

Ag₅GeO₄, ein neues halbleitendes Oxid**

Von Martin Jansen* und Christoph Linke

Der Leser dieser Zeitschrift könnte in der Formulierung der Titelverbindung als Ag₅GeO₄ einen gravierenden Druckfehler vermuten: sie ist jedoch zutreffend, und die ungewöhnliche Zusammensetzung dieses neuen Oxides ist durch Röntgenstrukturanalyse^[1] und energiedispersive Elektronenstrahlmikroanalyse^[2] zweifelsfrei abgesichert.

Schon früh haben wir darauf hingewiesen, daß die eigentümliche Separierung von Silberteilstruktur (unter Bildung kurzer Silber-Silber-Kontakte) und anionischem Rest in silberreichen Oxiden nur dann verständlich ist, wenn man trotz der abgeschlossenen d¹⁰-Konfiguration attraktive Wechselwirkungen zwischen den Ag⁺-Ionen annimmt^[3]. Diese Auffassung wird mittlerweile durch eine Fülle weiterer Strukturbeispiele, insbesondere jedoch durch Zusammenhänge zwischen diesem Strukturmerkmal und charakteristischen Stoffeigenschaften gestützt^[4]. Auch die sonst unerklärlichen Besonderheiten in den Kristallstrukturen von Zink- und Cadmiummetall sind hier einzuordnen. Da die Teilstrukturen aus Silber(I)-Kationen topologisch als Ausschnitte aus der Struktur von Silbermetall aufzufassen sind und infolgedessen als tiefliegendes Acceptorniveau ein unbesetztes 5s-Band vorhanden sein sollte, haben wir vermutet, daß Silber in dieser Bindungssituation zur Subvalenz neigen sollte. Tatsächlich sind einzelne subvalente Silberverbindungen, wie Ag₂F^[5] oder Ag₃O^[6] bekannt. Als Hinweis darauf, daß unsere Vermutung allgemeinere Gültigkeit erhalten könnte, werten wir die Synthese von Ag₅GeO₄. Dessen hohe Bildungstendenz zeigt sich darin, daß trotz der oxidierenden Bedingungen während der Darstellung (Sauerstoffhochdruck!) ein Zerfall in Ag (oder 1/2 Ag₂O) und Ag₄GeO₄ unterbleibt.

Ag₅GeO₄ entsteht durch Festkörperreaktion (*Experimentelles*) aus Gemengen von Ag₂O, Ag und GeO₂ oder von Ag und GeO₂ unter den Bedingungen der drastisch oxidierenden Sauerstoffhochdrucksynthese. Das Reaktionsprodukt ist luftstabil und besteht aus gelbstichig metallisch glänzenden Kristallen. Die Zersetzung unter Sauerstoffabspaltung beginnt bei 520 °C.

Die Kristallstruktur (Abb. 1) enthält nahezu reguläre tetraedrische Orthogermanat-Ionen mit Abmessungen, die mit zahlreichen entsprechenden Beispielen übereinstimmen^[7]. Die „Anomalie“ in der Valenz muß damit vollständig der Silberteilstruktur zugeordnet werden. Die Ag-Ag-Abstände in Systemen, in denen wir bindende d¹⁰-d¹⁰-Wechselwirkungen annehmen^[4], liegen charakteristischerweise zwischen 289 pm (Atomabstand im Silbermetall) und 340 pm (van-der-Waals-Kontaktabstand)^[8]. Bei der kristallographischen Analyse der Festkörperstruktur von Ag₅GeO₄ stößt man jedoch auf Abstände, die gegenüber den genannten deutlich verkürzt sind. Die Silberatome der kristallographisch unabhängigen Lagen Ag1 bis Ag3 bilden einen inversionssymmetrischen (Lagesymmetrie) oktaedrischen Cluster mit deutlich auf 274 bis 284 pm verkürzten Abständen. Die übrigen Ag-Ag-Kontakte liegen in dem für silberreiche Oxide normalen Bereich oberhalb 300 pm (mit Ausnahme von 291 pm für Ag2-Ag4). Die Verkürzung der Silber-Silber-Abstände innerhalb des Ag₆-Clusters deutet an, daß dieser die gegenüber einer einfachen Abzählung (10 × Ag⁺, 2 × GeO₄⁴⁻) überzähligen Elektronen aufnimmt. Dies läßt sich durch eine For-

