

Zur Kenntnis der wasserhaltigen schichtförmigen Alkali- und Erdalkali-Thiochromite der Formel $M_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$ **

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

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

^b Institut für Chemie, Universität Linz, A-4040 Linz, Österreich

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

(Eingegangen 16. April 1986. Angenommen 26. Mai 1986)

A Contribution to the Knowledge of the Hydrated Layered Alkali and Alkaline Earth Thiochromites of Formula $M_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$

Two different polytypic series (2s and 3s) of layered alkali and alkaline earth thiochromites of formula $M_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$ ($x = 0.2-0.4$; $y = 0.18-0.5$) were prepared by topotactic ion exchange in 2H- and 3R- $K_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$. The products were studied by TGA and X-ray diffraction techniques. Hydrates with monomolecular (hydrates I) and bimolecular (hydrates II) water layers between the CrS_2 slabs were observed. In the 3s series the CrS_2 layers are stacked according to 3R (Ib) (hydrates I) and 3R (Ia) (hydrates II) structures. In the 2s series the layer stacking leads to a 2H (Ib) structure and to a new orthorhombic 2O structure.

[Keywords: $K_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$; Layer compounds; Thiochromites; Topotactic ion exchange]

Einleitung

KCrS_2 kann leicht zu $\text{K}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$ oxidiert werden, das eine 3R-Stapelfolge besitzt [1]. In dieser Phase, die zu der Gruppe der interkalieren Übergangsmetalldisulfide gehört, kann K^+ durch Ionenaustausch in wäßriger Lösung durch andere Alkali- und Erdalkalimetallionen ersetzt werden. Von diesen Produkten ist bekannt, daß sie 3R-Strukturen besitzen, deren Zwischenschichtabstand von der Hydratisierung der eingelagerten Ionen abhängt [1]. Strukturelle Details sind nicht bekannt.

Kürzlich wurde eine andere polytype Phase von $\text{K}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$ mit 2H-Struktur beschrieben [2]. Bei 2H- $\text{K}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$ führt Ionenaus-

** Herrn Prof. Dr. K. Komarek zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

tausch zur Bildung neuartiger Phasen mit 2-Schichten-Stapelfolge. Ebenso werden die Phasen mit 3-Schichten-Stapelfolge in Hinblick auf ihre Kristallstrukturen und Stabilität genauer untersucht.

Experimenteller Teil

KCrS_2 wurde durch 7—8-stündiges Erhitzen einer Mischung von K_2CO_3 und Cr-Pulver (Gewichtsverhältnis 27:1) auf 1000°C im H_2S -Strom dargestellt. Oxidation von KCrS_2 durch Sauerstoff in wäßriger Suspension ergab $\text{K}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$ ($x \approx 0,4$), wie bei Schöllhorn et al. beschrieben [1]. Kristalle von besserer Qualität konnten durch mehrtägiges Stehenlassen von KCrS_2 an Luft erhalten werden.

$2\text{H-K}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$ wurde als Produkt aus Polysulfidschmelzen mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ nach Auslaugen mit Wasser erhalten [2].

Für die Ionenaustauschexperimente wurden Kristalle oder pulverförmige Proben der Kaliumthiochromite mit wäßrigen Lösungen der entsprechenden Alkali- oder Erdalkalitionen behandelt und anschließend röntgenographisch und thermogravimetrisch untersucht. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen pulverisierter Proben waren sehr diffus und konnten daher nicht für die Bestimmung der Gitterparameter verwendet werden. Offensichtlich wird durch das Zerreiben der Kristallisationszustand der Proben stark gestört. Deshalb wurden die Ionenaustauschexperimente an Einkristallen durchgeführt. Die topotaktischen Reaktionen liefern Einkristalle oder, im Fall der orthorhombischen Produkte, Domänenkristalle. Im allgemeinen war die Reaktion in 2—3 Stunden beendet. Der Ionenaustausch von K^+ gegen Li^+ und Na^+ erfolgte im Gegensatz zu den schweren Alkalien und den Erdalkalien nur schleppend.

