Die Einlagerung von Pyridin in ternäre Übergangsmetalldisulfide $Ta_{1-x}Mo_xS_2$

Intercalation of Pyridine into Ternary Transition Metal Disulfides $Ta_{1-x}Mo_xS_2$

Peter Remmert, Hans-Ulrich Hummel*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen

Z. Naturforsch. **49b**, 1387–1390 (1994); eingegangen am 11. Mai 1994

Intercalation Reaction, Pyridine

Ternary phases $Ta_{1-x}Mo_xS_2$ with $0.25 \leq x \leq 0.55$ have been investigated regarding their intercalation potential using pyridine as guest molecule. Intercalation yields hexagonal phases $Ta_{1-x}Mo_xS_2 \cdot (\text{pyridine})_n$. The different phases have been characterized by elemental analysis as well as TGA and powder diffraction patterns, which have been indexed using the space group $P3m1$. For the compound $Ta_{0.65}Mo_{0.35}S_2 \cdot (\text{pyridine})_{0.38}$ a structural model was developed, based on powder diffraction data: $P3m1$, $a = 3.275(2)$, $c = 12.008(7)$ Å and $Z = 1$. During intercalation the stacking sequence of the host lattice is changed from BaB/AcA/CbC to BaB(pyr)/BaB(pyr). Intercalation of pyridine into $Ta_{1-x}Mo_xS_2$ proceeds via a two-step mechanism. In the first step orthorhombic phases are formed with reduced pyridine content as compared to the final intercalation product; e.g. $Ta_{0.55}Mo_{0.45}S_2 \cdot (\text{pyridine})_{0.38}$. The first step intercalation compounds can be obtained by interruption of the intercalation reaction after 7 days.

Einleitung

Die Disulfide MS_2 von Metallen der IV., V. und VI. Nebengruppe sind aus Sandwich-Doppelschichten $S-M-S \cdots S-M-S$ mit trigonal-prismatisch oder oktaedrisch koordiniertem Metall aufgebaut. Während der Zusammenhalt innerhalb einzelner Schichten durch kovalente Metall-Schwefelbindungen gegeben ist, sind die Schichten untereinander nur durch van-der-Waals-Wechselwirkungen fixiert [1, 2].

$2Ha-TaS_2$ kristallisiert analog zu $2Hc-MoS_2$ mit der Raumgruppe $P6_3/mmc$, jedoch unterscheiden sich die Stapelfolgen der $S-M-S$ -Einheiten in beiden Verbindungen. Während in $2Ha-TaS_2$ die Stapelfolge BaB/CaC verifiziert ist, liegt in $2Hc-MoS_2$ die Stapelfolge BcB/CbC vor (B,C: Schwefelpositionen; c,b: Metall-Lagen) [3]. In $2Ha-TaS_2$ sind Tantalatome in Richtung der kristallographischen c-Achse also unmittelbar übereinander gestapelt, wogegen sie in $2Hc-MoS_2$ versetzt angeordnet sind.

$2Ha-TaS_2$ geht vielfältige Einlagerungsreaktionen ein, wobei nahezu sämtliche Hauptgruppen-

metalle mit Ausnahme von Be und auch viele Nebengruppenmetalle in freie Lücken der van-der-Waals-Schicht zwischen Schichten $S-Ta-S \cdots S-Ta-S$ eingelagert werden [4]. Daneben sind auch zahlreiche Moleküle in $2Ha-TaS_2$ interkalierbar, wobei stickstoffhaltige Lewis-Basen besonders leicht eingebaut werden [4].

Im Gegensatz zu $2Ha-TaS_2$ sind von $2Hc-MoS_2$ nur wenige Interkalationsverbindungen bekannt. Durch Einlagerung von Alkalimetallen in $2Hc-MoS_2$ entstehen Supraleiter A_xMoS_2 mit Sprungtemperaturen T_c zwischen 3,7 und 6,3 K ($A = Li, K$, $x = 0,4$; $A = Na, Rb, Cs$, $x = 0,3$) [5]. Über die Einlagerung neutraler Moleküle in $2Hc-MoS_2$ ist bislang nichts bekannt. Wir haben kürzlich über Mischkristalle $Ta_{1-x}Mo_xS_2$ berichtet, die für $0,25 \leq x \leq 0,55$ präparativ leicht in reiner Form zugänglich sind [6]. Im folgenden berichten wir über Versuche zur Einlagerung von Pyridin in Phasen der Mischkristallreihe $Ta_{1-x}Mo_xS_2$.

