

Notiz / Note

TaNi_{2.05}Te₃, eine Verbindung mit „aufgefüllter“ TaFe_{1+x}Te₃-StrukturJörg Neuhausen^{a†}, Vladimir K. Evstafyev^a, Reinhard K. Kremer^b und Wolfgang Tremel^{*a}Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz^a,
Becherweg 24, D-55128 MainzMax-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart

Eingegangen am 29. April 1994

Key Words: Tantalum tellurides, ternary / Layer compoundsTaNi_{2.05}Te₃, a Novel Telluride with "Stuffed" TaFe_{1+x}Te₃ Structure

The novel metal-rich layer compound TaNi_{2.05}Te₃ was synthesized from the elements. Its structure contains TaNi₂Te₃ layers which are interconnected by Ni atoms on partially occupied tetragonal-pyramidal sites located between the layers. The title compound and the related telluride TaFe_{1.14}Te₃ form a pair of compounds differing only in the occupation or nonoccupation of one 3d-material atom site. Therefore, the structure of TaNi_{2.05}Te₃, which is stabilized by interstitial Ni

atoms, can be regarded as a "stuffed" TaFe_{1.14}Te₃ type. Pairs of compounds with a similar structural relationship seem to be of general importance in early transition-metal chalcogenide chemistry. The existence of TaNi_{2.05}Te₃ was recently proposed based on the results of extended Hückel band-structure calculations. TaNi_{2.05}Te₃ is a metallic conductor according to the results of four-probe resistivity measurements.

Übergangsmetallchalcogenide und -halogenide sind Musterbeispiele für die Verwandtschaft zweier scheinbar unterschiedlicher Gebiete, der Festkörper- und der Komplexchemie. Ähnlich wie in der Komplexchemie lassen sich auch die Strukturen zahlreicher Festkörperverbindungen mit Hilfe von Koordinationspolyedern beschreiben, die über gemeinsame Ecken, Kanten oder Flächen kondensiert sind. Die Umgebung eines Kations wird vornehmlich von dessen Größe und Ladung bestimmt, so daß sehr unterschiedliche Kationen in einer vorgegebenen Struktur auch unterschiedliche Koordinationspolyeder besitzen. Darüber hinaus zeigen Kationen gleichen Typs häufig die Tendenz zur Segregation, d.h. Polyeder-Strukturen bauen sich aus Fragmenten auf, die durch Kondensation der Koordinationspolyeder jeweils einer Kationenart entstehen. Die Gesamtstruktur resultiert aus der Verknüpfung der jeweiligen Teilstrukturen. So baut sich die Struktur von NbPdTe₅ aus Ketten über Dreiecksflächen kondensierter, zweifach überkappter trigonaler Prismen auf, die von Nb-Atomen zentriert sind. Diese werden durch Ketten kantenkondensierter, Pd-zentrierter Oktaeder zu Schichten verknüpft^[1].

Andererseits findet man in der Molekül- und Festkörperchemie eine wachsende Zahl von Verbindungen, deren Strukturen durch interstitiell gebundene Heteroatome stabilisiert werden. Zu den bekanntesten molekularen Vertretern dieser Gruppe zählen Clusterverbindungen der Übergangsmetalle wie [Re₄C(CO)₁₅I]⁻² oder [Ni₁₁Bi₂(CO)₁₈]ⁿ⁻ (n = 2, 3)^[3], während „reduzierte“ Halogenide der Lanthanide und Actinide, z.B. Y₄Br₄Os^[4] oder Th₆Br₁₅M (M = Mn, Fe, Co, Ni)^[5] typische Beispiele seitens der Festkörperchemie sind.

^[*] Diese Arbeit enthält die Teile der geplanten Dissertation von Jörg Neuhausen.

Chalcogenide der elektronenarmen Übergangsmetalle – und hier insbesondere die Telluride – scheinen am Schnittpunkt beider Betrachtungsweisen zu stehen. So lassen sich die Strukturen der Verbindungen vom Typ MM'Te₂ (M = Nb, Ta; M' = Fe, Co, Ni)^[6] ausgehend von Schichten kanten- bzw. flächenkondensierter TaTe₆-Oktaeder beschreiben, die durch interstitiell gebundene 3d-Metallatome innerhalb der resultierenden TaTe₂-Schichten stabilisiert werden. Auch zum Ta₂NiSe₅-Typ^[7] existieren korrespondierende Chalcogenide Ta₂Ni₃Se₅^[8] und Ta₂Ni₃Te₅^[6b,9], deren Struktur sich von der der Stammverbindung durch den Einbau interstitieller Ni-Atome ableitet.

