

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.

### $\text{Ag}_{25}\text{Bi}_3\text{O}_{18}$ , eine potentiell valenzinstabile $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Bi}^{\text{V}}$ -Verbindung\*\*

Von Manfred Bortz und Martin Jansen\*

Professor Hans Georg von Schnering  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Wie durch das Beispiel  $\text{BaBiO}_3$ <sup>[1]</sup> und dessen durch Einbau von Kalium<sup>[2]</sup> oder Blei<sup>[3]</sup> erzeugte Varianten belegt, sind gemischtvalente  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Bi}^{\text{V}}$ -Oxide Kandidaten für Halbleiter/Metall-Übergänge oder gar für Phasentransformationen in den supraleitenden Zustand<sup>[4]</sup>. Es gibt plausible Konzepte, nach denen in der periodischen Lokalisierung zweier Elektronen zum nichtbindenden Paar an  $\text{Bi}^{\text{III}}$  und ihrer Delokalisierung (Übergang zu  $\text{Bi}^{\text{V}}$ ) 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<sup>[5]</sup>. 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<sup>[6]</sup>, so sollte man für silberreiche Bismut(III/V)-oxide interessante elektronische Effekte, z. B. die genannten Halbleiter/Metall-Übergänge erwarten.

Mit  $\text{Ag}_{25}\text{Bi}_3\text{O}_{18}$  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  $\text{Ag}_2\text{O}$  und „ $\text{Bi}_2\text{O}_5$ “ oder aus  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{AgBiO}_3$  lag in der richtigen Abstimmung von Reaktionstemperatur und Sauerstoffdruck; zu hohe Temperaturen (zu niedrige  $\text{O}_2$ -Drücke) führten zu Silberbismutaten(III), im umgekehrten Fall wurde die Oxidationsstufe + V von Bismut bevorzugt. Die Kristallzüchtung erforderte den Zusatz von Wasser als Mineralisator<sup>[7]</sup>. Das neue Silberbismutat wurde zunächst in Form von Einkristallen im Gemenge mit weiteren Phasen erhalten. Nach Ermittlung der Zusammensetzung der Einkristalle durch energiedispersive Mikroanalyse<sup>[10]</sup> und Röntgenstrukturanalyse<sup>[11]</sup> gelang es, phasenreine Pulver in Gramm-Maßstab herzustellen.

$\text{Ag}_{25}\text{Bi}_3\text{O}_{18}$  bildet schwarz glänzende Kristalle und ist luftunempfindlich. Der thermische Abbau<sup>[13]</sup> erfolgt zwischen 410 und 480 °C zu metallischem Silber und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Nach der Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) enthält die Verbindung zweifelsfrei nebeneinander dreiwertiges ( $\text{Bi}^{\text{III}}$ ) und fünfwertiges ( $\text{Bi}^{\text{V}}$ ) Bismut.  $\text{Bi}^{\text{III}}$  weist eine charakteristische trigonal-pyramidale Koordination mit drei nahen ( $3 \times 221 \text{ pm}$ ) und drei weiter entfernten ( $3 \times 251 \text{ pm}$ ) Sauerstoffnachbarn auf, während  $\text{Bi}^{\text{V}}$  praktisch regulär oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen im Abstand von  $213 \text{ pm}$  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  $\text{Ag}^{\text{I}}$  bis  $\text{Ag}^{\text{V}}$  sind jeweils zweifach durch Sauerstoffatome koordiniert, wobei die Winkel an  $\text{Ag}$  zwischen  $167$  und  $180^\circ$  liegen. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit nach der Vierpunktmethode<sup>[14]</sup> 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.

