

Luftstrom wurden orange Kristalle von $2 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ in $\approx 70\%$ Ausbeute erhalten. Einkristalle wurden aus einer gesättigten Acetonlösung von $2 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ gewonnen. $\text{C}_{28}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_{13}\text{Fe}_2$ (871.4 g mol $^{-1}$); Elementaranalyse: gef. C 38.4, H 7.1, N 9.5%; ber. C 38.6, H 6.9, N 9.6%. UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} (ϵ , L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$) = 248 (15.9 $\times 10^3$), 355 (7.7 $\times 10^3$), 430 (sh) (945), 475 (1406), 520 (1.1 $\times 10^3$), 560 (sh) (286), 729 (167); MS(FAB): m/z 771.2 [$M - (\text{ClO}_4)_2$] $^+$.

Eingegangen am 14. Juli 1995 [Z 8213]

Stichworte: Eisenverbindungen · Gemischtvalente Verbindungen · Hämyerithrin · Magnetische Eigenschaften · Modellkomplexe

- [1] Hämyerithrin: B. B. Muhoberac, D. C. Wharton, L. M. Babcock, P. C. Harrington, R. G. Wilkins, *Biochem. Biophys. Acta* **1980**, 626, 337; L. M. Babcock, Z. Bradic, P. C. Harrington, R. G. Wilkins, G. S. Yoneda, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2849; Ribonucleotid-Reduktase: M. Atta, K. K. Andersson, R. Ingemarson, L. Thelander, A. Gräslund, *ibid.* **1994**, 116, 6429; R. Davydov, S. Kuprin, A. Gräslund, A. Ehrenberg, *ibid.* **1994**, 116, 11120; violette saure Phosphatasen und Uteroferrin: E. P. Day, S. S. David, J. Peterson, W. R. Dunham, J. J. Bonvoisin, R. H. Sands, L. Que, Jr., *J. Biol. Chem.* **1988**, 263, 15561; Methanmonooxygenase: M. P. Woodland, D. S. Patil, R. Cammack, H. Dalton, *Biochem. Biophys. Acta* **1986**, 873, 237; B. G. Fox, K. K. Surerus, E. Münck, J. D. Lipscomb, *J. Biol. Chem.* **1988**, 263, 10553; M. P. Hendrich, B. G. Fox, K. K. Anderson, P. G. Debrunner, J. D. Lipscomb, *ibid.* **1992**, 267, 261.
- [2] Übersichtsartikel: a) J. B. Vincent, G. L. Olivier-Lilley, B. A. Averill, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 1447; b) S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 344; c) D. M. Kurtz, Jr., *Chem. Rev.* **1990**, 90, 585; d) J. Sanders-Loehr, in *Iron Carriers and Iron Proteins, Physical Bioinorganic Chemistry Series* (Hrsg.: T. M. Loehr), VCH Publishers, New York, **1989**, S. 373; e) L. Que, Jr., A. E. True, *Prog. Inorg. Chem.* **1990**, 38, 97; f) Zur Elektronenstruktur von $\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-O})$ -Komplexen: C. A. Brown, G. J. Remar, R. L. Musselman, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 688.
- [3] a) V. J. DeRose, K. E. Liu, D. M. Kurtz, Jr., B. M. Hoffman, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6440; b) H. Thomann, M. Bernardo, J. M. McCormick, S. Pulver, K. K. Anderson, J. D. Lipscomb, E. I. Solomon, *ibid.* **1993**, 115, 8881.
- [4] Strukturell charakterisierte dreifach verbrückte $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexe: a) A. S. Borovik, V. Papaefthymiou, L. F. Taylor, O. P. Anderson, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6183; b) M. S. Mashuta, R. J. Webb, J. K. McCusker, E. A. Schmitt, K. J. Oberhausen, J. F. Richardson, R. M. Buchanan, D. N. Hendrickson, *ibid.* **1992**, 114, 3815; c) K. Schepers, B. Bremer, B. Krebs, G. Henkel, E. Althaus, B. Mosel, W. Müller-Warmuth, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 531; d) E. Bernard, W. Moneta, J. Langier, S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, J.-P. Tuchagues, J.-M. Latour, *ibid.* **1994**, 106, 914; *ibid.* **1994**, 33, 887.
- [5] J. A. R. Hartman, R. L. Rardin, P. Chaudhuri, K. Pohl, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7387.
- [6] Kristallographische Daten (298 K) von **1** und in Klammern von **2**: Raumgruppe $P2_1/n$ ($P2_1/n$), $a = 11.851(2)$ (11.949(2)), $b = 16.162(3)$ (15.942(3)), $c = 21.391(4)$ (21.087(3)) Å, $\beta = 98.29(2)^\circ$ (96.89(1) $^\circ$), $Z = 4$ (4), Vierkreisdiffraktometer Siemens P4, MoK_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -Scan, Meßbereich $2\theta = 4.0 - 55.0^\circ$ (4.0 - 48.0 $^\circ$), 8807 (3334) unabhängige Reflexe, keine Absorptionskorrekturen, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.911$ (0.926) mm $^{-1}$, Kristallabmessungen $0.42 \times 0.36 \times 0.54$ (0.34 \times 0.42 \times 0.48) mm 3 , $\rho_{\text{ver}} = 1.429$ (1.451) g cm $^{-3}$, Rechenprogramm: Siemens-SHELXTL-PLUS, PC-Version, (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen), $R = 0.065$ (0.068), $R_w = 0.070$ (0.066). Die Position des O-H-Protons in **1** wurde in der letzten Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und verfeinert; alle anderen H-Atome in berechneten Positionen. Resterlektronendichte: 0.82 (0.66) e Å $^{-3}$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59135 angefordert werden.
- [7] P. Chaudhuri, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 774; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 778.
- [8] J. Sanders-Loehr, T. M. Loehr, A. G. Mauk, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6992.
- [9] Die Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität wurde mit einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design) im Bereich von 2–300 K an festen Proben von **1** und **2** gemessen. Nach diamagnetischer Korrektur der Rohdaten wurden Anpassungsrechnungen mit dem isotropen Heisenberg-Dimer-van-Vleck-Modell ($H = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$) durchgeführt. Die in Abbildung 2 gezeigte Anpassung für **1** wurde mit folgenden Parametern erhalten: $S_1 = 5/2$, $S_2 = 2$, $J = -12.9$ (± 0.5) cm $^{-1}$, $g_1 = 2.0$ (fixiert), $g_2 = 2.16$ und Nullfeldaufspaltungsparametern $D_1 = D_2 = 0$ (fixiert) sowie einer kleinen paramagnetischen Verunreinigung mit $S = 5/2$ von 0.6%. Für **2** ergaben diese Rechnungen ($S_1 = S_2 = 5/2$, $g_1 = g_2 = 2.0$, $D_1 = D_2 = 0$ (fixiert)) eine Kopplungskonstante von $J = -111$ (± 3) cm $^{-1}$.

