

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG	2
1.1 Inter- und Deinterkalation an Festkörpern	2
1.2 Arbeitsschwerpunkte	3
2 EXPERIMENTELLES	4
2.1 Verwendete Geräte	4
2.2 Verwendete Chemikalien	4
2.3 Synthese und Struktur von TlCr_3X_5 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$)	5
2.4 Deinterkalation und Reaktionsmechanismus	6
2.5 Magnetisches Verhalten	8
3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	9
3.1 Überprüfung der Chemikalienreinheit	9
3.2 Probenpräparation	9
3.3 Röntgenbeugung, EDX, DSC und Einkristalldiffraktometrie	10
3.3.1 Röntgenbeugung	10
3.3.2 EDX–Untersuchungen	11
3.3.3 Einkristalluntersuchungen	11
3.3.4 DSC	12
3.3.5 Diskussion	12
3.4 Deinterkalation	12
3.4.1 Polarographie	13
3.4.2 Röntgenbeugung, AAS–Analytik	14
3.4.2.1 Wassereinfluss	15
3.4.2.2 Einfluss der Bromkonzentration	19
3.4.2.3 Laugen- und Säureeinfluss	20
3.4.2.4 Einfluss des Rührens während der Deinterkalation	20
3.4.3 Fehlerquellen	21
3.4.4 Diskussion	22
3.5 Magnetische Methoden	24
3.5.1 Faraday–Magnetmessungen	24
3.5.2 Neutronenbeugungsexperimente	26
3.5.3 Diskussion	32
4 ZUSAMMENFASSUNG	32

5 AUSBLICK	33
LITERATURVERZEICHNIS	33
ANHANG	34

1. Einleitung

Mit topotaktischen Redoxreaktionen lassen sich bei Festkörpern geeigneter Struktur Einlagerungsverbindungen darstellen. Hierfür ist inzwischen eine Vielzahl an Wirtsgittern anorganischer und organischer Struktur mit passenden Gastspezies bekannt; in Abhängigkeit vom Wirtsgittertyp können sowohl kleine Ionen (Metallkationen, Protonen) als auch grosse anorganische und organische Moleküle bzw. -ionen reversibel eingelagert bzw. entfernt werden. Dies bildet ein interessantes Gebiet für Grundlagenforschung und angewandte Forschung in einem interdisziplinären Bereich der Festkörperchemie und -physik, Elektrochemie und der Grenzflächenwissenschaft, da neue stabile und metastabile Verbindungen mit modifizierten physikalischen Eigenschaften in Angriff genommen und untersucht werden können. Interessant ist weiterhin die technische Umsetzung der Ergebnisse im Gebiet der Elektronen- und Ionenleiter.

1.1 Inter- und Deinterkalation an Festkörpern

Durch topotaktisch ablaufende Redoxreaktionen lassen sich elektronen- und ionenleitende, häufig metastabile, Verbindungen synthetisieren. Seit Anfang des 20. Jahrhunderts erfolgt die Untersuchung topotaktischer Reaktionen. Seitdem wurde die Definition dieses Begriffes ständig überarbeitet und den neuen Erkenntnissen angepasst. Zuerst verstand man darunter Reaktionen, die in oder an der Oberfläche von Festkörpern stattfinden. Später, mit Aufkommen der Röntgen- und Elektronendiffraktometrie wurde festgestellt, dass diese Reaktionen nahezu ohne Strukturveränderung der eingesetzten Substanz ablaufen. L. S. Dent-Glasser und Mitarbeiter^[1] unterteilten die topotaktischen Reaktionen in Abhängigkeit des Strukturverlustes der Produkte im Vergleich zu der Struktur des Eduktes in verschiedene Grade und trennten die Begriffe der Topotaxie und der Epitaxie. Der Begriff der Epitaxie wird nur für das gezielte Aufwachsen von Substanzen auf Oberflächen benutzt. W. Kleber^[2] beobachtete, dass bei den meisten topotaktischen Reaktionen keine Einkristalle entstehen.

Topotaktische Redoxreaktionen können sowohl nasschemisch als auch elektrochemisch durchgeführt werden. Elektrochemisch können die Versuche zur Inter- bzw. Deinterkalation auch in wässriger Lösung potentiostatisch mit einer Dreielektrodenanordnung durchgeführt werden^[3]. Hierbei liegt der Feststoff (dient als Arbeitselektrode), der die Gastspezies aufnehmen oder abgeben soll, meist als polykristalliner Pressling vor. Im Elektrolyten befinden sich die Gastspezies. Oft werden cyclovoltametrische Messungen durchgeführt, um Aussagen über die Reversibilität der Reaktionen und mögliche Zwischenprodukte zu erhalten.

Zwischenprodukte werden durch Potentialsprünge im Cyclovoltamogramm identifiziert.

Inter- und Deinterkalationen sind häufig durch einen Elektronen- bzw. Ionentransfer charakterisiert. Bei Einlagerungsverbindungen werden durch die Aufnahme oder den Austausch von Gastmolekülen, -atomen bzw. -ionen in einem Wirtsgitter grundsätzlich zwei Fälle unterschieden:

(1) Zum einen ist das Wirtsgitter ein Nichtleiter und seine effektive Gitterladung lässt sich nicht durch Einlagerungs- und Austauschreaktionen verändern. Dazu gehören beispielsweise Zeolithe^[4], Schichtsilikate^[5] und Polyphosphate^[6].

(2) Im anderen Fall ist das Wirtsgitter elektrisch leitend. Das Gitter kann durch Austauschreaktionen beim Ein- und Auslagern seine effektive Gitterladung ändern. Die Einlagerung findet unter gleichzeitiger Aufnahme von Elektronen und Ionen in den Festkörper statt.

Um die Stabilität des Wirtsgitters zu gewährleisten, müssen gerichtete (kovalente) Bindungen vorhanden sein. Ausnahmen bilden Reaktionen mit sehr kleinen Gastionen, zum Beispiel Protonen, die im Gitter eingelagert werden^[7]. Für die Aufnahme und den Transport von Gastspezies muss ein Verbundsystem von unbesetzten Gitterplätzen zur Verfügung stehen. Auf diesen Plätzen muss eine hohe Beweglichkeit der Gastionen gewährleistet sein. Dieses bedingt energetisch annähernd gleichwertige Gitterplätze und geringe Potentialänderungen entlang der Diffusionsstrecken. Zur reversiblen Elektronenaufnahme und -abgabe dient ein energetisch geeignetes Leitungsband im Festkörper. Die Wirtsgitter lassen sich unabhängig ihrer chemischen Zusammensetzung allein aufgrund ihrer strukturellen Merkmale in drei Kategorien einteilen:

(1) Wirtsgitter mit verbundenen oder isolierten Kanälen, die den Gastspezies zur Verfügung stehen (Abb. 1.1). Solche Wirtssysteme sind sehr starr und schreiben die Grösse der einzulagernden Spezies vor, d. h. die Radien der Gastatome dürfen die der Kanäle nicht überschreiten. Baufehler im Kristall haben zur Folge, dass die Diffusion der Gastteilchen behindert oder unmöglich gemacht wird. Topotaktische Redoxreaktionen können nicht mehr ablaufen.

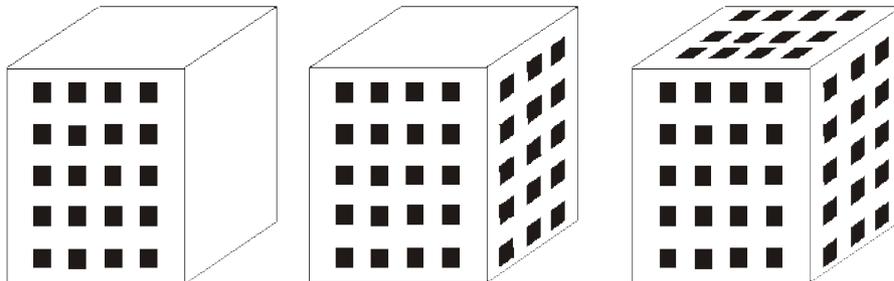


Abb. 1.1:

Dreidimensionales Raumgitter mit isolierten (links) und verbundenen Kanälen (Mitte und rechts)

(2) Zweidimensionale Wirtsgitter mit neutralen bzw. geladenen Schichten, die durch van der Waals- bzw. elektrostatische Kräfte zusammengehalten werden. Dadurch können grössere Gastionen, z. B. auch mit Solvathülle, zwischen den Schichten eingebaut werden (Abb. 1.2).

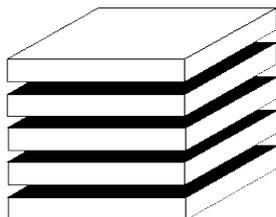


Abb. 1.2:

Zweidimensionale Schichtstruktur eines Wirtsgitters

(3) Wirtsgitter aus eindimensionalen, unabhängigen Ketten, die über van der Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Die Plätze für die Gastspezies befinden sich zwischen den Ketten, wodurch nahezu keine geometrische Beschränkung auftritt. Der Begriff der topotaktischen Redoxreaktionen sollte für die Reaktion mit solchen Wirten nicht mehr gebraucht werden (Abb. 1.3).

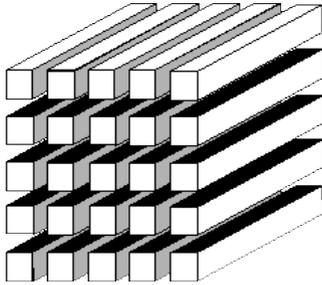


Abb. 1.3: Eindimensionale unabhängige Ketteneinheiten mit benachbarten unbesetzten Gitterplätzen

In Salzlösungen können die Gastionen gezielter in ein Wirtsgitter eingebaut werden, wenn das Kation, das aus dem Feststoff ausgebaut wird, eine grosse Hydratationsenergie besitzt und in Lösung bleibt und nicht wieder ins Gitter zurück diffundiert.

1.2 Arbeitsschwerpunkte

Die Kristallstruktur von TlCr_3S_5 mit Gitterparametern und Atomkoordinaten wurde erstmals von Platte und Sabrowsky^[8] beschrieben. Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften erfolgte erstmals durch Rosenberg et. al.^[9]. Für TlCr_3S_5 wurde in einem untersuchten Temperaturbereich von 68 K...300 K antiferromagnetisches Verhalten beobachtet. Auch die Verbindungen TlCr_3Se_5 , TlCr_5S_8 und TlCr_5Se_8 zeigen antiferromagnetisches Verhalten^[9, 10].

Aus sogenannten Kanalstrukturen, wie z. B. TlCr_3S_5 , lässt sich mittels topotaktisch ablaufender Redoxreaktionen der elektropositive Gast Tl^+ deinterkalieren. Die dabei gebildeten $\text{Tl}_x\text{Cr}_3\text{S}_5$ -Produkte ($1 \geq x \geq 0,67$) weisen eine leicht veränderte Struktur und ein verändertes magnetisches Verhalten im Vergleich zur Ausgangsverbindung auf. Die Synthesebedingungen und die verschiedenen Einflüsse auf den Deinterkalationsverlauf wurden anhand der Verbindungen $\text{Tl}_x\text{Cr}_3\text{S}_5$ untersucht. Die eindeutige Charakterisierung und der Vergleich mit anderen Verbindungen mit Kanalstruktur waren Hauptaufgabe der Arbeit. Untersuchungen zur magnetischen Struktur und den magnetischen Eigenschaften wurden am ILL (Institut Laue Langevin) in Grenoble (Neutronenmessungen) und an der Faraday-Magnetwaage vor Ort durchgeführt.

2 Experimentelles

2.1 Verwendete Geräte

Tab. 2.1:

Verwendete Geräte

Methode	Gerät / Hersteller	Bemerkungen
Pulverdiffraktometrie	D5000 (Siemens)	Cu K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$)
	Stadi-P (STOE)	Transmissionsgeometrie mit linearem PSD (Öffnungswinkel etwa 6°)
(N)IR	Genesis (ATI-Mattson)	4000...400 cm ⁻¹ (KBr-Pressling)
Neutronenbeugung	ILL (Institut Laue Langevin)	($\lambda = 2,42 \text{ \AA}$)
DSC	DSC 204 (Netzsch)	
EDX	SR 50 (Leitz)	
Einkristallstrukturanalyse	AED II (STOE)	Vierkreisdiffraktometer
Magnetwaage	Bruker	
AAS	Analyst 3000 (Perkin Elmer)	Flammen-AAS
Glove box mit ange-schlossenem O ₂ /Feuchtigkeitsmessgerät	m braun	Angeschlossenes lab control (combi-analyzer: O ₂ /Feuchtigkeit im ppm-Bereich)
Hg-Tropfelektrode	Metrohm	

2.2 Verwendete Chemikalien

Tab. 2.2:

Verwendete Chemikalien

Chemikalien	Hersteller	Reinheit	Partikelgröße
Tl (Stangen)	Chempur	99,99 %	–
Cr (Pulver)	Riedel – de Haën	99,99 %	100...325 mesh
S (Pulver)	Aldrich	99,99 %	< 100 mesh
Se (Pulver)	Riedel – de Haën	99,5 %	100...350 mesh
Nb (Pulver)	Chempur	99,9 %	< 65 microns
TiNO ₃ (AAS-Std.)	Alfa		
P ₄ O ₁₀	Riedel – de Haën	98,5	
Acetonitril	Merck	technisch	
Brom	Sigma-Aldrich Chemie	99,5 %	

2.3 Synthese und Struktur von TiCr₃X₅ (X = S, Se)

Alle Verbindungen des Typs AM_3X_5 ($A = Tl$; $M = Cr$; $X = S, Se$) wurden durch Einwaage der entsprechenden Elemente im angegebenen Verhältnis unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) synthetisiert. Es hat sich im späteren Verlauf der Arbeit als überaus günstig erwiesen, mit sublimiertem Schwefel zu arbeiten. Die Elemente wurden an einer Sartorius-Einschalenwaage in der glove box auf einem Plastikschälchen eingewogen und anschliessend über einen Glastrichter (ca. 30 cm lang, Durchmesser ca. 6 mm) in eine Quarzampulle gefüllt, die etwa drei bis vier Zentimeter oberhalb des Bodens verengt war. Die Ampullen befanden sich zuvor für mindestens drei Tage bei ca. 100 °C im Trockenschrank. Anschliessend wurde bis zu einem Druck von etwa $8 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuiert und danach mit einem Wasserstoff-Sauerstoff-Brenner an der Verengung abgeschmolzen. Die Reaktion fand im Kammerofen bei einer Aufheiz- und Abkühlrate von 80 K/h und 6 1/2 bis 10 Tagen Haltezeit bei 1000 °C statt.

$TlCr_3X_5$ sind Verbindungen, die Strukturen mit Kanälen entlang der b-Achse aufweisen. Zum Verbindungstyp sind bisher nur $TlCr_3Se_5$ und $Tl_xCr_3S_5$ ($x = 1 \dots 0,50(5)$) beschrieben worden^[8, 9, 11, 12, 13]. $TlCr_3X_5$ ($X = S, Se$) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/m (Abb. 2.1). Alle Cr-Atome befinden sich in leicht verzerrt oktaedrischer Umgebung von Chalkogenatomen. Cr1-, Cr4- und Cr2-Oktaeder sind kantenverknüpft und bilden eine Schicht parallel zur (100)-Ebene aus. Diese Schichten sind parallel zu [010] über kantenverknüpfte Cr3-Oktaederdoppeleinheiten flächenverknüpft. Die Flächenverknüpfung erfolgt zwischen den Cr4- und den Cr3-Oktaedern. Dadurch wird ein dreidimensionales Netzwerk mit Kanälen parallel zur kristallografischen b-Achse ausgebildet. Innerhalb dieser Kanäle befinden sich die Thalliumatome. Dabei werden Zick-Zack-Ketten ausgebildet. Der freie Durchmesser der Kanäle beträgt 5,62 Å in der Länge und 3,74 Å in der Breite^[10, 12]. Die Tl-Tl-Abstände betragen 3,465 und 4,214 Å und sind mit dem in α -Thallium vergleichbar^[14]. Der kurze Cr3-Cr4-Abstand von 2,910 Å deutet auf eine starke Bindung zwischen diesen Cr-Atomen hin. Solche kurzen Chrom-Chrom-Abstände wurden von Jellinek^[15] bzw. Huster^[16] in binären bzw. ternären Chromsulfiden beobachtet. Die verbleibenden Chrom-Chrom-Abstände sind beträchtlich länger. Alle Chromabstände können der Tab. 2.3 entnommen werden. Angaben zu den Atomkoordinaten und den Bindungsabständen sind in der Literatur^[12] aufgelistet.

