

# NbTe<sub>4</sub>I und TaTe<sub>4</sub>I, zwei neue Tellurid-Iodide mit Kettenstruktur

Wolfgang Tremel<sup>1+1</sup>

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Wilhelm-Klemm-Straße 8, W-4400 Münster

Eingegangen am 24. Oktober 1991

**Key Words:** Niobium telluride iodide / Tantalum telluride iodide / One-dimensional chain compounds

## NbTe<sub>4</sub>I and TaTe<sub>4</sub>I, Two New Telluride Iodides with Chain Structure

NbTe<sub>4</sub>I and TaTe<sub>4</sub>I are synthesized in almost quantitative yields by reaction of the elements in the appropriate ratio at 540°C and 480°C, respectively. The crystal structure determinations show that both structures are built up from quasi one-dimensional Nb(Te<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and Ta(Te<sub>2</sub>)<sub>2</sub> chains that are separated by isolated iodine atoms. The metal-metal distances within

these chains are outside the metal-metal bonding range. Both compounds are formally described as (Nb<sup>5+</sup>)(Te<sub>2</sub><sup>2-</sup>)<sub>2</sub>(I<sup>-</sup>) and (Ta<sup>5+</sup>)(Te<sub>2</sub><sup>2-</sup>)<sub>2</sub>(I<sup>-</sup>), and semiconducting properties must be assumed. Short Te-I contacts between Te atoms of and I atoms between the chains indicate significant anion-cation charge transfer.

Verbindungen vom Typ (MSe<sub>n</sub>)<sub>n</sub>I (M = Nb, Ta; n = 2, 3, 10/3)<sup>[1]</sup> besitzen außergewöhnliche elektrische Leitfähigkeits- und Transporteigenschaften<sup>[2]</sup>, die auf elektronische Instabilitäten vom Ladungsdichtewellen-Typ zurückzuführen sind. (TaSe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I<sup>[1b]</sup> und (NbSe<sub>4</sub>)<sub>10/3</sub>I<sup>[1c]</sup> sind neben NbSe<sub>3</sub><sup>[3]</sup> und K<sub>0.3</sub>MoO<sub>3</sub><sup>[4]</sup> die einzigen Verbindungen, an denen eine Entkopplung der Ladungsdichtewelle (d.h. eine kollektive Bewegung der Ladungsdichtewelle, die sich durch das Auftreten einer nichtlinearen DC-Leitfähigkeit bei kleinen angelegten DC-Feldern bemerkbar macht) beobachtet werden konnte. Das Auftreten dieser – und verwandter – physikalischer Phänomene basiert in erster Näherung auf der strukturellen Anisotropie der betreffenden Verbindungen. Daher hat es nicht an Versuchen gefehlt, den Parameter n (d.h. den Iod-Gehalt, die Oxidations-Zahl von Niob bzw. den Besetzungsgrad des Leitungsbands) in der obigen Verbindungsreihe unter Erhaltung der Grundstruktur zu variieren, um auf diese Weise Systeme mit ähnlichen Transporteigenschaften zu erhalten. Der Ersatz von Iod durch seine leichteren Homologen Brom und Chlor führten zur Bildung der Verbindungsreihe (MSe<sub>n</sub>)<sub>n</sub>Br (M = Nb, Ta; n = 2, 3)<sup>[5]</sup> sowie von Nb<sub>3</sub>Se<sub>10</sub>Br<sub>3</sub><sup>[6]</sup>, Nb<sub>6</sub>Se<sub>20</sub>Br<sub>6</sub><sup>[7]</sup> und Nb<sub>3</sub>Se<sub>10</sub>Br<sub>2</sub><sup>[8]</sup>, die zwar – ebenso wie die eingangs erwähnten Beispiele (MSe<sub>n</sub>)<sub>n</sub>I – Kettenstrukturen, aber aufgrund ihrer höheren Ionizität nicht die gewünschten Materialeigenschaften besitzen. Auch der Austausch von Selen durch Schwefel wurde untersucht; die Strukturen dieser Verbindungen sind jedoch bisher nicht bekannt.

Während die Sulfide und Selenide gut beschrieben sind, liegen über die entsprechenden Telluride nahezu keine Informationen vor. Anhand der bekannten Daten läßt sich jedoch abschätzen, daß keine ausgeprägten Analogien zu den Sulfiden und Seleniden bestehen und die Telluride – chemisch gesehen – eine durchaus eigenständige Substanz-

gruppe sind<sup>[9]</sup>. Dies wird bereits an einem Vergleich der bekannten binären Phasen deutlich, doch auch die erst kürzlich beschriebenen ternären Phasen z.B. Nb<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>I<sup>[10]</sup>, Nb<sub>4</sub>Te<sub>17</sub>I<sub>4</sub><sup>[11]</sup>, Ta<sub>4</sub>SiTe<sub>4</sub><sup>[12]</sup>, TaM<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> (M = Co, Ni)<sup>[13]</sup> unterscheiden sich in signifikanter Weise von den bekannten Systemen der leichteren Homologen Schwefel und Selen.

So sind z.B. die den Triseleniden der Gruppe 5 (z.B. NbSe<sub>3</sub><sup>[3]</sup>, TaS<sub>3</sub><sup>[4]</sup>) entsprechenden Tritelluride NbTe<sub>3</sub> und TaTe<sub>3</sub> nicht bekannt. Andererseits sind die Tritelluride der Gruppe 4 (z.B. ZrTe<sub>3</sub>, HfTe<sub>3</sub>)<sup>[15]</sup> mit den Trisulfiden und -seleniden<sup>[16]</sup> isostrukturell. Während jedoch die Sulfide und Selenide typische Halbleiter sind, können die Verbindungen MTe<sub>3</sub> (M = Zr, Te) als Halbmetalle mit CDW-Eigenschaften<sup>[17]</sup> betrachtet werden. Das letzte Beispiel belegt den (bekannten) Trend zunehmender Metallizität in Chalkogeniden beim Übergang vom Schwefel zum Tellur und zeigt weiterhin, daß die Sulfide/Selenide und Telluride der frühen Übergangsmetalle trotz ähnlicher Struktur signifikante Unterschiede in ihren physikalischen Eigenschaften aufweisen können.

