

- [5] K. Stratmann, R. E. Moore, R. Bonjouklian, J. B. Deeter, G. M. L. Patterson, S. Shaffer, C. D. Smith, T. A. Smitka, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9935–9942.
- [6] A. P. Kozikowski, *Heterocycles* **1981**, *16*, 267–291.
- [7] a) K. Aoki, A. J. Peat, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3068–3073; b) D. L. Hughes, *Org. Prep. Proced. Int.* **1993**, *25*, 607–632; c) J. H. Tidwell, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11797–11810, zit. Lit.
- [8] Übersichten: a) H.-W. Frühauf, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 523–596; b) M. Lautens, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 49–92; c) R. Boese, A. P. Van Sickle, K. P. C. Vollhardt, *Synthesis* **1994**, 1374–1382; c) D. B. Grotjahn in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, **1991**, S. 741–770; d) N. E. Shore in *Comprehensive Organic Synthesis: Selectivity, Strategy, and Efficiency in Modern Organic Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, New York, **1991**, S. 1129–1162.
- [9] B. Witulski, T. Stengel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 495–498; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 489–492.
- [10] a) S. Kotha, E. Brahmachary, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3561–3564; b) F. E. McDonald, H. Y. H. Zhu, C. R. Holmquist, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6605–6606; c) D. F. Taber, M. Rahimizadeh, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9139–9140; d) R. Neidlein, U. Kux, *Helv. Chem. Acta* **1994**, *77*, 1051–1056; e) P. Magnus, D. Witty, A. Stamford, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 23–26; f) S. J. Neeson, P. J. Stevenson, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6239–6248; g) R. Grigg, R. Scott, P. Stevenson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1988**, 1357–1364; h) E. Müller, *Synthesis* **1974**, 761–774; i) J. P. Collman, J. W. Kang, W. F. Little, M. F. Sullivan, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1298–1303.
- [11] Die Amide **1** wurden ausgehend von den entsprechenden Alkinolen durch Mitsunobu-Reaktionen mit *N*-BOC-*p*-Toluolsulfonamid (BOC = *tert*-Butyloxycarbonyl) und anschließender Entfernung der BOC-Gruppe durch Erhitzen auf 185 °C ohne Lösungsmittel erhalten: J. R. Henry, L. R. Marcin, M. C. McIntosh, P. M. Scola, G. D. Harris, Jr., S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5709–5712.
- [12] P. J. Stang, V. V. Zhdankin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1123–1178; P. J. Stang in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, **1995**, S. 67–98.
- [13] In keinem der hier untersuchten Fälle wurden 2,3-Dihydropyrrole als Folge von 1,5-C-H-Insertionen von *in situ* gebildeten Alkylidencarbenen erhalten. Zu Additionen von Stickstoffnucleophilen an Alkyliodoniumsalze unter Bildung von 2,3-Dihydropyrrolen siehe: a) K. S. Feldman, M. M. Bruendl, K. Schildknecht, A. C. Bohnstedt, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5440–5452; b) K. Schildknecht, A. C. Bohnstedt, K. S. Feldman, A. Sambandam, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7544–7545.
- [14] Alle neuen Verbindungen wurden durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR sowie IR, MS und Elementaranalyse und/oder hochauflöste Massenspektrometrie charakterisiert.
- [15] Grigg et al. haben vorgeschlagen, daß polare Lösungsmittel die Katalyse durch Unterstützung der Ligandendissoziation beschleunigen.<sup>[10g]</sup> In den von uns untersuchten Fällen setzten die Cyclotrimerisierungen bereits in Toluol ein, was auf eine erhöhte Reaktivität der N-1-Alkinylamide für Cyclotrimerisierungen im Vergleich zu den von Grigg untersuchten Diinen hinweisen könnte.
- [16] Weitere monosubstituierte Alkine, wie Phenylacetylen und 1-Pentin, können mit den Diinen **4a**, **3i** und **3j** zur Reaktion gebracht werden. Untersuchungen zur Regioselektivität – auch unter Einbeziehung von Nickel- und Cobaltkatalysatoren – sind Gegenstand derzeitiger intensiver Bemühungen.
- [17] Die Strukturzuordnung von **12a** wurde durch 2D-NMR-Experimente (H,H-, C,H-COSY sowie HMBC) und ausgeprägte NOE-Effekte belegt. Wir danken Herrn Prof. Dr. L. Ernst (TU Braunschweig) für die Durchführung der NOE-Experimente.

