

- [1] N. L. Benoiton, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1994**, *44*, 399–400.  
 [2] D. Riester, K.-H. Wiesmüller, D. Scholl, R. Kuhn, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 2361–2365.  
 [3] H.-D. Jakubke, U. Eichhorn, M. Hänsler, D. Ullmann, *Biol. Chem.* **1996**, *377*, 455–464.  
 [4] V. Schellenberger, H.-D. Jakubke, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1440–1452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1437–1449.  
 [5] a) K. Morihara, T. Oka in *Peptide Chemistry 1976* (Hrsg.: H. Nakajima), Protein Research Foundation, Osaka, **1977**, 9–16; b) K. Morihara, T. Oka, *Biochem. J.* **1977**, *163*, 531–540.  
 [6] M. Hänsler, H.-D. Jakubke, *J. Pept. Sci.* **1996**, *2*, 279–289.  
 [7] D. Ullmann, F. Bordusa, K. Salchert, H.-D. Jakubke, *Tetrahedron Asym.* **1996**, *7*, 2047–2054.  
 [8] a) J. D. Ogle, A. A. Tytell, *Arch. Biochem. Biophys.* **1953**, *42*, 327–336; b) B. Labouesse, P. Gros, *Bull. Soc. Chim. Biol.* **1960**, *42*, 543–568.  
 [9] G. Fortier, J. Gagnon, *Arch. Biochem. Biophys.* **1990**, *276*, 317–321; D. Ullmann, H.-D. Jakubke, *Eur. J. Biochem.* **1994**, *223*, 865–872.  
 [10] Verwendet wurde eine 4.6 × 250 mm-RP18-Säule Vydac 218TP54 (The Separations Group). Zur präparativen Trennung wurde eine analoge Säule der Dimension 22 × 290 mm eingesetzt. Die Elution erfolgte sowohl isokratisch (Schritt b) als auch durch Gradient (Schritte a und c). Die Produkte wurden mit einem Fraktionssammler isoliert, im Vakuum eingengt und aus einer wäßrigen Lösung lyophilisiert.  
 [11] Die Peptidausbeute wurde sowohl als Differenz der über Eichkurven ermittelten Konzentration von gebildeter Säure und eventuell noch geringfügig vorhandenen Substraterster als auch über den Tyrosingehalt berechnet. Die angegebenen Ausbeuten sind Mittelwerte aus beiden Bestimmungen, die genannten Fehler die jeweiligen Abweichungen.  
 [12] H-Lys-Tyr-Arg-Ser-OH · 3 TFA · 4 H<sub>2</sub>O: C<sub>30</sub>H<sub>51</sub>F<sub>9</sub>N<sub>9</sub>O<sub>17</sub> (966.77) ber.: C 37.27, H 5.32, N 11.59; gef.: C 37.14, H 5.11, N 11.21; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C, TMS): δ = 1.51–1.53 (m, 2H, δ-CH<sub>2</sub>, Lys), 1.55–1.62 (m, 2H, γ-CH<sub>2</sub>, Arg), 1.62–1.69 (m, 2H, β-CH<sub>2</sub>, Lys), 1.70–1.77 (m, 2H, β-CH<sub>2</sub>, Arg), 2.92–2.95 (d, 2H, β-CH<sub>2</sub>, Tyr), 3.09–3.10 (m, 2H, ε-CH<sub>2</sub>, Lys), 3.59–3.63 (t, 2H, β-CH<sub>2</sub>, Ser), 4.10–4.12 (m, 1H, α-CH, Lys), 4.30–4.32 (q, 1H, α-CH, Arg), 4.47–4.49 (m, 1H, α-CH, Tyr), 6.64–6.67 (d, 2H, arom. Tyr-H (3,5)), 7.04–7.07 (d, 2H, arom. Tyr-H (2,6)), 7.70–7.73 (t, 2H, ε-NH<sub>2</sub>, Lys), 7.98–8.00 (d, 1H, NH, Tyr), 8.15–8.20 (d, 1H, α-NH, Arg), 8.53 (s, 1H, OH, Ser), 9.21 (s, 1H, OH, Tyr); MS: m/z: 553 [M<sup>+</sup> + H].  
 [13] V. Schellenberger, H.-D. Jakubke, N. P. Zapevalova, Y. V. Mitin, *Biotechnol. Bioeng.* **1991**, *38*, 104–108; *38*, 319–321; H. Sekizaki, K. Itoh, E. Toyota, K. Tanizawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1996**, *44*, 1577–1579.

