

**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 <sub>weak</sub> [Å]	O...O <sub>strong</sub> [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,  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{MeO}_6$ -Polyeder zeigen eher eine [2+2+2]-Koordination (außer in K-Co-Se) im Gegensatz zur typischen [4+2] Jahn-Teller-Verzerrung der  $\text{CuO}_6$ -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 „ $\text{H}_3\text{O}_2^-$ -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.  $1000\text{cm}^{-1}$ , während die Streckschwingungen der längeren Wasserstoffbrücke bei ca.  $3350\text{cm}^{-1}$  gelegen sind. Die beobachteten Absorptionsbanden können Streck- und Knickschwingungen definierter OH- und  $\text{H}_2\text{O}$ -Gruppen zugeordnet werden. Das weist auf einen nicht-zentrosymmetrischen Aufbau der „ $\text{H}_3\text{O}_2^-$ -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 <sub>weak</sub> [Å]	O...O <sub>strong</sub> [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