Thermogravimetrie

Die TGA-Messungen wurden in einem Mettler-Thermoanalyzer TA 1 in Verbindung mit dem Niedertemperaturofen durchgeführt. Die Substanz — jeweilige Einwaage im allgemeinen 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 BTS-Katalysator bei 140°C geleitet und anschließend über Magnesiumperchlorat getrocknet.

Zur Erreichung besser definierter Ausgangszustände wurden die an Luft trockengesaugten Produkte in der Thermowaage bei 25°C durch darüber strömendes trockenes Argon bis zur praktischen Gewichtskonstanz (Dauer 10—24 h) vorgetrocknet. Bei Auftreten merklicher Wasserverluste wurden die Proben entnommen und die Wiederaufnahme von H_2O aus der Luft bestimmt, danach erneut bis zur Gewichtskonstanz im Argonstrom getrocknet und thermogravimetrisch abgebaut.

Ergebnisse

Kristallstrukturen

Die durch Ionenaustausch an 2H- und $3\text{R-K}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$ gebildeten Alkali- und Erdalkalithiochromite haben je nach Ausgangssubstanz 2er- oder 3er-Stapelsequenzen (2s- bzw. 3s-). Man kann deutlich zwei Gruppen von Hydraten unterscheiden (Tab. 1 und 2): solche mit einer Schichtdicke von $d \approx 8.5 \text{ \AA}$, entsprechend der Dicke einer monomolekularen Wasserschicht (Hydrate I) und solche mit $d \approx 11.4 \text{ \AA}$, entsprechend einer bimolekularen Wasserschicht (Hydrate II). Hydrate I werden mit den Ionen K^+ , Rb^+ , Cs^+ und Ba^{2+} gebildet; sie entstehen aber auch aus Hydraten II durch Entwässerung. Hydrate II entstehen mit den stärker hydratisierbaren Ionen Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} und Sr^{2+} .

Tabelle 1. Strukturdaten von 3s-Thiochromiten $M_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$

Ion	Wärme-	Gitter-		Zwischen-	Struktur-	Bemerkung*
	behandlung	konstanten				
	$t/^\circ\text{C}$	a	c	d		
Li^+	—	3.28	33.99	11.33	3R (Ia)	
Na^+	—	3.28	34.41	11.47	3R (Ia)	
K^+	—	3.30	26.25	8.75	3R (Ib)	
K^+	130	3.33	25.41	8.47	3R (Ib)	
K^+	180	3.33	25.41	8.47	3R (Ib)	
K^+	200	3.34	25.35	8.45	3R (Ib)	
K^+	250	3.37	24.36	8.12	3R (Ib)	d.
Rb^+	—	3.29	26.10	8.70	3R (Ib)	
Cs^+	—	3.29	26.58	8.86	3R (Ib)	
Mg^{2+}	—	3.27	33.99	11.33	3R (Ia)	
Mg^{2+}	90	3.30	33.30	11.10	3R (Ia)	d.
Mg^{2+}	120	3.31	33.00	11.00	3R (Ia)	d.
Mg^{2+}	150	3.32	25.29	8.43	3R (Ib)	s. d.
Ca^{2+}	—	3.28	34.50	11.50	3R (Ia)	
Ca^{2+}	90	3.29	34.44	11.48	3R (Ia)	
Ca^{2+}	120	3.32	25.50	8.50	3R (Ib)	
Ca^{2+}	150	3.35	24.81	8.27	3R (Ib)	
Sr^{2+}	—	3.28	34.41	11.47	3R (Ia)	
Sr^{2+}	100	3.35	25.29	8.43	3R (Ib)	
Sr^{2+}	130	3.35	25.29	8.43	3R (Ib)	
Sr^{2+}	190	3.36	25.29	8.43	3R (Ib)	d.
Ba^{2+}	—	3.32	26.01	8.67	3R (Ib)	
Ba^{2+}	80	3.32	25.89	8.63	3R (Ib)	
Ba^{2+}	120	3.32	25.50	8.50	3R (Ib)	
Ba^{2+}	155	3.32	24.99	8.33	3R (Ib)	

* d. = Beugungsmuster diffus.