Wir haben daher versucht, die Verbindungen vom Typ (MSe<sub>n</sub>)<sub>n</sub>I (M = Nb, Ta) durch den Austausch von Selen gegen Tellur zu modifizieren. Unsere Untersuchungen führten zur Synthese der Verbindungen NbTe<sub>4</sub>I und TaTe<sub>4</sub>I, über die im folgenden berichtet wird.

## Synthesen

NbTe<sub>4</sub>I und TaTe<sub>4</sub>I lassen sich aus den Elementen darstellen. NbTe<sub>4</sub>I bildet sich oberhalb von 470°C und ist im Temperaturbereich bis 570°C stabil. Reaktionstemperaturen von mehr als 600°C führen zur Bildung weiterer (mit Pulvertechniken bisher näher charakterisierbarer) Produkte. NbTe<sub>4</sub>I entsteht bei 540°C in Form dicker schwarzer Nadeln, die einen metallischen Oberflächenglanz aufweisen. Bereits bei geringem Te-Überschuß bildet sich als Nebenprodukt Nb<sub>4</sub>Te<sub>17</sub>I<sub>4</sub><sup>[11]</sup>, das bei Temperaturen zwischen ca. 470°C und 650°C stabil ist. NbTe<sub>4</sub>I ist über einen Zeitraum

<sup>[+1]</sup> Neue Adresse: Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, J. J.-Becherweg 24, W-6500 Mainz.

von mehreren Tagen luftstabil. Unsere bisherigen Untersuchungen ergaben keine Hinweise auf eine thermisch induzierte Abspaltung von Iod (z.B. unter Bildung von  $\text{NbTe}_4$ ) bei Temperaturen bis ca.  $650^\circ\text{C}$ .

$\text{TaTe}_4\text{I}$  entsteht bei  $480^\circ\text{C}$  aus den Elementen in Form langer metallisch glänzender, verwachsener Nadeln. Reaktionstemperaturen von mehr als  $650^\circ\text{C}$  führen auch hier zur Bildung weiterer bisher (auf der Basis von Guinier-Aufnahmen) noch nicht näher charakterisierter Produkte. Die Reaktion zu  $\text{TaTe}_4\text{I}$  setzt bei ca.  $460^\circ\text{C}$  ein. Im Unterschied zu  $\text{NbTe}_4\text{I}$  ist  $\text{TaTe}_4\text{I}$  jedoch stärker hydrolyseempfindlich und läßt sich nur für relativ kurze Zeit an der Luft manipulieren. Die Synthese einer zu  $\text{Nb}_4\text{Te}_{17}\text{I}_4$  Ta-analogen Verbindung gelang bisher nicht.

### Die Struktur von $\text{NbTe}_4\text{I}$

Die Struktur von  $\text{NbTe}_4\text{I}$  enthält eindimensional-unendliche  $\text{Nb}(\text{Te}_2)_2$ -Ketten, die parallel zur kristallographischen *c*-Achse verlaufen. Die  $\text{Nb}(\text{Te}_2)_2$ -Ketten werden voneinander durch isolierte Iod-Atome, die sich in zwischen den Ketten gebildeten Kanälen befinden, getrennt. Abb. 1 und 2 zeigen Projektionen der Struktur längs  $[001]$  und  $[100]$ . Die Nb-Atome sind entlang der Kette nahezu äquidistant angeordnet, die Nb–Nb-Abstände betragen  $3.356(2)$  und  $3.367(2)$  Å und sind daher nicht mehr als Metall-Metall-bindend zu betrachten. Unsere Darstellung der Struktur entspricht einer formalen Beschreibung gemäß  $(\text{Nb}^{5+})(\text{Te}_2^{2-})_2(\text{I}^-)$  [bzw.

$(\text{Ta}^{5+})(\text{Te}_2^{2-})_2(\text{I}^-)$  für  $\text{TaTe}_4\text{I}$ ]. Beide Verbindungen enthalten demnach Nb bzw. Ta in der formalen Oxidationsstufe + 5. Für beide Verbindungen sind daher halbleitende Eigenschaften zu erwarten.

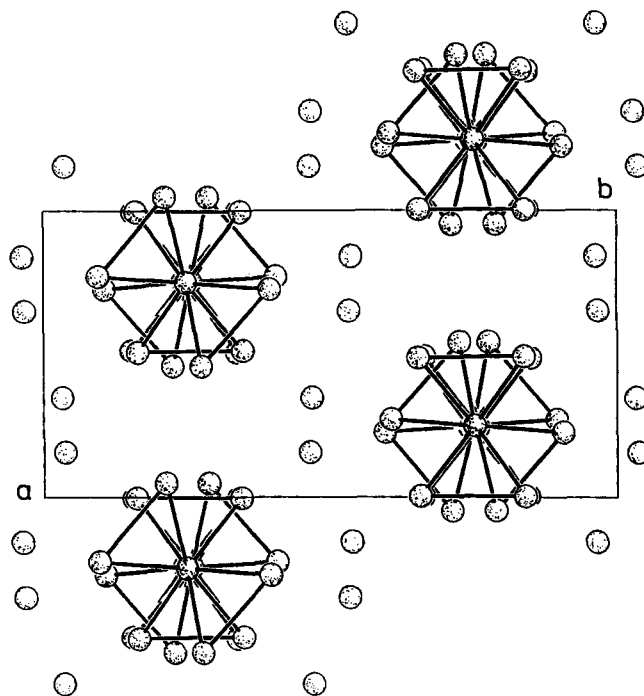


Abb. 2.  $\text{NbTe}_4\text{I}$ , Parallelprojektion der Struktur längs  $[001]$