Tab. 2.3:

Bindungsabstände mit Standardabweichungen [Å] zwischen den Chromatomen^[12]

Position	Cr1-Cr4	Cr2-Cr4	Cr3-Cr4	Cr3-Cr3
Abstand [Å]	3,366(4)	3,561(4)	2,910(5)	3,397(5)

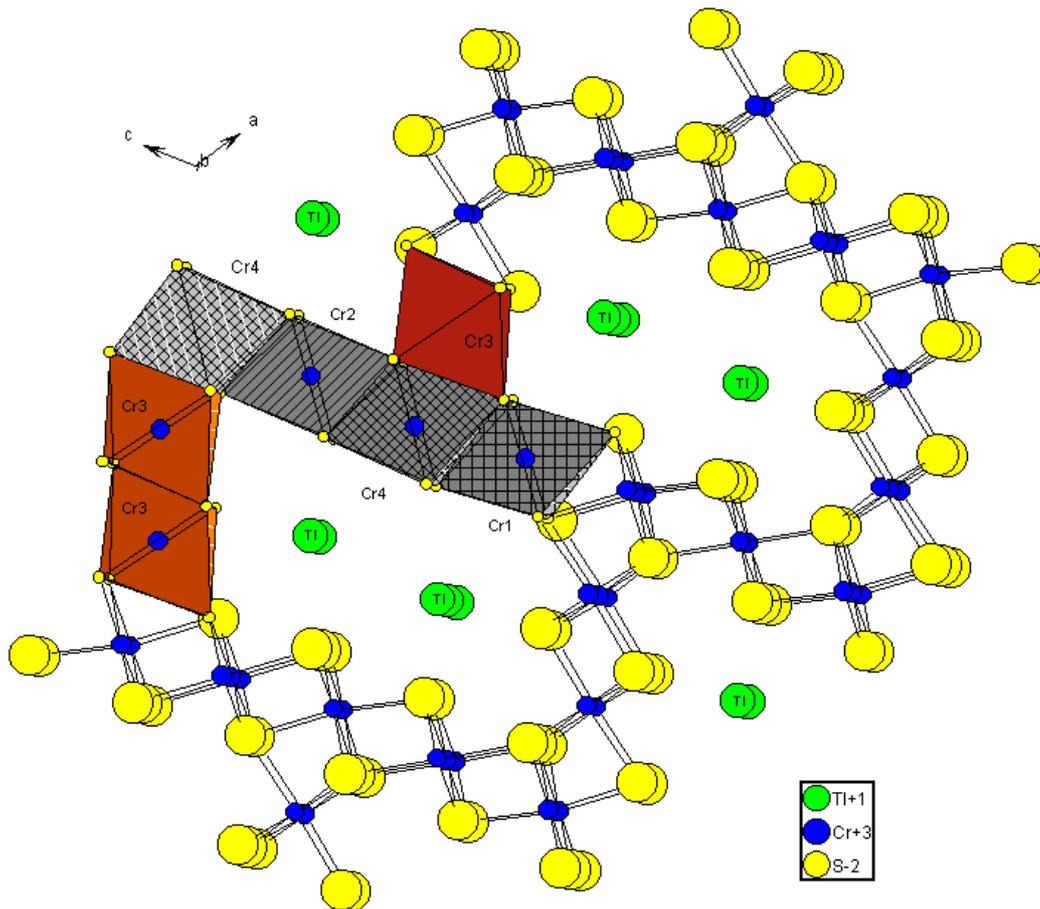


Abb. 2.1: Struktur von TlCr_3S_5

TlCr_3Se_5 ist isotyp zu der Verbindung TlCr_3S_5 und wird ebenfalls durch Hochtemperatur-synthese aus den Elementen dargestellt. Rosenberg et. al.^[9] gaben hierfür folgende Gitterparameter an (1982):

$$a = 20,13(2) \text{ \AA}$$

$$\beta = 121,1(5)^\circ$$

$$b = 3,585(4) \text{ \AA} \quad V = 765,1(7) \text{ \AA}^3$$

$$c = 12,41(2) \text{ \AA}$$

TlCr_3S_5 bzw. TlCr_3Se_5 zeigen ein antiferromagnetisches Verhalten^[8, 9] mit Néel-Temperaturen von $45 (\pm 3)$ K bzw. $55 (\pm 3)$ K^[9]. M. Rosenberg und A. Knülle untersuchten den Magnetismus temperatur- sowie feldabhängig.

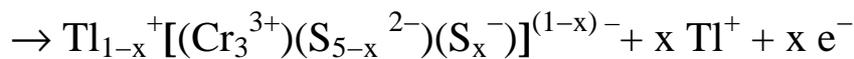
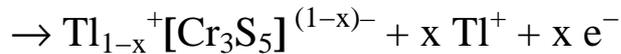
2.4 Deinterkalation und Reaktionsmechanismus

Schöllhorn und Mitarbeiter zeigten an der monoklinen TlV_5S_8 -Verbindung, dass sich Thallium elektrochemisch de- und reinterkalieren lässt^[3, 18]. Ohtani und Onoue^[19] deinterkalierten TlV_5S_8 in einer wässrigen Lösung aus AlCl_3 und FeCl_3 . Der Reaktionsverlauf wurde damit erklärt, dass bei der Reaktion Tl^+ zu Tl^{3+} bei gleichzeitiger Konstanthaltung der Ladung des Wirtsgitters oxidiert wird. Würde für die Verbindung TlCr_3S_5 die Reaktion nach Gleichung (1) ablaufen, so müsste das Ende bei $\text{Tl}_{0,33}\text{Cr}_3\text{S}_5$ erreicht sein. Der Ionenradius von Tl^{3+} ($r = 0,766 \text{ \AA}$) beträgt etwa die Hälfte von Tl^+ ($r = 1,65 \text{ \AA}$), wodurch

hauptsächlich eine Änderung der Umgebung von Thallium in der Kanalstruktur zu beobachten wäre.



Einige Jahre später wurden topotaktische Redoxreaktionen mit den Oxidationsmitteln Iod bzw. Brom durchgeführt. Auch damit war es möglich, metastabile Verbindungen zu erhalten. Bensch et. al.^[11] diskutierten für den Ablauf der Redoxreaktion drei verschiedene Reaktionsverläufe (Gleichungen 2a bis 2c):



Der Reaktionsverlauf nach (2a) ist allgemein formuliert und gibt keine Auskunft, wo die Oxidation im Wirtsgitter stattfindet. Bei (2b) bzw. (2c) wird das Metall bzw. das Chalkogen des Wirtsgitters oxidiert. Die elektronische Struktur und resultierende physikalische Eigenschaften sollten signifikante Unterschiede zeigen, anhand deren der Reaktionsmechanismus erkannt werden sollte. Bei (2b) liegen die Metallionen in der Oxidationsstufe +IV vor, während bei (2c) die Chalkogenatome partiell oxidiert werden, d. h. es findet eine Bildung von Valenzbandlücken statt. Die Änderung der elektronischen Struktur von $\text{Tl}_x\text{Cr}_3\text{S}_5$ -Verbindungen ($x = 1$ und $0,5$) wurde mit Photoemissionsspektroskopie (XPS) und Ultraviolett-Photoemissionsspektroskopie (UPS) untersucht.

Mit UPS wurden die $\text{Tl}_x\text{Cr}_3\text{S}_5$ -Verbindungen ($1 \geq x \geq 0,5$) als Halbleiter identifiziert^[11]. Die thalliumärmere Probe wies eine kleinere Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband auf. Aufgrund der Untersuchungsergebnisse wurde gefolgert, dass das Ende der topotaktischen Redoxreaktion nicht durch Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Wirtsgitters hervorgerufen wird. Untersuchungen mit XPS ergaben, dass sich mit abnehmendem Thalliumgehalt nur das S 2p Rumpfniveauspektrum verändert. Dieses Ergebnis deutete darauf hin, dass der Mechanismus nach Gleichung (2c) verläuft. Durch den Ausbau von Thallium werden hohe mechanische Spannungen verursacht, die ein weiteres Herausdiffundieren von Thalliumatomen verhindern. Diese Spannungen können durch starke anisotrope Änderungen der Gitterparameter verursacht werden^[11].

Eine Oxidation des Thalliums wurde von Schöllhorn^[3] und Ohtani und Onoue^[19] für die Deinterkalation von TlV_5S_8 angenommen. Dieses wurde mit den Ergebnissen der Deinterkalation und den ^{205}Tl - und ^{51}V -NMR-Daten begründet. Bei der Oxidation blieb die Ladung des Wirtsgitters konstant, während sich die Ladung der Thalliumionen änderte. Der kleinste Thalliumgehalt, der durch Deinterkalation erreicht werden konnte, lag bei $0,33$. Es wird jedoch kein Beweis für die Bildung von Tl^{3+} -Ionen gefunden^[17]. Signifikante Änderungen im Rumpfniveauspektrum von V 2p sowie die Änderung der magnetischen Eigenschaften können als Indiz für die Änderung der Ladung des Wirtsgitters gewertet werden. Mit ^{205}Tl -NMR-Untersuchung wurde nachgewiesen, dass der Ausbau von Thallium aus $\text{Tl}_x\text{V}_5\text{S}_8$ ($1 \geq x \geq 0,33$) als Tl^+ -Ion erfolgte. Eine nach Gleichung (2b) ablaufende Reaktion wurde bei der Deinterkalation von $\text{Tl}_x\text{Cr}_3\text{Se}_8$ ($0 \leq x \leq 1$) beobachtet. Die Abnahme des Thalliumgehalts bewirkt anisotrope Änderungen der Gitterparameter, welche auf grosse Veränderungen der interatomaren Cr-Cr-Abstände zurückzuführen sind.

Der durchschnittliche Cr–Se–Abstand sowie der nichtbindende Se–Se–Abstand wurden nur geringfügig verändert. Die Ergebnisse legen eine Oxidation von Cr(III) zu Cr(IV) nahe. Die Oxidation von Cr(III) zu Cr(IV) wurde mit Magnetmessungen nachgewiesen^[10].

2.5 Magnetisches Verhalten

Während alle Stoffe ein diamagnetisches Verhalten zeigen, tritt Paramagnetismus nur dann auf, wenn sich die magnetischen Momente der Einzelelektronen nicht gegenseitig kompensieren können. Die molare Suszeptibilität eines paramagnetischen Stoffes setzt sich aus einem diamagnetischen und paramagnetischen Anteil zusammen, die sich nicht nur im Vorzeichen, sondern auch in der absoluten Grösse unterscheiden. Suszeptibilitäten paramagnetischer Stoffe sind um ein bis drei Zehnerpotenzen grösser als die diamagnetischer Verbindungen. Aus der Suszeptibilität wird das magnetische Moment μ_{eff} in Einheiten des Bohrschen Magnetons μ_B berechnet. Für das Cr(III)–Ion beträgt der Spin–only–Wert $3,87 \mu_B$.

Alle Substanzen wurden mit einer Faraday–Magnetwaage der Firma Bruker mit einer Vakuum–Mikrowaage in einem Temperaturbereich von 85 K bis 300 K (N_2 als Kühlmittel) sowie 300 K bis 650 K bei einem Magnetfeld von 1,5 Tesla und in einer N_2 –Atmosphäre von 1 Torr gemessen. Etwa 10...20 mg Probensubstanz der Korngrössenfraktion $50 \mu m$ | $20 \mu m$ wurden mit einem Plastikspatel in ein Probengefäss, dessen Beitrag zur Gewichtsänderung bei der Messung bekannt war, eingewogen. Die Proben wurden bei den Tieftemperaturmessungen (85...300 K) mit einem Quarzfaden in das magnetische Feld gebracht. Bei Hochtemperaturmessungen (300...650 K) wurde dafür eine Goldkette verwandt. Da Quarzfaden und Goldkette ein unterschiedliches Gewicht hatten, musste bei der Goldkette mit einem Gegengewicht aus Blei gearbeitet werden. Die Höhe der Waage betrug bei jeder Messung $15,6 \text{ cm} \pm 2 \text{ mm}$. Vor jeder Messung wurde die Apparatur drei– bis viermal evakuiert und anschliessend mit N_2 gespült. Während der Hoch– und Tieftemperaturmessungen wurden die Suszeptibilitäten der Proben alle 5 K gemessen.

Die Beziehung zwischen dem Chrom–Chrom–Abstand innerhalb der Schichten und der a–Achse kann in Anlehnung an Engelsman et. al. mit dem Goodenough–Modell verstanden werden. Das Modell analysiert das magnetische Verhalten unter Berücksichtigung des direkten Kation–Kation– und indirekten Kation–Anion–Kation–Austausches^[20]. Der direkte Kation–Kation–Austausch (Cr–Cr–Austausch) über die gemeinsame Kante der CrX_6 –Oktaeder ($X = S, Se$) mit den halbbesetzten t_{2g} Orbitalen der Cr(III)–Ionen, führt zu einer antiferromagnetischen Kopplung der Spins. Der indirekte 90° Cr–X–Cr–Austausch über das halbbesetzte t_{2g} –Orbital und ein leeres e_g –Orbital der Kationen sowie ein anionisches p–Orbital, führt zu ferromagnetischer Kopplung. Da der direkte Kation–Kation–Austausch stärker von den interatomaren Abständen abhängig ist als der indirekte, erscheint es plausibel, dass für lange Chrom–Chrom–Abstände der indirekte Austausch vorherrscht. Der kritische Chrom–Chrom–Abstand für direkten Chrom–Chrom–Austausch liegt bei etwa $3,6 \text{ \AA}$ ^[9].

Die Experimente zur Neutronenbeugung wurden am Institut Laue Langevin (ILL) in Grenoble, Frankreich am Messplatz D 20 durchgeführt. Das Institut hat einen Hochflussreaktor, der mit hoch angereichertem Uran betrieben wird (stärkste Neutronenquelle auf der Welt). Neutronenuntersuchungen an Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen geben Informationen über die Struktur der Materialien (elastic neutron scattering). An Atomen hervorgerufene Veränderungen geben Auskunft über die Bindungsenergie (inelastic neutron scattering). Ihre Eigenschaft als "kleine elementare Magneten" machen die Neutronen ideal für Aufklärungen der Struktur und dynamischer Prozesse magnetischer Materie. Neutronen werden verwendet bei Experimenten in der Nuklearphysik, Materialwissenschaft, Festkörperphysik und –chemie. Durch den Beschuss mit Neutronen wird mit einer definierten Energiezufuhr eine Anregung des Grundzustandes erreicht. Mittels Kleinwinkelstreuung können auch Substanzen wie Polymere und Kolloide untersucht werden. Ideale Absorber für die Neutronen sind Cadmium, Borcarbid, Gadolinium(oxid) und Lithium–Isotop ${}^7_3\text{Li}$.

Der D 20–Messplatz zeichnet sich durch einen ortsempfindlichen, stationären Gaskammer–detektor aus. Dort trifft ein Neutron auf ^3He und löst damit eine Kettenreaktion aus. Der Detektor nimmt den gesamten Messbereich von bis zu 160° (2Θ) auf einmal auf und misst auf $0,1^\circ$ genau. Am D 20 wird mit hohem Neutronenfluss und hoher Intensität gemessen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Überprüfung der Chemikalienreinheit

Acetonitril (techn.) wurde für etwa zwei Stunden unter Rückfluss über P_2O_5 getrocknet und anschliessend bei 80 bis 81°C destilliert. Dem Destillat wurden dann verschiedene Brom–konzentrationen hinzugegeben (1 mg Br_2/ml AcN bis 5 mg Br_2/ml AcN). Sowohl das reine Lösungsmittel als auch das Brom–Acetonitril–Gemisch (1 mg Br_2/ml AcN) wurden an einem Abbé–Refraktometer und im NIR–Bereich untersucht. Die Brechungsindizes der Lösungen wiesen keine Unterschiede auf (Tab.3.1).

Tab. 3.1:

Brechungsindizes der verwendeten Lösungen

Lösung	n_D^{20} (exp.)	n_D^{20} (theoret.)
Acetonitril	1,3438(1)	1,3442 (Fluka)
1 mg Br_2/ml AcN	1,344	–

Die Untersuchung einer Konzentrationsreihe eines Acetonitril–Wasser–Gemisches im NIR–Bereich ergab, dass der Wasseranteil im verwendeten Acetonitril und Brom–Acetonitril–Gemisch $< 1\%$ war. Ein Vergleich zwischen frisch destilliertem und nach der Destillation gelagertem Acetonitril (3 Monate alt) zeigte, dass mit zunehmendem Alter der Wassergehalt anstieg. Anhand des Raman– und IR–Spektrums konnte kein Unterschied zwischen Brom–Acetonitril–Gemisch (1 mg Br_2/ml AcN) und dem reinen Acetonitril festgestellt werden.

3.2 Probenpräparation

Zur Herstellung der Verbindungen $\text{TiCr}_3\text{S}_{5-y}\text{Se}_y$ ($y = 0 \dots 3; 5$) und TiCr_5S_8 wurden die Elemente stöchiometrisch unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) auf einem Plastikwägeschälchen eingewogen. Hierzu wurden die unter Kap. 2.2 angegebenen Elemente entsprechender Reinheit eingesetzt. Die Zugabe von Thallium zu einer vorbereiteten Cr_3S_5 –Mischung erwies sich bezüglich der Ausbeute als unvorteilhaft, da die Produkte nicht phasenrein waren. Über einen Glastrichter wurde eine zuvor bei ca. 100°C für mehrere Tage gelagerte Quarzampulle mit den Ausgangskemikalien befüllt. Da es in der glove box zu statischen Aufladungen kam, geschah das Befüllen unter einem Ionisationsgebläse. Diese Handhabung bei der Präparation erwies sich im weiteren Verlauf als nicht ausreichend, so dass zusätzlich die Innendurchmesser der Trichter auf ca. 4 bis 5 mm vergrößert und die Länge auf ca. 25 cm reduziert wurden. Die Ausbeute konnte auf nahezu 100% gesteigert werden, wenn sublimierter Schwefel verwandt wurde. Zuvor lag die Ausbeute bei lediglich 30 bis 60% der eingesetzten Mengen. Die mit der Feststoffmischung befüllten

Quarzampullen wurden bis etwa $8 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuiert und dann abgeschmolzen. Diese wurden dann in Kammeröfen der Firma Nabertherm mit dem Programm Controller C 19 einem Temperaturprogramm unterworfen. Die Aufheiz- bzw. Abkühlrate betrug 80 K/h, die Haltetemperatur lag für 10 Tage bei 1000 °C. Es wurden auch Versuchsreihen mit einer Aufheizrate von a) 100 K/h, bzw. b) 200 K/h durchgeführt. Die Versuchsreihe a) führte zu keinen anderen Ergebnissen bzgl. der Ausbeute als mit einer Aufheizrate von 80 K/h. Bei der Versuchreihe b) kam es hingegen öfter vor, dass die Quarzampullen explodierten. Zusätzlich wurden Untersuchungen hinsichtlich der Reinheit/Ausbeute bei unterschiedlichen Haltezeiten der Reaktionstemperatur von 1000 °C durchgeführt. Die Verbindung TlCr_3S_5 konnte bereits nach etwa 6 1/2 Tagen erhalten werden. In der Literatur waren unterschiedliche Zeitangaben zu finden (7 Tage^[12] bzw. 10 Tage^[11]).

3.3 Röntgenbeugung, EDX, DSC und Einkristalldiffraktometrie

Nachdem die Ampullen abgekühlt waren, wurden sie unter einem Abzug mit einem Glasschneider geöffnet. Hierbei konnte mitunter ein H_2S -Geruch wahrgenommen werden. Die Verbindungen wurden von Verunreinigungen, im speziellen Glassplittern, befreit und in einem Achatmörser pulverisiert. Einzelne metallisch glänzende Nadeln wurden separiert und später am EDX- bzw. Vierkreisdiffraktometer untersucht. Alle pulverisierten Verbindungen wurden mit Pulverdiffraktometrie auf Homogenität untersucht. Substanzen, an denen durch Röntgen- und EDX-Untersuchungen keine Verunreinigungen festzustellen waren, wurden durch Sieben in Korngrößenfraktionen von 50 μm bis 20 μm und < 20 μm aufgeteilt. Zur weiteren Aufbewahrung wurden die Proben im Exsikkator über Blaugel gelagert.

