

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER ELEMENTE NIOB UND TANTAL<sup>1</sup>XLV. Ta<sub>6</sub>J<sub>14</sub>  
DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN, STRUKTUR

DIETRICH BAUER, HANS GEORG SCHNERING UND HARALD SCHÄFER

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster|Westf. (Deutschland)*

(Eingegangen am 17. Februar, 1965)

## SUMMARY

Ta<sub>6</sub>I<sub>14</sub>, previously unknown, was obtained as pure crystals by reaction of gaseous TaI<sub>5</sub> with Ta in a temperature gradient. The compound is characterized by its chemical and magnetic behaviour (temperature-independent paramagnetism); the *d*-values are given. The orthorhombic unit cell of Ta<sub>6</sub>I<sub>14</sub> (*D*<sub>2h</sub><sup>18</sup>-*Bbam*; *a* = 14.445, *b* = 12.505, *c* = 15.000 Å) contains 4 formula units. The crystal structure has been determined by means of Patterson- and Fourier-synthesis along [100], [010] and [001]. Characteristic of the structure is the [Ta<sub>6</sub>I<sub>12</sub>]-group. Ta<sub>6</sub>I<sub>14</sub> is isotypic with Nb<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub>.<sup>1</sup>

## ZUSAMMENFASSUNG

Die bislang unbekannte Verbindung Ta<sub>6</sub>J<sub>14</sub> wurde durch Umsetzung von Ta mit gasförmigem TaJ<sub>5</sub> im Temperaturgefälle rein und in Kristallen gewonnen. Die Verbindung wird durch ihr chemisches und magnetisches Verhalten (temperaturunabhängiger Paramagnetismus) und durch Angabe der Netzebenenabstände gekennzeichnet. Ta<sub>6</sub>J<sub>14</sub> kristallisiert orthorhombisch mit *a* = 14.445, *b* = 12.505, *c* = 15.000 Å, Raumgruppe *D*<sub>2h</sub><sup>18</sup>-*Bbam*; die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten. Die Kristallstruktur wurde unter Verwendung von Patterson- und Fourier-Synthesen nach [100], [010] und [001] bestimmt. Kennzeichnend für den Aufbau ist die [Ta<sub>6</sub>J<sub>12</sub>]-Baugruppe. Ta<sub>6</sub>J<sub>14</sub> ist mit Nb<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub><sup>1</sup> isotyp.

## EINLEITUNG

Während die Verbindungen TaJ<sub>5</sub><sup>2</sup> und TaJ<sub>4</sub><sup>3,4</sup> länger bekannt sind, waren bis 1963 nur sehr unsichere Angaben über niedrigere Tantaljodide vorhanden<sup>3-7</sup>. Im Jahre 1963 berichteten McCARLEY UND BOATMAN<sup>8</sup> über die Darstellung von TaJ<sub>4</sub> und TaJ<sub>3</sub>.

Eigene Untersuchungen, mit denen sich die vorliegende Abhandlung befasst, lieferten die neue Verbindung TaJ<sub>2.33</sub><sup>9</sup>, die sich bei der Strukturuntersuchung als Ta<sub>6</sub>J<sub>14</sub> erwies. Die Arbeit gehört zu einer umfangreicheren Untersuchung über Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen<sup>10</sup>.

DARSTELLUNG VON Ta<sub>6</sub>J<sub>14</sub>

## (a) Ausgangssubstanzen

Tantalpulver, Reinheitsgrad < 0.1% Nb; 0.02% Fe; < 0.01% Ti; 0.01% C; 0.01% H; 0.01% N; 0.02% O; H.C. Starck, Goslar.

Tantalfolie, Dicke 0.008–0.010 mm, hergestellt aus Tantalpulver etwa des oben genannten Reinheitsgrades.

Jod, p.a., doppelt sublimiert, < 0.005% Cl bzw. Br.

Tantal(V)-jodid. Tantalpulver wird mit Jodüberschuss im evakuierten Bombenrohr bei etwa 400°C umgesetzt<sup>4</sup>. Nach Beendigung der Reaktion (ca. 1 Tag) wird das Pentajodid zusammen mit dem Jodüberschuss bei etwa 300°C in eine an das Bombenrohr anschliessende Ampulle sublimiert und diese nach dem Absublimieren des Jodüberschusses (ca. 50°C) abgeschmolzen.

## (b) Das Dreitemperaturen-Verfahren

Bei der Darstellung der niederen Chloride<sup>11</sup> und Bromide<sup>12</sup> des Tantals hat sich eine spezielle Arbeitstechnik, das sog. Dreitemperaturen-Verfahren (3-*T*-Verfahren) bewährt. Es ist bereits eingehend beschrieben worden<sup>11,13</sup> und beruht im Prinzip darauf, dass ein abgeschlossenes, besonders geformtes Reaktionsgefäss aus Quarzglas im Temperaturgefälle  $T_2 > T_1 > T_0$  liegt. Im Gefäss befindet sich am Ort der höchsten Temperatur  $T_2$  (z.B. 660°C) Ta-Folie und bei der niedrigsten Temperatur  $T_0$  (z.B. 510°C) TaJ<sub>5</sub>-Bodenkörper. Dieser bestimmt den TaJ<sub>5</sub>-Sättigungsdruck<sup>14</sup> im Rohr. Bei  $T_2$  entsteht gasförmiges TaJ<sub>4</sub> nach



Dieses disproportioniert bei der mittleren Temperatur  $T_1$  unter Abscheidung von Ta<sub>6</sub>J<sub>14</sub> nach



Auf diese Weise wird Ta<sub>6</sub>J<sub>14</sub> in kompakten grauschwarzen metallisch-glänzenden Kristallkrusten gewonnen. Die Erhitzung wird abgebrochen, wenn noch Ta und TaJ<sub>5</sub> in reichlicher Menge als Bodenkörper vorhanden sind.

Mit den jeweils zusammengehörigen Temperaturen (°C)

|       |     |     |     |     |
|-------|-----|-----|-----|-----|
| $T_2$ | 659 | 649 | 658 | 652 |
| $T_1$ | 528 | 525 | 442 | 383 |
| $T_0$ | 510 | 414 | 347 | 347 |

wurde bei Erhitzungszeiten zwischen 1 und 12 Tagen Ta<sub>6</sub>J<sub>14</sub> in Mengen von 1–5 g erhalten. Mehr als 5 g Ausbeute lieferten die zuerst genannten Temperaturen mit einer Erhitzungsdauer von 5 Tagen.

(c) Reduktion von TaJ<sub>5</sub> mit Ta im einfachen Einschlussrohr

In einem schrägliegenden, abgeschmolzenen Quarzrohr (20 cm lang, Innendurchmesser 2 cm) befand sich bei 630°C Ta-Folie und bei 575°C überschüssiges flüssiges TaJ<sub>5</sub>. Nach 2-tägiger Erhitzung wurde das Rohr geöffnet und der TaJ<sub>5</sub>-Überschuss im Hochvakuum absublimiert. Als Rückstand verblieb (neben wenig restlicher Tantalfolie) reines Ta<sub>6</sub>J<sub>14</sub> in bis 1 mm grossen, schwarzsilbrig glänzenden, locker zusammengebackenen und relativ spröden Kristallen (Ausbeute 1.2 g).

## ANALYSEN

Metallhalogenide lassen sich oft mit der sog. „H-Rohr“-Technik<sup>15</sup> analysieren. Dies war auch hier der Fall:

In einem Zweischenkelrohr befindet sich auf der einen Seite die Ta<sub>6</sub>J<sub>14</sub>-Einwaage (z.B. 100 mg) in einem Quarztiegelchen und auf der anderen Seite AgNO<sub>3</sub> (100% Überschuss)\* + 1 ml H<sub>2</sub>O + 3 ml konz. HNO<sub>3</sub>. Das abgeschmolzene Rohr wird ein bis zwei Tage auf etwa 150°C erhitzt und langsam abgekühlt. Danach liegen Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · x H<sub>2</sub>O und AgJ getrennt in den Schenkeln vor. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird bei 1000°C geglüht und AgJ abfiltriert und bei 130°C getrocknet. Diese Arbeitsweise hat sich besonders bewährt. Ausserdem lässt sich Ta<sub>6</sub>J<sub>14</sub> auch durch Abrauchen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> überführen. J kann nach Lösen von Ta<sub>6</sub>J<sub>14</sub> in 40%iger NaOH und Ansäuern mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> potentiometrisch mit AgNO<sub>3</sub> titriert werden.

