

Posner, *Org. React.* **1972**, *19*, 1–113. Für neuere Übersichtsartikel zum Einsatz von Organokupferreagentien in der organischen Synthese siehe: B. H. Lipshutz, S. Sengupta, *Org. React.* **1992**, *41*, 135–631; N. Krause, A. Gerold, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 194–213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 186–204.

- [7] Der Zusatz von  $\text{PPh}_3$  zum Gilman-Cuprat  $\text{Ph}_2\text{CuLi}$  soll zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Ausbeute in einer 1,4-Addition geführt haben: C. Jallabert, H. Riviere, P. W. Tang, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *104*, 1–8.
- [8] Ausgewählte physikalische Daten von **4a**:  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.7 (m, 12H, 4  $\text{CH}_3$ ), 1.0 (m, 1H), 1.1 (m, 4H), 1.7–2.1 (m, 5H), 4.0 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.7 (dd,  $J$  = 7.2, 5.0 Hz, 1H, HCO), 6.8 (m, 1H, ArH), 7.2–7.3 (m, 12H, ArH), 8.0 (m, 1H, ArH);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.469 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.51, 14.23, 17.98, 19.05, 19.30, 27.62, 29.45, 31.80, 40.54, 42.62, 59.99, 82.80, 128.05, 128.35 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 7.2 Hz, 4C), 129.45 (2C), 130.45, 131.76, 133.90 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 20.8 Hz, 2C), 134.0 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 21.1 Hz, 2C), 134.21 (Signal für ein *ipso*-Aryl-C-Atom, erwartet bei 134 als Dublett, überlagert durch die vorstehende Signalgruppe), 138.21 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 12.2 Hz, 2C), 141.15 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 28.3 Hz), 166.30 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 2.6 Hz), 172.78;  $^{31}\text{P}$ -NMR (81.015 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –2.8; C,H-Analyse: ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{O}_4\text{P}$  ( $M_r$  = 518.6): C 74.11, H 7.58; gef.: C 74.08, H 7.63.

## **$\text{Ti}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\text{O}_4$ : eine einzigartige 2D-1D-Netzwerk-kombination in der Niobclusterchemie\*\***

Ekaterina V. Anokhina, Michael W. Essig und Abdessadek Lachgar\*

Durch Metall-Metall-Bindungen gebildete Cluster sind charakteristisch für viele Verbindungen mit Übergangsmetallzentren in niedrigen Oxidationsstufen.<sup>[1]</sup> Bei reduzierten Niobhalogeniden und -oxiden kommt am häufigsten der Cluster  $[(\text{Nb}_6\text{L}_{12})\text{L}_6]^{n-}$  ( $\text{L} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{O}$ ) vor.<sup>[2,3]</sup> Dieser besteht aus einem Oktaeder aus Niobatomen, die von zwölf inneren ( $\text{L}^i$ ) und sechs äußeren Liganden ( $\text{L}^a$ ) umgeben sind. In Verbindungen, die durch Festkörpersynthesen erhalten wurden, liegen die oktaedrischen Cluster als diskrete Anionen vor wie in  $\text{KLuNb}_6\text{Cl}_{18}$ ,<sup>[4]</sup>  $\text{In}_2\text{Li}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}$ ,<sup>[5]</sup> und  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{Nb}_{35}\text{O}_{70}$ <sup>[6]</sup> oder sie sind durch gemeinsame äußere und/oder innere Liganden verknüpft, was zu unterschiedlichen polymeren Strukturen führt wie in  $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ ,<sup>[7]</sup>  $\text{NaNb}_6\text{Cl}_{15}$ ,<sup>[8]</sup>  $\text{InNb}_6\text{Cl}_{15}$ <sup>[9]</sup> und  $\text{LaNb}_7\text{O}_{12}$ .<sup>[10]</sup> Experimentelle und theoretische Untersuchungen ergaben, daß die für Metall-Metall-Wechselwirkungen verfügbaren Valenzelektronen dieser Verbindungen die  $a_{1g}$ ,  $t_{1u}$ ,  $t_{2g}$ - und  $a_{2u}$ -Energiezustände besetzen.<sup>[3,11]</sup> Die Energie des  $a_{2u}$ -Orbitales wird durch das Gleichgewicht zwischen den bindenden und antibindenden Eigenschaften für Nb-Nb- bzw. für Nb-L-Bindungen bestimmt. In Nioboxiden ist der  $a_{2u}$ -Zustand insgesamt antibindend, was zu Verbindungen mit Valenzelektronenkonzentrationen (VEK) zwischen 13 und 15 führt, wobei 14 bevorzugt ist. In Niobhalogeniden hat der  $a_{2u}$ -Zustand allerdings nichtbindenden Charakter und ist teilweise oder vollständig besetzt. Dies führt zu Verbindungen mit einer VEK von 15 oder 16 (in