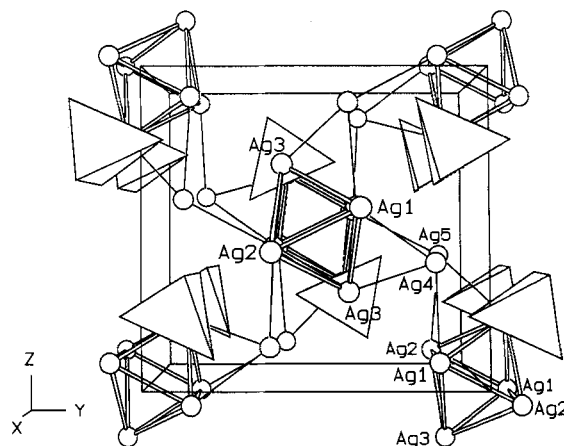


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von Ag₅GeO₄, Blickrichtung entlang [100].

mulierung gemäß [Ag₆]⁴⁺[Ag₄(GeO₄)₂]⁴⁻ zum Ausdruck bringen. Genau zwei Elektronen besetzen das niedrigste bindende Molekülorbital (*A_{1g}*) in der Ag₆⁴⁺-Baueinheit, die damit der bisher elektronenärmste oktaedrische Cluster ist.

Nun ist bekannt, daß M₆-Cluster häufig von Nichtmetallatomen zentriert werden. Da zudem eine Baugruppe [Ag₆O]⁴⁺ mit einwertigem Silber die gleiche Gesamtladung tragen würde wie der zuvor beschriebene Cluster, haben wir den Bereich des Ag₆-Oktaeders auf Restelektronendichte überprüft und die Abstände von Silber zum Oktaederschwerpunkt bestimmt: Nach beiden Kriterien können wir die Anwesenheit von Nichtmetallatomen wie C, N oder O ausschließen.

Da die Bildung einer „Zweielektronen-Sechszentren-Bindung“ allein als treibende Kraft für die Bildung des Clusters nicht ausreichen dürfte, kommen hier wieder die noch nicht in allen Details verstandenen d¹⁰-d¹⁰-Wechselwirkungen als zusätzliche Bindungskomponenten ins Spiel. In Einklang mit dieser Deutung, insbesondere mit der Annahme weitgehender Lokalisierung der überzähligen Valenzelektronen in den Ag₆⁴⁺-Clustern, ist die Substanz diamagnetisch (Meßbereich: 4–298 K) und zeigt bei Raumtemperatur einen spezifischen elektrischen Widerstand von 5 MΩcm.

Durch die Einbindung von Silber in den Cluster ergeben sich für die Silberatome eigentümlich „einseitige“ Koordinationen durch Sauerstoff. Es liegt entweder eine trigonale Dreierkoordination mit Bindungswinkeln um 90° an Silber (Ag1 und Ag2), das damit die Spitze einer trigonalen Pyramide besetzt, oder stark gewinkelte Zweierkoordination (Ag3) mit Bindungswinkeln ebenfalls um 90° vor. Die Germanat-Tetraeder ragen jeweils mit einer Kante in die Lücken, die sich zwischen je zwei Ag₆-Oktaedern befinden (Abb. 2).

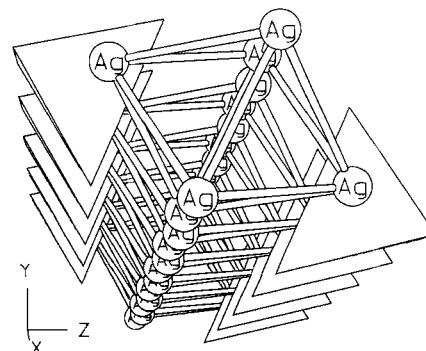


Abb. 2. Relative Anordnung der Ag₆⁴⁺-Cluster und der Orthogermanat-Ionen in Ag₅GeO₄.