## Eindimensionale halbleitende Ketten aus quaternären Zintl-Anionen in (Et<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>[Au(Ag<sub>1-x</sub>Au<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Te<sub>9</sub>]\*\*

Sandeep S. Dhingra, Dong-Kyun Seo, Glen R. Kowach, Reinhard K. Kremer, Julie L. Shreeve-Keyer, Robert C. Haushalter\* und Myung-Hwan Whangbo\*

Professor Hans Georg von Schnering  
zum 65. Geburtstag gewidmet

In den letzten zwei Jahrzehnten sind eine Reihe von methodischen Ansätzen entwickelt worden, um eindimensional leitende Materialien wie Platin-Kettenverbindungen, Salze mit organi-

schen Donor-Acceptor-Einheiten und Übergangsmetallchalkogenide zu synthetisieren<sup>[1]</sup>. Viele dieser Verbindungen beruhen auf der Stapelung molekularer Einheiten. Wir haben kürzlich damit begonnen, Möglichkeiten auszuloten, über geeignete Strukturmodifikationen oder Elementsubstitutionen die geschlossenen Elektronenschalen in niedrigdimensionalen Zintl-Phasen aufzubrechen, um auf diese Weise die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen. In mehreren Fällen weisen die Verbindungen nach positionsspezifischer Elementsubstitution (z. B. K<sub>9</sub>GeIn<sub>9</sub>Sb<sub>22</sub><sup>[2]</sup>) oder nach Bildung äußerst komplexer Strukturen (z. B. K<sub>8</sub>In<sub>8</sub>Ge<sub>5</sub>As<sub>17</sub> oder K<sub>5</sub>In<sub>5</sub>Ge<sub>5</sub>As<sub>14</sub><sup>[3]</sup>) eine Konfiguration mit abgeschlossenen Elektronenschalen auf. Ebenso haben viele binäre und ternäre, eindimensionale Zintl-Anionen wie In-GeTe<sub>4</sub><sup>-</sup>, HgSnTe<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Hg<sub>2</sub>Te<sub>5</sub><sup>-</sup>, Hg<sub>3</sub>Te<sub>7</sub><sup>-</sup>, Hg<sub>2</sub>Te<sub>4</sub><sup>2-</sup>, As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub><sup>2-</sup> und InTe<sub>2</sub><sup>-</sup><sup>[4]</sup> Strukturen, die mit einer geschlossenschaligen Elektronenkonfiguration in Einklang sind.

Ein besonders attraktiver Typ eines eindimensional leitenden Feststoffs wäre das molekulare Analogon zu einer makroskopischen, von einem organischen, polymeren Isolator umgebenen Kupferdraht. Es sollte aus Ketten von kovalent verknüpften Metallatomen bestehen, die von isolierenden, organischen Bereichen umgeben wären, die eine elektronische Kopplung zwischen den molekularen Drähten verhindern. Wir beschreiben hier die Darstellung einer halbleitenden, 8 Å breiten, eindimensionalen Kette, die aus vier verschiedenen Elementen besteht und die von einem isolierenden organischen Material umgeben ist. Diskutiert werden die Synthese, die Kristallstruktur, die physikalischen Eigenschaften und die elektronische Struktur von (Et<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>[Au(Ag<sub>1-x</sub>Au<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Te<sub>9</sub>] (x = 0.32), der ersten Verbindung mit einem quaternären Zintl-Anion, deren Bandstruktur den eindimensionalen Charakter der Verbindung belegt.