Synthese der Einlagerungsverbindungen

Ausgewählte Phasen der Mischkristallreihe $Ta_{1-x}Mo_xS_2$ wurden nach [6] synthetisiert und mit Pyridin in geschlossenen Duranglasampullen zur Reaktion gebracht. Nach einer Reaktionszeit von 14 d bei 200 °C wurden die Reaktionen abgebro-

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. Hans-Ulrich Hummel.

x	$\text{Ta}_{1-x}\text{Mo}_x\text{S}_2 \cdot (\text{Pyridin})_n$ a [Å]	c [Å]	n	Pyridingehalt [%]		Tonset [°C]	
				C–H–N	TGA	T1	T2
0,25	3,274(1)	12,006(2)	0,45	13,62	13,65	127	300
0,30	3,275(1)	12,005(2)	0,39	12,28	12,22	116	–
0,35	3,275(1)	12,008(2)	0,38	12,19	12,4	125	–
0,40	3,272(1)	12,018(2)	0,36	11,87	11,44	119	278
0,45	3,265(1)	12,025(2)	0,40	13,12	13,4	133	318
0,50	3,255(1)	12,044(2)	0,38	12,98	13,03	115	259
0,55	3,249(1)	12,070(2)	0,35	12,16	12,85	112	269

Tab. I. Verbindungen $\text{Ta}_{1-x}\text{Mo}_x\text{S}_2 \cdot (\text{Pyridin})_n$ im Bereich $0,25 \leq x \leq 0,55$. Der Pyridingehalt wurde elementaranalytisch durch C–H–N-Analysen und durch thermischen Abbau ermittelt.

chen, die Produkte abgesaugt, mit Isopropanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Verbindungen wurden durch Elementaranalysen, DT/TG-Analysen und Pulverdiffraktometrie charakterisiert. Das eingelagerte Pyridin wird mit Ausnahme der Phasen mit $x = 0,3$ und $0,35$ in zwei Stufen thermisch ausgelagert, wobei das Verhältnis der ersten zur zweiten Stufe 3:1 beträgt, was auf unterschiedlich gebundene Gastmoleküle hinweist. Weshalb allerdings bei den Phasen mit $x = 0,3$ und $0,35$ nur ein einstufiger Mechanismus beobachtet wurde, konnte im Rahmen der vorliegenden Untersuchung nicht geklärt werden.

Die Phase $\text{Ta}_{0,75}\text{Mo}_{0,25} \cdot (\text{Pyridin})_{0,45}$ geht bei 4 K in den supraleitenden Zustand über, die weiteren Verbindungen wurden bezüglich Supraleitfähigkeit nicht untersucht. Einzelheiten zu den Reaktionsprodukten enthält Tab. I.

Abb. 1. Menge des in $\text{Ta}_{1-x}\text{Mo}_x\text{S}_2$ eingelagerten Pyridins (mol) als Funktion der Mischkristallzusammensetzung (x).

Wie man erkennt, nimmt über den Gesamtbereich der Mischkristallreihe $\text{Ta}_{1-x}\text{Mo}_x\text{S}_2$ mit $0 \leq x \leq 1$ mit zunehmendem Molybdängehalt die Menge an eingelagertem Pyridin ab (Abb. 1). Bei

Extrapolation ergibt sich für $x = 1$ (MoS_2) der Wert $n = 0$, was mit den bisherigen Erfahrungen der Einlagerungschemie von Molybdändisulfid übereinstimmt [4].

Röntgenographische Untersuchungen

Alle Einlagerungsverbindungen konnten durch Pulvermethoden röntgenographisch charakterisiert werden. Die Indizierung der Röntgenbeugungsreflexe erfolgte unter Zugrundelegung einer hexagonalen Symmetrie; Einzelheiten zu den Gitterkonstanten enthält Tab. I, Abb. 2 zeigt die Aufweitung der van-der-Waals-Lücke in c -Richtung als Funktion von x in $\text{Ta}_{1-x}\text{Mo}_x\text{S}_2 \cdot (\text{Pyridin})_n$.