[*] Prof. Dr. M. Jansen, C. Linke
Institut für Anorganische Chemie
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Die Bildungsbedingungen und die Beständigkeit der neuen Verbindung lassen erwarten, daß auch andere Suboxide darstellbar sind. Paradox erscheint, daß die Synthese dieses Suboxides unter erhöhtem Sauerstoffdruck gelingt. Mögliche Erklärungen sind eine hohe thermodynamische Stabilität der neuen Verbindung oder die Fixierung der Silberaktivität durch das stets in den Reaktionsansätzen vorhandene Silbermetall und gleichzeitig eine kinetische Hemmung der Gleichgewichtseinstellung zwischen der Sauerstoffaktivität in der Gasphase und im Festkörper.

Experimentelles

Innige Gemenge der Ausgangssubstanzen Ag_2O und GeO_2 im molaren Verhältnis 5:1 oder Ag_2O , Ag und GeO_2 im molaren Verhältnis 2.5:5:2 werden im Silbertiegel im Sauerstoffhochdruck-Autoklaven bei $p(\text{O}_2) \approx 500$ bar und 320°C unter Zugabe von wenig Wasser als Mineralisator zur Reaktion gebracht (Reaktionsdauer 10–14 d). GeO_2 (Strem, 99.999%); Ag-Pulver wird mit Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel bei Raumtemperatur aus schwach ammoniakalischer AgNO_3 -Lösung gefällt; Ag_2O erhält man durch Fällung mit Alkalilauge aus salpetersaurer AgNO_3 -Lösung. Das so erhaltene, sorgfältig gewaschene Ag_2O wird im Exsikkator über KOH getrocknet.

Eingegangen am 14. Dezember 1991 [Z 5071]

- [1] Monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 636.94(8)$, $b = 991.03(15)$, $c = 923.21(10)$ pm, $\beta = 91.391(12)$, $V = 5.828(9) \times 10^8$ pm³, $Z = 4$, Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\omega/2\theta$ -Scan mit $2\theta \leq 80^\circ$, empirische Absorptionskorrektur, 2496 unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$, anisotrope Temperaturfaktoren, $R = 0.061$, $R_w = 0.054$, $w = 1/\sigma^2(F)$, SHELX-76 (G.M. Sheldrick, University of Cambridge, 1976). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56192, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [2] EDAX PV 9800; Elektronenmikroskop Zeiss-DSM 940, Beschleunigungsspannung 25 kV, gefundenes Verhältnis Ag:Ge = 5.07:1.
- [3] M. Jansen, Habilitationsschrift, Universität Gießen, 1978; M. Jansen, *J. Less-Common Met.* **1980**, 76, 285–292.
- [4] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1136–1146. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1098–1110.
- [5] G. Argay, F. Naray-Szabo, *Acta Chim. Sci. Hung.* **1966**, 49, 329–337.
- [6] W. Beesk, P. G. Jones, H. Rumpel, E. Schwarzmann, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 664–665.
- [7] E. Halvax, H. Voellenke, *Monatsh. Chem.* **1985**, 116, 1367–1376; A. Wittmann, H. Voellenke, *Z. Kristallogr. Kristallphys. Kristallchem.* **1969**, 128, 66–71; G. S. Smith, P. B. Isaacs, *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 842–846.
- [8] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.

Ringerweiterung eines 1,2-Diphosphaspiropentans – Bildung eines Diphosphamethylencyclobutans und eines 1,4-Diphosphanorbornadiens

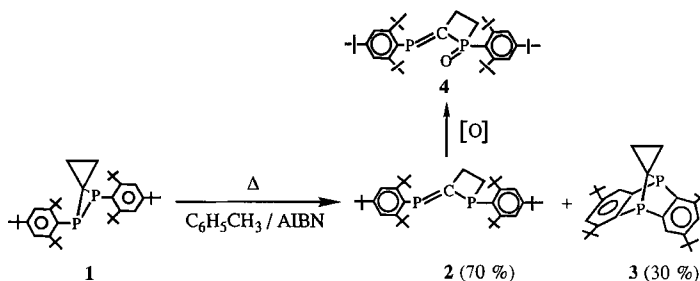
Von Catherine Garot, Guita Etemad-Moghadam, Jean-Paul Declercq, Antoine Dubourg und Max Koenig*

