

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Ag₂₅Bi₃O₁₈, eine potentiell valenzinstabile Bi^{III}/Bi^V-Verbindung**

Von Manfred Bortz und Martin Jansen*

Professor Hans Georg von Schnering
zum 60. Geburtstag gewidmet

Wie durch das Beispiel BaBiO₃^[1] und dessen durch Einbau von Kalium^[2] oder Blei^[3] erzeugte Varianten belegt, sind gemischtvalente Bi^{III}/Bi^V-Oxide Kandidaten für Halbleiter/Metall-Übergänge oder gar für Phasentransformationen in den supraleitenden Zustand^[4]. Es gibt plausible Konzepte, nach denen in der periodischen Lokalisierung zweier Elektronen zum nichtbindenden Paar an Bi^{III} und ihrer Delokalisierung (Übergang zu Bi^V) sowie den damit verbundenen, einer Normalschwingung entsprechenden Atomverschiebungen ein denkbarer Mechanismus für die Bildung von Cooper-Paaren im Sinne der Bardeen-Cooper-Schrieffer(BCS)-Theorie gesehen wird^[5]. Verbindet man diese Vorstellung mit der inzwischen weitgehend abgesicherten Erkenntnis, daß einwertiges Silber in silberreichen Oxiden dazu neigt, clusterähnliche, der Anordnung im Silbermetall entsprechende Teilstrukturen mit unbesetztem s-Band auszubilden^[6], so sollte man für silberreiche Bismut(III/v)-oxide interessante elektronische Effekte, z. B. die genannten Halbleiter/Metall-Übergänge erwarten.

Mit Ag₂₅Bi₃O₁₈ stellen wir eine erste Verbindung mit diesen Struktureigenschaften vor, die zugleich das silberreichste der bisher bekannten ternären Silber(I)-oxide ist. Eine Schwierigkeit bei der Synthese aus den binären Komponenten Ag₂O und „Bi₂O₅“ oder aus Ag₂O und AgBiO₃ lag in der richtigen Abstimmung von Reaktionstemperatur und Sauerstoffdruck; zu hohe Temperaturen (zu niedrige O₂-Drücke) führten zu Silverbismutaten(III), im umgekehrten Fall wurde die Oxidationsstufe + v von Bismut bevorzugt. Die Kristallzüchtung erforderte den Zusatz von Wasser als Mineralisator^[7]. Das neue Silverbismutat wurde zunächst in Form von Einkristallen im Gemenge mit weiteren Phasen erhalten. Nach Ermittlung der Zusammensetzung der Einkristalle durch energiedispersive Mikroanalyse^[10] und Röntgenstrukturanalyse^[11] gelangt es, phasenreine Pulver in Gramm-Maßstab herzustellen.

Ag₂₅Bi₃O₁₈ bildet schwarz glänzende Kristalle und ist luftunempfindlich. Der thermische Abbau^[13] erfolgt zwischen 410 und 480 °C zu metallischem Silber und Bi₂O₃.

[*] Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. M. Bortz
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Programm), dem Bundesministerium für Forschung und Technologie und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Nach der Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) enthält die Verbindung zweifelsfrei nebeneinander dreiwertiges (Bi1) und fünfwertiges (Bi2) Bismut. Bi1 weist eine charakteristische trigonal-pyramidal Koordination mit drei nahen (3 × 221 pm) und drei weiter entfernten (3 × 251 pm) Sauerstoffnachbarn auf, während Bi2 praktisch regulär oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen im Abstand von 213 pm umgeben ist; die jeweils zugeordnete Valenz ist damit hinsichtlich der Abstände und auch der Art der Koordinationspolyeder in Einklang mit vergleichbaren anderen Bismutoxiden. Die kristallographisch unabhängigen Silberatome Ag1 bis Ag5 sind jeweils zweifach durch Sauerstoffatome koordiniert, wobei die Winkel an Ag zwischen 167 und 180° liegen. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit nach der Vierpunktmetode^[14] ergab bei relativ hohen spezifischen Widerständen ($\rho = 7.9 \Omega \text{cm}$, $T = 273 \text{ K}$) eine für Halbleiter typische Temperaturabhängigkeit. Dies entspricht der Erwartung, da nach den Ergebnissen der Strukturanalyse von lokalisierten Valenzelektronen auszugehen ist.

