

TaI₂Cl₂, eine neue Verbindung vom MX₄-Typ (M=Nb, Ta; X=Cl, Br, I)

TaI₂Cl₂, A New Compound of the MX₄-Type (M=Nb, Ta; X=Cl, Br, I)

H.-Jürgen Meyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover,
Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1

Z. Naturforsch. **46b**, 289–292 (1991); eingegangen am 19. Juli 1990

Quasi One-Dimensional Chain Compound, Crystal Structure, Electronic Structure

The new compound TaI₂Cl₂ is formed from the reaction of TaCl₅ with TaI₅ and Ta powder in sealed Ta containers at 450 °C. The crystal structure contains quasi one-dimensional chains of TaI_{4/2}Cl₂ octahedra, sharing opposite edges (orthorhombic, Immm, $a = 831.5(5)$ pm, $b = 993.7(4)$ pm, $c = 748.5(4)$ pm; $R = 0.037$ for 297 independent intensities). Each chain has two Ta bridging iodine bonds alternating in length along the chain direction yielding short (314.9(2) pm) and long (433.6(3) pm) Ta–Ta distances. The electronic structure indicates a Peierls-type stabilization.

Einleitung

Die meisten Trihalogenide der Gruppe 4 und die Tetrahalogenide der Gruppe 5 der Übergangsmetalle bilden Strukturen mit quasi-eindimensionalen Ketten von (idealisiert) oktaedrischer Koordination der Metallatome aus. Ein interessanter Aspekt dieser Verbindungen ist die mit der Flächen- bzw. Kantenverknüpfung der Oktaeder einhergehende Verzerrung, die zu alternierenden Metall–Metall-Abständen entlang der Kettenrichtung führt.

Kristallstrukturanalysen an solchen quasi-eindimensionalen Verbindungen haben in der Vergangenheit stets zu Schwierigkeiten geführt, die zum Teil auf der schlechten Kristallqualität der faserförmigen Kristalle beruhen. Insofern wurden die Strukturen wie z. B. in ZrI₃ [1] und NbCl₄ [2–5] lange diskutiert. Von den Niobtetrahalogeniden sind inzwischen die Kristallstrukturen von α -NbI₄ [6] und NbCl₄ [5] (NbF₄ kristallisiert in einer Schichtstruktur) aufgeklärt und hinsichtlich ihrer Leitungseigenschaften [7–9] und ihrer Elektronenstruktur [10–12] intensiv untersucht worden. Die entsprechenden Tantaltetrahalogenide gelten als isotyp [13] mit NbCl₄. Genauere kristallographische Daten liegen bisher jedoch nicht vor.

Experimentelle Angaben

TaI₂Cl₂ entsteht bei der Reaktion von TaCl₅ mit TaI₅ und Tantalpulver. Die Reaktionen wurden in

verschweißten Tantal-Behältern durchgeführt, die zum Schutz gegen Oxidation mit Quarzglas ummantelt wurden. Die Verbindung wurde zuerst bei der Reaktion eines Gemenges mit der Bruttozusammensetzung 'Ta₆I₅Cl₅S' beobachtet und mittels semiquantitativer Elektronenstrahlanalyse als TaI₂Cl₂ identifiziert. Im Anschluß hieran erfolgte die Synthese ausgehend von formelgemäßen Anteilen der Reaktionspartner. Das Gemenge aus TaCl₅, TaI₅ und Ta wurde 5 Tage bei 450 °C gehalten und anschließend langsam (innerhalb von 2 Tagen) auf R.T. abgekühlt. Das Produkt bestand einheitlich aus braunschwarzen, stäbchenförmigen Kristallen von TaI₂Cl₂, die auf leichten Druck längs ihrer Nadelrichtung [001] aufspießen.