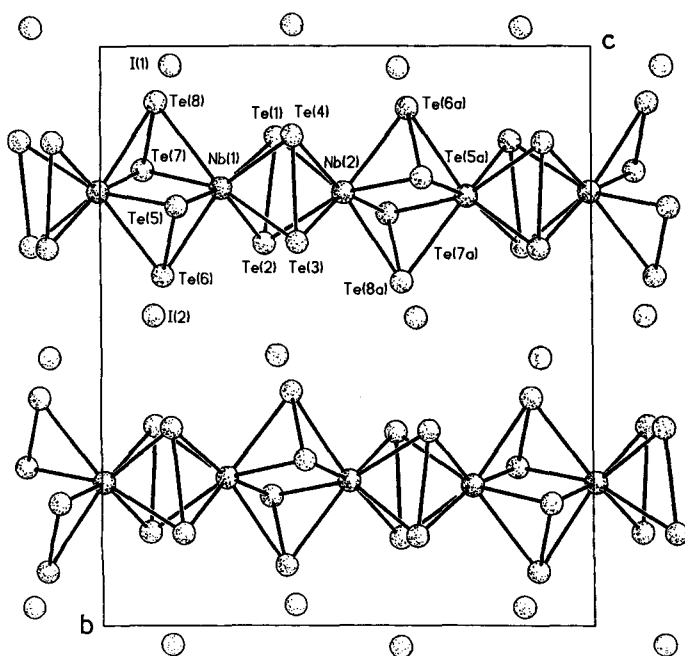
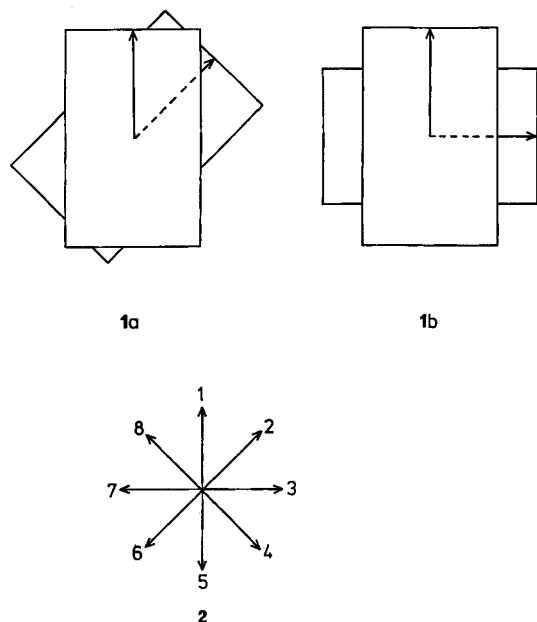


Abb. 1.  $\text{NbTe}_4\text{I}$  (mit Atombezeichnungen), Parallelprojektion der Struktur längs  $[100]$ ; ausgewählte Abstände [Å]: Nb(1)–Nb(2)  $3.356(2)$ , Nb(2)–Nb(1A)  $3.367(2)$ , Nb(1)–Te(1)  $2.919(2)$ , Nb(1)–Te(2)  $2.796(2)$ , Nb(1)–Te(3)  $2.928(2)$ , Nb(1)–Te(4)  $2.804(2)$ , Nb(1)–Te(5)  $2.840(2)$ , Nb(1)–Te(6)  $2.857(2)$ , Nb(1)–Te(7)  $2.839(2)$ , Nb(1)–Te(8)  $2.876(2)$ , Nb(2)–Te(1)  $2.803(2)$ , Nb(2)–Te(2)  $2.931(2)$ , Nb(2)–Te(3)  $2.787(2)$ , Nb(2)–Te(4)  $2.935(2)$ , Nb(2)–Te(5A)  $2.832(2)$ , Nb(2)–Te(6A)  $2.829(2)$ , Nb(2)–Te(7A)  $2.836(2)$ , Nb(2)–Te(8A)  $2.872(2)$ , Te(1)–Te(2)  $2.828(2)$ , Te(3)–Te(4)  $2.829(2)$ , Te(5)–Te(6)  $2.752(2)$ , Te(7)–Te(8)  $2.752(2)$ ; Symmetrietransformationen: A:  $x, 0.5 - y, 0.5 + z$

In einer  $\text{NbTe}_4$ -Kette ist jedes Niob-Atom von acht Tellur-Atomen, die die Ecken eines nahezu regulären rechteckigen Antiprismas besetzen, umgeben. Das Antiprisma wird aus vier Ditellurid-Gruppen  $\text{Te}_2^{2-}$  (bzw. zwei  $\text{Te}_4$ -Rechtecken) aufgespannt; die Abstände zwischen den Te-Eckpunkten des Antiprismas betragen ca.  $2.79$  Å (ein typischer Te–Te-Einfachbindungsabstand) bzw.  $3.68$  Å und  $3.62$  Å (nichtbindende Abstände zwischen Te-Atomen). Die  $\text{Te}_4$ -Einheiten (bzw. die  $\text{Te}_2$ -Gruppen) stehen „auf Lücke“, d.h. sie besitzen eine gestaffelte Anordnung. Der Diederwinkel zwischen zwei aufeinanderfolgenden  $\text{Te}_4$ -Einheiten beträgt ca.  $54^\circ$ . Extended-Hückel-Rechnungen an einem isolierten  $[\text{NbTe}_8]^{4-}$ -Fragment zeigen, daß für einen Diederwinkel von ca.  $45^\circ$  minimale Abstoßung zwischen den Atomen (bzw. zwischen den freien Elektronenpaaren) der  $\text{Te}_2$ -Gruppen auftritt. Weiterhin gibt es für Diederwinkel von ca.  $45^\circ$  einen Satz von Symmetrieorbitalen der Ditellurid-Gruppen, die optimale Überlappung mit den  $4d$ -Orbitalen der Niob-Atome (mit Ausnahme des  $d_{z^2}$ -Orbitals, *z*-Richtung entlang der Kettenachse) ermöglichen. Die Koordination der Nb-Atome wird also durch elektronische und sterische Faktoren bestimmt.