## Der Valenzzustand von Nickel, Zinn und Schwefel im ternären Chalkogenid $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ – XPS-, $^{61}\text{Ni}$ - und $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauer-Untersuchungen und Bandstrukturrechnungen\*\*

Philipp Gütlich,\* Klaus-Jürgen Range, Claudia Felser, Christian Schultz-Münzenberg, Wolfgang Tremel, Dorothée Walcher und Markus Waldeck

$\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  ist ein ternäres Chalkogenid mit Shandit-Struktur (Abbildung 1).<sup>[1]</sup> Die Shandit-Struktur ist eine interessante Strukturvariante, die mit Übergangsmetallen M (M = Co, Ni, Rh, Pd), Hauptgruppenelementen M' aus der III. und IV. Hauptgruppe (M' = In, Tl, Sn, Pb) sowie Schwefel und/oder

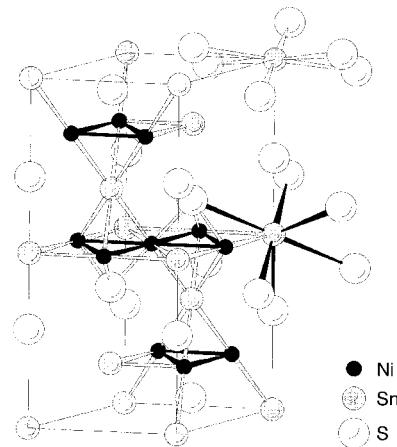


Abbildung 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ .

Selen gebildet wird. Die Zusammensetzung ist  $\text{M}_3\text{M}'_2\text{X}_2$ , und es tritt keine erkennbare Phasenbreite auf. Bindungswechselwirkungen bestehen zwischen Ni und S (Ni-S 2.191 Å) sowie zwischen Ni und Sn (Ni-Sn(1) 2.730, Ni-Sn(2) 2.705 Å), aber auch Metall-Metall-Bindungen zwischen den Nickelatomen (Ni-Ni 2.730 Å). Im Ni-Metall beträgt der Abstand zwischen zwei Ni-Atomen 2.50 Å. Drei Ni-Atome und ein Sn(2)-Atom bilden hexagonal-planare Schichten senkrecht zur *c*-Achse. Sn(1) ist trigonal-antiprismatisch von sechs Ni-Atomen umgeben. Zwischen diesen Schichten befinden sich die S- und die Sn(1)-Atome, wobei die Sn(2)-Atome hexagonal-planar von sechs Ni-Atomen umgeben sind; in der zweiten Koordinationssphäre befinden sich sechs weitere S-Atome in verzerrt oktaedrischer Koordination. Die Koordinationsumgebung

[\*] Prof. Dr. P. Gütlich, Dr. C. Felser, Dr. C. Schultz-Münzenberg, Prof. Dr. W. Tremel, Dr. D. Walcher, Dipl.-Chem. M. Waldeck  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Staudinger Weg 9, D-55099 Mainz  
Fax: (+49) 6131-39-2990  
E-mail: P.Gütlich@uni-mainz.de

Prof. Dr. K.-J. Range  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-55099 Regensburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Materialwissenschaftlichen Forschungszentrum der Universität Mainz gefördert.

dritter Ordnung enthält drei Sn(1)-Atome in pyramidaler Anordnung.

