

Abb. 1. Isothermen des Austauschers (H-Form) mit Lösungen von AgNO_3 (\square), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (\triangle) und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (\circ) bei $20,0^\circ\text{C}$ (Ausgangs-pH 2,0).

vergleichbaren Bedingungen um den Faktor 100 größer⁶.

Bei der Sulfonierung der oberflächenständigen Phenylgruppen mit Oleum tritt eine heterolytische Spaltung der schwach polaren Si-C-Bindung ein (s.

⁶ R. KUNIN u. R. J. MYERS, *Ion Exchange Resins*—John Wiley and Sons Inc., New York 1958, 59.

Über Li_6ReO_6

J. HAUCK


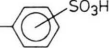
Institut für anorganische Chemie der Universität Frankfurt/M.
(Z. Naturforschg. **24 b**, 455—456 [1969]; eingegangen am 24. Januar 1969)

Li_6ReO_6 kann nach folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt werden (vgl. l. c.¹):

1. $6 \overset{+7}{\text{Li}_5\text{ReO}_6} + 6 \text{Li}_2\text{O} + \text{Re} \rightarrow 7 \text{Li}_6\text{ReO}_6$,
2. $\overset{+6}{\text{Li}_4\text{ReO}_5} + \text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{Li}_6\text{ReO}_6$,
3. $6 \overset{+5}{\text{Li}_3\text{ReO}_4} + 6 \text{Li}_2\text{O} \rightarrow 5 \text{Li}_6\text{ReO}_6 + \text{Re}$,
4. $3 \overset{+4}{\text{ReO}_2} + 4 \text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{Li}_6\text{ReO}_6 + 2 \text{LiReO}_2$.

Bei Reaktionstemperaturen oberhalb 620°C bildet sich die blauschwarze α -Modifikation, die isotyp zu Li_6WO_6 ² ist ($a = 8,91$, $b = 2,90$, $c = 4,09$ Å, Raumgruppe D_{2h}^{25} —Immm). Unterhalb dieser Temperatur erhält man bei längeren Temperzeiten die dunkelgrüne β -Modifikation, deren Röntgendiagramm innerhalb der Meßfehler nicht von dem des gelben Li_5ReO_6 ³ zu unterscheiden ist ($a = 5,034$, $c = 14,141$ Å, Raumgruppe D_3^3 — $P3_112$). In beiden Gittern liegen nahezu kubisch

Tab. 1). Dies konnte durch IR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden (Intensitätsabnahme der Bande bei 1435 cm^{-1} , die einer Si-Phenyl-Valenzschwingung zugeordnet wird). Im IR-Spektrum des sulfonierten Gels erscheint eine neue Bande bei 620 cm^{-1} . Sie läßt sich der Schwingung eines monosulfonierten Benzolringes zuordnen.

Präparat	Gehalt in m g-atom/g Silicagel		Oberflächenkonzentration in $\mu\text{Mol m}^{-2}$	
	Kohlenstoff	Schwefel		
phenyliertes Silicagel	7,50	—	4,55	—
phenyliertes Silicagel nach der Umsetzung mit Oleum	5,01	0,53	3,02	1,93

Tab. 1. Ergebnisse der Elementaranalyse des sulfonierten und des Ausgangsgels.

die dichteste Sauerstoffpackungen vor, wobei die Rheniumatome und ein Teil der Lithiumatome Oktaederlücken besetzen ($\text{Re}-\text{O} \approx 2,05$ Å). Da aber mehr Lithiumatome als Oktaederplätze vorhanden sind, ist anzunehmen, daß sich ein Teil der Lithiumatome in Tetraederlücken befinden. Diese können jedoch wegen des geringen Streuvermögens von Li^\oplus nicht lokalisiert werden.

