

Beiträge zur Chemie der binären Verbindungen der Übergangselemente

VON PROF. DR. HAAKON HARALDSEN

CHEMISCHES INSTITUT A, UNIVERSITÄT OSLO, BLINDERN (NORWEGEN)

Herrn Professor W. Klemm zum 70. Geburtstag gewidmet

Phasen- und Strukturverhältnisse der Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen der 4d- und 5d-Übergangselemente der IV. bis VII. Gruppe des Periodensystems werden besprochen. Homologe Elemente verhalten sich den Chalkogenen gegenüber sehr ähnlich; besonders ist dies der Fall bei Niob und Tantal, Molybdän und Wolfram. Jedoch haben Zirkonium, Niob und Molybdän eine größere Neigung zur Bildung chalkogenarmer Phasen als ihre Homologen Hafnium, Tantal und Wolfram. Subchalkogenide kennt man nur von Zirkonium und Niob. Die Zahl der Phasen und die Neigung zur Bildung von Mischkristallphasen sind bei den Telluriden deutlich geringer als bei den Sulfiden und Seleniden. Die Kristallstrukturen der Telluridphasen unterscheiden sich ebenfalls von denen der analog zusammengesetzten Sulfid- und Selenidphasen. – Außerdem wird eine Übersicht über die Phasen- und Strukturverhältnisse der Arsen- und Antimonverbindungen der 4d- und 5d-Übergangselemente der V. bis VII. Gruppe gegeben.

I. Einleitung

Die bisherigen Untersuchungen über die Verbindungen der Übergangselemente mit den Chalkogenen Schwefel, Selen und Tellur haben gezeigt, daß diese Stoffklasse ein recht vielseitiges und in vieler Hinsicht eigenartiges Verhalten aufweist. Am besten untersucht sind die Chalkogenide der 3d-Übergangselemente. Neben Verbindungen einfacher stöchiometrischer Zusammensetzung wie AX , A_2X_3 und AX_2 existieren Phasen mit zum Teil ausgedehnten Homogenitätsbereichen, deren Zusammensetzung entweder mit der Formel $A_{1-x}X$ ($0 \leq x \leq 0,5$) oder $A_{1+x}X_2$ ($0 \leq x \leq 1$) ausgedrückt werden kann.

Die Phasen, die verschiedenen Werten von x entsprechen, haben im allgemeinen eine NiAs- oder $Cd(OH)_2$ -ähnliche Struktur, die sich von diesen Grundstrukturen durch Subtraktion bzw. Addition von Metallatomen ableiten läßt. Im erstgenannten Falle ist die Zusammensetzung der Phase vorzugsweise mit der Formel $A_{1-x}X$, im zweiten Falle mit der Formel $A_{1+x}X_2$ auszudrücken. Oft ist die Subtraktion bzw. Addition von einer Symmetrierniedrigung begleitet und führt zur Bildung von Überstrukturen und Strukturen, in denen die entstandenen Leerstellen bzw. die eingelagerten Metallatome mehr oder weniger regelmäßig im Gitter verteilt sind. Nähere Untersuchungen haben weiterhin ergeben, daß Verbindungen mit der genauen stöchiometrischen Zusammensetzung AX nur in wenigen Fällen vorliegen. Eine Struktur des eigentlichen NiAs-Typs tritt deshalb auch nur selten in Erscheinung. Meistens ist dieser Strukturtyp in einer mehr oder weniger stark abgeänderten Form entweder, wie schon erwähnt, mit einer Subtraktionsphase, oder, bei einem Überschuß von Metallatomen, mit einer Additionsphase $A_{1+x}X$ verbunden.

Eine Struktur vom $Cd(OH)_2$ -Typ wurde bei den Chalkogeniden der 3d-Übergangselemente hauptsächlich bei den Diverbindungen des Titans und Vanadins nachgewiesen. Auch hier scheinen allerdings geringe Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung AX_2 , entsprechend einem geringen Überschuß an Metallatomen, in den meisten Fällen vorzuliegen. Von den Chalkogeniden der 3d-Übergangselemente kristallisieren sonst nur die Ditelluride des Kobalts und Nickels im $Cd(OH)_2$ -Typ. Die übrigen Dichalkogenide des Kobalts und Nickels und die Dichalkogenide des Mangans und Eisens haben entweder eine Struktur vom Pyrit- oder vom Markasittyp. Chrom nimmt insofern eine Sonderstellung ein, als es keine Diverbindung mit Schwefel, Selen oder Tellur bildet. – Wegen weiterer Einzelheiten über die Chalkogenide der 3d-Übergangselemente muß auf die zusammenfassenden Darstellungen^[1-5] verwiesen werden.

Unter den 4d- und 5d-Übergangselementen verhalten sich die Platinmetalle den Chalkogenen gegenüber in vieler Hinsicht anders als die 3d-Übergangselemente, wenn auch viele Ähnlichkeiten vorhanden sind^[1]. Wie die 3d-Übergangselemente bilden die Platinmetalle nur wenige Monoverbindungen der stöchiometrischen Zusammensetzung AX . Die einzigen Verbindungen dieser Zusammensetzung sind die beiden Sulfide PdS und

[1] H. Haraldsen, *Experientia Suppl.* VII, 165 (1957).

[2] H. Hahn, *Chemical Society Symposia Bristol 1958* (chem. Soc. London), Special Publication No. 12, 263 (1958).

[3] J. Flahaut, *Bull. Soc. chim. France* 1960, 1282.

[4] F. Jellinek, *Ark. Kemi* 20, 447 (1963).

[5] A. Kjekshus u. W. B. Pearson, *Solid State Chem.* 1, 83 (1964).

PtS, das Selenid PdSe^[6] und die drei Telluride RhTe, PdTe und PtTe. Eine Struktur vom NiAs-Typ besitzen nur RhTe und PdTe. PdS, PdSe und PtS haben eine Struktur tetragonaler Symmetrie; PtTe kristallisiert orthorhombisch.

Diverbindungen bilden die Platinmetalle mit sämtlichen drei Chalkogenen Schwefel, Selen und Tellur. Nur die drei Platindichalkogenide PtS₂, PtSe₂ und PtTe₂ sowie die Ditelluride von Palladium, Rhodium und Iridium (PdTe₂, RhTe₂ und IrTe₂) besitzen eine Struktur vom Cd(OH)₂-Typ. Die meisten übrigen Diverbindungen der Platinmetalle haben eine Struktur vom Pyrittyp; einige besitzen dem Pyrit- oder dem Markasittyp nahe verwandte, orthorhombische Strukturen. Ein Rhodiumdisulfid und ein Iridiumdiselenid mit stöchiometrischer Zusammensetzung scheinen allerdings nicht zu existieren. Rhodium und Iridium bilden aber noch chalkogereichere Verbindungen als die Diverbindungen. Bei Iridium ließ sich sogar ein Triselenid (IrSe₃) nachweisen^[1,7]. Wie schon von Biltz und Mitarbeitern^[8] gefunden wurde, haben diese chalkogereichen Phasen eine pyritähnliche Struktur niedriger Symmetrie.

Die Platinmetall/Chalkogensysteme unterscheiden sich von den entsprechenden Systemen der 3d-Übergangselemente auch dadurch, daß Phasen mit einer Zusammensetzung zwischen AX und AX₂ nur in den Rhodium- und Iridium-Systemen mit Schwefel und Selen vorliegen. Die Strukturen dieser Phasen sind noch unbekannt.

Bei den Platinmetallen findet man auch keine ausgesprochene Neigung zur Bildung von Chalkogenidphasen mit ausgedehnten Homogenitätsgebieten. Das gleiche gilt für die Systeme Rhodium/Tellur und Palladium/Tellur, in denen sowohl eine Phase mit NiAs-ähnlicher als auch eine mit Cd(OH)₂-ähnlicher Struktur vorhanden ist. Neuere Untersuchungen haben allerdings gezeigt, daß PdTe oberhalb 640 °C kontinuierlich in PdTe₂ übergeht^[9-11].

In magnetischer Hinsicht unterscheiden sich die Platinmetallchalkogenide deutlich von den Chalkogeniden der 3d-Übergangselemente. Bei den letztgenannten Verbindungen findet man je nach Zusammensetzung und Temperatur Paramagnetismus, Ferromagnetismus, Antiferromagnetismus oder Ferrimagnetismus. Die Platinmetallverbindungen sind meistens diamagnetisch oder nur schwach paramagnetisch.

