

## Neue Niob- und Tantalchloride der Zusammensetzung

### $A_4[M_6Cl_{18}]$ (A = (Ga,) In, Tl; M = Nb, Ta)

New Niobium and Tantalum Chlorides of the Composition

$A_4[M_6Cl_{18}]$  (A = (Ga,) In, Tl; M = Nb, Ta)

Béla Baján, H.-Jürgen Meyer\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover, Callinstr. 9, D-30167 Hannover

Z. Naturforsch. **50 b**, 1373–1376(1995); eingegangen am 16. Januar 1995

Niobium and Tantalum Chloride Clusters, Monovalent Ga, In, Tl, Synthesis, Crystal Structure

The syntheses of new compounds of the general formula  $A_4[Nb_6Cl_{18}]$  (A = Ga, In, Tl) and  $A_4[Ta_6Cl_{18}]$  (A = In, Tl) are reported. The indexing of their X-ray powder patterns was performed isotypically with  $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ . A single-crystal structure refinement on  $In_4[Ta_6Cl_{18}]$  gave the space group C2/m,  $Z = 2$ ,  $a = 1077.7(3)$  pm,  $b = 1542.3(5)$  pm,  $c = 960.2(2)$  pm,  $\beta = 117.68(2)^\circ$ . The structure contains  $[Ta_6Cl_{12}Cl_6]^{4-}$  ions linked *via*  $In^+$  ions.  $In^+$  is situated in a strongly distorted coordination sphere of  $Cl^-$ .

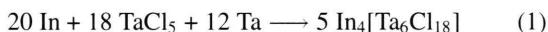
## Einleitung

Metallreiche Niob- und Tantalhalogenide mit  $[Nb_6Cl_{12}^iCl_6^a]^{4-}$ -Ionen (i = innen, a = außen [1]) liegen in zahlreichen ternären Verbindungen vor, die Alkali-, Erdalkali- oder Lanthanoidmetalle als Gegenionen enthalten [2]. Mit einwertigen Metallen der Gruppe 3 (Ga, In, Tl) wurden bisher drei verschiedene Formel- bzw. Strukturtypen erhalten:  $In[Nb_6Cl_{15}]$  [3],  $Li_2In_2[Nb_6Cl_{18}]$  [4] und  $In_4[Nb_6Cl_{18}]$ . Ersterer besitzt die gleiche Struktur wie  $Cs[Zr_6CCl_{15}]$ , wobei der  $Zr_6$ -Cluster jedoch zusätzlich durch ein C-Atom zentriert ist [5].  $Li_2In_2[Nb_6Cl_{18}]$  dagegen kristallisiert in einer eigenen Struktur, die von der Struktur von  $K_4[Nb_6Cl_{18}]$  [6] abgeleitet werden kann. Von besonderem Interesse für die gegenwärtigen Untersuchungen war neben der Frage der Existenz von Verbindungen des Typs  $A_4[M_6Cl_{18}]$  (A = Ga, In oder Tl) der kristallchemische Einfluß der  $A^+$ -Ionen im Vergleich zur Kaliumverbindung. Desweiteren sollte der Frage nachgegangen werden, ob in Verbindungen mit  $[M_6Cl_{18}]^{4-}$ -Clustern Bindungen der Art A–A geknüpft werden können.

## Experimentelles

Die Herstellung von Zielverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $A_4[M_6Cl_{18}]$  (A = Ga, In, Tl; M = Nb, Ta) erfolgte ausgehend von Metallpulvern des

Niobs und Tantals (99,9 %, Heraeus), ihren Pentachloriden (99,99 %, Strem) sowie Metallen der Gruppe 13 (>99 %, Merck). Aufgrund der Luftempfindlichkeit der Pentahalogenide wurden alle Reaktionen in einem Handschuhkasten in Ar-Atmosphäre vorbereitet. Die Ausgangsgemenge (jeweils etwa 250 mg) wurden entsprechend ihrer formelgemäßen Zusammensetzung in Niob- bzw. Tantalrohre gefüllt. Diese wurden im Lichtbogen verschweißt und in evakuierte Quarzglasampullen eingeschmolzen. Reaktionen erfolgten nach 1 in einem Rohrfen, wobei innerhalb eines Tages auf 750 - 800 °C aufgeheizt wurde. Die Proben blieben für einige Tage bei dieser Temperatur.