Röntgenographische Strukturbestimmung

Zur Strukturbestimmung wurden säulenförmige Einkristalle von TaI₂Cl₂ unter trockener Argonatmosphäre in Glaskapillaren eingeschmolzen. Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen ergaben Immm, I222 und die unterschiedlichen Aufstellungen von Imm2 als mögliche Raumgruppen. Intensitätsmessungen erfolgten bei Raumtemperatur mit einem Siemens (AED) Einkristalldiffraktometer nach der ω -scan-Methode. Weitere Daten zur Kristallstrukturanalyse sind in Tab. I angegeben. Die Strukturaufklärung erfolgte zunächst in der Raumgruppe Imm2, ausgehend von der Annahme linearer Ketten parallel zur Nadelrichtung (c). Sukzessive Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und Fourier-Synthesen (SHELX-76 [14], Atomstreuaktoren nach Cromer und Mann [15]) konvergierten bei $R =$

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/91/0300-0289/\$ 01.00/0

Raumgruppe	Immm
Z	2
a [pm]	831,4(5)
b [pm]	993,7(4)
c [pm]	748,5(4)
V [Å ³]	618,4
Ber. Dichte [g/cm ⁻³]	2,72
Molare Masse [g/mol]	505,7
Kristallgröße [mm ³]	0,15 × 0,15 × 0,35
μ (MoKα) [cm ⁻¹]	135,4
Diffraktometer, Strahlung	Siemens (AED 2), MoKα
Scan-Methode	ω
Gemessene Intensitäten	2373 (2θ ≤ 50°)
Symmetrieunabhängige Intensitäten	333
mit F _o ² > 3σ(F _o ²)	298
Anzahl der verfeinerten Parameter	19
R = Σ F _o - F _c /Σ F _o	0,037
R _w = [Σw(F _o - F _c) ² /Σw F _o ²] ^{1/2}	0,031
max. shift/esd	< 0,001
Restelektronendichte [e/Å ³]	≤ 1,8

Tab. I. Daten zur Kristallstrukturanalyse von TaI₂Cl₂.

Atom x	y	z	U ₁₁ ^a	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₃	
Ta	0,0	0,0	0,2897(1)	334(6)	281(5)	196(5)	0
I1	0,0	0,7737(2)	0,5	489(9)	305(8)	256(8)	0
I2	0,0	0,1916(2)	0,0	546(9)	308(8)	223(7)	0
Cl	0,2868(5)	0,0	0,2675(5)	346(16)	263(11)	222(11)	10(16)

Tab. II. Atompositionen und anisotrope Temperaturfaktoren in TaI₂Cl₂.

^a U_{ij} in pm², U₁₂ = U₂₃ = 0. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: exp[-2π²(U₁₁h²a*² + ... + 2U₂₃klb*c* + ...)].

Tab. III. Wichtige Bindungsabstände (pm) in TaI₂Cl₂.

Atome	Abstand
Ta–Ta	314,9(2)
Ta–Ta	433,7(3)
Ta–I1	274,5(2)
Ta–I2	288,5(2)
Ta–Cl	338,7(2)

0,037 für die Raumgruppe Immm. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde mittels ψ-scan-Daten durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

TaI₂Cl₂ kristallisiert nach dem gleichen Strukturprinzip wie α-NbI₄ (Cmc2₁) und NbCl₄ (I2/m, β = 91,9°) in der Raumgruppe Immm. Die Struktur enthält eindimensionale Ketten von *trans*-kantenverknüpften Oktaedern TaI_{4/2}Cl₂ mit einer deutlichen Paarbildung benachbarter Ta-Atome

(Abb. 2). Die Ta–Ta-Abstände betragen 314,9(2) pm bzw. 433,6(3) pm. Die kurzen Ta–Ta-Bindungsabstände liegen zwischen den entsprechenden Werten, die man in NbCl₄ (302,9 pm) und α-NbI₄ (331 pm) findet. Der Zusammenhalt benachbarter Ketten in TaI_{4/2}Cl₂ (Abb. 1) beruht auf van der Waals-Kräften. Für die Verzerrung entlang der Kettenrichtung sind offenbar elektronische Gründe des vorliegenden Ta-d¹-Systems verantwortlich.

Bandstruktur. Berechnungen der elektronischen Struktur wurden nach der Extended-Hückel-Methode für die erste Brillouin-Zone der eindimensionalen Kette (TaI₂Cl₂)₂ durchgeführt [16] (Abb. 2). Hierzu ging man sowohl von der Realstruktur wie auch von einem idealisierten Modell aus, in dem alle Tantal- und Halogenatome äquidistant entlang der Kette angeordnet sind (die Ta–Ta-Abstände wurden hierzu auf 374 pm gemittelt).