Untersuchungen an gespannten Kleinringverbindungen haben zu einem besseren Verständnis der chemischen Bindung, von intramolekularen Wechselwirkungen und von Reaktionsmechanismen beigetragen^[1,2]. Synthese und Reaktivität von Oxa-^[3] und Azaspiropentanen^[4], heterocyclischen Analoga des hochgespannten Spiropentans^[5], sind beschrieben. Alle diese Spiropentane lagern leicht in Methylencyclobutane um^[6]. Wir berichten hier über die erste Umlagerung eines Diphosphaspiropentans, die nicht nur zu dem erwarteten

* Dr. M. Koenig, C. Garot, Dr. G. Etemad-Moghadam
Université Paul Sabatier, URA CNRS 454
F-31062 Toulouse Cedex (Frankreich)
Prof. Dr. J. P. Declercq
Université Louvain-la-Neuve (Belgien)
Dr. A. Dubourg
Université Montpellier (Frankreich)

ten Diphosphamethylencyclobutan, sondern auch zu einem 1,4-Diphosphanorbornadien führt.

Das Diphosphaspiropentan **1**^[7] ($\delta_{31\text{P}} = -116$) wurde 3 h in entgastem Toluol bei 100°C erhitzt. Unter Ringexpansion entstanden dabei die Produkte **2** und **3** im Verhältnis 70:30 (Schema 1). Die Reaktion wird durch Azobisisobutyronitril



Schema 1. Thermolyse von **1**.

(AIBN) beschleunigt. Im Gegensatz zu **3**, das gegenüber Luft und Feuchtigkeit stabil ist, wird **2** bei Luftkontakt teilweise zum Phosphanoxid **4** oxidiert. Daß das $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphoratom bevorzugt oxidiert wird, ist wahrscheinlich eine Folge sterischer Effekte sowie der Tatsache, daß Phosphanoxide ($\lambda^5\sigma^4$) stabiler sind als Phosphaalkenoxide ($\lambda^5\sigma^3$)^[8]. Die Verbindungen **2**, **3** und **4** wurden durch ³¹P-, ¹³C- und ¹H-NMR-Spektroskopie, durch IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie (Tabelle 1) sowie durch eine Elementaranalyse charakterisiert. Von dem neuartigen Heteropolycyclus **3**^[9] liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor (Abb. 1)^[10].

Die Verbindung **2** entsteht durch P-P- und C-C-Bindungsspaltung (über **5** und **6**, siehe Schema 2), während das 1,4-Diphosphanorbornadien **3** wahrscheinlich direkt aus dem Diradikal **5** entsteht (unter Abspaltung zweier ortho-tert-Butylgruppen an den Arylresten). Anionische^[11] und photochemische^[12] Ringöffnungen funktionalisierter Diphosphirane verlaufen über Diphosphaallyl-Anionen bzw. Diphos-

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **2–4** [a].

