

Zur Kenntnis der Kaliumthiochromite

Raimund Quint^a, Herbert Boller^{a,*} und Herbert Blaha^b

^a Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien,
 A-1090 Wien, Österreich

^b Institut für Anorganische Chemie, Universität Wien,
 A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 26. Januar 1984. Angenommen 14. März 1984)

A Contribution to the Knowledge of the Potassium Thiochromites

KCrS₂, KCr₅S₈ and the new compound KCr₃S₅ were prepared by the reaction of H₂S with chromium in K₂CO₃ melts. KCr₃S₅ (space group C2/m, *a* = 19.16 Å, *b* = 3.49 Å, *c* = 12.02 Å, β = 123.0°) is isotypic with TlCr₃S₅ having a pisolomelane like channel structure. The thermal degradation:



was studied and the topochemical relations between the products are discussed.

A new layered phase K_{0.5}(H₂O)_{0.2}CrS₂ having a 2 H stacking sequence (space group P6₃/mmc, *a* = 3.36 Å, *c* = 16.83 Å) was prepared from polysulfide melts. The dehydration of this phase was studied by TGA and X-rays.

(*Keywords:* 2H—K_{0.5}(H₂O)_{0.2}CrS₂; KCr₃S₅; Layer compounds; Potassium thiochromites; Topotactic thermal degradation)

Einleitung

Bisher wurden zwei Kaliumthiochromite gut charakterisiert: KCrS₂^{1,2} und KCr₅S₈³. Im Gegensatz zu isotypem NaCrS₂^{4,5} ist es nicht möglich, KCrS₂ aus Polysulfidschmelzen herzustellen². So erhielt bereits Schneider⁴ auf diese Weise „rötlich blaugraue, metallisch glänzende, deutlich hexagonal ausgebildete Blättchen“, denen er die Zusammensetzung K₂Cr₄S₇ zuschrieb. Ähnliche Präparate wurden auch von Rüdorff und Stegemann² beschrieben, ohne daß eine strukturelle Charakterisierung erfolgte. Die vorliegende Arbeit setzte sich zur Aufgabe, die in Polysulfidschmelzen gebildeten Produkte näher zu studieren. Außerdem war es im Zusammenhang mit Untersuchungen an Übergangsmet-

talchalkogeniden mit Hollandit-ähnlicher Kristallstruktur⁶ von Interesse, zu prüfen, ob ein zu TiCr_3S_5 isotypes Kaliumthiochromit synthetisiert werden könnte.

Experimenteller Teil

Zur Probenherstellung wurden Kaliumcarbonatschmelzen im H_2S -Strom einerseits und Kaliumpolysulfidschmelzen andererseits gewählt.

Kaliumcarbonatschmelzen im H_2S -Strom

Diese Versuche wurden in einem gasdichten Rohrofen bei Temperaturen bis zu $1\,000^\circ\text{C}$ in Anlehnung an die Literatur³ durchgeführt. Das Reaktionsgemisch (Cr-Pulver mit K_2CO_3 im Molverhältnis 1:10) befand sich in einem Korundschiffchen. Da die Schmelzen wegen der anfänglichen CO_2 -Entwicklung zum Überlaufen neigen, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Substanzen zuerst im Stickstoffstrom zusammenzuschmelzen und erst dann langsam H_2S einzuleiten. Da das bei der Reaktion gebildete Kaliumsulfid (Fp.: 840°C) bei $1\,000^\circ$ bereits einen merklichen Dampfdruck besitzt, liegt nach etwa 12stdg. Erhitzen auf diese Temperatur keine überschüssige Schmelze mehr vor. Das Reaktionsprodukt besteht in Übereinstimmung mit der Literatur³ aus KCr_5S_8 in Form von schwarz glänzenden, schmalen Lamellen, die häufig zu Blättchen verwachsen sind. Vermeidet man durch kürzere Glühdauer (7—8 Stunden bei 900 — $1\,000^\circ\text{C}$) das vollständige Verdampfen der überschüssigen Schmelze, so erhält man, teils in Form sehr schöner hexagonaler Blättchen (Durchmesser bis zu 2 mm), KCrS_2 . Demnach ist KCrS_2 bei hoher Temperatur nur in Gegenwart von Kaliumsulfid-Schmelze stabil. Anderenfalls wandelt es sich offensichtlich unter K_2S -Abgabe in KCr_5S_8 um.

