

Die Kristallstruktur von TlFe_3Te_3

Kurt Klepp und Herbert Boller*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

*Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 19. Juni 1978. Angenommen 29. August 1978)

The Crystal Structure of TlFe_3Te_3

TlFe_3Te_3 is hexagonal, space group $P6_3/m-C_{2h}^6$, $a = 9.350$ (2) Å, $c = 4.2230$ (7) Å, $Z = 2$. Iron and tellurium atoms occupy the positions 6 (h) with $x = 0.170$, $y = 0.149$ and $x = 0.046$, $y = 0.357$ respectively. Thallium atoms are situated in 2 (d). The structure was determined on the basis of single crystal data obtained from a four circle diffractometer. Refinement yielded an R -value of 4.8 % for an asymmetric set of 267 reflections. TlFe_3Te_3 is a new structure type. The structure and its relations to the Mn_5Si_3 -, the Nb_3Te_4 - and the $\text{Tl}_x\text{V}_6\text{S}_8$ -type are discussed.

(*Keywords: Chalkogenides; Structural chemistry; TlFe_3Te_3 , crystal structure*)

Einleitung

Über Thallium—Eisen—Chalkogenide liegt erst eine geringe Anzahl an Untersuchungen vor. Zwei Sulfide, TlFeS_2 (Raguinit)¹ und TlFe_2S_3 (Picotpaulit)², sind als Minerale gefunden worden, allerdings wurden ihre Strukturen nicht bestimmt. Darüber hinaus sind zwei Arbeiten^{3,4} über TlFeS_2 und das homologe TlFeSe_2 erschienen.

Im Verlauf dieser Untersuchungen an Thallium—Eisen—Chalkogensystem gelang es, die Verbindungen TlFeX_2 ⁵ und TlFe_2X_2 ⁶ ($X = \text{S, Se}$) zu erhalten und ihre Strukturen zu bestimmen. Da die Sulfide und Selenide jeweils isotyp sind, stellte sich die Frage, ob entsprechende Verbindungen auch im System Thallium—Eisen—Tellur vorlägen. Eine eingehende röntgenographische Untersuchung erbrachte keinen Hinweis auf die Existenz solcher Verbindungen. Hingegen konnte eine neue Phase mit der Zusammensetzung TlFe_3Te_3 gefunden werden. Darstellung und Kristallstruktur dieser Verbindung sollen im folgenden besprochen werden.

Experimentelles

a) Ausgangsmaterialien

Eisen, Pulver, 99,9%; Th. A. Edison Inc., Tellur, stückig, 99,99%; ASARCO, Thallium, in Stangen, 99,99%. Alfa Ventron Inc., Thallium wurde in Form seiner binären Verbindung Tl_5Te_3 eingesetzt, welche zuvor durch Zusammenschmelzen der Elemente in evakuierten Glasampullen und längeres Tempern unterhalb des kongruenten Schmelzpunktes (453°C)⁷ hergestellt worden war.

b) Darstellung

Die Herstellung der Proben erfolgte in geschlossenen Quarzglasampullen. Stöchiometrische Mengen von gepulvertem Tl_5Te_3 , Tellur und Eisen wurden gut vermischt und unter Hochvakuum abgeschmolzen. Die Proben wurden durch langsames Erhitzen auf etwa 1000°C aufgeschmolzen, zur Homogenisierung der Schmelze einige Tage bei dieser Temperatur belassen und dann im Verlauf von zwei Wochen kontinuierlich auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Verbindung fiel in Form von teils gut ausgebildeten hexagonalen Prismen an. Die Kristalle zeigen metallischen Glanz und sind auffällig leicht verformbar, insbesondere durch Verdrillung entlang der hexagonalen Achse. Die mikroskopische und röntgenographische Untersuchung der Proben ergab jedoch, daß diese trotz der sorgfältigen Wärmebehandlung noch nicht einphasig waren. Die auf den Pulveraufnahmen beobachteten Fremmlinien konnten als von $FeTe_{0,9}$ ⁸ stammend identifiziert werden, was durch eine Einkristallaufnahme eines unter dem Mikroskop isolierten Plättchens bestätigt wurde. Bei einer mittels einer DTA-Anlage durchgeführten thermischen Analyse wurde bei 695°C ein Peak gefunden, der bei Anwendung höherer Kühlgeschwindigkeiten fast zur Gänze unterdrückt werden konnte. Unter der Annahme, daß es sich hierbei um den inkongruenten Schmelzpunkt der Verbindung handelte, wurde eine Probe homogenisiert und fünf Wochen lang bei 650°C getempert. Das Präparat war nach dieser Behandlung röntgenographisch einphasig und wurde im folgenden für die Bestimmung der Dichte verwendet. Diese erfolgte pyknometrisch unter Vakuum mit Toluol als Sperrflüssigkeit und ergab einen Wert von 7.85 g/cm^3 .