Tabelle 2. Strukturdaten von 2s-Thiochromiten $M_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$

Ion	Wärme- behandlung $t/^\circ\text{C}$	Gitterkonstanten			Zwischen- schichtabst.	Struktur- typ	Bemerkung*
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>		
Li ⁺	—	3.30	5.72	22.70	11.35	20	
Na ⁺	—	3.29	5.70	23.00	11.50	20	
Na ⁺	130	3.34		17.26	8.63	2H(Ib)	
K ⁺	—	3.33		17.30	8.65	2H(Ib)	
K ⁺	130	3.33		16.82	8.41	2H(Ib)	
Rb ⁺	—	3.29		17.60	8.80	2H(Ib)	
Cs ⁺	—	3.29		18.00	9.00	2H(Ib)	
Mg ²⁺	—	3.27	5.66	23.00	11.50	20	
Mg ²⁺	100	3.31	5.73	22.70	11.35	20	d.
Mg ²⁺	130	3.34		22.60	11.30	20	s. d.
Mg ²⁺	150	3.37		16.60	8.30	2H(Ib)	d.
Ca ²⁺	—	3.31	5.73	22.90	11.45	20	
Ca ²⁺	55	3.32	5.75	22.90	11.45	20	
Ca ²⁺	80	3.33	5.77	22.70	11.35	20	
Ca ²⁺	120	3.37	5.84	22.60	11.30	20	
Ca ²⁺	130	3.41		16.80	8.40	2H(Ib)	d.
Ca ²⁺	155	3.41		16.80	8.40	2H(Ib)	s. d.
Sr ²⁺	—	3.32	5.75	23.10	11.55	20	
Sr ²⁺	100	3.32	5.75	23.10	11.55	20	
Sr ²⁺	130	3.39		16.80	8.40	2H(Ib)	
Ba ²⁺	—	3.32		17.30	8.65	2H(Ib)	

* d = Beugungsmuster diffus.

Die Kristallstrukturen der Hydrate I und II einer jeweiligen Serie (2s oder 3s) unterscheiden sich nicht nur durch den Zwischenschichtabstand, sondern auch durch die Stapelung der (CrS₂)-Schichten. Das sieht man sofort an der unterschiedlichen Intensitätsabfolge z. B. der (101)-Reflexe der hexagonal indizierbaren Drehkristalldiagramme.

3s-Phasen

Hydrate I und II der 3s-Serie sind rhomboedrisch (hexagonale Achsen) indizierbar. Die Intensitätsabfolgen lassen sich qualitativ gut wiedergeben durch eine Stapelung entsprechend 3R(Ib) (Hydrate I, Schwefelatome benachbarter Schichten liegen übereinander, Abb. 1) bzw. 3R(Ia) [Hydrate II, Schwefelatome benachbarter Schichten liegen auf Lücke, um einen Vektor (1/3, 2/3, 0) verschoben, Abb. 1]. Wegen der schlechten Qualität der Kristalle war eine weitergehende Strukturanalyse betreffend eine Lokalisation der interkalierten Ionen und Atome nicht

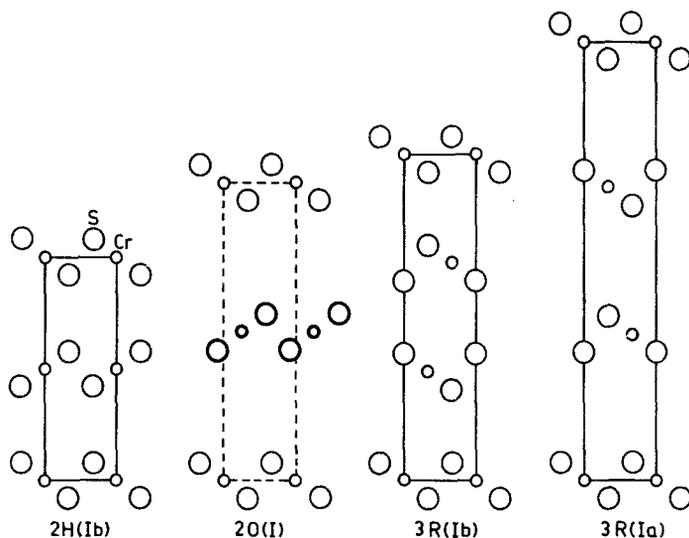


Abb. 1. Schematische Darstellung der Stapelung der CrS_2 -Schichten in den $M_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$ -Phasen [Schnitte durch die (110)-Ebene der hexagonal dicht gepackten Schichten; in der 2O-Struktur ist der fett gedruckte Schnitt um $a_0/4$ aus der Papierebene herausgerückt]

möglich. Die Atomlagen des (CrS_2) -Wirtgitters der 3R-Phasen sind (in Raumgruppe $R\bar{3}M$):

$$3 \text{ Cr in } 3a: 0, 0, 0$$

$$6 \text{ S in } 6c: 0, 0, z; z(\text{Hydr. I}) = 0.39; z(\text{Hydr. II}) = 0.29$$