II. Chalkogenide der 4d- und 5d-Übergangselemente der IV. bis VII. Gruppe des Periodensystems

1. Sulfide

Die Chalkogenide der 4d- und 5d-Übergangselemente der IV. bis VII. Gruppe des Periodensystems waren neuerdings Gegenstand mehrerer Untersuchungen. Eine Übersicht über die Phasen- und Strukturverhältnisse bei den Schwefelsystemen gibt Tabelle 1. Die Da-

Tabelle 1. Sulfide der 4d- und 5d-Übergangselemente.

Elemente	Subsulfide A _{1+x} S	Monosulfide A _{1-x} S	Sesquisulfide A _{1+x} S ₂ -Phasen	Disulfide AS ₂	Trisulfide AS ₃	Heptasulfide A ₂ S ₇
Zr	ZrS _{0,5-0,8} WC- oder ≈ NiAs-Typ	ZrS _{0,9-1,5} ≈ NaCl-Typ		ZrS _{1,7-2,0} Cd(OH) ₂ -Typ	ZrS ₃ ZrSe ₃ -Typ	
Nb	NbS _{0,9} > 850 °C NiAs-Typ	NbS _{1,0-1,2} < 800 °C NbS-Typ	NbS _{1,40-1,54} > 1000 °C 2s-Nb _{1+x} S ₂ - Typ NbS _{1,33-1,8} 800 °C 3s-Nb _{1+x} S ₂ -Typ NbS _{1,6-1,8} 1100 °C	NbS ₂ > 850 °C 2s-NbS ₂ -Typ < 800 °C 3s-NbS ₂ -Typ	NbS ₃ ZrSe ₃ -Typ (?)	
Mo			MoS _{1,5} Mo ₂ S ₃ -Typ	MoS ₂ MoS ₂ -Typ 3s-NbS ₂ -Typ	MoS ₃ [a] amorph	
Tc				TcS ₂ MoS ₂ -Typ		Tc ₂ S ₇ Typ?
Hf		HfS Typ?	HfS _{1,5} Cd(OH) ₂ /NiAs-Typ	HfS ₂ Cd(OH) ₂ -Typ	HfS ₃ ZrSe ₃ -Typ	
Ta			TaS _{1,48-1,67} 2s-Nb _{1+x} S ₂ - Typ TaS _{1,67} 6s-Ta _{1+x} S ₂ - Typ TaS _{1,75} 3s-Nb _{1+x} S ₂ - Typ	TaS ₂ Cd(OH) ₂ -Typ 2s-NbS ₂ -Typ 3s-NbS ₂ -Typ 6s-TaS ₂ -Typ	TaS ₃ o-rhomb.	
W				WS ₂ MoS ₂ -Typ 3s-NbS ₂ -Typ	WS ₃ amorph	
Re				ReS ₂ MoS ₂ -Typ 3s-NbS ₂ -Typ	ReS ₃ (?)	Re ₂ S ₇ [a] amorph

[a] Jellinek [4] rechnet auch mit Phasen der ungefähren Zusammensetzung MoS_{2,0-2,4} und ReS_{2,0-2,4}.

[6] K. Schubert, H. Breimer, W. Burkhardt, E. Günzel, R. Haufler, H. L. Lukas, H. Vetter, J. Wegst u. M. Wilkens, Naturwissenschaften 44, 229 (1957).

[7] L. Søvdal, Dissertation, Universität Oslo, 1954.

[8] R. Juza, O. Hülsmann, K. Meisel u. W. Biltz, Z. anorg. allg. Chem. 225, 369 (1935); W. Biltz, J. Laar, P. Ehrlich u. K. Meisel, ibid. 233, 257 (1937); W. Biltz, ibid. 233, 282 (1937).

[9] Z. S. Medvedeva, M. A. Klochko, V. G. Kuznetsov u. S. N. Andreeva, Russ. J. inorg. Chem. (engl. Übersetzung von J. anorg. Chem. (russ.)) 6, 886 (1961).

[10] J. Guggenheim, F. Hulliger u. J. Müller, Helv. physica Acta 34, 408 (1961).

[11] A. Kjekshus u. W. B. Pearson, Canad. J. Physics 43, 438 (1965).

ten entstammen hauptsächlich der zusammenfassenden Darstellung von *Jellinek* [4].

Mehrere Phasen zeichnen sich durch ausgedehnte Homogenitätsbereiche aus und besitzen z.T. Strukturen, die sich in ähnlicher Weise von bestimmten Grundtypen ableiten, wie es bei den Chalkogeniden der 3d-Übergangselemente der Fall ist. Nur im Zirkonium/Schwefelsystem bildet aber eine Struktur vom $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Typ die Grundlage für eine Mischkristallbildung durch Addition von Metallatomen [12]. Für das Hafnium/Schwefelsystem liegen keine gesicherten Angaben über Mischkristallbildung vor [13]. Die unterschiedlichen Gitterkonstanten des Hafniumdisulfids, die *Haraldsen, Kjekshus, Røst* und *Steffensen* [14] ($a = 3,633 \text{ \AA}$, $c = 5,862 \text{ \AA}$), sowie *McTaggart* und *Wadsley* [13] ($a = 3,635 \text{ \AA}$, $c = 5,837 \text{ \AA}$) fanden, können jedoch darauf hindeuten, daß auch Hafniumdisulfid Mischkristalle bilden kann. Das Vorliegen einer Struktur vom $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Typ bei HfS_2 und vom $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{NiAs}$ -Typ bei Hafniumsesquisulfid [13] macht diese Annahme ebenfalls wahrscheinlich.

Die Aufnahme von Metallatomen, die zur Bildung des Hafniumsesquisulfids mit einer Struktur vom $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{NiAs}$ -Typ führt, geht jedoch nicht so weit, daß sämtliche oktaedrische Lücken, die sich im $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Typ zwischen den AX_2 -Schichten befinden, mit Metallatomen besetzt werden. Es müßte dabei eine Struktur vom NiAs-Typ der Zusammensetzung HfS entstehen. Hafniummonosulfid hat aber keine Struktur vom NiAs-Typ, sondern eine noch unbekannte Struktur [13].

Eine Struktur vom NiAs-Typ wurde auch nicht im Zirkonium/Schwefelsystem nachgewiesen. Zirkoniummonosulfid gehört vielmehr zu einem Einphasengebiet, das auch die Zusammensetzung Zr_2S_3 einschließt, und für das eine kubische Überstruktur vom NaCl-Typ gefunden wurde [12]. Für die Subsulfidphase $\text{ZrS}_{0,5-0,8}$ haben *Hahn* und Mitarbeiter [12] eine Struktur vom WC-Typ vorgeschlagen. *Jellinek* [4] hält es aber nicht für ausgeschlossen, daß die Phase eine ungeordnete, NiAs-ähnliche Struktur hat.

Mit Sicherheit ist eine Struktur vom NiAs-Typ nur beim Niobsubdisulfid $\text{NbS}_{0,9}$ nachgewiesen worden [4, 15]. Dies ist wiederum ein Beispiel für die Neigung des NiAs-Typs, bei etwas geringerem Chalkogengehalt (X-Gehalt) aufzutreten als es die Formel AX verlangt.

Die Strukturen der A_{1+x}X_2 -Phasen, die im Niob- und Tantal/Schwefelsystem gefunden wurden, leiten sich nicht von der $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Struktur ab, sondern von Strukturtypen, die *Jellinek* [4] als $2s\text{-Nb}_{1+x}\text{S}_2$ -Typ, $3s\text{-Nb}_{1+x}\text{S}_2$ -Typ und $6s\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ -Typ bezeichnet hat. Es handelt sich dabei ebenfalls um typische Schichtstrukturen. Sie unterscheiden sich vom $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Typ vor allem dadurch, daß die sechs Schwefelatome, die jedes Metallatom umgeben, nicht ein Oktaeder, sondern ein trigonales Prisma bilden. Untereinander unterscheiden sich die drei Strukturtypen durch die Art, in der die AX_2 -Schichten in Richtung der c-Achse aufeinander gelagert sind. Je nachdem wie die Schichten aufeinander-

gestapelt sind, können auch mehrere andere Strukturtypen entstehen. Wegen der verschiedenen Möglichkeiten und der dazu gehörigen Strukturtypen muß vor allem auf die Arbeiten von *Jellinek* [4] und von *Brown* und *Berntsen* [16] verwiesen werden.