## ERGEBNISSE

Präparat 2 (mit 3-T-Verfahren hergestellt): 38.29; 38.05% Ta; und 62.02; 62.22% J.

Präparat 10 (im einfachen Einschlussrohr hergestellt): 37.99; 38.05% Ta; und 61.93; 62.05% J.

Für Ta<sub>6</sub>J<sub>14</sub> berechnet: 37.93% Ta; und 62.07% J.

Die zuletzt ausgeführten zehn Analysen lieferten das Atomverhältnis J:Ta = 2.334 (± 0.008).

## CHEMISCHE, MAGNETISCHE UND RÖNTGENOGRAPHISCHE KENNZEICHNUNG

Ta<sub>6</sub>J<sub>14</sub> sieht grauschwarz, metallisch glänzend aus. Im feingepulverten Zustand gibt Ta<sub>6</sub>J<sub>14</sub> an feuchter Luft bald Jod ab, wobei das Aussehen jedoch nicht verändert wird. Wasser, 2*n* HCl und konz. HCl verursachen keine deutliche Reaktion. 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert eine grüne Lösung neben viel Ungelöstem. Beim Erhitzen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst sich Ta<sub>6</sub>J<sub>14</sub> unter Freisetzung von Jod vollständig auf. Mit 2*n*, 5*n*, 10*n* NaOH findet eine lebhafte Gasentwicklung (H<sub>2</sub>) statt, ohne dass die Substanz dabei vollständig in Lösung geht. Beim Erwärmen mit 2*n* NH<sub>3</sub> beobachtet man neben einer starken Gasentwicklung die Abscheidung brauner Flocken.

Die magnetische Messung nach der Gouy-Methode lieferte zwischen 90° und 473°K praktisch konstant den Wert  $\chi_g = -0.10 \times 10^{-6}$ . Bei Berücksichtigung der diamagnetischen Ioneninkremente ergibt sich ein schwacher, temperaturunabhängiger Paramagnetismus, wie er auch bei Nb<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub> beobachtet wird<sup>1</sup>.

Eine Guinieraufnahme mit CuK $\alpha_1$ -Strahlung lieferte im Winkelbereich bis 20° die folgenden Netzebenenabstände *d*, geschätzte Intensitäten in ( ):

|           |           |          |          |           |          |          |
|-----------|-----------|----------|----------|-----------|----------|----------|
| 7.92(10); | 7.50(6);  | 7.24(8); | 6.24(6); | 5.44(2);  | 4.81(2); | 4.73(4); |
| 4.00(6);  | 3.87(4);  | 3.77(8); | 3.75(4); | 3.61(4);  | 3.47(2); | 3.25(6); |
| 3.22(8);  | 3.13(10); | 3.09(6); | 3.03(6); | 2.94(10); | 2.89(8); | 2.86(8); |
| 2.77(2);  | 2.73(8);  | 2.68(6); | 2.66(6); | 2.60(10); | 2.59(6); | 2.55(2); |
| 2.50(6);  | 2.46(2);  | 2.43(8); | 2.41(6); | 2.40(6);  | 2.36(8); | 2.33(6); |
| 2.29(2);  | 2.28(8);  | 2.25(2). |          |           |          |          |

\* Wird der AgNO<sub>3</sub>-Überschuss zu gering gewählt, so kann elementares Jod in der Gasphase bleiben und verloren gehen.

KRISTALLSTRUKTUR DES Ta<sub>6</sub>J<sub>14</sub>

## (a) Elementarzelle und Raumgruppe

Das sehr linienreiche Debyeogramm des Ta<sub>6</sub>J<sub>14</sub> liess sich nicht indizieren. Auch die Indizierung der sehr gut aufgelösten Guinier-Aufnahme war erst nach der Bestimmung von Elementarzelle und Kristallstruktur an Einkristallen durchführbar.

Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen von allen 3 orthorhombischen Hauptachsen lieferten die zur Bestimmung von Elementarzelle und Raumgruppe notwendigen Daten (MoK $\alpha$ ). Die genauen Gitterkonstanten ergaben sich aus einer Ausgleichsrechnung über 25 Reflexe der Guinier-Aufnahme (Quarzstandard; pro Reflex nur eine Beugungsordnung (*hkl*)).

Die systematischen Auslöschungen ((*hkl*) nur mit  $h + l = 2n$ ; (*okl*) nur mit  $k, l = 2n$ ; (*hol*) nur mit  $h, l = 2n$ ; (*hko*) nur mit  $h = 2n$  vorhanden) führten zu den Raumgruppen  $D_{2h}^{18}$ -*Bbam* bzw.  $C_{2v}^{17}$ -*Bba2*. Die Strukturbestimmung (vgl. unten) ergab eine Atomanordnung mit der Symmetrie *Bbam*:

Ta<sub>6</sub>J<sub>14</sub>; orthorhombisch mit  $a = 14.455, b = 12.505, c = 15.000 \text{ \AA} (\pm 0.005 \text{ \AA})$ ; Raumgruppe  $D_{2h}^{18}$ -*Bbam*;  $Z = 4$ ;  $d(\text{Rö}) = 7.02 \text{ gcm}^{-3}$ ,  $d(\text{Pykn.}, 25^\circ\text{C}) = 6.85 \text{ gcm}^{-3}$ .

## (b) Parameterbestimmung

Die Parameterbestimmung erfolgte mit Hilfe 2-dimensionaler Rechnungen für die drei Projektionen (*hko*), (*hol*) und (*okl*). Alle Berechnungen wurden auf dem Digitalrechner Z23 der Universität Münster mit eigenen Programmen<sup>16</sup> ausgeführt. Es wurden die Intensitäten integrierter Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen verwendet (MoK $\alpha$ ). Die Intensitäten wurden photometriert (multiple-exposure-method). Für die Strukturfaktorberechnungen wurden die Streuwerte für Ta<sup>2+</sup> und J<sup>-</sup> (= Xe) nach THOMAS UND UMEDA<sup>17</sup> eingesetzt.

Alle 3 Patterson-Synthesen zeigten eine befriedigende Auflösung und gestatteten erste Parameterwerte für alle Atome anzunehmen. Hierbei waren die Erfahrungen aus der Strukturbestimmung am Nb<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub><sup>1</sup> von grossem Wert. Sowohl die Intensitätsfolgen der Reflexe (*hkl*) wie auch die Anordnung der Patterson-Vektoren unterschieden sich bei beiden Verbindungen nur unwesentlich.

Durch mehrere Differentialsynthese-Zyklen<sup>18</sup> und abschliessende Fourier- und ( $F_0$ - $F_c$ )-Synthesen wurde das Strukturmodell des Ta<sub>6</sub>J<sub>14</sub> verfeinert.

Im Verlaufe dieser Verfeinerung ergaben sich besonders Schwierigkeiten durch quasispezielle Parameter bei mehreren Teilchen. Tabelle I enthält die endgültigen

TABELLE I

Ta<sub>6</sub>J<sub>14</sub>; PARAMETER FÜR DIE RAUMGRUPPE  $D_{2h}^{18}$ -*Bbam*

|                               | <i>x</i> | <i>y</i>      | <i>z</i>      |
|-------------------------------|----------|---------------|---------------|
| 16 Ta <sub>I</sub> in 16 (g)  | 0.055    | 0.107         | 0.102         |
| 8 Ta <sub>II</sub> in 8 (f)   | 0.896    | 0.074         | 0             |
| 8 J <sub>I</sub> in 8 (d)     | 0        | 0             | 0.250         |
| 8 J <sub>II</sub> in 8 (f)    | 0.131    | 0.261         | 0             |
| 16 J <sub>III</sub> in 16 (g) | 0.405    | 0.261         | 0.121         |
| 16 J <sub>IV</sub> in 16 (g)  | 0.229    | 0.014         | 0.125         |
| 8 J <sub>V</sub> in 8 (e)     | 0.141    | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ |

Parameter für die Atome des  $Ta_6J_{14}$ . Abbildung 1 zeigt die abschliessenden Fourier- und Differenz-Synthesen.