Der Valenzzustand der beteiligten Elemente ist bislang kontrovers diskutiert worden. Nimmt man  $X^{II-}$  an, sind offensichtlich vier negative Ladungen zu kompensieren. Orientierende Photoelektronenspektroskopie (XPS)-Messungen an  $Ni_3Sn_2S_2$  deuten auf drei gleichwertige Ni-Atome neben Sn<sup>0</sup> hin, legten also eine Formulierung  $Ni_3^{1.33+}Sn_2^0S_2^{II-}$  nahe.<sup>[2]</sup> Dies wäre in Übereinstimmung mit dem Auftreten einer einzigen kristallographischen Lage für Nickel. Eine Abschätzung der Bindungsverhältnisse auf der Basis der interatomaren Abstände führt zu keinem eindeutigen Ergebnis. So ergibt die Summe der Atom- und Ionenradien von Sn<sup>0</sup> bzw. Sn<sup>II+</sup> (1.54 Å für Koordinationszahl 12 und 0.93 sowie 1.22 Å für die Koordinationszahlen 6 bzw. 8) für Sn(1)/Sn(2) und S<sup>II-</sup> Sn-S-Abstände von 3.06 bzw. 2.77 Å. Die experimentell bestimmten Sn(1)-S-Abstände von 2.875 und 3.500 Å und Sn(2)-S-Abstände von 3.225 Å deuten an, daß keine eindeutige Valenzzuordnung für Zinn auf der Basis von Bindungslänge-Bindungsstärke-Betrachtungen möglich ist. Dies hängt teilweise auch damit zusammen, daß die Koordinationszahlen von Sn(1) und Sn(2) wegen der zusätzlich vorhandenen Ni-Nachbarn nicht eindeutig definiert sind. Auch eine Analyse der Ni-S- und Ni-Sn-Abstände führt lediglich zu dem pauschalen Resultat, daß Ni-Sn-Wechselwirkungen vermutlich für die Stabilität von  $Ni_3Sn_2S_2$  von Bedeutung sind. Ein ähnliches Resultat liefert eine Abschätzung der Bindungsverhältnisse in  $Ni_3In_2S_2$ .

Um die Frage nach dem Valenzzustand von Nickel, Zinn und Schwefel in der Phase  $Ni_3Sn_2S_2$  zu klären, haben wir die Photoelektronenspektroskopie (XPS) sowie die  $^{61}Ni$ - und die  $^{119}Sn$ -Mößbauer-Spektroskopie eingesetzt. In Ergänzung dazu haben wir Bandstrukturrechnungen nach dem LMTO-Verfahren (LMTO = linear muffin tin orbitals) durchgeführt. Die Ergebnisse stehen in Einklang mit den experimentellen Befunden.

Der Valenzzustand von Schwefel im  $Ni_3Sn_2S_2$  konnte mit einer XPS-Messung eindeutig als S<sup>II-</sup> bestimmt werden. Abbildung 2 zeigt das Photoelektronenspektrum mit dem S2p-Signal (Bindungsenergie 162.8 eV). Ebenfalls aufgenommen sind die Erwartungsbereiche der Bindungsenergien für die Spezies S<sup>0</sup>, S<sup>IV</sup> und S<sup>VI</sup>.<sup>[3]</sup> Daraus ist ersichtlich, daß die Zuordnung des S2p-Signals zum Zustand S<sup>II-</sup> eindeutig ist.

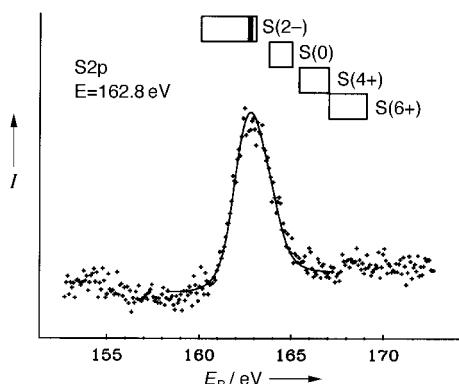


Abbildung 2. Photoelektronenspektrum (XPS) von  $Ni_3Sn_2S_2$ .  $E_B$  = Bindungsenergie.

Die Messung wurde an einem ESCALAB-II-Gerät der Firma VG durchgeführt. Zur Anregung diente nichtmonochromatisierte  $Mg_K\alpha$ -Strahlung. Die Eichung der Bindungsenergieskala erfolgte anhand der Lage des C1s-Signals von aliphatischem Kohlenstoff bei 285.0 eV. Eine entsprechende XPS-Messung am beteiligten Element Zinn erwies sich als nicht aussagekräftig, da die Lage des Sn3d-Signals für die Zustände Sn<sup>0</sup>, Sn<sup>II</sup> und Sn<sup>IV</sup> nahezu gleich ist (Unterschied nur ca. 0.3 eV).

