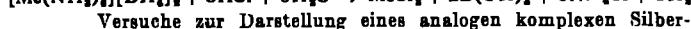


Komplexe Schwermetall-Boranate

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. Girardot¹⁾ stellten aus $[Co(NH_3)_6]F_3$ und $Na[BH_4]$ in flüssigem NH_3 bei $-45^\circ C$ $[Co(NH_3)_6][BH_4]_3 \cdot NH_3$ als gelbe Kristall-Nadeln dar. Wir erhielten in wässriger ammoniakalischer Lösung durch Zusammenbringen stöchiometrischer Mengen von $Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ und $Na[BH_4]$ unter N_2 -Atmosphäre eine kristalline, rosafarbene Fällung, die nach raschem Absaugen, Waschen mit kaltem Äthanol und Äther und kurzem Trocknen die Zusammensetzung $[Co(NH_3)_6][BH_4]_3$ besaß. Ebenso wurde blauviolettes $[Ni(NH_3)_6][BH_4]_3$ aus $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 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:



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]

¹⁾ 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 Autoren¹⁾ haben wir die ersten Fluor-Verbindungen des vierwertigen Praseodyms, nämlich Komplexe vom Typ Me_2PrF_6 ($Me = Na, K, Rb, Cs$), durch Fluorierung von Mischungen der Zusammensetzung $12 MeCl + Pr_2O_3$ bei 390 bis $490^\circ C$ dargestellt. Die farblosen, in der Hitze (unter F_2) gebliebenen Verbindungen hydrolysieren mit Wasser und scheiden aus saurer KJ -Lösung J^- ab. Das magnetische Verhalten und das IR-Spektrum²⁾ bestätigen das Vorliegen vierwertigen Praseodyms. Strukturell stehen sie (mit Ausnahme des Na_2PrF_6) wie die gleichfalls neu dargestellten Verbindungen Me_2CeF_6 ($Me = Na, K, Rb, Cs$) und Me_2ThF_6 ($Me = K, Rb, Cs$) erwartungsgemäß dem β_1 - bzw. $\beta_2-K_2UF_6$ -Typ nahe.

$KCuF_3$ und $RbCuF_3$ 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 (jeder Cu^{2+} -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. Mattauch durchgeführt.

Eingegangen am 18. Juni 1959 [Z 793]

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

Untersuchungen an ternären Oxyden

Von Priv.-Doz. Dr. R. HOPPE

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster/W.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Struktur-Systematik ternärer Fluoride und Oxyde¹⁾ haben wir die bislang unbekannten Verbindungen $LiScO_2$, $NaScO_2$, $LiYO_2$, $KInO_2$ und

Versammlungsberichte

Arbeitstagung der GDCh-Fachgruppe Analytische Chemie

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

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

¹⁾ Die Vorträge sollen in der Z. analyt. Chem. erscheinen.

$LiSbO_3$ dargestellt und $LiGaO_3$, $LiBiO_3$, $SrZnO_3$, $BaZnO_3$ sowie $BaCdO_3$ erneut untersucht. Sie wurden auf verschiedenen Wegen, meist durch Erhitzen äquimolarer Mischungen von Alkalicarbonat bzw. -oxyd mit dem entsprechenden zweiten Oxyd auf 600 bis $1200^\circ C$ unter Ar bzw. N_2 synthetisiert. Von $LiSbO_3$, $LiBiO_3$, $LiGaO_3$, $SrZnO_3$, $BaZnO_3$ und $BaCdO_3$ konnten Einkristalle erhalten werden, z. T. erst bei hohen Temperaturen ($LiGaO_3$: $1600^\circ C$).

$LiScO_3$ ($a = 4,18 \text{ \AA}$; $c = 9,30 \text{ \AA}$; $Z = 4$) und $LiYO_2$ ($a = 4,43 \text{ \AA}$; $c = 10,69 \text{ \AA}$; $Z = 4$) kristallisieren tetragonisch und sind dem $LiInO_2$ ²⁾ isotyp. $NaScO_3$ ($a = 3,18 \text{ \AA}$; $c = 16,09 \text{ \AA}$; $Z = 3$) und $KInO_2$ ($a = 3,29 \text{ \AA}$; $c = 18,28 \text{ \AA}$; $Z = 3$) sind dem hexagonal-rhomboedrischen $NaInO_2$ ³⁾ isotyp. $LiGaO_3$ ($a = 5,01 \text{ \AA}$; $b = 8,37 \text{ \AA}$; $c = 5,40 \text{ \AA}$; $Z = 4$) sowie $LiBiO_3$ ($a = 5,02 \text{ \AA}$; $b = 5,23 \text{ \AA}$; $c = 9,04 \text{ \AA}$; $Z = 4$) kristallisieren rhombisch, ebenso vermutlich $LiSbO_3$ (bisher nur Pulver-Aufnahmen). Rhombische Symmetrie zeigen auch die Elementarzellen von $SrZnO_3$ ($a = 6,37 \text{ \AA}$; $b = 11,67 \text{ \AA}$; $c = 11,92 \text{ \AA}$; $Z = 4$) und $BaCdO_3$ ($a = 3,67 \text{ \AA}$; $b = 6,15 \text{ \AA}$; $c = 23,4 \text{ \AA}$; $Z = 8$), während $BaZnO_3$ hexagonal ($a = 5,88 \text{ \AA}$; $c = 6,73 \text{ \AA}$; $Z = 3$) kristallisiert. Mit Ausnahme von $LiBiO_3$ (schwach gelbliche Blättchen) und $BaCdO_3$ (gelbe Säulen) sind die Verbindungen farblos. Mit Wasser bzw. Luftfeuchtigkeit tritt meist schnelle Hydrolyse ein.

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

Eingegangen am 18. Juni 1959 [Z 794]

¹⁾ R. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem. 294, 135 [1958]. — ²⁾ 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 Oxyde¹⁾ auch auf ternäre Sulfide übertragen lässt, haben wir die bislang unbekannten Verbindungen $LiInS_2$, $SrZnS_2$ und $BaZnS_2$ dargestellt und $NaInS_2$ erneut untersucht.

$LiInS_2$ und $NaInS_2$ wurden auf drei bzw. vier verschiedenen Wegen (z. B. aus $MeInO_2 + H_2S$ bei $600^\circ C$) dargestellt. $NaInS_2$ kristallisiert hexagonal-rhomboedrisch ($a = 3,80 \text{ \AA}$; $c = 19,89 \text{ \AA}$; $Z = 3$) und ist dem $NaInO_2$ ²⁾ isotyp. $LiInS_2$ mit rhombischer Symmetrie ($a = 8,5 \text{ \AA}$; $b = 6,89 \text{ \AA}$; $c = 8,06 \text{ \AA}$) ist dem $LiGaO_3$ ³⁾ strukturell eng verwandt. Beide Verbindungen sehen hellgelb aus.

$BaZnS_2$ und $SrZnS_2$ wurden aus den entsprechenden Oxosalzen im H_2S -Strom bei $820^\circ C$ dargestellt; farblose Einkristalle wurden durch Tempern (H_2S -Strom, 1040 bzw. $1200^\circ C$) erhalten. $BaZnS_2$ 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. $SrZnS_2$ wurde röntgenografisch 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]

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