Für die Berechnung der idealisierten Elektronenstruktur des d¹-Systems genügt prinzipiell die Betrachtung einer $\frac{1}{2}$ [TaI_{4/2}Cl₂]-Einheit als die erste

Brillouin-Zone. In der Realstruktur erfordert die Verzerrung eine Berücksichtigung von zwei Einheiten entsprechend $\frac{1}{2}[(\text{TaI}_4)_2\text{Cl}_2]$. Man erhält die doppelte Anzahl von Energiebändern für die erste Brillouin-Zone und damit formal ein d²-System.

Der in Abb. 3 gezeigte Bereich der Zustandsdichten berücksichtigt Energiebänder für I(s), Cl(p), I(p) und Ta(d) nach ansteigender Energie. Das lokale Koordinationssystem wurde so gewählt, daß z entlang der Kettenrichtung und x orthogonal hierzu in der Ebene der Cl-Atome liegt. Resultierend erhält man drei Orbitale, die nur vernachlässigbare Metall-Halogen- σ -Wechselwirkungen aufweisen: dz², dxy und dxz.

In der idealisierten Struktur entsprechen die vorgenannten Orbitale (Energiebänder) dem d-Block zwischen -8 und -10 eV in Abb. 3. Die Dispersion der d-Bänder in diesem Bereich wirkt überlappend, unabhängig davon, ob die Halogen-

atome exakt symmetrisch angeordnet sind. Aus der Lage des höchsten, besetzten Energieniveaus (in Abb. 3 durch einen Pfeil gekennzeichnet) resultieren für die idealisierte Struktur metallische Eigenschaften, unabhängig davon, ob für die erste Brillouin-Zone eine oder zwei [TaI₂Cl₂]-Einheiten berücksichtigt werden.

Anders sind die Verhältnisse in der realen Struktur (Abb. 3). Der zuvor betrachtete d-Block ist nun aufgespalten und erstreckt sich innerhalb des Bereiches zwischen -7 und -11 eV. Die entsprechenden Zustandsdichten korrespondieren mit den Bändern mit überwiegendem dz²-, (dxy-, dxz-), (dxy-, dxz-), dz²-Charakter, nach steigender bzw. fallender Energie. Unter Annahme einer exakten Elektronenpopulation ist das untere d-Band (mit überwiegendem dz²-Charakter), welches für die σ -Überlappung der Ta-Atome zuständig ist, vollständig mit Elektronen gefüllt. Der höchste besetz-

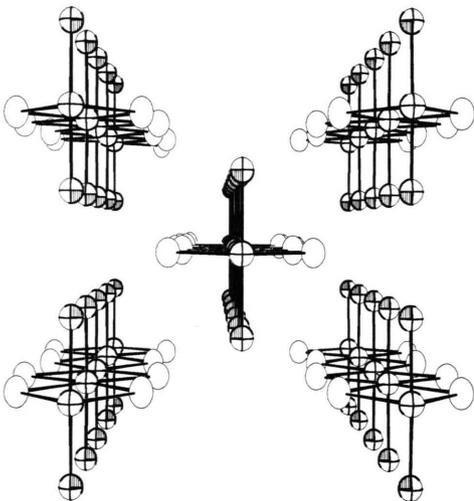


Abb. 1. Perspektivische (110)-Projektion der Struktur von TaI₂Cl₂. (Durchkreuzte Kugeln: Ta; Kugeln mit schattiertem Quadranten: Cl; leere Kugeln: I).

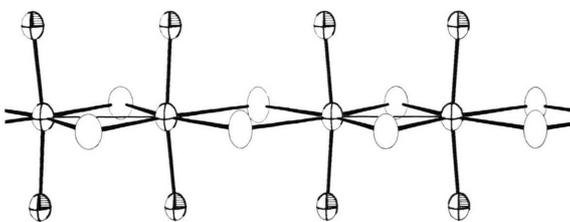


Abb. 2. Ausschnitt aus einer $\frac{1}{2}[(\text{TaI}_4)_2\text{Cl}_2]$ -Kette.