Abb. 2. Aufweitung δ der van-der-Waals-Schichtlücke in $\text{Ta}_{1-x}\text{Mo}_x\text{S}_2 \cdot (\text{Pyridin})_n$.

Wie man erkennt, nimmt die Aufweitung mit zunehmendem x im betrachteten Bereich nahezu linear zu, was auf eine Verringerung der attraktiven Wechselwirkungen zwischen Pyridin und $\text{Ta}_{1-x}\text{Mo}_x\text{S}_2$ mit zunehmendem x zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu verringert sich die Gitterkonstante a von $\text{Ta}_{1-x}\text{Mo}_x\text{S}_2 \cdot (\text{Pyridin})_n$ mit zunehmendem x . Der Verlauf von a ist dabei annä-

Abb. 3. Mit zunehmendem x in $Ta_{1-x}Mo_xS_2$ ($\square$) und $Ta_{1-x}Mo_xS_2 \cdot (Pyridin)_n$ ($\bullet$) nehmen die zugehörigen Gitterkonstanten a in der (001)-Ebene ab; der Verlauf ist nahezu parallel.

hernd parallel zum Verlauf von a im Wirtssystem $Ta_{1-x}Mo_xS_2$ (Abb. 3).

Bei der Interkalation in die Phasen $Ta_{1-x}Mo_xS_2$ mit $x = 0,25; 0,3; 0,4$ und $0,45$ wurden die Reaktionen zur Überprüfung des Reaktionsverlaufes nach 7 d abgebrochen. Die Elementaranalysen der resultierenden Verbindungen liefern stets einen, verglichen zum Endprodukt, geringeren Pyridingehalt. Um den genauen Sachverhalt aufzuklären, wurde die Phase $Ta_{0,55}Mo_{0,45}S_2 \cdot (Pyridin)_{0,38}$ genauer untersucht. Der Pyridingehalt entspricht hier einem Massenanteil von 12,7%. Das eingelagerte Pyridin wird ab 110 °C zweistufig ausgelagert, wobei in einer ersten Stufe bei 130 °C 2/3 und ab 260 °C in einer zweiten Stufe 1/3 des eingebauten Pyridins ausgelagert werden. Das Pulverdiagramm von $Ta_{0,55}Mo_{0,45}S_2 \cdot (Pyridin)_{0,38}$ kann schlüssig orthorhombisch indiziert werden, die resultierenden Gitterparameter betragen $a = 12,95(1)$, $b = 17,04(1)$ und $c = 10,01(1)$ Å. Abb. 4 zeigt das zugehörige Beugungsdiagramm von $Ta_{0,55}Mo_{0,45}S_2 \cdot (Pyridin)_{0,38}$.

Diskussion

Wie gezeigt werden konnte, können die Wirtphasen $Ta_{1-x}Mo_xS_2$ dem 3R-Typ mit der Raumgruppe R3m zugeordnet werden [6]. Dagegen wird in $Ta_{1-x}Mo_xS_2 \cdot (Pyridin)_n$ die allgemeine Reflexionsbedingung $hkl: -h+k+l = 3n$ signifikant verletzt [7]. Eine eindeutige Indizierung ist dagegen in der Raumgruppe P3m1 möglich. Mit der

Abb. 4. Beugungsdiagramm und Indizierung von $Ta_{0,55}Mo_{0,45}S_2 \cdot (Pyridin)_{0,38}$, das nach einer Reaktionszeit von 7 d erhalten wurde.

Pyridineinlagerung ist demnach eine Veränderung der Stapelfolge von BaB/AcA/CbC (R3m) nach BaB(Pyr)BaB(Pyr)BaB (P3m1) verknüpft. Für $Ta_{0,65}Mo_{0,35}S_2 \cdot (Pyridin)_{0,38}$ zeigt Abb. 5 das gemessene und das berechnete Pulverbeugungsdiagramm.

Abb. 5. Gemessenes (unten) und berechnetes (oben) Beugungsdiagramm von $Ta_{0,65}Mo_{0,35}S_2 \cdot (Pyridin)_{0,38}$; Einzelheiten zur Berechnung sind im Text angegeben.

