

Kurz-Zusammenfassung

Über die Verwendung des überkritischen Kohlendioxids in der Festkörperchemie und grundlegende Strukturuntersuchung mit Chalkogenidhalogeniden der dritten Hauptgruppe.

Eines der Ziele dieser Arbeit war die Erforschung der Eignung von überkritischem CO₂ als Lösungsmittel und Reaktionsmedium bei Reaktionen anorganischer Stoffe unterschiedlicher chemischer Natur. Alle Versuche auf diesem Gebiet waren nicht erfolgreich. Dagegen scheint die Verwendung des scCO₂ (sc = supercritical) als Edukt für die dauerhafte Fixierung von CO₂ (z.B. bei der Umwandlung von Oxyden oder Hydroxyden in Oxyde-Carbonate oder Carbonate) ein versprechendes Forschungsgebiet zu sein.

Ein zweiter Schwerpunkt der Arbeit war die Präparation, Charakterisierung und Strukturbestimmung neuer Feststoffe in den ternären Systemen Indium – Chalkogen – Halogen. Die Synthese von In₅Ch₅X (Ch = S, Se; X = Cl, Br) und abgeleiteter Verbindungen erfolgte auf Basis eines Baukastenprinzips. In₅Ch₅X repräsentieren vier neue gemischtvalente Verbindungen die in zwei unterschiedlichen Strukturtypen kristallisieren, nämlich im Chlorid-Typ (In₅Ch₅Cl, Raumgruppe: *P2₁/m*) und im Bromid-Typ (In₅Ch₅Br, Raumgruppe: *Pmn2₁*). In allen vier Verbindungen tritt Indium in drei Oxidationstufen auf; in Form von In⁺, kovalent gebundenen (In-In)⁴⁺ Hanteln und als In³⁺ entsprechend der ionischen Formulierung: In₅Ch₅X = [In⁺] [(In₂)⁴⁺] 2[In³⁺] 5[Ch²⁻] [X⁻]. Neben diesen Ähnlichkeiten, sind deutliche Unterschiede nicht nur auf basis der Röntgenbeugungs Untersuchungen offensichtlich sondern hauptsächlich in der Realstruktur die durch HRTEM Untersuchungen aufgedeckt wurde. Die Bromid-Typ Verbindungen zeigen geordnete Kristalle. In Gegensatz zum Bromid-Typ zeigen die Chlorid-Typ Verbindungen mehrere Defekte in der Realstruktur, z.B. polylamellare Verwachsungen von Polymorphen, Verzwilligung und nanoskaligen Verwachsungen von strukturell verwandten Verbindungen (In₅Ch₅Cl/In₆S₇).

Ein weiteres interessante Thema waren die Hochtemperatur Röntgenuntersuchungen gepulverter Proben von K₂In₁₂Se₁₂Te₇, K₂In₁₂Se₁₉ und In₅Ch₅X (Ch = S, Se; X = Cl, Br). Der Verlauf der Zelleausdehnung zeigte für alle untersuchten Verbindungen innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches keine Phasenübergänge. Für jede der untersuchten Verbindungen wurden die thermischen Ausdehnungskoeffizienten bestimmt.

Schlüsselwörter: Reaktionen, überkritisches CO₂, Indium Chalkogenidhalogenide, Kristallstrukturen, Realstruktur, HRTEM, Kristalldefekte, Hochtemperaturuntersuchungen, Ausdehnungskoeffizient