Röntgenographische Untersuchungen

Drehkristall- und *Weissenberg*-aufnahmen bestätigten die bereits auf Grund des Habitus vermutete hexagonale Symmetrie. Eine stark belichtete Drehkristallaufnahme wurde auf Überstrukturreflexe hin untersucht, doch konnten solche nicht beobachtet werden. *Weissenberg*-aufnahmen zeigten niedrige *Lauesymmetrie*. Als einzige systematische Auslöschungen wurden solche für $00l:l \cong 2n$ beobachtet, womit die Zahl der möglichen Raumgruppen für die Verbindung auf zwei, nämlich $P6_3$ und $P6_3/m$, reduziert war. Ein Vergleich der gemessenen Dichte mit der berechneten ergab einen Zellinhalt von zwei Formeleinheiten $TlFe_3Te_3$.

Größere Schwierigkeiten bereitete die Auswahl eines zur Strukturbestimmung geeigneten Kristalls. Wegen ihrer leichten Verformbarkeit mußten die Kristalle sehr vorsichtig präpariert werden. Dennoch

zeigten die meisten Kristalle auf den *Weissenberg*-aufnahmen stark verschmierte Reflexe. Schließlich wurde ein Kristall mit den Abmessungen $60 \times 60 \times 90 \mu\text{m}$ ausgesucht, der für eine diffraktometrische Bestimmung der Intensitäten brauchbare Reflexe zeigte. Er wurde so aufgeklebt, daß seine Hauptachse mit der Achse des Goniometerkopfes annähernd zusammenfiel. Die Messung der Reflexintensitäten und Bestimmung genauer Gitterparameter erfolgte auf einem Vierkreisdiffraktometer der Type PW 1100. Für letztere Bestimmung wurden 34 Reflexe sorgfältig zentriert und daraus die Gitterparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (MoK α -Strahlung: = 0,71069 Å, Graphitmonochromator). Die Messung der Reflexintensität erfolgte in θ -2 θ -Scans im Bereich $2^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ (Kupferbereich). Insgesamt wurden 869 Reflexe vermessen. Äquivalente Reflexe wurden gemittelt und auf diese Weise wurde ein Satz von 295 unabhängigen Reflexen erhalten.

Neben der üblichen Untergrund-, Polarisations- und *Lorentz*-korrektur wurde auch eine Absorptionskorrektur durchgeführt, wobei die Kristallform durch eine Kugel angenähert wurde ($\mu R = 1,5$).