Als Produkte fielen dunkelgrüne verwachsene Kristallbrocken in hohen Ausbeuten (etwa 90 %) an, die sich zu grünen Pulvern zerreiben ließen. Auch bei niedrigeren Reaktionstemperaturen (550 °C) gelang es nicht, die erwartete Verbindung „ $Ga_4[Ta_6Cl_{18}]$ “ herzustellen (es entstand  $Ta_6Cl_{15}$  als Hauptprodukt). Die Produkte wurden mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie nach dem Guinier-Verfahren (Enraf-Nonius Fr 552) oder mit einem automatischen Pulverdiffraktometer (Huber 641) mit Cu- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 154,051$  pm) untersucht. Als interner Standard dienten Tiefquarz ( $a = 491,26$ ,  $c = 540,43$  pm) oder Silicium ( $a = 543,01$  pm). Die Verfeinerung der Gitterparameter wurde anhand von 25–35 sorgfältig vermessenen Reflexen, basierend auf der Isotypie von  $K_4[Nb_6Cl_{18}]$  [6], durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Verfeinerungen sind in Tab. I. zusammengestellt.

Die Züchtung von Einkristallen gelang durch fünftägiges Tempern einer Probe von  $In_4[Ta_6Cl_{18}]$  bei 550 °C

\* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. H.-Jürgen Meyer.

Verbindung	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta$	$V_m$
$Ga_4[Nb_6Cl_{18}]^a$	1055,8(4)	1582,1(4)	955,5(4)	117,04(3)	428,0(2)
$In_4[Nb_6Cl_{18}]^b$	1078,8(2)	1549,9(4)	959,2(2)	117,32(1)	429,0(2)
$Tl_4[Nb_6Cl_{18}]^a$	1056,7(5)	1583,3(8)	955,4(6)	116,95(4)	429,0(3)
$In_4[Ta_6Cl_{18}]^a$	1077,7(5)	1541,1(6)	961,6(4)	117,76(3)	425,5(3)
$Tl_4[Ta_6Cl_{18}]^b$	1059,08(7)	1579,89(7)	959,61(7)	117,408(6)	429,20(3)

Tab. I. Gitterparameter ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) und berechnete molare Volumina ( $V_m/(\text{cm}^{-3}\text{mol})$ ) der isotypen Verbindungen (Raumgruppe: C 2/m).

<sup>a</sup> Guinier-Kamera; <sup>b</sup> automatisches Pulverdiffraktometer.

Tab. II.  $In_4[Ta_6Cl_{18}]$ , kristallographische und röntgenographische Daten.

Raumgruppe	C 2/m, Nr. 12
$a[\text{pm}]^a$	1077,7 (3)
$b[\text{pm}]$	1542,3 (5)
$c[\text{pm}]$	960,2 (2)
$\beta[^\circ]$	117,68 (2)
$V[10^6 \text{pm}^3]$	1413,3
<i>Z</i>	2
$d_{\text{calc}}[\text{g cm}^{-3}]$	5,1
Molgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	2183,4
Kristallgröße $[\text{mm}^3]$	0,15 · 0,13 · 0,08
$\mu(\text{MoK}\alpha)[\text{mm}^{-1}]$	28
Gerätetyp	Siemens-Stoe, AED 2
Strahlungsart	Mo-K $\alpha$ , $\lambda=71,069 \text{ nm}$
Meßtemperatur $[\text{°C}]$	20
Scanmethode	$2\theta - \omega$
Gemessene Oktanten	4
Meßbereich, $2\theta[\text{grad}]$	$4,7 < 2\theta < 55$
Zahl der vermessenden Reflexe	4220
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1691
Zahl der verfeinerten Parameter	70
Transmissionskoeffizient, min. / max.	0,0244 / 0,0928
$R_{\text{int}}$	0,057
$R1^b$	0,030
$wR2^c$	0,063
Goof <sup>d</sup>	1,088
max. shift/esd, letzter Zyklus	< 0,0005
Restelektronendichte, $e/(\text{10}^6 \text{pm}^3)$	1,3 (101 pm v. Ta)