Mit der Differential-Scanning-Calorimetrie (DSC) wurde das thermische Verhalten der Verbindung TlCr_3S_5 untersucht. Hierbei wurde geklärt, ob während der Lagerzeit Wasser aufgenommen wurde und ob Zersetzung der Verbindung bis 550 °C eintritt.

3.3.1 Röntgenbeugung

Die Röntgenographie stellte die zentrale Charakterisierungsmethode der synthetisierten Verbindungen dar. Alle Diffraktogramme der pulverisierten Verbindungen wurden mit den dazugehörigen theoretischen Diffraktogrammen verglichen. Um die Homogenität der Proben zu überprüfen wurde zuerst von 7° bis 70° (2 θ) gemessen, später standardmässig von 7° bis 56°. Zuvor wurde die Substanz in einem Achatmörser fein zerkleinert. Das Pulver wurde dann auf einem Scotch® -Klebeband aufgetragen, das an der Rückseite einer Lochblende des Probenträgers befestigt war. Dann wurde die Probe mit Toluol und einem Plastikspatel gleichmässig auf der Unterlage verteilt. Damit die aufgetragene Substanz während des Rotierens bei der Messung ihre Position beibehält, wurde die Gegenseite des Probenträgers ebenfalls verklebt.

Pulverdiffraktogramme, die nach der Rietveldmethode ausgewertet wurden, wurden von 5° bis 100° (2 θ) aufgenommen. Durch Ermittlung der Gitterparameter nach der Rietveldmethode aus den Diffraktogrammen von Neutronenbeugungsexperimenten für die thalliumarme Verbindung $\text{Tl}_x\text{Cr}_3\text{S}_5$ mit $x = 0,86$ (Anhang: Tab. A1 und A2) konnte gezeigt werden, dass mit zunehmender Temperatur die a- und c-Achse länger werden. Anhand der ermittelten Gitterparameter nach der Rietveldmethode für verschiedene deinterkalierte Proben (Tab. 3.2) ist zu sehen, dass bei gleicher Temperatur mit abnehmendem Thalliumgehalt lediglich die a-Achse anwuchs. Für folgende $\text{Tl}_x\text{Cr}_3\text{S}_5$ -Verbindungen wurden nach der Rietveldmethode die Thalliumgehalte und Gitterparameter von Prof. Dr. W. Bensch bestimmt:

Tab. 3.2:

Änderung der Gitterparameter (mit Standardabweichung) für $x_{\text{Tl}} = 0,7$ und $0,59$ ($T = 300 \text{ K}$); $x_{\text{Tl}} = 1$ ^[12]

Thalliumgehalt	$x = 1,0$	$x = 0,7$	$x = 0,59$
a-Achse [Å]	19,293(4)	19,368	19,401
b-Achse [Å]	3,4653(9)	3,433	3,418
c-Achse [Å]	11,962(2)	11,880	11,845
Winkel β	122,18(3)	121,74	121,55
Volumen [Å ³]	676,8(3)	671,6	669,3

Thalliumsulfide auf. Dieses konnte weder auf den Über- noch Unterschuss eines eingewogenen Elementes zurückgeführt werden. Gelegentlich konnten mit Röntgenbeugung auch reines oder mit TlCr_3S_5 verunreinigtes TlCr_5S_8 nachgewiesen werden. Die Selenverbindungen $\text{TlCr}_3\text{S}_{5-y}\text{Se}_y$ ($y = 1 \dots 3, 5$) konnten bis auf eine Ausnahme nicht rein dargestellt werden. Mit der Einkristallanalyse wurden für die Verbindung $\text{TlCr}_3\text{S}_4\text{Se}$ die Gitterparameter bestimmt.

2. EDX – Untersuchungen

Für halbquantitative Untersuchungen der Zusammensetzung der Verbindungen kam ein Elektronenmikroskop SR 50 von Leitz, ausgerüstet mit einem EDX-System Link AN 1000, zum Einsatz. Das EDX-System (Energy Dispersive Analysis of X-rays) war durch ein Be-Fenster vom Probenraum getrennt. Der Detektor war ein lithiumdotierter Si-Halbleiterkristall, der zur Verringerung des Untergrundrauschens mit flüssigem N_2 gekühlt wurde. Hiermit konnten lediglich Elemente mit einer Ordnungszahl grösser als 11, Natrium, nachgewiesen werden, da die von leichteren Elementen emittierte Strahlung von dem Fenstermaterial vor dem Detektor absorbiert wird. Die Nachweisgrenze lag zwischen 10^{-10} und 10^{-14} g. Zudem musste die Probe leitend sein. Die stöchiometrisch eingewogenen Sulfid-Selenid-Verbindungen $\text{TlCr}_3\text{S}_{5-y}\text{Se}_y$ ($y = 2, 3, 5$) konnten als Produkte weder durch Röntgenbeugung noch nach dieser Methode nachgewiesen werden. Eine Ausnahme bildete die Verbindung $\text{TlCr}_3\text{S}_4\text{Se}$. Hierfür wurde am EDX-Gerät die entsprechende Elementverteilung (im Rahmen der Messgenauigkeit) angegeben.

3.3.3 Einkristalluntersuchungen

Bei den untersuchten Verbindungen wurden vereinzelt nadelförmige Kristalle gefunden, so dass die Gitterparameter bestimmt wurden. Einkristalluntersuchungen wurden mit einem AED II Vierkreisdiffraktometer der Firma STOE durchgeführt. Die Untersuchungen wurden mit $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator) bei Raumtemperatur durchgeführt. Für die Datenreduktion stand das Programm REDU 4^[21] zur Verfügung. Die Strukturlösung erfolgte mit den Programmen SHELXS 86^[22] oder SHELXS 94^[23] und zur Verfeinerung wurde SHELXTL PLUS^[24] oder SHELXL 93^[25] verwendet.

Die Verbindung TlCr_3S_5 kristallisiert in langen, anthrazitfarbenen, metallisch glänzenden Nadeln. Da hierzu bereits unter Leitung von Prof. Dr. W. Bensch zu früherer Zeit eingehende Untersuchungen stattfanden, wurde nach Absprache auf eine Bestätigung der in der Literatur gefundenen Strukturdaten verzichtet.

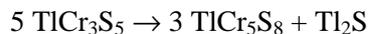
Für die Verbindung $\text{TlCr}_3\text{S}_4\text{Se}$ wurden nach der EDX-Untersuchung die Gitterparameter bestimmt. Diese waren mit denen der Verbindung $\text{TlCr}_5\text{S}_{7,05}\text{Se}_{0,95}$ ^[10] identisch.

3.3.4 DSC (Differential–Scanning–Kalorimetrie)

Mit der DSC wurde das thermische Verhalten der Verbindung TlCr_3S_5 untersucht. Es sollte geklärt werden, ob während der Lagerzeit Wasser aufgenommen wird bzw. ab einer bestimmten Temperatur Zersetzung eintritt. Interessant war auch, ob sich die in der Literatur als metastabil bezeichnete Substanz $\text{Tl}_x\text{Cr}_3\text{S}_5$ während der Untersuchung umwandelt. Untersucht wurden 57,51 mg der Substanz TlCr_3S_5 (AKAS 73) an einem DSC–Gerät der Firma Netzsch. Es wurde ein Temperaturprogramm bis 550 °C gefahren. Hierbei konnten keine Enthalpieänderungen festgestellt werden, die physikalische oder chemische Phänomene als Ursache hätten. Somit blieb die Verbindung TlCr_3S_5 bis 550 °C stabil. Eine weitergehende Untersuchung des thermischen Verhaltens mit DTA bis etwa 800 °C erschien nicht weiter interessant.

3.3.5 Diskussion

Die Ausbeute bei der Präparation hängt sehr stark von der Haltedauer der Elementgemische im Ofen bei 1000 °C und des verwendeten Schwefels ab. Zum einen konnte die Ausbeute an TlCr_3S_5 auf nahezu 100 % gesteigert werden, wenn anstatt des normalen Schwefels sublimierter Schwefel verwendet wurde. Als Nebenprodukte bei der Präparation traten TlCr_5S_8 , Cr_7S_8 , Cr_5S_6 , Cr_3S_4 , TlS , Tl_2S und Tl_4S_3 auf, wobei TlCr_5S_8 vereinzelt reinst erhalten wurde. Einige entstandene Verunreinigungen liessen sich mit der Einwaage des Schwefels zur übrigen Einwaage erklären. Die Verbindung TlCr_5S_8 sollte sich hierbei nur bilden, wenn zu wenig Schwefel vorliegt, während andere Chrom– und Thalliumsulfide nur bei einem Überschuss an Schwefel entstehen. Platte und Sabrowsky^[8] und Rosenberg et. al.^[9] berichteten, dass sich die Verbindung TlCr_5S_8 durch einen kontrollierten thermischen Zerfall im Vakuum bei etwa 900 °C aus TlCrS_2 bzw. TlCr_3S_5 bilden lässt:



Ein weiterer thermischer Abbau führte zu noch nicht vollständig aufgeklärten Tl_2S –ärmeren Phasen. Das hätte zur Folge, dass sich zuvor TlCr_3S_5 gebildet haben muss, damit später TlCr_5S_8 entsteht. Es wurden aber keine Angaben über die Zeitdauer des Zerfalls, d. h. in welcher Zeit sich TlCr_3S_5 zu TlCr_5S_8 umsetzt, gemacht. Da sich nicht immer Erklärungen für die Bildung von TlCr_5S_8 fanden und ein Zerfall eventuell schnell verläuft, kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich bei einer Temperatur von 1000 °C und einer Haltezeit von 10 Tagen das gebildete TlCr_3S_5 zersetzte. Diese Annahme wird dadurch bestärkt, dass bereits nach 6 1/2 Tagen unter den oben angegebenen Reaktionsbedingungen TlCr_3S_5 erhalten wurde.

Für die Beobachtung, dass die gemischten Chalkogenide $\text{TlCr}_3\text{S}_{5-y}\text{Se}_y$ ($y = 1, 2, 3, 5$) nicht dargestellt werden konnten, kann keine schlüssige Erklärung gegeben werden.

3.4 Deinterkalation

Das Acetonitril wurde vor der Bromzugabe etwa zwei Stunden über P_2O_5 unter Rückfluss gekocht und dann destilliert. Die Reinheit, bzw. Wasserfreiheit des Destillats wurde mittels Refraktometrie, bzw. NIR–Spektroskopie überprüft (Kap. 3.1). Die Einflussfaktoren auf den Deinterkalationsverlauf sowie die Charakterisierung deinterkalierter Proben erfolgte mit Hilfe der Differenzpolarographie (DPP), der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) sowie der Röntgenbeugung. Die Deinterkalation der Substanzen wurde in vorbehandelten Reaktionsgefäßen durchgeführt. Die Vorbehandlung umfasste eine Reinigung der Rundkolben im Laugenbad (KOH in Isopropanol) und anschliessendes Waschen im Säurebad (HNO_3 ; $\text{pH} \approx 1$). Sander^[10], der in seiner Arbeit die Deinterkalation von TlCr_5Se_8 untersuchte, kam zum Schluss, dass diese Vorbehandlung wichtig und unbedingt notwendig ist, da mit alleiniger Laugenvorbehandlung der Reaktionsgefäße die Reaktion zu schnell abläuft. Der Einfluss bzw. die Notwendigkeit der Vorbehandlung

auf den Deinterkalationsverlauf wurde an der Verbindung TlCr_3S_5 untersucht.

3.4.1 Polarographie

In den frühen 80er Jahren zeigten Schöllhorn und Mitarbeiter^[3, 18], dass sich Thallium aus TlV_5S_8 elektrochemisch de- und reinterkalieren lässt, was zu metastabilen Proben führte. Schramm und Schöllhorn^[3] berichteten über eine galvanostatische anodische Oxidation, bei der die Substanz als Arbeitselektrode in einer klassischen 3-Elektroden-Anordnung fungierte. Als Elektrolytlösungen dienten $1\text{M K}_2\text{SO}_4$ oder CH_3COOK . Auskunft über die Zusammensetzung der Probe wurde mittels AAS erhalten. Die galvanostatische anodische Oxidation wurde bis zu einer Spannung von 420 mV gegen eine Ag/AgCl-Elektrode durchgeführt.

Die Polarographie ist ein elektrochemisches Analyseverfahren, bei dem Strom-Spannungskurven ausgewertet werden. Als Arbeitselektrode dient eine Quecksilbertropfelektrode. Die Vorteile der Quecksilbertropfelektrode bestehen darin, dass der elektrochemische Vorgang durch das regelmässige Abtropfen des Quecksilbers immer an einer reinen Oberfläche verläuft. Damit erhält man auch bei längerer Analysedauer streng reproduzierbare Ergebnisse. Die Differenz- oder Differentialpuls polarographie (DPP) ist sehr empfindlich und erlaubt ohne vorherige Anreicherung zu arbeiten. Das Messsignal ist die Differenz zwischen dem Gleichstrom, der während der Messintervalls fließt, und dem Gleichstrom, der während eines kleinen Intervalls kurz vor Anlegen des Pulses fließt. Die Wahl eines geeigneten Grundelektrolyten ist meist die wichtigste, nicht selten auch die schwierigste Aufgabe bei der Ausarbeitung polarographischer Bestimmungen. Er hat zu verhindern, dass die Depolarisatoren (Kationen oder Anionen) durch Überführung zur Elektrode gelangen. Ist die Konzentration des Grundelektrolyten 50- bis 100mal so gross wie die des Depolarisators, so ist dies gewährleistet. Seine Ionen dürfen nicht mit dem Quecksilber reagieren. Die Reduktion des Kations des Grundelektrolyten soll bei möglichst negativen Potentialen erfolgen. Organische Substanzen müssen meist in gepufferten Lösungen untersucht werden. Der Grundelektrolyt kann also zusätzlich einen Puffer enthalten oder aus ihm bestehen. Als nichtwässrige Lösungsmittel dienen Eisessig, Acetonitril, Dimethylformamid, konz. H_2SO_4 , flüssiges Ammoniak und auch geschmolzene Salze. Als geeignete Leitsalze für diese Lösungsmittel haben sich Tetraalkylammoniumsalze und einige Salze des Lithiums bewährt. Organische Lösungsmittel müssen besonders sorgfältig gereinigt werden, da sie häufig Verunreinigungen enthalten, die im untersuchten Bereich anodische und/oder kathodische Stufen liefern. Mit Tetraalkylammoniumsalzen steht ein Spannungsbereich von $-2,6\text{ V}$ bis $+0,4\text{ V}$ zur Verfügung. Ab $+0,4\text{ V}$ geht dann Quecksilber anodisch in Lösung. Die Untersuchung an der Verbindung TlCr_3S_5 (AKAS 73) wurde galvanostatisch in einem Potentialbereich von $-0,8\text{ V}$ bis $-0,3\text{ V}$ an einem Gerät der Firma Metrohm durchgeführt. Die DPP wurde mit einer Grundspannung/Gleichspannung von 60 mV durchgeführt. Hierzu wird Strom am Quecksilbertropfen angelegt und alles in der Umgebung kann sich am Quecksilbertropfen abscheiden – innerhalb der vorgegebenen Elektrolysezeit. Dann wird der vorgegebene Potentialbereich am Quecksilber abgefahren, der bewirkt, dass alles, was bei angelegter Spannung unedler ist, wieder vom Quecksilbertropfen zurück in die Lösung gebracht wird. Ab dem Potentialbereich von $-0,65\text{ V}$ bis $-0,58\text{ V}$ konnte Thallium detektiert werden. Das Peakmaximum, das in diesem Fall dem Halbstufenpotential des Thalliums entspricht, lag bei $-0,48\text{ V}$ (Literatur^[26]: $-0,49\text{ V}$). Standardmässig wurde eine Minute gerührt und anschliessend unter Rühren 25 Sekunden lang elektrolysiert. Alle 10 bis 15 Minuten wurde ein neuer Wert mit einem neuen Quecksilbertropfen ermittelt. Die Strom-Spannungskurven wurden im wässrigen Medium aufgenommen, da die organische Reaktionslösung $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ mehrere störende Peaks verursachte, wodurch keine exakte Zuordnung des Thalliumpeaks gegeben war. Als Puffer diente eine $0,2\text{M AcOH/NaOAc}$ -Lösung.

Geeicht wurde mit $10\ \mu\text{l}$ einer $6,06 \cdot 10^{-3}\text{M TlNO}_3$ -Lösung ($n_{\text{Tl}} = 6,06 \cdot 10^{-8}\text{ mol}$) und einer Empfindlichkeit von $20 \cdot 10^{-7}\text{ A/mm}$. Bei der Aufnahme des Differenzpuls polarogramms von TlCr_3S_5 wurde mit einer Empfindlichkeit von $50 \cdot 10^{-7}\text{ A/mm}$ gearbeitet. Zwischen den einzelnen Messungen sowie während der Elektrolyse von 25 Sekunden wurde gerührt (Stufe 6). Zur Vermeidung von Fehlern wurde für jeden Messwert ein neuer Quecksilbertropfen genommen. Nach einer Zeit von 105 Minuten konnte keine weitere Zunahme beobachtet werden. Am nächsten Tag (nach 19 Stunden) wurde nach vorherigem Rühren von einer Stunde, da über Nacht der Rührer abgestellt wurde, die gleiche Peakintensität wie schon nach 105

Minuten erreicht. Bei einer eingewogenen Masse von 11,34 mg TlCr_3S_5 ($n_{\text{Tl}} = 2,178 \cdot 10^{-5}$ mol) entsprach das einem freigesetzten/detektierten Thalliumanteil von 2,48 %. Im Röntgenpulver-diffraktogramm der getrockneten Probe konnten keine Veränderungen im Vergleich zur Ausgangsverbindung beobachtet werden. Unklar bleibt, ob der mit Polarographie nachgewiesene Thalliumgehalt von etwa 2,5 % eine Oberflächenverunreinigung darstellte oder unter diesen Bedingungen (wässriges Medium, Essigsäure-puffer) aus den Kanälen der Struktur herausgelöst wurde. Da die Deinterkalation im wässrigen Medium ohne Vorliegen eines Oxidationsmittels bisher noch nicht beschrieben wurde, sollte anschliessend mittels Röntgenbeugung und AAS-Analytik dieses eingehender untersucht werden.