2 : ³¹ P-NMR: $\delta = 232$ (d, P=), 45 (d, P), ² J _{PP} = 57 Hz; ¹ H-NMR: $\delta = 1.18$ (s, 9H, <i>p</i> -tBu), 1.30 (s, 9H, <i>p</i> -tBu), 1.35, 1.37 (s, 18H, <i>o</i> -tBu), 1.59 (s, 18H, <i>o</i> -tBu), 2.32 (m, 4H, CH ₂), 7.30 (m, 2H, CH _{Ar}), 7.50 (m, 2H, CH _{Ar}); ¹³ C-NMR: $\delta = 27.2$ (d, ¹ J _{CP} = 15 Hz, CH ₂), 30.2 (s, CH ₂), 31.6, 31.8 (s, <i>p</i> -Me ₃ C), 32.2 (s, <i>o</i> -Me ₃ C), 32.9 (d, ⁴ J _{CP} = 7 Hz, <i>o</i> -Me ₃ C), 33.9 (m, <i>o</i> -Me ₃ C), 34.5 (s, <i>p</i> -Me ₃ C), 35.08 (d, ³ J _{CP} = 6.3 Hz, <i>o</i> -Me ₃ C), 39.3 (s, <i>o</i> -Me ₃ C), 39.4 (s, <i>o</i> -Me ₃ C), 119.7, 121.7 (s, CH _{Ar}), 122.4 (d, CH _{Ar}), 137.9 (dd, ¹ J _{CP} = 63.0 Hz, ³ J _{CP} = 10.7 Hz, C _{ipso}), 139.25 (m, C _{ipso}), 148.0 (s, C _{p-Ar}), 149.3 (s, C _{p-Ar}), 150.4 (m, C _{p-Ar}), 153.3 (d, ² J _{CP} = 4.4 Hz, C _{o-Ar}), 195.5 (dd, ¹ J _{CP} = 71.0 Hz, ¹ J _{CP} = 24.6 Hz, P-C=P); MS (DCI/NH ₃): <i>m/z</i> 593 (<i>M</i> ⁺ , 100%).
3 : ³¹ P-NMR: $\delta = 29$; ¹ H-NMR: $\delta = 0.85$ (m, 4H, CH ₂), 1.18 (s, 18H, tBu), 1.70 (s, 18H, <i>o</i> -tBu), 7.40 (q, 2H, Ar), 8.12 (m, 2H, Ar); ¹³ C-NMR: $\delta = 9.18$ (t, ² J _{CP} = 10.4 Hz, CH ₂), 29.34 (s, Spiro-C), 31.4 (s, Me ₃ C), 32.13 (t, ⁴ J _{CP} = 5.5 Hz, <i>o</i> -Me ₃ C), 34.65 (s, Me ₃ C), 37.20 (s, <i>o</i> -Me ₃ C), 121.75 (s, CH _{Ar}), 126.57 (pseudo-t, ³ J _{CP} = 17.6 Hz, CH _{Ar}), 149.27 (pseudo-t, ² J _{CP} = 17.0 Hz, C _{ipso}), 150.12 (pseudo-t, C _{Ar}), 153.66 (pseudo-t, ² J _{CP} = 8.6 Hz, C _{ipso}), 155.50 (pseudo-t, ² J _{CP} = 6 Hz, C _{Ar}); MS (DCI/NH ₃): <i>m/z</i> 479 (<i>M</i> ⁺ , 100%).
4 : ³¹ P-NMR: $\delta = 270$ (d, P=), 40 (d, P), ² J _{PP} = 76 Hz; ¹ H-NMR: $\delta = 1.18$ (s, 9H, <i>p</i> -tBu), 1.26 (s, 9H, <i>p</i> -tBu), 1.34 (s, 18H, <i>o</i> -tBu), 1.66 (s, 18H, <i>o</i> -tBu), 2.39 (m, 4H, CH ₂), 7.32 (m, 2H, CH _{Ar}), 7.40 (m, 2H, CH _{Ar}); ¹³ C-NMR: $\delta = 27.2$ (d, ¹ J _{CP} = 14.6 Hz, CH ₂), 30.2 (s, CH ₂), 31.1 (s, <i>p</i> -Me ₃ C), 31.4 (s, <i>p</i> -Me ₃ C), 32.4 (d, ⁴ J _{CP} = 5.7 Hz, <i>o</i> -Me ₃ C), 33.3 (d, ⁴ J _{CP} = 8.8 Hz, <i>o</i> -Me ₃ C), 33.9 (s, <i>o</i> -Me ₃ C), 34.8 (s, <i>p</i> -Me ₃ C), 38.0 (d, ³ J _{CP} = 11.0 Hz, <i>o</i> -Me ₃ C), 40.9 (s, <i>o</i> -Me ₃ C), 40.94 (s, <i>o</i> -Me ₃ C), 121.6 (s, CH _{Ar}), 122.2 (s, CH _{Ar}), 123.1 (d, ³ J _{CP} = 12.0 Hz, CH _{Ar}), 150.1 (s, C _{p-Ar}), 152.3 (s, C _{p-Ar}), 153.4 (d, ² J _{CP} = 8.0 Hz, C _{o-Ar}), 154.3 (s, C _{o-Ar}), 157.7 (s, C _{o-Ar}), 158.0 (s, C _{o-Ar}), 192.6 (dd, ¹ J _{CP} = 67.5 Hz, ¹ J _{CP} = 61.0 Hz, P-C=P); MS (DCI/NH ₃): <i>m/z</i> 609 (<i>M</i> ⁺ , 100%).

[a] ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS), ¹³C-NMR (62.90 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS), ³¹P-NMR (32.44 MHz, C₆D₆, 25 °C, 85% H₃PO₄ (ext.)); Massenspektrometer: Ribermag R1010 für DCI (NH₃).