

## Ta<sub>5</sub>Se<sub>1.2</sub>Te<sub>1.8</sub> – eine tetraedrisch dicht gepackte metallreiche Schichtstruktur

M. Conrad und B. Harbrecht\*

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 11. November 1996.

*Professor Joachim Strähle zum 60. Geburtstag gewidmet*

**Inhaltsübersicht.** Ta<sub>5</sub>Se<sub>1.2</sub>Te<sub>1.8</sub> wurde aus einem Gemenge aus TaSe<sub>2</sub> und TaTe<sub>2</sub> durch Reduktion mit Tantal bei 1540 °C dargestellt. Die Struktur wurde aus Röntgenbeugungsintensitäten eines Einkristalls aufgeklärt. Raumgruppe: P $\bar{1}$ , a = 1008,5(4) pm, b = 1052,1(4) pm, c = 1440,2(5) pm,  $\alpha$  = 90,32(2)°,  $\beta$  = 96,42(2)°,  $\gamma$  = 108,28(2)°, Z = 8, Pearson-Symbol: aP64, 5684 Reflexe, 300 Variablen, R<sub>1</sub> = 0,066. Die

Struktur besteht aus zentrierten, verzerrt ikosaedrischen, heteronuklearen Clustern, die sich zu Strängen durchdringen. Die pentagonal-antiprismatischen Stränge sind untereinander über interkolumnare Ta-Ta- und Ta-Se,Te-Kontakte zu tetraedrisch dicht gepackten Schichten verknüpft. Die Chalkogen-Atome sind stets einseitig drei-, vier-, oder sechsfach von Tantal-Atomen koordiniert.

## Ta<sub>5</sub>Se<sub>1.2</sub>Te<sub>1.8</sub> – a Tetrahedrally Close-packed Metal-rich Layer Structure

**Abstract.** Ta<sub>5</sub>Se<sub>1.2</sub>Te<sub>1.8</sub> was prepared by reducing a mixture of TaSe<sub>2</sub> and TaTe<sub>2</sub> with tantalum at 1540 °C. A X-ray single crystal structure analysis was performed. Space group: P $\bar{1}$ , a = 1008.5(4) pm, b = 1052.1(4) pm, c = 1440.2(5) pm,  $\alpha$  = 90.32(2)°,  $\beta$  = 96.42(2)°,  $\gamma$  = 108.28(2)°, Z = 8, Pearson-Symbol: aP64, 5684 reflexions, 300 variables, R<sub>1</sub> = 0.066. The structure is built up of hetero-nuclear, distorted icosahedral clusters penetrating mutually into pentagonal anti-prismatic columns.

The connection of these units by inter-columnar Ta-Ta- and Ta-Se,Te-contacts affords tetrahedral close-packed layers. The chalcogen atoms are one-sidedly coordinated by three, four or six tantalum atoms.

**Keywords:** Tantalum-rich chalcogenides; selenides; tellurides; high temperature synthesis; crystal structure

### Einleitung

Die Strukturchemie tantalreicher Chalkogenide ist dichotom, sie wird von der Konkurrenz zweier Strukturprinzipien geprägt, die auch die Strukturchemie intermetallischer Phasen dominieren. Einerseits kennt man Chalkogenide, deren Strukturen die kubisch-innenzentrierte Anordnung des metallischen Elements noch fragmentarisch enthalten. Der Prototyp ist Ta<sub>2</sub>Se [1], das eine metallreiche Schichtstruktur bildet. Ähnliche Strukturen bilden z. B. auch (Nb,Ta)<sub>5</sub>S<sub>2</sub> [2] oder die Sulfidselenide Ta<sub>n</sub>(S,Se)<sub>4</sub> (n = 8, 9, 10) [3]. Andererseits sind aber auch tantalreiche Chalkogeni-

de bekannt, die sich unter weitgehender Umordnung der Tantalteilstruktur bilden. In diesen Chalkogeniden sind Tantalatome nicht vierzehnfach dodekaedrisch wie in der Elementanordnung sondern zwölfmal ikosaedrisch koordiniert. Die verzerrt ikosaedrischen M<sub>13</sub>-Cluster können sich wie in (Au,Ta)<sub>15</sub>S<sub>2</sub> [4] nach dem Motiv einer dichten Packung kuboktaedrisch umgeben, wie in AuTa<sub>5</sub>S [5] zu tetraedrischen Quadrupeln verschmolzen sein oder wie in Ta<sub>5</sub>(S,Te)<sub>2</sub> oder Ta<sub>61</sub>(S,Te)<sub>30</sub> [6, 7] sich unter Bildung poröser Metallteilstrukturen dreidimensional durchdringen. Schon länger bekannt sind Ta<sub>2</sub>S [8] und Ta<sub>6</sub>S [9, 10]. Sie gehören zur Klasse pentagonal-antiprismatischer Kolumnarstrukturen, in denen sich zentrierte ikosaedrische Cluster längs pseudo-fünzfähliger Symmetrieachsen zu Strängen durchdringen. (M,Ta)<sub>6</sub>S [11], Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub> [12, 13] und Ta<sub>3</sub>(S,Se)<sub>2</sub> [14] sind ähnlich aufgebaut, wobei mit zunehmendem Chalkogengehalt die Anzahl interko-

\* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. B. Harbrecht  
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität  
D-35032 Marburg

lumnerer Ta–Ta-Kontakte abnimmt. Im tantalreichen Tellurid Ta<sub>6</sub>Te<sub>5</sub> [15, 16] sind die pentagonal-antiprismatischen Kolumnen insofern isoliert, als ihre verbleibenden Valenzen von Te-Atomen, welche die Stränge vollständig umhüllen, koordinativ abgesättigt sind. Im Zuge einer systematischen präparativen Erschließung des tantalreichen Zustandsgebiets des Systems Ta–Se–Te konnten wir im Bereich zwischen den Substitutionsphasen Ta<sub>2</sub>(Se,Te) [3] und Ta<sub>6</sub>(Se,Te)<sub>5</sub> [16] eine Phase der Zusammensetzung Ta<sub>5</sub>(Se,Te)<sub>3</sub> charakterisieren, von der keine entsprechende binäre Phase bekannt ist. Strukturell ist Ta<sub>5</sub>(Se,Te)<sub>3</sub> der Klasse pentagonal-antiprismatischer Kolumnarstrukturen zuzuordnen. Das Bauprinzip ist erstmals dahingehend variiert, daß die zu Säulen sich durchdringenden Iko-saeder nicht nur aus Metallatomen sondern aus Ta- und Chalkogen-Atomen bestehen.

Nachfolgend wird die Struktur von Ta<sub>5</sub>(Se,Te)<sub>3</sub> vorgestellt und bezüglich der dominanten Bindungswechselwirkungen und der ihr zugrundeliegenden Pseudosymmetrie analysiert. Im anschließenden experimentellen Teil wird über die Darstellung und strukturelle Charakterisierung der Phase berichtet.

### Strukturbeschreibung und Diskussion

Ta<sub>5</sub>Se<sub>1.2</sub>Te<sub>1.8</sub> kristallisiert in einem eigenen Strukturtyp trikliner Symmetrie mit 64 Atomen in der Elementarzelle. Die 32 kristallographisch unabhängigen Atome, Ta1 bis Ta20 sowie Q1 bis Q12, belegen eine allgemeine Punktlage 2i (xyz) des Raumgruppentyps P $\bar{1}$ . Die Lagen Q1 bis Q12 sind – abgesehen von den vollständig mit Te belegten Lagen Q5 und Q6 – statistisch von Se und Te besetzt. Daten zur Strukturana-lyse sind in Tabelle 1 aufgeführt. Tabelle 2 enthält die Lageparameter und äquivalenten Auslenkungsparameter.

Abbildung 1 zeigt einen Ausschnitt der Struktur in einer Projektion entlang **b**. Man erkennt pentagonal-antiprismatische, kolumnare Baugruppen, die über enge homonukleare Ta–Ta- und heteronukleare Ta–Q-Kontakte zu Schichten parallel (100) vernetzt sind. Der die schmierstoffähnlichen Eigenschaften bedingende schichtartige Charakter der Verbindung kommt darin zum Ausdruck, daß die lamellar aggregierten pentagonal-antiprismatischen Baugruppen längs **a**\* einen relativ geringen Verknüpfungsgrad aufweisen: Pro Kolumne existiert bezogen auf die Translation **b** jeweils nur ein Ta–Q-Kontakt im Abstandsbereich kovalenter Bindungswechselwirkungen zu zwei entsprechenden Baugruppen benachbarter Schichten.

Die pentagonal-antiprismatischen kolumnaren Cluster entsprechen in topologischer Hinsicht den für die Strukturen von Ta<sub>6</sub>Q<sub>n</sub> (n = 1, Q = S, [9, 10]; n = 3, Q = S [8] bzw. S, Se [3]; n = 4, Q = S [12, 13] bzw. Q = S, Se [14]; n = 5, Q = Te [15] bzw. Se, Te [16]) charakteristischen, aus sich durchdringenden Ta<sub>13</sub>-Iko-

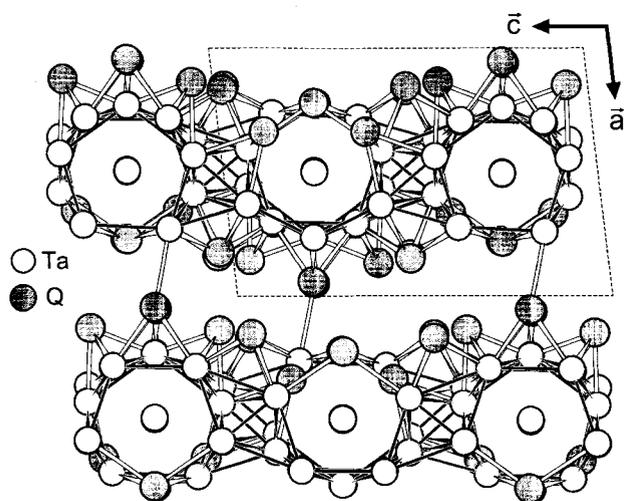
edern resultierenden Baugruppen, die sich auch als eindimensional ausgedehntes Kondensationsprodukt ferrocenanaloger TaTa<sub>10</sub>-Cluster auffassen lassen. Das bei den Chalkogeniden der Ta<sub>6</sub>Q<sub>n</sub>-Serie ange-troffene Bauprinzip ist allerdings dahingehend modi-fiziert, daß erstmals ein Teil der peripheren Me-tallatome der kolumnaren  $^{\infty}$ [TaTa<sub>10/2</sub>]-Cluster durch Chalkogenatome substituiert ist. Ta1 bis Ta4 besetzen die zentralen Positionen (Ta<sup>Z</sup>) der kolumnaren Bau-gruppen. Ta5 bis Ta20 nehmen, wie aus den Abbildun-gen 2 und 3 hervorgeht, 4/5 der peripheren Positionen (Ta<sup>P</sup>) in den Säulen ein. Die verbleibenden Positionen an der Peripherie sind gemäß der Formulierung  $^{\infty}$ [Ta<sup>Z</sup>Ta<sup>P</sup><sub>6</sub>Q<sub>4</sub>] $^{\infty}$   $\equiv$   $^{\infty}$ [Ta<sup>Z</sup>(Ta<sub>4</sub>Q)<sup>P</sup>] von Chalkogenatomen