Zur Simulation wurden Mo und Ta statistisch auf die Lage 1a mit $z = 0,25$, S(I) und S(II) auf 1b mit $z = 0,05$ und $0,45$ verteilt [7, 8]. Die Intensi-

täten der gemessenen und berechneten Beugungsreflexe stimmen sehr gut überein. Lediglich der 102-Reflex wird mit einer vergleichsweise geringeren Intensität gemessen, was auf Textureffekte zurückzuführen ist.

Bei veränderter Stapelfolge bleiben die Metallzentren in trigonal-prismatischer Umgebung und sind in *c*-Richtung direkt übereinander angeordnet. Eine analoge Veränderung der Schichtenfolge wird auch bei der Einlagerung von Pyridin, 2-Methylpyrrol und 2,5-Dimethylpyrrol in TaS₂ beobachtet [9, 10].

Ta_{0,55}Mo_{0,45}S₂·(Pyridin)_{0,38} entsteht intermediär im Verlauf der Interkalationsreaktion mit dem Endprodukt Ta_{0,55}Mo_{0,45}S₂·(Pyridin)_{0,40}. Das Pulverbeugungsdiagramm kann orthorhombisch indiziert werden. Während die Schichtaufweitung der van-der-Waals-Schicht im Endprodukt 5,95 Å beträgt, findet in Ta_{0,55}Mo_{0,45}S₂·(Pyridin)_{0,38} nur eine Aufweitung von 3,96 Å statt. Diese geringe Aufweitung kann mit einer zu den Schwefelschichten des Wirtgitters planparallelen Orientierung von Pyridin erklärt werden, was auch für die Pyridineinlagerung in 2H-TaS₂ diskutiert wird [4]. Durch weitere Aufnahme von Pyridin findet eine Reorientierung der Heteroaromaten im Wirt statt.

Im Endprodukt Ta_{0,55}Mo_{0,45}S₂·(Pyridin)_{0,40} stehen die Pyridinmoleküle schließlich senkrecht zu den Schwefelschichten des Wirtgitters. Zwischen der orthorhombischen und der hexagonalen Phase gilt eine einfache Metrikbeziehung: $a_{\text{ortho}} = 4 \cdot a_{\text{hex}}$ und $b_{\text{ortho}} = 6 \cdot a_{\text{hex}} \cdot \cos 30^\circ$.

Experimentelle Methoden

Die thermische Auslagerung von Pyridin wurde durch Thermogravimetrie (Netzsch STA 429, offene Quarzbecher, Standard Al₂O₃, lineare Temperaturführung mit 2 K/min, N₂-Atmosphäre) verfolgt.

Alle Pulverdiffraktogramme wurden mit einem Pulverdiffraktometer des Typs Guinier System 644 der Fa. Huber erhalten. Die Substanzen wurden in Kapillaren mit einem Durchmesser von 0,3 mm abgefüllt. Als Röntgenquelle diente Ge-monochromatisierte CuK_{α1}-Strahlung. Zur Datenerfassung diente das Programmsystem ERLRAY-POWDER [11].

Die C–H–N-Analysen wurden mit den gängigen Methoden der Mikroanalytik durchgeführt (Carlo-Erba).

Dank

Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

-
- [1] G. Hägg, N. Schönberg, Ark. Kemi **7**, 371 (1954).
 - [2] F. Jellinek, Ark. Kemi **20**, 447 (1962).
 - [3] B. W. Brown, D. J. Beernsten, Acta Crystallogr. **18**, 31 (1965).
 - [4] M. S. Whittingham, A. J. Jacobsen, Intercalation Chemistry, Academic Press, New York (1982).
 - [5] R. B. Somoano, V. Hadek, A. Rembaum, J. Chem. Phys. **58**, 697 (1973).
 - [6] P. Remmert, E. Fischer, H.-U. Hummel, Z. Naturforsch. **49b**, 1175 (1994).
 - [7] International Tables for Crystallography, Vol. A, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1989).
 - [8] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthe, Lazy Pulverix, A Program to Calculate Theoretical X-Ray and Neutron Diffraction Powder Patterns. Universität Genf (1976).
 - [9] G. S. Parry, C. B. Scruby, P. M. Williams, Philos. Mag. **29**, 601 (1974).
 - [10] H.-U. Hummel, R. Fackler, P. Remmert, Z. Naturforsch. **47b**, 741 (1992).
 - [11] R. Haberkorn, ERLRAY-POWDER, INM-Saarbrücken, Saarbrücken (1990).