

Welche Energie mag erforderlich sein, um ein Heliumatom in den Innenraum der C_x^+ -Käfige ($x = 60, 70$) zu bringen? In einer Modellrechnung für den erzwungenen Durchtritt von He durch eine C_6H_6 - oder $C_6H_6^+$ -Ebene erhalten wir als obere Grenze einen Wert von < 10 eV^[20]. Diese Energiebarriere^[21], deren Güte wir nicht überbetonen wollen, ist deutlich kleiner als die den Stoßkomplexen C_x^+/He ($x = 60, 70$) zur Verfügung stehende kinetische Energie von > 30 eV. Folglich ist ein „Einschleusen“ des Heliumatoms in den Innenraum der Cluster energetisch möglich.

Wir haben keine Zweifel, daß im Zuge der Kollision ein He-Atom in die C_x^+ -Cluster ($x = 60, 70$) eingebaut worden ist. Unsere Befunde und Überlegungen liefern einen ersten Mosaikstein für die Palette endohedraaler Verbindungen von (ionisierten) C_x -Fullerenen^[2, 9, 22].

Eingegangen am 23. Mai 1991 [Z 4647]

- [1] Übersicht: W. Weltner, Jr., R. J. Van Zee, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1713.
- [2] a) J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* 103 (1991) 71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 70, zit. Lit.; b) J. S. Müller, *Adv. Mater.* 3 (1991) 262, zit. Lit.; c) F. Diederich, R. L. Whetten, *Angew. Chem.* 103 (1991) 695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 678.
- [3] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature (London)* 347 (1990) 354.
- [4] E. Osawa, *Kagaku (Kyoto)* 25 (1970) 85.
- [5] a) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature (London)* 318 (1985) 162; b) zur Geschichte von Buckminsterfullerenen siehe: R. E. Smalley, *Sciences (N.Y.)* 31 (1991), Nr. 2, S. 22.
- [6] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature (London)* 350 (1991) 600.
- [7] R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Cinfolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8634.
- [8] J. W. Bausch, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, D. S. Tse, D. C. Lorents, Y. K. Bae, R. Malkotra, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 3205.
- [9] a) J. Cioslowski, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 4139; b) J. Cioslowski, E. D. Fleischmann, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 3730; c) A. H. H. Chang, W. C. Ermler, R. M. Pitzer, *ibid.* 94 (1991) 5004.
- [10] a) J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Lin, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7779; b) F. D. Weiss, J. L. Elkind, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4464.
- [11] a) D. M. Cox, D. J. Trevor, K. C. Reichmann, A. Kaldor, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2457; b) D. M. Cox, K. C. Reichmann, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 1588; c) A. Rosén, B. Wästberg, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8701.
- [12] Zum ersten Mal vorgetragen: D. K. Böhme, T. Weiske, J. Hrušák, W. Krätschmer, H. Schwarz, 39th Annu. Conf. Mass Spectrom. Allied Top. (ASMS), Nashville, TN, USA, 21. Mai 1991. – Von Dr. M. M. Ross, Naval Research Laboratory, Washington, D.C., erfuhren wir (28. Mai 1991), daß er im Anschluß an die ASMS-Tagung unsere Experimente wiederholt und die gleichen Ergebnisse erhalten hat.
- [13] a) P. P. Radi, M. T. Hsu, J. Brodbelt-Lustig, M. Kincon, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 4817; b) A. B. Young, L. M. Cousins, A. G. Harrison, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 5 (1991) 226; c) D. R. Luffer, K. H. Schram, *ibid.* 4 (1990) 552; d) P. P. Radi, M.-T. Hsu, M. E. Rincon, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *Chem. Phys. Lett.* 174 (1990) 223; e) C. Lifshitz, M. Iraqi, T. Peres, J. E. Fischer, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, im Druck; f) C. Lifshitz, M. Iraqi, T. Peres, J. E. Fischer, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 5 (1991) 238; g) D. Schröder, D. Sülzle, *J. Chem. Phys.* 94 (1991), im Druck; h) R. J. Doyle, Jr., M. M. Ross, *J. Phys. Chem.*, im Druck.
- [14] Übersichten: a) R. G. Cooks (Hrsg.): *Collision Spectroscopy*, Plenum, New York 1978; b) K. Levsen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* 2 (1983) 77; c) J. Bords-Nagy, K. R. Jennings, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 100 (1990) 105.
- [15] a) R. Srinivas, D. Sülzle, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, im Druck; b) R. Srinivas, D. Sülzle, W. Koch, C. H. DePuy, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [16] J. R. Chapman: *Practical Organic Mass Spectrometry*, Wiley, Chichester, England 1985, Kapitel 6.
- [17] Die "Center-of-Mass"-Energie (E_{CM}) bestimmt die beim Stoß eines Projektils A mit einem stationären Teilchen N maximal übertragene Energie. Es gilt folgender Zusammenhang: $E_{CM} = E_A[m_N(m_N + m_A)^{-1}]$ mit E_A = kinetische Energie von A (entspricht 8000 eV im hier beschriebenen Experiment) und m_i den Massen von A bzw. N.

