

Berichte aus der Chemie

Markus Saßmannshausen

**Bandstrukturrechnungen an
Chromchalkogenidspinellen und
Strukturuntersuchungen an ternären Nickel- und
Chromhalogeniden sowie Chromseleniden**

Shaker Verlag
Aachen 1999

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Sassmannshausen, Markus:

Bandstrukturrechnungen an Chromchalkogenidspinellen und
Strukturuntersuchungen an ternären Nickel- und Chromhalogeniden
sowie Chromseleniden/Markus Sassmannshausen.

- Als Ms. gedr. - Aachen : Shaker, 1999

(Berichte aus der Chemie)

Zugl.: Siegen, Univ., Diss., 1999

ISBN 3-8265-6496-0

Copyright Shaker Verlag 1999

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen
oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungs-
anlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISBN 3-8265-6496-0

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

12. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Extended-Hückel-Rechnungen an Chromoxid- und sulfidspinellen der Zusammensetzung ACr_2X_4 ($A = Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mg, Ni$; $X = O, S$) durchgeführt.

Die Bindungen zwischen den Anionen und den Kationen resultieren aus starken Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen s- und p-Orbitalen. Für die Unterschiede in den Bindungsverhältnissen bei Variation des zweiwertigen Metallkations spielen hingegen die den Kationen zur Verfügung stehenden d-Funktionen eine entscheidende Rolle.

Für die oxidischen Spinelle zeigten die berechneten COOP-Integrale der A-O-Bindung eine Zunahme in der Reihenfolge $Ni \sim Cu < Co < Fe < Cd \sim Hg < Mg$. Die Vergrößerung der COOP-Integrale ließ sich mit der Elektronegativität der A-Kationen korrelieren. Mit steigender Elektronegativität von A werden antibindende t_2 -Zustände partiell unterhalb des Fermi-Niveaus abgesenkt, was zu einer Verringerung der COOP führt. Allgemein sind die COOP-Integrale bei den Sulfiden deutlich größer als bei den Oxiden, was für eine stärker kovalente Bindung bei den Sulfiden spricht.

Bei vielen physikalischen Untersuchungen an Chromoxidspinellen wurden Ergebnisse erhalten, welche mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ nicht in Einklang zu bringen waren. Für die Cr-Cr-Bindung in den Oxiden wurden, mit Ausnahme bei $HgCr_2O_4$, positive COOP-Integrale erhalten, während diese bei den Sulfiden negativ sind. Diese Bindung wird durch Wechselwirkungen der Chrom- t_{2g} -Orbitale verursacht und für die in $MgCr_2O_4$ gefundene Symmetrierniedrigung nach $F\bar{4}3m$ verantwortlich gemacht. Dabei kommt es zur Bildung von kontrahierten und aufgeweiteten Cr_4 -Clustern.

Für die Verbindung $MgCr_2O_4$ wurde die Gesamtenergie mit verschiedenen Lagekoordinaten für Chrom berechnet, wobei verschiedene Verfahren angewendet wurden. In allen Fällen wurde eine energetische Stabilisierung bezüglich der normalen Spinellstruktur gefunden. Bei Rechnungen mit den für $MgCr_2O_4$ in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ angegebenen Strukturdaten wurde eine Stabilisierung von 169 kJ/mol erhalten. Diese Ergebnisse zeigen, daß ein energetischer Gewinn beim Übergang von der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ nach $F\bar{4}3m$ resultiert und bestätigen frühere Untersuchungen, wonach die Raumgruppe bei Chromoxidspinellen $F\bar{4}3m$ ist.

Mit den Verbindungen $M_x\text{Cr}_5\text{Se}_8$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$) wurden zwei neue Alkalichromchalkogenide synthetisiert. Die Einkristallstrukturanalyse zeigte, daß die Verbindungen isotyp zu KCr_5S_8 sind, welches in der Raumgruppe C2/m kristallisiert. Für die Alkalimetallionen auf der 2d-Lage wurde eine Besetzung von 75,2(2)% für Rubidium und 76,4(1)% für Cäsium erhalten. Viele isotype Verbindungen zeigen dabei eine deutliche Vergrößerung des U_{11} - oder U_{22} -Auslenkungsparameters des einwertigen Metallkations. Hierfür konnte ein Modell ausgearbeitet werden, daß diese Schwingungsauslenkung mit der Größe des für das einwertige Ion zur Verfügung stehenden Hohlraumes in Beziehung setzt. Es wurde das Verhältnis U_{22}/U_{11} gegen das Verhältnis $r_{\text{calc}}(M^I - X)/r_{\text{exp}}(M^I - X)$ aufgetragen. Dabei bedeutet $r_{\text{calc}}(M^I - X)$ die berechnete Bindungslänge (Summe der Ionenradien) und $r_{\text{exp}}(M^I - X)$ die mittlere experimentell beobachtete Bindungslänge. Danach werden kleine Verhältnisse von U_{22}/U_{11} dann erhalten, wenn der Term $r_{\text{calc}}/r_{\text{exp}}$ ebenfalls klein ist, und somit der dem Kation zur Verfügung stehende Hohlraum größer ist als die Summe der Ionenradien.