Die Disulfide mit Ausnahme von Zirkonium-, Hafnium- und Technetiumdisulfid sind polytyp. Für Tantaldisulfid gibt *Jellinek* [4] fünf Strukturen an, von denen eine dem $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Typ angehört. Außer den vier Strukturen in Tabelle 1 soll noch eine existieren, in der die TaS_2 -Schichten willkürlich aufeinander gelagert sind. Bei Molybdän-, Wolfram- und Rheniumdisulfid liegt außer der schon seit langem bekannten hexagonalen Struktur vom MoS_2 -Typ (von *Jellinek* [4] als $2s\text{-MoS}_2$ -Typ bezeichnet) auch eine rhomboedrische Struktur des $3s\text{-NbS}_2$ -Typs vor [15, 17–19]. Kürzlich wurde diese Struktur auch bei natürlich vorkommendem Molybdändisulfid nachgewiesen [20–22].

Sämtliche in Tabelle 1 genannten Metalle mit Ausnahme von Technetium und möglicherweise Rhenium bilden Trisulfide. Die Trisulfide des Molybdäns und Wolframs sind allerdings bis jetzt nur in röntgenamorpher Form erhalten worden [4, 19]. Die Existenz des Rheniumtrisulfids ist noch nicht gesichert.

Obwohl keine vollständige Strukturbestimmung ausgeführt wurde, nimmt man an, daß Zirkonium- [12] und Hafniumtrisulfid [13] mit dem monoklinen ZrSe_3 , dessen Struktur *Krönert* und *Plieth* [23] bestimmten, isostrukturell sind. Ob Niobtrisulfid diese Struktur besitzt, ist noch fraglich [24]. Tantaltrisulfid hat eine Struktur orthorhombischer Symmetrie [25]. – Daß Rhenium ein Dirheniumheptasulfid (Re_2S_7) bildet, ist schon von *Biltz* und *Weibke* [26] erkannt worden. Bei Technetium werden ein Disulfid vom MoS_2 -Typ und ein Ditechnetiumheptasulfid (Tc_2S_7) beschrieben [27].

Unter den 3d-Übergangselementen bilden nur Titan und Vanadin schwefelreiche Verbindungen ähnlicher Zusammensetzung. Von Titan ist ein Trisulfid TiS_3 , von Vanadin ein Tetrasulfid VS_4 und möglicherweise auch ein Pentasulfid VS_5 [28] bekannt. Die Struktur des Vanadintetrasulfids ist von *Hellner* und Mitarbeitern [29]

[16] B. E. Brown u. D. J. Berntsen, Acta crystallogr. 18, 31 (1965).

[17] R. E. Bell u. R. E. Herfert, J. Amer. chem. Soc. 79, 3351 (1957).

[18] S. A. Semiletov, Kristallographie (russ.) 6, 536 (1961); Soviet Physics, Crystallography (engl. Übersetzung) 6, 428 (1962).

[19] J. C. Wildervanck u. F. Jellinek, Z. anorg. allg. Chem. 328, 309 (1964).

[20] S. Graeser, Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 44, 121 (1964).

[21] R. J. Traill, Canad. Mineralogist 7, 524 (1963).

[22] J. Takéuchi u. W. Nowacki, Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 44, 105 (1964).

[23] W. Krönert u. K. Plieth, Naturwissenschaften 45, 416 (1958); Z. anorg. allg. Chem. 336, 207 (1965).

[24] S. Furuseth u. A. Kjekshus, persönliche Mitteilung.

[25] E. Bjerkelund u. A. Kjekshus, Z. anorg. allg. Chem. 328, 235 (1964).

[26] W. Biltz u. F. Weibke, Z. anorg. allg. Chem. 203, 3 (1932).

[27] R. Colton u. R. D. Peacock, Quart. Rev. (chem. Soc. London) 16, 299 (1962).

[28] E. Gaudsfroy, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 237, 1705 (1953).

[29] R. Allmann, J. Baumann, A. Kutoglu, H. Rösch u. E. Hellner, Naturwissenschaften 51, 263 (1964).

[12] H. Hahn, B. Harder, U. Mutschke u. P. Ness, Z. anorg. allg. Chem. 292, 82 (1957).

[13] F. K. McTaggart u. A. D. Wadsley, Austral. J. Chem. 11, 445 (1958).

[14] H. Haraldsen, A. Kjekshus, E. Røst u. A. Steffensen, Acta chem. scand. 17, 1283 (1963).

[15] F. Jellinek, G. Brauer u. H. Müller, Nature (London) 185, 376 (1960).

bestimmt worden und zeigt das Vorhandensein von Gruppen aus je zwei Schwefelatomen, entsprechend der Formel $V(S_2)_2$ mit vierwertigem Vanadin.

2. Selenide

Die Selenide der 4d- und 5d-Übergangselemente der IV. bis VII. Gruppe des Periodensystems sind nicht so eingehend untersucht worden wie die Sulfide. Die bisherigen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Selenide der 4d- und 5d-Übergangselemente.

Elemente	Subselenide $A_{1+x}Se$	Monoselenide $A_{1-x}Se$	Sesquiselenide $A_{1+x}Se_2$ -Phasen	Diselenide As_2	Pentaseleide A_2Se_5	Triselenide As_3	Heptaseleide A_2Se_7	Tetra- selenide As_4
Zr	$ZrSe_{0,6-0,8}$ WC-Typ	$ZrSe_{1,0-1,4}$ NaCl-Typ		$ZrSe_{1,7-2,0}$ $Cd(OH)_2$ -Typ		$ZrSe_3$ $ZrSe_3$ -Typ		
Nb	$NbSe_{0,80}$ Ti_5Te_4 -Typ		$NbSe_{1,33}$ Nb_3Se_4 -Typ	$NbSe_{1,55-2,00}$ $2s-Nb_{1+x}S_2$ -Typ $3s-Nb_{1+x}S_2$ -Typ $4s-Nb_{1+x}Se_2$ -Typ				$\approx NbSe_4$ α, β, γ Typ?
Mo				$MoSe_{1,5}$ (?) $MoSe_2$ MoS_2 -Typ	Mo_2Se_5 (?)	$MoSe_3$ amorph		
Hf		$HfSe$ Typ?		$HfSe_{1,5}$ Typ? $HfSe_2$ $Cd(OH)_2$ -Typ		$HfSe_3$ $ZrSe_3$ -Typ		
Ta			$TaSe_{1,22-1,60}$ $2s-Nb_{1+x}S_2$ - Typ	$TaSe_{1,60-1,95}$ $6s-Ta_{1+x}S_2$ - Typ	$TaSe_{2,00}$ $Cd(OH)_2$ -Typ $2s-NbS_2$ -Typ $3s-NbS_2$ -Typ $4s-TaSe_2$ -Typ $6s-TaS_2$ -Typ	$TaSe_{3,00}$ $TaSe_3$ -Typ		
W				WSe_2 MoS_2 -Typ		WSe_3 amorph		
Re				$ReSe_2$ $ReSe_2$ -Typ			Re_2Se_7 (?)	

Im großen und ganzen ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei den Sulfiden. Beachtenswert ist vor allem, daß offenbar keine Strukturen vom NiAs- oder NiAs-ähnlichen Typ vorliegen, falls nicht Zirkoniumsubselenid $ZrSe_{0,6-0,8}$ in Analogie zu dem Vorschlag von Jellinek^[4] für das entsprechende Sulfid eine Struktur dieses Typs besitzt. Der in Tabelle 2 angegebene WC-Typ sowie die übrigen Daten über das Zirkonium/Selensystem stammen von Hahn und Ness^[30].

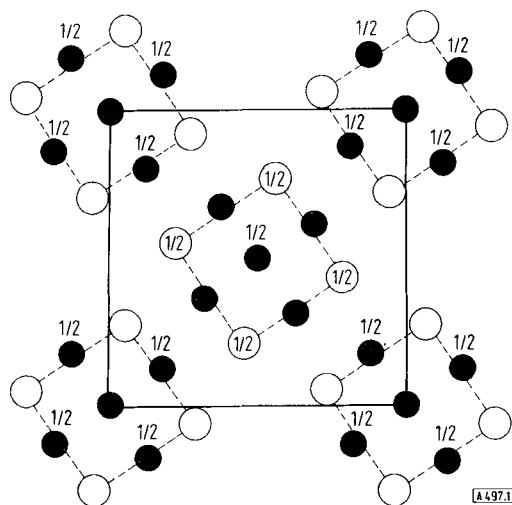


Abb. 1. [001]-Projektion der Ti_5Te_4 -Struktur nach [32].
●: Ti; ○: Te.