[18] C_{60}^+/He oder C_{70}^+/He in einem Hochenergie-Stoßexperiment nach Gleichung (a) zu erzeugen, ist aus kinematischen Gründen grundsätzlich unmöglich. Wir planen aber Experimente mit „langsamen“ C_x^+ -Ionen und beabsichtigen ferner, die C_x^+/He -Spezies einem Neutralisations-Reionisations-Experiment zu unterwerfen. Dieses Experiment, das derzeit aus Intensitätsgründen noch nicht durchgeführt worden ist, wird auch die Frage beantworten, ob neutrale C_x -He-Cluster existieren.

[19] S. C. O'Brien, J. R. Heath, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 220.

[20] Die ab-initio-MO-Rechnungen wurden auf einem MP2/6-31G**//MP2/3-21G*-Niveau durchgeführt. Von Rechnungen unter Verwendung größerer Basissätze erwarten wir, daß sie sowohl für die Bindungsenergie von $C_6H_6^+/He$ als auch für die Durchtrittsenergie von He durch C_6H_6 und $C_6H_6^+$ kleinere Werte liefern.

[21] Für MNDO-Rechnungen zur Barriere der *endo* → *exo*-Wanderung von Li^+ in C_x -Clustern siehe: D. Bakowies, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 3704.

[22] Anmerkung bei der Korrektur (12. Juni 1991): Erste Experimente von C_{60}^+ mit Ne ($E_{CM} = 216$ eV) belegen, daß sich auch dieses Edelgas in die Cluster einbauen läßt (Entstehung von $[C_{60-n}Ne]^+$, $n = 2-10$). Die „Ausbeute“ ist allerdings um einen Faktor 10 geringer als bei Verwendung von He.

Isolierte und kondensierte Ta_2Ni_2 -Cluster in den Schichttelluriden $Ta_2Ni_2Te_4$ und $Ta_2Ni_3Te_5$ **

Von Wolfgang Tremel*

Professor Hans Georg von Schnering
zum 60. Geburtstag gewidmet

Chalcogenide der frühen Übergangsmetalle sind in den vergangenen Jahren wegen ihrer physikalischen Eigenschaften (z. B. anisotrope optische oder elektrische Eigenschaften, Supraleitfähigkeit, Ladungsdichtewellen) intensiv untersucht worden^[1]. Nahezu alle präparativen Untersuchungen beschränkten sich jedoch auf die Sulfide und Selenide^[2]. Telluride blieben bis in jüngste Zeit unbeachtet^[3], obwohl sich ihre chemische Eigenständigkeit bereits bei einer formelmäßigen Gegenüberstellung einfacher binärer Verbindungen andeutet: $NbSe_3$ ^[4] – eine der bestuntersuchten anorganischen Verbindungen überhaupt – hat kein Pendant bei den Telluriden, $HfTe_5$ ^[5] und $TaTe_4$ ^[6] wiederum sind ohne Gegenpart bei Sulfiden und Seleniden. Bei den Trichalcogeniden MQ_3 ($M = Ti, Zr, Hf$; $Q = S, Se, Te$) besteht zwar eine formelmäßige und strukturelle Übereinstimmung zwischen Sulfiden, Seleniden und Telluriden^[7], man findet hier jedoch signifikante Unterschiede in den Verbindungseigenschaften^[8].

Ausgangspunkt unserer Arbeiten war eine Untersuchung der elektronischen Strukturen der Schichtverbindungen MTe_2 ($M = Hf, Ta, W, Re$)^[9]. Die Kristallstrukturen dieser Verbindungen leiten sich von der CdI_2 -Struktur ab. Die $HfTe_2$ -Struktur (d^0 -System) entspricht dem CdI_2 -Aristotyp^[10, 11]. Bei $TaTe_2$ (d^1)^[12], WTe_2 (d^2)^[13] und $ReSe_2$ (d^3)^[14] begegnet man dagegen Strukturvarianten, deren Metall-Teilstrukturen in einer für die jeweilige Bandbesetzung charakteristischen Weise verzerrt sind. Durch Analyse der Bandstrukturen konnte gezeigt werden, daß der Strukturwechsel in dieser Verbindungsreihe elektronisch induziert ist^[9]. Ein interessantes Teilergebnis dieser Untersuchung war, daß in $TaTe_2$ die Ta-Ta-bindenden Orbitale nicht vollständig besetzt sind und daher eine gezielte Modifikation der Struktur, z. B. durch Kationeneinlagerung, möglich sein sollte.

[*] Dr. W. Tremel

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

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie unter dem Kennzeichen 05439 GXB 3 gefördert.