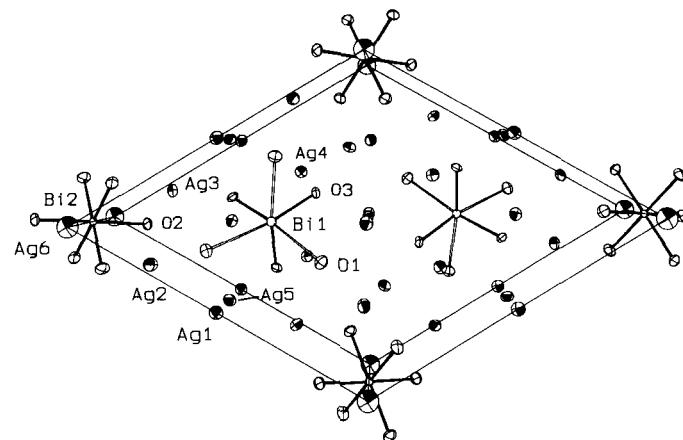


Abb. 1. Struktur von Ag₂₅Bi₃O₁₈. Blick in c-Richtung. Wichtige Bindungsängen [pm] und -winkel [°]: Bi1-O1 250.7(7) 3 ×, Bi1-O3 220.7(5) 3 ×, Bi2-O2 213.0(6) 6 ×, Ag1-O1 208(1) 2 ×, Ag2-O1 212.4(7), Ag2-O2 214(1) Ag3-O2 214.0(7), Ag3-O3 217.4(6), Ag4-O1 210.5(8), Ag4-O3 210.3(8), Ag5-O3 209.9(7) 2 ×, Ag6-O2 254.7(6) 6 × ; O1-Ag1-O1' 179.9(9), O1-Ag2-O2 166.5(3), O2-Ag3-O3 168.8(2), O1-Ag4-O3 174.2(6), O3-Ag5-O3' 179.8(8).

Nun ist nach der Struktur ein einfacher Vorgang mit geringer Aktivierungsenergie denkbar, durch den Bi^{III} in Bi^V überführt und zugleich das Elektronenpaar delokalisiert wird: Durch Verschiebung der Sauerstoffatome in der Koordinationssphäre von Bi1 um weniger als 40 pm kann die unsymmetrische 3 + 3-Koordination (charakteristisch für Bi^{III}) in eine regulär oktaedrische (Bi^V) übergehen. Von den verschiedenen Möglichkeiten, diesen druckinduzierten Übergang experimentell zu erfassen, haben wir zunächst die Messung der Reflexion im infraroten Spektralbereich unter Druck gewählt^[15]. In der Tat wird oberhalb 1.9 GPa bei 300 K ein Drude-ähnliches optisches Verhalten mit einer scharfen Plasma-Reflexionskante bei 0.5 eV beobachtet. Mit zunehmendem Druck verschiebt sich diese Reflexionskante zu höheren Energien, was auf eine kontinuierliche Zunahme der Dichte von freien Ladungsträgern hinweist. Dieser Vorgang ist reversibel, d. h. das metallische Verhalten lässt sich nicht metastabil unter Normaldruck aufrechterhalten. Alle weiteren Untersuchungen zum Verständnis dieses interessanten Halbleiter/Metall-Überganges müssen daher unter Druck ausgeführt werden.

Eingegangen am 28. Januar 1991 [Z4406]