**Tabelle 1** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Ta<sub>5</sub>Se<sub>1.20</sub>Te<sub>1.80</sub>

Summenformel	Ta <sub>5</sub> Se <sub>1,20(1)</sub> Te <sub>1,80</sub>
Raumgruppentyp	P 1
Z	8
a / pm	1008,5(4)
b / pm	1052,1(4)
c / pm	1440,2(5)
$\alpha / ^\circ$	90,32(2)
$\beta / ^\circ$	96,42(2)
$\gamma / ^\circ$	108,28(2)
V / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	1440,6(9)
molare Masse / g mol <sup>-1</sup>	1229,17
$\rho_{\text{r0}} / \text{g cm}^{-3}$	11,335
$\mu / \text{cm}^{-1}$	878,87
<i>Datensammlung</i>	
Kristallgröße / $\mu\text{m}^3$	330 × 55 × 15
Diffraktometer	CAD4
Strahlung	Mo K $\alpha$
Monochromator	Graphit
Art der Abtastung	$\omega$ -2 $\theta$
vermessene Oktanten \ $\theta_{\text{max}}$	$\pm h \ k \ \pm l \ 30^\circ$
Anzahl der Reflexe	8820
<i>Datenreduktion</i>	
Programm	SDP
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
max. \ min. Transmission	1,00 \ 0,22
Anzahl der Reflexe nach Mittelung	8395
R <sub>int</sub>	0,021
<i>Verfeinerung</i>	
Programm	SDP
verfeinert nach	F  <sup>2</sup>
1/w	$\sigma^2(I_o) + (0,05 \cdot I_o)^2$
$\sigma(I_o)$ -Schranke	2,5
Anzahl der Reflexe	5684
Anzahl der Variablen	300
R(I) \ R <sub>w</sub> (I)	0,066 \ 0,103
R(F)	0,046
goodness of fit	1,240
Extinktionskoeffizient	1,01(7) · 10 <sup>-8</sup>
$\Delta\rho_{\text{max}} \ \Delta\rho_{\text{min}} / 10^{-6} \ \text{e pm}^{-3}$	15,0 \ -5,8

**Tabelle 2** Positions- und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in  $10^4 \text{ pm}^2$ ) sowie Besetzungsfaktoren  $b_{\text{Te}}$  für  $\text{Ta}_5\text{Se}_{1,20}\text{Te}_{1,80}$ 

Atom	$b_{\text{Te}}$	x	y	z	$B_{\text{äq}}$
Ta1	–	0,5008(1)	0,8725(1)	0,24992(6)	0,53(1)
Ta2	–	0,5041(1)	0,6263(1)	0,25021(6)	0,52(1)
Ta3	–	0,5031(1)	0,3755(1)	0,25006(6)	0,60(2)
Ta4	–	0,4979(1)	0,1230(1)	0,24970(6)	0,62(2)
Ta5	–	0,7163(1)	0,8141(1)	0,38239(6)	0,69(2)
Ta6	–	0,7319(1)	0,8189(1)	0,15390(6)	0,67(2)
Ta7	–	0,4335(1)	0,7299(1)	0,42300(6)	0,62(2)
Ta8	–	0,4381(1)	0,7299(1)	0,06836(6)	0,61(2)
Ta9	–	0,2394(1)	0,6667(1)	0,23015(6)	0,74(2)
Ta10	–	0,3683(1)	0,2097(1)	0,41699(6)	0,66(2)
Ta11	–	0,3673(1)	0,2074(1)	0,06128(6)	0,63(2)
Ta12	–	0,2374(1)	0,1762(1)	0,22884(6)	0,87(2)
Ta13	–	0,5897(1)	0,5272(1)	0,43501(6)	0,76(2)
Ta14	–	0,5932(1)	0,5280(1)	0,07839(6)	0,68(2)
Ta15	–	0,5882(1)	0,0267(1)	0,43418(6)	0,71(2)
Ta16	–	0,5904(1)	0,0244(1)	0,07960(6)	0,71(2)
Ta17	–	0,2950(1)	0,4488(1)	0,34560(6)	0,71(2)
Ta18	–	0,2992(1)	0,4502(1)	0,12188(6)	0,65(2)
Ta19	–	0,2899(1)	0,9236(1)	0,34484(6)	0,66(2)
Ta20	–	0,2917(1)	0,9228(1)	0,12402(6)	0,67(2)
Q1	0,72(2)	0,1350(2)	0,6426(2)	0,3932(1)	1,38(3)
Q2	0,61(2)	0,1440(2)	0,6434(2)	0,0513(1)	1,47(4)
Q3	0,51(2)	0,6619(3)	0,2984(2)	0,3984(1)	1,79(4)
Q4	0,47(2)	0,6588(3)	0,2958(2)	0,1261(1)	1,34(4)
Q5	1,0	0,7756(2)	0,6070(2)	0,2692(1)	1,08(3)
Q6	1,0	0,7729(2)	0,0535(2)	0,2734(1)	1,10(3)
Q7	0,09(2)	0,8255(3)	0,6922(2)	0,0274(2)	1,00(4)
Q8	0,47(2)	0,8422(2)	0,0207(2)	0,0330(1)	1,48(4)
Q9	0,58(2)	0,1549(2)	0,3069(2)	0,4801(1)	1,50(4)
Q10	0,23(2)	0,1698(3)	0,9907(2)	0,4815(2)	1,39(4)
Q11	0,75(2)	0,0586(2)	0,3406(2)	0,2121(1)	1,48(4)
Q12	0,77(2)	0,0511(2)	0,9165(2)	0,2166(1)	1,31(3)