In der Tabelle II sind die mit diesen Parametern berechneten Strukturformfaktoren  $F_c$  den beobachteten Werten  $|F_0|$  gegenüber gestellt. Für die einzelnen Projektionen ergaben sich folgende Zuverlässigkeitswerte:

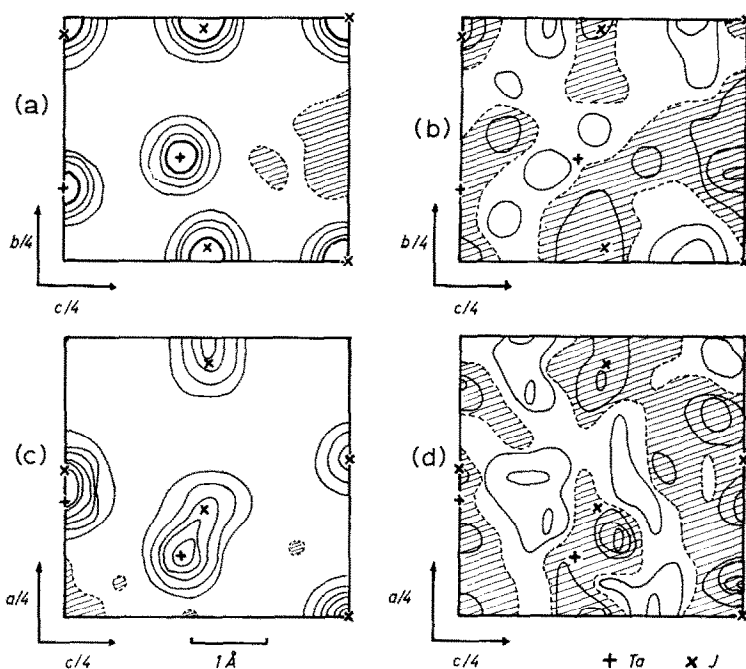


Abb. 1. Abschliessende Fourier- und Differenzfourier-Synthesen. (a) Projektion  $(0kl)$ , Fourier-S., Höhenlinien von 25 zu 25  $e\text{\AA}^{-2}$  dünn, von 100 zu 100  $e\text{\AA}^{-2}$  dick, Nulllinie strichliert, negative Bereiche schraffiert. (b) Projektion  $(0kl)$ , Diff.-S., Höhenlinien von 3 zu 3  $e\text{\AA}^{-2}$ , Nulllinie strichliert, negative Bereiche schraffiert. (c) Projektion  $(hol)$ , Fourier-S., Höhenlinien von 25 zu 25  $e\text{\AA}^{-2}$ . (d) Projektion  $(hol)$ , Diff.-S., Höhenlinien von 3 zu 3  $e\text{\AA}^{-2}$ .

$(0kl)$ :  $R = 0.072$ ;  $R' = 0.118$  (55 von 81 Reflexen beobachtet); isotrope Temperaturfaktoren in der Reihenfolge der Tabelle I:  $-B(\text{\AA}^2) = 0.70$ ; 0.41; 1.16; 1.85; 0.71; 1.34; 1.04.

$(hol)$ :  $R = 0.108$ ;  $R' = 0.139$  (77 von 93 Reflexen beobachtet);  $-B(\text{\AA}^2) = 0.20$ ; 0.79; 1.85; 0.60; 1.15; 1.08; 1.18.

$(hko)$ :  $R = 0.192$ ;  $R' = 0.312$  (98 von 156 Reflexen beobachtet); auf die Anwendung spezifischer Temperaturfaktoren wurde hier ebenso verzichtet wie auf eine Absorptionskorrektur. Die Intensitäten dieser Projektion waren ausgesprochen schlecht zu vermessen und durch starke richtungsabhängige Absorption verfälscht. Die hierdurch hervorgerufenen Fehler, die auf die Positionen der Teilchen keinen wesentlichen Einfluss haben sollten, lassen sich auch deutlich in den zugehörigen Fourier- und Differenz-Synthesen erkennen (vgl. Abb. 1).

TABELLE II

VERGLEICH DER BEOBACHTETEN STRUKTURFAKTOREN  $|F_0|$  MIT DEN BERECHNETEN WERTEN  $F_c$  FÜR DIE REFLEXE (hko), (hol) UND (okl)

| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | $F_c$ | $ F_0 $ | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | $F_c$ | $ F_0 $ | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | $F_c$ | $ F_0 $ |
|----------|----------|----------|-------|---------|----------|----------|----------|-------|---------|----------|----------|----------|-------|---------|
| 0        | 1        | 0        | 0     | 0       | 6        | 1        | 0        | -214  | 185     | 12       | 3        | 0        | 167   | 237     |
| 0        | 2        | 0        | 98    | 0       | 6        | 2        | 0        | -42   | 0       | 12       | 4        | 0        | 223   | 354     |
| 0        | 3        | 0        | 0     | 0       | 6        | 3        | 0        | -739  | 637     | 12       | 5        | 0        | 597   | 467     |
| 0        | 4        | 0        | 715   | 726     | 6        | 4        | 0        | 93    | 0       | 12       | 6        | 0        | 174   | 303     |
| 0        | 5        | 0        | 0     | 0       | 6        | 5        | 0        | -55   | 0       | 12       | 7        | 0        | -532  | 506     |
| 0        | 6        | 0        | -656  | 636     | 6        | 6        | 0        | 419   | 401     | 12       | 8        | 0        | -7    | 0       |
| 0        | 7        | 0        | 0     | 0       | 6        | 7        | 0        | 137   | 348     | 12       | 9        | 0        | 248   | 264     |
| 0        | 8        | 0        | 910   | 914     | 6        | 8        | 0        | -80   | 0       | 12       | 10       | 0        | -100  | 158     |
| 0        | 9        | 0        | 0     | 0       | 6        | 9        | 0        | 89    | 195     | 12       | 11       | 0        | 71    | 0       |
| 0        | 10       | 0        | 290   | 241     | 6        | 10       | 0        | -40   | 0       | 12       | 12       | 0        | 173   | 0       |
| 0        | 11       | 0        | 0     | 0       | 6        | 11       | 0        | -376  | 306     | 12       | 13       | 0        | 563   | 381     |
| 0        | 12       | 0        | 578   | 605     | 6        | 12       | 0        | -54   | 0       |          |          |          |       |         |
| 0        | 13       | 0        | 0     | 0       | 6        | 13       | 0        | -351  | 0       | 14       | 0        | 0        | 241   | 0       |
| 0        | 14       | 0        | -182  | 260     | 6        | 14       | 0        | 185   | 0       | 14       | 1        | 0        | 577   | 686     |
| 0        | 15       | 0        | 0     | 0       | 6        | 15       | 0        | -88   | 0       | 14       | 2        | 0        | 132   | 0       |
| 0        | 16       | 0        | 214   | 338     | 6        | 16       | 0        | 98    | 0       | 14       | 3        | 0        | 4     | 0       |
| 0        | 17       | 0        | 0     | 0       | 6        | 17       | 0        | -39   | 0       | 14       | 4        | 0        | 281   | 200     |
|          |          |          |       |         |          |          |          |       |         | 14       | 5        | 0        | 165   | 0       |
| 2        | 0        | 0        | 391   | 475     | 8        | 0        | 0        | 258   | 374     | 14       | 6        | 0        | 308   | 290     |
| 2        | 1        | 0        | -137  | 0       | 8        | 1        | 0        | -644  | 850     | 14       | 7        | 0        | -742  | 583     |
| 2        | 2        | 0        | -115  | 0       | 8        | 2        | 0        | -67   | 0       | 14       | 8        | 0        | 459   | 343     |
| 2        | 3        | 0        | -82   | 0       | 8        | 3        | 0        | 240   | 72      |          |          |          |       |         |
| 2        | 4        | 0        | -431  | 449     | 8        | 4        | 0        | 869   | 748     | 16       | 0        | 0        | -32   | 0       |
| 2        | 5        | 0        | 189   | 232     | 8        | 5        | 0        | -413  | 426     | 16       | 1        | 0        | -201  | 150     |
| 2        | 6        | 0        | -451  | 460     | 8        | 6        | 0        | 171   | 148     | 16       | 2        | 0        | 97    | 151     |
| 2        | 7        | 0        | 211   | 269     | 8        | 7        | 0        | 681   | 535     | 16       | 3        | 0        | 367   | 411     |
| 2        | 8        | 0        | 137   | 107     | 8        | 8        | 0        | 87    | 0       | 16       | 4        | 0        | -445  | 422     |
| 2        | 9        | 0        | -140  | 114     | 8        | 8        | 0        | 59    | 0       | 16       | 5        | 0        | -333  | 432     |
| 2        | 10       | 0        | 228   | 195     | 8        | 9        | 0        | 59    | 0       | 16       | 6        | 0        | 23    | 0       |
| 2        | 11       | 0        | -504  | 498     | 8        | 10       | 0        | -301  | 216     |          |          |          |       |         |
| 2        | 12       | 0        | 52    | 0       | 8        | 11       | 0        | 527   | 350     | 18       | 0        | 0        | 587   | 580     |
| 2        | 13       | 0        | -275  | 143     | 8        | 12       | 0        | 366   | 350     | 18       | 1        | 0        | -380  | 348     |
| 2        | 14       | 0        | -168  | 211     | 8        | 13       | 0        | 7     | 0       | 18       | 2        | 0        | 726   | 580     |
| 2        | 15       | 0        | 119   | 227     | 8        | 14       | 0        | 506   | 363     | 18       | 3        | 0        | 102   | 200     |
| 2        | 16       | 0        | 66    | 0       | 8        | 15       | 0        | 349   | 120     | 18       | 4        | 0        | -224  | 359     |
| 2        | 17       | 0        | 319   | 348     |          |          |          |       |         | 18       | 5        | 0        | -393  | 332     |
|          |          |          |       |         | 10       | 0        | 0        | 53    | 53      | 18       | 6        | 0        | 170   | 200     |
| 4        | 0        | 0        | -292  | 237     | 10       | 1        | 0        | -190  | 0       |          |          |          |       |         |
| 4        | 1        | 0        | 122   | 0       | 10       | 2        | 0        | 77    | 0       | 20       | 0        | 0        | 477   | 680     |
| 4        | 2        | 0        | 1003  | 976     | 10       | 3        | 0        | 368   | 362     | 20       | 1        | 0        | -13   | 0       |
| 4        | 3        | 0        | -599  | 606     | 10       | 4        | 0        | 519   | 897     | 20       | 2        | 0        | 155   | 179     |
| 4        | 4        | 0        | -133  | 105     | 10       | 5        | 0        | -362  | 374     | 20       | 3        | 0        | -239  | 179     |
| 4        | 5        | 0        | 570   | 538     | 10       | 6        | 0        | 112   | 0       | 20       | 4        | 0        | -162  | 179     |
| 4        | 6        | 0        | 992   | 991     | 10       | 7        | 0        | -134  | 0       | 20       | 5        | 0        | 197   | 0       |
| 4        | 7        | 0        | 293   | 200     | 10       | 8        | 0        | -176  | 290     | 20       | 6        | 0        | -568  | 502     |
| 4        | 8        | 0        | 145   | 111     | 10       | 9        | 0        | -424  | 438     |          |          |          |       |         |
| 4        | 9        | 0        | 361   | 323     | 10       | 10       | 0        | -279  | 290     | 22       | 0        | 0        | 704   | 595     |
| 4        | 10       | 0        | 651   | 686     | 10       | 11       | 0        | -38   | 0       | 22       | 1        | 0        | 22    | 0       |
| 4        | 11       | 0        | -458  | 606     | 10       | 12       | 0        | 331   | 316     | 22       | 2        | 0        | -27   | 0       |
| 4        | 12       | 0        | -117  | 169     | 10       | 13       | 0        | -217  | 0       | 22       | 3        | 0        | -270  | 232     |
| 4        | 13       | 0        | -15   | 0       | 10       | 14       | 0        | 592   | 533     | 22       | 4        | 0        | 640   | 543     |
| 4        | 14       | 0        | 100   | 0       | 10       | 15       | 0        | -265  | 0       | 22       | 5        | 0        | 340   | 332     |
| 4        | 15       | 0        | 292   | 0       | 10       | 16       | 0        | 302   | 369     | 22       | 6        | 0        | 6     | 0       |
| 4        | 16       | 0        | -55   | 0       |          |          |          |       |         |          |          |          |       |         |
| 4        | 17       | 0        | 602   | 390     | 12       | 0        | 0        | -124  | 105     | 24       | 0        | 0        | -570  | 631     |
|          |          |          |       |         | 12       | 1        | 0        | 779   | 875     | 24       | 1        | 0        | -143  | 137     |
| 6        | 0        | 0        | -633  | 834     | 12       | 2        | 0        | 44    | 0       | 24       | 2        | 0        | -97   | 137     |

TABELLE II (Fortsetzung)