Die weitere Entwässerung der Hydrate I führt zu keiner strukturellen Änderung abgesehen von einer Schrumpfung der c -Achse. Dies belegt ein Intensitätsvergleich von *Debye-Scherrer*-Aufnahmen von wasserhaltigem und wasserfreiem (im Markröhrchen getrockneten) 3R-Kaliumthiochromit. Ein analoges Verhalten wurde auch bei 2H-Kaliumthiochromit festgestellt [2].

2s-Phasen

Hydrate I sind zu 2H- $\text{K}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$ isotyp. Diese Kristallstruktur wurde von uns bereits früher [2] beschrieben. Sie entspricht einer 2H (Ib)-Struktur mit Schwefelatomen benachbarter Schichten übereinander angeordnet wie in den Hydraten I der 3R-Serie (Abb. 1).

Drehkristallaufnahmen von Blättchen der Hydrate II, die um die zur Habitusfläche senkrechte Achse gedreht wurden, lassen sich hexagonal indizieren. Der c -Parameter von etwa 22.8 \AA deutet eine 2-Schichten-Struktur an. Die Intensitätsfolge ist deutlich verschieden gegenüber den

Hydraten I und läßt sich auch nicht durch eine Verschiebung der Schichten um einen Vektor $(1/3, 2/3, 0)$ wiedergeben. Zur Strukturbestimmung wurden von einem geeignet erscheinenden Blättchen von $\text{Sr}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$, das um eine hexagonale Habitusachse gedreht wurde, *Weissenberg*-aufnahmen angefertigt. Da es nicht gelang, in einer trigonalen bzw. hexagonalen Raumgruppe ein geeignetes Strukturmodell aufzustellen, nahmen wir eine orthorhombische Zelle mit $a_0 = a_h$, $b_0 = a_h\sqrt{3}$ und $c_0 = c_h$. Als einzige systematische Auslöschung beobachtet man dann neben der C-Zentrierung: 001: nur mit $l = 2n$.

Unter der Annahme, daß die einzelnen CrS_2 -Schichten unverändert bleiben, läßt sich in Raumgruppe *Cmca* ein einfaches Strukturmodell aufstellen, in dem benachbarte CrS_2 -Schichten um einen Vektor $(1/2, 0, 0)$ gegeneinander verschoben sind.

Da dieser neue Strukturtyp zwei Schichten pro orthorhombischer Elementarzelle aufweist, wird die Bezeichnung $2\text{O-Sr}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$ vorgeschlagen. Die Strukturdaten von $2\text{O-Sr}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$ sind:

$$a = 3.33 \text{ \AA} \quad b = 5.77 \text{ \AA} (= a\sqrt{3}) \quad c = 22.80 \text{ \AA}$$

Raumgruppe: *Cmca* — $\text{D}_{2\text{H}}^{18}$
 Atomlagen: 4 Cr in 4a: 0, 0, 0
 8 S in 8f: 0, y , z ; $y = 1/3$, $z = 0.059$

Dieses Strukturmodell erlaubt eine zufriedenstellende Wiedergabe der beobachteten Intensitäten, wenn man berücksichtigt, daß beim topochemischen Übergang von der 2H- in die 2O-Phase aus dem hexagonalen Einkristall ein orthorhombischer Domänenkristall entsteht, und daher wegen der hexagonalen Pseudosymmetrie die beobachteten Intensitäten eine Überlagerung von drei verschiedenen Reflexen darstellen, entsprechend den Drehachsen $[100]$, $[110]$, $[1\bar{1}0]^*$.