Polysulfidschmelzen

In Anlehnung an *Schneider*⁴ und *Rüdorff* und *Stegemann*² wurden Gemische von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CO_3 und S im Gewichtsverhältnis von 1:30:30 (ca. $0,4\text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) im Korundtiegel geschmolzen. Zum Schutz gegen Oxidation wurde der zugedeckte Tiegel in einen großen, ebenfalls bedeckten Porzellantiegel gestellt und in den Ofen Stickstoff eingeleitet. Um ein unkontrolliertes Überschäumen des Reaktionsgemisches zu vermeiden, erwies es sich als zweckmäßig, dieses bei relativ niedriger Temperatur unter Umrühren mit einem Glasstab über einer Gasflamme gesondert bis zum Aufhören der CO_2 -Entwicklung vorzuschmelzen. Die Polysulfidschmelze wurde dann innerhalb einer Stunde auf $1\,000^\circ\text{C}$ im Tiegelofen aufgeheizt, etwa 1 h bei dieser Temperatur belassen und dann innerhalb von etwa 2 h abgekühlt. Nach Auslaugen mit destilliertem Wasser wurde der Rückstand mehrfach gewaschen und trocken gesaugt. Die solcherart gewonnenen Produkte bestehen aus hauchdünnen, meist verbogenen und miteinander verwachsenen, schuppenartigen Blättchen von grauschwarzem, metallischem Glanz, ähnlich wie sie bereits früher beschrieben wurden². Manche Blättchen zeigen ausgeprägte hexagonale Morphologie. Diese Produkte sind an der Luft relativ stabil. Die Analysen (K, spektralphotometrisch: 14—15%, S, nach *Zimmermann*: 40,4—41,5%, H_2O : 2,5—3,0%) ergeben ähnliche Werte, wie sie *Schneider* für die von ihm als $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{S}_7$ formulierte Phase fand. Bemerkenswert ist jedoch der geringe, aber konstitutiv erscheinende Wassergehalt.

Bei größeren Ansätzen, anderen Mengenverhältnissen oder von der oben beschriebenen Prozedur abweichenden Schmelzbedingungen wurden meist feinkristalline Produkte erhalten, die im wesentlichen KCr_5S_8 darstellten.

Röntgenographische Untersuchungen

Die röntgenographische Untersuchung der Produkte erfolgte durch *Debye-Scherrer*-, Drehkristall- und *Weissenberg*-Aufnahmen (CrK α - und CuK α -Strahlung).

Thermogravimetrie

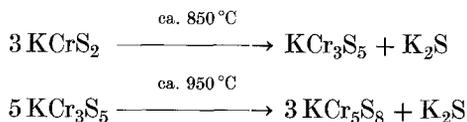
Die TGA-Messungen wurden in einem Mettler-Thermoanalyzer TA1 in Verbindung mit dem Niedertemperaturofen durchgeführt. Die Substanz — jeweilige Einwaage 60—90 mg — befand sich auf einem tellerförmigen Platintiegel von 13 mm Durchmesser. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 1 K/min. Die Messungen wurden unter langsam strömendem Argon (4 l/h) bei Atmosphärendruck durchgeführt. Das Argon wurde zur Befreiung von Sauerstoff durch eine 1 m lange Säule mit PTS-Katalysator bei 140 °C geleitet und anschließend über Magnesiumperchlorat getrocknet. Eventuell verbleibender Restsauerstoff wurde durch Niobpulver unmittelbar in Probenumgebung gegetert.