- [10] a) M. J. Maroney, D. M. Kurtz, Jr., J. M. Noak, L. L. Pearce, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6871; b) L. L. Pearce, D. M. Kurtz, Jr., Y.-M. Xia, P. G. Debrunner, *ibid.* **1987**, 109, 7286.
- [11] Interessanterweise ist je ein Modellkomplex für die Formen **A** und **F** in Schema 2 beschrieben und strukturanalytisch charakterisiert worden, so daß es nur für die Formen **C** und **E** keine gesicherten Strukturdaten gibt. Form **E** ist allerdings durch elektrochemische Einelektronenreduktion aus $[\text{L}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-acetat})_2]^{2+}$ in wasserfreiem CH_2Cl_2 erhalten und ESR-spektroskopisch charakterisiert worden [5]. $[(\text{HB}(\text{pz})_3)_2\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-acetat})_2]\text{ClO}_4$: W. H. Armstrong, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4632; P. N. Turowski, W. H. Armstrong, S. Liu, S. N. Brown, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 636; $[(\text{tmen})_2\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_4]$: K. S. Hagen, R. J. Lachicotte, *ibid.* **1992**, 114, 8741.
- [12] Für die Messung der Mößbauer- und ESR-Spektren danken wir Dr. V. Schöne-mann und Prof. Dr. A. X. Trautwein (Medizinische Universität Lübeck).