Dagegen erlaubte eine  $^{119}Sn$ -Mößbauer-Messung eine zweifelsfreie Erkennung des Zinns im zweiwertigen Zustand. In Abbildung 3 ist das bei Raumtemperatur gemessene  $^{119}Sn$ -Mößbauer-Spektrum gezeigt. Das unter Zugrundelegung von

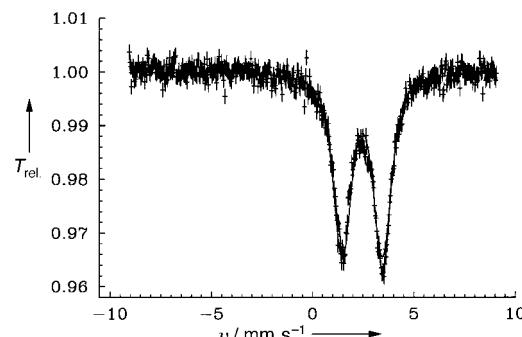
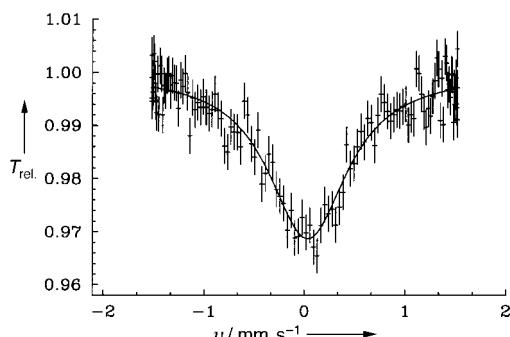


Abbildung 3.  $^{119}Sn$ -Mößbauer-Spektrum von  $Ni_3Sn_2S_2$ .

Lorentz-Linien angepaßte Spektrum ergab eine Isomerieverschiebung von  $\delta = 2.48 \text{ mm s}^{-1}$  (relativ zur verwendeten Quelle  $BaSnO_3$ ) und eine Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 1.89 \text{ mm s}^{-1}$ . Beide Parameter sind charakteristisch für Sn<sup>II</sup>.<sup>[4]</sup> Die kristallographisch unterschiedlichen Positionen der Sn(1)- und Sn(2)-Atome drücken sich im Mößbauer-Spektrum nicht aus.

Für die Aufnahme eines  $^{61}Ni$ -Mößbauer-Spektrums wurde der 67.4-keV-Übergang in  $^{61}Ni$  genutzt.<sup>[5]</sup> Als Mößbauer-Quelle diente  $(^{62}Ni/^{61}Co)_{0.86}Cr_{0.14}$ ; diese Legierung weist erfahrungsgemäß keine nennenswerte Hyperfeinwechselwirkung auf, die zu einer Linienverbreiterung führen würde. Das kurzlebige Mutternuklid  $^{61}Co$  ( $t_{1/2} = 99 \text{ min}$ ) wurde über die Kernreaktion  $^{62}Ni(\gamma,p)^{61}Co$  mit Bremsstrahlung von 20–25 MeV nach Abbremsung von Elektronen mit einer Energie von 850 MeV im Mainz-Mikrotron (MAMI) erzeugt. Dazu wurde ein Plättchen (ca.  $4 \times 4 \text{ mm}^2$ ) der Legierung  $^{62}Ni_{0.86}Cr_{0.14}$  mit angereichertem  $^{62}Ni$  mit einer ca. 50 m langen Rohrpostanlage an die Bestrahlungsposition befördert. Nach einer Bestrahlungsdauer von ca. 2 h wurde das radioaktive Quellenmaterial pneumatisch ausgeschleust und in einen vorbereiteten Badkryostaten eingesetzt, in dem die zu messende Probe als Mößbauer-Absorber bereits auf 4.2 K abgekühlt war. Das in Abbildung 4 gezeigte Mößbauer-Spektrum wurde unter Zugrundelegung von Lorentz-Linien angepaßt. Die gefundene Isomerieverschiebung  $\delta = +0.04 \pm 0.02 \text{ mm s}^{-1}$  ist in Einklang mit dem Valenzzustand Ni<sup>0</sup>.<sup>[5]</sup> Eine nennenswerte Verbreiterung durch magnetische Hyperfeinwechselwirkung wurde nicht beobachtet.