Die obigen Beschreibungsweisen der Struktur von Festkörperverbindungen lassen sich als Grundlage zur Abschätzung der relativen Stabilitäten bisher unbekannter Verbindungen auf der Basis semiempirischer quantenmechanischer Rechnungen verwenden. Wir berichten hier über eine neue metallreiche Schichtverbindung TaNi_{2.05}Te₃^[10]. Die Existenz dieses Strukturtyps wurde kürzlich auf der Basis von EH-Bandstrukturrechnungen^[11] an TaFe_{1+x}Te₃^[11,12] vorhergesagt.

Ergebnisse und Diskussion

Abb. 1a zeigt die Polyederdarstellung einer TaNi₂Te₃-Schicht, Abb. 1b die Struktur in einer Projektion längs [010]. Die Schichten sind in [10 $\bar{1}$]-Richtung gestapelt. Jede Schicht besteht aus [Ta₂Te₆]-Doppelketten kantenkondensierter Oktaeder (punktschattiert), die über [Ni₂Te₄]-Doppelketten kantenkondensierter Tetraeder (kreuzschraffiert) zu Schichten der Zusammensetzung [(Ta₂Te₂Te_{4/2})(Ni₂Te_{4/2})] ≡ TaNiTe₃ verknüpft sind. Eine Elementarzelle enthält pro Schicht jeweils eine Oktaeder- und eine Tetraeder-Doppelkette. Die bisherige idealisierte Darstellung beschreibt jedoch die reale Struktur nur unvollkommen. Die TaTe₆-Oktaeder sind stark

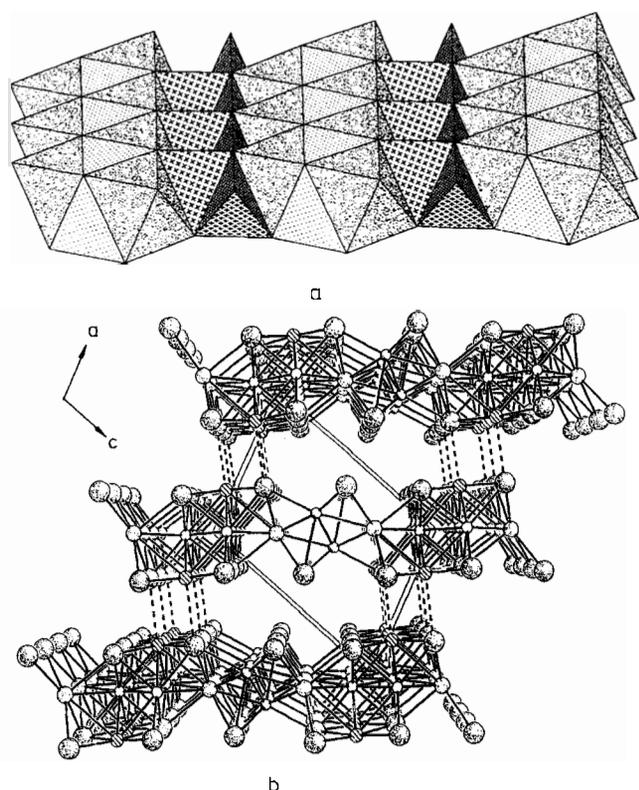


Abb. 1. $\text{TaNi}_{2.05}\text{Te}_3$: (a) Polyederdarstellung einer TaNi_2Te_3 -Schicht (punktschattiert: TaTe_6 -Oktaeder; kreuzschraffiert: NiTe_4 -Tetraeder; punktiert: Tetraederlücken vom Typ B; Tetraederlücken vom Typ A werden von zwei Oktaedern und einem kreuzschraffierten Tetraeder umgeben); (b) perspektivische Darstellung der Struktur längs $[0\ 1\ 0]$ (große, stark punktschattierte Kreise: Te; mittlere schwach punktschattierte Kreise: Ta; kleine offene und schraffierte Kreise: Ni)