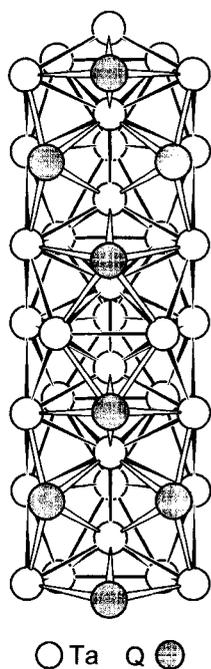
**Abb. 1** Projektion der Struktur von  $\text{Ta}_5(\text{Se,Te})_3$  längs  $b$  auf die  $a^*c^*$ -Ebene; aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Bindungen zwischen zentralen und peripheren Ta-Atomen der pentagonal-antiprismatischen Stränge nicht eingezeichnet

der Lagen Q3 bis Q6 besetzt. Q3 und Q4 bilden jeweils die Kante einer pentagonalen Einheit, Q5 und Q6 je einen Vertex in den dazu benachbarten Fünfecken. Längs der Achse der kondensierten pentagonal-antiprismatischen Cluster ergibt sich danach bezüglich der zu Fünfecken angeordneten Baugruppen folgendes Substitutionsmuster:



Dabei sind die von Ta und Q gebildeten Pentagone dergestalt orientiert, daß sich die Chalkogenatome vollständig auf einer Seite der Säule separieren. Dies führt, wie aus Abb. 2 erkennbar ist, auf der Oberfläche zu rautenförmigen von van-der-Waals-Kontakten ( $d_{\text{Q-Q}} \geq 365 \text{ pm}$ ) dominierten Bereichen.

Im Hinblick auf die elektronischen Verhältnisse wirkt sich die „oxidative“ Substitution von Tantal durch Selen bzw. Tellur insbesondere auf die zentralen Ta-Atome  $\text{Ta}^z$  aus, denen nunmehr aufgrund der bindenden Kontakte  $\text{Ta}^z\text{--Q}$  ( $\langle d_{\text{Ta}^z\text{--Q}} \rangle = 286 \text{ pm}$ ) eine positive Oxidationszahl zuzuordnen ist. Obgleich demnach die Substitution die geometrische und elektronische



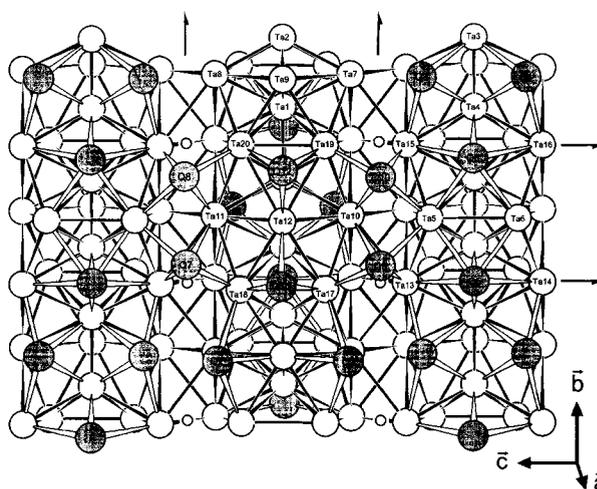
**Abb. 2** Aufsicht auf einen pentagonal-antiprismatischen  $^1[\text{Ta}^z\text{Ta}^q\text{QP}]$ -Strang aus der Struktur von  $\text{Ta}_5(\text{Se},\text{Te})_3$  längs  $\mathbf{a}^*$

Struktur der Cluster erheblich modifiziert, liegen die mittleren Ta–Ta-Abstände innerhalb der Säulen in einer Größenordnung, wie sie auch in anderen tantalreichen Chalkogeniden mit pentagonal-antiprismatischer Kolumnarstruktur angetroffen wird [11]. Für  $\text{Ta}_5\text{Se}_{1.2}\text{Te}_{1.8}$  gilt:

$$\begin{aligned} \langle d_{\text{Ta}^z-\text{Ta}^z} \rangle &= 263 \text{ pm} && (260 \text{ bis } 265 \text{ pm}) \\ \langle d_{\text{Ta}^z-\text{Ta}^q} \rangle &= 296 \text{ pm} && (280 \text{ bis } 316 \text{ pm}) \\ \langle d_{\text{Ta}^q-\text{Ta}^q} \rangle &= 308 \text{ pm} && (284 \text{ bis } 342 \text{ pm}) \end{aligned}$$

Entlang  $\mathbf{c}$  sind die säulenartigen Baugruppen derart zu Schichten verknüpft, daß die von Q-Atomen gebildeten rautenförmigen Bereiche abwechselnd zu einer der beiden Oberflächen einer Schicht orientiert sind. Die alternierende Abfolge der Säulen resultiert aus der Kopplung benachbarter Säulen über dazwischenliegende Inversionszentren. Zur Verknüpfung tragen im wesentlichen bindende Wechselwirkungen zwischen peripheren Ta-Atomen ( $\langle 317 \text{ pm} \rangle$ , 269 bis 342 pm) und heteronukleare Bindungen ( $\langle 284 \text{ pm} \rangle$ , 283 bis 284 pm) zwischen peripheren und verbrückenden Q-Atomen einerseits und peripheren Ta-Atomen benachbarter Säulen andererseits bei.