Die Titelverbindung wird durch Extraktion einer pentanären Legierung der Zusammensetzung K<sub>6</sub>AuAg<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Te<sub>9</sub> mit Ethylen-diamin (en) dargestellt. Legierungen mit anderen Zusammensetzungen, einschließlich K<sub>4</sub>AuAg<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Te<sub>9</sub>, wurden ebenfalls eingesetzt, sie ergaben aber entweder kein Produkt oder das Produkt nur in deutlich geringeren Ausbeuten. Nach der Extraktion der Legierung und der Zugabe von Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Ionen (als Iodidsalz) zum Filtrat, dauert es in der Regel Monate, bis die ersten Kristalle erscheinen. Daran schließt sich eine Periode von schnellerem Kristallwachstum an. Die Kristallqualität, und in geringerem Ausmaß die Ausbeute, variieren von Reaktion zu Reaktion. Es werden jedoch keine anderen Produkte beobachtet, und alle untersuchten Kristalle enthalten die vier Elemente Au, Ag, Sn und Te.

In Kristallen von (Et<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>[Au(Ag<sub>1-x</sub>Au<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Te<sub>9</sub>] liegen unerwartete, lineare, eindimensionale Ketten der Zusammensetzung Au(Ag<sub>1-x</sub>Au<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Te<sub>9</sub><sup>4-</sup> vor (Abb. 1), die durch Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Ionen getrennt sind.<sup>[5]</sup> Der kürzeste Te···Te-Abstand zwischen den Ketten beträgt 7.0 Å. Das Au-Atom ist verzerrt quadra-

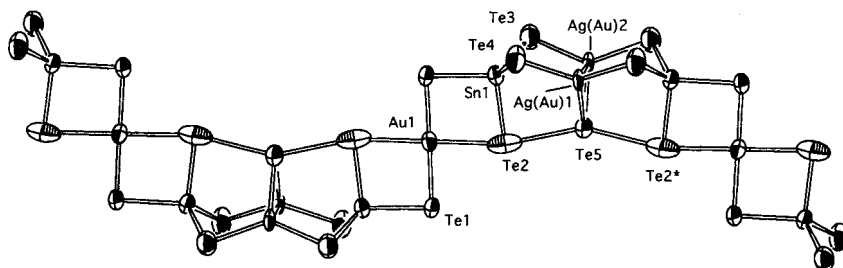


Abb. 1. Struktur der eindimensionalen Au(Ag<sub>1-x</sub>Au<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Te<sub>9</sub><sup>4-</sup>-Kette im Kristall (Auslenkungsparameter für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%). In diesem anfänglichen Modell wurde Te2 auf einer einzigen vollbesetzten Position verfeinert; die Ag1- und Ag2-Positionen wurden mit ausschließlicher Besetzung durch Silber verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Au1-Te2 2.970(6), Te2-Te5 3.187(6) und Winkel [°] Te2-Te5-Te2 154.7(4).

[\*] Dr. R. C. Haushalter, Dr. S. S. Dhingra, G. R. Kowach, Dr. J. L. Shreeve-Keyer  
NEC Research Institute  
4 Independence Way, Princeton, NJ 08540 (USA)  
Telefax: Int. + 609/951-2483  
E-mail: Haushalter@research.nj.nec.com

[\*] Prof. M.-H. Whangbo, D.-K. Seo  
Department of Chemistry  
North Carolina State University  
Raleigh, NC 27695-8204 (USA)  
Telefax: Int. + 919/515-7832  
Dr. R. K. Kremer  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

[\*\*] Die Arbeit an der North Carolina State University wurde vom US Department of Energy, Office of Basic Sciences, Division of Materials Sciences unterstützt (DE-FG05-86ER45259).