verzerrt [$d_{\text{Ta}-\text{Te}(1)} = 2.716(1)\ \text{\AA}$; $d_{\text{Ta}-\text{Te}(2)} = 2.887(1)\ \text{\AA}$ ($2\times$); $d_{\text{Ta}-\text{Te}(3)} = 2.793(1)\ \text{\AA}$ ($2\times$); $d_{\text{Ta}-\text{Te}(2)} = 3.688(1)\ \text{\AA}$], so daß tatsächlich von einer quadratisch-pyramidalen Te-Koordination der Tantal-Atome auszugehen ist. Die Beschreibung der Ta-Koordination als verzerrt oktaedrisch ist zwar chemisch nicht gerechtfertigt, vereinfacht aber die Diskussion und verdeutlicht die strukturelle Verwandtschaft von $\text{TaFe}_{1.14}\text{Te}_3$ und $\text{TaNi}_{2.05}\text{Te}_3$. Jede Schicht enthält darüber hinaus zwei weitere Tetraederlücken, die geometrisch zur Aufnahme von Atomen geeignet sind: (1) Tetraederlücken A, die von jeweils zwei kantencondensierten Oktaedern und einem Tetraeder gebildet werden, und (2) Tetraederlücken B, an deren Bildung drei kantencondensierte Oktaeder beteiligt sind. A- und B-Lücken treten im Verhältnis 1:1 auf. Die Besetzung der A- und B-Lücken führt zu einer (hypothetischen) Verbindung der Zusammensetzung TaNi_3Te_3 . Werden lediglich Tetraederlücken eines Typs besetzt, resultiert eine Verbindung der Zusammensetzung TaNi_2Te_3 . Bleiben beide Lücken unbesetzt, ist die Zusammensetzung TaNiTe_3 . In der Struktur der Titelverbindung sind innerhalb der Schichten – in Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen^[11] – ausschließlich die B-Lücken besetzt, so daß die $\text{TaNi}_{2.05}\text{Te}_3$ -Struktur als aufgefüllte $\text{TaFe}_{1.14}\text{Te}_3$ -Variante oder eine $\text{TaFe}_{1.14}\text{Te}_3$ -Struktur mit interstitiell gebundenen Metallatomen aufzufassen ist.

Darüber hinaus finden sich im Zwischenschichtbereich tetraedrisch, oktaedrisch und quadratisch-pyramidal koordinierte Gitterlücken, von denen in der Struktur von $\text{TaNi}_{2.05}\text{Te}_3$ lediglich eine der quadratisch-pyramidal koordinierten Positionen zu 5% besetzt ist. Dieser Befund korrespondiert mit den Ergebnissen für $\text{TaFe}_{1.14}\text{Te}_3$; auch hier ist die entsprechende Gitterposition (allerdings

zu 14%) mit Eisen-Atomen besetzt^[11,12a], das sich mößbauerspektroskopisch leicht nachweisen läßt^[11]. Die elektronischen Ursachen für die partielle Besetzung der quadratisch-pyramidalen Position sind bisher ungeklärt; da jedoch die Zahl der Metallatome [$d_{\text{Ni}-\text{Ni}} = 2.63(2)\ (2\times)$, $2.71(3)\ \text{\AA}$ ($1\times$); $d_{\text{Ni}-\text{Ta}} = 3.02(2)\ \text{\AA}$ ($1\times$)] in bindenden Abständen für die betreffende Position größer sind als für die oktaedrisch oder tetraedrisch koordinierte Lage zwischen den Schichten (keine Metall-Metall-Abstände unter $3.0\ \text{\AA}$), kann man davon ausgehen, daß Metall-Metall-Wechselwirkungen von Bedeutung sind.