Auffallend ist, daß bei der Darstellung von β - Li_6ReO_6 nach der vierten Gleichung ein Röntgendiagramm erhalten wird, bei dem die Reflexe mit $h-k \neq 3n$ schwächer und außerdem verbreitert sind. Auf Grund dieser Reflexverbreiterungen kann eine eindimensionale Fehlordnung in dem Schichtgitter in der Art angenommen werden, daß in den drei Li_2Re -Schichten (Punktlagen $3a^3$ der Elementarzelle der geordneten Struktur) die Rheniumatome nicht immer in der gleichen Reihenfolge angeordnet werden. Da sich die drei möglichen Lagen jeder Schicht durch die Verschiebung $+v$ oder $-v$ ($v, x=1/3, y=-1/3$) ineinander überführen lassen, sind die Reflexe mit $h-k = 3n$ nicht verbreitert (vgl. den analogen Fall bei β - Na_2PbO_3 ⁴). Die Tatsache, daß die vierte Reaktion bei niedrigerer Temperatur und kürzerer Temperzeit (z. B. 10 Stdn. bei 500°C) verläuft, zeigt, daß dabei noch keine vollständige Ordnung eintritt. Erst bei Verlängerung der Reaktionszeit auf ca. 120 Stdn. oder bei Erhöhung der Temperatur auf 600°C und 40-stdg. Er-

¹ P. P. PFEIFFER, Dissertation, Karlsruhe 1963.

² J. HAUCK, Z. Naturforschg. **24 b**, 251 [1969].

³ J. HAUCK, Z. Naturforschg. **23 b**, 1603 [1968].

⁴ J. HAUCK, Dissertation, Frankfurt/M. 1967.

hitzen erhält man ein Präparat mit scharfen Röntgenreflexen, d. h. ein geordnetes Gitter.

Die ersten drei Darstellungsarten von β - Li_6ReO_6 verlaufen nur bei den letztgenannten Reaktionsbedingungen. Daraus kann geschlossen werden, daß bei den Reaktionen 1 bis 3 die Sauerstoffanordnung der Lithiumrhenate im wesentlichen erhalten bleibt und nur Lithium- und Rheniumatome die Plätze wechseln, da im Li_5ReO_6 , β - Li_4ReO_5 und β - Li_3ReO_4 jedesmal ähnliche Gitter wie im β - Li_6ReO_6 vorliegen, nämlich nahezu kubisch-dichteste Sauerstoffpackungen, in denen Rhenium- und Lithiumatome in Schichten mit unterschied-

licher Besetzung auf Oktaederplätzen angeordnet werden^{1, 5}. Ähnlich dürfte auch die (wahrscheinlich monotrope) Umwandlung von β - Li_6ReO_6 in α - Li_6ReO_6 durch einen Platzwechsel von Lithium- und Rheniumatomen verlaufen.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für Mittel und Geräte sowie der Firma DEGUSSA für die Bereitstellung von Ausgangssubstanzen. Die Rechnungen wurden auf der IBM 7094 des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt ausgeführt.

⁵ G. LANG, Z. anorg. allg. Chem. **348**, 246 [1966].

Zur Kenntnis von $\text{BaTeS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und K_2TeS_3

B. EISENMANN, H. KATZER, HERBERT SCHÄFER
und ARMIN WEISS

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforschg. **24 b**, 456—457 [1969]; eingeg. am 17. Dezember 1968)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Kristallstruktur von Thioverbindungen und den Bau von Thioanionen¹ erschienen die Thiotellurite von besonderem Interesse. Die präparativen Daten hierzu sind spärlich und gehören meistens der älteren Literatur an^{2, 3}. In den Angaben stecken Widersprüche und die berichteten stöchiometrischen Verhältnisse sind kompliziert (Tab. 1). Alle Verbindungen dieser

$\text{Li}_2\text{TeS}_3 \cdot 2\text{Li}_2\text{S}$	
$\text{Na}_2\text{TeS}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$	Na_2TeS_4
$(\text{NH}_4)_6\text{Te}_2\text{S}_7$	K_2TeS_4
$\text{SrTeS}_3 \cdot 2\text{SrS}$	
$\text{BaTeS}_3 \cdot 2\text{BaS}$	
$\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{S}_7$	

Tab. 1. Die in der Literatur beschriebenen Thiotellurite und Thiotellurate (1,2).