| $h$ | $k$ | $l$ | $F_c$ | $ F_0 $ | $h$ | $k$ | $l$ | $F_c$ | $ F_0 $ | $h$ | $k$ | $l$ | $F_c$ | $ F_0 $ |
|-----|-----|-----|-------|---------|-----|-----|-----|-------|---------|-----|-----|-----|-------|---------|
| 0   | 0   | 2   | 232   | 288     | 10  | 0   | 2   | 16    | 0       | 0   | 2   | 6   | -32   | 0       |
| 0   | 0   | 4   | -370  | 386     | 10  | 0   | 4   | 299   | 296     | 0   | 2   | 8   | 26    | 0       |
| 0   | 0   | 6   | -301  | 321     | 10  | 0   | 6   | 376   | 370     | 0   | 2   | 10  | 7     | 0       |
| 0   | 0   | 8   | 1422  | 1281    | 10  | 0   | 8   | 110   | 0       | 0   | 2   | 12  | 26    | 0       |
| 0   | 0   | 10  | 491   | 435     | 10  | 0   | 10  | -205  | 246     | 0   | 2   | 14  | 45    | 0       |
| 0   | 0   | 12  | 105   | 132     | 10  | 0   | 12  | -54   | 0       | 0   | 2   | 16  | -31   | 0       |
| 0   | 0   | 14  | -243  | 222     | 10  | 0   | 14  | 332   | 321     | 0   | 2   | 18  | -29   | 0       |
| 0   | 0   | 16  | 501   | 507     | 10  | 0   | 16  | 327   | 301     | 0   | 2   | 20  | 85    | 0       |
| 0   | 0   | 18  | 241   | 230     |     |     |     |       |         |     |     |     |       |         |
| 0   | 0   | 20  | 287   | 234     | 12  | 0   | 0   | -125  | 143     | 0   | 4   | 0   | 703   | 766     |
|     |     |     |       |         | 12  | 0   | 2   | -220  | 222     | 0   | 4   | 2   | -366  | 433     |
| 2   | 0   | 0   | 410   | 394     | 12  | 0   | 4   | -16   | 0       | 0   | 4   | 4   | 132   | 200     |
| 2   | 0   | 2   | 19    | 0       | 12  | 0   | 6   | 11    | 0       | 0   | 4   | 6   | 4     | 0       |
| 2   | 0   | 4   | 80    | 0       | 12  | 0   | 8   | -7    | 0       | 0   | 4   | 8   | 705   | 650     |
| 2   | 0   | 6   | -364  | 321     | 12  | 0   | 10  | -307  | 272     | 0   | 4   | 10  | -440  | 475     |
| 2   | 0   | 8   | 120   | 91      | 12  | 0   | 12  | -182  | 115     | 0   | 4   | 12  | -190  | 205     |
| 2   | 0   | 10  | 261   | 287     | 12  | 0   | 14  | 50    | 0       | 0   | 4   | 14  | -4    | 0       |
| 2   | 0   | 12  | 286   | 287     | 12  | 0   | 16  | 141   | 138     | 0   | 4   | 16  | 641   | 591     |
| 2   | 0   | 14  | -274  | 288     |     |     |     |       |         | 0   | 4   | 18  | -164  | 175     |
| 2   | 0   | 16  | -180  | 140     | 14  | 0   | 0   | 32    | 0       | 0   | 4   | 20  | -275  | 284     |
| 2   | 0   | 18  | 106   | 107     | 14  | 0   | 2   | -257  | 296     |     |     |     |       |         |
| 2   | 0   | 20  | 319   | 246     | 14  | 0   | 4   | 115   | 197     | 0   | 6   | 0   | -657  | 641     |
|     |     |     |       |         | 14  | 0   | 6   | -230  | 296     | 0   | 6   | 2   | -434  | 466     |
| 4   | 0   | 0   | -223  | 256     | 14  | 0   | 8   | 23    | 0       | 0   | 6   | 4   | -68   | 0       |
| 4   | 0   | 2   | -382  | 419     | 14  | 0   | 10  | -205  | 214     | 0   | 6   | 6   | -56   | 0       |
| 4   | 0   | 4   | -514  | 476     | 14  | 0   | 12  | 74    | 113     | 0   | 6   | 8   | -402  | 375     |
| 4   | 0   | 6   | -422  | 415     | 14  | 0   | 14  | -154  | 222     | 0   | 6   | 10  | -534  | 536     |
| 4   | 0   | 8   | -230  | 251     |     |     |     |       |         | 0   | 6   | 12  | -236  | 250     |
| 4   | 0   | 10  | -208  | 210     | 16  | 0   | 0   | 38    | 0       | 0   | 6   | 14  | 42    | 0       |
| 4   | 0   | 12  | -281  | 275     | 16  | 0   | 2   | 2     | 0       | 0   | 6   | 16  | -99   | 108     |
| 4   | 0   | 14  | -274  | 287     | 16  | 0   | 4   | 142   | 164     | 0   | 6   | 18  | -321  | 233     |
| 4   | 0   | 16  | -226  | 190     | 16  | 0   | 6   | -171  | 263     | 0   | 6   | 20  | -261  | 275     |
| 4   | 0   | 18  | -145  | 107     | 16  | 0   | 8   | -58   | 82      |     |     |     |       |         |
| 4   | 0   | 20  | -133  | 140     | 16  | 0   | 10  | 122   | 0       | 0   | 8   | 0   | 885   | 874     |
|     |     |     |       |         | 16  | 0   | 12  | 242   | 272     | 0   | 8   | 2   | -265  | 300     |
| 6   | 0   | 0   | -628  | 650     |     |     |     |       |         | 0   | 8   | 4   | -445  | 475     |
| 6   | 0   | 2   | -437  | 444     | 18  | 0   | 0   | 332   | 314     | 0   | 8   | 6   | -523  | 541     |
| 6   | 0   | 4   | 774   | 723     | 18  | 0   | 2   | 118   | 87      | 0   | 8   | 8   | 602   | 616     |
| 6   | 0   | 6   | -177  | 128     | 18  | 0   | 4   | -253  | 215     | 0   | 8   | 10  | -34   | 0       |
| 6   | 0   | 8   | -407  | 370     | 18  | 0   | 6   | -151  | 87      | 0   | 8   | 12  | -171  | 163     |
| 6   | 0   | 10  | -430  | 444     | 18  | 0   | 8   | 158   | 190     | 0   | 8   | 14  | -450  | 433     |
| 6   | 0   | 12  | 359   | 364     |     |     |     |       |         | 0   | 8   | 16  | 207   | 250     |
| 6   | 0   | 14  | -58   | 0       | 20  | 0   | 0   | 305   | 314     |     |     |     |       |         |
| 6   | 0   | 16  | -130  | 107     | 20  | 0   | 2   | 33    | 0       | 0   | 10  | 0   | 199   | 200     |
| 6   | 0   | 18  | -218  | 287     |     |     |     |       |         | 0   | 10  | 2   | 8     | 0       |
| 6   | 0   | 20  | 91    | 118     | 0   | 0   | 2   | 249   | 275     | 0   | 10  | 4   | -285  | 276     |
|     |     |     |       |         | 0   | 0   | 4   | -367  | 391     | 0   | 10  | 6   | -250  | 269     |
| 8   | 0   | 0   | 261   | 329     | 0   | 0   | 6   | -355  | 341     | 0   | 10  | 8   | 16    | 0       |
| 8   | 0   | 2   | -100  | 102     | 0   | 0   | 8   | 1432  | 1313    | 0   | 10  | 10  | 159   | 173     |
| 8   | 0   | 4   | 617   | 625     | 0   | 0   | 10  | 524   | 533     | 0   | 10  | 12  | 18    | 0       |
| 8   | 0   | 6   | 285   | 296     | 0   | 0   | 12  | 110   | 83      | 0   | 10  | 14  | -184  | 187     |
| 8   | 0   | 8   | 383   | 403     | 0   | 0   | 14  | -326  | 275     | 0   | 10  | 16  | -200  | 193     |
| 8   | 0   | 10  | -288  | 301     | 0   | 0   | 16  | 547   | 525     |     |     |     |       |         |
| 8   | 0   | 12  | 164   | 140     | 0   | 0   | 18  | 275   | 252     | 0   | 12  | 0   | 561   | 566     |
| 8   | 0   | 14  | 279   | 321     | 0   | 0   | 20  | 274   | 275     | 0   | 12  | 2   | -41   | 0       |
| 8   | 0   | 16  | 487   | 411     |     |     |     |       |         | 0   | 12  | 4   | 138   | 142     |
| 8   | 0   | 18  | -88   | 99      | 0   | 2   | 0   | 87    | 0       | 0   | 12  | 6   | -20   | 0       |
|     |     |     |       |         | 0   | 2   | 2   | -22   | 0       | 0   | 12  | 8   | 512   | 450     |
| 10  | 0   | 0   | -78   | 77      | 0   | 2   | 4   | -118  | 100     | 0   | 12  | 10  | -27   | 0       |

TABELLE II (Fortsetzung)

| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>F<sub>c</sub></i> | <i> F<sub>0</sub> </i> | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>F<sub>c</sub></i> | <i> F<sub>0</sub> </i> | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>F<sub>c</sub></i> | <i> F<sub>0</sub> </i> |
|----------|----------|----------|----------------------|------------------------|----------|----------|----------|----------------------|------------------------|----------|----------|----------|----------------------|------------------------|
| 0        | 12       | 12       | 77                   | 82                     | 0        | 14       | 4        | 394                  | 357                    | 0        | 16       | 0        | 247                  | 242                    |
| 0        | 12       | 14       | -25                  | 0                      | 0        | 14       | 6        | 335                  | 315                    | 0        | 16       | 2        | -94                  | 137                    |
| 0        | 14       | 0        | -199                 | 196                    | 0        | 14       | 8        | -36                  | 0                      | 0        | 16       | 4        | 129                  | 137                    |
| 0        | 14       | 2        | 47                   | 0                      | 0        | 14       | 10       | -140                 | 153                    | 0        | 16       | 6        | -43                  | 0                      |
|          |          |          |                      |                        | 0        | 14       | 12       | 119                  | 161                    | 0        | 16       | 8        | 253                  | 250                    |

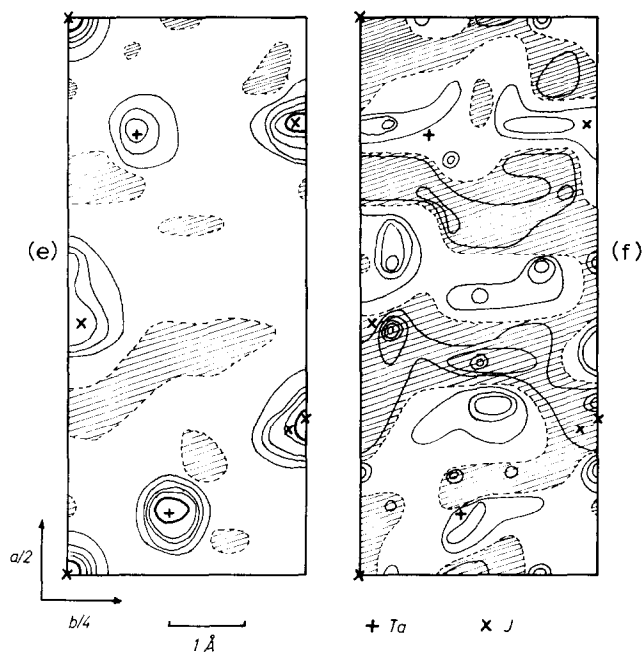


Abb. 1. Abschliessende Fourier- und Differenzfourier-Synthesen. (e) Projektion (*hko*), Fourier-S., Höhenlinien von 50 zu 50 eÅ<sup>-2</sup> dünn, von 250 zu 250 eÅ<sup>-2</sup> dick. (f) Projektion (*hko*), Diff.-S., Höhenlinien von 6 zu 6 eÅ<sup>-2</sup>.