Zahlreiche kurze Metall-Metall-Kontakte deuten an, daß Metall-Metall-Wechselwirkungen ein wesentlicher Faktor für die elektronische Stabilität der Struktur von $\text{TaNi}_{2.05}\text{Te}_3$ sind. Innerhalb der TaNi_2Te_3 -Schichten treten zwei kristallographisch unterschiedliche Ni-Positionen, Ni(1) und Ni(2), auf. Ni(1), das sich in den Zentren der kreuzschraffiert bezeichneten Tetraederlücken in Abb. 1 befindet, besitzt zwei Ta- und insgesamt fünf Ni-Nachbarn [$d_{\text{Ni}(1)-\text{Ta}} = 2.860(1)\ \text{\AA}$ ($2\times$); $d_{\text{Ni}(1)-\text{Ni}(1)} = 2.722(1)\ \text{\AA}$ ($2\times$); $d_{\text{Ni}(1)-\text{Ni}(3)} = 2.63(2)\ \text{\AA}$ ($2\times$); $d_{\text{Ni}(1)-\text{Ni}(3)} = 2.71(3)\ \text{\AA}$ ($1\times$)], Ni(2), das die mit B bezeichneten punktiert dargestellten Tetraederlücken besetzt, besitzt drei Ta- [$d_{\text{Ni}(2)-\text{Ta}} = 2.670(1)\ \text{\AA}$ ($1\times$); $d_{\text{Ni}(2)-\text{Ta}} = 2.716(1)\ \text{\AA}$ ($2\times$)] und zwei Ni-Nachbarn [$d_{\text{Ni}(2)-\text{Ni}(2)} = 2.533(2)\ \text{\AA}$ ($2\times$)]. Jedes Ta-Atom besitzt schließlich sechs Ni-Nachbarn in Abständen zwischen $2.670(1)$ und $3.02(2)\ \text{\AA}$ [$d_{\text{Ta}-\text{Ni}(1)} = 2.860(1)\ \text{\AA}$ ($2\times$); $d_{\text{Ta}-\text{Ni}(2)} = 2.670(1)\ (1\times)$, $2.716(1)\ \text{\AA}$ ($2\times$); $d_{\text{Ta}-\text{Ni}(3)} = 3.02(2)\ \text{\AA}$ ($1\times$)]. Die Ni-Ni-Abstände von ca. $2.5\text{--}2.7\ \text{\AA}$ sind vergleichbar mit den Ni-Ni-Abständen in Ni-Metall, den Strukturen von TaNiTe_2 ^[6a,b] und TaNi_2Te_2 ^[13] sowie in typischen molekularen Nickel-Clusterverbindungen, z.B. $[\text{Ni}_{13}\text{Sb}_2(\text{CO})_{24}]^{n-}$ ($n = 2, 3, 4$)^[14] oder $[\text{Ni}_4\text{Se}_2(\text{CO})\text{Br}(\text{CpMe})_3]$ ^[15], in denen auf der Basis der Wade-Mingos-Regeln^[16] von bindenden Wechselwirkungen zwischen den Ni-Atomen ausgegangen werden muß. Die Ni-Ta-Abstände von ca. $2.7\ \text{\AA}$ lassen ebenfalls auf stark bindende Metall-Metall-Wechselwirkungen schließen, wie ein Vergleich mit den Ta-Ni-Abständen in den Strukturen von TaNi_3 ^[17], TaNiTe_2 ^[6a,b] oder $\text{Ta}_9\text{Ni}_2\text{S}_6$ ^[18] zeigt. Der kürzeste Ta-Ta-Abstand beträgt $3.711(1)\ \text{\AA}$, die kürzesten Te-Te-Abstände innerhalb der Schichten und zwischen den Schichten betragen $3.701(1)$ bzw. $3.857(1)\ \text{\AA}$, so daß man in erster Näherung vermutlich keine bindenden Ta-Ta- und Te-Te-Wechselwirkung zu berücksichtigen hat.

Die Besetzung der Tetraederlücken vom Typ B, die von $[\text{Ta}_2\text{Te}_6]$ -Doppelketten kantencondensierter Oktaeder gebildet werden, führt zum Auftreten rautenartiger Ta_2Ni_2 -Cluster, die im vorliegenden Fall über gemeinsame Kanten zu eindimensionalen Ketten kondensiert sind. Ta_2M_2 -Cluster dieser Bauweise ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pd}$) treten häufig in den Strukturen metallreicher Ta- und Nb-Telluride auf (eine der wenigen Ausnahmen ist $\text{TaFe}_{1.14}\text{Te}_3$).

Abb. 2 zeigt das Metallteilgitter einer TaNi_2Te_3 -Schicht zusammen mit der berechneten^[19] Zustandsdichte (DOS) und der COOP-Kurve für die Ta-Ni-, Ni-Ni- und Ta-Ta-Wechselwirkungen. Das Fermi-Niveau für TaNi_2Te_3 ist durch eine horizontale Linie angedeutet. Der dominante Einfluß der Ta-Ni-Bindung ist klar erkennbar – für die gegebene Struktur sind lediglich Ta-Ni-bindende Zustände besetzt. Andererseits sind Ni-Ni-bindende und -antibindende Zustände in nahezu gleichem Umfang besetzt, so daß die resultierenden Ni-Ni-Bindungen trotz der kurzen Ni-Ni-Abstände nur relativ schwach sind. Die Ta-Ta-Wechselwirkungen sind schwach; dieses Ergebnis ist angesichts der großen Ta-Ta-Abstände leicht verständlich.