Auch unter diesen Restriktionen bezüglich der Konformation sind unterschiedliche Anordnungen der  $\text{Te}_4$ -Einheiten in einer  $\text{MTe}_4$ -Kette möglich. Dieser Punkt wird durch folgende Darstellung verständlich. Jedes  $\text{Te}_4$ -Rechteck wird dabei durch einen Vektor, der vom Schwerpunkt zu einer der kurzen Rechteckseiten zeigt, dargestellt. Zwei benach-

barte Te<sub>4</sub>-Einheiten **1a** können demnach symbolisch durch **1b** beschrieben werden. Eine daraus abgeleitete Bezeichnung aller möglichen Vektorpositionen ist in **2** dargestellt. Die Vektorstellungen werden dabei ausgehend von einer beliebigen Startposition durch eine Zahlenfolge (z.B.  $n_i, n_j \dots$ ) beschrieben, wobei der Winkel zwischen zwei Positionen  $n_i$  und  $n_j$  durch  $(n_j - n_i) \times 45^\circ$  gegeben ist; die relative Orientierung der  $p$  Te<sub>4</sub>-Einheiten kann also durch eine Satz von  $p$  Zahlen ( $n_1, n_2, \dots, n_i$ ) beschrieben werden<sup>[19]</sup>, wobei sich  $n_i$  auf die  $i$ . Te<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Einheit bezieht.



Auf der Grundlage dieser Konvention ergibt sich für die Struktur von NbTe<sub>4</sub>I eine (1232)-Anordnung, d.h. zwei aufeinanderfolgende Te<sub>4</sub>-Einheiten sind bezüglich der Ausgangsposition zunächst um jeweils  $45^\circ$  im Uhrzeigersinn, danach jeweils um  $45^\circ$  im Gegenuhrzeigersinn gedreht. Jede Kette enthält demnach vier NbTe<sub>4</sub>-Einheiten in der Elementarzelle.

### Die Struktur von TaTe<sub>4</sub>I

Die Struktur von TaTe<sub>4</sub>I ist – wie die NbTe<sub>4</sub>I-Struktur – aus M(Te<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Ketten (M = Ta) aufgebaut, die voneinander durch isolierte Iod-Atome getrennt sind. Abb. 3 zeigt eine Projektion der Struktur längs [100], Abb. 4 eine Ansicht der TaTe<sub>4</sub>-Kette. Die Ta-Atome sind innerhalb der TaTe<sub>4</sub>-Ketten nahezu äquidistant angeordnet [ $d_{\text{Ta-Ta}} = 3.328(2)$  und  $3.352(2)$  Å], die Te<sub>4</sub>-Einheiten nehmen auch hier eine gestaffelte Anordnung ein. Die MTe<sub>4</sub>-Stränge in NbTe<sub>4</sub>I und TaTe<sub>4</sub>I können als unterschiedliche Konformere einer MTe<sub>4</sub>-Grundanordnung betrachtet werden.

Der Unterschied zwischen beiden Strukturen besteht in der relativen Orientierung der Te<sub>4</sub>-Rechteckseinheiten zueinander: In der TaTe<sub>4</sub>I-Struktur nehmen die Te<sub>4</sub>-Einheiten – gemäß der oben beschriebenen Bezeichnungsweise – eine (12)-Anordnung ein, d.h. zwei Te<sub>4</sub>-Einheiten werden nach jeweils einer  $45^\circ$ -Drehung im Uhrzeiger- sowie im Ge-

genührzeigersinn wieder zur Deckung gebracht. Die Elementarzelle von TaTe<sub>4</sub>I enthält daher lediglich zwei TaTe<sub>4</sub>-Einheiten pro Kettenstrang. Das Auftreten unterschiedlicher Kettenkonformationen für die elektronisch analogen Systeme NbTe<sub>4</sub>I und TaTe<sub>4</sub>I zeigt den übergeordneten Einfluß von Packungseffekten und den untergeordneten Einfluß elektronischer Faktoren für die Kettenkonformationen.

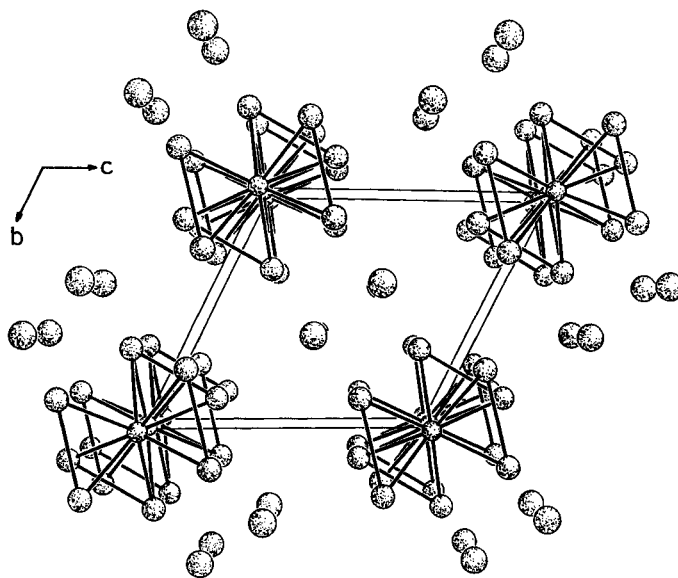


Abb. 3. TaTe<sub>4</sub>I, Projektion der Struktur längs [100]