tisch-planar koordiniert, das Sn-Atom und die gemischte Ag/Au-Position sind tetraedrisch bzw. trigonal-planar umgeben. Die Besetzungsfehlordnung von Au auf den Ag1- und Ag2-Positionen ergibt sich bei der Strukturverfeinerung zu 32%. Dieser Wert kann etwas schwanken, wie Verfeinerungen der Struktur verschiedener Kristalle ergeben. Die Elementsubstitution ist möglich, da die Bindungslängen von Au-Te und Ag-Te im Falle der trigonal-planaren Koordination sehr ähnlich sind.<sup>[6]</sup> Ausgehend von einer anfänglichen Verfeinerung mit einer einzigen Te2-Position (siehe unten), ist jedes Te-Atom nominell zweifach koordiniert, wenn ausschließlich Bindungslängen unterhalb 3 Å berücksichtigt werden. Das herausragende Strukturmerkmal des Polyanions ist der  $\{-\text{Au-Te-Te-Te}\}_\infty$ -Strang, der aus Au-Atomen und näherungsweise linearen, trimeren Te2-Te5-Te2-Einheiten ( $\angle \text{Te-Te-Te} = 154.7^\circ$ ) besteht. Die beiden symmetrieäquivalenten Te2-Te5-Abstände betragen 3.187(6) Å; sie sind länger als typische Te-Te-Einfachbindungen (2.75 Å), aber viel kürzer als Te...Te-van-der-Waals-Abstände (4.0 Å). Dies legt Bindungsverhältnisse nahe, wie sie in den Telluriden  $\text{Te}_{12}^{2-}$ ,  $\text{HgTe}_7^{2-}$ ,  $\text{Cu}_4\text{SbTe}_{12}^{3-}$  und  $\text{AuTe}_{12}^{4-}$ <sup>[7]</sup> und einigen anderen Telluriden<sup>[8]</sup> beobachtet werden. Verglichen mit Au-Te-Abständen von etwa 2.65 Å in  $\text{Au}_2\text{Te}_{12}^{4-}$ ,  $\text{KAu}_9\text{Te}_7^{4-}$ ,  $\text{K}_2\text{Au}_4\text{Te}_4^{2-}$  und  $\text{Au}_7\text{Te}_4^{19}$  ist der Au-Te2-Abstand mit 2.970(6) Å ungewöhnlich lang. Es sollte jedoch berücksichtigt werden, daß das Te2-Atom sehr große anisotrope Auslenkungsparameter längs der Kettenrichtung [010] aufweist (vgl. Abb. 1). Diese Beobachtung ist für das Verständnis der elektronischen Struktur von  $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9]$ , wie später diskutiert, essentiell.

Ausgehend von den Oxidationsstufen I für Ag und Au, IV für Sn und -II für Te ergibt sich die Ladung von  $\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9$  zu -7. Dies stimmt nicht mit der Ladung von -4 überein, die sich aus dem Kation-Anion-Verhältnis ableitet. (In quadratisch-planaren Einheiten wie  $\text{AuI}_4$  und  $\text{AuTe}_4$  könnte man von  $\text{Au}^{3+}$  ausgehen, aber theoretische und experimentelle Untersuchungen zeigen das Vorliegen von  $\text{Au}^+$ .<sup>[10]</sup>) In dieser stark vereinfachten Analyse wurden die kurzen Te2-Te5-Abstände (3.19 Å) innerhalb jedes linearen  $\text{Te}_3$ -Trimers vernachlässigt. Pro Formeleinheit  $\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9$  liegt ein  $\text{Te}_3$ -Trimer vor, so daß die Ladung ausgeglichen ist, wenn jedes  $\text{Te}_3$ -Trimer als dreifach negativ geladen betrachtet wird. Im allgemeinen gehört die Formalladung -2 zu einer oligomeren  $\text{Te}_n^{2-}$ -Kette und Te-Te-Te-Bindungswinkeln um  $90^\circ$ . Ein lineares  $\text{Te}_3$ -Trimer hat drei aus den p-Orbitalen gebildete  $\sigma$ -Orbitale, d. h. ein bindendes ( $\sigma$ ), ein nichtbindendes ( $n$ ) und ein antibindendes ( $\sigma^*$ ) Orbital (Abb. 2). Sowohl das bindende als auch das nichtbindende Orbital können Elektronen aufnehmen, so daß die maximale negative Ladung für ein lineares  $\text{Te}_3$ -Trimer -4 beträgt. Nachdem die  $\text{Te}_3^{3-}$ -Einheiten in der  $\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9^{4-}$ -Kette halbbesetzte, nichtbindende Orbitale haben, sollte die  $\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9^{4-}$ -Kette ein halbbesetztes Band aufweisen, das überwiegend aus nichtbindenden Orbitalen besteht. Dies wird durch die elektronische

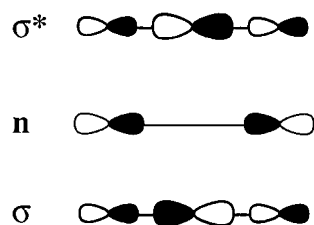


Abb. 2. Drei  $\sigma$ -Orbitale, abgeleitet aus den p-Orbitalen eines linearen  $\text{Te}_3$ -Trimers.

