

## Aluminiumchlorid als Transportmittel zum chemischen Transport von Übergangsmetallechalkogeniden

Von

H. D. Lutz, K.-H. Bertram, G. Wrobel und M. Ridder

Aus dem Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Gesamthochschule Siegen,  
Bundesrepublik Deutschland

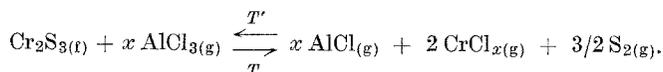
(Eingegangen am 16. April 1974)

### *Aluminium Chloride as Transporting Agent for the Chemical Transport of Transition Metal Chalcogenides*

The closed-tube vapour transport of chalcogenides using anhydrous aluminium chloride as transporting agent has been studied. The conditions for the transport of binary and ternary chromium, manganese, iron, cobalt and nickel sulfides and selenides are communicated.

1968 hatten wir über die Darstellung von Chromthiospinell-Einkristallen durch chemischen Transport in abgeschlossenen Quarzampullen mit wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  als Transportmittel berichtet<sup>1</sup>. Bei unseren weiteren Arbeiten<sup>2</sup> zeigte sich, daß Aluminiumchlorid ein zum Transport von Übergangsmetallverbindungen außerordentlich vielseitig anwendbares Transportmittel ist (vgl. auch Lit. <sup>3</sup>). Die von uns bis jetzt mit  $\text{AlCl}_3$  transportierten binären und ternären Übergangsmetallechalkogenide sind in Tab. 1 zusammengestellt. Über Einzelheiten des Transports vgl. Lit. <sup>2, 4</sup>.

Der Transport mit  $\text{AlCl}_3$  erfolgt über flüchtige Metallhalogenide. Bei den von uns vornehmlich untersuchten Chromchalkogeniden hatten wir als transportierende Verbindung zunächst die relativ leicht flüchtigen höheren Halogenide  $\text{CrCl}_3$  oder  $\text{CrCl}_4$  angenommen<sup>2</sup>:



Nach den in der Zwischenzeit bekannt gewordenen kalorischen Daten der Chromhalogenide<sup>5</sup> würden jedoch die Gleichgewichte zu weit auf der Seite des Bodenkörpers liegen. Daher kommen als transportierende Verbindungen trotz der wesentlich geringeren Flüchtigkeit nur  $\text{CrCl}$  oder  $\text{CrCl}_2$  in Frage, sofern der Transport des Chroms über ein binäres Halogenid erfolgt.

Tabelle 1. Mit wasserfr.  $AlCl_3$  transportierte Übergangsmetallchalkogenide

Transportierte Phase	Bodenkörper	Temperatur- gefälle (°C)	Kristallform	Kristall- flächen	max. Größe (mm)	Strukturinformation
$Cr^a$	Cr	1050—850	Polyeder	100, 111	1 · 1 · 1	kub., $\alpha$ -Chrom
$Cr_7S_8$ , $Cr_5S_6$ , $Cr_3S_4$ , $Cr_2S_3$ , $Cr_7Se_8$ und $Cr_2Se_3$ vgl. Lit. <sup>2</sup>	$Cr_2Se_3-xS_x$ , Elemente	1000—800	sechseckige Plättchen	11 $\bar{2}$ 0, 0001	5 · 5 · 0,2	rhomboedr., NiAs-Defektstruktur
$MnS$	MnS	850—800	Würfel, Polyeder	100, 110, 111	0,5 · 0,5 · 0,5	NaCl-Typ
$MnSe$	MnSe	830—500	Oktaeder, Polyeder	111	3 · 3 · 3	NaCl-Typ
$FeS$	Elemente	720—630	sechseckige Plättchen	10 $\bar{1}$ 0, 0001	1 · 1 · 0,2	NiAs-Typ, hex. Über- struktur <sup>b</sup>
$FeS_2$	Elemente	670—570	Oktaeder, Würfel	100, 111	2 · 2 · 2	Pyrit-Typ
$FeSe$	$FeSe$	830—500	Plättchen	10 $\bar{1}$ 0, 0001	5 · 5 · 0,2	NiAs-Typ
$FeSe_2$	$FeSe_2$	650—540	Kristallkonglomerate	—	0,3 · 0,3 · 0,3	Markasit-Typ
Co, CoS und $CoS_2$ vgl. Lit. <sup>2</sup>	Co, $CoS$ und $CoS_2$	650—500	Oktaeder, Polyeder	111	0,1 · 0,1 · 0,1	Pyrit-Typ
$CoSe_2$	$CoSe_2$	830—500	Nadeln, Plättchen, Polyeder	—	1 · 1 · 1	NiAs-Typ
NiS und $NiS_2$ vgl. Lit. <sup>2</sup>	NiSe	830—500	Nadeln, Plättchen, Polyeder	—	1 · 1 · 1	NiAs-Typ
$ZnCr_2S_4$ , $CdCr_2S_4$ , $MnCr_2S_4$ , $ZnCr_2Se_4$ , $CdCr_2Se_4$ , $HgCr_2Se_4$ und $CuCr_2Se_4$ vgl. Lit. <sup>2</sup>	$ZnCr_2S_4$ , $CdCr_2S_4$ , $MnCr_2S_4$ , $ZnCr_2Se_4$ , $CdCr_2Se_4$ , $HgCr_2Se_4$ und $CuCr_2Se_4$ vgl. Lit. <sup>2</sup>					