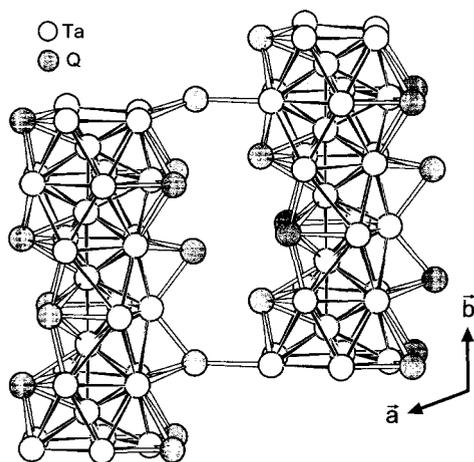
Die Topologie dieser Kontakte ist derart, daß sich zwischen den Säulen und parallel zu  $\mathbf{b}$  Ketten aus trans-kantenverknüpften verzerrten  $\text{Ta}_4$ -Tetraedern – gebildet von Ta7, Ta8, Ta10, Ta11 und Ta13 bis Ta16 – formieren. Die Dreiecksflächen dieser innenliegenden Tetraeder sind von Ta5, Ta6 und Ta17 bis Ta20 sowie von Q3 und Q4 allseitig überkappt. Damit sind jeweils zwei ikosaedrische Baugruppen aus aneinandergren-



**Abb. 3** Zweidimensional zu Schichten verknüpfte pentagonal-antiprismatische Stränge. Kleine Kreise zwischen den Strängen symbolisieren Inversionszentren; die Lage der  $2_1$ -Schraubenachsen der höhersymmetrischen Schichtengruppe  $P(n)mm$  von  $\text{Ta}_5(\text{Se},\text{Te})_3$  ist ebenfalls angegeben. Einige enge Kontakte zwischen Atomen benachbarter Schichten sind der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet

zenden Säulen mit einem Cluster bestehend aus fünf Tetraedern, einem sogenannten Tetraederstern [18], flächenverknüpft. Diese zu tetraedrisch dicht gepackten Strukturbereichen führende, spezifische gegenseitige Orientierung der pentagonal-antiprismatischen Stränge in den Schichten findet sich z. B. auch in  $\text{Ta}_6\text{S}$  [9, 10] und  $\text{CrTa}_5\text{S}$  [11]. Die Abstände Ta–Ta im Tetraederstrang des Selenidtellurids streuen um  $\langle 275 \text{ pm} \rangle$  von 269 bis 280 pm, wobei die kurzen Kontakte den gemeinsamen Kanten zweier Tetraeder des Stranges entsprechen. Tatsächlich bilden im Sinne von *Frank* und *Kasper* [19] genau diese Bindungen die „major ligands“. So spannen z. B. Ta7, Ta10 und Ta19 zwischen dem Atom-Paar Ta15–Ta15 ein verzerrtes Hexagon auf. Die bisher vorgestellten tetraedrisch dicht gepackten, quasi-zweidimensionalen Strukturausschnitte von  $\text{Ta}_5\text{Se}_{1.2}\text{Te}_{1.8}$  werden durch die weiteren Q-Atome komplettiert. Sie sättigen die verbleibenden Valenzen der von den peripheren Ta-Atomen gebildeten Bereiche der kolumnaren Cluster koordinativ ab. Q11 und Q12 überkappen drei Ta<sup>P</sup>. Q1 und Q2 befinden sich über Ta<sup>P</sup>-Kanten und bedecken zwei Ta<sub>3</sub><sup>P</sup>-Dreiecke. Q7 bis Q10 verknüpfen je zwei in der Schicht benachbarte Säulen, indem sie jeden der dazwischen liegenden Tetraedersterne einseitig überspannen.

Zum Zusammenhalt der Schichten untereinander tragen maßgeblich die bindenden Wechselwirkungen zwischen Ta6 und Q12 aus zwei, um etwa eine Prismenhöhe versetzten, benachbarten Kolumnen bei (Abbildung 4). Der Abstand von 308 pm legt allerdings schon eine signifikante Schwächung dieser Bindung nahe, zumal die anderen drei Q12–Ta-Abstände mindestens 20 pm kürzer sind. Die homonuklearen In-



**Abb. 4** Verknüpfung der pentagonal-antiprismatischen Stränge benachbarter Schichten in der Struktur von  $\text{Ta}_5(\text{Se},\text{Te})_3$  längs  $a^*$

terschichtkontakte Q–Q ( $d_{\text{Q-Q}} \geq 339$  pm) werden dagegen auf van-der-Waals-Wechselwirkungen zurückgeführt. Der hieraus resultierende schwache Zusammenhalt der Schichten steht in Einklang mit den mechanistischen und morphologischen Eigenschaften von  $\text{Ta}_5\text{Se}_{1.2}\text{Te}_{1.8}$ .