Die Umsetzung von Ta, Te und Ni führt jedoch überraschenderweise nicht zur Ni-Einlagerung im Zwischenschichtenbereich, sondern zu den neuartigen Schichtverbindungen $\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{Te}_4$ ^[15-17] und $\text{Ta}_2\text{Ni}_3\text{Te}_5$ ^[18, 19], die isolierte bzw. kondensierte Ta_2Ni_2 -Clustereinheiten enthalten. In beiden Verbindungen beruht der Zusammenhalt zwischen den Schichten allein auf van-der-Waals-Wechselwirkungen ($d_{\text{Te-Te}} \geq 3.846(2) \text{ \AA}$).

Die Struktur von $\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{Te}_4$ lässt sich ausgehend von einer hexagonal dichten Packung der Te-Atome beschreiben; die Oktaederlücken dieser Packung sind zur Hälfte mit Ta-Atomen und die Tetraederlücken zu einem Viertel mit Ni-Atomen besetzt. Der strukturelle Bezug zur NiAs- und CdI_2 -Struktur, der sich aus dieser Beschreibung ergibt, ist in Abbildung 1 illustriert. Abbildung 1a zeigt eine Projektion von „TaTe“ in der NiAs-Struktur längs *c*. Bei der Entfernung jeder zweiten Schicht von Metallatomen in Ebenen parallel zu *bc* (leere Kreise) ergibt sich eine (fiktive) TaTe_2 -Schichtstruktur. Die Verzerrung der TaTe_2 -Teilstruktur durch Bewegung der Ta-Atome in Pfeilrichtung und die teilweise Besetzung der Tetraederlücken (in Abb. 1a durch schwarze Punkte markiert) führt zur Struktur von $\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{Te}_4$. Durch die paarweise Verschiebung der Ta-Atome von den Zentren der Oktaederlücken einer Schicht resultiert für die Ta-Atome eine Koordination durch $(4 + 2)$ Te-Atome ($\bar{d}_{\text{Ta-Te}}: 2.789$ und 3.235 \AA).

Bemerkenswert sind folgende Punkte: 1) Der bekannte CdI_2 -Strukturtyp leitet sich von der NiAs-Struktur durch

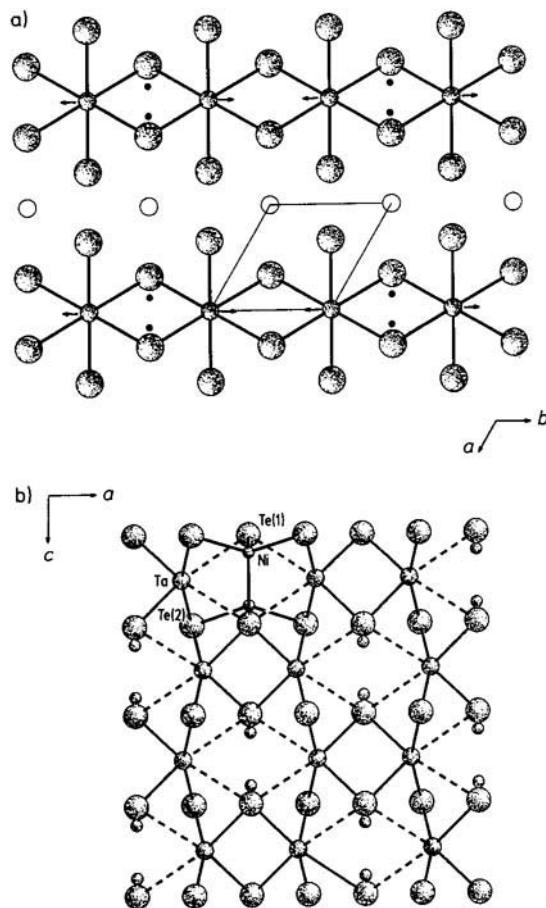


Abb. 1. a) Ableitung der $\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{Te}_4$ -Struktur aus der NiAs-Struktur; Parallelprojektion längs [001] (große Kreise: Te, mittlere Kreise: Ta). Erläuterung siehe Text. b) Parallelprojektion der $\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{Te}_4$ -Struktur auf eine Schicht längs [010] (große Kreise: Te, mittlere Kreise: Ta, kleine Kreise: Ni). Die unterschiedlichen Ta-Te-Abstände sind durch unterschiedliche Atomverbindungslinien symbolisiert (durchgezogene Linie: $\bar{d}_{\text{Ta-Te}} = 2.789 \text{ \AA}$, gestrichelte Linie: $\bar{d}_{\text{Ta-Te}} = 3.235 \text{ \AA}$).