Es wurden auch verschiedene Modelle mit geordneter Besetzung der interkalierten Ionen gerechnet. Doch war die Übereinstimmung für die hkl -Reflexe am besten für die Rechnung mit dem CrS_2 -Wirtsgitter allein. Das spricht dafür, daß die interkalierten Ionen in der Zwischenschicht nicht lokalisiert sind. Andererseits bestehen bei den (001)-Reflexen deutliche Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten, da die Verteilung der Gesamtelektronendichte in der Zwischenschicht entlang z die Intensitäten dieser Reflexgruppe beeinflusst. Rechnungen mit Beteiligung der interkalierten Ionen und des Sauerstoffs des Wassers (z. B. $z_{\text{Sr}} \approx 1/4$, $z_{\text{O}} \approx 1/8$) führten zu einer besseren, aber nicht voll befriedigenden Übereinstimmung. Stark belichtete *Weissenberg*-aufnahmen der 2O-Phasen zeigen außerdem eine sehr schwache 8-fache Überstruktur in der (a, b) -Ebene.

* Die Intensitätsdaten können von den Autoren angefordert werden.

Thermogravimetrie und Phasenumwandlungen

Die Thermogramme der 2s- und der 3s-Phasen sind sehr ähnlich. Der auffallendste Unterschied ist der höhere Wassergehalt von $3R-K_x(H_2O)_yCrS_2$ ($y = 0.3$) verglichen mit der analogen 2H-Phase ($y = 0.18$). Die Calcium- und Strontiumthiochromite zeigen bemerkenswerter Weise diesen Unterschied nicht mehr [$Ca_{0.2}(H_2O)_yCrS_2$: $y(3R) = 0.35$; $y(2H) = 0.38$; $Sr_{0.2}(H_2O)_yCrS_2$: $y(3R) = 0.33$; $y(2H) = 0.32$].

Die Verbindungen des Kaliums geben Wasser leichter ab als die der alkalischen Erden. Der Gewichtsverlust von $2O-Mg_x(H_2O)_yCrS_2$ ist ungefähr doppelt so hoch wie der von $2O-Ca_x(H_2O)_yCrS_2$. Zur Erklärung der Kurven müssen jedoch auch die bei Trocknung im Ar-Strom bei Raumtemperatur auftretenden Gewichtsverluste berücksichtigt werden: diese sind etwa so hoch wie die darauffolgenden Verluste durch Erhitzen bei den Ca- und Sr-haltigen Phasen, während die Mg-Phasen ($y \approx 0.5$) bei Raumtemperatur fast kein Wasser verlieren. Daher sind die Gesamtgehalte an Hydratwasser in diesen 3 Phasen vergleichbar. Aus den Röntgenaufnahmen kann der Schluß gezogen werden, daß der Wasserverlust im

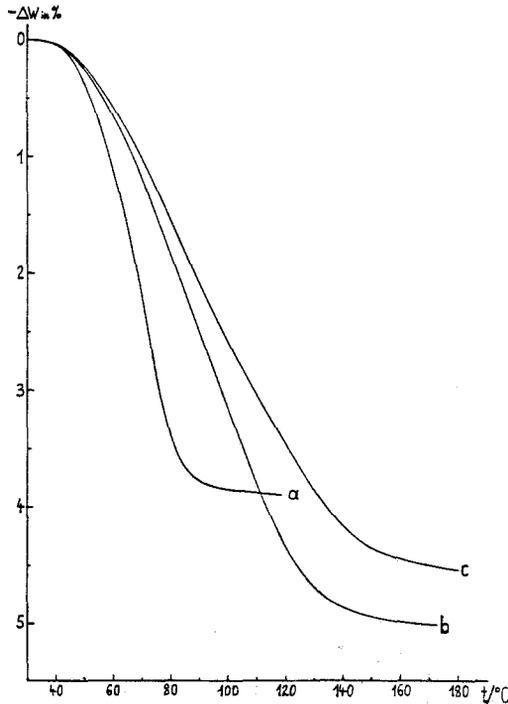


Abb. 2. Thermogramme von 3s-Thiochromiten. a $3R-K_x(H_2O)_yCrS_2$;
b $3R-Ca_x(H_2O)_yCrS_2$; c $3R-Sr_x(H_2O)_yCrS_2$