[30] H. Hahn u. P. Ness, Z. anorg. allg. Chem. 302, 37 (1959).

Niobsubselenid $NbSe_{0,80}$ kristallisiert im Ti_5Te_4 -Typ^[31]. Diesen Strukturtyp wiesen zuerst Grönvold, Kjekshus und Raaum^[32] nach. Abbildung 1 zeigt die tetragonale Struktur in [001]-Projektion. Die Titan- und Telluratome sind in Richtung der c-Achse in Ketten angeordnet. Die Tellurketten bilden quadratische Gruppen von je vier Ketten. Die Titanatome bilden Gruppen von je fünf Ketten, wobei eine der Ketten quadratisch von den vier anderen umgeben ist.

Es ist interessant, diese Struktur mit einer NiAs-Struktur der Zusammensetzung $TiTe$ zu vergleichen. In Abb. 2 ist eine

solche $TiTe$ -Struktur in [010]-Projektion wiedergegeben. Aus Abbildung 1 und 2 geht hervor, daß außer einer geringen Änderung in den Atomlagen der wesentlichste Unterschied der

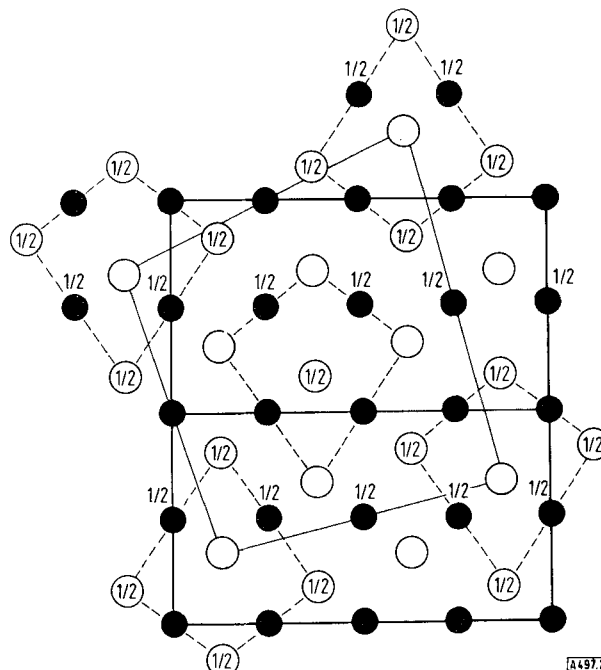


Abb. 2. [010]-Projektion einer $TiTe$ -Struktur vom NiAs-Typ nach [32].
●: Ti; ○: Te.

[31] K. Selte u. A. Kjekshus, Acta chem. scand. 17, 2560 (1963).
[32] F. Grönvold, A. Kjekshus u. R. Raaum, Acta crystallogr. 14, 930 (1961).

beiden Strukturen darin besteht, daß die Telluratome innerhalb der gestrichelt gezeichneten Vierecke der TiTe_4 -Struktur in der Ti_5Te_4 -Struktur mit Titanatomen ausgetauscht sind [32].

Im Ti_5Te_4 -Typ kristallisieren nicht nur die Chalkogenide Ti_5Te_4 , V_5S_4 [33], V_5Se_4 [34], Nb_5Se_4 [31] und Nb_5Te_4 [31], sondern auch die Antimonide Nb_5Sb_4 [35, 36] und Ta_5Sb_4 [36, 37] sowie die Arsenide Mo_5As_4 [36, 38] und $(\text{W}, \text{Ti})_5\text{As}_4$ [36].

Die Diselenide von Zirkonium [30] und Hafnium [13] haben, wie die entsprechenden Sulfide, eine Struktur vom $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Typ. Dieser Strukturtyp kommt ferner einer der fünf Modifikationen des Tantaldiselenids zu [39]. Die übrigen Modifikationen des Tantaldiselenids sowie die Modifikationen des Niobdiselenids und die sich anschließenden Mischkristalle haben Strukturen, die denen der analogen Sulfide entsprechen [16, 39–41]. Neu sind nur die Strukturen vom 4s-Typ. In der Zusammensetzung der Phasen sind allerdings Unterschiede vorhanden.

Neuere Untersuchungen deuten darauf hin, daß der $2s\text{-Nb}_{1+x}\text{S}_2$ -Typ als einzige Struktur im Gebiet $\text{NbSe}_{1,9-2,0}$ vorliegt, und daß die beiden übrigen Strukturen erst bei noch geringeren Selenkonzentrationen auftreten [42]. Es dürfte deshalb fraglich sein, ob die drei Strukturen, die für das Diselenid angegeben wurden, tatsächlich Polytype derselben Phase waren, und ob nicht vielmehr Phasen verschiedener Zusammensetzung vorlagen.

Etwas Ähnliches wurde bei den Tantaldiseleniden gefunden [39]. Die einzigen Strukturen, die bei stöchiometrisch zusammengesetztem Tantaldiselenid vorliegen, scheinen dem $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Typ und dem 4s- NbSe_2 -Typ anzugehören. Die übrigen von Kadijk, Huisman und Jellinek [41] sowie Brown und Beerntsen [16] angegebenen Strukturen treten offenbar erst bei geringeren Selenkonzentrationen in Erscheinung. So wurden der $2s\text{-Nb}_{1+x}\text{S}_2$ -Typ in den Bereichen $\text{TaSe}_{1,22-1,60}$ und $\text{TaSe}_{1,95-2,00}$ und der 6s- TaS_2 -Typ im Bereich $\text{TaSe}_{1,60-1,95}$ nachgewiesen. Diese Ergebnisse würden bedeuten, daß die in Tabelle 2 angegebenen Mischkristallgebiete $\text{NbSe}_{1,55-2,00}$ und $\text{TaSe}_{1,22-2,00}$ in Wirklichkeit mehrere Phasen umfassen.

Bei Molybdän- und Wolframdiselenid liegt die hexagonale Struktur vom MoS_2 -Typ vor [43–45].

Rheniumdiselenid hat eine Struktur trikliner Symmetrie [46]. Die Ähnlichkeit mit der $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Struktur ist aus Abbildung 3 deutlich zu erkennen: Beide sind typische Schichtstrukturen. Jedes Rheniumatom ist von sechs Selenatomen in angenähert regulär-oktaedrischer Anordnung umgeben. Die Rheniumatome befinden sich

jedoch nicht, wie die Cadmiumatome in der $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Struktur, genau in der Mitte der Oktaeder, sondern sind etwas in Richtung einer der Oktaederflächen verschoben.

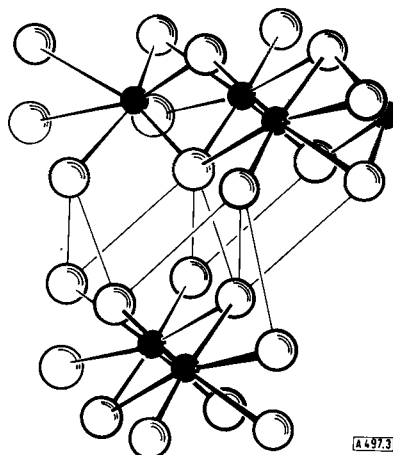


Abb. 3. Die ReSe_2 -Struktur nach [46]. ●: Re; ○: Se.

Dadurch entstehen drei kürzere und drei längere Rhenium-Selen-Abstände, und drei besonders kurze Rhenium-Rhenium-Abstände von 2,646, 2,837 und 2,927 Å. Der kleinste dieser Abstände ist sogar kleiner als der Rhenium-Rhenium-Abstand im Rheniummetall (2,75 Å). Dieser sowie die übrigen kurzen Rhenium-Rhenium-Abstände deuten darauf hin, daß im ReSe_2 -Gitter Bindungen zwischen den Rheniumatomen vorhanden sind, und daß diese Bindungen die Deformation der ReSe_2 -Struktur, verglichen mit der $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Struktur, verursachen.