Ta₅(S,Te)₂: mikroporöses Tantal mit chalkogenbedeckter innerer Oberfläche**

Thomas Degen und Bernd Harbrecht*

Die Strukturchemie tantalreicher Chalkogenide wird durch die Konkurrenz zweier Bauprinzipien geprägt:

Einerseits kennt man Chalkogenide, die die kubisch-innenzentrierte Anordnung des metallischen Tantals fragmentarisch enthalten. Der Prototyp ist Ta₂Se^[1]. Seine mit bcc-Ta-Tantal symmetrieverwandte Schichtstruktur besteht aus zweidimensionalen bcc-Ta-Fragmenten, deren verbleibende Valenzen von Selen abgesättigt sind. Ebenfalls schichtartig aufgebaut sind die gemischten Sulfidselenide Ta₂(S,Se)^[2] (Ta₂Se-Typ), das mit (Nb,Ta)₅S₂^[3] isostrukturelle Ta₅(S,Se)₂^[4] und das durch chemische Verwachsung der 2:1- und 5:2-Phase resultierende Sulfidselenid Ta₉(S,Se)₄^[4]. Binäre Pendanten der beiden metallreichen Phasen scheinen nicht zu existieren. Bei den Sulfiden wird dieses Bauprinzip nur eingehalten, wenn Tantal teilweise ersetzt ist, z.B. durch Niob. (Nb,Ta)_nS₄ ($n = 11, 12$)^[5] und das gemischte quaternäre Sulfidtellurid (Nb,Ta)₉(S,Te)₅^[6] sind typische Verbindungen, deren Strukturen aus einer dreidimensionalen Vernetzung kolumnarer bcc-Fragmente resultieren.

Andererseits kennt man tantalreiche Chalkogenide, die als einheitliches Strukturmotiv zentrierte, verzerrte, sich längs einer pseudo-fünffächigen Drehachse zu pentagonal-antiprismatischen Strängen durchdringende Ta₁₃-Ikosaeder enthalten. Solche Strukturen bilden Ta₄S (dimorph)^[7], Ta₂S^[8] und Ta₃S₂^[9] sowie die Substitutionsphasen vom Typ M_xTa_{6-x}S ($M = \text{V, Cr}$)^[10], aber auch das Tellurid Ta₆Te₅^[11].

Der überraschende Befund, daß das Tellurid nicht mit den tantalreichen Seleniden, sondern mit den Sulfiden strukturverwandt ist, hat uns veranlaßt, das tantalreiche Gebiet des Systems Ta-S-Te präparativ auf die Existenz weiterer Phasen mit komplexer Struktur hin zu untersuchen. Dabei sind wir unter anderem auf die Phasen Ta₅(S,Te)₂ und Ta₆₁(S,Te)₃₀^[12] gestoßen. Ta₅(S,Te)₂ 1^[13], über das wir hier berichten, entspricht

* Prof. Dr. B. Harbrecht^[*], Dipl.-Chem. T. Degen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/735650
E-mail: degen@plumbum.chemie.uni-bonn.de

[*] Neue Adresse: Fachbereich Chemie der Universität, D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28-8917

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Ministerium für Wissenschaft und Technologie des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert. Herrn Dr. M. Nieger danken wir für die Messung der Beugungsintensitäten eines Einkristalls.

in der Zusammensetzung dem tantalreichsten Sulfidselenid, seine Struktur enthält aber keine bcc-Fragmente, sondern drei sich mäanderartig durchdringende, strukturell unabhängig, zentrierte, ikosaedrische Baugruppen.

Bis zu 4 mm große Kristalle von **1** konnten durch Reduktion eines äquimolaren Gemenges der Dichalkogenide mit Tantal in Gegenwart von Iod in gasdicht verschweißten Tantalampullen bei 1800 K binnen eines Tages erhalten werden. Die meist stäbchenförmigen Kristalle entstanden bevorzugt büschelweise an der Innenwand der Tantalampulle. Entsprechende Umsetzungen ohne Mineralisator lieferten **1** nahezu fremdphasenfrei und mikrokristallin. Die Phasenzusammensetzung wurde röntgenpulverdiffraktometrisch kontrolliert^[14] (Abb. 1). Tellurreichere