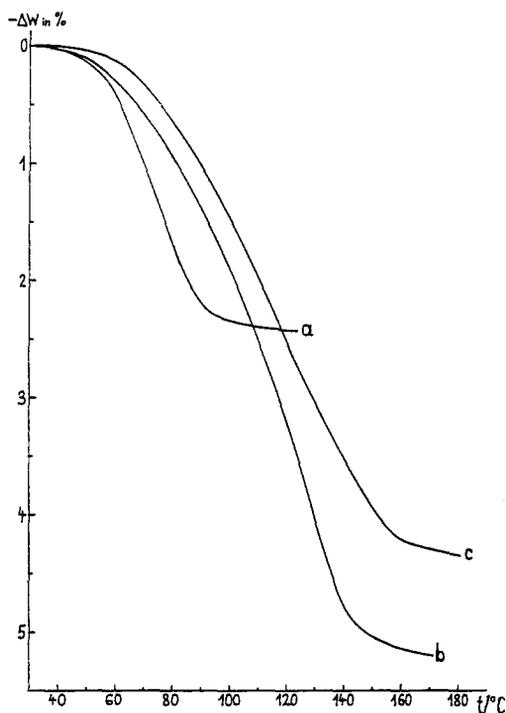


Abb. 3. Thermogramme von 2s-Thiochromiten. *a* $2\text{H-K}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$;
b $2\text{O-Ca}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$; *c* $2\text{O-Sr}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$

Argonstrom bei Raumtemperatur von Ca_x - und $\text{Sr}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$ dem Übergang von Hydrat II in Hydrat I entspricht. Dieser Prozeß scheint reversibel abzulaufen, weil an Luft der größte Teil des Wassers wieder aufgenommen wird. Die Thermogramme Abb. 2, 3 entsprechen der Dehydratisierung der Hydrate I (γ -Werte 0,3—0,38). Nach Erhitzen auf etwa 170°C war die Entwässerung irreversibel und Pulveraufnahmen zeigten Zersetzung der Produkte an. Das Thermogramm von $2\text{O-Mg}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$ (Abb. 4) enthält beide Schritte (Hydrat II \rightarrow Hydrat I \rightarrow wasserfreies Produkt, Zersetzung). Diese Teilschritte sind allerdings nicht aufgelöst sichtbar. 2H - und $3\text{R-K}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$ können ohne strukturelle Umwandlung (außer Verkleinerung von c) entwässert werden.

Zum genaueren Studium der mit der Dehydratisierung verbundenen strukturellen Veränderungen wurden Einkristalle der verschiedenen Thiochromite Wärmebehandlungen im Trockenschrank unterzogen. Die unterschiedlichen Wärmebehandlungen (jeweilige Dauer ca. 3 h) und die aus Einkristallaufnahmen ermittelten strukturellen Daten sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Bemerkenswerterweise wurden nach

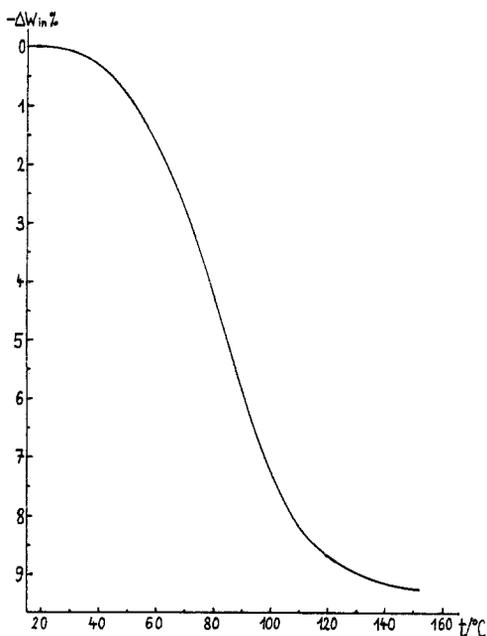


Abb. 4. Thermogramm von $2\text{O-Mg}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$

Trocknung bei Temperaturen zwischen 120 und 150 °C an atmosphärischer Luftfeuchtigkeit stabile Hydrate I erhalten. Die Zwischenschichtabstände werden nach Trocknung bei höheren Temperaturen kleiner, was auf einen geringeren Interkalationsgrad, eventuell durch partielle Oxidation des (CrS_2) -Wirtsgitters hindeutet. Erwärmen auf höhere Temperaturen führte in Übereinstimmung mit den thermogravimetrischen Messungen zur Zerstörung der Schichtstruktur.

