

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

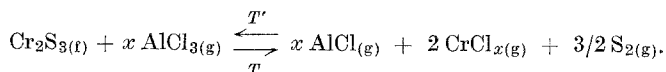
(Eingegangen am 16. April 1974)

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 AlCl_3 als Transportmittel berichtet¹. Bei unseren weiteren Arbeiten² zeigte sich, daß Aluminiumchlorid ein zum Transport von Übergangsmetallverbindungen außerordentlich vielseitig anwendbares Transportmittel ist (vgl. auch Lit. ³). Die von uns bis jetzt mit AlCl_3 transportierten binären und ternären Übergangsmetallechalkogenide sind in Tab. 1 zusammengestellt. Über Einzelheiten des Transports vgl. Lit. ^{2, 4}.

Der Transport mit 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 CrCl_3 oder CrCl_4 angenommen²:



Nach den in der Zwischenzeit bekannt gewordenen kalorischen Daten der Chromhalogenide⁵ würden jedoch die Gleichgewichte zu weit auf der Seite des Bodenkörpers liegen. Daher kommen als transportierende Verbindungen trotz der wesentlich geringeren Flüchtigkeit nur CrCl oder 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., α -Chrom |
| Cr_7S_8 , Cr_5S_6 , Cr_3S_4 , Cr_2S_3 , Cr_7Se_8 und Cr_2Se_3 vgl. Lit. ² | $Cr_2Se_3-xS_x$, 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 ^b |
| 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. ² | CoSe ₂ | 650—500 | Oktaeder, Polyeder | 111 | 0,1 · 0,1 · 0,1 | Pyrit-Typ |
| NiS und NiS ₂ vgl. Lit. ² | NiSe | 830—500 | Nadeln, Plättchen, Polyeder | — | 1 · 1 · 1 | NiAs-Typ |
| $ZnCr_2S_4$, CdCr ₂ S ₄ , MnCr ₂ S ₄ , ZnCr ₂ Se ₄ , CdCr ₂ Se ₄ , HgCr ₂ Se ₄ und CuCr ₂ Se ₄ vgl. Lit. ² | | | | | | |

| | | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------|-----------------------|---------------|-----------------|---------------------------------|
| (Mn,Co)Cr ₂ S ₄ | (Mn,Co)Cr ₂ S ₄ | 1000—900 | Oktaeder | 111 | 2 · 2 · 2 | Spinell |
| (Zn,Co)Cr ₂ S ₄ | (Zn,Co)Cr ₂ S ₄ | 1000—800 | Oktaeder | 111 | 1 · 1 · 1 | Spinell |
| (Cd,Co)Cr ₂ S ₄ | (Cd,Co)Cr ₂ S ₄ | 1000—800 | Oktaeder | 111 | 2 · 2 · 2 | Spinell |
| FeCr ₂ S ₄ ^c | Elemente | 1030—890 | Oktaeder | 111 | 0,1 · 0,1 · 0,1 | Spinell |
| CoCr ₂ S ₄ ^c | Elemente | 1030—910 | Oktaeder | 111 | 0,2 · 0,2 · 0,2 | Spinell |
| Ni _{1-x} Cr _{2+x} S ₄ ⁷ | Ni _{1-x} Cr _{2+x} S ₄ | 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 AlCl₃).

^a Mit HCl als Transportmittel bis 10 mm lange Nadeln.

^b $a = 6,75$, $c = 11,85 \text{ \AA}$.

^c Transportmittel: CrCl₃ + 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 AlCl_3 , wie CrCl_3 und HCl , den Transport bewirken. Ternäre Chromchalkogenide lassen sich nämlich mit Gemischen von HCl und CrCl_3 (oder von J_2 und CrCl_3) ebenso gut transportieren wie mit AlCl_3 , während z. B. ZnCr_2S_4 weder mit HCl oder J_2 noch mit CrCl_3 unzersetzt transportiert werden kann. Bei Verwendung von HCl oder J_2 wird bevorzugt ZnS , bei Verwendung von CrCl_3 nur Cr_2S_3 transportiert.

Eine direkte Beteiligung des AlCl_3 am chemischen Transport von Metallechalkogeniden konnte von Schäfer et al.⁶ 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 AlCl_3 und J_2 oder von AlCl_3 und CrCl_3 (bei Chromverbindungen)^{7, 8} als Transportmittel zu empfehlen (vgl. auch Lit.³). Die Transportgeschwindigkeiten sind größer und man erhält besser ausgebildete Kristalle als bei alleiniger Verwendung von wasserfreiem AlCl_3 .

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

Literatur

- ¹ H. D. Lutz und Cs. Lovász, *Angew. Chem.* **80**, 562 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 542 (1968).
- ² H. D. Lutz, Cs. Lovász, K.-H. Bertram, M. Srećković und U. Brinker, *Mh. Chem.* **101**, 519 (1970).
- ³ 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).
- ⁴ K.-H. Bertram, Dissertation, Univ. Köln 1972.
- ⁵ H. Oppermann, *Z. anorg. allg. Chem.* **359**, 51 (1968).
- ⁶ 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).
- ⁷ H. D. Lutz und K.-H. Bertram, *Z. anorg. allg. Chem.* **401**, 185 (1973).
- ⁸ 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