Entfernung jeder zweiten Schicht von Metallatomen in Ebenen parallel zu *ab*. Die CdI_2 - und die fiktive TaTe_2 -Schichtstruktur unterscheiden sich also nur hinsichtlich der Anordnung der Metallschichten. Es stellt sich daher die Frage, warum ausschließlich der CdI_2 -Typ als Schichtstrukturtyp auftritt. 2) In der TaTe_2 -Struktur existieren Tetraederlücken zwischen den Schichten und innerhalb der Schichten, von denen jedoch nur die letzteren besetzt werden. Man kann daher annehmen, daß diese „alternative“ Schichtstrukturvariante durch den Einbau von Ni-Atomen in die Schichten stabilisiert wird^[20]. 3) Die Besetzung der Oktaeder- und Tetraederlücken innerhalb einer Schicht führt zum Auftreten rautenartiger Ta_2Ni_2 -Cluster^[21] ($d_{\text{Ni-Ni}} = 2.503(6)$, $d_{\text{Ta-Ni}} = 2.646(2) \text{ \AA}$), die über längere Ta-Ni- und Ta-Ta-Kontakte ($d_{\text{Ni-Ta}} = 2.873(3)$, $d_{\text{Ta-Ta}} = 3.196(1)$, $3.236(2) \text{ \AA}$) zu einem zweidimensionalen Netzwerk verknüpft sind (Abb. 2).

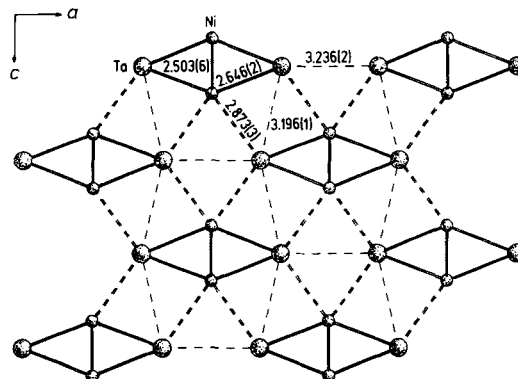


Abb. 2. $\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{Te}_4$, Parallelprojektion des Metall-Teilgitters längs [010] (große Kreise: Ta, kleine Kreise: Ni).

Der Ni-Ni-Abstand in den Ni_2Ta_2 -Clustern ist nahezu identisch mit dem Ni-Ni-Abstand in Ni-Metall ($d_{\text{Ni-Ni}} = 2.492 \text{ \AA}$)^[22], eine Einordnung des Ni-Ta-Abstands von 2.646 \AA ist durch einen Vergleich mit der metallreichen sulfidischen Phase $\text{Ta}_3\text{Ni}_2\text{S}_6$ ^[23] ($d_{\text{Ta-Ni}} = 2.495 \text{ \AA}$) möglich.

Die zweite bei der Umsetzung von TaTe_2 mit Ni erhaltene Verbindung, $\text{Ta}_2\text{Ni}_3\text{Te}_5$, hat wie $\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{Te}_4$ eine Schichtstruktur. Abbildung 3 zeigt Projektionen der Struktur entlang *b* (Abb. 3a) und *a* (Abb. 3b). Jede Zelle enthält zwei $\text{Ta}_2\text{Ni}_3\text{Te}_5$ -Schichten, die längs *a* gestapelt sind und jeweils zwei chemisch unterschiedliche Ni-Lagen aufweisen. Ni-Atome vom Typ A haben kurze Abstände zu zwei weiteren Ni(A)-Atomen, Ni-Atome vom Typ B weisen keine Ni-Ni-Kontakte auf.

Eine mögliche Strukturbeschreibung orientiert sich an der Hierarchie der Atomabstände. Alle Ni-Atome sind (verzerrt) tetraedrisch Te-koordiniert ($\bar{d}_{\text{Ni(A)-Te}} = 2.562 \text{ \AA}$ ($3 \times$), 2.744 \AA ($1 \times$); $\bar{d}_{\text{Ni(B)-Te}} = 2.553 \text{ \AA}$ ($4 \times$)), und die Ta-Atome sind quadratisch-pyramidal von fünf Te-Atomen umgeben ($d_{\text{Ta-Te}} = 2.757 \text{ \AA}$ ($1 \times$), 2.785 \AA ($2 \times$), 2.869 \AA ($2 \times$)). Jedes Metallatom weist darüber hinaus noch andere Metall-Metall-Kontakte auf. Die Ni(A)-Atome haben zwei weitere Ni(A)- ($d_{\text{Ni-Ni}} = 2.502 \text{ \AA}$) und drei Ta- ($\bar{d}_{\text{Ta-Ni}} = 2.648 \text{ \AA}$ ($1 \times$), 2.717 \AA ($2 \times$)), die Ta-Atome fünf Ni-Nachbarn ($\bar{d}_{\text{Ta-Ni(A)}} = 2.648 \text{ \AA}$ ($1 \times$), 2.717 \AA ($2 \times$); $\bar{d}_{\text{Ta-Ni(B)}} = 2.922 \text{ \AA}$ ($2 \times$)); Ni-Atome vom Typ B haben lediglich vier benachbarte Ta-Atome ($\bar{d}_{\text{Ta-Ni(B)}} = 2.922 \text{ \AA}$).