Nachfolgend wird die den Schichten eigene Pseudosymmetrie diskutiert, anhand derer sich die 32 kristallographisch verschiedenen Atome der Struktur hinsichtlich ihrer kristallchemischen Funktionalität rationell klassifizieren lassen. Wie in Abbildung 3 angedeutet ist, erfüllt eine Schicht näherungsweise die Restriktionen der Schichtengruppe  $[20] P(2/n) 2_1/m 2_1/m$ , einer translationengleichen Obergruppe vom Index 4 von  $P(\bar{1}) \bar{1} \bar{1}$ , der Eigensymmetriegruppe der Schichten von  $\text{Ta}_5\text{Se}_{1.2}\text{Te}_{1.8}$ . Quantifizieren läßt sich diese Beziehung über eine volumengleiche Transformation der triklinen Basis entsprechend

$$\mathbf{a}' = \mathbf{a} - a/b \cdot \cos \gamma \cdot \mathbf{b} - a/c \cdot \cos \beta \cdot \mathbf{c} \quad \mathbf{b}' = \mathbf{b} \quad \mathbf{c}' = \mathbf{c} \quad (1)$$

auf ein nur geringfügig von der Orthogonalität abweichendes Koordinatensystem mit folgenden metrischen Parametern:  $a' = 950,7$  pm,  $b' = 1052,1$  pm,  $c' = 1440,2$  pm,  $\alpha = 90,32^\circ$ ,  $\beta = 90,12^\circ$ ,  $\gamma = 90,04^\circ$ . Es sei angemerkt, daß  $\mathbf{a}'$  kein Translationsvektor ist. Durch Ursprungsverschiebung nach  $(1/2 \ 3/4 \ 1/4)$  und anschließende Transformation auf das Koordinatensystem (1) erhält man Atomkoordinaten einer Schichtstruktur erkennbar höherer Symmetrie, die aus 14 anstatt 32 kristallographisch unabhängigen Atomen aufgebaut ist. Die Verrückungen gegenüber der Realstruktur betragen nur wenige pm. Abweichungen über 6 pm treten dabei nur innerhalb von drei Gruppen pseudo-symmetrieäquivalenter Atome auf: Für Q7 bis Q10, die dann gemeinsam eine allgemeine achtzählige Punktlage besetzen, lassen sich die Abweichungen bis 12 pm als Folge der deutlich variierenden Besetzungs-

faktoren  $b_{\text{Te}}$  (0,09 bis 0,57) verstehen. Innerhalb der Paare Ta5/Ta6 (Punktlage:  $x0z$ ) und Q11/Q12 (Punktlage:  $xy0$ ) wird die Asymmetrie durch die einzige bindende Ta–Q-Wechselwirkung zwischen zwei Schichten (Ta6–Q12) induziert.

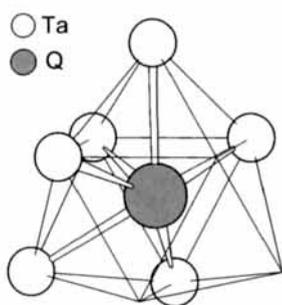
Demnach wäre prinzipiell ein Aufbau von höher-symmetrischen Schichten aus pentagonal-antiprismatischen Strängen möglich. Die höhere Symmetrie ist offensichtlich aber mit der durch die Packungserfordernisse diktierten Stapelabfolge der Schichten in  $\text{Ta}_5(\text{Se},\text{Te})_3$  nicht vereinbar. Wegen der vergleichsweise schwachen Wechselwirkung zwischen den Schichten bleibt der Einfluß der asymmetrischen Stapelabfolge auf die Geometrie der Schichten so gering, daß die pseudo-symmetrieäquivalenten Atome auch in der Realstruktur hinsichtlich ihrer kristallchemischen Funktionalität nur wenig differieren. Die auf die versteckte höhere Symmetrie zurückführbaren Relationen zwischen den Lageparametern einiger der 32 kristallographisch verschiedenen Atome spiegeln sich insbesondere auch in den lokalen Koordinationsverhältnissen wider, über die Tabelle 3 in Form von Koordinationszahlen und mittleren Abständen Aufschluß gibt.

Die Topologie der Ta-Umgebungen läßt ungeachtet des ausgeprägten Schichtcharakters von  $\text{Ta}_5(\text{Se},\text{Te})_3$  eindeutige Bezüge zu Verbindungen mit tetraedrisch dicht gepackten Motiven, wie z. B.  $\text{Cr}_3\text{Si}$  [21] oder  $\text{Zr}_3\text{Te}$  [22], erkennen. So sind Ta1 bis Ta4, Ta6 sowie Ta17 bis Ta20 von je 12 Atomen verzerrt ikosaedrisch und Ta10 und Ta11 von je 14 Atomen zweifach überkappt hexagonal-antiprismatisch umgeben. Ihre Koordinationspolyeder sind vom Frank-Kasper-Typ [19], die der restlichen Metallatome entsprechen Fragmenten oder Hybriden solcher Vielflächner. Ta7, Ta8 und Ta13 bis Ta16 sind jeweils von 13 Atomen umgeben. Ihre Polyeder stellen jeweils ein Hybrid aus Ikosaeder und zweifach überkapptem hexagonalem Prisma dar. Die Polyeder um Ta5 (Koordinationszahl (KZ) 11) sowie Ta9 und Ta12 (KZ 10) stellen im Sinne des Topologie-Konzeptes von *Lipscomb* nido- bzw. arachno-Fragmente eines Ikosaeders dar. Die dreifach (Q11, Q12) und vierfach von Ta koordinierten Chalkogenatome (Q1 und Q2 sowie Q7 bis Q10) zeigen Koordinationsgeometrien, die sich als Fragmente von  $\text{QTa}_9$ -Tetraikaidekaedern auffassen lassen, wie sie als closo-Cluster in  $\text{Zr}_3\text{Te}$  [22] oder in  $(\text{Au},\text{Ta})_{15}\text{S}_2$  [4] vorliegen. Auch die am Aufbau von  $[\text{Ta}^{\text{IV}}\text{Ta}^{\text{IV}}\text{Q}^{\text{IV}}]_6$  beteiligten Atome Q3 bis Q6 zeigen trotz KZ 6 die für die Klasse metallreicher Chalkogenide typische einseitige Koordination, die in Abbildung 5 schematisch dargestellt ist. Auch diese Koordinationsfigur leitet sich von einem zentrierten  $\text{QTa}_9$ -Tetraikaidekaeder ab, sie entspricht einem hypno-Fragment.