3.4.2 Röntgenbeugung, AAS-Analytik

Es wurde streng darauf geachtet, möglichst gleiche Reaktionsbedingungen sowie -voraussetzungen zu gewährleisten, damit die Ergebnisse reproduziert werden konnten. Es war bekannt, dass die metastabile Substanz $\text{Tl}_x\text{Cr}_3\text{S}_5$ ($x = 1 \dots 0,67$) luft- und wasserempfindlich ist^[11]. Daher fanden zuerst Untersuchungen zum Schutz der deinterkalierten Substanzen statt. Folgende Schutzfette und -chemikalien wurden hierfür untersucht: Glisseal[®] (Borer Chemie AG), Aplezolfett (Fa. Roth), Polystyrol und PMMA (Poly-(methacrylsäuremethylester)). Der beste Schutz wurde mit PMMA erreicht, da in den Röntgendiffraktogrammen keine zusätzlichen Reflexe verursacht wurden. Ein Nachteil bestand darin, dass die erstarrte Schutzschicht nicht bruchsicher war. Alternativen stellten Polystyrol und Aplezolfett dar. Später stellte sich heraus, dass Scotch[®]-tape für Röntgenbeugungsuntersuchungen besser geeignet ist. Da die Handhabung einfacher war, wurden alle deinterkalierten Substanzen zum Schutz zwischen zwei Scotch[®]-tapes eingeschlossen. Das Diffraktogramm einer deinterkalierten Probe $\text{Tl}_x\text{Cr}_3\text{S}_5$ ($x = 0,72$; AKD 13) blieb auf diese Weise über einen Zeitraum von 1/4 Jahr unverändert. Wurde bei den deinterkalierten Verbindungen nicht auf Luftausschluss geachtet, so kam es vor, dass die Probe während der Röntgenaufnahme (nach etwa 1 1/2 Stunden) amorph wurde, d. h. die Reflexe wurden breiter und "unschärfer". Ein Voranschreiten der Deinterkalation, d. h. eine Abnahme des Thalliumgehalts, war im Diffraktogramm durch eine Intensitätsabnahme der drei Reflexe von $8^\circ \dots 11^\circ$ (2θ), dem sogenannten "3-Finger-Print", zu verfolgen. Ab einem Thalliumgehalt von etwa 0,7 war dieser "Indikator" nur noch im Ansatz zu erkennen und verschwand bei weiterer Abnahme des Thalliumgehalts.

Zur Probenvorbereitung für die Thallium- und Chrom-Gehaltsbestimmung wurden ca. 5 mg der Probe in 2,5 ml einer 65 %igen HNO_3 über Nacht gelöst und dann mit bidest. Wasser auf ein Volumen von 100 ml verdünnt. Für die Thalliumgehaltsbestimmung in der Reaktionslösung wurden anfangs 10 ml, später 20 ml (ab AKD 73; Tab. 3.12) der Probe auf 100 ml mit bidest. Wasser verdünnt. Mit AAS wurde die Probe dreimal analysiert und daraus der Mittelwert bestimmt. Mit Röntgenbeugung und AAS-Analytik wurden untenstehende Einflussgrößen bei der Deinterkalation näher untersucht. Es konnte eine Vielzahl an Einflussfaktoren gefunden werden, die grösstenteils noch nicht beschrieben wurden. Sie sind nachfolgend entsprechend ihres Ausmasses auf den Deinterkalationsverlauf aufgelistet:

Bromkonzentration \approx Wassergehalt in Br_2 /Acetonitril-Lösung > Rühren > Laugen- bzw. Säureeinfluss >> Zusatz an wässriger Pufferlösung + Leitsalz > Zusatz an Wasser bzw. Pufferlösung > Alter der zu deinterkalierenden Proben >> Korngrößenfraktion.

Die Thalliumgehalte in den untersuchten Feststoffproben der Verbindung $\text{Tl}_x\text{Cr}_3\text{S}_5$ ($x = 1 \dots 0,67$) sind den Tab. 3.3 und 3.4 zu entnehmen. Die Werte aus Tab. 3.5 von O. Helmer^[11] dienten als Vergleich. Sie stellen auch den Durchschnitt von drei AAS-Ergebnissen dar (Fehler von $\pm 2,5\%$; entspricht dem Gerätefehler).

Da bereits in den ersten zwei Stunden etwa 90 % des Endwertes an Thallium aus den Kanälen ausgebaut werden, wurde der Temperatureinfluss nicht näher untersucht. Bei dieser rapiden Abnahme ist so etwas wenig sinnvoll! Eine Temperaturerhöhung sowie Konzentrationserhöhung werden in der Literatur als geschwindigkeitsbeschleunigende Schritte beschrieben^[11, 19]. Dass nach den ersten Stunden maximal 10 %

Thallium zusätzlich freigesetzt werden können, kann auch den Deinterkalationswerten von O. Helmer^[11] entnommen werden, die für diese Arbeit als Vorlage dienen.

Tab. 3.5:

Deinterkalationswerte von O. Helmer^[11]; mesh < 250 (entspricht einer Fraktion < 100 μ m)

Zeit [min]	70	180	450	550	1350	1520	1750	1900	2875
x_{Tl}	0,80	0,65	0,62	0,58	0,57	0,60	0,56	0,57	0,57

Deinterkalationsreihe wurde standardmässig mit der Bromkonzentration von 1 mg Br_2 /ml Acetonitril, bzw. mit 1mg TlCr_3S_5 /ml Reaktionslösung durchgeführt; T = 300 K

3.4.2.1 Wassereinfluss

Es stellte sich während der Deinterkalationsversuche heraus, dass der Wassergehalt im Acetonitril einen nicht zu unterschätzenden Einfluss auf die Geschwindigkeit und den Endwert der Deinterkalation ausübte. Aufschluss über diesen Effekt geben die Versuchsreihen AKW 73, AKD 79 sowie die Behandlung bereits deinterkalierter Proben mit Wasser AKD 62–2 mg Br_2 (4 h deinterkaliert; $x_{\text{Tl}} = 0,941$) bzw. AKD 76–5 mg Br_2 (36 d unter Rühren deinterkaliert; $x_{\text{Tl}} = 0,687$). Die Ergebnisse sind in der Tab. 3.6 aufgeführt. Es war zu beobachten, dass die Ausgangsverbindung TlCr_3S_5 relativ resistent gegenüber Wasser ist (AKW 73–Versuche). Diese Beobachtung wurde auch während der Polarographieuntersuchungen gemacht (Kap. 3.4.1). Erst wenn Reagenzien (Elektrolyte) zusätzlich mit eingebracht wurden, wurde die Reaktion beschleunigt, so dass Thallium stärker ausgebaut und das Wirtsgitter zerstört wurde. In den Pulverdiffraktogrammen wurden zusätzliche Reflexe bei etwa 36° und 44° (2θ) beobachtet, die auf gebildete Chrom–Aqua–Hydroxid–Hydrate bzw. Chromoxo–hydroxid hindeuten. Die Veränderungen im Diffraktogramm können in den Abb. 3.1 bis 3.3 gesehen werden.

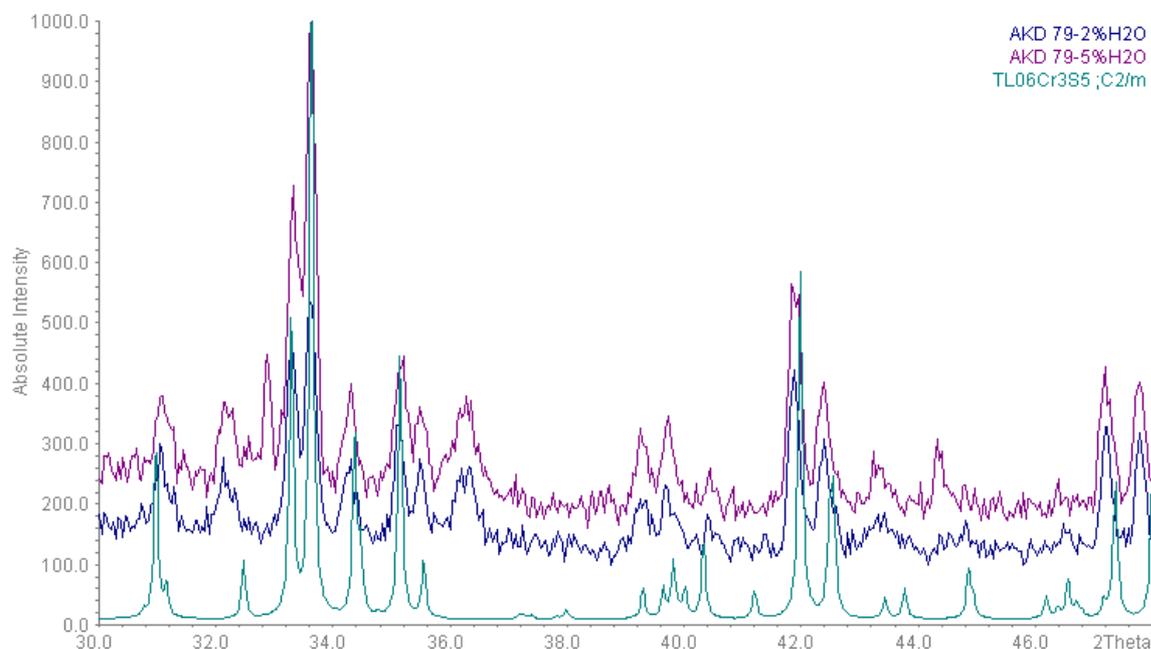


Abb. 3.1: Diffraktogramme verschiedener $\text{Tl}_x\text{Cr}_3\text{S}_5$ -Proben nach Deinterkalation mit unterschiedlichem Wassergehalt der Reaktionslösung (Tab. 3.6); oben: AKD 79–2 % H_2O mit $x_{\text{Tl}} = 0,667$; Mitte AKD 79–5 % H_2O mit $x_{\text{Tl}} = 0,59$; unten: theoret. mit $x_{\text{Tl}} = 0,6$

Tab. 3.3:

AAS–Thalliumanteil an Gesamtmasse der Feststoffe (chronologische Auflistung) nach unterschiedlicher Deinterkalationszeit (T = 300 K)

Probe	Probenalter	1 Stunde	2 Stunden	3 Stunden	4 Stunden	5 Stunden	6 Stunden
AKD 11–14	8 Monate	0,284	0,274			0,283	
AKD 21–24	14 Monate	0,347	0,355	0,366	0,333		
AKD 41	8 Monate				0,320		
AKD 48	8 Monate	0,398	0,374	0,346	0,360	0,352	0,34
AKD 73/1	3 Monate					0,379	
AKD 73/2 (R)						0,381	
AKD 76/50	5 Monate				0,320		
AKD 76/20					0,336		
AKD 67/1–50	6 Monate				0,377		
AKD 67/2–50					0,365		
AKD 62–2mgBr ₂	7 Monate	0,391	0,383	0,389	0,372		
AKD 76–5mgBr ₂	5 Monate	0,304	0,311	0,334	0,315		
AKD 79+5%H ₂ O	6 Monate	0,407					
AKD 79+2%H ₂ O		0,399					
AKD 79 (Lauge)		0,392	0,354				
AKD 79 (Säure)		0,411	0,384				
AKD 84	8 Monate		0,337		0,324/0,316 (R)		

1. (R) = Deinterkalation bei gleichzeitigem Rühren von 300 U/min; (d) = Tag; Fehlergrenze aller Werte beträgt ca. ± 5 %
2. Deinterkalationen wurden standardmässig mit der Korngrössenfraktion 50 $\mu\text{m} > 1 > 20 \mu\text{m}$ durchgeführt; mitunter ist nach Probenbezeichnung Index 50 angefügt; Index 20 bezeichnet Korngrössenfraktion $< 20 \mu\text{m}$
3. Deinterkalationen wurden standardmässig mit der Bromkonzentration von 1 mg Br₂/ml Acetonitril durchgeführt, bzw. mit 1mg TiCr₃S₅/ml Reaktionslösung
4. AKD 21–24: deinterkalierte Proben mit TlBr verunreinigt; dadurch waren höhere Thalliumgehalte bedingt
5. Ab Versuchsreihe AKD 76/50 wurde zu Vergleichszwecken mit neuem/frisch geöffnetem Brom gearbeitet
6. Index:
 - ab AKD67/2–50 = Ausgangsverbindung (TiCr₃S₅) wurde durch neues PE–Sieb gesiebt
 - "2mgBr₂" bzw. "5mgBr₂" = Deinterkalation mit 2 mg Br₂, bzw. 5 mg Br₂ pro ml Acetonitril
 - "+5%H₂O" bzw. "+2%H₂O" = Deinterkalationsreihe mit standardmässiger Bromkonzentration von 1mg Br₂/ml Acetonitril bei einem Wassergehalt der Reaktionslösung von 5 % bzw. 2 %
 - "Lauge", bzw. "Säure" = Vorbehandlung der Kolben zur Deinterkalation ausschliesslich mit Lauge

bzw. Säure

Tab. 3.4:

AAS–Thalliumanteil (chronologische Auflistung) an Gesamtmasse der Feststoffe ($50 \mu\text{m} > l > 20 \mu\text{m}$) nach unterschiedlicher Deinterkalationszeit (Langzeituntersuchungen)

Probe	Probenalter	1 Woche	2 Wochen	3 Wochen	4 Wochen	5 Wochen
AKD 79+5% H_2O	6 Monate	0,231 (6d)				
AKD 79+2% H_2O		0,262 (6d)				
AKD 79 (Lauge)				0,293 (18d)		
AKD 79 (Säure)				0,293 (18d)		
AKD 62–2mg Br_2	7 Monate					0,358
AKD 76–5mg Br_2	5 Monate					0,292
AKD 84	8 Monate	0,308 / 0,306 (R)	0,311			
AKD 78–5mg Br_2 (R)	8 Monate	0,290	0,296	0,284	0,282	

(**R**) = Deinterkalation bei gleichzeitigem Rühren von 300 U/min; Fehlergrenze aller Werte beträgt ca. $\pm 5 \%$
Deinterkalationen wurden standardmässig mit 1mg TlCr_3S_5 /ml Reaktionslösung durchgeführt; T = 300 K

Index:

- "2mg Br_2 " bzw. "5mg Br_2 " = Deinterkalation mit 2 mg Br_2 bzw. 5 mg Br_2 pro ml Reaktionslösung
- "+5% H_2O " bzw. "+2% H_2O " = Deinterkalation mit standardmässiger Bromkonzentration von 1mg Br_2 /ml Acetonitril bei einem Wassergehalt der Reaktionslösung von 5 % bzw. 2 %
- "Lauge", bzw. "Säure" = Vorbehandlung der Kolben zur Deinterkalation ausschliesslich mit Lauge bzw. Säure

Tab. 3.6:

AAS–Thalliumanteil an Gesamtmasse der Feststoffe ($50 \mu\text{m} > l > 20 \mu\text{m}$) nach unterschiedlicher Deinterkalationszeit mit verschiedenen Reaktionslösungen (T = 300 K)

Probe	AKW 73/1	AKW 73/2	AKW 73/3	AKD 62–2mg Br_2	AKD 76–5mg Br_2	AKD 78–5mg Br_2 (R)
Anfangsgehalt (Tl)	0,403	0,403	0,403	0,372	0,270	0,308
Reaktionsdauer	2 Tage	2 Tage	2 Tage	1 Woche	1 Woche	1 Woche
Medium 1	0,399			0,301	0,158	
Medium 2		0,381		0,258	0,169	
Medium 3			0,368			
Medium 4						

Medium 1: 1 ml Wasser/mg TlCr_3S_5

Medium 2: 1 ml 0,2M AcH–Pufferlösung/mg TlCr_3S_5

Medium 3: 1 ml 0,2M AcH-Pufferlösung + 0,1 ml 1M KCl/mg TiCr_3S_5 (insgesamt wurden 5 ml KCl-Lösung zugegeben)

Medium 4: 1 ml Reaktionslösung mit 5 bzw. 2 Vol.-% Wasser/mg TiCr_3S_5 ; Reaktionslösung: 1 mg Br_2 /ml Acetonitril

Fehlergrenze aller Werte beträgt ca. $\pm 5\%$

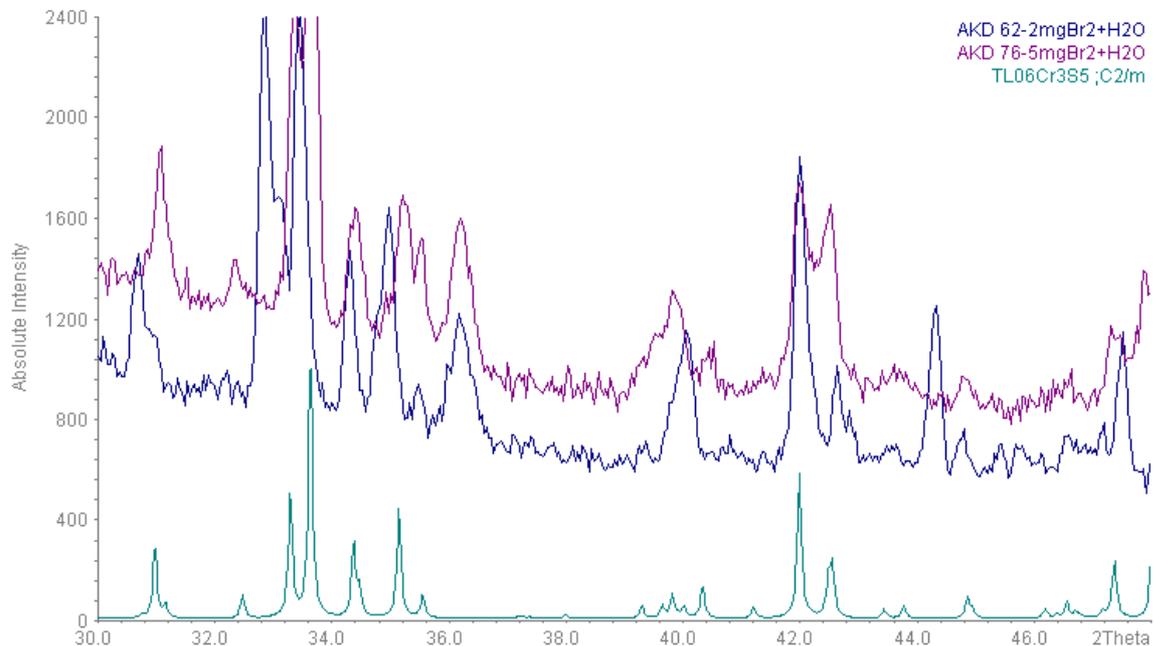


Abb. 3.2: Diffraktogramme deinterkalierter $\text{Ti}_x\text{Cr}_3\text{S}_5$ -Proben nach anschließender Wasserbehandlung (Tab. 3.6); oben: AKD 76–5 mg Br_2 mit $x_{\text{Ti}} = 0,402$; Mitte AKD 62–2 mg Br_2 mit $x_{\text{Ti}} = 0,768$; unten: theoret. mit $x_{\text{Ti}} = 0,6$