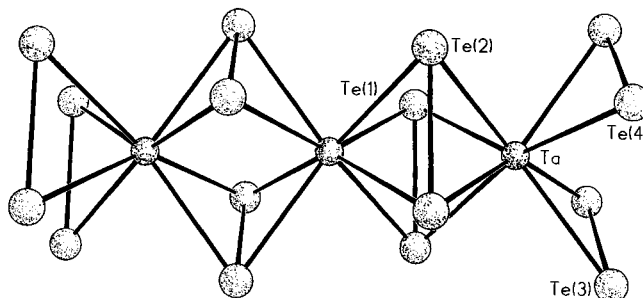


Abb. 4. TaTe<sub>4</sub>I, TaTe<sub>4</sub>-Kette mit Atombezeichnungen; ausgewählte Abstände [Å]: Ta–Ta(A) 3.328(2), Ta–Ta(B) 3.352(2), Ta–Te(1) 2.848(2), Ta–Te(2) 2.840(2), Ta–Te(3) 2.842(2), Ta–Te(4) 2.845(1), Ta–Te(1B) 2.855(1), Ta–Te(2B) 2.849(2), Ta–Te(3B) 2.845(1), Ta–Te(4B) 2.861(2), Te(1)–Te(2) 2.799(2), Te(3)–Te(4) 2.837(2); Symmetrietransformationen: A:  $x, 1 + y, z$ ; B:  $1 - x, -y, 2 - z$

### Diskussion

In den Strukturen von NbTe<sub>4</sub>I und TaTe<sub>4</sub>I treten bemerkenswert kurze Te $\cdots$ I-Abstände [ $d_{\text{Te}\cdots\text{I}} = 3.163(2)$  und  $3.287(2)$  Å in TaTe<sub>4</sub>I;  $3.236(2)$  und  $3.195(2)$  Å in NbTe<sub>4</sub>I] auf, die nach der Pauling'schen Beziehung<sup>[20]</sup> als partielle Bindungen interpretiert werden können. In (NbSe<sub>4</sub>)<sub>10/3</sub>I<sup>[1c]</sup> beträgt z.B. der Abstand zwischen den Se-Atomen der NbSe<sub>4</sub>-Kette und den zwischen den Ketten eingelagerten I-Atomen 3.272 Å. Die kürzesten Se–Br-Abstände in Nb<sub>6</sub>Se<sub>20</sub>Br<sub>6</sub><sup>[7]</sup> betragen 3.03 Å, der Te–Br-Abstand in MoTe<sub>4</sub>Br<sup>[21]</sup> ist ebenfalls 3.03 Å. Eine grobe Abschätzung der zugehörigen Chalkogen–Halogen-Bindungsordnungen

mit Hilfe der Pauling'schen Beziehung  $d(n) = d(1) - 0.6 \log n$  ergibt Werte von 0.07, 0.06, 0.16 und 0.13.

Eine Zunahme der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Chalkogen (Q) und Halogen (X) führt zu einer Zunahme der Q–X-Wechselwirkung, die zunächst eine Destabilisierung der  $MTe_n$ -Kettenstruktur mit sich bringt und schließlich zu einem Zusammenbruch des Strukturgitters führt. In Übereinstimmung mit dieser Annahme sind Chalkogenid-Chloride mit vergleichbaren Kettenstrukturen, bei denen stärkere Q–X-Wechselwirkungen zu erwarten sind, nicht bekannt. Verbindungen der Zusammensetzung  $(MQ_4)_nI$  ( $M = Nb, Ta$ ) konnten für  $Q = Te$  und  $n \neq 1$  bisher nicht synthetisiert werden.

Generell sind Telluride leichter oxidierbar als Selenide und Sulfide. Bei der Synthese von Chalkogenid-halogeniden mit Kettenstruktur gibt es daher – im Unterschied zu den Selen-analogen Verbindungen  $(MQ_4)_nI$  – zwei Möglichkeiten, um der Bildung partiell oxidierter Systeme vom Typ  $(MQ_4)_nI$  auszuweichen: Oxidation des Metall-Atoms (vom  $d^{n-1}$ - bis zum  $d^0$ -System) oder die Oxidation der Chalkogen-Komponente unter Bildung von Polychalkogenid-Ketten. Die erste Möglichkeit ist im Fall der Titelverbindungen realisiert, die zweite Variante (Bildung von Tritellurid-Gruppen) findet man beim  $Nb_4Te_{17}I_4$ <sup>[11]</sup>. Sulfid-halogenide vom Typ  $(MS_4)_nX$  sind bisher nicht bekannt.