Bestimmung der Kristallstruktur

Die Auswertung einer dreidimensionalen *Patterson*-synthese zeigte, daß die Maxima aller Peaks in den Schichten mit $z = 0$ und $z = 1/2$ lagen, wodurch das Vorliegen der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P 6_3/m$ nahegelegt wurde. Unter Berücksichtigung der kurzen c -Achse (4,223 Å) reduzierte sich die Anzahl der physikalisch sinnvollen Punktlagen auf 2 (c), 2 (d) und 6 (h). Die von den Thallium- und Telluratomen stammenden Peaks ließen sich leicht identifizieren. Mit den so erhaltenen Atomparametern wurde eine Differenz*fouriersynthese* gerechnet, die die Lage der Eisenatome klar erkennen ließ. Eine erste Least-Squares-Verfeinerung unter Zugrundelegung isotroper Temperaturfaktoren ergab einen R -Wert von 7,3%. In einer weiteren Least-Squares-Verfeinerung wurden unter Konstanthaltung der ermittelten Temperaturfaktoren, die Besetzungszahlen für die einzelnen Punktlagen freigegeben. In keinem Fall konnte jedoch eine Unterbesetzung festgestellt werden. Schließlich wurde die Kristallstruktur unter Zugrundelegung anisotroper Temperaturfaktoren verfeinert. Die Wichtung erfolgte nach den Werten für $1/\sigma^2 (F)$.

Für Tl, Fe und Te wurden *Hartree—Fock*-Streu Faktoren⁹ verwendet. Die Strukturverfeinerung ergab einen R -Wert von 4,8% für 267 Reflexe mit $I > 3\sigma (I)$. Alle Berechnungen wurden mit dem Programmsystem X-RAY, Version 1972¹⁰ durchgeführt.

Die ermittelten Atomparameter und Temperaturfaktoren und ihre

Tabelle 1. *Kristallographische Daten, Atomparameter^a und Temperaturfaktoren^b für TlFe₃Te₈*
 Hexagonal, Raumgruppe $P6_3/m-C_{6h}^2$ (Nr. 176); $a = 9,350$ (2) Å, $c = 4,2230$ (7) Å, $c/a = 0,451$; $V = 319,7$ (2) Å³, $Z = 2$;
 $D_x = 7,84$ gcm⁻³ $D_m = 7,85$ gcm⁻³.

Atom	Punktlage	Besetzung	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl	2 d	1.0	6667	3333	2500	248 (9)	248 (9)	441 (11)	124 (4)	—	—
Te	6 h	1.0	462 (2)	3570 (2)	2500	175 (8)	125 (8)	199 (9)	80 (5)	—	—
Fe	6 h	1.0	1701 (3)	1493 (3)	2500	115 (12)	139 (13)	109 (13)	69 (10)	—	—

^a Atomparameter und Temperaturfaktoren sind mit 10⁴ multipliziert.

^b Die Temperaturfaktoren sind definiert gemäß: $T = \exp(-2\pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_i^* a_j^* h_i h_j U_{ij})$.

Standardabweichungen sind zusammen mit den kristallographischen Daten in Tab. 1 wiedergegeben. Eine Tabelle mit Vergleich zwischen den berechneten und beobachteten Struktur Faktoren kann bei einem der Autoren angefordert werden.