Eine eindeutige Zuordnung von Oxidationsstufen für die Ta-, Ni- und Te-Atome ist nicht möglich. Die berechnete Zustandsdichte (Abb. 2a) läßt jedoch für die Titelverbindung metallisches Verhalten erwarten. Man findet eine signifikante Zustandsdichte am

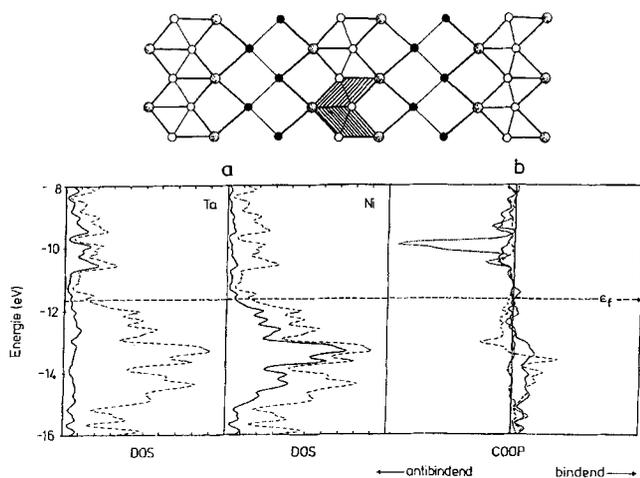


Abb. 2. (a) Zustandsdichte (DOS) für TaNi_{2.05}Te₃, Gesamtdichte (gestrichelte Linien) und Ta- sowie Ni-Teildichte (durchgezogene Linien); (b) COOP-Diagramm (gemittelte Ta-Ni-, Ni-Ni- und Ta-Ta-Überlappungspopulationen); durchgezogene Linie: Ta-Ni; gestrichelte Linie: Ni-Ni; strichpunktierte Linie: Ta-Ta; das Fermi-Niveau ist durch eine horizontale Linie markiert; das Metallatomteilgitter einer TaNi₂Te₃-Schicht ist im Kopf der Abbildung dargestellt [große schattierte Kreise: Ta; kleine schwarze Kreise: Ni(1); kleine offene Kreise: Ni(2)]; zwei Ta₂Ni₂-Cluster sind durch Schraffierung abgesetzt

Fermi-Niveau. Die berechnete Bandstruktur (nicht dargestellt) zeigt weiterhin, daß nur Energiebänder in der zu *b* korrespondierenden Raumrichtung das Fermi-Niveau schneiden und TaNi_{2.05}Te₃ daher ein quasi-eindimensionaler Leiter sein sollte. Leitfähigkeitmessungen nach einer Vierpunkt-Methode entlang der Nadelachse *b* zeigen metallisches Verhalten im Temperaturbereich von 5–300 K (Abb. 3). Der spezifische Widerstand bei 298 K beträgt ca. 190 $\mu\Omega\text{cm}$ und nimmt mit fallender Temperatur ab. Der Restwiderstand bei 5 K beträgt ca. 139 $\mu\Omega\text{cm}$. Widerstandsanomalien wurden nicht beobachtet.

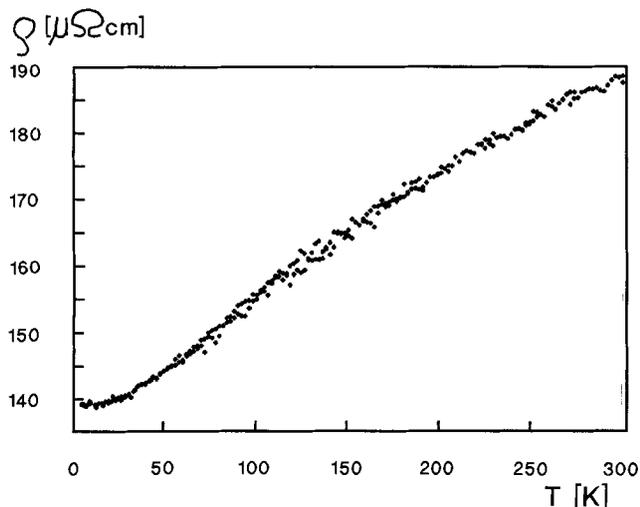


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes eines TaNi_{2.05}Te₃-Einkristalls entlang der Nadelachse