Für die Stabilität der partiell oxidierten Selenid-iodide  $(MSe_4)_nI$ <sup>[1]</sup> sind möglicherweise auch Packungseffekte verantwortlich. Auffällig ist, daß in dieser Verbindungsreihe die Iod-Atome (hochsymmetrische) Gitterplätze in den von den  $NbSe_4$ -Ketten gebildeten Kanälen besetzen. In der Struktur von  $(MSe_4)_3I$ <sup>[1c]</sup> ist jedes I-Atom quadratisch-planar von vier Se-Atomen im Abstand von ca. 3.27 Å umgeben; im Fall von  $(MSe_4)_{10/3}I$ <sup>[1a]</sup> sind darüber hinaus quadratisch-antiprismatische Gitterlücken (in einem weiteren Kanal) besetzt; der entsprechende I–Se-Abstand beträgt hier ca. 3.47 Å. In den Strukturen von  $NbTe_4I$  und  $TaTe_4I$  sowie  $MoTe_4Br$ <sup>[21]</sup> (das Isotyp mit  $TaTe_4I$  ist) treten nahezu identische Strukturbausteine wie in den Selen-analogen Verbindungen – ein-dimensional-unendliche  $MQ_4$ -Ketten (Abstand zwischen den Kettenachsen ca. 7.9 Å für  $Q = Te$ , aber ca. 6.70 Å für  $Q = Se$ ) und isolierte I-Atome – auf, doch ist hier die aus den Bausteinen resultierende Packung sehr verschieden. Die Packungsunterschiede müssen daher auf der unterschiedlichen Raumausdehnung der  $MQ_4$ -Ketten beruhen. Während für  $Q = Se$  die Kanäle zwischen den  $MQ_4$ -Ketten gerade die „passende“ Größe für die Aufnahme einzelner I-Atome besitzen, sind die entsprechenden Gitterlücken im Fall der Telluride ( $Q = Te$ ) zu groß. Man findet daher hier eine Struktur, bei der jeweils zwei I-Atome von vier  $MQ_4$ -Ketten umgeben sind. Die Struktursymmetrie ist niedriger (monoklin bzw. triklin statt tetragonal), und man beobachtet unterschiedliche Te-Umgebungen sowie signifikante Te–I-Wechselwirkungen der eingelagerten I-Atome. Jedes I-Atom besitzt zwei kurze Te–I-Kontakte [ $d_{Te-I} = 3.163(2)$  und  $3.287(2)$  Å in  $TaTe_4I$ ;  $3.236(2)$  und  $3.195(2)$  Å in  $NbTe_4I$ ] sowie 8 bzw. 10 weitere Te–I-Kontakte im Bereich zwischen 3.7 und 4.0 Å. Die Te–Te-Bindungsabstände der an den kurzen Te–I-Kontakten von ca. 3.2 Å beteiligten Te-

Atome sind systematisch um ca. 0.04 Å aufgeweitet. Diese Te–Te-Bindungsaufweitung kann als ein Indiz für eine schwach bindende Te–I-Wechselwirkung gewertet werden. EH-Bandstrukturrechnungen<sup>[17]</sup>, die zur theoretischen Abschätzung der Te–I-Wechselwirkung durchgeführt wurden, ergaben kleine, aber positive Werte (max. 0.04) für die entsprechenden Te–I-Überlappungspopulationen.

Die vorangehende Diskussion zeigt, daß eine Vielzahl von Faktoren für die Bildung und Stabilität einer Kettenverbindung von Typ  $(MQ_4)_nI$  verantwortlich sein kann. Die scheinbar marginalen Unterschiede bezüglich der Stabilität und Bildungstendenz der einzelnen Verbindungen deuteten sich bereits im Beispiel der Niobselenid-iodide  $(NbSe_4)_nI$  ( $n = 2, 3, 10/3$ )<sup>[1a,1c,22]</sup> an. Geringe Elektronegativitäts- und Radienunterschiede der beteiligten Elemente führen zu unterschiedlichen Produktzusammensetzungen und zu Konformationsunterschieden in den resultierenden Festkörperstrukturen. Auch bei den Niob (bzw. Tantal)tellurid-iodiden ist die Bedeutung dieser Faktoren bisher nicht ausreichend verstanden und daher Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Diese Arbeit wurde durch eine Sachbeihilfe des Bundesministeriums für Forschung und Technologie (BMFT) (Vertragsnummer: 05439 GXB 3) unterstützt. Ich danke Herrn Prof. B. Krebs für großzügige finanzielle Unterstützung sowie Herrn K. Wagner für die Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop. Die zur Durchführung der Extended-Hückel-Bandstruktur-Rechnungen verwendete Rechnerausrüstung wurde aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft beschafft.

## Experimenteller Teil

**$NbTe_4I$  und  $TaTe_4I$**  wurden aus den Elementen hergestellt. Ausgangsverbindungen waren Niob- und Tantal-Pulver (Starck, 99.9% Reinheit), Tellur-Pulver (Merck, 99.9% Reinheit) und doppelt sublimiertes Iod. Das verwendete Niob- und Tantal-Pulver wurde vor der Reaktion bei 1000 °C im  $H_2$ -Strom von oxidischen Verunreinigungen befreit. Die angegebenen Zusammensetzungen basieren auf dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalysen. Eine semiquantitative Überprüfung der Zusammensetzungen erfolgte über energiedispersive Analyse von Röntgenstrahlen (EDAX) in einem Rasterelektronenmikroskop.

**$NbTe_4I$ :**  $NbTe_4I$  wird bei 540 °C aus den Elementen in Quarzglasampullen hergestellt. Die Ampullen (Länge ca. 15 cm, Durchmesser 12 mm) werden zunächst im Vakuum ausgeheizt, anschließend mit Niob-Pulver (0.186 g, 2 mmol), Tellur-Pulver (1.021 g, 8 mmol) und Iod (0.254 g, 2 mmol) gefüllt, evakuiert und unter Kühlung zugeschmolzen. Die Ampullen werden langsam auf 470 °C erhitzt und ca. 7 d bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen findet man an den Ampullenenden schwarze, metallisch glänzende Nadeln; Ausb. 0.770 g (53%). – Analyse (EDAX): Nb/Te/I = 1.05/3.88/1.07.

**$TaTe_4I$ :** Zur Synthese von  $TaTe_4I$  werden Tantal-Pulver (0.362 g, 2 mmol), Tellur-Pulver (1.021 g, 8 mmol) und Iod (0.254 g, 2 mmol) – in gleicher Weise wie bei  $NbTe_4I$  beschrieben – in zugeschmolzenen Quarzglasampullen bei 480 °C umgesetzt. Nach ca. 7 d bilden sich lange, schwarze, stark verwachsene Nadeln; Ausb. 0.960 g (59%). – Analyse (EDAX): Ta/Te/I = 1.04/3.96/1.11.