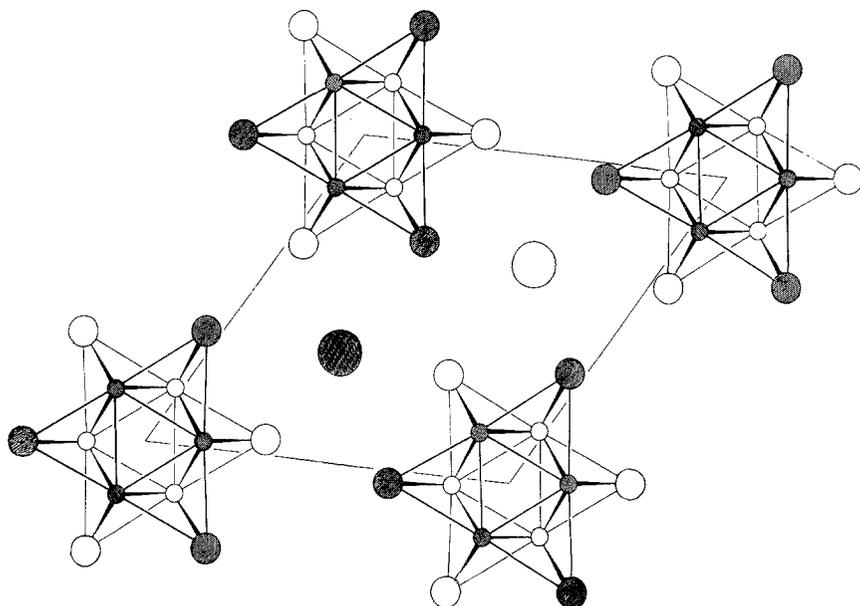


Abb. 1. Projektion der Elementarzelle von TlFe_3Te_3 auf die (001) -Ebene. Thalliumatome sind durch große, Telluratome durch mittlere und Eisenatome durch kleine Kreise dargestellt. Schraffierte Kreise $z = 3/4$, leere Kreise $z = 1/4$

Beschreibung der Kristallstruktur und Diskussion

Eine Projektion der Elementarzelle auf $(00l)$ ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Struktur ist formal aus zwei gleichen Schichten aufgebaut. Diese liegen in $z = 1/4$ und $z = 3/4$ parallel zur $(00l)$ -Ebene und sind durch die zweizählige Schraubachse gegeneinander verdreht. Die Eisenatome weisen die geringste Entfernung von der sechszähligen Schraubachse auf. Sie sind so angeordnet, daß die kürzesten Abstände zwischen ihnen fast gleich lang sind; sie bilden also nahezu reguläre Oktaeder. Durch Verknüpfung über gegenüberliegende Flächen entstehen aus diesen unbegrenzte, in $(00l)$ -Richtung verlaufende Ketten. Jedes Eisenatom besitzt jeweils zwei Fe-Nachbaratome in derselben Schicht (Abstand $2,60 \text{ \AA}$). Die Abstände zu den insgesamt vier

Eisenatomen in den angrenzenden Schichten betragen $2,59 \text{ \AA}$. Diese Abstände sind auffallend kurz, nur um rund 3% größer als im α -Eisen, und weisen auf starke metallische Bindung innerhalb der Oktaederketten hin.

In der zweiten Hälfte der Koordinationsphäre des Eisenatoms befinden sich vier Telluratome, davon zwei in derselben Schicht mit nahezu identischen Abständen von $2,71 \text{ \AA}$ bzw. $2,73 \text{ \AA}$. Die Abstände zu den zwei Telluratomen in den benachbarten Schichten sind mit $2,675 \text{ \AA}$

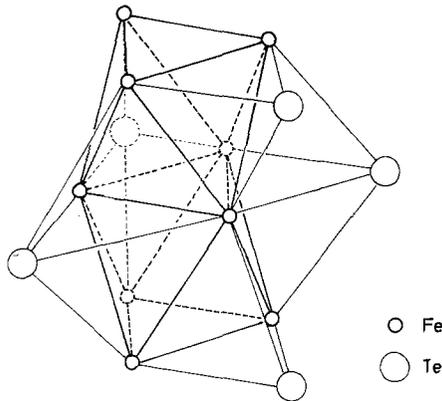


Abb. 2. Aufbau eines $(\text{Fe}_6\text{Te}_6)_\infty$ -clusters, Telluratome sind durch große, Eisenatome durch kleine Kreise dargestellt

etwas kürzer. Diese Abstände sind deutlich kleiner als die Summe der Ionenradien ($r_{\text{Fe}^{2+}}: 0,76 \text{ \AA}$, $r_{\text{Te}^{2-}}: 2,21 \text{ \AA}$, $r_{\text{Fe}^{2+}} + r_{\text{Te}^{2-}}: 2,97 \text{ \AA}$)¹¹. Sie werden eher durch die Summe der kovalenten Radien ($r_{\text{Fe}}: 1,25 \text{ \AA}$, $r_{\text{Te}}: 1,37 \text{ \AA}$, $r_{\text{Fe}} + r_{\text{Te}}: 2,62 \text{ \AA}$) wiedergegeben. Entsprechende Eisen—Tellur-Abstände werden in den binären Verbindungen gefunden ($\text{Fe—Te} = 2,60 \text{ \AA}$ in $\text{FeTe}_{0,9}$, $\text{Fe—Te} = 2,62 \text{ \AA}$ in $\text{FeTe}_{1,5}$)⁸.