Diskussion

Die in dieser Arbeit dargestellten Phasen sind ein weiteres Beispiel dafür, daß in geeigneten Fällen auch in der Festkörperchemie durch milde Reaktionsbedingungen und Synthesewege („soft chemistry“) Stoffe zugänglich werden, die mit den herkömmlichen Hochtemperaturmethoden nicht erhalten werden können, da sie thermodynamisch metastabil sind. Aus kinetischen Gründen können 3s- und 2s-Phasen nicht ineinander umgewandelt werden, da dies die Drehung jeder zweiten (CrS_2) -Schicht um 180° erfordern würde.

Das chemische und strukturelle Verhalten der hier beschriebenen Thiochromite schließt sich gut an unsere bisherigen Kenntnisse über hydratisierte Intercalationsphasen von Übergangsmetall-Dichalkogeni-

den an [3]. Die Ausbildung von zwei relativ stabilen Hydrattypen (Hydrat I und II) mit mono- bzw. bimolekularen Wasserschichten zwischen dem (TX_2) -Wirtsgitter ist ein gemeinsames Merkmal. Stärker hydratisierbare Kationen (Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}) bilden Hydrate II und I, schwächer hydratisierbare (K^+ , Rb^+ , Cs^+) nur Hydrate I. Barium scheint ein Grenzfall zu sein, da wir unter den von uns gewählten Bedingungen (Gleichgewicht mit atmosphärischer Luftfeuchtigkeit) mit diesem Ion nur Hydrate I beobachteten.

Die *Gibbs'sche* Energie der Hydratisierung einer Interkalationsphase ist nicht nur durch die *Gibbs'sche* Hydratisierungsenergie des interkalierten Ions, sondern auch durch die Expansion des Wirtsgitters (Überwindung elektrostatischer und *van der Waals'scher* Anziehung) bestimmt:

$$\Delta G_{\text{Hydr.}} = \Delta G_{\text{Hydr., Ion}} + \Delta G_{\text{Gitter}}$$

Wir schlagen vor, die Grenze zwischen Ionen, die Hydrate I bzw. Hydrate II bilden, empirisch mit

$$\Delta H_{\text{Hydr.}}/Z^2 \approx 340 \text{ kJ}$$

($\Delta H_{\text{Hydr.}}$ = molare Hydratisierungsenthalpie, Z = Ladung des Kations) anzugeben. Dadurch wird die geringere Stabilität der Hydrate bariumhaltiger Phasen, die auch bei den Thioferraten [4] beobachtet wurde, besser wiedergegeben als durch das von *Lerf* und *Schöllhorn* verwendete e_0/r -Kriterium [5], nach dem diese Hydrate ähnlich stabil sein sollten wie die der lithiumhaltigen Phasen. Der positive Beitrag der Gitterenergie ist wahrscheinlich auch die Ursache dafür, daß durch mehrfaches Entwässern bzw. länger anhaltendes Trocknen die Dehydratisierung teilweise irreversibel wird, da durch Oxidation der Gehalt an interkalierten Ionen soweit abnehmen kann, daß die zur Gitterexpansion nötige Energie nicht mehr durch die Hydratisierung aufgebracht wird.

Hydrate I und II unterscheiden sich nicht nur durch den Zwischenschichtabstand, sondern auch durch die Stapelung der (TX_2) -Schichten. Die Kristallstrukturen wurden zwar nur an einigen wenigen Hydraten bestimmt, doch liegen die Chalkogenatome benachbarter Schichten in Hydraten I im allgemeinen übereinander, während sie in Hydraten II auf Lücke gelagert sind. Geometrische Argumente und das Ergebnis einer Neutronenbeugungsstudie an $\text{Na}_{0,6}(\text{D}_2\text{O})_2\text{VS}_2$ [6] sprechen dafür, daß die Sauerstoffatome des Hydratwassers bevorzugt die Lagen einer dichten Kugelpackung mit den benachbarten Chalkogenatomen einnehmen. Unter dieser Annahme wären die Stapelungen der Hydrate I und II mit einer hcp-Packung der Sauerstoffatome verbunden, worauf schon *Whittingham* [7] im Falle von $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{TiS}_2$ hingewiesen hat. Dies ist allerdings ein stark vereinfachtes Bild. Vieles — z. B. der leichte Ionenaustausch und NMR-Messungen [8] — spricht dafür, daß interkalierte