Eine Polyederbeschreibung der Struktur geht von NiTe_4 -Tetraederketten aus. Ni(A)-Atome sind Teil einer Kette kantenverknüpfter, Ni(B)-Atome Teil einer Kette eckenverknüpfter NiTe_4 -Tetraeder. Die pyramidalen TaTe_5 -Baugruppen sind schließlich über fünf gemeinsame Kanten mit den benachbarten fünf NiTe_4 -Tetraedern verknüpft.

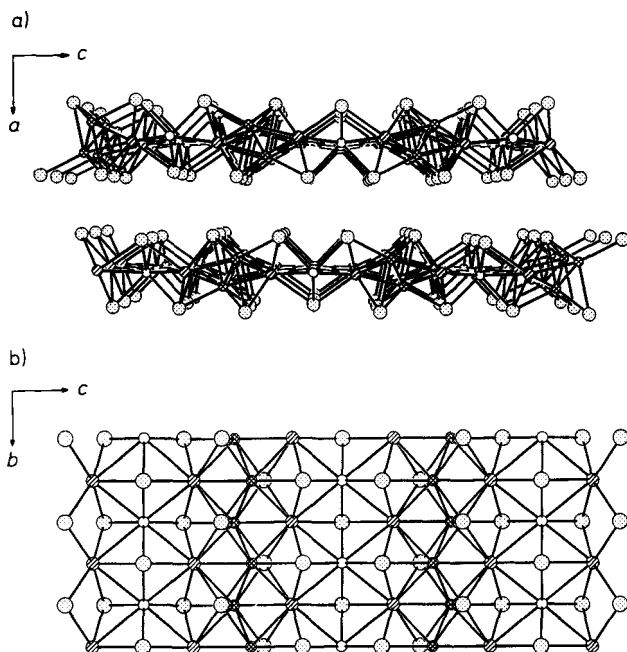


Abb. 3. Ta₂Ni₃Te₅: a) Perspektivische Darstellung eines Ausschnitts aus der Schichtstruktur längs [010]. b) Parallelprojektion einer Schicht längs [100] (punktierte Kreise: Te, schraffierte Kreise: Ta, kreuzschraffierte Kreise: Ni(A), leere Kreise: Ni(B)).

Instruktiver für das Verständnis der Struktur und zur Aufdeckung der strukturellen Verwandtschaft von Ta₂Ni₂Te₄ und Ta₂Ni₃Te₅ ist eine Betrachtung der „nackten“ Metall-Teilstruktur einer Schicht (Abb. 4): Auch die Ta₂Ni₃Te₅-Struktur enthält rautenartige Ta₂Ni₂-Cluster, doch sind sie hier über gemeinsame Ta-Ni-Kanten zu ∞ [Ta₂Ni₂]-Ketten verknüpft, d. h. durch Clusterkondensation über *trans*-ständige Kanten entstehen eindimensional-unendliche Ketten. Diese Ketten sind über die Ni(B)-Atome zu einer zweidimensionalen Metallschicht vernetzt.

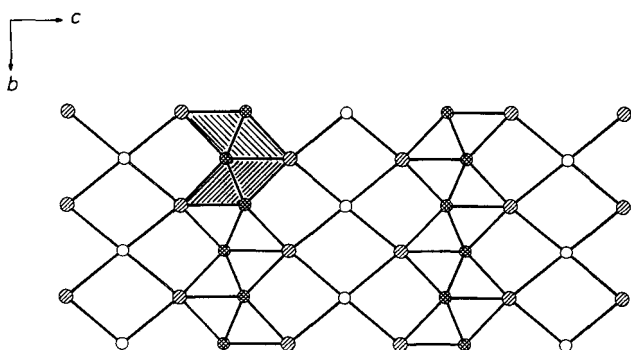


Abb. 4. Ta₂Ni₃Te₅, Projektion des Metall-Teilgitters längs [100] schraffierte Kreise: Ta, kreuzschraffierte Kreise: Ni(A), leere Kreise: Ni(B). Zwei der rautenförmigen Ta₂Ni₂-Cluster sind durch Schraffierung hervorgehoben.

Diese Strukturbeschreibung hat nicht zuletzt mnemotechnische Vorteile. Das Auftreten von Clustern in Verbindungen der elektronenarmen 4d- und 5d-Metalle ist im Prinzip nicht verwunderlich^[24] – bemerkenswert hingegen ist das Auftreten kondensierter Cluster in typischen Schichtverbindungen. Als einige der wenigen bekannten Beispiele dafür seien ZrCl^[25], TbClH_{1-x}^[26] und Gd₂Cl₂C₂^[27] erwähnt, in deren Strukturen oktaedrische Metallcluster zu zweidimensionalen Schichten kondensiert sind. Bemerkenswert ist weiterhin das Auftreten von Schichtverbindungen bei Nichtmetall/Metall-Verhältnissen von 1/1. Auch hier sind die nieder-

valenten Zirkoniumhalogenide (z. B. ZrCl) eines der Paradebeispiele. Nicht zufällig ist vermutlich daher auch die „isoelektronische Korrelation“ Zr-Cl und Ta-Te.