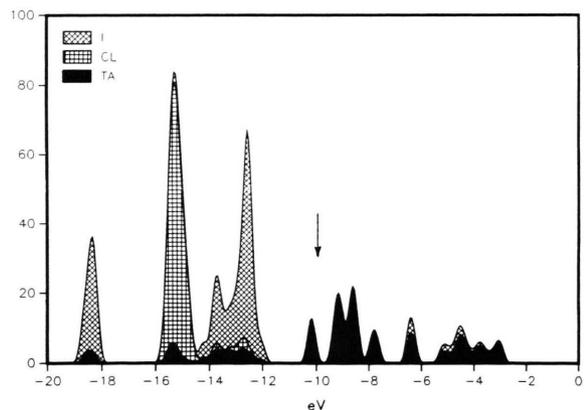
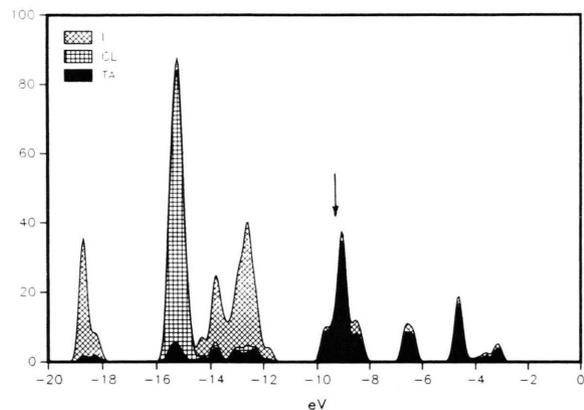


Abb. 3. Berechnete Zustandsdichte (DOS) für TaI₂Cl₂ (unten) und für die idealisierte Struktur (oben). Pfeile markieren den höchsten besetzten Energiezustand.

te Energiezustand ist in Abb. 3 durch einen Pfeil gekennzeichnet. Die berechnete Bandlücke zum nächst höheren Zustand liegt bei 0,8 eV.

Die Paarbildung von TaI_{4/2}Cl₂-Einheiten korreliert mit der Aufspaltung der entlang der Kettenrichtung orientierten dz²-Zustände, wodurch die Gesamtenergie des Systems gegenüber der idealisierten Kette abgesenkt wird. Der Übergang von der idealisierten Struktur zur realen Struktur entspricht einem Metall-Halbleiter-(Isolator-)Übergang, mit einer Stabilisierung der eindimensiona-

len Kette durch eine Peierls-Verzerrung [17]. Dieses Verhalten steht in einer qualitativen Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Halbleitereigenschaften für die Nb- und Ta-Tetrahalogenide (Cl, Br, I) sowie mit den für NbCl₄ und α-NbI₄ berechneten Elektronenstrukturen.

Prof. G. Meyer und Prof. J. D. Corbett danke ich für die Bereitstellung von Mitteln. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für Unterstützung dieser Arbeit durch ein Stipendium.

-
- [1] A. Lachgar, D. S. Dudis und J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **29**, 2242 (1990).
 [2] H. G. v. Schnering und H. Wöhrle, *Angew. Chem.* **75**, 684 (1963).
 [3] P. Frere, *Ann. Chim.* **7**, 85 (1962).
 [4] R. E. McCarley und B. A. Torp, *Inorg. Chem.* **2**, 540 (1963).
 [5] D. R. Taylor, J. C. Calabrese und E. M. Larsen, *Inorg. Chem.* **16**, 721 (1977).
 [6] L. F. Dahl und D. L. Wampler, *Acta Crystallogr.* **15**, 903 (1962).
 [7] O. G. Blight und D. L. Kepert, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 504 (1971).
 [8] D. L. Kepert und R. E. Marshall, *J. Less Com. Met.* **34**, 153 (1974).
 [9] R. G. Clemmer, Univ. of Wisconsin-Madison, Ph. D. Thesis (1977).
 [10] M.-H. Whangbo und M. J. Foshee, *Inorg. Chem.* **20**, 113 (1971).
 [11] G. Stucky, A. J. Schultz und J. M. Williams, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **7**, 310 (1977).
 [12] D. W. Bullett, *Inorg. Chem.* **19**, 1780 (1980).
 [13] D. L. Kepert, "The Early Transition Metals", Academic Press, New York (1972).
 [14] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Univ. of Cambridge, England (1976).
 [15] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968).
 [16] H_{ii}- und zeta-Werte sowie Koeffizienten für Ta aus: *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **14**, 225 (1974); H. Busch und H. B. Gray, *Theor. Chim. Acta* **4**, 367 (1966).
 [17] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, S. 108, Oxford University Press London (1955).