Ergebnisse und Diskussion

Der thermische Abbau von KCrS_2

Da KCrS_2 bei hoher Temperatur offensichtlich nur in Gegenwart von K_2S -Schmelze stabil ist, wurde die Umwandlung in KCr_5S_8 durch Glühen von KCrS_2 in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzröhrchen studiert. Etwa 10stündiges Erhitzen auf Temperaturen zwischen 910 °C und 1150 °C führte zur vollständigen Umwandlung in KCr_5S_8 . Dabei wurde der Quarz durch freigesetztes K_2S stark angegriffen. Es war daher notwendig, starkwandige Quarzröhrchen zu verwenden. Die Pulverdiagramme von bei niedrigeren Temperaturen geprüften Proben zeigten die Existenz einer weiteren, zu KCr_5S_8 sehr ähnlichen Phase als Zwischenprodukt an, die sich später als KCr_3S_5 erwies. Die Bildung der neuen Phase wurde durch verschieden langes Tempern bei 850 °C verfolgt: Nach 3 Tagen war KCr_3S_5 bereits in sehr schlecht kristallisiertem Zustand gebildet. Der Kristallisierungszustand verbesserte sich nur langsam, und erst nach 20 Tagen wurden relativ scharfe Pulverdiagramme erhalten, ohne daß bei dieser Temperatur eine weitere Umwandlung in KCr_5S_8 beobachtet werden konnte.

Es wurde versucht, den Abbau von KCrS_2 , der nach dem Schema



verlaufen muß, thermogravimetrisch nachzuweisen, da K_2S bei den in Frage stehenden Temperaturen merklich flüchtig ist. Das erhaltene Thermogramm (Abb. 1) zeigt zwei Stufen ab etwa $690^\circ C$ und $840^\circ C$. Das deutlich ausgeprägte Plateau nach der ersten Stufe ($810\text{--}840^\circ C$) liegt bei einem Gewichtsverlust von nur $2,5\%$ und weist darauf hin, daß der Abbau von $KCrS_2$ anfänglich über eine Zwischenstufe verläuft, die noch nicht der Bildung von KCr_3S_5 entsprechen kann. Die zweite Stufe,

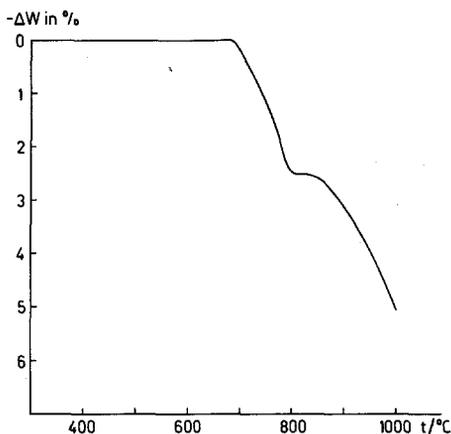


Abb. 1. Thermogramm von $KCrS_2$

beginnend bei $840^\circ C$, zeigt die weitere Zersetzung an. Wegen der starken Aggressivität der Dämpfe gegenüber Quarz konnte der Abbau nicht bis zum Ende weiter verfolgt werden. Deshalb waren an Hand der Pulverdiagramme der der Thermowaage entnommenen Proben KCr_3S_5 und KCr_5S_8 als Abbauprodukte noch nicht nachweisbar. Die *Debye-Scherrer*-Aufnahmen zeigten vielmehr neben den Reflexen von $KCrS_2$ noch weitere Linien, die nicht indiziert werden konnten. Drehkristallaufnahmen von bei $750^\circ C$ in Quarzröhrchen geglühten Proben (ca. 15 h) ließen deutlich die Bildung schlecht kristallisierter Zwischenstufen erkennen.