**Strukturbestimmung von  $NbTe_4I$  und  $TaTe_4I$ :** Die Intensitäten wurden mit einem Siemens-R3-Einkristalldiffraktometer gemessen.

Die Gitterkonstanten wurden aus den verfeinerten Winkelpositionen von jeweils 24 hochindizierten Reflexen im Winkelbereich  $20^\circ \leq 2\Theta \leq 50^\circ$  bestimmt. Alle Strukturrechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELXTL-PLUS<sup>[23]</sup> durchgeführt. Die Atomformfaktorkurven für sphärische, freie Atome wurden Lit.<sup>[24]</sup> entnommen; Beiträge der anomalen Dispersion<sup>[24]</sup> wurden berücksichtigt.

**NbTe<sub>4</sub>I<sup>[25]</sup>:** Die Lösung der Struktur erfolgte über Direkte Methoden (SHELXS). Die anschließenden Strukturverfeinerungen ergaben keinerlei Hinweise auf Abweichungen von der Zusammensetzung NbTe<sub>4</sub>I durch Unterbesetzung bestimmter Atomlagen. Einzelheiten zur Strukturlösung und zur Strukturverfeinerung finden sich ebenfalls in Tab. 1. Ortskoordinaten und Temperaturfaktoren finden sich in Tab. 2.

Tab. 1. Daten zu den Strukturbestimmungen an den Verbindungen NbTe<sub>4</sub>I und TaTe<sub>4</sub>I

	NbTe <sub>4</sub> I	TaTe <sub>4</sub> I
Molmasse	730.21	812.25
T [K]	298	298
Kristallgröße [mm]	0.16 × 0.17 × 0.34	0.045 × 0.11 × 0.18
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P $\bar{1}$
a [Å]	7.695(3)	6.679(1)
b [Å]	15.393(4)	7.787(2)
c [Å]	13.438(6)	8.581(2)
$\alpha$ [°]	90	112.76(4)
$\beta$ [°]	100.84(4)	102.60(4)
$\gamma$ [°]	90	101.25(4)
V [Å <sup>3</sup> ]	1563.2	381.8
Z	8	2
$d_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	6.205	7.118
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	19.97	33.16
min., max. Transmission	0.079, 0.125	0.413, 0.990
F(000)	2416	668
2 $\Theta$ -Bereich [°]	4–60	4–60
Meßart	$\Theta$ –2 $\Theta$ -Abtastung	
Abtastbereich	1.2° + $K_{\alpha}$ -Aufspaltung	
Meßgeschwindigkeit variabel, in Abhängigkeit von der Reflexintensität [°/min]	3.6–29.3	4.8–29.3
Gemessene Reflexe	8669	4655
Unabhängige Reflexe	5381	2234
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	3984	2064
Übereinstimmung äquivalenter Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	0.042	0.026
$R^{\text{[a]}}$	0.043	0.042
$R_w^{\text{[a]}}$	0.050	0.047
$w$		1/ $\sigma^2(F_o)$
Verfeinerte Parameter	110	56
Letzte Differenz-Fourier-Synthese		
Größtes Maximum [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	3.6	4.8
Größtes Minimum [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	1.5	5.5
Absorptionskorrektur		XEMP
Extinktionskorrektur $x^{\text{[b]}}$	0.0003	0.0010

$$^{\text{[a]}} R = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum \|F_o\|}; R_w = \frac{[\sum w(F_o - F_c)^2]^{1/2}}{\sum w F_o^2} \quad ^{\text{[b]}} F = F_c / (1.0 + 0.002 \cdot x \cdot F^2 / \sin^2 2\Theta)^{0.25}$$

**TaTe<sub>4</sub>I<sup>[25]</sup>:** Die Einzelheiten zur Datensammlung sind ebenfalls in Tab. 1 zusammengestellt. Durch Auswertung der Patterson-Synthese und Direkte Methoden konnte ein vollständiges Strukturmodell erhalten werden. Die anschließenden Strukturverfeinerungen, die keine Anhaltspunkte für eine Abweichung von der idealen stöchiometrischen Zusammensetzung ergaben, bestätigen die Wahl der Raumgruppe P $\bar{1}$ . Einzelheiten zur Strukturlösung und zur Strukturverfeinerung finden sich ebenfalls in Tab. 1. Ortskoordinaten und Temperaturfaktoren finden sich in Tab. 3.

Tab. 2. Atomkoordinaten und  $U_{\text{eq}}$ -Werte<sup>[a]</sup> [Å<sup>2</sup>] für NbTe<sub>4</sub>I

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
Nb(1)	0.24439(12)	0.24299(6)	0.24536(7)	0.0206(3)
Nb(2)	0.24919(12)	0.25134(6)	0.49540(7)	0.0206(3)
Te(1)	0.00367(9)	0.15604(5)	0.35703(5)	0.0259(2)
Te(2)	0.00323(9)	0.33855(5)	0.33311(5)	0.0262(2)
Te(3)	0.49308(9)	0.33643(5)	0.40043(5)	0.0266(2)
Te(4)	0.48744(10)	0.15281(5)	0.39068(5)	0.0267(2)
Te(5)	0.54288(9)	0.27500(5)	0.15440(5)	0.0276(2)
Te(6)	0.27133(10)	0.39415(4)	0.12577(5)	0.0262(2)
Te(7)	-0.04759(9)	0.21240(5)	0.08575(5)	0.0265(2)
Te(8)	0.22678(10)	0.09489(5)	0.11333(5)	0.0282(2)
I(1)	0.65277(11)	0.03265(5)	0.14233(6)	0.0368(3)
I(2)	0.84380(12)	0.46319(5)	0.10693(7)	0.0400(3)

<sup>[a]</sup>  $U_{\text{eq}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Tab. 3. Atomkoordinaten und  $U_{\text{eq}}$ -Werte<sup>[a]</sup> [Å<sup>2</sup>] für TaTe<sub>4</sub>I