Niobdiselenid Nb_3Se_4 hat eine hexagonale Struktur [47], in der jedes Niobatome von sechs Selenatomen, die ein deformiertes Oktaeder bilden, umgeben ist (Abb. 4). Die ganze Struktur kann als aus solchen Oktaedern, die an gemeinsamen Kanten zusammenstoßen, aufgebaut betrachtet werden. Wie in der ReSe_2 -Struktur sitzen die

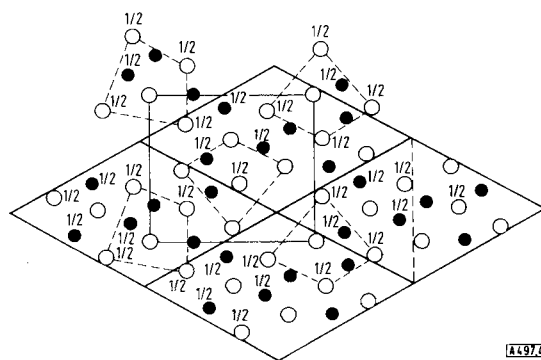


Abb. 4. [001]-Projektion der Nb_3Se_4 -Struktur nach [47]. ●: Nb; ○: Se.

Niobatome nicht genau in der Mitte der Oktaeder, so daß auch in dieser Struktur besonders kurze Metall-Metall-Abstände vorliegen, die auf Niob-Niob-Bindungen hindeuten.

So wie sich für die Atomanordnung der Ti_5Te_4 -Struktur Beziehungen zum NiAs -Typ nachweisen ließen, ist dies auch für die Nb_5Se_4 - und die Nb_3Se_4 -Struktur der Fall, wenn man entsprechende Gruppen von Atomen vergleicht [47]. Ein solcher Vergleich ist auf Grund der Abbildung 4 und der in

[47] K. Selte u. A. Kjekshus, Acta crystallogr. 17, 1568 (1964).

[33] F. Grønvold, H. Haraldsen, B. Pedersen u. T. Tufte, Contract AF 61 (052)–178 United States Air Force 1962.

[34] E. Røst u. L. Gjertsen, Z. anorg. allg. Chem. 328, 299 (1964).

[35] S. Furuseth u. A. Kjekshus, Acta chem. scand. 18, 1180 (1964).

[36] H. Boller u. H. Nowotny, Mh. Chem. 95, 1272 (1964).

[37] S. Furuseth, K. Selte u. A. Kjekshus, Acta chem. scand. 19, 95 (1965).

[38] P. Jensen, A. Kjekshus u. T. Skansen, Acta chem. scand., im Druck.

[39] E. Bjerkelund u. A. Kjekshus, persönliche Mitteilung.

[40] K. Selte u. A. Kjekshus, Acta chem. scand. 18, 697 (1964).

[41] F. Kadijk, R. Huisman u. F. Jellinek, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 83, 768 (1964).

[42] K. Selte u. A. Kjekshus, persönliche Mitteilung.

[43] L. H. Brixner, J. inorg. nuclear Chem. 24, 257 (1962).

[44] O. Glemser, H. Sauer u. P. König, Z. anorg. allg. Chem. 257, 241 (1948).

[45] P. B. James u. M. T. Lavik, Acta crystallogr. 16, 1183 (1963).

[46] N. W. Alcock u. A. Kjekshus, Acta chem. scand. 19, 79 (1965).

Abbildung 1 gezeigten Ti_5Te_4 -Struktur möglich, wenn man in Abbildung 1 die Titan- und Telluratome durch Niob- bzw. Selenatome ersetzt. Das in Abbildung 4 eingezeichnete Rechteck entspricht dann dem Quadrat in Abbildung 1. Der am meisten auffallende Unterschied ist, daß die Selenatome, die sich in Abbildung 4 innerhalb der gestrichelten Vierecke befinden, in Abbildung 1 durch Niobatome ersetzt sind. Um die Nb_5Se_4 -Struktur in die Nb_3Se_4 -Struktur umzuwandeln, ist es deshalb notwendig, diese Niobatome gegen Selenatome umzutauschen, und weiterhin in Verbindung mit einer ziemlich eingreifenden Umordnung der Atome noch einige Atome der Nb_5Se_4 -Struktur zu entfernen.

Wie in den Sulfidsystemen tritt auch in den Selenidsystemen eine Reihe von Triverbindungen auf; nur bei Niob und Rhenium ist kein Triselenid beschrieben worden. Stattdessen bilden diese Metalle die noch selenreicheren Verbindungen $NbSe_4$ ^[48] bzw. Re_2Se_7 ^[49]. Niobtetraselenid kommt in zwei oder drei Modifikationen mit noch unbekannten Strukturen vor. Zwei der Modifikationen haben tetragonale Symmetrie. Dirheniumheptaselenid – dessen Existenz noch nicht als gesichert betrachtet werden kann – bildet ein Analogon zum Dirheniumheptasulfid.

Die Triselenide von Molybdän und Wolfram sind nur in amorphem Zustand bekannt^[39,44]. Zirkoniumtriselenid^[30] und Hafniumtriselenid^[13] sind offenbar wie die Sulfide isostrukturell und haben die von Krönert und Plieth^[23] an $ZrSe_3$ bestimmte monokline Struktur. Es handelt sich um eine typische Schichtstruktur (Abb. 5), in der die Metallatome von vier Selenatomen und zwei Se_2 -Gruppen, im ganzen von acht Selenatomen, umgeben sind. Der Abstand Selen-Selen in den Se_2 -Gruppen (2,34 Å) beträgt das Doppelte des Atomradius des elementaren Selen. Phasen mit Strukturen vom $ZrSe_3$ -Typ sind deshalb als partielle Polyverbindungen $AX(X_2)$ mit vierwertigen Metallatomen, zweiwertigen Chalkogenatomen und zweiwertigen, dimeren Chalkogengruppen X_2 aufzufassen.

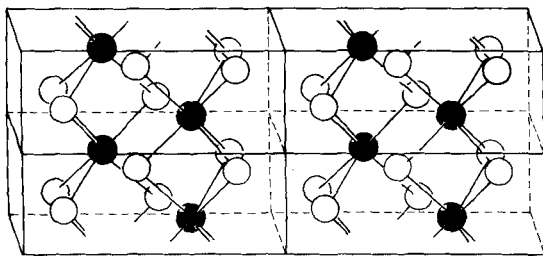


Abb. 5. Die $ZrSe_3$ -Struktur nach [23]. ●: Zr; ○: Se.

Es wird angenommen, daß außer den schon genannten Verbindungen (ZrS_3 , $ZrSe_3$, HfS_3 und $HfSe_3$) auch TiS_3 ^[50], $ZrTe_3$ ^[51], US_3 ^[52,53], USE_3 ^[53,54], UTe_3 ^[53] und $ThTe_3$ ^[55] eine Struktur vom $ZrSe_3$ -Typ haben. Da-

- [48] K. Selte u. A. Kjekshus, Acta chem. scand. 19, 1002 (1965).
 [49] H. V. A. Briscoe, P. L. Robinson u. E. M. Stoddart, J. chem. Soc. (London) 1931, 1439.
 [50] H. Hahn u. B. Harder, Z. anorg. allg. Chem. 288, 241 (1956).
 [51] H. Hahn u. P. Ness, Z. anorg. allg. Chem. 302, 136 (1959).
 [52] M. Picon u. J. Flahaut, Bull. Soc. chim. France 1958, 772.
 [53] F. Grønvold, H. Haraldsen, T. Thurmann-Moe u. T. Tufte, Contract AF 61 (052)–178, United States Air Force 1962.
 [54] P. Khodadah u. J. Flahaut, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 244, 462 (1957).
 [55] J. Graham u. F. K. McTaggart, Austral. J. Chem. 13, 67 (1960).

gegen scheint es zweifelhaft, ob NbS_3 diesem Strukturtyp angehört^[24].

Tantaltriselenid hat ebenfalls eine Struktur monokliner Symmetrie^[25], aber nicht vom $ZrSe_3$ -Typ. In dieser Beziehung zeigt das Tantaltriselenid Ähnlichkeit mit dem Tantaltrisulfid, dessen Struktur ebenfalls nicht vom $ZrSe_3$ -Typ ist.