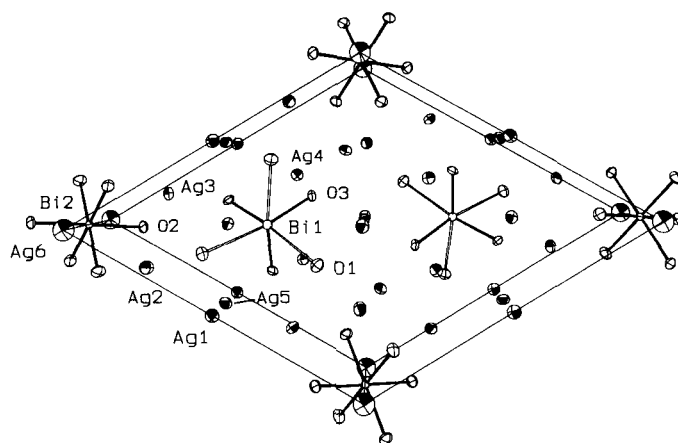


Abb. 1. Struktur von  $\text{Ag}_{25}\text{Bi}_3\text{O}_{18}$ . Blick in  $c$ -Richtung. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]:  $\text{Bi}^{\text{I}}\text{-O}^{\text{I}}$  250.7(7) 3 x,  $\text{Bi}^{\text{I}}\text{-O}^{\text{III}}$  220.7(5) 3 x,  $\text{Bi}^{\text{II}}\text{-O}^{\text{II}}$  213.0(6) 6 x,  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{-O}^{\text{I}}$  208(1) 2 x,  $\text{Ag}^{\text{II}}\text{-O}^{\text{I}}$  212.4(7),  $\text{Ag}^{\text{II}}\text{-O}^{\text{II}}$  214(1)  $\text{Ag}^{\text{III}}\text{-O}^{\text{II}}$  214.0(7),  $\text{Ag}^{\text{III}}\text{-O}^{\text{III}}$  217.4(6),  $\text{Ag}^{\text{IV}}\text{-O}^{\text{I}}$  210.5(8),  $\text{Ag}^{\text{IV}}\text{-O}^{\text{III}}$  210.3(8),  $\text{Ag}^{\text{V}}\text{-O}^{\text{III}}$  209.9(7) 2 x,  $\text{Ag}^{\text{VI}}\text{-O}^{\text{II}}$  254.7(6) 6 x;  $\text{O}^{\text{I}}\text{-Ag}^{\text{I}}\text{-O}^{\text{I}'}$  179.9(9),  $\text{O}^{\text{I}}\text{-Ag}^{\text{II}}\text{-O}^{\text{II}}$  166.5(3),  $\text{O}^{\text{II}}\text{-Ag}^{\text{III}}\text{-O}^{\text{III}}$  168.8(2),  $\text{O}^{\text{I}}\text{-Ag}^{\text{IV}}\text{-O}^{\text{III}}$  174.2(6),  $\text{O}^{\text{III}}\text{-Ag}^{\text{V}}\text{-O}^{\text{III}'}$  179.8(8).

Nun ist nach der Struktur ein einfacher Vorgang mit geringer Aktivierungsenergie denkbar, durch den  $\text{Bi}^{\text{III}}$  in  $\text{Bi}^{\text{V}}$  überführt und zugleich das Elektronenpaar delokalisiert wird: Durch Verschiebung der Sauerstoffatome in der Koordinationssphäre von  $\text{Bi}^{\text{I}}$  um weniger als  $40 \text{ pm}$  kann die unsymmetrische 3 + 3-Koordination (charakteristisch für  $\text{Bi}^{\text{III}}$ ) in eine regulär oktaedrische ( $\text{Bi}^{\text{V}}$ ) übergehen. Von den verschiedenen Möglichkeiten, diesen druckinduzierten Übergang experimentell zu erfassen, haben wir zunächst die Messung der Reflexion im infraroten Spektralbereich unter Druck gewählt<sup>[15]</sup>. In der Tat wird oberhalb  $1.9 \text{ GPa}$  bei  $300 \text{ K}$  ein Drude-ähnliches optisches Verhalten mit einer scharfen Plasma-Reflexionskante bei  $0.5 \text{ eV}$  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]

[\*] 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.