Abschließend kann man feststellen, daß der Einbau interstitiell gebundener Metallatome in die Strukturen von Chalcogeniden der elektronenarmen Übergangsmetalle möglich ist, wie die Synthese von TaNi_{2.05}Te₃ zeigt. In den Strukturen weiterer Ta-Chalcogenide, z.B. Ta₄Pd₃Te₁₆^[20], Ta₆Co_{1.5}Pt_{1.5}Se₁₆^[21] sowie Ta₄Co₂PdSe₁₂^[22] treten Strukturfragmente auf, die in analoger Weise zur Aufnahme

interstitieller Atome geeignet sind. Der synthetische Grundgedanke – der Einbau von 3d-Metallatomen in Gitterlücken dieser Strukturfragmente – erscheint nach ersten rechnerischen Abschätzungen prinzipiell übertragbar. Das Auffinden der Titelverbindung zeigt weiterhin, daß semiempirische Rechnungen – wenn auch in begrenztem Umfang – die Syntheseplanung für Festkörperverbindungen unterstützen können.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie unter dem Förderkennzeichen 05 SUM-GAB gefördert. Wir danken den Firmen Heraeus Quarzschmelze (Dr. G. Höfer) und H. C. Starck (Dr. I. Peters) für Sachspenden.

Experimenteller Teil

Synthese: Als Ausgangsmaterialien wurden die Elemente in Pulverform mit folgenden Reinheitsgraden verwendet: Tantal (99.99%; Fa. Starck, Goslar), Nickel (99.9%; Fa. Alpha, Karlsruhe) und Tellur (99.9%; Fa. Merck, Darmstadt). Zweifach sublimiertes Iod (99.5%; Fa. Merck, Darmstadt) diente als Mineralisator.

TaNi_{2.05}Te₃: Zur Synthese werden die Elemente im Verhältnis 1:2:2 unter Zusatz von Iod als Mineralisator zur Reaktion gebracht. Eine Quarzglasampulle (Länge ca. 10 cm, Durchmesser ca. 12 mm) wird zunächst im Vakuum ausgeheizt, anschließend mit Tantal-Pulver (0.362 g, 2 mmol), Nickel-Pulver (0.235 g, 4 mmol), Tellur-Pulver (0.510 g, 4 mmol) und Iod (ca. 2 mg/ml Ampullenolumen) gefüllt, unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff evakuiert und zugeschmolzen. Die Ampulle wird in einem Röhrenofen 1 Woche auf 900°C erhitzt und dann durch Abschalten des Ofens auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt (EDAX: Ta, Ni, Te) besteht aus metallisch glänzenden, flachen Nadeln bis zu 1.5 cm Länge, denen nach Elementaranalysen und Mikrosonden-Untersuchungen die Zusammensetzung TaNi_{2.05}Te₃ zukommt.

Röntgenstrukturanalyse^[23]: Die Datensammlung erfolgte bei 25°C mit einem P4-Diffraktometer (Fa. Siemens, Mo-K_α, Graphit-Monochromator). Summenformel: TaNi_{2.05}Te₃; Molmasse: 684.10 g/mol; Kristalldimensionen: 0.08 × 0.05 × 0.004 mm; monoklin; Raumgruppe *P2₁/m* (Nr. 11); *Z* = 2; *a* = 7.516(1), *b* = 3.711(1), *c* = 10.143(2) Å; β = 107.02(2)°; μ = 42.92 mm⁻¹; *d*_{rönt.} = 8.399 g/cm³; θ-2θ-Scan; 2θ_{max} = 60°; 1817 Reflexe (± *h*, *k*, ± *l*); empirische Absorptionskorrektur; 908 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 882 beobachtet mit *I* > 2σ(*I*); direkte Methoden; alle Atome außer Ni(3) anisotrop, *R*(*F*₀)/*R*_w(*F*₀) = 0.033/0.031 mit 1/*w* = σ², *GOOF* = 1.87, größte Restelektronendichte 3.81 e/Å³, alle Rechnungen mit dem SHELXTL-Programmpaket (Fa. Siemens).