Die Kristallstruktur von KCr_3S_5

Durch den thermischen Abbau von $KCrS_2$ konnten keine für Einkristalluntersuchungen geeigneten Kristalle der neuen Phase erhalten werden. Wir versuchten daher, durch Karbonatschmelzen im H_2S -Strom besser kristallisierte Proben zu erhalten. Das erwies sich als

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von KCr_3S_5 (TiCr_3S_5 -Typ), CrK_α -Strahlung

$h k l$	$\sin^2 \theta_0 \cdot 10^4$	$\sin^2 \theta_c \cdot 10^4$	I_0	I_c
0 0 1	125	129	ss	36,3
2 0-1	154	156	s	54,2
2 0 0	204	204	st	97,7
4 0 0	827	814	s	22,3
2 0 2	1071	1074	ss	11,3
1 1 1	1343	1348	ss	8,3
3 1-2	1526	1524	ss	11,3
6 0-4	1765	1778	m	49,1
1 1 2	1812	1824	st	100,0
3 1 1	1921	1932	ss	14,5
5 1-2	1990	1984	s	25,7
8 0-4	2498	2495	s	18,2
3 1 2	2589	2585	ms	31,3
7 1-2	2853	2852	m	51,7
2 0 4	2979	2979	s	19,5
10 0-4	3635	3619	s	20,1
5 1 2	3769	3753	ms	28,8
0 2 0		4317		32,8
5 1-6	4325	4351	mst	51,9
11 1-2	5792	5808	ss	16,6
6 2-4		6095		16,2
10 0 1	6084	6102	s	4,3
8 2-4	6817	6812	ss	10,7

relativ schwierig, da man einerseits bei höherer Temperatur arbeiten muß, um die Kristallbildung zu ermöglichen (ca. 1000 °C), andererseits aber die Reaktionsdauer gerade so treffen muß, daß sich noch nicht KCr_5S_8 bildet. Auf diese Weise gelang es, KCr_3S_5 in Form von igelförmigen Kristallaggregaten zu erhalten. Die Einkristalle lagen ähnlich wie KCr_5S_8 in Gestalt länglicher, sehr dünner Lamellen vor.

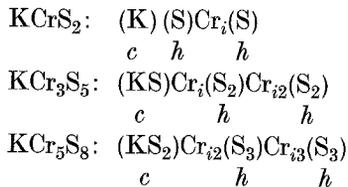
Drehkristall- und *Weissenberg*-Aufnahmen zeigten, daß die Kristalle für eine quantitative Intensitätsbestimmung nicht geeignet waren. Die Indizierung ergab eine monokline Elementarzelle in den wahrscheinlichen Raumgruppen C2 oder C2/m. Die durch Auswertung eines Pulverdiagramms nach Ausgleichsrechnung⁷ gewonnenen Gitterparameter sind:

$$\begin{aligned}
 a &= 19,16 \text{ \AA} \\
 b &= 3,49 \text{ \AA} \\
 c &= 12,02 \text{ \AA} \\
 \beta &= 123,0^\circ
 \end{aligned}$$

Die Zellabmessungen und die Berechnung der Pulverintensitäten (Tab. 1) bestätigen die Isotypie zu TiCr_3S_5 ⁸. Der Intensitätsberechnung wurden die für TiCr_3S_5 ermittelten Atomparameter zugrunde gelegt.

Die aus KCrS_2 gebildeten Kristalle von KCr_3S_5 und KCr_5S_8 zeigen ausgeprägt trigonale Pseudomorphosen: Die hexagonalen Blättchen bleiben äußerlich erhalten. Bei Betrachtung im Mikroskop sieht man jedoch, daß sie in niedrige Lamellen zerfallen sind. Diese sind entlang den drei ursprünglich äquivalenten Richtungen derart orientiert, daß die kurze, ausgezeichnete Achse der monoklinen Kristalle mit den hexagonalen *a*-Achsen von KCrS_2 zusammenfällt.

Die Kristallstrukturen von KCrS_2 , KCr_3S_5 und KCr_5S_8 stellen eine homologe Reihe der Formel $\text{KCr}_{2n-1}\text{S}_{3n-1}$ dar: Kalium und Schwefel bilden hexagonal dichtgepackte Schichten, die entsprechend der rhomboedrischen Sequenz $(hbc)_3$ gestapelt sind. Die Chromatome besetzen alle vom Chalkogen gebildeten Oktaederlücken. Die *h*-Schichten werden nur von Schwefelatomen gebildet. Die *c*-Schichten hingegen enthalten Kalium. Bei KCrS_2 handelt es sich um reine K-Schichten. Bei KCr_3S_5 und KCr_5S_8 aber sind sie gemischt entsprechend der Zusammensetzung (KS) bzw. (KS_2) ⁶. Diese gemischten Lagen ziehen weitere interstitielle Chromatome mit sich. Man kann demnach für die drei Strukturen folgende topologischen Formeln schreiben:



