

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

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Markus Saßmannshausen**  
aus Bad Berleburg

Eingereicht beim Fachbereich 8  
der Universität-Gesamthochschule-Siegen

Siegen 1999

Berichtersteller

Prof. Dr. H.D. Lutz  
Prof. Dr. H.-J. Deiseroth

Tag der mündlichen Prüfung

19.03.99

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](http://www.shaker.de) • eMail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1994 bis Januar 1999 im Fachbereich 8 der Universität-GH Siegen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. D. Lutz angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. D. Lutz danke ich für sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit, wertvolle Anregungen und für die finanzielle Unterstützung.

Dem Graduiertenkolleg - chemische Reaktivität und molekulare Ordnung - der Universität-GH Siegen danke ich für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. M. Partik für die gute Zusammenarbeit, seine Diskussionsbereitschaft und für viele hilfreiche Anregungen auf dem Gebiet der Strukturanalyse und Extended-Hückel-Rechnungen.

Danken möchte ich Herrn Dr. R. Walther, Herrn Dr. L. Kienle und Herrn Dipl.-Chem. Ch. Rainer für die Mikrosondenmessungen und Frau Dr. E. Horstkotte für die UV/VIS-Spektroskopischen Messungen.

Herrn Dipl.-Chem. R. Nagel, Herrn Dipl.-Chem. Ch. Mockenhaupt und Herrn Dr. H. Müller danke ich für ihre Diskussionsbereitschaft in kristallographischen Fragestellungen und für die stets gute Kooperation.

Mein Dank gilt Frau Dr. E. Suchanek, Herrn Dr. G. Pracht und Herrn Dipl.-Chem. M. Panthöfer und allen nicht genannten Mitarbeitern für die gute Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, welche mir mit Ihrer Unterstützung das Studium erst ermöglichten.

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1. Einleitung</b> .....	1
<b>2. Problemstellung</b> .....	2
<b>3. Herkunft der Edukte und Präparatives</b> .....	3
<b>4. Untersuchungsmethoden</b>	
4.1 Thermoanalytische Untersuchungen.....	4
4.2 Impedanzspektroskopie.....	4
4.3 Elektronenstrahl-Mikrosondenuntersuchungen .....	4
4.4 Röntgenpulveruntersuchungen.....	5
4.5 Röntgeneinkristalluntersuchungen.....	6
4.6 Gitterenergetische Rechnungen .....	6
4.7 Analyse der Bindungsverhältnisse in Festkörpern mit der Extended-Hückel-Methode .....	7
<b>5. Bandstrukturrechnungen an Chromoxid- und Chromsulfidspinellen</b> <b><math>A\text{Cr}_2\text{X}_4</math> (A = Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Cd; X = O, S)</b>	
5.1 Einleitung .....	14
5.2 Ergebnisse und Diskussion .....	15
5.2.1 Mulliken-Ladungen in Chromspinellen .....	36
5.2.2 Chrom-Chrom-Wechselwirkungen in Spinellen.....	37
<b>6. <math>\text{Rb}_{0,75}\text{Cr}_5\text{Se}_8</math> und <math>\text{Cs}_{0,76}\text{Cr}_5\text{Se}_8</math> - zwei neue Alkalichromselenide</b>	
6.1 Einleitung .....	47
6.2 Präparatives .....	47
6.3 Ergebnisse und Diskussion .....	48
6.3.1 Schwingungsverhalten des $\text{M}^1$ -Ions in Verbindungen des $\text{KCr}_5\text{S}_8$ -Typs	58
6.3.2 Gitterenergetische Rechnungen .....	65
6.4 Struktursystematik von Alkalimetallchromchalkogeniden.....	67

## **7. Die Phasen $\text{Cs}_3\text{CrX}_6$ (X = Cl, Br)**

7.1	Einleitung .....	70
7.2	Die Verbindung $\text{Cs}_3\text{CrCl}_6$ .....	71
7.2.1	Präparatives .....	71
7.2.2	Röntgenographische Untersuchungen.....	71
7.2.2.1	Präzessionsaufnahmen .....	71
7.2.2.2	Einkristallstrukturuntersuchungen .....	72
7.2.3	Strukturvergleich mit Verzerrungsvarianten des Elpasolith-Typs.....	89
7.2.4	Impedanzspektroskopische Untersuchungen .....	93
7.3	Die Verbindung $\text{Cs}_3\text{CrBr}_6$ .....	94
7.3.1	Präparatives .....	94
7.3.2	Thermoanalytische Untersuchungen.....	94
7.3.3	Röntgenographische Untersuchungen.....	95

## **8. Die Verbindung $\text{CrSBr}_{0,67}\text{Cl}_{0,33}$**

8.1	Einleitung .....	96
8.2	Experimentelles.....	96
8.3	Mikrosondenanalyse .....	97
8.4	Röntgenographische Untersuchungen.....	97
8.4.1	Präzessionsaufnahmen .....	97
8.4.2	Röntgenpulveruntersuchungen.....	97
8.5	Diskussion.....	101

## **9. Strukturuntersuchungen an $\text{Cs}_3\text{NiCl}_5$ und $\text{CsNiCl}_3$**

9.1	Einleitung .....	105
9.2	Präparatives .....	105
9.3	UV/VIS-Spektroskopie .....	106
9.4	Ergebnisse und Diskussion .....	107
9.4.1	Einkristallstrukturuntersuchungen an $\text{Cs}_3\text{NiCl}_5$ .....	107
9.4.2	Einkristallstrukturuntersuchungen an $\text{CsNiCl}_3$ .....	114

## **10. Einkristallstrukturuntersuchungen an den polymorphen Formen von $\text{Li}_2\text{ZnCl}_4$**

10.1	Einleitung .....	119
10.2	Experimentelles.....	119

10.3	Ergebnisse .....	120
10.4	Diskussion .....	126
<b>11.</b>	<b>Strukturuntersuchungen an Bis(dimethylsulfoxid)dinitrato-</b> <b>dioxouranium(VI), <math>\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}</math></b>	
11.1	Einleitung .....	127
11.2	Präparatives .....	127
11.3	Ergebnisse und Diskussion .....	127
11.4	Stereochemie von Metallsulfoxiden .....	133
<b>12.</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>135</b>
<b>13.</b>	<b>Anhang</b>	
13.1	Ergebnisse der Röntgeneinkristallstrukturanalyse von $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ .....	139
13.2	Das Phasensystem $\text{LiBr-CrBr}_3$ .....	141
13.3	d-Wert-Listen .....	142
<b>14.</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>145</b>