

**STRUKTURELLE UND SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN SYNTHETISCHEN
CO-UND NI-NATROCHALCITEN**

von

Robert Krickl

Diplomarbeit zur Erlangung des Magistergrades
Fakultät für Geowissenschaften, Geographie und Astronomie, Universität Wien

Institut für Mineralogie und Kristallographie
Wien, September 2005

Abstract

Single crystals of four new natrochalcite-type compounds $AMe_2(XO_4)_2[(OH)(H_2O)]$ ($A = Na, K; Me = Co, Ni; X = S, Se$) were synthesised under low hydrothermal conditions in Teflon-lined steel vessels from the respective metal powders covered with the respective alkali-sulfates/-selenates, H_2O and H_2SO_4/H_2SeO_4 . The structures were determined from single-crystal X-ray CCD data in space group $C2/m$ at room temperature and additionally at 105K in the case of Na-Co-S and Na-Ni-S.

The MeO_6 -polyhedra exhibit [2+2+2] coordinations (except in K-Co-Se) rather than the typical [4+2] Jahn-Teller distortion of the CuO_6 -polyhedron in previously investigated natrochalcite-type compounds. The Me- and X-polyhedra of the Co- and Ni-members are shown to be rather strongly distorted compared to other known compounds with similar chemistry. Special attention was paid to the H-bonding system: with 2.420Å in the Na-Ni-S and 2.429Å in the Na-Co-S phase, the donor-acceptor-distances of the stronger H-bond belong to the shortest ones known in purely inorganic compounds and under ambient conditions.

The nature of the formal " $H_3O_2^-$ -unit" was further investigated by polarised single-crystal IR-spectroscopy. Additional Raman-spectra were used for an improved band assignment. The IR-spectra are characterised by an extremely broad and asymmetric band, caused by the O-H stretching vibration of the strong H-bond. In the sulphates, the maximum of this band is located at around 1000 cm^{-1} while the stretching mode of the longer H-bond occurs at around 3350 cm^{-1} . Summing up, the absorption bands can be assigned to stretching and bending modes of distinct OH- and H_2O -groups. This indicates a non-centrosymmetric configuration of the " $H_3O_2^-$ -unit" and confirms the presence of a split H-atom position within the strong H-bond, even at O...O distances as short as 2.42Å.

Single crystals of Na-Co-S and Na-Co-Se were further investigated using UV-VIS-NIR-spectroscopy, the latter compound being the second transition metal selenate ever to be measured in this spectral range. The spectra indicate a highly ionic nature of the Co-O-bond and the presence of a very strong crystal field in natrochalcite-type compounds.

A-Me-X	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	O...O _{weak} [Å]	O...O _{strong} [Å]
Na-Ni-S	8.605(1)	6.185(1)	7.336(1)	114.78(1)	2.768	2.420
Na-Co-S	8.677(1)	6.317(1)	7.396(1)	115.40(1)	2.750	2.429
Na-Co-Se	8.938(2)	6.379(2)	7.553(3)	115.09(2)	2.762	2.459
K-Co-Se	9.078(1)	6.471(1)	7.687(1)	113.99(1)	2.695	2.440

Zusammenfassung

Einkristalle von vier neuen Verbindungen des Natrochalcit-Typs $A\text{Me}_2(\text{XO}_4)_2[(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ (A = Na, K; Me = Co, Ni; X = S, Se) wurden unter niedrig-hydrothermalen Bedingungen in Teflon-ausgekleideten Stahlautoklaven synthetisiert, ausgehend von den entsprechenden Metall-Pulvern bedeckt mit einer Schicht des jeweiligen Alkali-Sulfats bzw. -Selenats, H_2O und $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SeO}_4$. Die Strukturen wurden anhand von Daten aus Röntgen-Einkristall-CCD-Messungen in Raumgruppe $C2/m$ bestimmt, welche bei Raumtemperatur und im Falle von Na-Co-S und Na-Ni-S zusätzlich bei 105K durchgeführt wurden.

Die MeO_6 -Polyeder zeigen eher eine [2+2+2]-Koordination (außer in K-Co-Se) im Gegensatz zur typischen [4+2] Jahn-Teller-Verzerrung der CuO_6 -Polyeder in früher untersuchten Natrochalcit-Typ-Verbindungen. Die Me- und X-Polyeder der Co- und Ni-Vertreter zeigen eine stärkere Verzerrung als andere bisher bekannte Verbindungen mit ähnlichem Chemismus. Spezielle Aufmerksamkeit wurde dem Wasserstoffbrückensystem gewidmet: mit 2,420Å in Na-Ni-S und 2,429Å in Na-Co-S gehören die Donor-Akzeptor-Abstände der stärkeren Wasserstoffbrücke zu den kürzesten bekannten in rein anorganischen Verbindungen und unter Normalbedingungen. Die Natur einer formal vorliegenden „ H_3O_2^- -Gruppe“ wurde weiters mittels polarisierter Einkristall IR-Spektroskopie untersucht. Zusätzliche Raman-Spektren wurden für eine bessere Bandenzuordnung herangezogen. Die IR-Spektren weisen als Charakteristikum eine extrem breite und asymmetrische Bande auf, welche durch die O-H-Streckschwingung der starken Wasserstoffbrücke verursacht wird. In den Sulfaten findet sich das Bandenmaximum bei ca. 1000cm^{-1} , während die Streckschwingungen der längeren Wasserstoffbrücke bei ca. 3350cm^{-1} gelegen sind. Die beobachteten Absorptionsbanden können Streck- und Knickschwingungen definierter OH- und H_2O -Gruppen zugeordnet werden. Das weist auf einen nicht-zentrosymmetrischen Aufbau der „ H_3O_2^- -Gruppe“ hin und bestätigt das Vorliegen einer aufgespaltenen Position des H-Atoms, sogar bei so kurzen O...O-Abständen von nur 2,42Å. An Einkristallen von Na-Co-S und Na-Co-Se wurden weiters UV-VIS-NIR-Spektren aufgenommen. Bei letzterer Verbindung handelt es sich um das erst zweite Übergangsmetall-Selenat, das jemals in diesem Spektralbereich untersucht wurde. Die Spektren deuten auf einen hohen ionaren Anteil der Co-O-Bindung und die Existenz eines sehr starken Kristallfeldes in Natrochalcit-Typ-Verbindungen hin.

A-Me-X	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	O...O _{weak} [Å]	O...O _{strong} [Å]
Na-Ni-S	8.605(1)	6.185(1)	7.336(1)	114.78(1)	2.768	2.420
Na-Co-S	8.677(1)	6.317(1)	7.396(1)	115.40(1)	2.750	2.429
Na-Co-Se	8.938(2)	6.379(2)	7.553(3)	115.09(2)	2.762	2.459
K-Co-Se	9.078(1)	6.471(1)	7.687(1)	113.99(1)	2.695	2.440