Zur Verdeutlichung der Koordinationsverhältnisse der Eisenatome ist in Abb. 2 ein Teil der Kristallstruktur wiedergegeben. Die Eisen- und Telluratome bilden eine komplexe Baugruppe mit der Formel $(\text{Fe}_6\text{Te}_6)_\infty$, wobei die Telluratome die von zwei Flächen benachbarter Oktaeder gebildeten Nischen ausfüllen. Rein geometrisch entsteht dadurch koaxial zur Oktaederkette aus Eisenatomen eine weitere aus Telluratomen, deren Oktaeder allerdings besser als stark gestauchte trigonale Antiprismen zu beschreiben sind. Die Te—Te-Abstände [$3,79 \text{ \AA}$ ($4 \times$) und $3,83 \text{ \AA}$ ($2 \times$)] sind mit den in $\text{FeTe}_{0,9}$ ⁸ beobachteten Abständen von $3,82 \text{ \AA}$ vergleichbar und lassen keine besondere Te—Te-Wechselwirkung erkennen.

Die Thalliumatome befinden sich in großen Lücken zwischen den $(\text{Fe}_6\text{Te}_6)_\infty$ -Baugruppen. Sie werden von neun Telluratomen koordiniert, die ein durch Zentrierung der Seitenflächen erweitertes trigonales Prisma bilden [Tl—Te-Abstände: 3,50 Å ($6 \times$) und 3,44 Å ($3 \times$)]. Die Thallium—Tellur-Abstände erlauben keine eindeutige Zuordnung eines bestimmten Bindungstyps. Ein Vergleich mit entsprechenden Abständen in den Verbindungen TlInTe_2 (3,57 Å) und TlGaTe_2 (3,59 Å)¹², deren partiell ionischer Charakter gemäß $\text{Tl}^+(\text{MTe}_2)^-$ als gesichert gilt, zeigt jedoch, daß im vorliegenden Fall der Tl—Te-Bindung ein hoher ionischer Bindungscharakter zuzusprechen ist. [$(r_{\text{Tl}} + r_{\text{Te}})_{\text{kov}}$: 2,85 Å, $r_{\text{Te}^+} + r_{\text{Te}^{2-}} = 3,62 \text{ Å}^{12}$]. Demnach ließe sich die Verbindung mit der ionischen Grenzformel $\text{Tl}^+_2(\text{Fe}_6\text{Te}_6)^{2-}$ schreiben.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die wichtigsten interatomaren Abstände.

Tabelle 2. *Interatomare Abstände in TlFe_3Te_3 (in Å)*

Tl—Te 6	3,504 (1)	Fe—Fe 4	2,593 (2)
Tl—Te 3	3,442 (1)	Fe—Fe 2	2,602 (4)
Te—Fe 2	2,675 (2)	Te—Te 4	3,788 (2)
Te—Fe 1	2,714 (4)	Te—Te 2	3,830 (2)
Te—Fe 1	2,734 (1)	Te—Te 2	4,223 (1)

TlFe_3Te_3 ist geometrisch mit dem Mn_5Si_3 -Typ verwandt. Formuliert man diesen, den unterschiedlichen Punktlagen der Manganatome entsprechend, als $(\text{Mn}_6\text{Si}_6)\text{Mn}_4$, jenes hingegen gemäß seinem Aufbau als $(\text{Fe}_6\text{Te}_6)\text{Tl}_2$, so lassen sich die beiden Strukturen durch Austausch eines Thalliumatoms gegen zwei Manganatome ineinander überführen. Allerdings sind die (Mn_6Si_6) -Baugruppen durch die dazwischengelagerten, kettenförmig angeordneten Manganatome über metallische Bindungen verknüpft, so daß sie ihren Cluster-Charakter verlieren. Dies führt zu einer Verkürzung der kristallographischen a -Achse, so daß die Mn_5Si_3 -Zelle einen im Vergleich zum TlFe_3Te_3 höheren c/a -Wert aufweist.