- [1] D. E. Cox, A. W. Sleight, *Acta Crystallogr. B* 24 (1982) 1968.
- [2] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. C. Farrow, L. W. Rupp Jr, A. E. White, K. T. Short, W. F. Peck, T. Y. Kometani, *Nature* 332 (1988) 814.
- [3] A. W. Sleight, J. L. Gillson, P. E. Bierstedt, *Solid State Commun.* 17 (1975) 27.
- [4] H. G. von Schnerring, L. Walz, M. Schwarz, W. Becker, M. Hartweg, T. Popp, B. Hettich, P. Müller, G. Kämpf, *Angew. Chem.* 100 (1988) 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 574.
- [5] A. Simon, *Chem. Unserer Zeit* 22 (1988) 1; A. Simon, *Angew. Chem.* 99 (1987) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 579.
- [6] M. Jansen, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1136; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1098.
- [7] Darstellung: Innige Gemenge von Ag_2O (nach [8]) und „ Bi_2O_5 “ (nach [9]) im Verhältnis Ag:Bi 25:3 werden im Edelstahlautoklaven in Silbertiegeln zusammen mit 2mL H_2O bei einem O_2 -Druck von 10 MPa zur Reaktion gebracht. Nach einer Reaktionszeit von 1–2 d bilden sich schwarze Kristalle.
- [8] G. Brauer (Hrsg.): *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Enke, Stuttgart 1962, S. 912.
- [9] G. Gattow, W. Klippe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 470 (1980) 25.
- [10] Das Verhältnis der Metalle wurde an Einkristallen durch energiedispersive Mikroanalyse (EDX PV 9800) bestimmt (ber.: Ag 89.3, Bi 10.7%, gef. Ag 90.1, Bi 9.9%).
- [11] Kristalldaten: $\text{Ag}_{25}\text{Bi}_3\text{O}_{18}$ kristallisiert trigonal. Raumgruppe $P\bar{3}$ (Nr. 147) mit $a = 1158.9(1)$ pm, $c = 623.9(1)$ pm (Guinier-Daten, Standard α -Quarz; $a = 491.3$, $c = 540.5$ pm), $Z = 1$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 344.16 \text{ cm}^{-1}$. Es wurden 8430 Reflexe vermessen (Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD-4 mit $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Graphitmonochromator), $\omega/2\theta$ -Scan, 1409 unabhängige Reflexe ($2\theta_{\max} = 60^\circ$), Absorptions- und Extinktionskorrektur. Die Strukturaufklärung erfolgte mittels Direkter Methoden und anschließender Differenz-Fourier-Synthesen (SHELX-76 und SHELXS-86) [12]. Die anschließende Parameterverfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) ergab für 1369 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)R = 0.039$, $R_w = 0.034$ ($w = 3.857/\sigma(F_0)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55253, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] G. Sheldrick, *SHELX-76/SHELXS-86-Programmsystem*, Universitäten Cambridge, Großbritannien, bzw. Göttingen.
- [13] Die Zersetzung wurde über Simultan-Thermoanalyse (STA429, Tiegel Pt/Rh, Spülgas Ar, Aufheizgeschwindigkeit 5 K min^{-1}) zwischen 20 und 550°C verfolgt.
- [14] Die Messung erfolgte an einem Pulverpräßling (Silberkontakte) von 9 mm Durchmesser und 1 mm Höhe im Temperaturbereich von 10–298 K.
- [15] M. Bortz, M. Jansen, K. Syassen, H. Wilhelm, unveröffentlicht.

Ein neuartiges Oligomer aus kondensierten Metallatomclustern in $\text{Y}_4\text{Ru}_4\text{I}_5$ **

Von Martin W. Payne, Masahiro Ebihara und John D. Corbett*

Professor Hans Georg von Schnerring zum 60. Geburtstag gewidmet

Metallhalogenidcluster des Typs M_6X_{12} , in die Heterometallatome eingeschlossen sind, kennt man noch nicht lange. In den ersten Beispielen $[\text{Zr}_6(\text{Z})\text{I}_{12}]$, $[\text{Zr}_6(\text{Z})\text{I}_{12}]_2$ ^[1] und $[\text{Zr}_6(\text{Z})\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_3$ ^[2, 3] war Z ein 3d-Element. Der Ein schluss von Übergangsmetallen in Seltenerdmetall(RE)-iodidcluster, $[\text{RE}_6(\text{Z})\text{I}_{10}]$ und $\text{RE}[\text{RE}_6(\text{Z})\text{I}_{12}]$ (R = Y, Pr, Gd), gelang dann mit wesentlich mehr Heteroatomen Z, nämlich mit Z = Mn–Cu, Ru–Pd und Re–Au^[4, 5]. Solche Cluster können über gemeinsame Metallatomkanten (und

[*] Prof. J. D. Corbett, Dr. M. W. Payne, Dr. M. Ebihara
 Department of Chemistry, Iowa State University
 Ames, IA 50011 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, Solid State Chemistry (Projekt DMR-8902954) gefördert und in Einrichtungen des Ames Laboratory, DOE, durchgeführt.

Halogenatome) zu unendlichen Ketten kondensieren; derartige Ketten wurden erstmals bei Verbindungen mit eingeschlossenen Nichtmetallelementen, z. B. $[\text{Sc}_7(\text{C}_2)\text{Cl}_{10}]$ ^[6] und $[\text{Y}_4(\text{C})\text{I}_5]$ ^[7] entdeckt und konnten kürzlich auch als Einzelketten in $[\text{La}_4(\text{Ru})\text{I}_5]$ und $[\text{Pr}_4(\text{Z})\text{I}_5]$ mit Z = Co, Ru, Os^[8] und als Doppelketten in $[\text{Pr}_6(\text{Ru}_2)\text{I}_6]$, $[\text{Y}_6(\text{Ir}_2)\text{I}_6]$ etc. identifiziert werden^[9]. Unabhängig vom Einlagerungstyp enthielten bisher alle Strukturen isolierte oder zu unendlichen Ketten oder Schichten kondensierte Cluster (einige dimere Cluster wie $[\text{Gd}_{10}\text{C}_4\text{Cl}_{18}]$ ^[10] sind Ausnahmen). Wir berichten hier über einen außergewöhnlichen oligomeren Metallhalogenidcluster, der dieselbe Zusammensetzung wie Einzelkettenverbindungen anderer RE-Elemente, z. B. $[\text{La}_4(\text{Ru})\text{I}_5]$, aufweist.