Für die Verbindung Cs_3CrCl_6 konnte erstmals die Struktur bestimmt werden, welche sich als stark fehlgeordnet erwies. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnmm , wobei zwei von fünf Cäsiumlagen und drei von acht Chlorlagen fehlgeordnet sind mit einem Besetzungsfaktor von $\approx 1/2$. Hierbei handelt es sich um eine zweidimensionale Fehlordnung entlang der Ebene (020), wobei die Struktur eine neue Verzerrungsvariante innerhalb Elpasolith verwandter Verbindungen darstellt.

Impedanzspektroskopische Messungen zeigten nur eine geringe Leitfähigkeit der Substanz. Bei 743 K betrug diese $7,32 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}^{-1}$. Diese geringen Werte lassen sich mit der geringen Beweglichkeit der Cäsiumionen aufgrund ihres großen Ionenradius erklären.

Weiterhin wurde eine neue Phase Cs_3CrBr_6 gefunden, welche unterhalb von 847 K nur metastabil erhalten werden kann.

Für die Verbindung $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ wurden die Lageparameter durch eine Einkristallstrukturanalyse neu bestimmt.

Mit der Verbindung $\text{CrSBr}_{0,67}\text{Cl}_{0,33}$ wurde das erste Chromchalkogenidhalogenid mit zwei verschiedenen Halogenatomen synthetisiert. Die Strukturanalyse zeigte,

daß die Verbindung isotyp zu FeOCl ist und die Halogenatomlage statistisch von Brom und Chlor besetzt wird. Die Struktur ist aus Schichten aufgebaut, welche senkrecht zur c -Achse gestapelt sind und die Halogenatome die Schichtaußenseiten bilden. Im Vergleich zu CrSBr war ein Cr-S -Abstand in der Verbindung deutlich verkürzt, was auf den statistischen Ersatz von Brom durch Chlor zurückgeführt werden konnte.

Von den beiden im Phasensystem CsCl-NiCl_2 existenten Verbindungen CsNiCl_3 und Cs_3NiCl_5 wurden Einkristallstrukturuntersuchungen durchgeführt. CsNiCl_3 kann als hexagonaler Perowskit aufgefaßt werden. In der Struktur ist Nickel(II) oktaedrisch koordiniert mit einem Ni-Cl -Abstand von 241,69(6) pm. Die Oktaeder verlaufen dabei parallel $[001]$ und sind über Dreiecksflächen miteinander verknüpft.

Cs_3NiCl_5 erwies sich isotyp zu Cs_3CoCl_5 (RG: $I4/mcm$). Die Verbindung stellt damit einen der wenigen Vertreter dar, in denen Nickel(II) tetraedrisch koordiniert ist. Der NiCl_4 -Tetraeder ist leicht verzerrt (C_{3v} -Symmetrie) mit einem Ni-Cl -Abstand von 224,5(2) pm und Cl(2)-Ni-Cl(2) -Winkeln, die mit $106,0(11)^\circ$ und $111,23(6)^\circ$ leicht vom idealen Tetraederwinkel abweichen.

Aus den Differenzen der Bindungsabstände zur Summe der Ionenradien wurden für Cs(1) stark positive Werte erhalten, was zeigt, daß Cs(1) in einem Hohlraum sitzt, der zu groß für dieses Ion ist. Für Nickel wurden negative Werte erhalten, was auf starke kovalente Wechselwirkungen in dem NiCl_4 -Tetraeder hindeutet. Diese Resultate sind in Übereinstimmung mit denen, die bei Cs_3CoCl_5 gefunden wurden. Die isotropen Auslenkungsparameter U_{eq} nehmen in der Reihenfolge $\text{Ni} < \text{Cs(2)} < \text{Cl(1)} < \text{Cs(1)} < \text{Cl(2)}$ zu. Die gleiche Abfolge wurde auch bei der isotypen Cobaltverbindung erhalten. Für Cs_3CoCl_5 wurde dies unter Berücksichtigung der Bindungsabstände so gedeutet, daß die Kräfte, welches auf jedes Ion wirken, umgekehrt proportional zur Größe von U_{eq} sind.

Aus UV/VIS-Messungen wurde für CsNiCl_3 ein Absorptionsmaximum bei 466 nm und für Cs_3NiCl_5 ein Maximum bei 654 nm erhalten.

Erstmals wurden Einkristalle von beiden polymorphen Formen (Spinell- und Olivin-Typ) von Li_2ZnCl_4 erhalten. Von beiden Phasen wurden Einkristallstrukturuntersuchungen durchgeführt, wodurch die Lageparameter der beiden Phasen wesentlich genauer bestimmt werden konnten, als dies bei früheren

Untersuchungen an pulverförmigen Präparaten möglich war. Für die Spinellphase konnte ein Inversionsgrad von null und die Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ bestätigt werden.

Weiterhin konnte im Rahmen einer Kooperation mit der Universität von Minsk (Ukraine) die Kristallstruktur von Bis(dimethylsulfoxid)dinitratdioxo-uranium(VI) $(UO_2(NO_3)_2 \cdot 2(CH_3)_2SO)$ gelöst werden.