Zur Berechnung der *R*-Werte wurden nur die beobachteten Reflexe eingesetzt, bei den *R'*-Werten alle (mit  $F_0 = 0$  bei nicht beobachteten Reflexen).

Trotz der schlechten Qualität der (*hko*)-Intensitäten weichen die aus allen 3 Projektionen je zweimal bestimmbar Parameter *x*, *y*, *z* auch im ungünstigen Fall nur um 0.002 voneinander ab. Auf Grund der Abschätzung nach LIPSON-COCHRAN<sup>19</sup> ergibt sich als Standardabweichung für alle Atome  $\sigma = \pm 0.01$  Å. Bei den interatomaren Abständen ist also mit maximalen Fehlern von  $\pm (0.02-0.03)$  Å zu rechnen.

### (c) Beschreibung der Kristallstruktur

Abbildung 2 zeigt die Projektion der Atomschwerpunkte längs [001]. In Tabelle III sind die interatomaren Abstände aufgeführt.



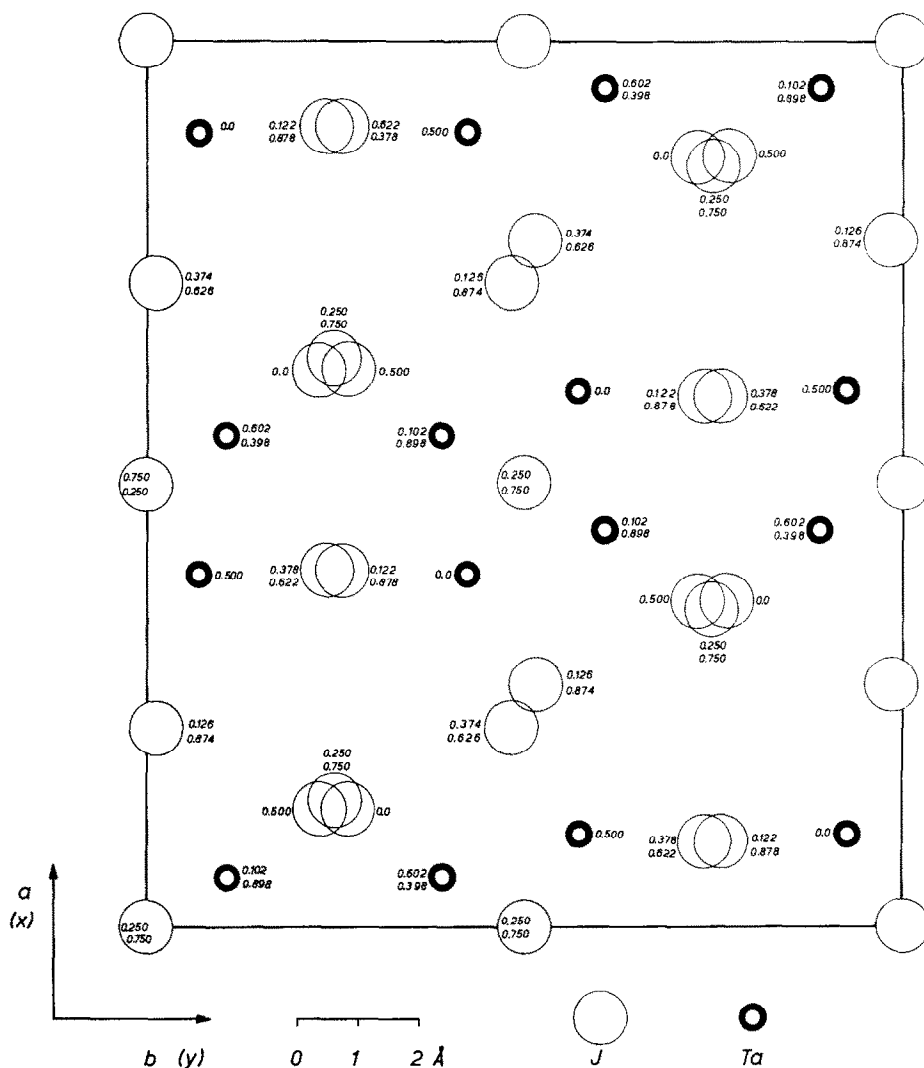


Abb. 2. Projektion der Atomschwerpunkte längs [001].

Die Kristallstruktur des  $\text{Ta}_6\text{J}_{14}$  enthält  $[\text{Ta}_6\text{J}_{12}]^{2+}$ -Baugruppen, die zueinander nach Art einer dichtesten Kugelpackung angeordnet sind. Die 6 Ta-Atome jeder Baugruppe bilden ein verzerrtes  $\text{Ta}_6$ -Oktaeder, welches von 12  $\text{J}^i$ -Teilchen einer "inneren" Koordinationssphäre umhüllt ist. Diese 12  $\text{J}^i$ -Teilchen liegen über den zwölf Kanten des  $\text{Ta}_6$ -Oktaeders (vgl. Abb. 3, 4). Die zur inneren Sphäre eines  $\text{Ta}_6$ -Oktaeders gehörigen J-Atome  $\text{J}^i$  werden von den zur äusseren Sphäre gehörenden  $\text{J}^a$  unterschieden<sup>10</sup>.  $\text{J}^{i-i}$ ,  $\text{J}^{a-a}$  und  $\text{J}^{a-i}$  kennzeichnen sinngemäss J-Atome, die zwei Baugruppen verknüpfen.

Schon früher hatten VAUGHAN, STURDIVANT UND PAULING<sup>20</sup> für das  $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ -

TABELLE III

INTERATOMARE ABSTÄNDE IN Å ( $\pm 0.02-0.03$  Å) (vgl. Abb. 4)\*

|               |                                                                                                                                                             |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ta-Ta         | 2.79; 2.82; 3.07; 3.09 (je 1 ×) für 4 $Ta_I$<br>2.79; 2.82 (je 2 ×) für 2 $Ta_{II}$                                                                         |
| $Ta_I$ -J     | 2.70; 2.74; 2.75; 2.80; 3.11 (je 1 ×)                                                                                                                       |
| $Ta_{II}$ -J  | 2.75; 2.83; (je 2 ×), ferner 4.32                                                                                                                           |
| $J_I$ -Ta     | 2.70 (2 ×) zu $Ta_I$                                                                                                                                        |
| $J_{II}$ -Ta  | 2.75 (2 ×) zu $Ta_I$ ; 4.32 (1 ×) zu $Ta_{II}$                                                                                                              |
| $J_{III}$ -Ta | 2.74 (1 ×) zu $Ta_I$ ; 2.75 (2 ×) zu $Ta_{II}$                                                                                                              |
| $J_{IV}$ -Ta  | 2.80 (1 ×) zu $Ta_I$ ; 2.83 (1 ×) zu $Ta_{II}$                                                                                                              |
| $J_V$ -Ta     | 3.11 (2 ×) zu $Ta_I$ ;                                                                                                                                      |
| J-J           | Die kürzesten Abstände betragen 3.62; 3.71; 3.72; 3.73; 3.76; 3.80 im<br>[ $Ta_6J_{12}$ ] $J_{4/2}$ -Polyeder und 3.89; 4.00 usw. von Polyeder zu Polyeder. |

\* Die in Tabelle III angegebenen Werte sind gegenüber (10) durch weitere Rechnungen verfeinert worden.