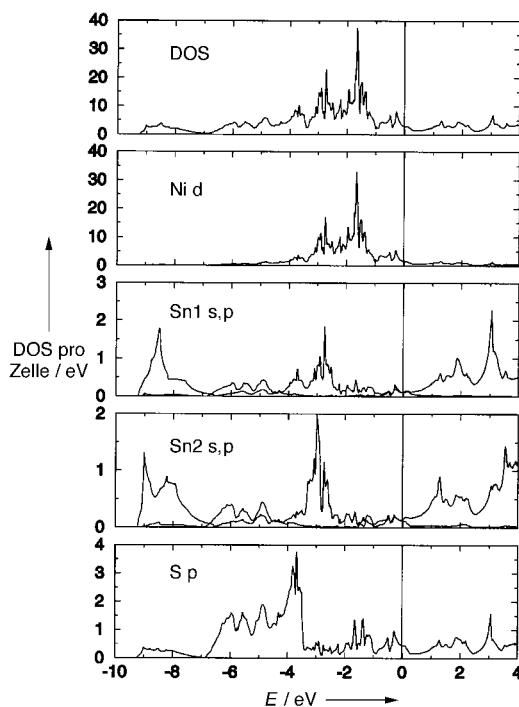
Die Bandstruktur von  $Ni_3Sn_2S_2$  wurde selbstkonsistent im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie<sup>[6]</sup> mit der TB-LMTO-

Abbildung 4.  $^{61}\text{Ni}$ -Mößbauer-Spektrum von  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ .

ASA-Methode (TB-LMTO-ASA = Tight Binding Linear Muffin Tin Orbitals Atomic Sphere Approximation)<sup>[7-10]</sup> berechnet. Um auszuschließen, daß ein magnetischer Grundzustand energetisch bevorzugt ist, wurden die Rechnungen auch spinpolarisiert in der Lokalen-Spindichte-Näherung durchgeführt. Die Zustandsdichte wurde unter Verwendung der Tetraeder-Methode<sup>[11, 12]</sup> für 1017-k-Punkte im irreduziblen Teil der Brillouin-Zone berechnet. Als Basissatz wurden s-, p- und d-Muffin-Tin-Orbitale von Ni, S und Sn gewählt. Die d-Muffin-Tin-Orbitale von S und Sn wurden zur Vermeidung von Geisterbändern nicht vollständig in die Rechnung einbezogen. Die inneren Elektronen wurden als „soft core“ behandelt. Zur Vermeidung einer zu großen Überlappung zwischen den Atomkugeln im Rahmen der ASA wurden 15 Leerkugeln pro Elementarzelle eingeführt und deren optimale Positionen mit einer automatischen Prozedur aus den Hartree-Potentialen der Atome berechnet.<sup>[9]</sup> Zur Untersuchung der Bindungswechselwirkung wurde die jeweilige COHP (Crystal Orbital Hamilton Population)<sup>[13]</sup> und zum Auffinden lokalisierter Orbitale die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)<sup>[14]</sup> herangezogen.

Als Überblick über die elektronischen Eigenschaften der Verbindung sind in Abbildung 5 die Gesamtzustandsdichte (Gesamt-DOS) und die partiellen Zustandsdichten von  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  dargestellt. Die Verbindung ist wie erwartet metallisch (kein valenzmäßiger Aufbau, kurze Metall-Metall-Abstände). Die Zustandsdichte an der Fermi-Energie  $E_F$  beträgt 3.2 Zustände pro Elementarzelle und eV und ist damit relativ gering, so daß eine starke magnetische Wechselwirkung ausgeschlossen werden kann. Die Spinpolarisations-Rechnung führt daher auch zu einem paramagnetischen Grundzustand. Zwischen 14.5 und 13 eV unterhalb der Fermi-Energie befinden sich die s-Zustände des Schwefels (in Abbildung 5 nicht dargestellt). Die untere Kante des Valenzbandes bei 9 eV unterhalb von  $E_F$  wird von Sn(1)- und Sn(2)-s-Zuständen gebildet, die durch ein „Pseudogap“ von den p-Zuständen des Schwefels abgetrennt sind, deren Schwerpunkt sich 5 eV unterhalb der Fermi-Energie befindet. Die Besetzung der beiden s-Bänder von Sn(1) und Sn(2) unterhalb der Fermi-Energie läßt den Schluß zu, daß der Valenzzustand von Sn  $\leq +2$  sein muß. Da beide s-Bänder nur eine geringe Dispersion und keinen Eigenvektorbeitrag anderer Orbitale aufweisen, handelt es sich um freie Elektronenpaare.