diesem Fall wird 16 bevorzugt). Modifizierungen dieser Clustereinheiten durch Einführen sowohl von Halogen- als auch von Sauerstoffatomen als Liganden können zu Veränderungen der elektronischen Konfiguration, der Ladung und der Symmetrie der Cluster führen und sind deswegen der Bildung neuer Strukturen förderlich. Tatsächlich weisen die kürzlich beschriebenen Oxidhalogenide  $\text{ScNb}_6\text{Cl}_{13}\text{O}_3$  und  $\text{Cs}_2\text{LaTa}_6\text{Br}_{15}\text{O}_3$  Strukturen auf, die für Halogenid- und Oxidclusterverbindungen einzigartig sind.<sup>[12]</sup>

Um die Zusammenhänge zu verstehen, die bei den Verbindungen der Nioboxidhalogenidcluster zwischen der Stöchiometrie, den Kristallstrukturen und der VEK existieren, untersuchten wir das System  $\text{Nb}/\text{NbCl}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ . Vor kurzem konnten wir das Oxidchlorid  $\text{Ti}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\text{O}_4$  synthetisieren und zeigen, daß die Verbindung in einem neuen Strukturtyp kristallisiert,<sup>[13]</sup> in dem die Niobcluster Schichten bilden, die über Zickzackketten kantenverknüpfter  $[\text{TiCl}_4\text{O}_2]$ -Oktaeder miteinander verbunden sind (Abb. 1).

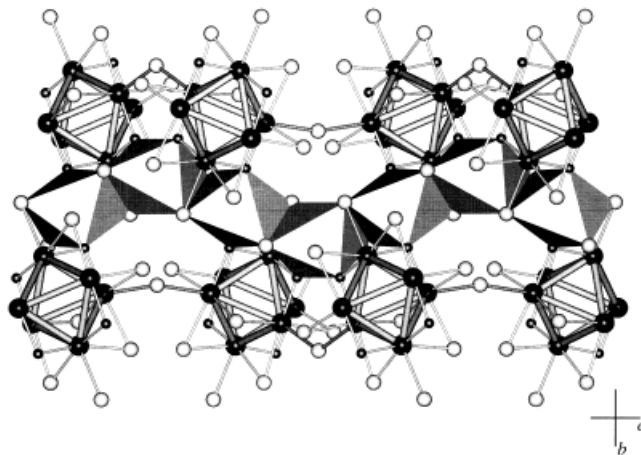


Abb. 1. Projektion der Struktur von  $\text{Ti}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\text{O}_4$  parallel  $\vec{a}$ . Große dunkle, kleine dunkle Kugeln und helle Kugeln stellen Nb-, O- bzw. Cl-Atome dar.  $[\text{TiCl}_4\text{O}_2]$ -Oktaeder sind in Polyederdarstellung wiedergegeben.

Der Basiscluster  $[(\text{Nb}_6\text{Cl}_8\text{O}_4)\text{Cl}_6]^{6-}$  in  $\text{Ti}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\text{O}_4$  besteht aus vier Sauerstoff- und acht Chloratomen als inneren Liganden und sechs Chloratomen als äußeren Liganden und ist  $\bar{1}$ -symmetrisch (Abb. 2). Die  $\text{Nb}_6$ -Oktaeder sind wegen der

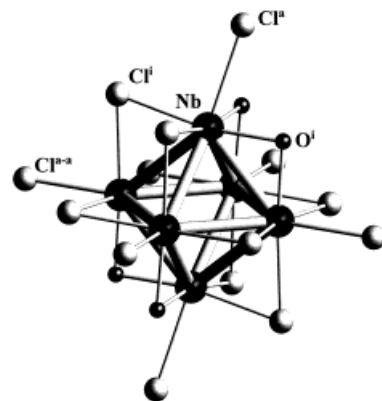


Abb. 2. Ansicht des  $[(\text{Nb}_6\text{Cl}_8\text{O}_4)\text{Cl}_6]^{6-}$ -Clusters in  $\text{Ti}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\text{O}_4$ .