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
Ta	0.24917(7)	0.00191(6)	0.99870(6)	0.0077(2)
Te(1)	0.38372(13)	-0.13774(12)	0.69208(11)	0.0136(3)
Te(2)	0.45613(13)	-0.26097(11)	0.06658(12)	0.0134(4)
Te(3)	0.12376(13)	0.33434(11)	1.17628(12)	0.0130(3)
Te(4)	0.02965(13)	-0.13013(12)	0.20227(11)	0.0134(4)
I	0.24766(15)	0.38952(12)	0.57385(12)	0.0188(4)

<sup>[a]</sup>  $U_{\text{eq}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

- <sup>[1]</sup> <sup>[1a]</sup> P. Gressier, A. Meerschaut, L. Guemas, J. Rouxel, P. Monceau, *J. Solid State Chem.* **1984**, 51, 141. — <sup>[1b]</sup> P. Gressier, L. Guemas, A. Meerschaut, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr., Cryst. Chem.* **1982**, 38, 2877. — <sup>[1c]</sup> A. Meerschaut, P. Gressier, L. Guemas, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **1984**, 51, 307.
- <sup>[2]</sup> <sup>[2a]</sup> C. Roucau, R. Ayroles, P. Gressier, A. Meerschaut, *J. Phys.* **1984**, C17, 439. — <sup>[2b]</sup> Z. Z. Wang, M. C. Saint-Lager, P. Monceau, M. Renard, P. Gressier, A. Meerschaut, L. Guemas, J. Rouxel, *Solid State Commun.* **1983**, 46, 325; M. Maki, M. Kaiser, A. Zettle, G. Grüner, *ibid.* **1983**, 46, 497. — <sup>[2c]</sup> Z. Z. Wang, P. Monceau, M. Renard, P. Gressier, L. Guemas, A. Meerschaut, *Solid State Commun.* **1983**, 47, 439.
- <sup>[3]</sup> <sup>[3a]</sup> A. Meerschaut, J. Rouxel, *J. Less-Common Met.* **1975**, 39, 197. — <sup>[3b]</sup> P. Monceau, N. P. Ong, A. M. Portis, A. Meerschaut, J. Rouxel, *Phys. Rev. Lett.* **1976**, 37, 602. — <sup>[3c]</sup> R. Fleming, C. C. Grimes, *Phys. Rev. Lett.* **1979**, 42, 1423.
- <sup>[4]</sup> Zahlreiche Zitatstellen finden sich in den beiden folgenden Übersichtsartikeln: <sup>[4a]</sup> M. Greenblatt, *Chem. Res.* **1988**, 88, 31. — <sup>[4b]</sup> E. Canadell, M.-H. Whangbo, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 965.
- <sup>[5]</sup> P. Grenouilleau, A. Meerschaut, L. Guemas, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **1987**, 66, 293.
- <sup>[6]</sup> P. Grenouilleau, L. Guemas, A. Meerschaut, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1988**, 25, 341.
- <sup>[7]</sup> A. Meerschaut, P. Grenouilleau, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **1986**, 61, 90.
- <sup>[8]</sup> A. Meerschaut, P. Grenouilleau, L. Guemas, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **1987**, 70, 36.
- <sup>[9]</sup> P. Böttcher, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 759.
- <sup>[10]</sup> W. Tremel, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 755.
- <sup>[11]</sup> W. Tremel, eingereicht zur Publikation in *Z. Naturforsch.*
- <sup>[12]</sup> <sup>[12a]</sup> M. E. Badding, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3952. — <sup>[12b]</sup> J. Li, R. Hoffmann, M. E. Badding, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3943.
- <sup>[13]</sup> <sup>[13a]</sup> W. Tremel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1405. — <sup>[13b]</sup> W. Tremel, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 217.
- <sup>[14]</sup> A. Meerschaut, L. Guemas, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **1981**, 36, 118.

- [15] S. Furuseth, L. Brattås. A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* (1947–1973) **1972**, 26, 3441; *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1975**, A29, 623.
- [16] W. Krönert, Z. Plieth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 336, 207.
- [17] E. Canadell, Y. Mathey, M.-H. Whangbo, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 104.
- [18] [18a] Extended-Hückel-Näherung: R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1397.  $H_f$ -Matrix-Elemente: J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3686. — [18b] Tight-binding-Ansatz: M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6093; M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Proc. R. Soc. London, A* **1979**, 366, 23. — [18c] Ta-Parameter: M. J. Calhorda, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3943. — [18d] Te-Parameter: Lit. [17]. — [18e] Nb-, I-Parameter: Lit. [10]. — [18f] Spezielle  $k$ -Punkte: R. Ramirez, M. C. Böhm, *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, 30, 391.
- [19] P. Gressier, M.-H. Whangbo, A. Meerschaut, J. Rouxel, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1221.
- [20] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie Weinheim, **1976**; *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, **1960**.
- [21] J. Beck, Privatmitteilung, **1990**.
- [22] A. Philipp, W. Mayr, T. W. Kim, B. Alavi, M. Maki, G. Grüner, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1989**, 39, 7536.
- [23] *SHELXTL-Plus*-Programmpaket, SIEMENS GmbH, Madison, WI.
- [24] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch, Birmingham, England, **1974**, Bd. IV.
- [25] Vollständige Tabellen von Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren, Atomabständen und Valenzwinkeln sowie Listen der berechneten und beobachteten Strukturfaktoren können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55927, des Autorenamens und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[405/91]

## CAS-Registry-Nummern

NbTe<sub>4</sub>I: 142457-13-4 / TaTe<sub>4</sub>I: 142439-88-1 / Nb: 7440-03-1 / Ta: 7440-25-7 / Te: 13494-80-9 / I: 7553-56-2