Ni-d-Zustände bestimmen die Zustandsdichte kurz unterhalb der Fermi-Energie zwischen  $-3.5$  und  $-1$  eV. Oberhalb

Abbildung 5. Zustandsdichten (DOS) von  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ .

von  $E_F$  befinden sich so gut wie keine Ni-d-Zustände. Die Ni-d-Bänder sind vollständig besetzt, was für  $\text{Ni}^0$  spricht. Aufgrund der Ni-Sn(1)-Wechselwirkung (kürzester Ni-Sn-Abstand) befinden sich Sn(1)-p-Zustände sowohl unterhalb von  $E_F$  – allerdings nur im Bereich der Ni-d-Zustände –, als auch oberhalb von  $E_F$ .

Bindungswechselwirkungen in komplexen Strukturen lassen sich am einfachsten anhand von COHPs, den mit den entsprechenden Hamilton-Matrixelementen gewichteten Zustandsdichten, verstehen. Die stärkste Bindungswechselwirkung, verbunden mit dem kürzesten interatomaren Abstand, ist die Ni-S-Wechselwirkung (Abbildung 6). Im Bereich der s- und p-Zustände des Schwefels ist diese Wechselwirkung bindend (positive COHP-Werte) und wird schon unterhalb der Fermi-Energie im Bereich der Metall-d-Zustände antibindend. Neben den Ni-d-Zuständen sind auch s- und p-Zustände, die sich oberhalb von  $E_F$  befinden, an der Bindungswechselwirkung beteiligt. Abbildung 6 zeigt, daß der Schwerpunkt der antibindenden Wechselwirkung oberhalb der Fermi-Energie liegt. Auch die etwas schwächere Ni-Sn-Wechselwirkung ist insgesamt bindend. Im Bereich der Sn-s- und der Ni-d-Zustände ist die Wechselwirkung bindend und im Bereich der Fermi-Energie antibindend. Oberhalb der Fermi-Energie, dort, wo Sn-p-Zustände dominieren, ist die Wechselwirkung erwartungsgemäß antibindend. Die Ni-Ni-Wechselwirkung ist insgesamt nichtbindend, da nahezu alle d-Zustände gefüllt sind und sich bindende und antibindende Wechselwirkungen aufheben. An der Fermi-Energie ist die Ni-Ni-Wechselwirkung nichtbindend; etwa 3 eV oberhalb der Fermi-Energie wird die Metall-Metall-Wechselwirkung über Ni-s- und -p-Orbitale vermittelt.

Abbildung 7 a zeigt die ELF in der (010)-Ebene, Abbildung 7 b die entsprechende ELF in der (001)-Ebene. Die Wahrscheinlichkeit, ein Elektronenpaar mit entgegengesetz-

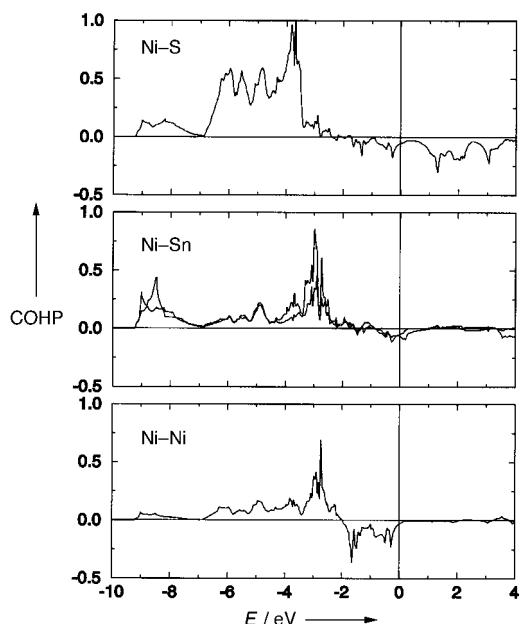


Abbildung 6. Crystal Orbital Hamilton Population (COHP) von  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ .

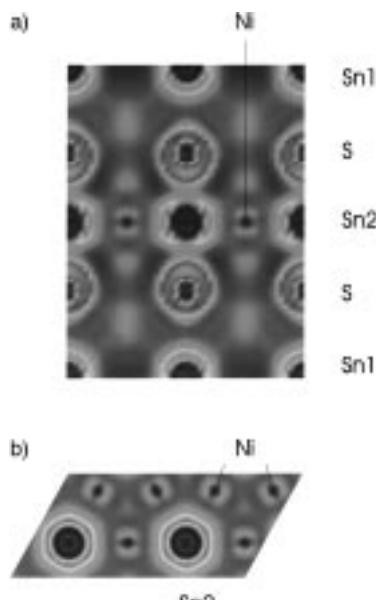


Abbildung 7. Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) von  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  in der (010)-Ebene (a) und in der (001)-Ebene (b).