[\*] Prof. Dr. A. Lachgar, E. V. Anokhina, M. W. Essig  
Department of Chemistry, Wake Forest University  
Winston-Salem, NC 27109 (USA)  
Telefax: Int. + 336/758-4656  
E-mail: lachgar@wfu.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Research and Publication Fund der Wake Forest University gefördert.

unterschiedlichen Größen und Ladungen der Oxid- und Chloridliganden verzerrt. Die Nb-Nb-Bindungslängen von mit Sauerstoffatomen verbrückten Niobatomen liegen zwischen 2.8174(7) und 2.8350(7) Å, bei mit Chloratomen verbrückten sind sie etwas länger (2.9469(7)–2.9916(7) Å). Sie ähneln denen von  $\text{ScNb}_6\text{Cl}_{13}\text{O}_3$  (2.805(1)–3.007(1) Å).<sup>[12a]</sup> Die durchschnittlichen Nb-L-Abstände ( $\bar{d}(\text{Nb}-\text{O}^i) = 2.026$ ,  $\bar{d}(\text{Nb}-\text{Cl}^i) = 2.4536$ ,  $\bar{d}(\text{Nb}-\text{Cl}^a) = 2.6067$  Å) stimmen gut mit typischen Werten von Nioboxid- bzw. Niobchlorid-Clusterverbindungen überein.<sup>[3, 12c]</sup>

Jeder Cluster teilt vier äußere Chlorliganden mit vier benachbarten Clustern, so daß pseudo-quadratische Schichten der Form  ${}^2_2[(\text{Nb}_6\text{Cl}_8\text{O}_4)\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}^a]^{4-}$  parallel zur *ac*-Ebene gebildet werden (Abb. 3). Benachbarte Schichten sind um

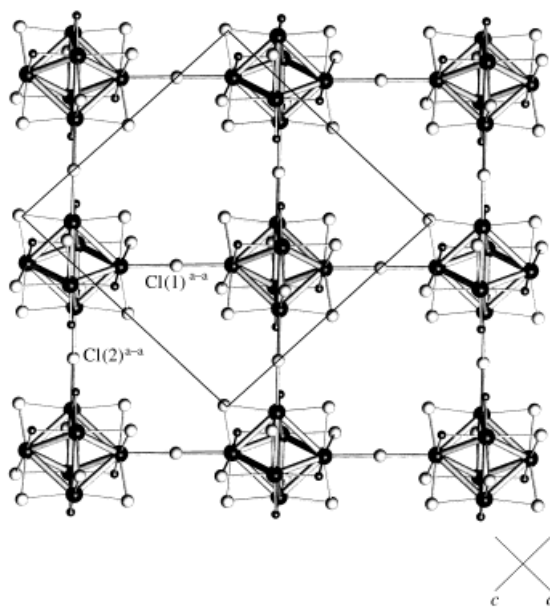


Abb. 3. Ansicht einer  ${}^2_2[(\text{Nb}_6\text{Cl}_8\text{O}_4)\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}^a]^{4-}$ -Clusterschicht in  $\text{Ti}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\text{O}_4$ . Große dunkle Kugeln, kleine dunkle Kugeln und helle Kugeln stellen Nb-, O- bzw. Cl-Atome dar.

$1/2\vec{c}$  gegeneinander verschoben. Die Schichten erscheinen gewellt durch die Verdrehung der Cluster um etwa  $\pm 28^\circ$  senkrecht zur Schichtebene und durch die gewinkelten Nb- $\text{Cl}^a$ -Nb-Brücken (Nb-Cl(1) $^a$ -Nb 165, Nb-Cl(2) $^a$ -Nb 131°). Diese Schichten ähneln denen der binären Verbindung  $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ , in der die Schichten allerdings durch äußere und innere Chlorliganden miteinander verbrückt sind, so daß ein dreidimensionales Netz entsteht. Im Gegensatz zu  $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$  sind die Schichten in  $\text{Ti}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\text{O}_4$  durch Zickzackketten (parallel zur  $\vec{c}$ -Richtung) miteinander verbunden, die aus kantenverknüpften  $[\text{TiCl}_4\text{O}_2]$ -Oktaedern bestehen.