Für beide Verbindungen, Ta₂Ni₂Te₄ und Ta₂Ni₃Te₅, sind metallische Eigenschaften zu erwarten^[28], wie der Versuch einer formalen Zuordnung von Oxidationszahlen auf der Basis von Elektronegativitätsbetrachtungen (z. B. (Ta²⁺)₂(Ni²⁺)₂(Te²⁻)₄ oder (Ta³⁺)₂(Ni¹⁺)₂(Te²⁻)₄ bzw. (Ta²⁺)₂(Ni²⁺)₃(Te²⁻)₅) zeigt. Bandstrukturrechnungen vom LCAO-Typ (EH-Näherung)^[29] bestätigen die prinzipielle Richtigkeit dieser Überlegungen. Die berechnete Zustandsdichte für Ta₂Ni₂Te₄ mit den Beiträgen von Ta und Ni (Abb. 5a) zeigt den metallischen Charakter der Verbindung. Die berechneten Ta-Ta-, Ta-Ni- und Ni-Ni-Überlappungspopulationen (COOP-Diagramme, Abb. 5b) deuten die relative Stärke der jeweiligen Metall-Metall-Wechselwirkungen an. Anhand der numerischen Werte von 0.040, 0.155 und 0.156/0.078 ($d_{\text{Ta-Ni}} = 2.646(2)/2.873(3) \text{ \AA}$) für die Ni-Ni-, Ta-Ta- bzw. Ta-Ni-Überlappungspopulationen erkennt man die Bedeutung von Ta-Ta- und Ta-Ni- im Vergleich zu Ni-Ni- Wechselwirkungen.

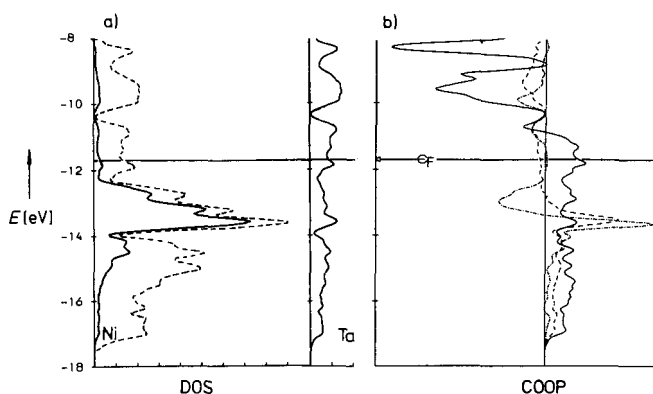


Abb. 5. a) Zustandsdichte (DOS) für Ta₂Ni₂Te₄; links: Gesamtdichte (gestrichelte Linie) und Ni-Teil-dichte, rechts: Ta-Teil-dichte. b) COOP-Diagramme (links: antibindender, rechts: bindender Bereich), durchgezogene Linie: Ta-Ta, gestrichelte Linie: Ta-Ni (gemittelt), strichpunktierte Linie: Ni-Ni. Das Fermi-Niveau ist durch eine horizontale Linie markiert.

Die hohe Bildungstendenz der Titelverbindungen und die bevorzugte Bildung von Clustern anstelle der Einlagerung des 3d-Metalls in den Zwischenschichtenbereich läßt sich demnach auf die große Affinität zwischen elektronenarmen und elektronenreichen Metallen (nach dem erweiterten Lewis-Säure-Base-Konzept von Brewer et al.^[30]) zurückführen. Diese Tatsache wird auch durch die Strukturen der verwandten Verbindungen M₂FeTe₄ (M = Nb, Ta), M₂M'₂Te₄ (M' = Fe, Co; M = Nb, Ta), TaM'₂Te₂ (M' = Co, Ni), Ta₄M'Te₄ (M' = Fe, Co)^[31] und TaFe_{1.07}Fe₃^[32] dokumentiert.

Eingegangen am 15. Februar 1991 [Z4442]

- [1] Siehe zum Beispiel a) J. A. Wilson, A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* 18 (1969) 193; b) J. A. Wilson, F. J. DiSalvo, S. Mahajan, *ibid.* 24 (1975) 117; c) P. Monceau (Hrsg.): *Electronic Properties of Inorganic Quasi One-Dimensional Compounds, Part 1 and 2*, Reidel, Dordrecht 1985; d) J. Rouxel (Hrsg.): *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi One-Dimensional Structures*, Reidel, Dordrecht 1986; e) H. Kimamura (Hrsg.): *Theoretical Aspects of Band Structures and Electronic Properties of Pseudo One-Dimensional Solids*, Reidel, Dordrecht 1985; f) M. S. Whittingham, A. J. Jacobson (Hrsg.): *Intercalation Chemistry*, Academic Press, New York 1982; g) R. H. Friend, A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* 36 (1987) 1.
- [2] a) S. A. Sunshine, D. A. Keszler, J. A. Ibers, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 395; b) A. Meerschaut, P. Grenouilleau, R. Brec, M. Evain, J. Rouxel, *J. Less-Common Met.* 116 (1986) 229; c) J. Rouxel, R. Brec, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 16 (1986) 137.