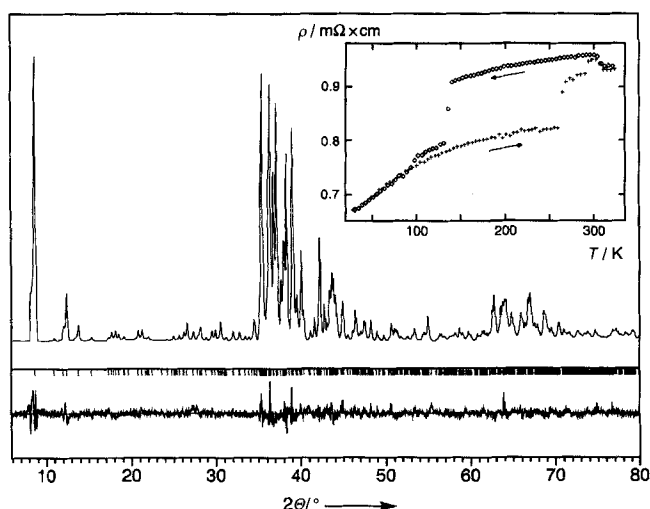


Abb. 1. Rietveld-Profilanpassung eines Röntgenpulverdiffraktogramms von **1** (oben: gemessenes (punktiert) und berechnetes Profil, Mitte: berechnete Bragg-Orte, unten: Differenz zwischen berechnetem und gemessenem Intensität). Rechts oben: spezifischer Widerstand ρ von $\text{Ta}_3(\text{S},\text{Te})_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur (\circ = abkühlen, Pfeil nach links, $+$ = aufheizen, Pfeil nach rechts), gemessen an einem Einkristall (Kristallgröße: $2.65 \times 0.15 \times 0.12 \text{ mm}^3$, Strom: 1 mA, Kontaktierung mittels Epoxy-Silberpaste).

Präparate enthielten zusätzlich mindestens eine noch nicht näher charakterisierte Phase, in schwefelreicheren Präparaten lag **1** im Gemenge mit Ta_6S oder Ta_2S vor. Energiedispersiven Mikroanalysen (EDX) zufolge ist die Phasenbreite klein ($\text{Ta}_{5.1(1)}\text{Te}_{1.0(1)}$). Entsprechend gering sind auch die Unterschiede in den Gitterkonstanten^[15] ($< 4 \text{ pm}$) von Phasen an den beiden Stabilitätsgrenzen.

1 hat eine für metallreiche Phasen ungewöhnlich poröse Metallteilstruktur, die als Polyederdarstellung^[16] in Abbildung 2 wiedergegeben ist (Projektion längs der c -Achse). Durch die Teilstruktur ziehen sich große Kanäle (lichte Weite $> 600 \text{ pm}$), die dadurch entstehen, daß sich drei Baugruppen um die ikosaedrisch koordinierten Atome Ta1, Ta4 und Ta8 (Abb. 3) durchdringen. Wie aus Abbildung 3 hervorgeht, ist nur Ta4 ausschließlich von Ta verzerrt ikosaedrisch umgeben. Die Ta-Umgebung um Ta1 hingegen entspricht einem *arachno*- Ta_{11} , die um Ta8 einem *hypho*- Ta_{10} -Ikosaederfragment. Q1 (gemischt-besetzte Lage: 96% Te, 4% S) ergänzt das Ta_{11} -Fragment, Q3 (34% Te, 66% S) und S2 ergänzen das Ta_{10} -Fragment zum geschlossenen Deltaeder. Die drei Baugruppen durchdringen sich zu mäanderartig gewundenen Strängen, die sich längs der a -Achse erstrecken (Abb. 4). Die spezifische gegenseitige Orientierung der über gemeinsame Kanten ($2 \times \text{Ta5}$) und Spitzen (Ta10) dreidimensional verknüpften Stränge führt zu Poren, die

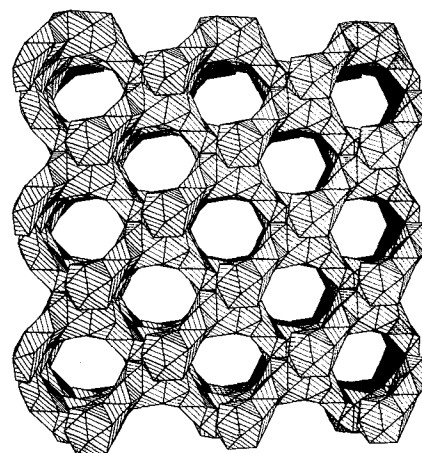


Abb. 2. Polyederdarstellung eines Ausschnitts aus der Metallteilstruktur von **1** (Projektion längs der c -Achse).