Es liegen zwei kristallographisch verschiedene Titanatome, Ti(1) und Ti(2), vor, die abwechselnd in den Zickzackketten vorhanden sind (Abb. 4). Im  $[\text{Ti}(1)\text{Cl}_4\text{O}_2]$ -Oktaeder sind die Sauerstoffatome in *trans*-Position zueinander angeordnet, im  $[\text{Ti}(2)\text{Cl}_4\text{O}_2]$ -Oktaeder befinden sie sich jedoch in *cis*-Stellung. Jedes *trans*- $[\text{TiCl}_4\text{O}_2]$ -Oktaeder teilt zwei gegenüberliegende Seiten mit zwei benachbarten *cis*- $[\text{TiCl}_4\text{O}_2]$ -Oktaedern, welche wiederum ihre gegeneinander verdrehen, gegenüberliegenden Kanten mit benachbarten *trans*-

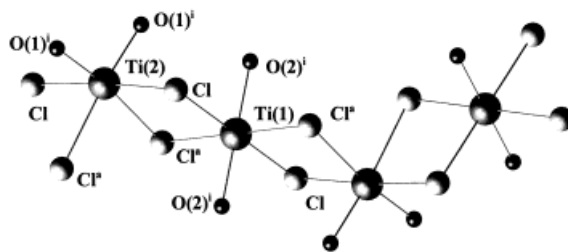


Abb. 4. Ausschnitt aus einer unendlichen  $[\text{TiCl}_4\text{O}_2]$ -Oktaederkette nebst Numerierung. Bindungslängen [Å]: Ti(1)-O(2) 2.001(2), Ti(1)-Cl 2.4243(10), Ti(1)-Cl $^a$  2.4569(10), Ti(2)-O(1) 1.913(2), Ti(2)-Cl 2.4305(11), Ti(2)-Cl $^a$  2.5438(11).

$[\text{TiCl}_4\text{O}_2]$ -Oktaedern gemeinsam haben. Dieses Verknüpfungsmuster führt zu einer *cis-trans*-verknüpften Zickzackkette. Soweit wir wissen, ist  $\text{Ti}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\text{O}_4$  die erste Titanverbindung, in der Oktaeder auf diese Weise zu Ketten verknüpft werden. Normalerweise bilden Titanoktaeder *trans*-verknüpfte Ketten wie im Rutil oder *cis*-verknüpfte Ketten wie im Brookit. *cis-trans*-Ketten sind in Verbindungen des Typs  $\text{AM}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  (A = Sr, Ba, M = Co, Ni) vorhanden.<sup>[14]</sup> Zwei der vier Chlor- und beide Sauerstoffatome koordinieren das Titanatom, dienen den jeweiligen Clustern also sowohl als äußere als auch als innere Liganden. Jedes *trans*- $[\text{TiCl}_4\text{O}_2]$ -Oktaeder verbindet zwei Clustereinheiten aus zwei benachbarten Schichten, wobei jedes *cis*- $[\text{TiCl}_4\text{O}_2]$ -Oktaeder zwei Cluster innerhalb der gleichen Schicht verbrückt. Die verbleibenden zwei der vier Chloratome sind nur an die jeweiligen Titanatome gebunden. Die Ketten sind voneinander durch leere Tunnel getrennt, die zwischen den Schichten in  $\vec{c}$ -Richtung verlaufen (Abb. 5). Die kürzeste Distanz von den Tunnelzentren zu einem Chloratom beträgt 2.350 Å.

Der Abschätzung der Bindungswertsummen zufolge liegen sowohl Ti(1) als auch Ti(2) in der Oxidationsstufe +3 vor.<sup>[15]</sup> Dementsprechend ist in  $\text{Ti}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\text{O}_4$  ebenso wie in  $\text{ScNb}_6\text{Cl}_{13}\text{O}_3$  und  $\text{Cs}_2\text{LaTa}_6\text{Br}_{15}\text{O}_3$  die Zahl der Valenzelektronen pro Niobcluster 14. Obwohl diese Schlußfolgerung noch experimentell abgesichert werden muß, sind andere Oxidationszahlen des Titans wie +2 oder +4 wesentlich unwahrscheinlicher. Bei einer Oxidationsstufe von +2 ist die elektronische Konfiguration des Clusters instabil (VEK 12), die Oxidationsstufe +4 hingegen (aus dieser folgt eine VEK von 16) paßt nicht zu den innerhalb der Cluster vorliegenden Bindungslängen.<sup>[12c]</sup>

Die Kombination aus ein- und zweidimensionalen Teilgittern in diesem neuen Oxidchlorid ist bei Verbindungen mit oktaedrischen Clustern beispiellos. Die neuartigen Strukturbesonderheiten von  $\text{Ti}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\text{O}_4$  legen die Vermutung nahe, daß weitere Untersuchungen im Bereich der Nioboxidhalogenidchemie zweifellos zur Entdeckung vieler Verbindungen mit neuartigen Strukturtypen führen werden.