Eine analoge Geometrie wie im TlFe_3Te_3 wird auch in den Chalkogeniden Nb_3Te_4 und Nb_3Se_4 ¹³ gefunden. Diese kristallisieren in derselben Raumgruppe und sind mit dem TlFe_3Te_3 isopunktal. Man unterscheidet in ihnen zwei Arten von Chalkogenatomen, von denen die eine in der Punktlage 6 (h) hinsichtlich der Parameter recht weitgehend den Telluratomen im TlFe_3Te_3 entspricht, die andere befindet sich in der Punktlage 2 (d). Die Parameter der Niobatome unterscheiden sich hingegen stark von denen der Eisenatome, so daß sich gänzlich andere

Koordinationsverhältnisse ergeben. Die Chalkogenatome in der Position 6 (*h*) bilden ziemlich große, verzerrt oktaedrische Lücken aus. Vor kurzem wurde mit $\text{Tl}_{0,5}\text{V}_6\text{S}_8$ ¹⁴ ein teilweise aufgefüllter Nb_3Te_4 -Typ gefunden. Einen formal verwandten, in derselben Raumgruppe beschreibbaren Strukturtyp, stellt die Struktur des $\text{ZrIr}_3\text{B}_{3,75}$ ¹⁵ dar. Hier befinden sich Ir und B in 6 (*h*), Zr in 2 (*d*). Die Oktaederlücken [Punktlage 2 (*b*)] sind zu 75 % durch Boratome aufgefüllt.

Dank

An dieser Stelle möchten wir Herrn Prof. Dr. *K. Komarek* für die Förderung dieser Arbeit herzlich danken.

Unser besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. *H. Völlenkle* für seine freundliche Unterstützung bei den Messungen am automatischen Einkristalldiffraktometer (Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie der TU Wien, Projekt Nr. 2178 des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich).

Alle Berechnungen wurden an der CYBER-74 Rechenanlage des Rechenzentrums der Technischen Universität Wien durchgeführt.

Literatur

- ¹ *Y. Laurent, P. Picot und R. Pierrot*, Bull. Soc. Franc. Minér.-Crist. **92**, 38 (1969).
- ² *Z. Johan, R. Pierrot, H.-J. Schubuel und F. Permingeat*, Bull. Soc. Franc. Miner.-Cryst. **93**, 545 (1970).
- ³ *R. Wandji und J. K. Kom*, C. R. 275, C 813 (1972).
- ⁴ *A. Kutoglu*, Naturwissenschaften **61**, 125 (1974).
- ⁵ *K. Klepp und H. Boller*, Acta Cryst. **A 34**, 160 (1978).
- ⁶ *K. Klepp und H. Boller*, Mh. Chem. **109**, 1049 (1978).
- ⁷ *A. Rabenau, A. Stegherr und P. Eckerlin*, Z. Metallkde. **51**, 295 (1960).
- ⁸ *F. Gronvold, H. Haraldsen und J. Vihovde*, Acta Chem. Scand. **8**, 1927 (1954).
- ⁹ *D. T. Cromer und J. B. Mann*, Acta Cryst. **A 24**, 321 (1968).
- ¹⁰ *J. M. Stewart, F. A. Kundell und J. C. Baldwin*, The X-RAY 70 System. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland (1970).
- ¹¹ *L. Pauling*, The Nature of Chemical Bond. Ithaca: Cornell University Press. 1940.
- ¹² *D. Müller, G. Eulenberger und H. Hahn*, Z. anorg. allg. Chemie **398**, 207 (1973).
- ¹³ *K. Selte und A. Kjekshus*, Acta Cryst. **17**, 1568 (1964).
- ¹⁴ *M. Vlasse und M. Fournes*, Mat. Res. Bull. **11**, 1527 (1976).
- ¹⁵ *P. Rogl*, Acta Cryst. **B 34**, 721 (1978).