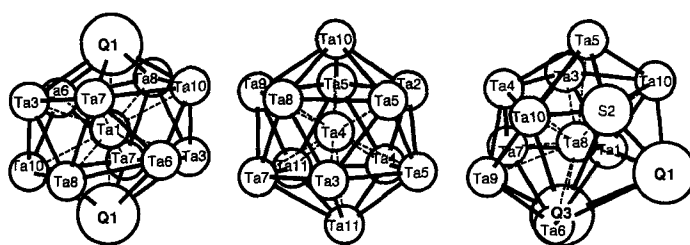


Abb. 3. Koordinationspolyeder um die drei verzerrt ikosaedrisch umgebenen Atome Ta1 (295.9), Ta4 (290.4) und Ta8 (296.8) (Werte in Klammern entsprechen gemittelten Abständen [pm] für die Koordinationszahl 12).

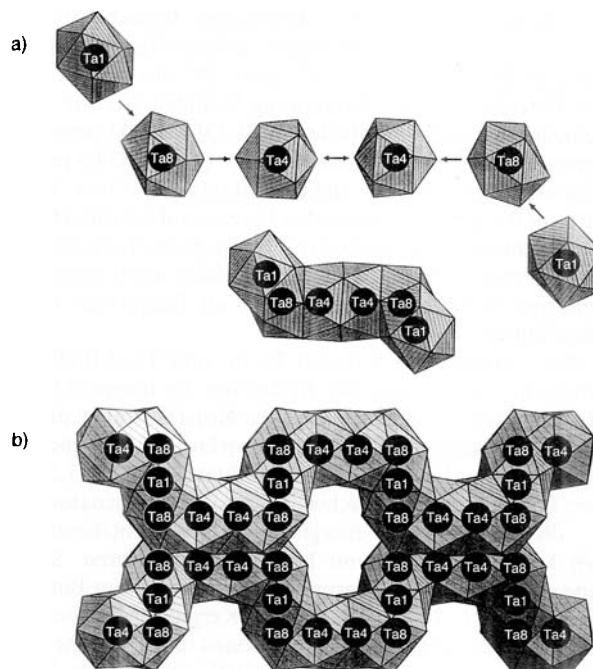


Abb. 4. a) Die Durchdringung der drei ikosaedrischen Baugruppen um Ta1, Ta4 und Ta8 resultiert in einem mäanderartig gewundenen Strang. b) Verknüpfung zweier Stränge, dargestellt als Projektion längs der c -Achse.

in der Projektionsebene durch 16 ikosaedrische Baugruppen begrenzt werden. Die zur ikosaedrischen Koordination von Ta1 und Ta8 beitragenden Chalkogenatome Q1, Q3 und S2 befinden sich ebenso wie S1 und Q2 (92% Te, 8% S) auf den Porenwänden. Gemäß ihrer Position auf der Oberfläche sind sie stets

einseitig vierfach (Q2, Q3), fünffach (Q1, S1) oder sechsfach (S2) von Ta umgeben. Die fünf scheinbar willkürlichen Koordinationsfiguren (Abb. 5) sind charakteristische, mehr oder minder offene Fragmente eines fiktiven, von 14 Dreiecksflächen begrenzten QTa₉-Polyeders, eines Tetrakaidekaeders. S1 und S2