Die Struktur des Tantaltriselenids ist dadurch gekennzeichnet, daß die Elementarzelle zwei kristallographisch verschiedene Tantalatome (I) und (II) und sechs kristallographisch verschiedene Selenatome $Se(I)$ bis $Se(VI)$ enthält^[56]. Aus Abbildung 6 geht hervor, daß

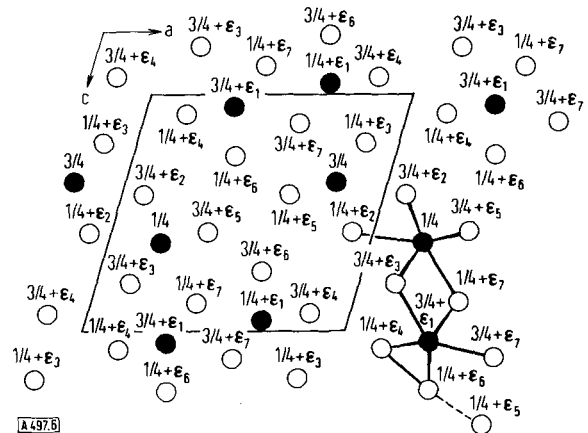


Abb. 6. [010]-Projektion der $TaSe_3$ -Struktur nach [56]. ●: Ta; ○: Se.

jedes Tantalatom von acht Selenatomen umgeben ist. Sechs der Selenatome bilden ein trigonales Prisma; die beiden übrigen liegen etwas außerhalb der rechteckigen Prismenflächen. Die beiden kürzesten Selen-Selen-Abstände von 2,53 Å und 2,66 Å sind etwas größer als der in ähnlichen Verbindungen gefundene Selen-Selen-Abstand von 2,34 bis 2,45 Å. Sie deuten aber immerhin an, daß im $TaSe_3$ Selen-Selen-Bindungen vorhanden sind. Ein Vergleich mit der $ZrSe_3$ -Struktur zeigt, daß die Koordination der Metallatome in beiden Strukturen gleich ist. In der $ZrSe_3$ -Struktur sind aber sämtliche Zirkoniumatome kristallographisch gleichwertig.

Über die Molybdänselenide Mo_2Se_3 und Mo_2Se_5 liegen nur präparative Angaben vor^[57]. Die Hafniumselenide $HfSe$ und Hf_2Se_3 sind zwar dargestellt^[13], ihre Kristallstrukturen sind aber noch unbekannt.

3. Telluride

Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die Phasen- und Strukturverhältnisse der Telluridsysteme. Die Phasenverhältnisse sind durchweg einfacher als bei den Sulfid- und Selenidsystemen. Die einzigen Phasen mit ausgedehnten Homogenitätsgebieten sind die beiden Zirkoniumtelluridphasen $ZrTe_{0,5-0,75}$ und $ZrTe_{0,8-2,0}$ ^[51]. Die zum Teil breiten Homogenitätsgebiete, die für die Niob- und

- [56] E. Bjerkelund u. A. Kjekshus, Acta chem. scand. 19, 701 (1965).
 [57] E. Wendehorst, Z. anorg. allg. Chem. 173, 268 (1928).

Tantaltelluride^[43,58,59] beschrieben wurden, haben sich nicht bestätigen lassen^[25,31,47,60].

Die zirkoniumreiche Phase $\text{ZrTe}_{0,5-0,75}$ sowie Zirkoniumtritellurid entsprechen in Zusammensetzung und Strukturtypen den zirkoniumreichsten bzw. zirkoniumärmsten Phasen in den Sulfid- und Selenidsystemen dieses Metalles.

Das Homogenitätsgebiet der $\text{ZrTe}_{0,8-2,0}$ -Phase ist so breit, daß es die Zusammensetzung des Ditellurids, des Sesquitellurids, des Monotellurids und noch etwas

seine tellurreichste Verbindung offenbar das Sesquitellurid ist^[13]. In dieser Hinsicht unterscheidet sich das Hafnium/Tellursystem deutlich vom Zirkonium/Tellursystem und ebenfalls von den übrigen Hafnium/Chalkogensystemen.

Für das Hafniumsesequitellurid ist eine Struktur vom $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{NiAs}$ -Typ gefunden worden^[13]. Ob diese Phase einen Homogenitätsbereich hat, ist nicht bekannt. Über die Struktur des Hafniummonotellurids liegen ebenfalls keine Angaben vor.

Tabelle 3. Telluride der 4d- und 5d-Übergangselemente.

Elemente	Subtelluride A_{1+x}Te	Monotelluride A_{1-x}Te	Sesquitelluride $\text{A}_{1+x}\text{Te}_2$ -Phasen	Ditelluride ATe_2	Tritelluride ATe_3	Tetratelluride ATe_4
Zr	$\text{ZrTe}_{0,5-0,75}$ WC-Typ		$\text{ZrTe}_{0,8-2,0}$ $\text{NiAs}/\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Typ		ZrTe_3 ZrSe_3 -Typ	
Nb	$\text{NbTe}_{0,80}$ Ti_5Te_4 -Typ		$\text{NbTe}_{1,33}$ Nb_3Se_4 -Typ	$\text{NbTe}_{2,00}$ Typ?		$\text{NbTe}_{4,00}$ NbTe_4 -Typ
Mo			$\text{MoTe}_{1,5}$ Typ?	MoTe_2 MoS_2 -Typ		
Hf		HfTe Typ?	$\text{HfTe}_{1,5}$ $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{NiAs}$ -Typ			
Ta				$\text{TaTe}_{2,00}$ Typ?		$\text{TaTe}_{4,00}$ NbTe_4 -Typ
W				WTe_2 o-rhomb.		
Re				ReTe_2 o-rhomb.		

tellurärmerer Zusammensetzungen umfaßt^[51]. Dies bedeutet, daß die $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -ähnliche Struktur des Zirkoniumditellurids durch Aufnahme von Zirkoniumatomen allmählich in eine Struktur vom NiAs-Typ übergeht. In diesem Verhalten unterscheidet sich das Zirkonium/Tellursystem von den beiden anderen Zirkonium/Chalkogensystemen, in denen eine Struktur vom $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{NiAs}$ -Typ nur in einem verhältnismäßig engen Konzentrationsbereich von $\text{ZrX}_{1,7-2,0}$ vorhanden ist. Bei Zusammensetzungen von $\text{ZrS}_{0,9-1,5}$ und $\text{ZrSe}_{1,0-1,4}$ liegen Phasen mit einer kubischen Überstruktur vom NaCl-Typ vor^[12,30].

Hahn und Ness^[51] halten es allerdings nicht für ausgeschlossen, daß eine Überstruktur des NiAs-Typs zwischen ZrTe und $\text{ZrTe}_{1,3}$ auftritt. Weitere Untersuchungen dürften notwendig sein, um die Phasen- und Strukturverhältnisse im ganzen Bereich von ZrTe bis ZrTe_2 zu klären. In anderen Systemen, in denen zunächst ähnlich breite Homogenitätsbereiche mit einem kontinuierlichen Übergang von einer Struktur vom $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Typ in eine vom NiAs-Typ angenommen wurden, hat sich später herausgestellt, daß die ausgedehnten Phasenbereiche in Wirklichkeit mehrere Phasen mit verwandten, aber doch nicht gleichen Strukturen umfassen.

Es ist ferner bemerkenswert, daß Zirkonium als einziges der in Tabelle 3 aufgeführten Metalle ein Tritellurid bildet. Die tellurreichsten Verbindungen der anderen Metalle sind das Ditellurid bei Molybdän, Wolfram und Rhenium und das Tetratellurid bei Niob und Tantal. Hafnium nimmt insofern eine Sonderstellung ein als

Die tellurarmen Niobphasen, $\text{NbTe}_{0,80}$ ^[31] und $\text{NbTe}_{1,33}$ ^[47], entsprechen in Zusammensetzung und Strukturtyp den analogen Niobseleniden.

Sonst unterscheiden sich die Phasen- und Strukturverhältnisse der Niob- und Tantaltelluride deutlich von denen der Sulfide und Selenide dieser Metalle; vor allem fehlen die breiten Homogenitätsbereiche und die polytypen Strukturen, wie sie bei den Disulfiden, Diseleniden und den $\text{A}_1 + x\text{X}_2$ -Phasen auftreten. Die wahrscheinlich isostrukturellen Niob- und Tantal ditelluride haben im Gegensatz zu den Disulfiden und Diseleniden und zu dem, was in der Literatur angegeben ist^[43,61], keine Struktur hexagonaler Symmetrie, sondern eine noch nicht geklärte, niedriger symmetrische Struktur^[62,63].