Leitfähigkeitsmessung: Ein nadelförmiger Einkristall (Dimensionen ca. 6 × 1 × 0.5 mm) wurde auf einen Probenträger geklebt und an vier Punkten längs der Nadelachse mit Gold besputtert. Diese Kontaktflächen wurden über Silber-Epoxy-Kleber mit Gold-Draht kontaktiert. Der Geometriefaktor wurde grob geschätzt; für die Absolutwerte der gemessenen Widerstände sind Abweichungen um einen Faktor 3 möglich.

[1] E. W. Liimatta, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **1988**, 77, 141.

[2] T. Beringhelli, G. Ciani, G. D'Alfonso, A. Sironi, M. Freni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 978.

[3] V. G. Albano, F. Demartin, M. C. Iapalucci, G. Longoni, M. Monari, P. Zanello, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 497.

[4] P. K. Dorhout, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1697.

[5] F. Böttcher, A. Simon, R. K. Kremer, H. Buchkremer-Hermans, J. K. Cockcroft *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 598/9, 25.

[6] [6a] J. L. Huang, S. X. Liu, B. Q. Huang, *Sci China, Ser. B* **1991**, 34, 666. – [6b] W. Tremel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 840. – [6c] W. Tremel, *J. Chem.*

- Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1405. — [6d] J. Neuhausen, K.-L. Stork, E. Potthoff, W. Tremel, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1992**, *47*, 1203. — [6e] J. Li, M. E. Badding, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1050. — [6f] W. Tremel, Habilitationsschrift, Universität Münster, **1992**.
- [7] S. A. Sunshine, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3611.
- [8] J. Neuhausen, W. Tremel, *Proceedings: Soft Chemistry Routes to New Materials*, Elsevier, Lausanne, **1994**.
- [9] J. Neuhausen, E. W. Finckh, R. K. Kremer, R. Schlögl, W. Tremel, Manuskript in Vorbereitung.
- [10] Mittlerweile gelang die Synthese einer analogen Niob-Verbindung $\text{NbNi}_{2+x}\text{Te}_3$ aus den Elementen bei 850°C . Sie kristallisiert isotyp zur Titelverbindung in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit den Gitterkonstanten $a = 7.405(2)$, $b = 3.7623(5)$, $c = 10.005(2)$ Å, $\beta = 105.70(2)^\circ$. Detaillierte Untersuchungen hierzu werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- [11] J. Neuhausen, E. Potthoff, W. Tremel, J. Enslin, P. Gütlich, R. K. Kremer, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1993**, *48*, 797.
- [12] [12a] M. E. Badding, J. Li, F. J. DiSalvo, W. Zhou, P. P. Edwards, *J. Solid State Chem.* **1992**, *100*, 313. — [12b] S.-X. Liu, G.-L. Cai, J.-L. Huang, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1993**, *C49*, 4.
- [13] W. Tremel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 217.
- [14] V. G. Albano, F. Demartin, M. C. Iapalucci, G. Longoni, A. Sironi, V. Zanotti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 547.
- [15] D. Fenske, A. Hollnagel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1412; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1390.
- [16a] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1. — [16b] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *9*, 311.
- [17] H. Nowotny, H. Oesterreicher, *Monatsh. Chem.* **1964**, *95*, 982.
- [18] B. Harbrecht, H. F. Franzen, *J. Less-Common Met.* **1986**, *115*, 177.
- [19] Extended-Hückel-Näherung: R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397; H_{ij} -Matrix-Elemente: J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3686; "tight-binding"-Formalismus: M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6093; M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Proc. R. Soc. London, A* **1979**, *366*, 23; Parameter für Ta: J. Li, R. Hoffmann, M. E. Badding, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3943; Parameter für Ni: J.-F. Halet, R. Hoffmann, W. Tremel, A. Mar, J. A. Ibers, *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 351; Parameter für Te: E. Canadell, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1398; Spezielle k -Punkt-Sätze: R. Ramirez, M. C. Böhm, *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, *30*, 391; *ibid* **1988**, *34*, 571.
- [20] A. Mar, J. A. Ibers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 631.
- [21] S. A. Sunshine, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **1987**, *69*, 219.
- [22] D. A. Keszler, J. A. Ibers, M. Shang, J. Lu, *J. Solid State Chem.* **1985**, *57*, 68.
- [23] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76012 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58366, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[156/94]