- [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 Schnering, 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  $\text{Ag}_2\text{O}$  (nach [8]) und „ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ “ (nach [9]) im Verhältnis Ag:Bi 25:3 werden im Edeltahlaufkloven in Silbertiegeln zusammen mit 2 mL  $\text{H}_2\text{O}$  bei einem  $\text{O}_2$ -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. Klippel, *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  $a = 1158.9(1)$ ,  $c = 623.9(1)$  pm (Guinier-Daten, Standard  $\alpha$ -Quarz;  $a = 491.3$ ,  $c = 540.5$  pm),  $Z = 1$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 344.16 \text{ cm}^{-1}$ . Es wurden 8430 Reflexe vermessen (Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD-4 mit  $\text{MoK}\alpha$ -Graphitmonochromator),  $\omega/2\theta$ -Scan, 1409 unabhängige Reflexe ( $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ ), 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  $I > 2\sigma(I)$   $R = 0.039$ ,  $R_w = 0.034$  ( $w = 3.857/\sigma^2(F_o)$ ). 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  $5 \text{ K min}^{-1}$ ) zwischen 20 und  $550^\circ\text{C}$  verfolgt.
- [14] Die Messung erfolgte an einem Pulverpreßling (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 Schnering  
 zum 60. Geburtstag gewidmet

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

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  $\text{Z} = \text{Co}, \text{Ru}, \text{Os}^{[8]}$  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<sup>[9]</sup>. 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<sup>[11]</sup>. 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  $\text{Y}_{12}$ -Einheit mit einem Y-Tetraeder (dargestellt durch die inneren Dreifachlinien) überdacht. Y1 und Y3 (Abb. 1 B) sind die Ecken des  $\text{Y}_{12}$ -Polyeders, Y2 die des überdachenden Y-Tetraeders. Die  $\text{Y}_{16}$ -Einheit schließlich bildet einen Käfig um

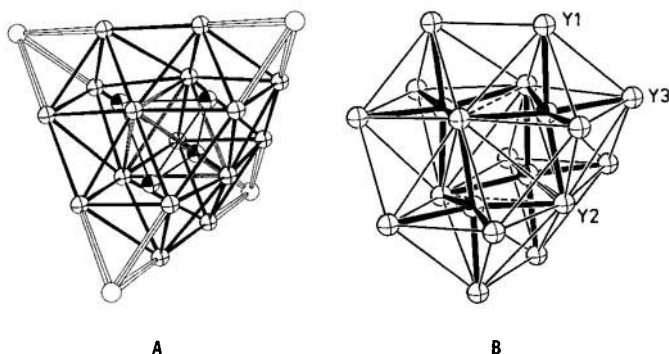


Abb. 1.  $\text{Y}_{16}\text{Ru}_4$ -Cluster in  $\text{Y}_{16}\text{Ru}_4\text{I}_{20}$  ( $42m(D_{2d})$ -Symmetrie, Hauptachse senkrecht). A) Bildung eines  $\text{Y}_{16}$ -Clusters durch aufeinanderfolgendes Kapfen eines größeren Tetraeders (leere Kreise), Anbringen eines Tetraeders aus Y2-Atomen über den hexagonalen Flächen (innere Dreifachlinien) und Einkapselung des Ru-Tetraeders (schattierte Kugeln). B) Derselbe Cluster, entstanden durch paarweise Kondensation von vier zentrierten  $\text{Y}_6\text{Ru}$ -Clustern (gemeinsame Kanten der Dimere gestrichelt) mit Numerierung der Yttriumatome.

vier perfekt tetraedrisch (innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen,  $d = 3.572(3) \text{ \AA}$ ) 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<sup>[13]</sup>. 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“<sup>[15]</sup>) 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 Y2-Y2-Kanten (gestrichelte Linien) verbindet. Die Ru-Atome im Oligomer sind etwas aufeinander zu verschoben: die *trans*-Winkel in den  $\text{Y}_6\text{Ru}$ -Oktaedern betragen  $168.5 (2^\circ)$  und  $169.6(1)^\circ$ . Die Ru-Ru-Abstände sprechen aber weiterhin für eine zu vernachlässigende Bindung (Pauling-Bindungsordnung ca.

[\*] 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.