Abschließend sei noch der Strukturbezug zu den anderen pentagonal-antiprismatischen Kolumnarstrukturen vom Typ  $\text{Ta}_6\text{Q}_n$  ( $\text{Q} = \text{S}$ :  $n = 1$  [9, 10];  $n = 3$  [8];

**Tabelle 3** Koordinationszahlen und mittlere Abstände (in pm) für Ta<sub>5</sub>Se<sub>1.20</sub>Te<sub>1.80</sub>

Atom	KZ(Ta)	⟨d⟩	d <sub>min</sub> –d <sub>max</sub>	KZ(Q)	⟨d⟩	d <sub>min</sub> –d <sub>max</sub>
Ta1	11	286,8	260–303	1	278,9	–
Ta2	11	286,5	260–301	1	279,2	–
Ta3	9	291,8	264–316	3	287,5	279–303
Ta4	9	291,4	264–314	3	290,2	282–307
Ta5	7	302,4	284–331	4	284,0	271–296
Ta6	7	308,3	293–331	5	286,7	267–308
Ta7	11	304,1	280–337	2	283,6	283–284
Ta8	11	304,5	279–342	2	282,0	280–284
Ta9	8	300,5	282–318	2	264,5	263–266
Ta10	11	313,8	280–339	3	284,0	278–288
Ta11	11	314,5	279–342	3	280,0	270–287
Ta12	8	303,7	282–330	2	281,8	278–286
Ta13	10	310,2	269–338	3	290,2	276–316
Ta14	10	311,0	271–342	3	283,3	262–308
Ta15	10	310,8	269–339	3	284,7	266–309
Ta16	10	311,9	270–342	3	287,0	271–312
Ta17	9	303,6	283–323	3	286,8	270–309
Ta18	9	302,7	280–323	3	280,9	257–305
Ta19	9	306,0	284–330	3	282,3	263–301
Ta20	9	305,7	281–328	3	284,0	267–297
Q1	4	289,9	266–309	–	–	–
Q2	4	286,1	263–305	–	–	–
Q3	6	281,4	279–286	–	–	–
Q4	6	281,0	278–284	–	–	–
Q5	6	298,7	279–316	–	–	–
Q6	6	297,9	279–312	–	–	–
Q7	4	264,1	257–270	–	–	–
Q8	4	275,8	267–287	–	–	–
Q9	4	278,2	270–288	–	–	–
Q10	4	269,5	263–278	–	–	–
Q11	3	282,6	281–286	–	–	–
Q12	4	289,7	278–308	–	–	–

**Abb. 5** Koordinationsfigur von Q3 bis Q6 als Fragment eines QTa<sub>9</sub>-Tetraikadeaeders

$n = 4$  [12, 13];  $Q = Te$ ,  $n = 5$  [15, 16]) präzisiert: Bezeichnet man die am Aufbau der quasi-eindimensionalen  ${}^1_{\infty}[\text{Ta}_5\text{Q}]$ -Baugruppen ungeachtet ihrer chemischen Identität mit A und die restlichen Q-Atome mit B, gelangt man zu der Formulierung  $A_6B_2$ . In diesem Sinne kann man  $\text{Ta}_5\text{Q}_3$  als ein Glied der Serie  $\text{Ta}_6\text{Q}_n$  ansehen, gewissermaßen als das fehlende Glied für  $n = 2$ .

## Experimenteller Teil

**Darstellung:** Die Synthese von  $\text{Ta}_5(\text{Se},\text{Te})_3$  erfolgte aus den Dichalkogeniden, welche aus den Elementen (Ta: Aldrich, 99,9%; Se: Fluka, 99,999%; Te: Fluka, 99,999%) in zuvor ausgeheizten, evakuierten Quarzglas-Ampullen (48 h, 900 °C) erhalten worden waren. Grobkristallin war  $\text{Ta}_5\text{Se}_{1.2}\text{Te}_{1.8}$  durch Reduktion eines Gemisches (700 mg) von  $\text{TaSe}_2$  und  $\text{TaTe}_2$  (Stoffmengenverhältnis: 2:5) mit Tantal in einer unter Argon zugeschweißten Tantal-Ampulle zugänglich, die zusätzlich 10 mg Iod als Mineralisator enthielt. Dabei wurde die Probe in einem Röhrenofen (Fa. Gero, Neuhausen) unter Vakuum ( $<10^{-3}$  Pa) 18 h lang auf 1540 °C erhitzt und anschließend binnen 12 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Beim Zerreiben zeigen die metallisch glänzenden Kristalle schmierstoffartiges Verhalten. An Luft verwirrt  $\text{Ta}_5(\text{Se},\text{Te})_3$  innerhalb weniger Tage.