### Experimentelles

Wenige Kristalle der Titelverbindung sind ursprünglich bei einer Reaktion erhalten worden, nach der  $\text{TiNb}_6\text{Cl}_{18}$  hergestellt werden sollte, wobei (vermutlich durch  $\text{NbOCl}_3$ ) verunreinigtes  $\text{NbCl}_5$  verwendet wurde. Inzwischen ist  $\text{Ti}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\text{O}_4$  ausgehend von stöchiometrischen Mengen an Nb-Pulver, Ti-Folie,  $\text{NbCl}_5$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in hohen Ausbeuten hergestellt

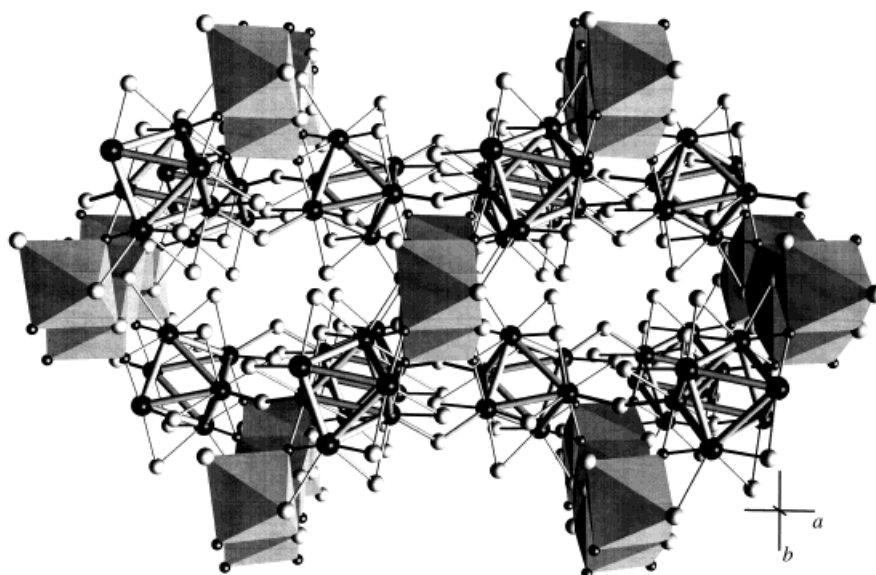


Abb. 5. Perspektivischer Blick auf die  $\text{Ti}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\text{O}_4$ -Struktur in  $c$ -Richtung, der die tunnelartigen Hohlräume zeigt. Große dunkle Kugeln, kleine dunkle Kugeln und helle Kugeln stellen Nb-, O- bzw. Cl-Atome dar.  $[\text{TiCl}_4\text{O}_2]$ -Oktaeder sind in Polyederdarstellung wiedergegeben.

worden (>90%). Das Gemenge wurde unter trockenem Schutzgas in eine Quarzampulle gefüllt und diese unter Vakuum abgeschmolzen. Die Ampulle wurde 60 h auf 720 °C erhitzt und dann in 3 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Verbindung kristallisiert in Form von schwarzen, säulenförmigen Kristallen (dunkelbraun beim Verreiben). Das Produkt wurde anhand des Röntgenpulverdiagramms identifiziert, das mit dem auf der Grundlage der Kristallstrukturdaten von  $\text{Ti}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\text{O}_4$  berechneten Diagramm übereinstimmte. Die Kristalle zersetzten sich an Luft nicht.

Eingegangen am 12. Mai,  
veränderte Fassung am 30. Oktober 1997 [Z10430]