Das Metallgerüst der bemerkenswerten Verbindung $[\text{Y}_{16}\text{Ru}_4\text{I}_{20}]$ besteht aus einem Friauf-Polyeder aus 16 Yttriumatomen mit einem Ru-Tetraeder im Zentrum^[11]. Abbildung 1 A zeigt, daß man zu diesem Polyeder gelangt, indem man ein größeres Tetraeder (leere Kreise) kappt und dann die etwa hexagonalen Flächen der resultierenden Y_{12} -Einheit mit einem Y-Tetraeder (dargestellt durch die inneren Dreifachlinien) überdacht. Y1 und Y3 (Abb. 1 B) sind die Ecken des Y_{12} -Polyeders, Y2 die des überdachenden Y-Tetraeders. Die Y_{16} -Einheit schließlich bildet einen Käfig um

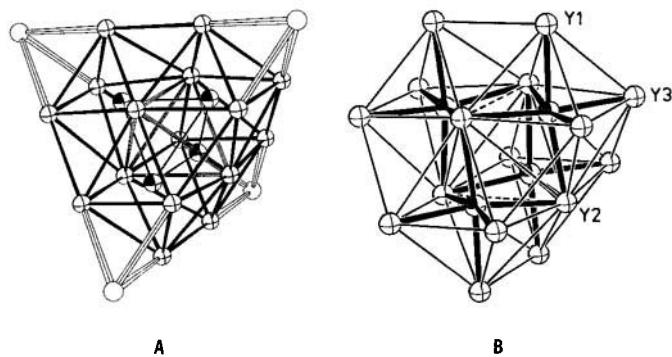


Abb. 1. Y_{16}Ru_4 -Cluster in $[\text{Y}_{16}\text{Ru}_4\text{I}_{20}]$ ($42m(D_{2d})$ -Symmetrie, Hauptachse senkrecht). A) Bildung eines Y_{16} -Clusters durch aufeinanderfolgendes Kappen eines größeren Tetraeders (leere Kugeln), Anbringen eines Tetraeders aus Y_2 -Atomen über den hexagonalen Flächen (innere Dreifachlinien) und Einkapselung des Ru-Tetraeders (schiellierte Kugeln). B) Derselbe Cluster, entstanden durch paarweise Kondensation von vier zentrierten Y_6Ru_4 -Clustern (gemeinsame Kanten der Dimere gestrichelt) mit Numerierung der Yttriumatome.

vier perfekt tetraedrisch (innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen, $d = 3.572(3)$ Å) angeordnete Ru-Atome, die als verkleinertes Abbild des Ausgangstetraeders angesehen werden können. Der Polycluster $[\text{Y}_{16}\text{Ru}_4]$ hat $42m(D_{2d})$ -Symmetrie und ist von benachbarten gleichartigen Clustern vollständig durch Iodbrücken getrennt (siehe Abb. 2). In Laves-Phasen kennt man Polyeder wie das hier mit Yttrium besprochene, die mit anderen Polyedern kondensiert und für gewöhnlich durch ein einziges Atom zentriert sind^[13]. Doch auch das Ausgangspolyeder der Abbildung 1 A wurde – ohne Zwischengitteratome – kürzlich in $[\text{Os}_{20}\text{CO}_{40}]^{2-}$ ^[14] gefunden.

Man kann den neuen Cluster auch einfach (ohne spezielle „Brillen“^[15]) als das Produkt der Kondensation von vier Clustern des Typs $[\text{Y}_6(\text{Ru})\text{I}_{12}]$ ansehen (Abb. 1 B), indem man Clusterpaare, entsprechend dem Vorgang bei der Bildung unendlicher Ketten, über gemeinsame Y_2 - Y_2 -Kanten (gestrichelte Linien) verbindet. Die Ru-Atome im Oligomer sind etwas aufeinander zu verschoben: die *trans*-Winkel in den Y_6Ru -Oktaedern betragen 168.5 ($2 \times$) und $169.6(1)^\circ$. Die Ru-Ru-Abstände sprechen aber weiterhin für eine zu vernachlässigende Bindung (Pauling-Bindungsordnung ca.