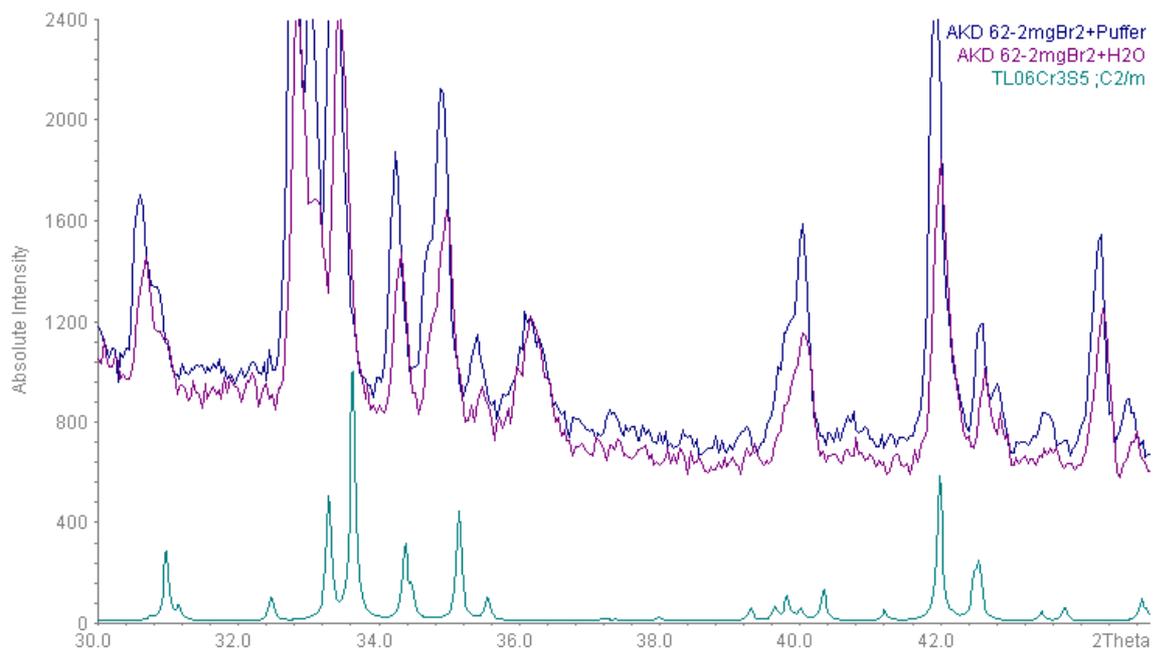


Abb. 3.3: Vergleich der Diffraktogramme der $\text{Ti}_x\text{Cr}_3\text{S}_5$ -Proben nach Behandlung mit Wasser bzw. AcOH/NaOAc-Puffer (Tab. 3.8); oben: AKD 62–2 mg Br_2 +Pufferlsg. mit $x_{\text{Ti}} = 0,656$; Mitte AKD 62–2 mg Br_2 + H_2O mit $x_{\text{Ti}} = 0,768$; unten: theoret. mit $x_{\text{Ti}} = 0,6$

Die Diffraktogramme nach der Behandlung mit Wasser bzw. AcOH/NaOAc-Pufferlösung unterscheiden sich kaum voneinander. Sie alle weisen zusätzliche Reflexe bei etwa 36° und 44° (2θ) auf. Dass sich Wasser

störend bei der Deinterkalation auswirken kann bzw. auch als Reagenz wirkt, ist durchaus bekannt. Die Darstellung des metastabilen binären Sulfides V_3S_4 mit Nb_3S_4 -Struktur wird durch topotaktische Reaktion von $K_{0,7}V_6S_8$ mit Wasser erhalten^[27]. Die Darstellung der isostrukturellen Ti-Verbindung erfolgte auf gleiche Weise. Die ternäre Verbindung $K_{0,52}Ti_6Se_8$ reagierte nur langsam mit Wasser. Nach 10 Tagen in Wasser war der Kaliumgehalt um nur ca. 40 % reduziert. Das Herausdiffundieren der Kaliumatome aus den Kanälen entlang der Nadelachse (c-Achse) war durch die Bildung von hydratisiertem Kaliumhydroxid gehindert. Das Kalium wurde durch Behandlung mit verd. Essigsäure vollständig entfernt. Ein anderes Beispiel stellt die Versuchsreihe AKD 48 dar. Hier wurde das Acetonitril doppelt destilliert. Es stellte sich heraus, dass der Thalliumgehalt über nahezu 6 Stunden unverändert blieb (Tab. 3.3: $x_{Tl} \approx 0,355$). Zusätzlich zu den AAS-Ergebnissen der Feststoffproben sind die der zugehörigen Reaktionslösungen in Tab. 3.7 mit angegeben. Der hohe Thalliumgehalt der Reaktionslösung nach 60 Minuten lag darin begründet, dass der Feststoff nach Aufgiessen der Reaktionslösung etwas aufwirbelte und sich noch nicht vollständig abgesetzt hatte. Die Entnahme der Flüssigprobe für die AAS-Analytik geschah kurz unterhalb des Flüssigkeitsspiegels.

Tab. 3.7:

AAS-Thalliumanteil an Gesamtmasse der Feststoffe und der dazugehörigen Reaktionslösungen zu verschiedenen Zeiten (AKD 48; T = 300 K); Korngrösse: $50 \mu m > l > 20 \mu m$

Deinterkalationszeit [min]	60	120	180	240	300	360
$x_{Thallium}$ (fest)	0,398	0,374	0,346	0,360	0,352	0,349
$x_{Thallium}$ (flüssig)	0,365	0,031	0,048	0,065	0,080	0,072

Bei der Entnahme kurz überhalb des Feststoffes sollten Diffusionsgradienten innerhalb der Lösung keine Rolle spielen. Es zeigte sich, dass bei längerer Deinterkalationszeit die AAS-Ergebnisse der Proben, die kurz unterhalb des Flüssigkeitsspiegels entnommen wurden, kaum von denen kurz überhalb des Feststoffes entnommenen Proben unterschieden. Die Reaktionslösung wurde vorsichtig an die Gefässinnenwand hinunter fließen gelassen, um Aufwirbelungen zu vermeiden. Somit konnten höhere AAS-Thalliumgehalte in den Lösungen wegen Aufwirbelungen weitestgehend eliminiert werden. Bei Deinterkalationsreihen mit Rühren wurde die Lösung zuvor durch einen Ganzglasbakterienfilter G 5 (Porenweite $> 1,6 \mu m$) filtriert.

3.4.2.2 Einfluss der Bromkonzentration

Analog dem Reaktionsablauf bei der Deinterkalation von Kanalstrukturen mit Iod^[28] wird bei der Deinterkalation mit Brom zuerst Brom an der Feststoffoberfläche reduziert, wodurch die (meisten) mobilen Thalliumspezies den Festkörper verlassen und sich $TlBr$ bildet. Kurz danach formt sich ein "Donor-Akzeptor-Komplex": $TlBr \cdot Br_2 \cdots CH_3CN$ ^[17]. Der Komplex wird durch Diffusion von der Oberfläche wegtransportiert. Dabei baut sich ein kleiner Konzentrationsgradient im Feststoff auf, und Thallium muss aus dem Kristall an die Oberfläche diffundieren, um das chemische Potential auszugleichen. Bei den untersuchten Kanalstrukturen verläuft die Diffusion nur entlang des Kanals. Der schnellste Schritt ist die Redoxreaktion selbst und der langsamste das Herausdiffundieren des Thalliums aus dem Feststoff. Das Redoxpotential des Festkörpers ändert sich während der Reaktion, wohingegen ein grosser Überschuss an Brom in der Lösung nur zu einer vernachlässigbaren Änderung der Oxidationskraft führt. Zur Deinterkalation wurde die Substanz mit der Reaktionslösung im Verhältnis 1 mg/ml umgesetzt. In der Verbindung $TlCr_3S_5$ sind in einem Milligramm $7,538 \cdot 10^{-7}$ mol Thallium enthalten. Das Reagenz enthält 1 mg Brom/ml. Das sind $6,258 \cdot 10^{-6}$ mol Brom. Für den Aufbau des "Donor-Akzeptor-Komplexes" nach obigem Muster werden 1/2 mol Brom für 1 mol freizusetzendes Thallium benötigt. Damit wurde Brom für die Reaktion mit einem 5,5-fachen Überschuss angeboten.

Einen erheblichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Deinterkalation hatte die Konzentration des Oxidationsmittels. Hierzu wurden durch Versuchsreihen mit 1 mg bis 5 mg Brom pro ml Acetonitrillösung

durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tab. 3.5 und 3.6 aufgeführt. Je höher die Konzentration, desto schneller lief die Reaktion ab^[11, 19]. Unklar blieb, weswegen auch mit 1 mg Br₂/ml Acetonitril (AKD 11–14, AKD 41) der Thalliumgehalt im zeitlichen Vergleich gegenüber der höheren Konzentration stärker abnahm. Als Ursache kann hierfür nicht vollkommen trockenes Acetonitril angenommen werden.

3.4.2.3 Laugen- und Säureeinfluss

Um die Versuchsbedingungen konstant zu halten, wurde vor jeder Deinterkalation das Reaktionsgefäss zuvor für mindestens 24 Stunden ins Laugenbad und danach für mindestens die gleiche Zeit zur Neutralisation in ein Säurebad gegeben. Das Laugenbad bestand aus einer mit Isopropanol gesättigten KOH-Lösung. Das Säurebad wurde mit Salpetersäure auf pH = 1 eingestellt. Nach einigen Versuchsreihen wurde der Einfluss der Vorbehandlung auf den Deinterkalationsverlauf untersucht, da es zu Ergebnisschwankungen ausserhalb des Fehlerbereichs während der Reaktion kam. Die Reaktionsgefässe wurden 24 Stunden vor der Reaktion entweder im Laugen- oder Säurebad gelagert und ohne Spülen in den Trockenschrank gebracht. Aus Tab. 3.3 ist zu sehen, dass die Deinterkalation mit nur einer Vorbehandlung schneller ablief (AKD 79-Versuchsreihe). Anfänglich bewirkte die alkalische Oberfläche am Reaktionsgefäss eine etwas schneller ablaufende Deinterkalation. Unabhängig von der Vorbehandlung wurde der gleiche Endwert bei der Deinterkalation erreicht (Tab. 3.4). Somit ist es für den Reaktionsverlauf unerheblich, ob nach der Reinigung im Laugenbad auch eine Säuberung im Säurebad erfolgen muss. Da diese Vorbehandlung in vorhergehenden Arbeiten nicht beschrieben wurde, ist davon auszugehen, dass dieser Einfluss schon früher als gering eingestuft wurde und nur für die Reproduzierbarkeit der Deinterkalationswerte für die Substanz TICr₅Se₈^[10] ausschlaggebend war. Bei der Deinterkalation mit Lauge bzw. Säure kam es auch nach längerer Zeit zu keiner Zerstörung des Wirtsgitters.

3.4.2.4 Einfluss des Rührens während der Deinterkalation

Aus den in den Tab. 3.3 und 3.4 zusammengefassten Ergebnissen geht hervor, dass die Deinterkalation mit Rühren schneller abläuft. Durch gleichmässiges Aufwirbeln der Substanz im Reaktionsmedium wird der Abtransport des während der Reaktion gebildeten Thalliumbromids erleichtert. Die Versuchsreihen AKD 21–24 wurden in 200 ml Rundkolben durchgeführt. Ähnlich wie bei AKD 48 (Tab. 3.7) nahm auch hier über den untersuchten Zeitraum der Thalliumgehalt kaum ab (Tab. 3.8).

Tab. 3.8:

AAS-Thalliumanteil an Gesamtmasse der Feststoffe und Reaktionslösungen nach verschiedenen Zeiten (AKD 21–24; T = 300 K); Korngrösse: 50 μ m > 1 > 20 μ m

Deinterkalationszeit [min]	60	120	180	240
x _{Thallium} (fest)	0,347	0,355	0,366	0,333
x _{Thallium} (flüssig)	0,049	0,114	0,088	0,114

Bei den Deinterkalationen mit Rühren findet ein gleichmässiger Ausbau statt. Deswegen sind bei den Versuchen ohne Rühren höhere Thalliumgehalte nachzuweisen. Dieses konnte mit den Deinterkalationsversuchen erklärt werden, denen ein definierter Wassergehalt zum Reaktionsmedium hinzugegeben wurde. Es wurde an der Oberfläche der angehäuften Substanz, die mit dem Reaktionsmedium in Kontakt kam, eine Verfärbung (anthrazit → weiss) beobachtet (am Gefässboden blieb Probe anthrazitfarben). Bei den Deinterkalationsreihen, die unter Rühren durchgeführt wurden, wurde die Lösung

durch einen Ganzglasbakterienfilter G 5 (Porenweite > 1,6 µm) filtriert. Alle anderen Glasfritten liessen Feststoffe hindurch.

3.4.3 Fehlerquellen

Bei der Deinterkalation von TlCr_3S_5 wird Thallium aus den Kanälen der Struktur ausgebaut. Der Massenanteil an Thallium in der Verbindung TlCr_3S_5 liegt bei etwa 40 %. Die AAS-Analytik liefert den Thalliumgehalt der untersuchten Substanz. Während der Deinterkalation verringert sich der Thalliumgehalt in der Verbindung und somit auch der Massenanteil.

Grössere Schwankungen bei den Thalliumgehalten, z. B. bei der AKD 41-Versuchsreihe, traten bei der Analyse der Reaktionslösungen auf. Daher wurde auf die AAS-Analyse der Flüssigkeiten nach einiger Zeit verzichtet, da es bei den Langzeitversuchen und bei den Versuchen mit Rühren zu Verlusten an Lösungsmittel kam. Zusätzlich können Fehler beim Pipettieren, bzw. der Entnahme auftreten. Die Reaktionslösungen wurden daher doppelt bestimmt (Tab. 3.9). Damit konnten auch Störungen am AAS-Gerät ausgeschlossen werden: ein vergleichbares Ergebnis einer Probe konnte auch nach zwei Tagen erhalten werden. Abweichungen resultierten somit aus der Probenahme, bzw. Versuchsdurchführung. Für die Ergebnisse wird eine Fehlergrenze von etwa $\pm 7,5$ % angegeben. Bei der AAS-Analyse von Feststoffproben traten Abweichungen bis zu 5 % auf. Bei der Feststoffanalyse wie auch der Analytik der Reaktionslösungen ist der Gerätefehler von etwa $\pm 2,5$ % enthalten.

Tab. 3.9: AAS-Thalliumgehalte in Lösungen (chronologische Auflistung) nach unterschiedlicher Deinterkalationszeit (T = 300 K)

Probe	Probenalter	60 min	120 min	180 min	240 min	300 min	360 min
AKD 41	7 Monate	0,198	0,459	0,546	0,268		
	8 Monate	0,244	0,171	0,258	0,336	0,476	0,476
	2 d später; gl. Lsgg.	0,242	0,177	0,265	0,335	0,479	0,479
AKD 21–24	14 Monate	0,049	0,114	0,088	0,114		
AKD 73/1	3 Monate		0,143	0,177		0,164	
AKD 73/2 (R)			0,171	0,162		0,144	
AKD 56/20	6 Monate	0,094	0,121	0,101	0,072		
AKD 16/20	22 Monate	0,153			0,258	0,215	0,215
AKD 76/50	5 Monate	0,258	0,342	0,345	0,265		
AKD 76/20		0,281		0,201			
AKD 67/1–50	6 Monate	0,165	0,212	0,210	0,175		
AKD 67/2–50		0,175	0,216	0,347	0,185		

- Fehlergrenze aller Werte beträgt ca. $\pm 7,5$ %
- (R) = Deinterkalation bei gleichzeitigem Rühren von 300 U/min
- Deinterkalationsreihen wurden standardmässig mit der Korngrössenfraktion $50 \mu\text{m} > l > 20 \mu\text{m}$ durchgeführt – Index 50 nach der Probenbezeichnung; Index 20 bezeichnet Korngrössenfraktion $< 20 \mu\text{m}$
- Deinterkalationsreihen wurden standardmässig mit der Bromkonzentration von 1 mg Br_2/ml Acetonitril, bzw. mit 1mg $\text{TlCr}_3\text{S}_5/\text{ml}$ Reaktionslösung durchgeführt
- AKD 41 = doppelte Thalliumgehaltsbestimmung (nach 1 Monat, bzw. 2 Tagen) mittels AAS zur Klärung des Fehlerbereichs/ Messungengenauigkeit des Geräts

- Versuchsreihe AKD 21–24 wurde in vorbehandelten 200 ml–Rundkolben durchgeführt
- Ab Versuchsreihe AKD 73/1 wurden jeweils 20 ml anstatt 10 ml der überstehenden Reaktionslösung entnommen
- Ab Versuchsreihe AKD 76/50 wurde zu Vergleichszwecken mit neuem/frisch geöffnetem Brom gearbeitet
- AKD 67/50 = Untersuchung der Verwendung verschiedener PE–Siebe zur Bestimmung der Korngrößenfraktion; 1. Messreihe wurde unter Verwendung des alten Siebes und die 2. mit neuem Sieb erstellt

3.4.4 Diskussion

Mittels Differenzpulspolarographie wurde gezeigt, dass bei Verwendung von TiCr_3S_5 innerhalb der ersten zwei Stunden ca. 2,5 % Thallium in Lösung gehen. Ob das Thallium als Verunreinigung an der Oberfläche der Substanz haftete oder aus den Kanälen der Struktur ausgebaut wurde, konnte nicht eindeutig geklärt werden, da auch mit Röntgenbeugung und EDX–Untersuchung nichts gefunden werden konnte. So kleine Änderungen liegen normalerweise im Fehlerbereich der Analysegeräte.

Bei der Versuchsreihe AKD 21–24 (Abb. 3.4) wurde in allen Diffraktogrammen der deinterkalierten Proben eine Verunreinigung mit Thalliumbromid nachgewiesen. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde der Niederschlag auf der Oberfläche des Feststoffes sichtbar. Auch durch mehrmaliges Waschen mit trockenem Acetonitril und erneutes Trocknen blieb Thalliumbromid als Verunreinigung bestehen. Die ermittelten AAS–Ergebnisse sind mit dem Fehler des TlBr behaftet.