- [3] a) NbNiTe_2 : E. Liimatta, J.A. Ibers, *J. Solid State Chem.* 71 (1987) 384; NbPdTe_2 : E. Liimatta, J.A. Ibers, *ibid.* 77 (1988) 141; TaNiTe_2 und $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_4$: E. Liimatta, J.A. Ibers, *ibid.* 78 (1989) 7; b) TaTe_2 : S. Lee, N. Nagasundaram, *Chem. Mater.* 1 (1989) 597; c) Ta_4SiTe_4 : M. E. Badding, F.J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 3952; d) eine ausgezeichnete Übersicht über tellurreiche Telluride: P. Böttcher, *Angew. Chem.* 100 (1988) 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 759.
- [4] a) A. Meerschaut, J. Rouxel, *J. Less-Common Met.* 24 (1975) 117; b) J.L. Hodeau, M. Marezio, C. Rouceau, R. Ayroles, A. Meerschaut, J. Rouxel, P. Monceau, *J. Phys. C11* (1978) 4117; c) eine kurze Zusammenfassung findet sich z. B. in S. Kagoshima, H. Nagasawa, T. Sambongi: *One-Dimensional Conductors*, Springer, Berlin 1988, Kap. 4.
- [5] S. Furuseth, L. Brattås, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* 27 (1973) 2367.
- [6] E. Bjerkelund, A. Kjekshus, *J. Less-Common Met.* 7 (1964) 231.
- [7] W. Krönert, K. Plüth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 336 (1963) 207; L. Brattås, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* 26 (1972) 3441; *Acta Chem. Scand.* A 29 (1975) 623.
- [8] Siehe beispielsweise E. Canadell, Y. Mathey, M.-H. Whangbo, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 104, zit. Lit.
- [9] J.G. Smeggil, S. Bartram, *J. Solid State Chem.* 5 (1972) 391.
- [10] H.D. Megaw: *Crystal Structures: A Working Approach*, Saunders, Philadelphia 1973, S. 216.
- [11] B.E. Brown, *Acta Crystallogr.* 20 (1966) 264.
- [12] B.E. Brown, *Acta Crystallogr.* 20 (1966) 268.
- [13] N.W. Alcock, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* 19 (1965) 79.
- [14] W. Tremel, *Inorg. Chem.* 30 (1991), im Druck.
- [15] Zur Synthese von $\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{Te}_4$ werden die Elemente im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis unter Zusatz von I_2 als Mineralisator im abgeschmolzenen Quarzglasrohr 14d auf 1000°C erhitzt. Das Produkt (EDAX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie): Ta, Ni, Te) besteht aus metallisch glänzenden Plättchen und zeigt im Guinier-Diagramm keine Fremdphasenanteile.
- [16] a) Raumgruppe *Pmna* (Nr. 53), $Z = 2$ (bezogen auf $\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{Te}_4$), $a = 7.897(1)$, $b = 7.228(1)$, $c = 6.230(1)\text{Å}$ (Siemens R3), MoK_α ($\mu = 51.60\text{mm}^{-1}$); Kristalldimensionen: $0.04 \times 0.035 \times 0.035\text{mm}^3$; ω -2 θ -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 75^\circ$, 1734 Reflexe ($h, k, \pm l$), empirische Absorptionskorrektur, 807 symmetrieunabhängige Reflexe, $R(F_o)/R_w = 0.0646/0.0693$. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55272, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] Kürzlich ist eine unabhängige Strukturbestimmung von $\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{Te}_4$ erschienen: J.L. Huang, B.G. Huang, *Acta Crystallogr. Sect. A46 (Suppl.)* (1990) C-287.
- [18] $\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{Te}_4$ wird aus den Elementen im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis bei 900°C im abgeschmolzenen Quarzglasrohr (10d) unter Zusatz von TeCl_4 als Mineralisator synthetisiert. Das Produkt (EDAX: Ta, Ni, Te) besteht aus metallisch glänzenden, bis zu 1 cm langen Nadeln. Die Pd-analoge Verbindung $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ läßt sich unter analogen Bedingungen ($T = 850^\circ\text{C}$) synthetisieren. Gitterkonstanten für $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$: $a = 13.989(3)$, $b = 3.713(1)$, $c = 18.630(4)\text{Å}$, Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62), $Z = 4$.
- [19] Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62), $Z = 4$, $a = 13.897(4)$, $b = 3.695(1)$, $c = 17.729(6)\text{Å}$ (Siemens R3), MoK_α ($\mu = 45.49\text{mm}^{-1}$); Kristalldimensionen: $0.006 \times 0.03 \times 0.15\text{mm}^3$; ω -2 θ -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 80^\circ$, 3321 Reflexe (h, k, l), empirische Absorptionskorrektur, 3158 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2353 mit $I > 2\sigma(I)$, $R(F_o)/R_w = 0.043/0.044$ [16 b].
- [20] Das bevorzugte Auftreten des CdI_2 -Strukturtyps läßt sich durch LCAO-Bandstrukturrechnungen (Extended-Hückel(EH)-Näherung) und auf der Basis von Symmetrieargumenten verstehen. Der Einbau von Nickel (allgemein von Elementen der Eisengruppe) in die Tetraederlücken einer Schicht der TaTe_2 -Struktur führt zu deren elektronischer Stabilisierung durch Wechselwirkung von unbesetzten Tantal- t_{2g} -Niveaus mit entsprechenden besetzten Nickel-Niveaus: W. Tremel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] Die Formulierung $\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{Te}_4$ (anstelle von TaNiTe_2) wurde gewählt, um dem Auftreten der Cluster auch formelmäßig Rechnung zu tragen.
- [22] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 60. Auflage, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1980.
- [23] B. Harbrecht, H.F. Franzen, *J. Less-Common Met.* 113 (1985) 349.
- [24] A. Simon, *Angew. Chem.* 93 (1981) 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1.
- [25] A.W. Struss, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1373.
- [26] H. Mattausch, A. Simon, K. Ziebeck, *J. Less-Common Met.* 113 (1985) 149.
- [27] U. Schwanitz-Müller, A. Simon, *Z. Naturforsch. B40* (1985) 710.
- [28] W. Tremel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [29] Extended-Hückel-Näherung: R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1397. H_{ij} -Matrixelemente: J.H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J.C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3686. Tight-binding-Ansatz: M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, *ibid.* 100 (1978) 6093; M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, R.B. Woodward, *Proc. R. Soc. London A366* (1979) 23. Parameter für Ta: J. Li, R. Hoffmann, M.E. Badding, F.J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 3943; Parameter für Ni und Te: J.-F. Halet, R. Hoffmann, W. Tremel, E. Liimatta, J.A. Ibers, *Chem. Mater.* 1 (1989) 351. Spezielle k-Punkte: R. Ramirez, M.C. Böhm, *Int. J. Quantum Chem.* 30 (1986) 391.
- [30] L. Brewer, P.R. Wengert, *Metall. Trans.* 4 (1973) 83.
- [31] W. Tremel, *Habilitationsschrift*, Universität Münster 1991.
- [32] E. Potthoff, W. Tremel, unveröffentlichte Ergebnisse.