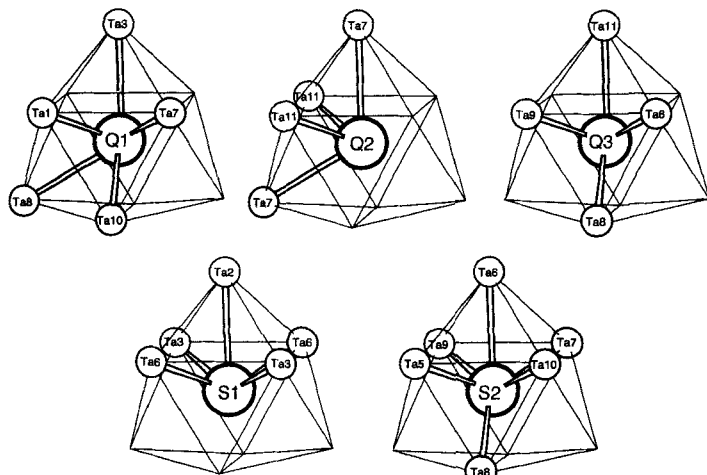


Abb. 5. Schematische Darstellung der Koordinationspolyeder um die Chalkogenatome Q1 (294.3), Q2 (291.4), Q3 (270.4), S1 (249.8) und S2 (254.6) als Fragmente eines fiktiven, von 14 Dreiecksflächen begrenzten Tetrakaidekaeders (Werte in Klammern entsprechen gemittelten Abständen [pm] für die jeweilige Koordinationszahl).

bedecken die Oberfläche in Bereichen größerer, Q1, Q2 und Q3 in Bereichen geringerer Porenkrümmung. Benachbarte Chalkogenatome auf den Porenwänden sind zum Teil in engem Kontakt (Q1-S1 325.7, Q1-Q3 332.7 pm). Q2, das sich im Zentrum des Bereichs geringer Krümmung befindet, ist, wie auch bei Schichtstrukturen, sechsfach von S2, Q1 und Q3 umgeben, mit denen es in van-der-Waals-Kontakt (349.6–374.5 pm) steht. Vier weiter entfernte Q1- und Q3-Zentren (389.7 bzw. 390.7 pm) sind auf der gegenüberliegenden Porenwand lokalisiert. Die sich auf der inneren Oberfläche der mikroporösen Tantalteilstruktur absondernden Chalkogenatome umhüllen selbst wiederum kanalartige Hohlräume, die potentiell als Rezeptoren für kleine Metallatome dienen könnten.

Zur Stabilität von 1 tragen Ta-Ta- und Ta-Q-Bindungen in unterschiedlicher Weise bei. In den von der inneren Oberfläche abgewandten Bereichen erfolgt die Kohäsion über dreidimensional ausgedehnte Ta-Ta-Wechselwirkungen. Sie spiegeln sich in zahlreichen kurzen Ta-Ta-Kontakten (270.5–337.5 pm) wider. Die Bindungen zwischen Ta- und Chalkogenatomen können die hohe Kohäsionsenergie des 5d-Metalls in dieser komplexen Metallteilstruktur nur bedingt kompensieren. Sie liefern eine zusätzliche Stabilisierung durch Bildung von Bindungsbereichen (246.7–306.2 pm), die vom Kern der Metallteilstruktur abgekoppelt und auf zwei Dimensionen im porennahen Bereich beschränkt sind. Die Hierarchie der Wechselwirkungen erklärt auch, warum die Struktur dieses tantalreichen Chalkogenids nicht von der räumlich gleichmäßigen Verteilung, sondern von der Segregation von Metall und Chalkogen geprägt ist. Dieser clusterartige Aufbau könnte wegen der porenbedingten Beschränkung der metallischen Bindungsbereiche Anlaß zu Quantengrößeneffekten geben. Messungen des elektrischen Widerstandes an Einkristallen nach einer Vierpunkt-Gleichstrom-Methode^[17] (Abb. 1) bestätigen metallisches Verhalten der Titelverbindung. Der spezifische Widerstand liegt im (mΩ × cm)-Be-

reich und ist nahezu 100mal größer als der von Tantal. Die Anomalien in der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands deuten auf eine Phasenumwandlung hin, welche der Hysterese zufolge von erster Ordnung ist.

Eingegangen am 13. Juli 1995 [Z 8207]