Zum Stoppen der Redoxreaktion wurde die Reaktionslösung mit Pipetten aus dem Reaktionsgefäß entfernt und gegen Acetonitril ausgetauscht. Das Abdekantieren erschien zu ungenau, da hierbei Aufwirbelungen verursacht werden, wodurch die kleineren Teilchen ebenfalls abgossen werden. Mit einer AAS–Analyse des Acetonitrils konnte nachgewiesen werden, dass kein weiterer Thalliumausbau stattfindet. Dieses Ergebnis änderte sich auch nicht als zum Abstoppen der Reaktion technisches anstatt dest. Acetonitril benutzt wurde.

Eine Konzentrationserhöhung des Oxidationsmittels bewirkte eine Erhöhung der Reaktions–geschwindigkeit. Es wurde berichtet, dass eine Iodkonzentrationserhöhung bei der Deinterkalation von $\text{Ti}_x\text{V}_6\text{S}_8$ ($x = 1 \dots 0,02$) einen schnelleren Thalliumausbau zur Folge^[28] hat; mit Ethanol als Lösungsmittel macht sich der Unterschied stärker bemerkbar als mit Acetonitril als Lösungsmittel. Der Endpunkt der Reaktion bleibt aber konstant. Das Deinterkalations–verhalten der Verbindung TiCr_3S_5 wurde mit unterschiedlichen Bromkonzentrationen (1 bis 5 mg Br_2/ml AcN) untersucht. Auch bei der hohen Bromkonzentration blieb der Endwert der Deinterkalation unverändert und das Wirtsgitter wurde auch über einen längeren Zeitraum (5 Wochen) nicht vom Oxidationsmittel zerstört (Tab. 3.10). An der Probe AKD 62–2 mg Br_2 wurde deutlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht allein von der Konzentration des Oxidationsmittels bestimmt wird (Tab. 3.3).

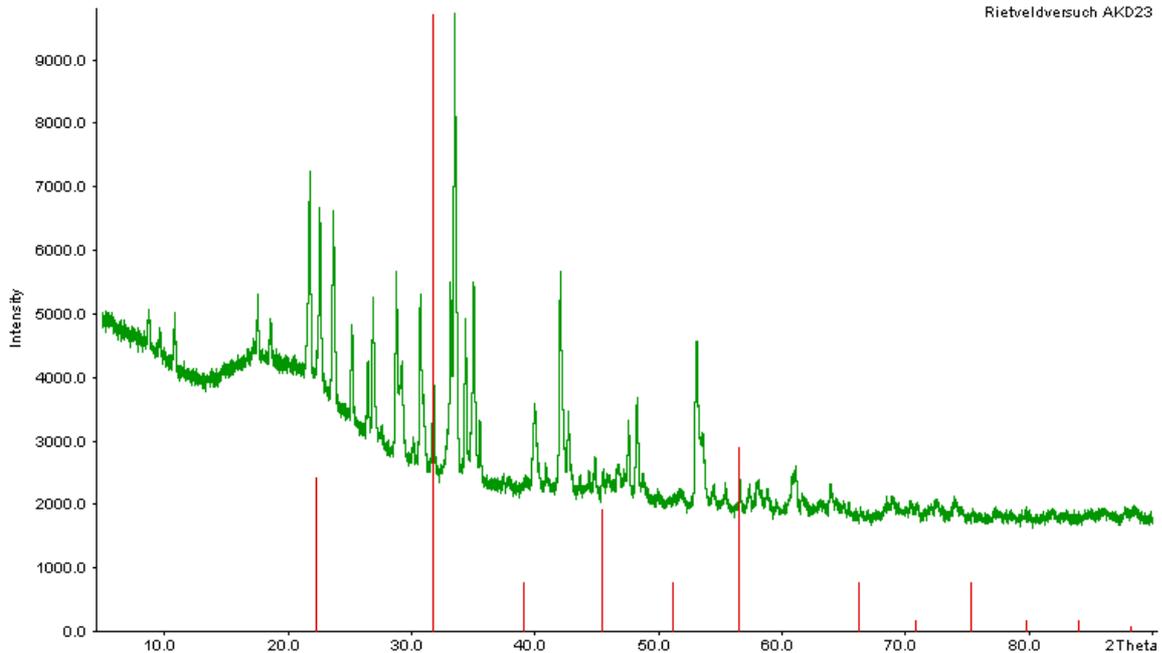


Abb. 3.4: AKD 23 – TlBr als Liniendiffraktogramm daruntergelegt

Tab. 3.10:

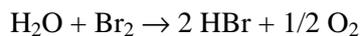
Einfluss der Bromkonzentration auf Deinterkalationsendwert (T = 300K)

Probe	AKD 84–1mgBr ₂	AKD 62–2mgBr ₂	AKD 76–5mgBr ₂
Deinterkalationsdauer	1 Woche	5 Wochen	5 Wochen
Thalliumgehalt	0,308 / 0,306 (R)	0,358 / 0,325 (R)	0,292 / 0,270 (R)

(R)

= Deinterkalation mit Magnetrührer bei 300 U/min

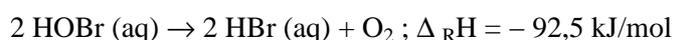
Der Wassergehalt der Reaktionslösung und die Konzentration des Oxidationsmittels bestimmen das Redoxpotential der Reaktionslösung. Der Ausbau von Thallium erfolgte bei Vorhandensein einer geeigneten Elektrolytlösung rascher (Tab. 3.6). Ab einer Elektrolytkonzentration von etwa 0,1M wird auch der ohmsche Widerstand der Lösung herabgesetzt. Da nicht ausgeschlossen werden kann, dass im absolut wasserfreiem Medium gearbeitet wurde, lässt sich als Erklärung für die zerstörende Wirkung des Wassers auf die Substanz die Reaktion des Broms mit Wasser anführen:



Die Reaktion erfolgt, unter Zwischenbildung von Hypobromid, unter Einwirkung des Sonnenlichts mit genügender Geschwindigkeit.



Hypobromid ist nur in wässrigen Lösungen, nicht aber im wasserfreiem Zustand bekannt. Es zersetzt sich langsam im Dunkeln, schneller bei diffusem Tageslicht, sehr rasch im Sonnenlicht bzw. in Anwesenheit von Katalysatoren.



Auf die Sauerstoffabspaltung ist die starke Oxidationswirkung der hypobromigen Säure zurückzuführen. Mechanistisch wird der Zerfall durch homolytische Dissoziation $\text{HOBr} \rightarrow \text{Br}\cdot + \cdot\text{OH}$ ausgelöst. Die gebildeten Radikale setzen sich dann mit HOBr in homolytischen Substitutionsreaktionen weiter zu den Reaktionsprodukten um. Hypobromige Säure wird zu den starken Oxidationsmitteln gezählt; es besitzt ein grosses Standardpotential. Für Br^-/HOBr beträgt es 1,331 V und für $1/2 \text{Br}_2/\text{HOBr}$ sind es 1,574 V. Diese Potentiale sind viel stärker als das von $\text{Br}^-/1/2 \text{Br}_2$ mit 1,087 V^[26].

In den Tab. 3.3, 3.4 und 3.9 sind für alle Proben das Alter nach der Präparation aufgeführt. Ein Zusammenhang zwischen dem Alter der Substanz und deren Reaktionsfähigkeit ist nicht ersichtlich. Es wurde zuerst vermutet, dass durch eine längere Lagerzeit die Verbindungen inaktiver werden könnten. Das sollte allerdings nur den Anfang der Deinterkalation beeinflussen, nicht aber das Ende, zu dem die Reaktion abläuft. Nach der Reaktion könnte sich wegen der höheren Wasseraffinität der deinterkalierten Verbindungen gegenüber der Ausgangsverbindung eine Oxidschicht (?) ausbilden, wodurch auch unterschiedliche Auflösezeiten in konz. Salpetersäure zur AAS-Analyse erklärt werden könnten. Dass die deinterkalierten Proben bei den Röntgenbeugungsuntersuchungen nicht durch das Überkleben mit Scotch[®]-tape verändert oder beeinflusst wurden, konnte durch mehrmalige Überprüfung derselben deinterkalierten Probe (AKD 13) gezeigt werden. Diese Probe wies über einen Zeitraum von etwa 1/4 Jahr keine Veränderungen auf.

Früher ging man davon aus (V. Kohlschütter^[29]), dass die Eigenschaften der Ausgangsstoffe Einfluss auf den Reaktionsmechanismus und die Reaktionsgeschwindigkeit haben und auch einen Teil der Oberflächeneigenschaften der Produkte bedingen. Als ausschlaggebend für den Reaktionsverlauf wurden die Porosität, Partikelgröße, Form, Oberflächen- und Kristallstruktur oder chemische Zusammensetzung angesehen. Weiterhin müssen für den Verlauf topotaktischer Redoxreaktionen das Lösungsmittel, die Konzentration des Oxidationsmittels und die Temperatur berücksichtigt werden^[28]. Dass der Deinterkalationsverlauf durch eine Vielzahl von Einflussfaktoren bedingt wird, die sich je nach Strukturtyp verschieden stark auswirken, macht es schwer, Ergebnisse zu vergleichen. Dennoch sollte unter gleichen Bedingungen immer ein gleiches Ergebnis erhalten werden.

Die Deinterkalationsendwerte, die mit und ohne Rühren erhalten wurden, sind vergleichbar. Die Ergebnisse der Feststoffproben sind mit einem Fehler von etwa 5 % behaftet. Durch die lange Versuchsdauer und durch das Rühren verringerte sich das Reaktionsvolumen. Dieses wurde schon bei anderen Langzeitversuchen beobachtet. Der Verlust an Reaktionslösung musste zur Ermittlung des Thalliumgehalts berücksichtigt werden. Wegen der daraus folgenden Unsicherheit bei der Analytik wurden die Thalliumgehaltsbestimmungen aus den Lösungen schon nach kurzer Zeit eingestellt. Die Thalliumgehaltsbestimmungen anhand der Feststoffproben sind aussagekräftiger.

Da in keiner Publikation ein Rechenweg zur Auswertung der erhaltenen AAS-Ergebnisse zu finden ist, wird in dieser Arbeit der mit AAS-Analyse erhaltene Thalliumgehalt der untersuchten Proben angegeben. Dieser darf nicht ohne Umrechnung auf den Molgehalt des Thalliums in der Verbindung für die Aufstellung einer Reaktionsgleichung verwendet werden. Mit den Deinterkalationsversuchen können die für diese Verbindung bereits veröffentlichten Ergebnisse^[11] nicht bestätigt werden.

3.5 Magnetische Methoden

3.5.1 Faraday-Magnetmessungen

"Die direkten Metall-Metall-Wechselwirkungen reagieren empfindlich auf den interatomaren Abstand, während der indirekte Superaustausch, der durch Anionen vermittelt wird, weniger sensitiv ist. Für Chromchalkogenide und Chromspinelle mit CrX_6 -Oktaedern ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$), die über gemeinsame Kanten verbunden sind ($\text{Ag}_{1/2}\text{Cr}_{1/2}\text{PS}_3$ und ACrX_2 ; $\text{A} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}, \text{Ag}, \text{Cu}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$; MCr_2X_4 ; $\text{M} = \text{Cd}, \text{Hg}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$), werden antiferromagnetische Wechselwirkungen für Chrom-Chrom-Abstände von 3.38 Å beobachtet.

Diese gehen in starke ferromagnetische Wechselwirkungen über, wenn sich dieser Abstand auf etwa 3.52 Å vergrößert. Dies bedeutet, daß die Austauschwechselwirkungen sehr empfindlich von den Änderungen der interatomaren Abstände abhängen^[10: S. 56]."

Oberhalb der Néel–Temperatur brechen die Spinkopplungen zwischen den paramagnetischen Zentren zusammen und die betreffenden Stoffe verhalten sich dann normal paramagnetisch. Mit fallender Temperatur steigt die Suszeptibilität so lange an, bis die Néel–Temperatur erreicht wird. Die maximalen Suszeptibilitäten und die Néel–Temperaturen nahmen mit abnehmendem Thalliumgehalt grössere Werte an. Eine Auswertung erfolgte mit Hilfe des Curie–Weiss–Gesetzes oberhalb der zweifachen Temperatur des beobachteten χ –Maximums:

$$c$$

$$= C/(T - \Theta)$$

Tab. 3.11:

Ergebnisse der Magnetmessungen der Verbindungen $Tl_xCr_3S_5$ mit den ausgewerteten Temperaturbereichen

Probe	AKAS 2	AKD 56/5	AKD 21	AKD 48/6
χ_{Ti}	0,412	0,394	0,347	0,341
c	45 ^[9]	99	123	129
-Maximum [K]				
Temperaturbereich [K]	349–122	301–601	323–250	301–599
Q	-267,26	-170,73	-6,01	-5,21
[K]				
Fehlerbereich [K]	±	±	±	±
	2,12	4,80	2,09	2,34
Curie–Konstante	5,67	5,15	3,50	3,99
Fehlerbereich	±	±	±	±
	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
m	3,88	3,71	3,05	3,27
eff [μ_B]				
ungepaarte Elektronen	3,0	2,8	2,2	2,4

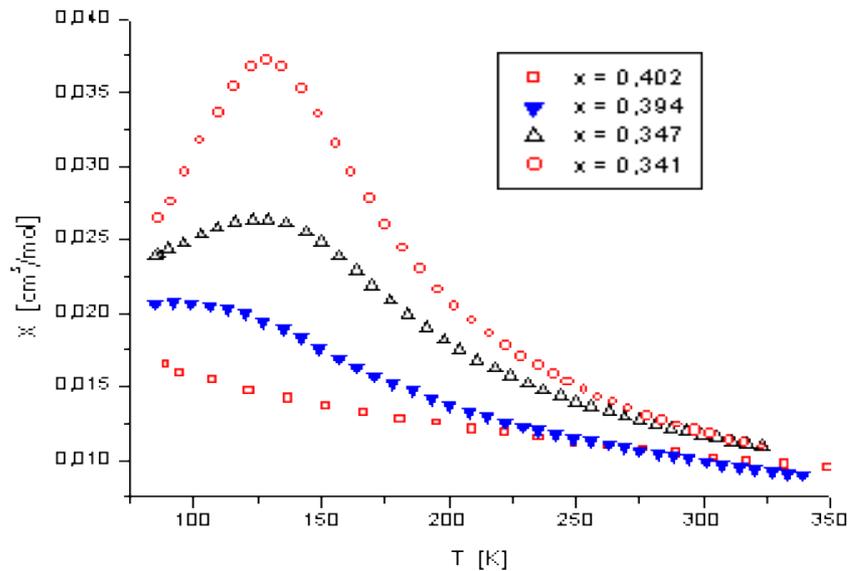


Abb. 3.5: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten von $Tl_xCr_3S_5$

Die Korrektur des auftretenden Diamagnetismus erfolgte mit einem hauseigenen Programm. Die anschließende Auswertung des magnetischen Verhaltens erfolgte mit dem Programm Origin 6.0. Bahnmomente spielen oft keine Rolle, sie sind ganz oder teilweise unterdrückt. Dann resultiert für 3d-Ionen, bei denen Multiplettaufspaltung meist klein gegen kT ist, der sogenannte "nur Spin" Magnetismus. Zur Berechnung dienten folgende Formeln:

$$C = 0,125 \text{ g}^2 S(S+1) \quad C = \text{Curie Konstante}$$

$$g = 2$$

Für die Verbindungen $Tl_xCr_3S_5$ ($x = 1 \dots 0,67$) wurde antiferromagnetisches Verhalten beobachtet, das mit kleinerem Thalliumgehalt abnahm. Es sei noch darauf hingewiesen, dass mittels Röntgenbeugung für die Probe AKD 21 eine geringe Verunreinigung mit Thalliumbromid nachgewiesen wurde. Es zeigte sich, dass bei Lagerung an der Luft die Suszeptibilität der Probe abnimmt und eine Verschiebung des Maximums (χ_{\max}) zu tieferen Temperaturen hin eintritt.

Rosenberg et. al. gaben für die Verbindung $TlCr_3S_5$ ein effektives magnetisches Moment von $10,29 \mu_B$ an^[9]. Mit abnehmendem Thalliumgehalt nimmt auch das magnetische Moment ab. Eine Abnahme des effektiven magnetischen Moments pro Chrom mit fallendem Thalliumgehalt wurde auch für die Verbindung $TlCr_5Se_8$ beobachtet, bei der es zur Oxidation eines der fünf Cr(III)-Ionen zu Cr(IV) kam^[10].

3.5.2 Neutronenbeugungsexperimente

Die Arbeit am D 20 geschah unter Anleitung und mit freundlicher Unterstützung von Dr. Ritter. Begonnen wurde mit der Substanz $TlCr_3S_5$, da sie "unempfindlicher" gegenüber Neutronenstrahlung ist als thalliumärmere Verbindungen. Die Proben wurden in einem Temperaturbereich von 2 K bis 80 K, für $Tl_xCr_3S_5$ von 2 K bis 150 K untersucht. Die Messungen, durchgeführt bei einer Wellenlänge von $2,42 \text{ \AA}$, wurden für beide Proben mit einer Aufheizrate von 1 K/min durchgeführt. Für die Anfangs- (2 K) und die Endtemperatur (80 K bzw. 150 K) wurde der gesamte Winkelbereich mehrmals gescannt, um einen Mittelwert bilden zu können, da der Detektor nicht mehr fehlerfrei arbeitete. Während des Aufheizens wurde alle zwei Minuten bzw. vier Minuten für $Tl_xCr_3S_5$ ein "fullscan" über den gesamten Winkelbereich durchgeführt. Zum

Ende wurden die Diffraktogramme von 80 K bzw. 150 K mit denen von 2 K verglichen, um Aussagen treffen zu können, welche zusätzlichen Reflexe durch die magnetische Struktur verursacht wurden. Ein Vergleich der Diffraktogramme bei 2 K für die Ausgangsverbindung mit dem für die thalliumarme Verbindung ergab, dass durch den Thalliumausbau und der damit einhergehenden Veränderung des Gitters nur Intensitätsunterschiede beobachtet werden konnten. Aus einer früher durchgeführten Untersuchung mit dieser Verbindung lagen experimentell ermittelte Übergangstemperaturen von etwa 50 K für TlCr_3S_5 bzw. etwa 100 K für $\text{Tl}_{0,86(4)}\text{Cr}_3\text{S}_5$ vor. Unter dem Begriff Übergangstemperatur sollte nur die Temperatur für das Auftreten bzw. Verschwinden neuer magnetischer Signale verstanden werden.