**Phasenanalyse:** In dem entstandenen Produktgemisch konnten anhand von Guinieraufnahmen neben  $\text{Ta}_5(\text{Se},\text{Te})_3$  noch Substitutionsphasen vom Typ  $\text{Ta}_6\text{Te}_5$  [16] und  $\text{dd-Ta}_x\text{Te}$  [16, 17] als Minoritätskomponenten identifiziert werden. Eine größere Fraktion der Titelverbindung ließ sich in Form elongierter Plättchen mit mehreren hundert  $\mu\text{m}$  Kantenlänge aus

dem Produktgemisch separieren. EDX-Analysen (PV 9800, Edax; Rasterelektronenmikroskop DSM 940, Zeiss) an drei Kristallen ergaben in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgen-Einkristallstrukturbestimmung folgende stoffmengenbezogene Zusammensetzung: 61% (62,5%) Ta, 15% (15,0%) Se, 24% (22,5%) Te. Die Werte in Klammern beziehen sich auf die röntgenographisch ermittelte Zusammensetzung. Hinweise auf eine Kontamination der Phase mit Iod wurden nicht gefunden. Obgleich die bisherigen Untersuchungen noch keine quantitativen Angaben zur Phasenbreite erlauben, deuten die vorliegenden Ergebnisse auf ein schmales Homogenitätsgebiet der Phase hin.

**Strukturbestimmung:** Röntgenographische Untersuchungen an mehreren Kristallen nach dem Buerger-Präzessions- und Weissenberg-Verfahren wiesen auf eine trikline Metrik hin. Für die Intensitätsdatensammlung wurde ein Kristallplättchen mit den Abmessungen  $330 \times 55 \times 15 \mu\text{m}$  ausgewählt. Die längste Kante koinzidierte mit **b**, die Normale der größten Kristallfläche mit **a\***. Die Struktur wurde mittels direkter Methoden und Differenzfouriersynthesen im Raumgruppentyp  $P1$  gelöst. Für die Chalkogenlagen  $Q_i$  wurde eine statistische Belegung mit Se und Te angenommen. Von den gemischtbesetzten Lagen wurden die Besetzungsfaktoren  $b_{Te}$  und  $b_{Se}$  unter der Restriktion  $b_{Te} + b_{Se} = 1$  zusammen mit einem Satz von Lage- und Auslenkungsparametern verfeinert. Da die Besetzungsfaktoren von Te für die Lagen  $Q5$  und  $Q6$  weniger als zwei Standardabweichungen von der Vollbesetzung abwichen, wurden sie bei den weiteren Rechnungen auf eins fixiert. Die so berechnete Se-Te-Verteilung ist konsistent mit den Ta-Q-Abständen und der Variation in den Auslenkungsparametern der Chalkogenatome: Einerseits findet man bei Lagen mit vergleichbaren Koordinationsverhältnissen (z.B.  $Q7$  bis  $Q10$ ) eine einheitliche Zunahme des mittleren Ta-Q-Abstandes mit zunehmender Te-Besetzung. Andererseits nehmen die isotropen Auslenkungsparameter mit Annäherung an die Gleichverteilung zu. Die in der abschließenden Differenzfouriersynthese aufgefundene maximale Restelektronendichte ( $\Delta\rho/\rho_{Q7} = 0.093$ ) ist 90 pm von  $Q12$  entfernt. Weitere Daten zur Röntgenstrukturanalyse enthält Tabelle 1.

Herrn A. Roloff, Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, danken wir für die Unterstützung bei der Intensitätsdatensammlung am Vierkreisdiffraktometer. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

## Literatur

- [1] B. Harbrecht, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1660.
- [2] X. Yao, H. F. Franzen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1426.
- [3] B. Harbrecht, T. Degen, M. Conrad, *J. Alloys Compd.*, im Druck.
- [4] B. Harbrecht, V. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 969.
- [5] V. Wagner, *Dissertation*, Universität Dortmund 1994.
- [6] T. Degen, B. Harbrecht, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2888; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2703.
- [7] T. Degen, *Dissertation*, Universität Bonn 1995.
- [8] H. F. Franzen, J. G. Smeggil, *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 1736.
- [9] H. F. Franzen, J. G. Smeggil, *Acta Crystallogr.* **1970**, *B25*, 125.
- [10] B. Harbrecht, *J. Less-Common Met.* **1988**, *138*, 225.
- [11] B. Harbrecht, H. F. Franzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *551*, 74.
- [12] H. Wada, M. Onoda, *Mater. Res. Bull.* **1989**, *24*, 191.
- [13] S. J. Kim, K. S. Nanjundaswamy, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 159.
- [14] T. Degen, B. Harbrecht, *Acta Crystallogr.* **1995**, *C51*, 2218.
- [15] M. Conrad, B. Harbrecht, *IV<sup>th</sup> Eur. Conf. Solid State Chem.*, Dresden 1992, 324.
- [16] M. Conrad, *Dissertation*, Universität Dortmund 1997.
- [17] F. Krumeich, M. Conrad, B. Harbrecht, *ICEM*, Paris 1994, 751.
- [18] K. Schubert, *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*, Springer, Berlin 1964, S. 150.
- [19] F. Frank, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 184.
- [20] J. Bohm und K. Dornberger-Schiff, *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 913.
- [21] B. Boren, *Ark. Kem. Mineral. Geol.* **1933**, *11 a*, 1.
- [22] B. Harbrecht, R. Leersch, *J. Alloys Compd.* **1996**, *238*, 13.