Die Tetratelluride von Niob und Tantal sind isotyp und haben Strukturen tetragonaler Symmetrie^[25,60,64]. Die gleiche Symmetrie fanden Novoselova, Grigorjan, Simanov und Ukrainskii^[58,59] bei den von ihnen beschriebenen tellurreichsten, aber anders zusammengesetzten Phasen $\text{NbTe}_{2,33-4,0}$ und TaTe_3 . Obwohl eine gewisse Ähnlichkeit besteht, unterscheidet die Struktur des Niob- und Tantal tetratellurids^[60,64] sich von der der tetragonalen Modifikation des Niobtetraselenids^[48]. Die Elementarzelle des Niob- und Tantal tetratellurids leitet sich von einer Grundstruktur ab, die in Abb. 7 gezeigt ist. Die a-Achse der eigentlichen Struktur ist doppelt so lang wie die der Grundstruktur; die c-Achse ist dreimal so lang. Jedes Metallatom ist von acht Telluratomen umgeben, die ein leicht deformiertes, quadratisches Antiprisma bilden. Die Telluratome haben zwei Metallatome und elf Telluratome als Nachbarn. Fünf der Telluratome bilden ein ebenes, unregelmäßiges Fünfeck, und sechs bilden ein trigonales Prisma. Der kürzeste Tellur-Tellur-Abstand der Grundstruktur (2,867 Å für NbTe_4 und 2,790 Å für TaTe_4) läßt

[58] A. V. Novoselova, L. A. Grigorjan u. Yu. P. Simanov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 135, 864 (1960); L. A. Grigorjan, Yu. P. Simanov u. A. V. Novoselova, ibid. 135, 1133 (1960).

[59] Yu. M. Ukrainskii, A. V. Novoselova u. Yu. P. Simanov, Russ. J. inorg. Chem. (engl. Übersetzung von J. anorg. Chem. (russ.)) 4, 1305 (1959).

[60] K. Selte u. A. Kjekshus, Acta chem. scand. 18, 690 (1964).

[61] M. Chaigneau u. M. Santarromana, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 256, 1797 (1963).

[62] K. Selte, Dissertation, Universität Oslo, 1964.

[63] E. Bjerkelund, Dissertation, Universität Oslo, 1964.

[64] E. Bjerkelund u. A. Kjekshus, J. less-common Metals 7, 231 (1964).

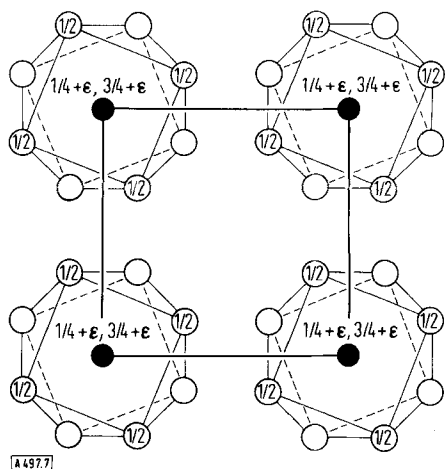


Abb. 7. [001]-Projektion der NbTe₄-Struktur nach [60]. ●: Nb; ○: Te

vermuten, daß in den beiden Tetratelluriden Tellur-Tellur-Bindungen vorhanden sind.

Wolframdite tellurid, die einzige intermediäre Phase im System Wolfram/Tellur, unterscheidet sich von den übrigen Wolfram- und auch von den Molybdändichalkogeniden dadurch, daß es keine Struktur vom MoS₂-Typ, sondern eine orthorhombische, noch unbekannte Struktur hat^[43,65,66]. Rhenium bildet ebenfalls ein Dite tellurid ReTe₂ mit einer noch nicht bestimmten Struktur orthorhombischer Symmetrie^[67].

Molybdändite tellurid und Molybdänsesquite tellurid sind zuerst von *Morette*^[65] beschrieben worden; die Ergebnisse wurden später von *Perotinen* und *Newnham*^[68] bestätigt. Das Molybdändite tellurid hat eine Struktur vom MoS₂-Typ^[68-70]; die Struktur des Molybdänsesquite tellurids ist noch nicht bestimmt worden.

III. Arsenide und Antimonide der 4d- und 5d-Übergangselemente der V. bis VII. Gruppe des Periodensystems

Eine Stoffklasse, die bis vor kurzem verhältnismäßig wenig untersucht worden war, sind die Arsenide und Antimonide der 4d- und 5d-Übergangselemente. In letzter Zeit hat sich aber dies stark geändert. Fast gleichzeitig und unabhängig voneinander sind an verschiedenen Stellen mehrere Untersuchungen über die Phasen- und Strukturverhältnisse der Niob-, Tantal-, Molybdän- und Wolframarsenide und -antimonide ausgeführt worden. Die Untersuchungen haben weitgehend zu übereinstimmenden Ergebnissen geführt.

Eine Übersicht über die Phasen und Strukturtypen, die als gesichert zu betrachten sind, gibt Tabelle 4. Außer den angegebenen Systemen sind das Wolfram/Antimon-system und die Wismutsysteme des Niobs, Tantals,

Tabelle 4. Arsenide und Antimonide der 4d- und 5d-Übergangselemente der V. bis VII. Gruppe des Periodensystems.

Ele- mente	Arsenide				Antimonide			
Nb	NbAs NbAs-Typ [35, 71, 72, 73a, 73b]		NbAs ₂ NbAs ₂ -Typ [35, 72, 73a, 73c]		Nb ₃ Sb β-W-Typ [35, 73a-76]	Nb ₅ Sb ₄ Ti ₅ Te ₄ -Typ [35, 36, 73a]	NbSb ₂ NbAs ₂ -Typ [35, 73a, 73c]	
Ta	TaAs NbAs-Typ [37, 71, 72]		TaAs ₂ NbAs ₂ -Typ [37, 72]		Ta ₃ Sb β-W-Typ [37, 76]	Ta ₅ Sb ₄ Ti ₅ Te ₄ -Typ [36, 37]	TaSb ₂ NbAs ₂ -Typ [37, 77]	
Mo	Mo ₅ As ₄ Ti ₅ Te ₄ -Typ [36, 38, 78]	Mo ₂ As ₃ Mo ₂ As ₃ -Typ [38, 78, 79]	MoAs ₂ NbAs ₂ -Typ [36, 38, 77, 78, 80]					Mo ₃ Sb ₇ Ir ₃ Ge ₇ -Typ [38]
W		W ₂ As ₃ Mo ₂ As ₃ -Typ [38, 78, 79]	WAs ₂ NbAs ₂ -Typ [36, 38, 77, 78]					
Re				Re ₃ As ₇ Ir ₃ Ge ₇ -Typ[67]				

[65] A. Morette, Ann. Chimie (11) 19, 130 (1944); C. R. heb. Séances Acad. Sci. 216, 566 (1943).

[66] O. Knop u. H. Haraldsen, Canad. J. Chem. 34, 1142 (1956).

[67] S. Furuseth u. A. Kjekshus, Acta chem. scand., im Druck.

[68] D. Perotinen u. R. E. Newnham, Acta crystallogr. 14, 691 (1961).

[69] V. M. Goldschmidt, Trans. Faraday Soc. 25, 279 (1929).

[70] O. Knop u. R. D. MacDonald, Canad. J. Chem. 39, 897 (1961).

[71] H. Boller u. E. Parthé, Acta crystallogr. 16, 1095 (1963).

[72] G. S. Saini, L. D. Calvert u. J. B. Taylor, Canad. J. Chem. 42, 630 (1964).

[73] S. Furuseth u. A. Kjekshus, a) Nature (London) 203, 512 (1964); b) Acta crystallogr. 17, 1077 (1964); c) ibid. 18, 320 (1965).

[74] B.T. Matthias, E. A. Wood, E. Corenzwit u. V. B. Bala, J. Physics Chem. Solids 1, 188 (1956).

[75] E. A. Wood, V. B. Compton, B.T. Matthias u. E. Corenzwit, Acta crystallogr. 11, 604 (1958).

[76] M. V. Newitt, Trans. metallurg. Soc. AIME 212, 350 (1958).