Die Klammern symbolisieren die hexagonal dicht gepackten Schichten, *i* steht für Interstitialatom. Formal gesehen ist der beobachtete topochemische Zusammenhang der drei Phasen sehr einfach: die reinen K-Schichten werden durch gemischte Schichten ersetzt, und in die entstehenden Interstitialplätze wandern Chromatome ein. Tatsächlich muß die Umwandlung stark rekonstruktiv verlaufen, wovon die ganze Kristallstruktur betroffen ist. Die Bildung der gemischten Schichten und die Einwanderung der zusätzlichen Chromatome hat notgedrungen die Zerstörung der hexagonalen Schichten der Ausgangsphase zur Folge. Offensichtlich verlaufen die dazu notwendigen Wanderungen der Atome bevorzugt entlang kurzer Diffusionswege quer zur Schichtebene.

Die Phase $\text{K}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,2}\text{CrS}_2$

Um Einblick in die Rolle des Kristallwassers der aus Polysulfid-schmelzen erhaltenen blättchenförmigen Phase zu gewinnen, wurde das

in Abb. 2 dargestellte Thermogramm aufgenommen. Die Substanz verliert im Temperaturintervall 40—110 °C das Wasser, darüber wird Gewichtskonstanz erreicht. Die Gewichtsverluste schwanken etwas von Probe zu Probe (2,4—3,0 Gew.-%). An Luft wird das Wasser sehr schnell wieder aufgenommen.

Die Drehkristall- und *Weissenberg*-aufnahmen ergaben eine hexagonale Elementarzelle mit den Gitterparametern:

$$\begin{aligned} a &= 3,3_6 \text{ \AA} \\ c &= 16,8_3 \text{ \AA} \\ c/a &= 5,0_1 \end{aligned}$$

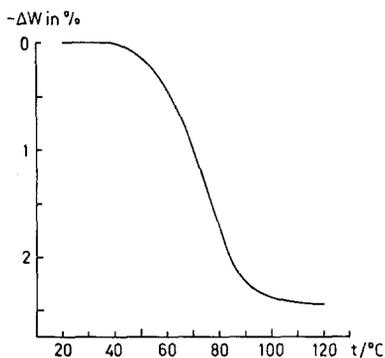


Abb. 2. Thermogramm von $2\text{H}-\text{K}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,2}\text{CrS}_2$

Zur röntgenographischen Untersuchung der wasserfreien Phase wurden ein Einkristall und pulverförmige Proben im Markröhrchen bei 200 °C im Vakuum entwässert und dann eingeschmolzen. Die für die dehydratisierte Phase ermittelten Gitterparameter sind:

$$\begin{aligned} a &= 3,3_5 \text{ \AA} \\ c &= 15,4_9 \text{ \AA} \\ c/a &= 4,6_2 \end{aligned}$$

Die Beugungsintensitäten bleiben praktisch unverändert. Die Wasserabgabe bewirkt also lediglich eine Schrumpfung der *c*-Achse.

Diese Befunde legten eine mit KCrS_2 bzw. dem als rhomboedrisch beschriebenen $\text{K}_{0,4}(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$ ⁹ verwandte Kristallstruktur mit einer Abfolge von $2(\text{CrS}_2)$ -Schichten pro Elementarzelle nahe. Als systematische Auslöschungsregel wurde gefunden: Reflexe (*hkl*l) mit $h - k = 3n$ sind nur sichtbar, wenn $l = 2n$.