Stichworte: Festkörperstrukturen · Sulfide · Tantalverbindungen · Telluride

- [1] B. Harbrecht, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1696–1697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1660–1662.
- [2] K. S. Nanjundaswamy, T. Hughbanks, *J. Solid State Chem.* **1992**, *98*, 278–290.
- [3] X. Yao, H. F. Franzen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1426–1427.
- [4] Über Ta₂(S,Se)₂ wurde zusammen mit einer weiteren metallreichen Phase, Ta₂(S,Se)₄, in einem Tagungsbeitrag berichtet: B. Harbrecht, T. Degen, 7. Tagung Festkörperanalytik (GDCh), Chemnitz, **1993**, S. 136; Daten (Röntgenpulverdiffraktogramme, Rietveld-Profilanpassung): Ta₂S_{1.5}Se_{0.5}: Raumgruppe *I4/mmm*, *Z* = 2, *a* = 333.37(7), *c* = 2190.38(7) pm, *R_p* = 0.051, *R_{int}* = 0.034; Ta₂S_{2.5}Se_{1.1}: Raumgruppe *I4/mmm*, *Z* = 2, *a* = 333.84(1), *c* = 4053.6(3) pm, *R_p* = 0.058, *R_{int}* = 0.044.
- [5] a) X. Yao, H. F. Franzen, *J. Solid State Chem.* **1990**, *86*, 88–93; b) Z. Anorg. Allg. Chem. **1991**, *598/599*, 353–362.
- [6] T. Degen, B. Harbrecht, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1226–1228; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1089–1090.
- [7] a) H. F. Franzen, J. G. Smeggil, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, *26*, 125–129; b) B. Harbrecht, *J. Less-Common Met.* **1988**, *138*, 225–234; c) H. Nozaki, H. Wada, S. Takekawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1991**, *60*, 3510–3515.
- [8] H. F. Franzen, J. G. Smeggil, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 1736–1741.
- [9] a) H. Wada, M. Onoda, *Mater. Res. Bull.* **1989**, *24*, 191–196; b) S. J. Kim, K. S. Nanjundaswamy, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 159–164; c) K. Ahn, T. Hughbanks, *J. Solid State Chem.* **1993**, *102*, 446–454; d) T. Degen, B. Harbrecht, *Acta Crystallogr. Sect. C*, im Druck.
- [10] B. Harbrecht, H. F. Franzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *551*, 74–84.
- [11] M. Conrad, B. Harbrecht, *IVth Euro. Conf. on Solid State Chem.*, Dresden, **1992**, S. 324.
- [12] Kristallographische Daten von Ta₆(S,Te)₆: Raumgruppe *C2/m*, *Z* = 2, *a* = 1962.9(13), *b* = 1817.9(2), *c* = 1294.2(7) pm, *β* = 124.77(4)°, *R(F_o)* = 0.062, röntgenographisch ermittelte Zusammensetzung: Ta₆S_{1.5}Te_{1.4}9.
- [13] Kristallstrukturanalyse von 1: MoK_α-Strahlung, CAD-4-Diffraktometer, SDP Plus (Enraf Nonius), Kristallgröße: 0.40 × 0.03 × 0.02 mm³, Raumgruppe *C2/c*, *Z* = 16, *a* = 1547.5(6), *b* = 1421.3(4), *c* = 1041.1(4) pm, *β* = 108.65(3)°, *ω*-2θ-Abtastung, *θ_{max}* = 32°, 6745 Reflexe, 1927 symmetrieunabhängige Reflexe mit *I_o* > 3σ(*I_o*), Absorptionskorrektur (Psi-Abtastung), *R_{int}*(*F*) = 0.047, 134 Variable, *F(F_o)/R_w(F_o)* = 0.045/0.052, röntgenographisch ermittelte Zusammensetzung: Ta₆S_{1.12}Te_{0.88(2)}. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59131 angefordert werden.
- [14] C. J. Howard, R. J. Hill, Rietveld-Programm LHPM, (AAEC Report No. M112) **1986**; V. Wagner, T. Degen, Programmpaket DIFFRAKT (V 1.0), Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, **1995**.
- [15] Maximale (1) und minimale (2) Gitterkonstanten, bestimmt über Rietveld-Profilanpassung an Röntgenpulverdiffraktogramme: (1) *a* = 1546.89(7), *b* = 1422.35(6), *c* = 1039.62(5) pm, *β* = 108.592(3)°; (2) *a* = 1544.84(21), *b* = 1418.99(18), *c* = 1038.59(13) pm, *β* = 108.677(8)°.
- [16] K. Brandenburg, G. Bergerhoff, Graphik-Programmpaket DIAMOND (V 1.0), Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, **1995**.
- [17] K. L. Horowitz, V. A. Johnson, *Methods of Experimental Physics*, Vol. 6 – Part B, Academic Press, New York, **1959**, S. 33–37.