Molybdäns und Wolframs untersucht worden^[38]. In keinem dieser Systeme konnte eine intermediäre Phase nachgewiesen werden. Die Existenz der von *Boller* und *Nowotny*^[36] beschriebenen Phasen MoAs, MoAs_{1,04}, ≈ Mo₄As₅, W₂As und ≈ W₄As₅ wurde weder von *Taylor*, *Calvert* und *Hunt*^[78] noch von *Jensen*, *Kjekshus* und *Skansen*^[38] bestätigt. Die W₄As₅-Phase ist aber offenbar mit der W₂As₃-Phase der letztgenannten Autoren identisch. Das gleiche dürfte dann wahrscheinlich auch für die Mo₄As₅-Phase gelten, die somit als Mo₂As₃ aufzufassen wäre.

[77] F. Hulliger, Nature (London) 204, 775 (1964).

[78] J. B. Taylor, L. D. Calvert u. M. R. Hunt, Canad. J. Chem. 43, 3045 (1965).

[79] P. Jensen, A. Kjekshus u. T. Skansen, Acta chem. scand. 19, 1499 (1965).

[80] P. Jensen u. A. Kjekshus, Acta chem. scand. 18, 1798 (1964).

Tabelle 4 läßt erkennen, daß Niob und Tantal völlig analog zusammengesetzte Arsen- und Antimonverbindungen bilden. Die Verbindungen haben keine nachweisbaren Homogenitätsgebiete und sind als stöchiometrisch zusammengesetzt zu betrachten. Alle entsprechend zusammengesetzten Verbindungen haben Strukturen des gleichen Typs.

Eine Struktur vom β -W-Typ, wie sie bei Nb_3Sb und Ta_3Sb vorliegt, wurde schon bei zahlreichen anderen Verbindungen (etwa 40–50) nachgewiesen. Die Verbindungen zeichnen sich u. a. dadurch aus, daß die Metall-Metall-Abstände auffallend gering sind. Dies gilt auch für Nb_3Sb und Ta_3Sb . So ist der kürzeste Niob-Niob-Abstand in Nb_3Sb zu 2,632 Å bestimmt worden^[35], während er in metallischem Niob 2,858 Å beträgt^[81,82]. In Ta_3Sb und metallischem Tantal ist der kürzeste Tantal-Tantal-Abstand 2,632 Å^[37] bzw. 2,863 Å^[83].

Die tetragonale Struktur des Niobmonoarsenids bestimmten *Boller* und *Parthé*^[71] und unabhängig davon *Furuseh* und *Kjekshus*^[73a,b]. Jedes Arsen- oder Niobatom ist von sechs Niob- bzw. Arsenatomen als nächsten Nachbarn umgeben (Abb. 8). Die Struktur kann

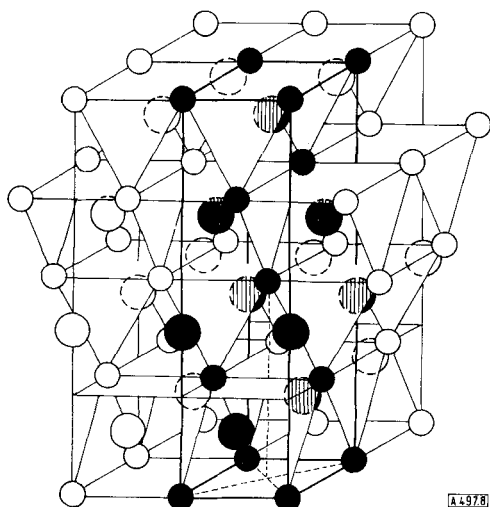


Abb. 8. Die NbAs-Struktur nach [71].
Kleine Kreise: Nb; große Kreise: As.

als aus trigonalen Niobprismen aufgebaut beschrieben werden, in deren Mittelpunkt ein Arsenatom sitzt. Die Prismen sind gegeneinander gedreht und verschoben. Eine Struktur des gleichen Typs liegt außer beim Tantalmonoarsenid bei den Monophosphiden des Niobs und Tantals vor^[71,84].

Sämtliche Diverbindungen aus Tabelle 4 haben den zunächst an NbAs_2 bestimmten Strukturtyp^[73a,73c]. Dem gleichen

[81] M. C. Neuberger, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr. Abt. A, 93, 158 (1936).

[82] J. W. Edwards, R. Speiser u. H. L. Johnston, J. appl. Physics 22, 424 (1951).

[83] H. E. Swanson u. E. Tatge, Nat. Bur. Standards, Circ. 539 I, 29 (1953).

[84] S. Rundqvist, Ark. Kemi 20, 67 (1962).

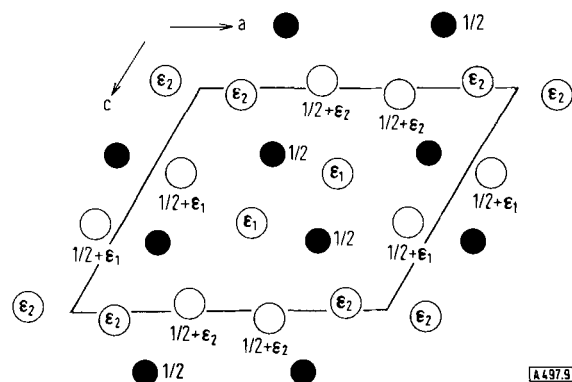
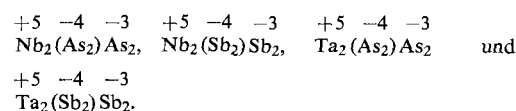


Abb. 9. [010]-Projektion der NbAs_2 -Struktur nach [73c].
●: Nb; ○: As.

Typ gehören VP_2 , VAs_2 , NbP_2 , TaP_2 und α - WP_2 an^[77]. Eine [010]-Projektion der NbAs_2 -Struktur ist in Abbildung 9 gezeigt. Jedes Niobatom ist von sechs Arsenatomen an den Ecken eines dreiseitigen Prismas sowie von zwei weiteren Arsenatomen und einem Niobatom außerhalb der rechteckigen Seitenflächen des Prismas umgeben. Es sind zwei kristallographisch verschiedene Arsenatome (I) und (II) vorhanden. Die Arsenatome (I) haben als nächste Nachbarn fünf Niobatome, die eine Pyramide mit rechteckiger Grundfläche bilden. Außerdem befindet sich ein Arsenatom (I) außerhalb der Grundfläche der Pyramide. Die Arsenatome (II) sind von drei Arsenatomen (II) und drei Niobatomen umgeben. Der kürzeste Arsen(II)-Arsen(II)-Abstand in NbAs_2 beträgt 2,446 Å und der kürzeste Antimon(II)-Antimon(II)-Abstand in NbSb_2 2,72 Å^[73c]. In TaAs_2 und TaSb_2 betragen die entsprechenden Abstände 2,42 Å bzw. 2,65 Å^[37]. Verglichen mit den kürzesten Bindungsabständen in metallischem Arsen (2,507 Å) und Antimon (2,904 Å)^[85] deuten die gefundenen Abstände darauf hin, daß die Hälfte der Arsen- oder Antimonatome in den Diarseniden bzw. Diarseniden des Niobs und Tantals paarweise gebunden ist, entsprechend den Formeln



In Übereinstimmung hiermit hat sich gezeigt, daß die Verbindungen diamagnetisch sind. Die Monoverbindungen NbAs und TaAs sind ebenfalls diamagnetisch. Dagegen besitzen die metallreicheren Antimonphasen Nb_5Sb_4 , Ta_5Sb_4 , Nb_3Sb und Ta_3Sb einen schwachen, fast temperaturunabhängigen Paramagnetismus, entsprechend einem stärker metallischen Bindungscharakter^[35,37].

Außer den Diarseniden MoAs_2 und WAs_2 vom NbAs_2 -Typ bilden Molybdän und Wolfram Sesquiarsenide Mo_2As_3 und W_2As_3 von monokliner Symmetrie^[38,78,79]. Molybdän bildet ferner ein Arsenid Mo_5As_4 vom Ti_5Te_4 -Typ und ein Antimonid Mo_3Sb_7 . Dieses Antimonid sowie das entsprechend zusammengesetzte Rheniumarsenid Re_3As_7 gehören einem Strukturtyp an, der zuerst von *Niál*^[86] an Ir_3Ge_7 bestimmt wurde.

Eingegangen am 16. September 1965 [A 497]

[85] W. B. Pearson: Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Pergamon Press, London-New York 1958.

[86] O. Niál, Svensk kem. Tidskr. 59, 172 (1947).