Tabelle 2. *Auswertung einer Weissenbergaufnahme von $K_{0,5}(H_2O)_{0,2}CrS_2$ (Äquator und 1. Schichtlinie); Drehachse: (100), CuK_{α} -Strahlung*

<i>h k l</i>	I_0	I_c	<i>h k l</i>	I_0	I_c	<i>h k l</i>	I_0	I_c
0 0 2	sst	100,0	0 1 14	sss	0,1	1 0 7	—	0,0
0 0 4	st	18,5	0 2 10	ss	0,8	1 0 8	m	5,2
0 1 0	ms	2,6	0 2 11	ss	0,7	1 1 0	st	13,8
0 1 1	s	1,3	0 0 16	ss	2,5	1 1 2	m	3,4
0 0 6	m	3,7	0 1 15	ss	1,4	1 0 9	s	2,2
0 1 2	ms	3,3	0 2 12	—	0,2	1 1 4	s	1,5
0 1 3	st	13,9	0 1 16	ss	1,0	1 0 10	ss	0,9
0 1 4	st	13,8	0 3 0	m	7,8	1 1 6	ss	0,4
0 1 5	s	1,9	0 2 13	—	0,0	1 0 11	ss	0,6
0 0 8	s	1,4	0 3 2	s	2,0	1 1 8	sss	0,2
0 1 6	mst	12,2	0 3 4	—	0,8	1 0 12	sss	0,2
0 1 7	sss	0,0	0 1 17	sss	1,0	1 1 10	ss	0,5
0 1 8	m	8,5	0 0 18	sss	0,2	1 0 13	—	0,0
0 0 10	s	2,1	0 2 14	—	0,1	1 0 14	—	0,1
0 1 9	ms	3,8	0 3 6	sss	0,6	1 2 0	sss	0,1
0 1 10	s	1,6	0 1 18	ss	2,3	1 2 1	sss	0,1
0 2 0	ss	0,5	0 2 15	ss	1,6	1 2 2	sss	0,2
0 2 1	ss	0,3	0 3 8	—	0,1	1 2 3	s	1,1
0 2 2	ss	0,7	0 2 16	ss	1,4	1 1 12	m	4,1
0 2 3	ms	3,2	0 1 19	—	0,3	1 2 4	s	1,1
0 0 12	mst	12,8	0 3 10	ss	0,9	1 0 15	ss	0,8
0 2 4	ms	3,4	0 2 17	sss	1,7	1 2 5	sss	0,2
0 1 11	sss	1,0	0 1 20	s	6,3	1 2 6	s	1,4
0 2 5	ss	0,6	0 3 12	m	16,8	1 2 7	—	0,0
0 2 6	m	3,9	1 0 0	ms	3,0	1 0 16	ss	0,6
0 1 12	sss	0,4	1 0 1	s	1,4	1 1 14	s	1,9
0 2 7	sss	0,0	1 0 2	ms	3,2	1 2 8	s	1,5
0 0 14	s	4,3	1 0 3	st	11,8	1 2 9	ss	1,0
0 2 8	ms	3,4	1 0 4	st	10,5	1 0 17	sss	0,6
0 1 13	—	0,0	1 0 5	s	1,3	1 2 10	—	0,4
0 2 9	s	1,9	1 0 6	mst	8,0	1 2 11	—	0,5

Der Intensitätsrechnung der wasserhaltigen Phase wurde folgendes Strukturmodell in Raumgruppe $P6_3/mmc$ zugrunde gelegt:

- 2 Cr in 2a: 0, 0, 0;
 4 S in 4f: $1/3, 2/3, z$; $z = 0,077$
 0,5K in 2b: 0, 0, $1/4$;
 0,5K in 2d: $1/3, 2/3, 3/4$.