Ionen und Hydratwasser beweglich sind. In einzelnen Fällen [z. B. $\text{Na}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2\text{TiS}_2$ [9] und $\text{Na}_{0.6}(\text{D}_2\text{O})_2\text{VS}_2$ [6]] war das eingelagerte Ion bzw. der Sauerstoff durch Röntgen- oder Neutronenbeugung lokalisierbar, in anderen [z. B. $\text{K}_{0.35}(\text{H}_2\text{O})_{0.6}\text{TaS}_2$ [10] oder $2\text{O-Sr}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$] nicht. Diese Unterschiede hängen möglicherweise mit dem Interkalationsgrad zusammen. So sei auch noch auf die komplizierten Phasenverhältnisse im System $\text{Na}_{0.33}(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$ (von 2H-TaS_2 hergeleitet) hingewiesen, die in letzter Zeit von *Johnston* und Mitarbeitern aufgedeckt worden sind [11—13].

Die in dieser Arbeit beschriebene 2O-Struktur der von $2\text{H-K}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$ hergeleiteten Hydrate II stellt eine weitere neue Facette dar. In dieser Struktur sind die CrS_2 -Schichten um einen Vektor $(1/2, 0, 0)$ verschoben anstelle von $(1/3, 2/3, 0)$, d. h. die Schwefelatome benachbarter Schichten liegen auf Zweierlücke übereinander. Eine phänomenologische Deutung liefert die Regel von der Erhaltung des Symmetriezentrums, wonach bei packungsbedingtem Symmetrieverlust das Symmetriezentrum eines Moleküls am ehesten erhalten bleibt [14]. Eine Stapelung mit einem Verschiebungsvektor von $(1/3, 2/3, 0)$ würde zu einer azentrischen Raumgruppe ($P6_3$) führen, in der den in den CrS_2 -Schichten durch ein Symmetriezentrum verbundenen Schwefelatomen getrennte Punktlagen zukämen.

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung wird für die Unterstützung dieser Arbeit (Projekte Nr. 4605 und 5648) herzlichst gedankt.

Literatur

- [1] *Schöllhorn R, Arndt R, Kubny A* (1979) *J Solid State Chem* 29: 259
- [2] *Quint R, Boller H, Blaha H* (1984) *Monatsh Chem* 115: 975
- [3] *Schöllhorn R* (1982) *Solvated Intercalation Compounds of Layered Chalcogenide and Oxide Bronzes*. In: *Whittingham MS, Jacobson AJ* (Hrsg) *Intercalation chemistry*. Academic Press, New York, pp 315, und darin zitierte Literatur
- [4] *Blaha H, Boller H* (1980) *Monatsh Chem* 111: 475
- [5] *Lerf A, Schöllhorn R* (1977) *Inorg Chem* 16: 2950
- [6] *Bos-Alberink AJA, Haange RJ, Wiegers GA* (1979) *J Less-Common Met* 63: 69
- [7] *Whittingham MS* (1974) *Mat Res Bull* 9: 1681
- [8] *Lerf A, Burkert P, Besenhard JO, Schöllhorn R* (1977) *Z Naturforsch* 32b: 1033
- [9] *Schöllhorn R, Weiss A* (1973) *Z Naturforsch* 28b: 711
- [10] *Graf HA, Lerf A, Schöllhorn R* (1977) *J Less-Common Met* 55: 213
- [11] *Johnston DC* (1982) *Mat Res Bull* 17: 13
- [12] *Johnston DC* (1982) *J Less-Common Met* 84: 327
- [13] *Johnston DC, Frysinger SP* (1984) *Phys Rev B* 20: 980
- [14] Vgl. auch: *Kitaigorodsky AI* (1973) *Molecular Crystals and Molecules*. Academic Press, New York London, p 35