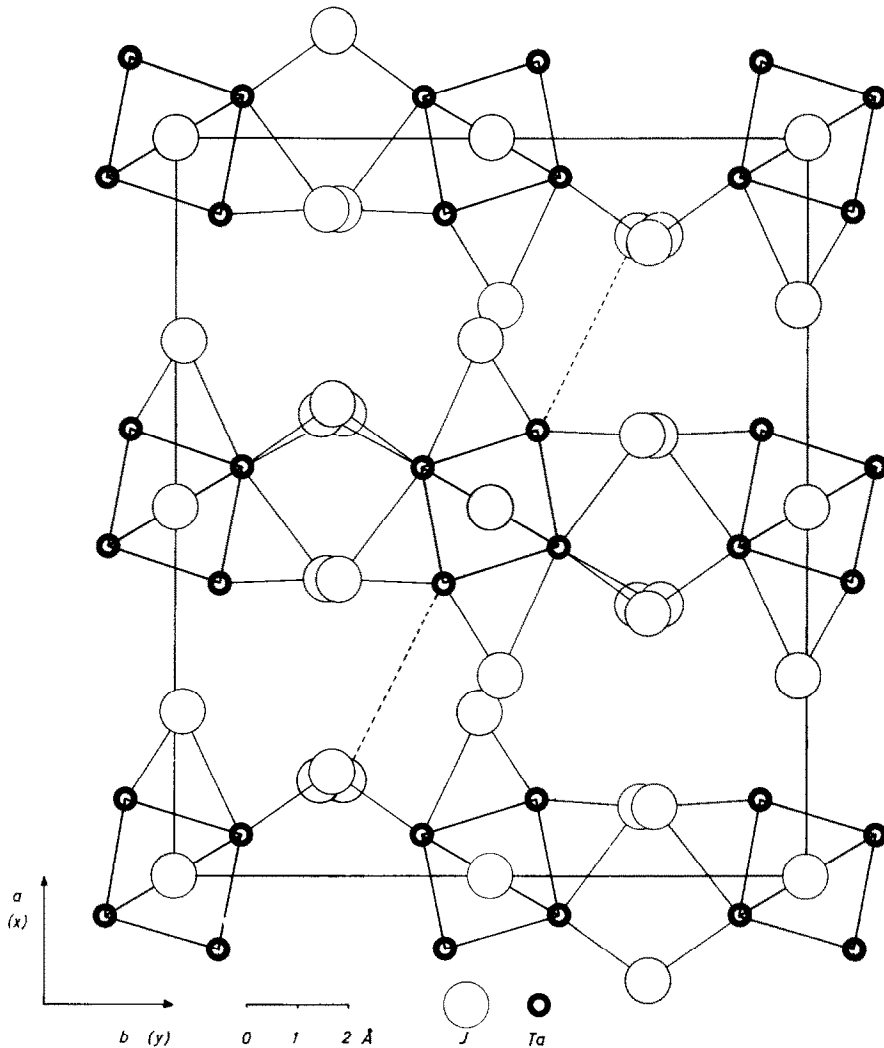


Abb. 3. Projektion längs [001], Lage und Verknüpfung der polynuklearen Gruppen.

Ion auf Grund von Beugungsuntersuchungen an Lösungen den analogen Aufbau vorgeschlagen. Im einzelnen weicht jedoch der Bau dieser polynuklearen Gruppe sowohl im kristallisierten  $Ta_6J_{14}$  als auch im kristallisierten  $Nb_6Cl_{14}^1$  in bemerkenswerter Weise von dem *regulären* Aufbau ab, der für das gelöste Ion angegeben wird<sup>20</sup>. In beiden Kristallstrukturen ist das  $Me_6$ -Oktaeder nicht regulär gebaut, sondern längs einer der 4-zähligen Achsen gestaucht. Diese Deformation ist beim  $Ta_6J_{14}$  besonders stark ausgeprägt:

Die Ta–Ta-Abstände betragen im Mittel 3.08 Å innerhalb der Basis des Oktaeders, während die 2  $Ta_{II}$ -Atome, die Spitze und Fuss des Oktaeders bilden, von ihren 4 Ta-Partnern einen mittleren Abstand von 2.80 Å besitzen (vgl. Abb. 4). Statt eines

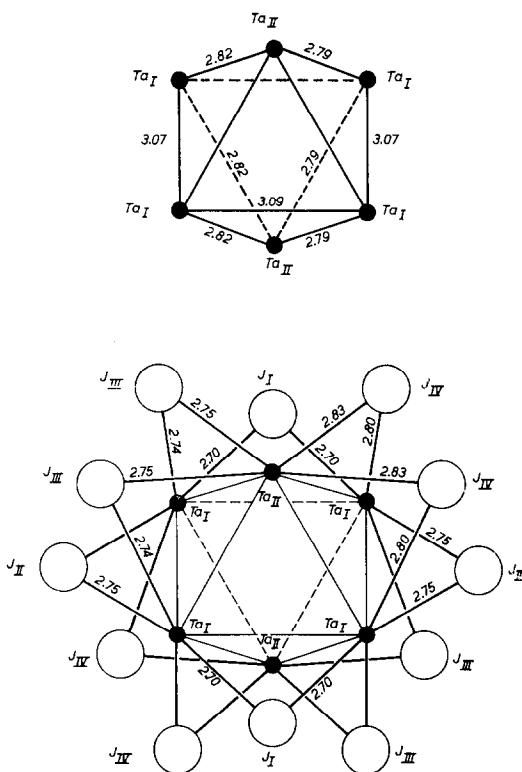


Abb. 4. Abstände im  $Ta_6$ -Oktaeder und in der  $[Ta_6J_{12}]^1$ -Gruppe.

Bindungswinkels von  $60^\circ$  (regulärer Oktaeder) findet man solche von  $67^\circ$  an  $Ta_{II}$  bzw.  $57^\circ$  am  $Ta_I$ . Jedes Ta-Teilchen ist wegen des charakteristischen Aufbaus der  $[Ta_6J_{12}]^1$ -Gruppen nicht nur von 4 Ta, sondern auch von 4  $J^i$ -Teilchen koordiniert. Die Abstände Ta– $J^i$  (2.71–2.87 Å) entsprechen den Werten, die man auf Grund anderer Bestimmungen erwarten sollte\*. Sie sind kleiner als die Summe der Ionenradien (etwa

\* So betragen die Abstände Me–J z.B. im  $TiJ_3$ : 2.76–2.81 Å<sup>16</sup>, im  $NbOJ_2$ : 2.74–2.90 Å<sup>21</sup> oder im  $\alpha$ - $NbJ_4$ : 2.67–2.91 Å<sup>22</sup>.

3,10 Å), entsprechen aber gut der Summe der Atomradien (etwa 2,75 Å). Die Bindungswinkel  $Ta-J^i-Ta$  liegen bei  $69^\circ$  bzw.  $61^\circ$ . Die  $Ta-J^i$ -Koordination ist nicht planar quadratisch, sondern pyramidal. Entsprechend der Verzerrung des  $Ta_6$ -Oktaeders sind auch die Bindungswinkel  $J^i-Ta-J^i$  der verschiedenen Pyramiden unterschiedlich, nämlich  $145^\circ$  bei  $Ta_{II}$  und  $163^\circ$  bei  $Ta_I$  (vgl. Abb. 5).

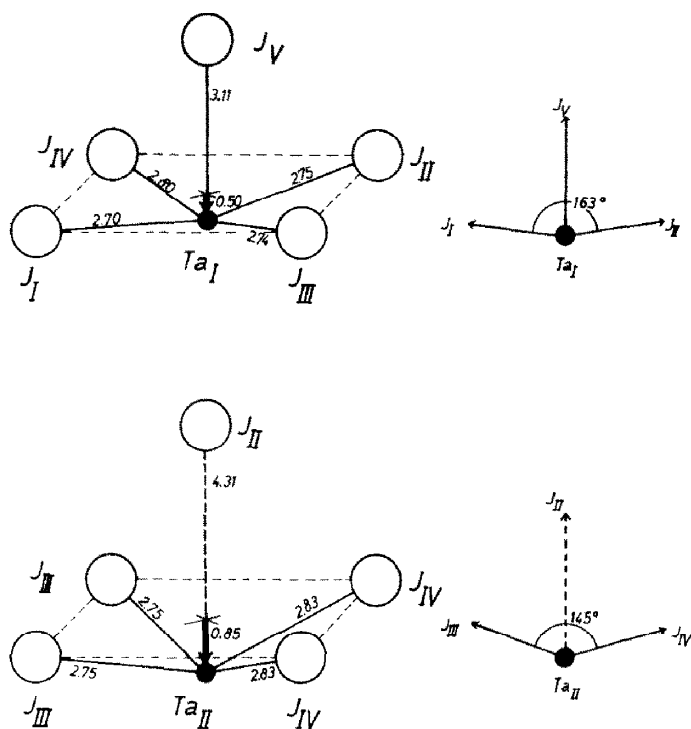


Abb. 5. Koordination am  $Ta_I$  und am  $Ta_{II}$ ; die fünf restlichen Tantalteilchen sind nicht mit eingezeichnet.