Zur Lokalisierung des Kaliums wurden verschiedene Besetzungen der Punktlagen 2b und 2d mit trigonal prismatischer Koordination gerechnet, doch ergab die statistische Verteilung auf diese Punktlagen

Tabelle 3. Vergleich der Debye-Scherrer-Aufnahmen von $2\text{H}-\text{K}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,2}\text{CrS}_2$ und $2\text{H}-\text{K}_{0,5}\text{CrS}_2$ und Intensitätsrechnung (CrK_α -Strahlung)

<i>h k l</i>	wasserhaltig			I_c	wasserfrei			I_c
	$\sin^2 \theta_0 \cdot 10^4$	$\sin^2 \theta_c \cdot 10^4$	I_0		$\sin^2 \theta_0 \cdot 10^4$	$\sin^2 \theta_c \cdot 10^4$	I_0	
0 0 2	182	185	sst	100,0	220	219	st	100,0
0 0 4	736	742	m	8,9	878	875	sss	6,0
1 0 0	1555	1549	ss	2,5	—	1559	—	3,4
1 0 1	1594	1595	s	2,5	—	1614	—	4,2
0 0 6	1671	1669	s	1,1	—	1969	—	1,3
1 0 2	1724	1734	s	5,8	—	1778	sssd	9,1
1 0 3	1967	1966	st	22,7	2051	2052	m	29,8
1 0 4	2295	2291	st	20,5	2429	2435	m	29,7
1 0 5	2703	2708	ss	2,6	—	2926	—	1,3
0 0 8	2953	2966	sss	0,3	—	3500	—	0,9
1 0 6	3228	3218	mst	15,1	3527	3529	ms	18,4
1 0 8	4516	4515	m	9,5	5076	5060	sss	9,2
1 1 0	4654	4647	m	12,7	—	4677	sd	17,6
1 1 2	4828	4833	ms	6,3	4901	4900	sss	7,5
1 0 9	5317	5303	m	4,3	5979	5990	s	6,2
2 0 3	6614	6614	ss	4,4	—	6728	sssd	6,3
0 0 12	6680	6674	ms	3,0	—	7874	sd	5,4
2 0 4	6940	6938	ss	5,2	—	7110	sssd	8,4
1 0 11	7146	7157	ss	1,6	—	8176	—	0,6
2 0 5	7349	7355	sss	1,0	—	7603	—	0,6

die beste Übereinstimmung (Tab. 2). Auf mikroskopischer Ebene können aus sterischen Gründen zwei benachbarte 2 b- und 2 d-Positionen nicht gleichzeitig besetzt sein.

Da die außerordentlich dünnen Blättchen immer etwas verbogen waren und extreme Absorption in der (001)-Ebene aufwiesen, schien eine quantitative Auswertung der beobachteten Einkristallintensitäten nicht sinnvoll.

Die zur Verfügung stehenden Röntgendaten lassen eine Entscheidung, ob die analytisch gefundenen zu geringen Schwefelgehalte auf eine Unterbesetzung des Schwefel-Teilgitters zurückzuführen sind, nicht zu. Das Molvolumen der wasserfreien Phase ist nur geringfügig kleiner als das von KCrS_2 (75 bzw. 80 Å). Andererseits findet man bei wasserhaltigen Sulfiden häufig zu geringe Schwefelwerte als Folge einer teilweisen Hydrolyse.

Der Intensitätsrechnung der wasserfreien Modifikation wurde dasselbe Strukturmodell zugrunde gelegt. Dabei wurde der *z*-Parameter derart geändert, daß die Cr—S-Abstände in beiden Modifikationen gleich bleiben ($z = 0,084$) (Tab. 3). Die Pulverintensitäten sind durch

Textureffekte etwas verfälscht. So treten z. B. alle (00 l)-Reflexe deutlich stärker hervor.

Die wichtigsten interatomaren Abstände sind:

	Cr—6S: 2,33 Å
K—6S: 3,22 Å (wasserfrei), 3,50 Å (wasserhaltig)	
S—S (Zwischenschichtabstand): 5,15 Å (wasserfrei)	
	5,82 Å (wasserhaltig)

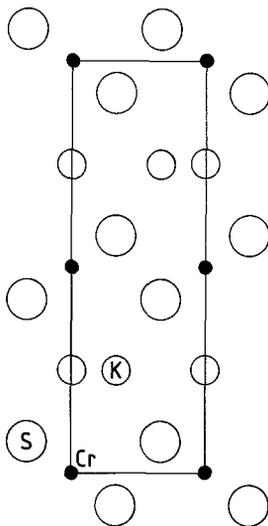


Abb. 3. Die Kristallstruktur von $2\text{H-K}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$ [Schnitt durch die (110)-Ebene; die Kaliumpositionen sind statistisch besetzt]

Die Cr—S-Abstände in den hier beschriebenen 2H-Phasen sind etwas kleiner und die K—S-Abstände in der wasserfreien Form etwas größer als in KCrS_2 (2,42 bzw. 3,11 Å)².