<sup>a</sup> Vierkreis-Diffraktometer Daten;

<sup>b</sup>  $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ;

<sup>c</sup>  $wR2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ ;  $w = 1/\sigma^2(F_o^2)$

<sup>d</sup> Goodness-of-fit =  $[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_{\text{obs}} - N_{\text{parameter}})]^{1/2}$

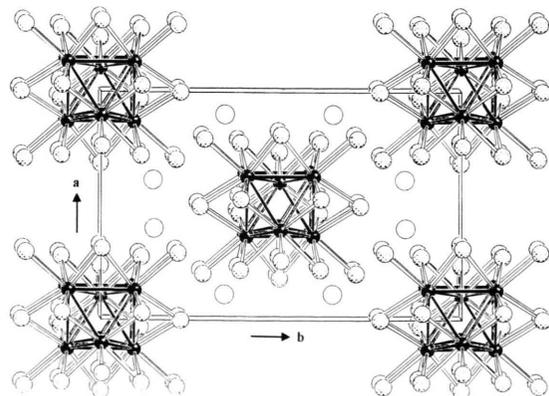
Abb. 1. Projektion der Struktur von  $In_4[Ta_6Cl_{18}]$  auf die *ab*-Ebene.

Tab. III. Atompositionen und äquivalente Temperaturfaktoren ( $\times 10^4 \text{ \AA}^2$ ) in der Struktur von  $In_4[Ta_6Cl_{18}]$ .

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{\text{eq}}[12]$
In	0,39723(6)	0,15138(4)	0,66506(7)	415(2)
Ta1	0,10227(3)	0,0	0,86584(4)	178(1)
Ta2	0,13273(2)	0,09347(2)	0,14127(3)	173(1)
Cl1	0,3197(2)	0,0	0,3370(3)	252(5)
Cl2	0,0	0,2229(2)	0,0	253(5)
Cl3	-0,0365(2)	-0,1123(1)	0,6733(2)	246(3)
Cl4	0,2784(2)	0,1122(1)	0,0081(2)	274(4)
Cl5	0,3009(2)	0,2131(1)	0,3219(2)	298(4)
Cl6	0,2324(3)	0,0	0,7000(3)	331(6)

Tab. IV. Wichtige Bindungsabstände (pm) in der Struktur von  $In_4[Ta_6Cl_{12}Cl_6^a]$ .

Ta1 – Ta2	288,7(1) (2 $\times$ ); 289,4(1) (2 $\times$ )
Ta2 – Ta2	288,3(1); 288,7(1)
Ta1 – Cl <sup>i</sup>	246,7(2) (4 $\times$ )
– Cl <sup>a</sup>	256,5(3)
Ta2 – Cl <sup>i</sup>	245,8(2); 246,0(2); 246,3(2); 248,1(2)
– Cl <sup>a</sup>	260,4(2)
In – Cl <sup>a</sup>	303,2(2); 304,5(2); 310,9(2); 333,5(2)
– Cl <sup>i</sup>	346,7(2); 349,9(2); 369,1(2); 370,8(2); 378,1(2); 384,9(2); 409,5(2)



und anschließendes Abschrecken der Probe (Quarzglasampulle) in Wasser. An einem ausgewählten Einkristall, der die Form einer quadratischen Platte besaß, wurden zur Überprüfung der Kristallqualität sowie der Identität röntgenographische Untersuchungen nach dem Schwenkverfahren durchgeführt.

Mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Siemens-Stoe, AED2) wurden 4220 Röntgenintensitätsdaten (graphitmonochromatisierte  $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung) im Winkelbereich  $2\theta < 55^\circ$  gesammelt. Von den 1691 symmetrieunabhängigen Reflexen waren 170 Reflexe unbeobachtet ( $F_o \leq 4\sigma(F_o)$ ). Der Absorptionseinfluß wurde anhand einer geometrischen Korrektur der Kristalldimensionen (Vermessung der Kristallflächen) mit dem Programm SHELX-76 [7] berücksichtigt. Die Strukturlösung erfolgte anhand der Atomlagen der isotypen Kaliumverbindung und anschließenden Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit dem Programm SHELXL-93 [7]. Die anisotrope Verfeinerung aller Atome beinhaltete 70 Parameter und konvergierte bei  $R1 = 2,5\%$  für 1528 beobachtete Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ ). Die endgültige Differenz-Fourier-Berechnung zeigte Restelektronendichten von weniger als  $\pm 1,5 e/\text{\AA}^3$ . Weitere Einzelheiten zur Strukturlösung sind in Tab. II. zusammengefaßt. In Tab. III. sind die Atomlagen, in Tab. IV. einige wichtige Bindungsabstände zusammengestellt.

### Thermogravimetrische Untersuchungen an $In_4[Ta_6Cl_{18}]$

Die Verbindung  $In_4[Ta_6Cl_{18}]$  wurde thermogravimetrisch in einer DTA/TG-Apparatur (Fa. Netsch, Simultan-Thermoanalysen-Gerät Sta 429) im Argasstrom zersetzt. Dabei wurde zwischen 355 und 565°C ein Masseverlust von 30% beobachtet, der mit einem exothermen DTA-Signal verbunden ist. Der Masseverlust läßt sich mit dem Abspalten von Indium(I)chlorid interpretieren.

Der Rückstand der eingesetzten Probe wurde mit einem Pulverdiffraktometer (Huber 641) untersucht. Dabei konnten die Beugungsreflexe eindeutig zwei Verbindungen zugeordnet werden.  $Ta_6Cl_{15}$  lag als Hauptprodukt und  $\delta$ -TaO [8] als Nebenprodukt vor.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Röntgen-Pulverdiagramme der neuen Verbindungen des Typs  $A_4[M_6Cl_{18}]$  mit  $A = Ga, In, Tl$  für  $M = Nb$  sowie  $A = In, Tl$  für  $M = Ta$  lassen sich isotyp zu  $K_4[Nb_6Cl_{18}]$  [6] indizieren (Tab. I). Die für

diese Verbindungen berechneten Molvolumina weisen mit Ausnahme dessen von  $In_4[Ta_6Cl_{18}]$  keine erheblichen Unterschiede auf. Eine Bestimmung der Gitterparameter an einem Einkristall (Vierkreisdiffraktometer) von  $In_4[Ta_6Cl_{18}]$  ergab ( $a = 1077,7(3)$  pm,  $b = 1542,3(5)$  pm,  $c = 960,2(2)$  pm,  $\beta = 117,68(2)^\circ$ ,  $V_m = 425,6(2)$  cm<sup>3</sup>/mol) mit den Pulveruntersuchungen übereinstimmende Ergebnisse. Die anschließende Strukturverfeinerung belegte die vollständige Besetzung (99,5(3) %) der  $In^+$ -Lagen (Raumgruppe  $C2/m$ ). Eine Projektion der Struktur von  $In_4[Ta_6Cl_{18}]$  ist in Abb. 1 gezeigt. Die Ta-Ta-Abstände (Mittelwert 288,9 pm) entsprechen dem Erwartungswert für einen  $[Ta_6Cl_{18}]^{4-}$ -Cluster mit 16 Elektronen in den bindenden Zuständen Ta-Ta (Tab. IV.). Damit sind die Abstände Ta-Ta (Ta-Cl) um etwa 2 pm kürzer als die vergleichbaren Abstände Nb-Nb (Nb-Cl) in  $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ .

$In_4[Ta_6Cl_{18}]$  besitzt sowohl gegenüber seinen Homologen (Tab. I), als auch gegenüber  $K_4[Nb_6Cl_{18}]$  ( $a = 997(3)$  pm,  $b = 1651(5)$  pm,  $c = 9,47(3)$  pm,  $\beta = 115(5)^\circ$ ), eine signifikant verkürzte  $b$ -Achse. Daraus resultiert im Vergleich zu  $K_4[Nb_6Cl_{18}]$  weniger eine Änderung der Abmessungen der  $[M_6Cl_{18}]^{4-}$ -Einheiten als vielmehr eine Verschiebung der relativen Lagen der Packungsteilchen. Mit vier kurzen In-Cl<sup>a</sup>-Abständen (303-334 pm) und sieben langen In-Cl<sup>i</sup>-Abständen (347-410 pm) besitzen die  $In^+$  eine kleinere Koordinationszahl als die  $K^+$  in  $K_4[Nb_6Cl_{12}Cl_6^a]$ . Hier liegen vier kurze (K-Cl<sup>a</sup> 300-318 pm) und acht lange (K-Cl<sup>i</sup> 338-419 pm) Abstände (jeweils im Bereich bis 450 pm) vor. Der Mittelwert der In-Cl-Abstände in  $In_4[Ta_6Cl_{18}]$  ist mit 351 pm (KZ 11)

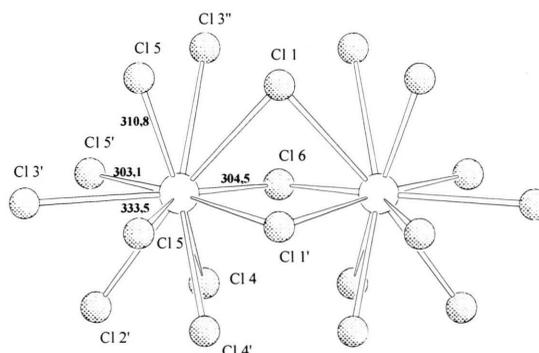


Abb. 2. Koordination der  $In^+$ -Ionen (Abstand In-In 466,9(2) pm), die entlang der  $[001]$ -Richtung angeordnet sind.

etwa gleich groß wie für die annähernd kuboktaedrische Koordination der  $\text{In}^+$  in  $\text{In}_2\text{Li}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$  (349 pm) [4]. Die auffallendste Folge der verkürzten  $b$ -Achse in  $\text{In}_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$  ist die Verringerung der In–In-Abstände (467 pm) gegenüber den K–K-Abständen (538 pm) parallel zu [010]. Die Anordnung der betreffenden  $\text{In}^+$  ist in Abb. 2 gezeigt. Zusätzlich liegen noch zwei weitere In-Nachbarn mit Abständen In–In (K–K) von 448 und 463 pm (435 und 468 pm) vor. Bindende In–In-Abstände [9] liegen in  $\text{In}_2\text{Br}_3$  [10] bei 269 bzw. 272 pm

oder in  $\text{In}_5\text{Br}_7$  [11] bei 267–274 pm, sodaß bindende Wechselwirkungen in  $\text{In}_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$  nicht anzunehmen sind [4].

#### Dank

Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer danken wir für die Bereitstellung von Institutsmitteln und für sein Interesse an dieser Arbeit. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben diese Untersuchungen durch Personal- und Sachmittel unterstützt.

- 
- [1] H. Schäfer, H.-G. von Schnering, *Angew. Chem.* **20**, 833 (1964).  
[2] C. Perrin, M. Sergent, *Eur. J. Solid State Chem.* **28**, 933 (1991).  
[3] A. Lachgar, H.-J. Meyer, noch unveröffentlicht.  
[4] A. Lachgar, H.-J. Meyer, *J. Solid State Chem.* **110**, 15 (1994).  
[5] J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **37**, 335 (1981).  
[6] A. Simon, H.-G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **361**, 235 (1968).  
[7] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93* und *SHELX-76*, Göttingen 1993 und Cambridge 1976.  
[8] N. Terao, *J. Appl. Phys.* **6**, 21 (1967).  
[9] C. Janiak, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5924 (1990).  
[10] T. Staffel, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **552**, 113 (1987).  
[11] T. Staffel, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **563**, 27 (1988).  
[12] R. X. Fischer, E. Tillmanns, *Acta Crystallogr. C* **44**, 775 (1988).