(Mn,Co)Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	(Mn,Co)Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	1000—900	Oktaeder	111	2 · 2 · 2	Spinell
(Zn,Co)Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	(Zn,Co)Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	1000—800	Oktaeder	111	1 · 1 · 1	Spinell
(Cd,Co)Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	(Cd,Co)Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	1000—800	Oktaeder	111	2 · 2 · 2	Spinell
FeCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> <sup>c</sup>	Elemente	1030—890	Oktaeder	111	0,1 · 0,1 · 0,1	Spinell
CoCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> <sup>c</sup>	Elemente	1030—910	Oktaeder	111	0,2 · 0,2 · 0,2	Spinell
Ni <sub>1-x</sub> Cr <sub>2+x</sub> S <sub>4</sub> <sup>7</sup>	Ni <sub>1-x</sub> Cr <sub>2+x</sub> S <sub>4</sub>	1050—660	sechseckige Plättchen	100, 110, 001	7 · 7 · 0,3	monokl., NiAs-Defektstruktur

Der Transport erfolgte durch 50—150stdg. Erhitzen in abgeschmolzenen Quarzampullen (Transportmittel: etwa 100 mg AlCl<sub>3</sub>).

<sup>a</sup> Mit HCl als Transportmittel bis 10 mm lange Nadeln.

<sup>b</sup>  $a = 6,75, c = 11,85 \text{ \AA}$ .

<sup>c</sup> Transportmittel: CrCl<sub>3</sub> + HCl (0,1 Atm.).

Die Ergebnisse von Transportversuchen an ternären Chromchalkogeniden machten es wahrscheinlich, daß nicht das Aluminiumchlorid selbst, sondern durch Reaktion mit dem Chalkogenid sowie durch Hydrolyse mit Feuchtigkeitsspuren gebildete Folgeprodukte des  $\text{AlCl}_3$ , wie  $\text{CrCl}_3$  und  $\text{HCl}$ , den Transport bewirken. Ternäre Chromchalkogenide lassen sich nämlich mit Gemischen von  $\text{HCl}$  und  $\text{CrCl}_3$  (oder von  $\text{J}_2$  und  $\text{CrCl}_3$ ) ebenso gut transportieren wie mit  $\text{AlCl}_3$ , während z. B.  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  weder mit  $\text{HCl}$  oder  $\text{J}_2$  noch mit  $\text{CrCl}_3$  unzersetzt transportiert werden kann. Bei Verwendung von  $\text{HCl}$  oder  $\text{J}_2$  wird bevorzugt  $\text{ZnS}$ , bei Verwendung von  $\text{CrCl}_3$  nur  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  transportiert.

Eine direkte Beteiligung des  $\text{AlCl}_3$  am chemischen Transport von Metallechalkogeniden konnte von Schäfer et al.<sup>6</sup> nachgewiesen werden. Nach Gleichgewichtsmessungen werden ternäre Aluminiumhalogenide gebildet, z. B.  $\text{CrCl}_3 \cdot 3 \text{AlCl}_3$ . Aluminiumchlorid fungiert als gasförmiges „Lösungsmittel“ und unterstützt die Bildung und den Transport der Metallechloride.

Für präparative Zwecke sind Gemische von  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{J}_2$  oder von  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{CrCl}_3$  (bei Chromverbindungen)<sup>7, 8</sup> als Transportmittel zu empfehlen (vgl. auch Lit.<sup>3</sup>). Die Transportgeschwindigkeiten sind größer und man erhält besser ausgebildete Kristalle als bei alleiniger Verwendung von wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$ .

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

### Literatur

- <sup>1</sup> H. D. Lutz und Cs. Lovász, *Angew. Chem.* **80**, 562 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 542 (1968).
- <sup>2</sup> H. D. Lutz, Cs. Lovász, K.-H. Bertram, M. Srećković und U. Brinker, *Mh. Chem.* **101**, 519 (1970).
- <sup>3</sup> J. Pickardt und E. Riedel, *J. Solid State Chem.* **3**, 67 (1971); Y. Yokoyama, S. Tsukahara, T. Satoh und T. Tsushima, *J. Phys. Soc. Japan* **32**, 1149 (1972).
- <sup>4</sup> K.-H. Bertram, Dissertation, Univ. Köln 1972.
- <sup>5</sup> H. Oppermann, *Z. anorg. allg. Chem.* **359**, 51 (1968).
- <sup>6</sup> K. Lascelles und H. Schäfer, *Angew. Chem.* **83**, 112 (1971); *Z. anorg. allg. Chem.* **382**, 249 (1971); H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.* **403**, 116 (1974).
- <sup>7</sup> H. D. Lutz und K.-H. Bertram, *Z. anorg. allg. Chem.* **401**, 185 (1973).
- <sup>8</sup> H. D. Lutz, K.-H. Bertram, M. Srećković und W. Molls, *Z. Naturforsch.* **28 b**, 685 (1973).

Prof. Dr. H. D. Lutz  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie  
Gesamthochschule Siegen  
Paul-Bonatz-Straße 9-11  
D-5930 Hüttental-Weidenau  
Bundesrepublik Deutschland