Gruppe sind sehr empfindlich gegen Licht, Luft und Feuchtigkeit. Zur strukturchemischen Untersuchung erwies sich daher zunächst eine präparative Bearbeitung des Gebietes als notwendig, die uns zu einer einfachen Barium- und Kaliumverbindung führte.

$\text{BaTeS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{BaTeS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde in Form leistenförmiger, gelber Kristalle erhalten, die orthorhombisch kristallisierten (Tab. 2). Die beobachteten gesetzmäßigen Interferenzbedingungen (Reflexe (0kl) nur für $k=2n$, Reflexe (h0l) nur für $l=2n$ vorhanden) lassen nur die Raumgruppen $\text{Pca}2_1 - \text{C}_{2v}^2$ und $\text{Pbcm} - \text{D}_{2h}^{11}$ zur Auswahl. Eine optische Unterscheidung zwischen beiden

war nicht möglich, da die Leisten auf der Unterlage aufwuchsen, so daß die zur Unterscheidung nötigen Kristallflächen nicht erkennbar waren.

	$\text{BaTeS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	K_2TeS_3
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterdimensionen [Å]	$a = 7,15 \pm 0,02$ $b = 7,64 \pm 0,02$ $c = 13,70 \pm 0,03$	$a = 9,06 \pm 0,02$ $b = 13,13 \pm 0,02$ $c = 6,40 \pm 0,02$
Elementarzellenvolumen	$V_{EZ} = 748,4 \text{ Å}^3$	$762,1 \text{ Å}^3$
Zahl der Formeleinheiten	4	4
Dichte (exp.)	$3,48 \text{ g/cm}^3$	$2,58 \text{ g/cm}^3$
(rö.)	$3,52 \text{ g/cm}^3$	$2,63 \text{ g/cm}^3$

Tab. 2. Kristallographische Daten von $\text{BaTeS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und K_2TeS_3 .

Zur Darstellung von $\text{BaTeS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde in eine Suspension von 5 g basischem Tellurnitrat $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3$ und 7,5 g Bariumhydroxyd in 150 ml Wasser (Molverhältnis 1 : 3,35) solange H_2S eingeleitet, bis eine gelbe Lösung entstand. Diese wurde aufgekocht, heiß filtriert und auf ein Viertel eingengt und im Vakuum der Kristallisation überlassen.

Die ausgeschiedenen Kristalle wurden unter Stickstoff abgesaugt und kurz mit wenig ausgekochtem kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Bei Lichtausfluß sind diese unter trockener Stickstoffatmosphäre unbegrenzt haltbar. Im Vakuum bei 110–115° können die Kristalle entwässert werden, wobei sie sich nach braun verfärben. Sie behalten dabei ihren Einkristallcharakter. Das kristallwasserhaltige Bariumthiotellurit löst sich langsam in Wasser. Die Lösung färbt sich beim Stehen dunkelgelb unter langsamer, beim Erhitzen schneller Zersetzung unter Tellurabscheidung. Mit Säuren erfolgt sofortige Zersetzung; eine alkalische Lösung ist dagegen auch beim Erhitzen stabil. Zur analytischen Charakterisierung wurde das Barium über

¹ ARMIN WEISS u. HERBERT SCHÄFER, Naturwissenschaften **47**, 495 [1960]; Z. Naturforschg. **18 b**, 81 [1963]; HERBERT SCHÄFER, G. SCHÄFER u. ARMIN WEISS, Z. Naturforschg. **18 b**, 665 [1963]; **19 b**, 76 [1964]; **20 b**, 811 [1965]; HERBERT SCHÄFER, P. MORITZ u. ARMIN WEISS, Z. Naturforschg. **20 b**, 603 [1965]; ARMIN WEISS u. G. ROCKTÄSCHL,

Z. anorg. allg. Chem. **307**, 1 [1960]; G. ROCKTÄSCHL, W. RITTER u. ARMIN WEISS, Z. Naturforschg. **19 b**, 958 [1964].

² F. M. JAEGER, J. B. MENKE, Z. anorg. allg. Chem. **75**, 251 [1912]; s. dort auch Übersicht über noch ältere Literatur.

³ A. GUTBIER u. F. FLURY, Z. anorg. allg. Chem. **32**, 276 [1902].