**Stichwörter:** Cluster • Niob • Titan

- [1] A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 163–188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 159–183.
- [2] a) H. Schäfer, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 833–849; b) C. Perrin, M. Sergent, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 933–948.
- [3] J. Köhler, G. Svensson, A. Simon, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1463–1483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1437–1456.
- [4] S. Ihmaïne, C. Perrin, O. Peña, M. Sergent, *J. Less-Common Met.* **1988**, *137*, 323–332.
- [5] A. Lachgar, H.-J. Meyer, *J. Solid State Chem.* **1994**, *110*, 15–19.
- [6] M. J. Geselbracht, A. M. Stacy, *J. Solid State Chem.* **1994**, *110*, 1–5.
- [7] A. Simon, H. G. von Schnering, H. Wöhrle, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *339*, 150–170.
- [8] M. E. Sägebarth, A. Simon, H. Imoto, W. Weppner, G. Kliche, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1589–1596.
- [9] H. Womelsdorf, H.-J. Meyer, A. Lachgar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 908–912.
- [10] J. Xu, T. Emge, M. Greenblatt, *J. Solid State Chem.* **1996**, *123*, 21–29.
- [11] T. Hughbanks, *Prog. Solid State Chem.* **1989**, *19*, 329–372.
- [12] a) S. Cordier, C. Perrin, M. Sergent, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1994**, *31*, 1049–1060; b) S. Cordier, C. Perrin, M. Sergent, *J. Solid State Chem.* **1995**, *120*, 43–48; c) C. Perrin, S. Cordier, S. Ihmaïne, M. Sergent, *J. Alloys Compd.* **1995**, *229*, 123–133.
- [13] Kristallstrukturanalyse von  $\text{Ti}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\text{O}_4$ : monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $a = 12.729(3)$ ,  $b = 14.570(3)$ ,  $c = 12.586(3)$  Å,  $\beta = 95.38(3)^\circ$ ,  $V = 2323.9(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 3.469$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 2240$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.116$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 298$  K. 11 197 Reflexe (davon 5132 unabhängige) wurden gemessen im Bereich

$2.1 \leq 2\theta \leq 53.1^\circ$  im  $\theta$ - $2\theta$ -Scan-Modus. Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur ( $T_{\text{min}} = 0.252$ ,  $T_{\text{max}} = 0.317$ ), Strukturlösung und -verfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXS-86 und SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen) mit 5131 Reflexen (außer einem Reflex, der einen stark negativen  $F^2$ -Wert aufwies, wurden alle unabhängigen Reflexe berücksichtigt). Alle Atome wurden anisotrop verfeinert.  $R_1 = 0.058$ ,  $wR_2 = 0.063$  für 121 Parameter. Max./min. Restelektronendichte 1.444/−0.924 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406839 angefordert werden.

- [14] K.-H. Lii, P. F. Shin, T.-M. Chen, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4373–4377.
- [15] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244–247.

## Methylalumoxan-MCM-41 als Kokatalysator bei der Cooligomerisierung von Ethen und Propen mit $[\text{C}_2\text{H}_4(1\text{-indenyl})_2]\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ \*\*

Lieven K. Van Looveren,\* Daneel F. M. C. Geysen,  
Karen A. L. Vercruysse, Bart H. J. Wouters,  
Piet J. Grobet und Pierre A. Jacobs

Die Entdeckung von Metallocenkatalysatoren mit einer aktiven Stelle hat zu drastischen Veränderungen bei Polymerisationen von  $\alpha$ -Olefinen geführt.<sup>[1]</sup> Neben Strukturveränderungen am Metallocengerüst, die stereochemisch eindeutig verlaufende Polymerisationen ermöglichen sollten, hat sich die Substitution und Reduktion des überschüssigen Methylalumoxans (MAO) als wichtige Herausforderung erwiesen. MAO dient als schwach koordinierendes Anion und aktiviert das Metallocen. Der MAO-Gehalt kann durch Heterogenisieren auf Trägermaterialien wie Silicium- oder Aluminiumoxid minimiert werden. Leider müssen nach dem Imprägnieren mit MAO oder Trimethylaluminium (TMA) diese Reagentien weiterhin zugesetzt werden, um katalytische Aktivität zu erzielen. Außerdem weist das mit diesen Katalysatoren erhaltene Polymer eine breitere Verteilung des Molekulargewichts auf.<sup>[2]</sup>

Wir berichten über ein neues heterogenes Alumoxanderivat, das durch In-situ-Hydrolyse von TMA im mesoporösen

[\*] Ir. L. K. M. Van Looveren, Ir. D. F. M. C. Geysen, Ir. K. A. L. Vercruysse, Ir. B. H. J. Wouters, Prof. Dr. P. J. Grobet, Prof. Dr. Ir. P. A. Jacobs  
Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse  
Departement Interfasechemie, K.U. Leuven  
Kardinaal Mercierlaan 92, B-3001 Heverlee (Belgien)  
Telefax: Int. +16/321998  
E-mail: lieven.vanlooveren@agr.kuleuven.ac.be

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der belgischen Regierung gefördert (IUPAPAI-Stipendium). L. K. V. L. und P. J. G. wurden durch das IWT bzw. das FWO unterstützt. Für hilfreiche Diskussionen danken wir D. De Vos.