ten Spins zu finden, ist auf 1 normiert, wobei hohe ELF-Werte einem Wert von 1 und einer hohen Wahrscheinlichkeit, gepaarte Elektronen zu finden (helle Bereiche), entsprechen. Die ELF erreicht dabei für das homogene Elektronengas den Wert 0.5. Bereiche, die von Elektronenpaaren entgegengesetzten Spins gemieden werden, sind dunkel dargestellt. Wir haben die (010)-Ebene gewählt, da sich in dieser Ebene sowohl Sn(1) als auch Sn(2), Ni und S befinden.

Hohe Maxima um die Schwefelatome zeigen, daß trotz der „Kovalenz“ der Bindung zwischen Ni und S (siehe COHP-Diagramm) die Elektronenpaare aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz am Schwefel lokalisiert sind. Die freien Elektronenpaare der beiden kristallographisch unterschiedlichen Sn-Atome haben unterschiedliche Form. Das Elektro-

nenpaar von Sn(2) ist kugelsymmetrisch um das Atom lokalisiert. Das Elektronenpaar von Sn(1) in der Ni-Sn-Ebene ist der Symmetrie der umgebenden Atome angepaßt. Es bildet ein Sechseck (Abbildung 7b) in der  $a,b$ -Ebene. Die Nickelatome in der Ni-Sn(1)-Ebene sind trigonal zueinander angeordnet. Auch wenn die Absolutwerte der ELF an und zwischen den Ni-Atomen wegen des d-Charakters der Valenzelektronen nicht hoch sind, so erkennt man, daß auch in dieser Verbindung zwischen drei Nickelatomen 3c2e-Bindungen von Bedeutung sind, ähnlich wie in  $\text{LiNbO}_2$ ,<sup>[15]</sup>  $\text{TaS}_2$  und  $\text{GdI}_2$ .<sup>[16]</sup>

Den hier vorgestellten Befunden zufolge ist  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  ein Metall, das am besten mit der Valenzelektronenverteilung von  $(\text{Ni}^0)_3(\text{Sn}(1)^{\text{II}})(\text{Sn}(2)^{\text{II}})(\text{S}^{\text{II}-})_2$  beschrieben werden kann.

Eingegangen am 28. Januar 1999 [Z 12973]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2381–2384

**Stichwörter:** Dichtefunktionalrechnungen • Festkörperstrukturen • Mößbauer-Spektroskopie • Photoelektronenspektroskopie

- [1] M. Zabel, S. Wandinger, K.-J. Range, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 238.
- [2] K.-J. Range, persönliche Mitteilung.
- [3] D. Briggs, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, Salle-Sauerländer, Frankfurt am Main, **1990**.
- [4] N. Greenwood, T. C. Gibb, *Mößbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, London, **1971**.
- [5] P. Gütlich, R. Link, A. Trautwein, *Mößbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer, Berlin, **1978**, S. 113.
- [6] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C4* **1971**, 2064.
- [7] a) O. K. Andersen, O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 2571; b) O. K. Andersen, Z. Pawłowska, O. Jepsen, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 5253.
- [8] O. K. Andersen, O. Jepsen, D. Glötzel in *Highlights of Condensed-Matter Theory* (Hrsg.: F. Bassani, F. Fumi, M. P. Tosi), North-Holland, New York, **1985**.
- [9] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 3060.
- [10] H. L. Skriver, *The LMTO Method*, Springer, Berlin, **1984**.
- [11] O. Jepsen, O. K. Andersen, *Solid State Commun.* **1971**, *9*, 1763.
- [12] O. Jepsen, O. K. Andersen, *Z. Phys. B* **1995**, *97*, 35.
- [13] F. Boucher, O. Jepsen, O. K. Andersen, unveröffentlichte Ergebnisse; R. Dronskowski, P. Blöchl, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 8619.
- [14] a) A. Savin, O. Jepsen, H. J. Flad, O. K. Andersen, H. W. Preuss, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 187; b) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 187.
- [15] C. Felser, K. Thieme, R. Seshadri, *J. Mater. Chem.*, im Druck.
- [16] C. Felser, K. Ahn, R. K. Kremer, R. Seshadri, A. Simon, *J. Solid. State Chem.*, eingereicht.