Nimmt man einen K—O-Abstand von ca. 3 Å und einen S—O-Abstand von ca. 3,3 Å (über $\text{S}\cdots\text{H—O}$ -Brücken) an¹⁰, so haben die Wassermoleküle nur in der Nähe der trigonal-prismatischen Lücken (unbesetzte Kaliumplätze in 2 b oder 2 d) Platz. Demnach ist das Wasser in der Zwischenschicht nur locker gepackt und wahrscheinlich sehr beweglich. Das würde auch die trotz geringer thermischer Stabilität des Hydrates sehr schnelle Wasseraufnahme der entwässerten Phase erklären.

$2\text{H-K}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,2}\text{CrS}_2$ gehört zur Gruppe der intercalierten Schichtchalkogenide und ist der von *Schöllhorn* beschriebenen Phase

$K_{0,4}(H_2O)_yCrS_2$, die eine 3R-Schichtabfolge aufweist⁹, analog. So sind insbesondere die Zellabmessungen beider Phasen sehr ähnlich, wenn man sie auf eine Formeleinheit reduziert.

Die hier beobachtete 2H-Struktur mit oktaedrischer Umgebung des Übergangsmetallatoms und trigonal prismatischer Umgebung des Alkalimetalls (Abb. 3) wurde bereits bei einigen anderen schichtförmigen Sulfiden [$Na_{0,5}(In_{0,5}Zr_{0,5}S_2)$ ¹¹ und $NaTiS_2$ -h¹²] sowie bei Oxiden [z. B. $Na_{0,7}MnO_2$ ¹³, K_xCoO_2 ^{14,15}] beschrieben.

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung wird für die Unterstützung dieser Arbeit (Projekt Nr. 4605) herzlichst gedankt.

Literatur

- ¹ *Milbauer J.*, Z. anorg. Chem. **42** (1904), 438.
- ² *Rüdorff W., Stegemann K.*, Z. anorg. allg. Chem. **251** (1943), 376.
- ³ *Huster J.*, J. anorg. allg. Chem. **447** (1978), 89.
- ⁴ *Schneider R.*, J. prakt. Chem. (2) **56** (1897), 401.
- ⁵ *Boon J. W., MacGillavry C. H.*, Rec. Trav. Chim. **61** (1942), 910.
- ⁶ *Klepp K., Boller H.*, J. Solid State Chem. **48** (1983), 388.
- ⁷ *Holocher-Ertl H., Boller H.*, Programm GITTER, in Fortran, unveröffentlicht.
- ⁸ *Platte Chr., Sabrowsky H.*, Naturwiss. **60** (1973), 474.
- ⁹ *Schöllhorn R., Arndt R., Kubny A.*, J. Solid State Chem. **29** (1979), 259.
- ¹⁰ *Schiwy W., Blutau Chr., Gäthje D., Krebs B.*, Z. anorg. allg. Chem. **412** (1975), 1.
- ¹¹ *Trichet L., Rouxel J.*, Mat. Res. Bull. **12** (1977), 345.
- ¹² *Haenge R. J., Bos-Alberink A. J. A., Wiegers G. A.*, Ann. Chim. Fr. **3** (1978), 201.
- ¹³ *Parant J. P., Olazcuaga R., Devalette M., Fouassier C., Hagenmuller P.*, J. Solid State Chem. **3** (1971), 1.
- ¹⁴ *Jansen M., Hoppe R.*, Z. anorg. allg. Chem. **408** (1974), 97.
- ¹⁵ *Delmas C., Fouassier C., Hagenmuller P.*, J. Solid State Chem. **13** (1975), 165.