Die oben beschriebenen  $[Ta_6J_{12}^i]$ -Gruppen werden durch zusätzliche (äußere)  $J^{a-a}$ -Teilchen (siehe Tab. I:  $J_V$ ) 2-dimensional unendlich miteinander verknüpft. Auf Grund der Stöchiometrie können aber nur 4 Ta-Atome des  $Ta_6$ -Oktaeders ihre Koordination mit Hilfe dieser verknüpfenden  $J^{a-a}$ -Teilchen vervollständigen, und zwar sind dies gerade diejenigen Ta-Atome, welche die Basis der verzerrten  $Ta_6$ -Oktaeder bilden. Hierdurch treten die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse der das  $Ta_6$ -Oktaeder aufbauenden Ta-Atome in besonderem Masse hervor.

Die zugehörigen Abstände  $Ta_I-J_V^{a-a}$  betragen  $3,11$  Å. Jedes dieser  $J^{a-a}$ -Teilchen gehört zu je 2  $Ta_I$ -Teilchen verschiedener  $[Ta_6J_{12}^i]$ -Gruppen. Der Bindungswinkel  $Ta_I-J_V^{a-a}-Ta_I$  beträgt  $138^\circ$ . Der Abstand von  $3,11$  Å entspricht der Summe der Ionenradien, was jedoch keineswegs ionogene Bindung bedeuten muss. Wie eine einfache räumliche Betrachtung zeigt, ist nämlich die Vergrößerung des  $Ta_I-J^{a-a}$ -Abstandes (von ca.  $2,8$  Å) auf  $3,11$  Å dadurch erklärbar, dass bei unveränderten

J–J-Abständen der umhüllenden Anionensphäre ( $J^i$  und  $J^{a-a}$ ) die Tantalatome aufeinander geschoben werden (vgl. Abb. 3).

Es fällt auf, dass die vierzähligen Achsen der  $[Ta_6J_{12}^i]$ -Gruppen nicht senkrecht zur Ebene der zweidimensionalen Schicht  $\frac{2}{\infty} [Ta_6J_{12}^i] J_{4/2}^{a-a}$  stehen, wie es z.B. beim  $Mo_6Cl_{12}^{23}$  der Fall ist, sondern dass diese Achsen gegen die Ebene (100) um einen Winkel von etwa  $60^\circ$  geneigt sind (vgl. Abb. 3). Die miteinander verknüpften Baugruppen sind also stark gegeneinander gekippt. Als treibende Kraft hierfür kommen die Verriegerung des Molvolumens und die Einstellung eines Bindungswinkels  $Ta_{II}-J^{a-a}-Ta_{II} < 180^\circ$  in Frage. Ausserdem erhalten die beiden  $Ta_{II}$ -Teilchen jedes  $Ta_6$ -Oktaeders auf Grund dieser Deformation nun auch ihrerseits einen fünften J-Partner  $J^{a-i}$ . Dieser stammt jeweils aus der inneren Koordinationssphäre von  $[Ta_6J_{12}^i]$ -Gruppen benachbarter Schichten. Dieser Partner ist zwar erheblich weiter ( $4.31 \text{ \AA}$ ) entfernt als die anderen, man hat jedoch den Eindruck, als würden so die elektrostatischen Felder dieser unvollständig koordinierten  $Ta_{II}$ -Teilchen im gesamten Gitter besser abgeschirmt werden. Berücksichtigt man auch diese schwächeren Wechselwirkungen zwischen den 2-dimensionalen Schichten, so könnte die räumliche Anordnung des  $Ta_6J_{14}$  auch mit der Formel  $\frac{3}{\infty} [Ta_6J_{10}^i J_{2/2}^{i-a}] J_{2/2}^{a-i} J_{4/2}^{a-a}$  beschrieben werden. Dass die weiter oben beschriebene 2-dimensionale Struktureinheit ein bestimmendes Element der Kristallstruktur ist, äussert sich in der guten Spaltbarkeit der  $Ta_6J_{14}$ -Kristalle nach (100). Andererseits verhalten sich diese spröden Kristalle beim Zerkleinern nicht wie typische Schichtengitter, was man auf die Wechselwirkungen von Schicht zu Schicht einerseits und die gegenseitige Verzahnung der gewellten 2-dimensionalen Strukturelemente andererseits zurückführen könnte.

Eine etwas weitergehende Diskussion der Bindungsverhältnisse findet man im Zusammenhang mit der Untersuchung der isotypen Verbindung  $Nb_6Cl_{14}$ .<sup>1</sup>

*Zusatz bei der Korrektur (den 22. April, 1965)*

Neue Untersuchungen mit A. SIMON (Münster) haben ergeben, dass eine stabile Verbindung mit der analytischen Zusammensetzung  $Nb_{J_{1.82}}$  existiert. Sie besitzt die niedrigste bisher bei solchen Halogeniden gefundene Oxydationsstufe. Voraussichtlich ist der Verbindung die Strukturformel  $[Nb_6J_8]J_{6/2}$  zuzuordnen.

DANK

Der Verband der Chemischen Industrie—Fonds der Chemie—und die Deutsche Forschungsgemeinschaft haben diese Untersuchungen wesentlich gefördert, was wir dankbar feststellen möchten.

#### LITERATUR

- 1 Mitteilung XLIV vgl. A. SIMON, H. G. SCHNERING, H. WÖHRLE UND H. SCHÄFER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 2 K. W. VAN HAAGEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 32 (1910) 729.
- 3 F. KÖRÖSY, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939) 838.
- 4 R. F. ROLSTEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2952.
- 5 R. F. ROLSTEN, *Trans. AIME*, 215 (1959) 472, 478.
- 6 F. KÖRÖSY, *Technikai Kurir*, 9 (1938) 81 durch *Chem. Abstr.*, 33 (1939) 1615<sup>9</sup>.

- 7 D. M. CHIZHIKOV UND B. N. RABINOVICH, *Zhur. Neorg. Khim.*, 2 (1957) 2513; bzw. *Chem. Abstr.*, 52 (1958) 13500<sup>c</sup>.
- 8 R. E. MCCARLEY UND J. C. BOATMAN, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 547.
- 9 D. BAUER, *Diplom Arbeit*, Univ. Münster, 1963.
- 10 H. SCHÄFER UND H. G. SCHNERING, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 833.
- 11 H. SCHÄFER, H. SCHOLZ UND R. GERKEN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 331 (1964) 154.
- 12 H. SCHÄFER, R. GERKEN UND H. SCHOLZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 335 (1965) 96.
- 13 H. SCHÄFER, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, 1962; *Chemical Transport Reactions*, Academic Press, 1964.
- 14 K. M. ALEXANDER UND F. FAIRBROTHER, *J. Chem. Soc.*, (1949) 2472.
- 15 H. SCHÄFER UND K. D. DOHMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 300 (1959) 1.
- 16 H. G. SCHNERING, *Habilitationsschrift*, Univ. Münster, 1964.
- 17 L. H. THOMAS UND K. UMEDA, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 293.
- 18 R. SHONO UND D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta Cryst.*, 11 (1958) 389; sowie H. G. SCHNERING, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 330 (1964) 170.
- 19 H. LIPSON UND W. COCHRAN, *The Determination of Crystal Structures*, Bell and Sons, London, 1957.
- 20 P. A. VAUGHAN, J. H. STURDIVANT UND L. PAULING, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 5477.
- 21 H. G. SCHNERING UND H. WÖHRLE, unveröffentlichte Arbeiten, 1962/63.
- 22 L. F. DAHL UND D. L. WAMPLER, *Acta Cryst.*, 15 (1962) 903.
- 23 H. SCHÄFER, H. G. SCHNERING UND F. KUHNEN, in F. KUHNEN, *Dissertation*, Univ. Münster, 1964.