungsberichte

### Arbeitstagung der GDCh-Fachgruppe Analytische Chemie

16. bis 18. April 1959 in Freiburg/Brsg.<sup>1)</sup>

#### 1. Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der Gas-Chromatographie

In kleinem Kreise gehaltene Symposien sind besonders geeignet, einen Blick in die Werkstatt des Forschers zu gewähren und einen Schluß auf die Richtung zu gestatten, in der sich eine Disziplin fortentwickelt. So geben auch die hier erwähnten Vorträge einen guten Überblick über den derzeitigen Stand der Gaschromatographie und einen Ausblick in die Zukunft.

Kolonnen höchster Trennfähigkeit mit empfindlichen Anzeigegeräten

Das Problem der Mikroanalyse steht noch immer im Vordergrund. A. I. M. Keulemans verfolgt daher die Konstruktion von

<sup>1)</sup> Die Vorträge sollen in der Z. analyt. Chem. erscheinen.

Kolonnen höchster Trennfähigkeit. Man kann dieses Ziel durch Wahl einer geeigneten selektiven Säulenflüssigkeit oder durch Konstruktion von Säulen mit sehr hohen Bödenzahlen erreichen.

Mehr als 200 Säulenflüssigkeiten sind bisher erprobt worden und das Material droht unübersehbar zu werden. Es wird daher vorgeschlagen, zunächst für 10 Standardflüssigkeiten und die häufigsten flüchtigen Substanzen die Retentionsdaten tabellarisch zu registrieren. 95% aller vorkommenden Trennungen dürften, wenn man Säulen mit hoher Bödenzahl verwendet, mit den 10 Standardflüssigkeiten zu bewältigen sein.

Um die Verbreiterung der Bande beim Durchwandern durch die Säule möglichst klein zu halten, muß man die Bödenzahl vermehren. Dies geschieht durch Verwendung feinkörniger Adsorbentien