BUCHBESPRECHUNGEN

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Sonochemistry: The Uses of Ultrasound in Chemistry. Herausgegeben von T.J. Mason. The Royal Society of Chemistry, London 1990. 151 S., paperback \$ 89.25. – ISBN 0-85186-293-4

Ultrasound in Chemistry. Von S.V. Ley und C.M. Low. Springer, Berlin 1989. 133 S., geb. \$ 79.50. – ISBN 3-540-51023-0

Die chemische Anwendung von Ultraschall, oft als Sonochemie bezeichnet, erlebte in den achtziger Jahren eine Renaissance. Die beiden folgenden Bücher sind Einführungen für den potentiell interessierten Chemiker. Der erste ist allgemeiner, das zweite dürfte vor allem präparativ arbeitende Chemiker ansprechen.

Im ersten vorliegenden Buch haben neun Autoren in elf Kapiteln einen bedeutenden Bereich erfaßt: T.J. Mason gibt im ersten Kapitel einen Überblick (8 S., 10 Zitate) und berührt dabei historische Aspekte, nicht-chemische Anwendungen (medizinische Diagnose), Hochleistungs-Ultraschall und spezielle Beispiele für durch Ultraschall beschleunigte Reaktionen. Daß *Regens* Arbeiten über Dichlorcarben fälschlicherweise *Repic* zugeschrieben werden, ist zu bedauern. Kapitel 2 (J.P. Lorimer, 18 S., 5 Zitate) bietet eine einleuchtende Diskussion der Wellenfortpflanzung, der Teilchenverschiebung entlang einer longitudinalen Welle, der Faktoren, die die Kavitation beeinflussen, und des Schicksals einer Blase in einem Schallfeld. Es ist eines der besten Kapitel des Buches, nur durch das Fehlen einer Diskussion der „hot-spot“-Theorie und der Dampfhülle nach *Suslick* beeinträchtigt.

Das dritte Kapitel (Ultrasound in Diagnosis, Inspector and Monitoring, C.S. Gartside, M.M. Robins, 20 S., 6 Zitate) ist unangebracht und stört in einem so dünnen Buch