Untersucht wurde die Korngrößenfraktion $50 \mu\text{m} > l > 20 \mu\text{m}$. Es wurde etwa 1 g Probensubstanz pro Messung benötigt. Im Diffraktogramm war bis 5° (2Θ) der beamstop zu sehen, der dafür sorgte, daß die Neutronen für die Messung die gleiche Geschwindigkeit besaßen (Abb. 3.6 und 3.7 starten bei $7,5^\circ$). Wegen fehlerhafter Zellen mussten einzelne Detektorbereiche ausgeschlossen werden. Dieser Ausschluss konnte nur manuell nach einer beendeten Messreihe geschehen. Durch die ausgeschlossenen Zellbereiche wurden Löcher im Diagramm erzeugt, wodurch es zu grossen Schwierigkeiten bei der Auswertung kam. Es konnte nicht mit Sicherheit geschlossen werden, ob in diesen Bereichen zusätzliche magnetische Reflexe vorliegen. Von den insgesamt 1600 Zellen waren zu Beginn der Messung etwa 200 ausgeschlossen worden. Ihre Anzahl erhöhte sich schon einen Tag später auf 282 Zellen. Löcher, d. h. ausgeschlossene Zellbereiche, befanden sich zu Beginn der Messung bei: $39,8^\circ \dots 40,2^\circ + 68,8^\circ \dots 71,2^\circ + 74,2^\circ \dots 74,6^\circ + 82,2^\circ \dots 85,6^\circ + 102,6^\circ \dots 104,1^\circ + 104,5^\circ \dots 106,3^\circ$ (2Θ). Mitunter kam es auch zwischen zwei aufeinanderfolgenden Scans bei der gleichen Temperatur zum Ausfall von Winkelbereichen. Zusätzlich wurde eine zeitweilige Verschiebung der Reflexe zwischen 81° und 110° (2Θ) beobachtet. Eine Detektorzelle entspricht einem Abschnitt von $0,1^\circ$ (2Θ). Zum Ende der Untersuchungen stieg die Anzahl der schadhafte Detektorstellen um etwa 40 % an. Darunter litt auch die Qualität der aufgenommenen Daten.

In Neutronendiffraktogrammen können bei tieferen Temperaturen zur kristallografischen Struktur zusätzliche Reflexe beobachtet werden, welche auf eine magnetische Struktur = Spinstruktur zurückzuführen sind. Für die Verbindung TlCr_3S_5 wurden im Tieftemperaturbereich (2 K) vier neue Reflexe im Vergleich zum Diffraktogramm, welches bei 80 K aufgenommen wurde, beobachtet. Ein ungewöhnliches Verhalten wurde im Bereich von $58,4^\circ \dots 59,6^\circ$ (2Θ) beobachtet, bei dem eine Intensitätsverstärkung mit zunehmender Temperatur auftrat. Für $\text{Tl}_{0,7}\text{Cr}_3\text{S}_5$ waren die Diffraktogramme bei 144,5 K und 150 K identisch. Im Gegensatz zur stöchiometrischen Verbindung wurden im Diffraktogramm bei 2 K zehn Reflexe gefunden, welche im Diffraktogramm bei 150 K (Abb. 3.7) nicht zu beobachten waren. Ein Reflex verschwand bei etwa 90 K, ein weiterer bei 120 K und der letzte bei 125 K. Somit konnten die Übergangstemperaturen bzgl. des Auftretens zusätzlicher magnetischer Reflexe nur für die Ausgangsverbindung bestätigt werden, bei der zwischen 40 K bis 50 K alle zusätzlichen Reflexe verschwanden. Die durch die Deinterkalation bedingten Auswirkungen auf das magnetische Verhalten wurden durch Vergleich der 2 K–Diffraktogramme der beiden Verbindungen überprüft (Abb. 3.7). Insgesamt wurden 15 Reflexe beobachtet, die sich in der Intensität unterschieden. In Tab. 3.12 sind die Winkelbereiche beim Vergleich zwischen der

thalliumarmen mit der Ausgangsverbindung TlCr_3S_5 aufgeführt.

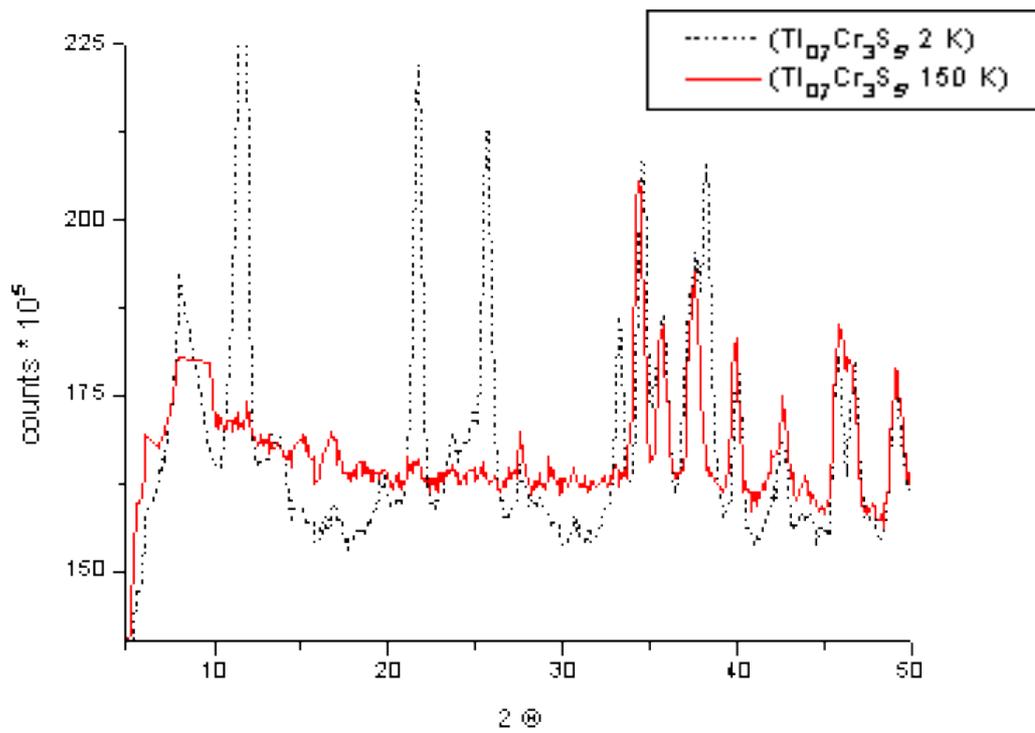


Abb. 3.6: Neutronenbeugungsdiffraktogramme von $\text{Tl}_{0.7}\text{Cr}_3\text{S}_5$ bei 2 K und 150 K

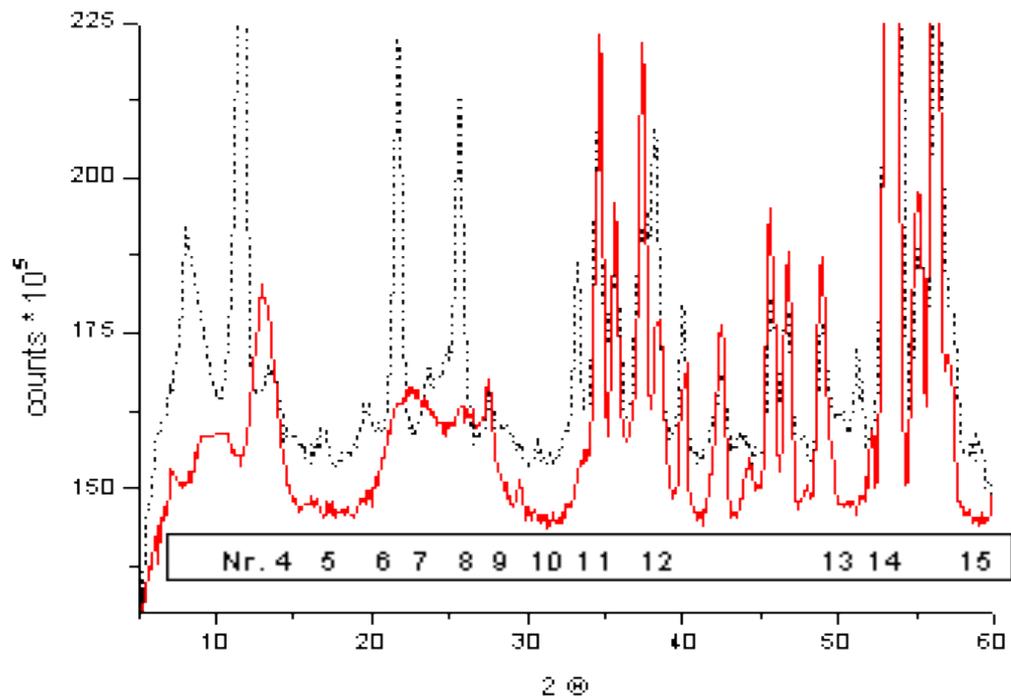


Abb. 3.7: Neutronenbeugungsdiffraktogramme von TiCr_3S_5 und $\text{Tl}_{0.7}\text{Cr}_3\text{S}_5$ bei 2 K

Tab. 3.12:

Winkelbereiche mit Intensitätsunterschied im Vergleich der 2 K–Diffraktogramme von $Tl_{0,7}Cr_3S_5$ und $TlCr_3S_5$

Nr.	2Θ –Bereich	Nr.	2Θ –Bereich	Nr.	2Θ –Bereich
1	6,9° ...10,3°	6	19,0° ...20,3°	11	32,0° ...33,6°
2	10,6° ...12,2°	7	20,8° ...24,0°	12	37,8° ...39,2°
3	11,4° ...14,4°	8	24,0° ...26,8°	13	49,9° ...50,7°
4	14,4° ...15,8°	9	26,8° ...28,0°	14	50,6° ...51,8° (?)
5	16,0° ...17,6°	10	30,1° ...31,8°	15	58,0° ...59,5°

- Wegen Detektorfehlern lassen sich die Diffraktogramme bis etwa 15° (2Θ) nur sehr schwer vergleichen (Abb. 3.7)
- Für die Reflexe Nr. 3, 9 wird eine grössere Intensität bei der Verbindung $TlCr_3S_5$ beobachtet
- Reflex Nr. 5 konnte nur durch Vergleich der 2 K–Diffraktogramme beobachtet werden
- Reflex Nr. 14 tritt mit etwa gleicher Intensität bei der Verbindung $TlCr_3S_5$ verschoben auf ($51,7^\circ$... $52,5^\circ$)
-

Die magnetischen Reflexe sind denen der durch die kristallografische Struktur bedingten überlagert und nehmen bis etwa 50° (2Θ) ab (Abb. 3.6, 3.7). Wegen des auftretenden Intensitätsabfalls während der Messungen, bedingt durch den Detektorfehler, war keine richtige Auswertung möglich. Deswegen wurde auf die Daten der Neutronenbeugungsexperimente mit der Verbindung $Tl_{0,86}Cr_3S_5$ zurückgegriffen. Die Auswertung dieser Daten erfolgte mit Hilfe von Origin 6.0.

Etwa ein Jahr zuvor wurde die Verbindung $Tl_xCr_3S_5$ ($x = 1$ und $0,86$) bereits am ILL untersucht. Es wurden Daten bei unterschiedlichen Temperaturen bis 160° (2Θ) aufgenommen und die Messungen mittels Rietveldverfahren mit dem Softwarepaket^[30] FullProf verfeinert. Der Temperaturbereich betrug für $TlCr_3S_5$ ebenfalls 2 K bis 80 K, die Verbindung $Tl_{0,86}Cr_3S_5$ wurde bis 210 K untersucht. Anhand von Abb. 3.8 bis 3.10 werden die Beobachtungen bestätigt. Für die Ausgangsverbindung $TlCr_3S_5$ sind nur geringe Unterschiede bei unterschiedlichen Temperaturen zu beobachten. Auffällig ist eine recht ausgeprägte Modulation des Untergrunds zwischen 10° bis ca. 30° (2Θ) und der intensive Reflex bei etwa 40° . Für die thalliumarme Verbindung wurden vier zusätzliche, intensive Reflexe beobachtet (Abb 3.10).

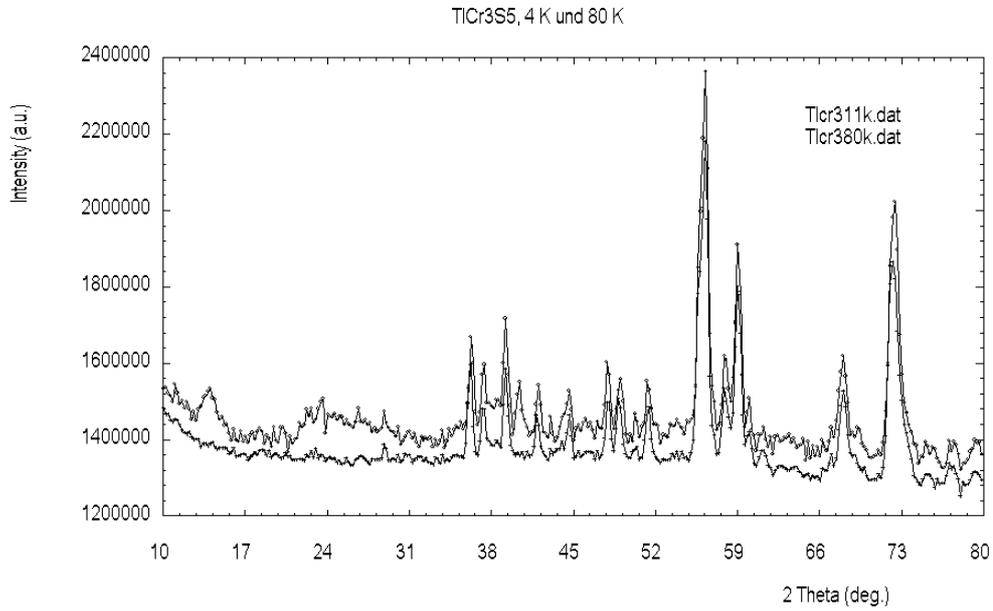


Abb. 3.8: Neutronendiffraktogramm von TiCr_3S_5 bei 4 K und 80 K

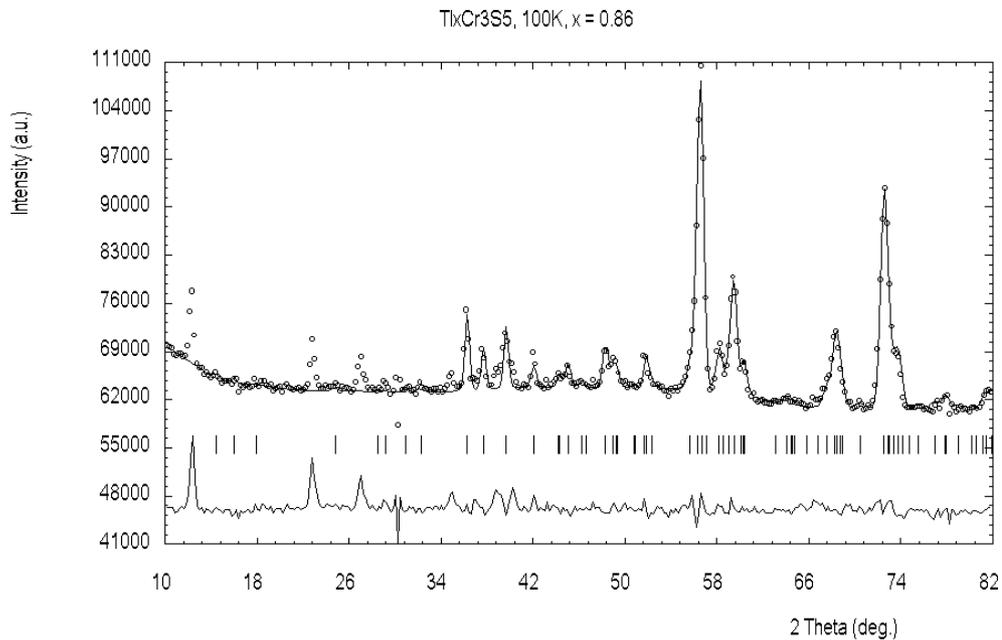


Abb. 3.9: Neutronendiffraktogramm von $\text{Ti}_{0.86(4)}\text{Cr}_3\text{S}_5$ bei 100 K. Die Differenzen zwischen gemessenen und verfeinerten Diffraktogrammen sind im unteren Teil der Abbildungen eingezeichnet und die Positionen der Braggreflexe sind mit vertikalen Strichen gekennzeichnet.

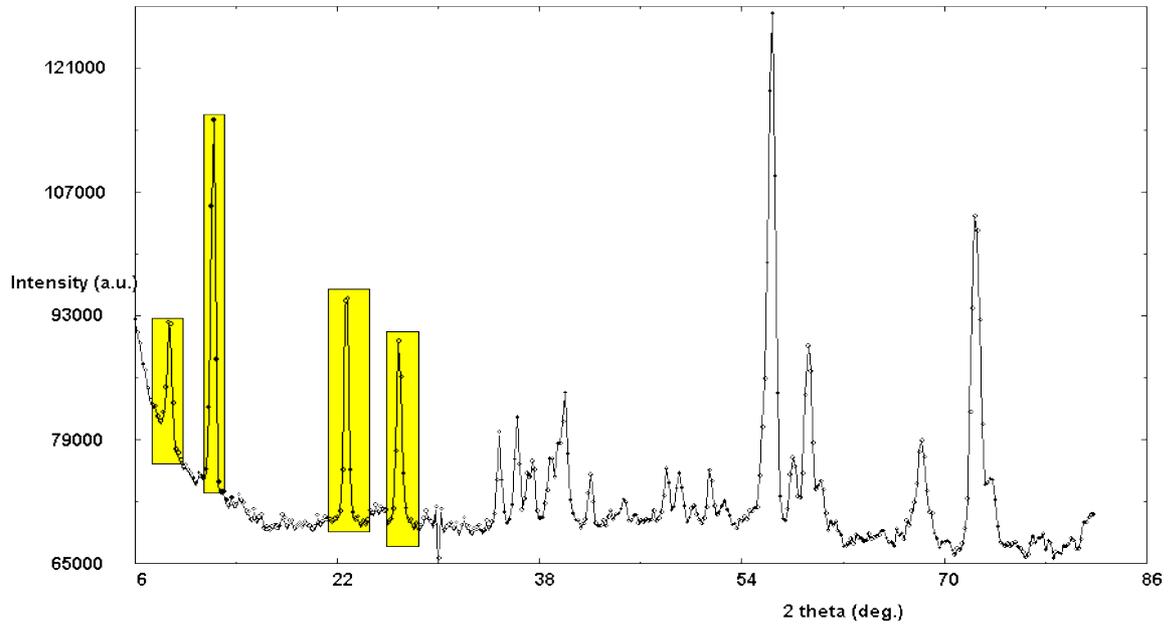


Abb. 3.10: Zusätzlich aufgetretene Reflexe bei $\text{Tl}_{0,86(4)}\text{Cr}_3\text{S}_5$ im Tieftemperaturbereich

Die Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der Diffraktogramme der Neutronenbeugungsexperimente sind im Anhang (Tab. A1 und A2) zu sehen. Anhand der Ergebnisse liess sich ein allgemeiner Trend unabhängig vom Thalliumgehalt ablesen: mit zunehmender Temperatur wird die a -Achse grösser, während die b -Achse kürzer wird. Die Verkürzung der b -Achse ist bei kleinerem Thalliumgehalt stärker ausgeprägt. Der β -Winkel ändert sich im Rahmen der Standardabweichung nicht. Eine Zunahme des Wertes für die c -Achse mit zunehmender Temperatur wurde bei den deinterkalierten Verbindungen beobachtet. Aus den Tab. A1 und A2 (Anhang) bzw. der Abb. 3.11 ist ersichtlich, dass die geschätzten Standardabweichungen mit zunehmender Temperatur abnehmen.

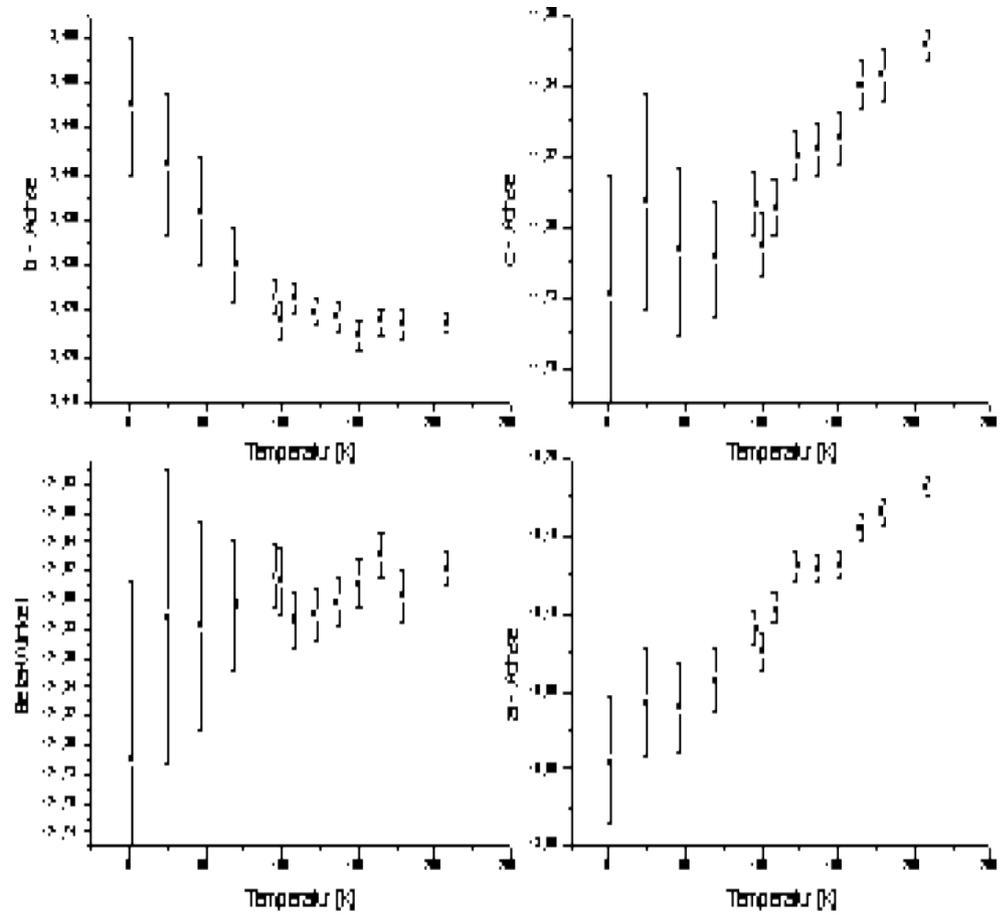


Abb. 3.11: Gitterparameter von $\text{Tl}_{0,86(4)}\text{Cr}_3\text{S}_5$ in Abhängigkeit von der Temperatur (Achsen [Å], Winkel [°])

Tab. 3.13:

Änderung der Gitterparameter in Abhängigkeit von der Temperatur für $\text{Tl}_{0,86}\text{Cr}_3\text{S}_5$ (Bezugspunkte sind Daten bei 1,8 K)

Temperatur	bis 46,7 K	bis 100,1 K	bis 109,0 K	bis 122,9 K	bis 208,9 K
a–Achse	± 0 %	+ 0,18 %	+ 0,32 %	+ 0,47 %	+ 0,73 %
b–Achse	– 0,11 %	– 0,46 %	– 0,39 %	– 0,43 %	– 0,46 %
c–Achse	+ 0,11 %	+ 0,12 %	+ 0,21 %	+ 0,34 %	+ 0,59 %
b	+ 0,06 %	+ 0,10 %	+ 0,08 %	+ 0,07 %	+ 0,10 %
–Winkel					

- Als Diskussions- und Vergleichsgrundlage sind Temperaturen von 46,7 K (Neél-Temperatur für TlCr_3S_5) sowie 100,1 K, 109 K bzw. 122,9 K für das angenommene χ_{max} für $x_{\text{Tl}} = 0,86$ und 208,9 K als Endtemperatur aufgeführt
- Anfangswerte der a- und b-Achse sind mit denen der Verbindung TlCr_3S_5 vergleichbar, wohingegen der c-Achsenwert bzw. der β -Winkel um etwa 0,80 % bzw. 0,37 % vermindert sind (Anhang: Tab. A1 und A2)

3.5.3 Diskussion

Die beschriebene Übergangstemperatur stimmte für die Ausgangsverbindung sehr gut mit der bei der Faraday-Magnetmessung gefundenen Neél-Temperatur überein. Der Thalliumgehalt der Probe $\text{Tl}_{0,86(4)}\text{Cr}_3\text{S}_5$ für Neutronenbeugungsexperimente wurde nach der Rietveldmethode und nicht mit AAS-Analytik bestimmt. Da es sich um zwei verschiedene Verfahren handelt, lassen sich die Daten der Neutronenbeugungsexperimente nur schwer vergleichen.

4 Zusammenfassung

In seiner Dissertationsarbeit beschreibt B. Sander^[10] die Vorbehandlung der Reaktionsgefässe in einem Laugen- und anschliessendem Säurebad als notwendige Voraussetzung zur Bestätigung der Ergebnisse von O. Helmer. Es konnte nachgewiesen werden, dass dieses nur mit der Bildung eines geeigneten Elektrolyten zur Beschleunigung der Deinterkalation zu erklären war. Viel wichtiger für einen kontinuierlichen Ausbau erscheint, dass nur eine definierte Korngrössenfraktion eingesetzt wird und die Redoxreaktion unter ständig gleichbleibender Bewegung des Reaktionsmediums erfolgt. Kleinere Fraktionen, $l < 20 \mu\text{m}$, haben keinen Einfluss auf ein "besseres" Ergebnis.

Mittels Differenzpulspolarographie wurde gezeigt, dass bei Verwendung von TlCr_3S_5 innerhalb der ersten zwei Stunden ca. 2,5 % Thallium in Lösung gehen. Ob das Thallium als Verunreinigung an der Oberfläche der Substanz haftete oder aus den Kanälen der Struktur ausgebaut wurde, konnte nicht eindeutig geklärt werden, da auch mit Röntgenbeugung und EDX-Untersuchung nichts gefunden werden konnte. So kleine Änderungen liegen normalerweise im Fehlerbereich der Analysegeräte.

Mit Röntgenbeugung und AAS-Analytik wurden untenstehende Einflussgrössen bei der Deinterkalation näher untersucht. Es konnte eine Vielzahl an Einflussfaktoren gefunden werden, die grösstenteils noch nicht beschrieben wurden. Sie sind nachfolgend entsprechend ihres Ausmasses auf den Deinterkalationsverlauf aufgelistet:

Bromkonzentration \approx Wassergehalt in $\text{Br}_2/\text{Acetonitril}$ -Lösung > Rühren > Laugen- bzw. Säureeinfluss >> Zusatz an wässriger Pufferlösung + Leitsalz (kein Oxidationsmittel) > Zusatz an Wasser bzw. Pufferlösung (kein Oxidationsmittel) > Alter der zu deinterkalierenden Proben >> Korngrössenfraktion.

Der in der Literatur^[11] für die Verbindung $\text{Tl}_x\text{Cr}_3\text{S}_5$ zu findende Endwert der Deinterkalation mit $x = 0,50(5)$ konnte nicht bestätigt werden. Der experimentell ermittelte Endwert von $x = 0,67$ ist mit dem Endwert der Deinterkalation für die Verbindung $\text{Tl}_x\text{Cr}_3\text{S}_8$ ($x = 0,7$) vergleichbar. Die AAS-Analyseergebnisse lassen den Schluss zu, dass maximal etwa $\frac{1}{3}$ des Thalliums ausgebaut werden kann. Ob der Endwert für den Thalliumausbau von der Verbindung TlCr_3Se_5 mit dem für TlCr_5Se_8 korreliert, konnte nicht weiter untersucht werden.

Mittels Magnetmessungen an der Faraday–Magnetwaage wurde für die Verbindung $Tl_xCr_3S_5$ ($1 \geq x \geq 0,67$) antiferromagnetisches Verhalten beobachtet. Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, frisch getrocknete, deinterkalierte Verbindungen zu untersuchen, da ansonsten eine Abschwächung der Suszeptibilität und eine Verschiebung des χ –Maximums zu beobachten ist. Wegen eines Detektorfehlers bei den Neutronenbeugungsexperimenten war eine Auswertung nicht gegeben. Die Ergebnisse einer früheren Untersuchung konnten nicht bestätigt werden.

5 Ausblick

Eine weitere Untersuchung der Strukturtypen $AM_3X_{5-z}Y_z$ ($A = Tl$; $M = Cr$; $X, Y = S, Se$; $z = 1 \dots 5$) erscheint interessant. Zur Untersuchung des Deinterkalationsverhalten bzw. einer schnellen zuverlässigen Ergebnislieferung empfiehlt sich das Arbeiten mit einem ^{205}Tl –NMR–Gerät. Es muss hierbei lediglich überprüft werden, ob ein Ausbau des Thalliums in einem polaren oder nicht polaren Medium erfolgen kann. Ob sich der Austausch eines Chalkogens durch ein anderes auf die magnetischen Eigenschaften auswirkt und ob die Deinterkalation nach dem gleichen Reaktionsschema wie bei $Tl_xCr_3S_5$ abläuft ($x = 1 \dots 0,67$), ist zu überprüfen. Noch nicht geklärt ist, ob sich der Ausbau durch den Austausch des Schwefels durch Selen erhöhen lässt. Da die Abmasse des Kanals in der Struktur relativ gross sind, könnten Versuche unternommen werden, die klären, inwiefern sich das Thallium ersetzen lässt und ob sich dadurch die magnetischen oder elektrischen Eigenschaften ändern bzw. beeinflussen lassen. Interessant ist, ob sich auch höher geladene Metallionen interkalieren lassen und welche Auswirkungen dieses auf die physikalischen Eigenschaften hat.

Literaturverzeichnis

- (1) L. S. Dent–Glasser, F. P. Glasser, H. F. W. Taylor, *Quart. Rev.* **16** (1962) 343.
- (2) W. Kleber, *Kristall u. Technik* **2** (1967) 5.
- (3) W. Schramm, R. Schöllhorn, H. Eckert, W. Müller–Warmuth, *Mat. Res. Bull.* **18** (1983) 1283.
- (4) W. M. Meier, J. B. Uytterhoeven, *Adv. Chem. Ser.* (1973) 121.
- (5) R. F. Grim, *Clay Mineralogy*, New York (1968).; A. Weiss in A. Eglinton, M. T. J. Murphy, *Organic Geochemistry*, Springer, Berlin (1969) 737.
- (6) A. Weiss, E. Michel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **296** (1958) 313.; A. Weiss, E. Michel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **306** (1960) 277.
- (7) R. Schöllhorn, *Angew. Chem.* **92** (1980) 1015.
- (8) C. Platte, H. Sabrowsky, *Naturwiss.* **60** (1973) 474.
- (9) M. Rosenberg, A. Knülle, H. Sabrowsky, C. Platte, *Phys. Chem. Solids* **43/2** (1982) 87.
- (10) B. Sander, *Untersuchungen zu den Strukturen, chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbindungen $Nb_5Cu_4Si_4$, $Tl_xM_5X_8$ ($x = 0 - 1$; $M = Ti, Cr$; $X = S, Se$) und $TiCr_4Se_8$* , Dissertation, Universität

Kiel, (2000).

- (11) W. Bensch, O. Helmer, M. Muhler, *J. Alloys & Compounds* **246** (1997) 62.
- (12) W. Bensch, E. Wörner, *Z. Kristallographie* **206** (1993) 1.
- (13) K. Klepp, H. Boller, *J. Solid State Chem.* **48** (1983) 388.
- (14) H. Lipson, A. R. Stockes, *Nature* **148** (1941) 437.
- (15) F. Jellinek, *Acta Crystallogr.* **10** (1957) 620.
- (16) J. Huster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **447** (1978) 89.; J. Huster, *Z. Kristallogr.* **144** (1979) 146.
- (17) W. Bensch, O. Helmer, C. Näther, *J. Solid State Chem.* **127** (1996) 40.
- (18) H. Eckert, W. Müller-Warmuth, W. Schramm, R. Schöllhorn, *Solid State Ionics* **13** (1984) 1.
- (19) T. Ohtani, S. Onoue, *J. Solid State Chem.* **59** (1985) 324.
- (20) J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience New York (1963).
- (21) Stoe & Cie, REDU4. Data Reduction Program. Version 7.03. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany (1992).
- (22) G. M. Sheldrick, SHELXS-86. Program for the solution of crystal structures. University of Göttingen, Germany (1986).
- (23) G. M. Sheldrick, SHELXS-94. Program for the solution of crystal Structures. University of Göttingen, Germany (1994).
- (24) Siemens, SHELXTL-PC. Program package for the solution, refinement and graphical presentation of crystal structures. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA (1990).
- (25) G. M. Sheldrick, SHELXL-93. Program for the refinement of crystal structures. University of Göttingen, Germany (1993).
- (26) CRC *Handbook of Chemistry and Physics*, Florida **67** (1986/87).
- (27) W. Bensch, J. Koy, T. Braun, P. Hug, *Solid State Ionics* **74** (1994) 141.
- (28) J. Koy, *Struktur, chemische und physikalische Eigenschaften von Verbindungen des Typs $A_xM_6X_8$* , Dissertation Universität Frankfurt a. M. (1994).
- (29) H. W. Kohlschütter, L. Sprenger, *Z. angew. Chem.* **52** (1939) 197.
- (30) FullProf, Version 3.1c Jan96-LLB-JRC, Juan Rodriguez-Carvajal Laboratoire Leon Brillouin (1996).

Anhang

Tab. A1:

nach der Rietveldmethode ermittelte Gitterparameter (mit Standardabweichung) für TlCr_3S_5 bei verschiedenen Temperaturen

Probentemperatur	a-Achse [Å]	b-Achse [Å]	c-Achse [Å]	Winkel β
4,6 K	19,05(1)	3,445(2)	11,88(1)	122,25(3)
10,7 K	19,04(1)	3,444(2)	11,87(1)	122,25(4)
16,4 K	19,05(1)	3,446(2)	11,87(1)	122,20(3)
21,7 K	19,06(1)	3,446(2)	11,885(9)	122,22(3)
26,8 K	19,05(1)	3,444(2)	11,875(8)	122,25(3)
31,8 K	19,06(1)	3,445(2)	11,880(8)	122,24(3)
36,8 K	19,08(1)	3,446(2)	11,880(8)	122,22(3)
42,1 K	19,08(1)	3,446(2)	11,883(7)	122,24(3)
47,5 K	19,088(9)	3,445(2)	11,875(7)	122,22(2)

53,0 K	19,095(8)	3,446(1)	11,887(6)	122,23(2)
58,2 K	19,095(9)	3,446(1)	11,885(7)	122,21(2)
63,5 K	19,09(1)	3,444(1)	11,876(7)	122,23(2)
68,9 K	19,092(9)	3,442(1)	11,888(7)	122,24(2)
79,3 K	19,103(6)	3,443(1)	11,884(4)	122,22(2)

Tab. A2:

nach der Rietveldmethode ermittelte Gitterparameter (mit Standardabweichung) für $Tl_{0,86(4)}Cr_3S_5$ bei verschiedenen Temperaturen

Probentemperatur	a-Achse [Å]	b-Achse [Å]	c-Achse [Å]	Winkel β
1,8 K	19,01(4)	3,447(8)	11,78(3)	121,8(1)
24,9 K	19,04(4)	3,441(8)	11,81(3)	121,9(1)
46,7 K	19,04(3)	3,436(6)	11,79(2)	121,88(7)
69,4 K	19,06(2)	3,430(4)	11,79(2)	121,90(5)
96,0 K	19,09(1)	3,427(2)	11,806(9)	121,92(2)
100,1 K	19,08(1)	3,424(2)	11,795(9)	121,91(2)
109,0 K	19,10(1)	3,426(2)	11,805(8)	121,89(2)
122,9 K	19,13(1)	3,425(2)	11,820(7)	121,89(2)
137,0 K	19,13(1)	3,424(2)	11,822(7)	121,90(2)
151,3 K	19,13(1)	3,422(2)	11,825(7)	121,91(2)
165,7 K	19,16(1)	3,424(1)	11,840(6)	121,93(2)
180,0 K	19,17(1)	3,423(2)	11,843(7)	121,90(2)
208,9 K	19,181(6)	3,424(1)	11,851(4)	121,92(1)

Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden in der Zeit von November 1997 bis Mai 2000 am Institut für Anorganische Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Bensch durchgeführt.

Kiel, Oktober 2001

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass diese Arbeit nur mit Hilfe der angegebenen Literatur und Hilfsmittel erstellt wurde.

A. Käding