Bandstruktur einer isolierten  $\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9^{4-}$ -Kette (Abb. 3a) unterstützt, die mit der Extended-Hückel-Methode (Tight-binding-Ansatz) berechnet wurde.<sup>[11]</sup> Die  $\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9^{4-}$ -Kette enthält zwei Formeleinheiten (deshalb zwei  $\text{Te}_3^{3-}$ -Einheiten), so daß das halbgefüllte Band gefaltet ist und sich das Fermi-Niveau an der

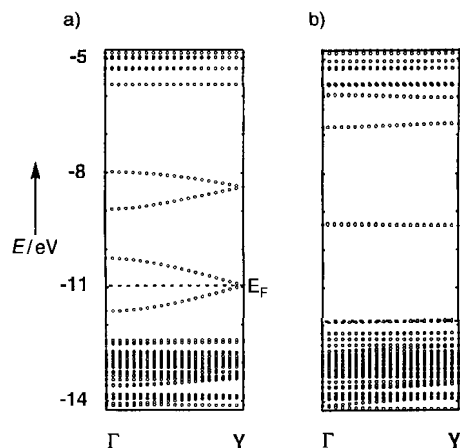


Abb. 3. Bandstrukturen einer isolierten  $\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9^{4-}$ -Kette a) für die gemittelte Struktur, in der die Te2-Position nicht gesplittet ist und b) für die Struktur mit einer Peierls-Verzerrung unter Einbeziehung der gesplitteten Positionen von Te2 (vgl. Abb. 6). Die horizontale, gestrichelte Linie gehört zum Fermi-Niveau.  $\Gamma = 0$  und  $Y = b^*/2$ .

Zonenkante befindet. Dieses Band besteht im wesentlichen aus den nichtbindenden  $\sigma$ -Orbitalen der linearen  $\text{Te}_3$ -Trimere und den  $x^2 - y^2$ -Orbitalen der Au-Atome. Da die  $\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9^{4-}$ -Kette ein teilweise gefülltes Band hat, könnte man erwarten, daß  $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9]$  metallisch ist. Da es sich bei diesem Band jedoch um ein eindimensionales Band handelt, sollte bei  $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9]$  eine Peierls-Verzerrung möglich sein, was eine Bandlücke am Fermi-Niveau öffnen würde.<sup>[12]</sup>

Die magnetische Suszeptibilität von  $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9]$  zeigt diamagnetisches Verhalten und ist bis hinunter zu 4 K nahezu unabhängig von der Temperatur. Die Grammsuszeptibilität von etwa  $-2 \times 10^{-7} \text{ emu g}^{-1}$  ähnelt der anderer Chalkogenidhalbleiter. Einkristalle von  $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9]$  wachsen bis zu einer maximalen Größe von  $30 \times 30 \times 80 \mu\text{m}^3$  und bilden meist Kristallbüschel, so daß übliche elektrische Vierpunkt-Widerstandsmessungen ausgeschlossen sind. Die Widerstandsdaten wurden mit der Mikrowellen-Resonator-Störungsmethode erhalten,<sup>[13]</sup> die jedoch aufgrund der Probenzersetzung oberhalb  $80^\circ\text{C}$  auf einen kleinen Temperaturbereich begrenzt ist. Unter der Annahme, daß es sich bei der aktivierten Leitfähigkeit um reine Eigenleitfähigkeit handelt, schließen wir, daß  $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9]$  ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 0.45(5) eV ist (Abb. 4a). Messungen der diffusen Reflexion zeigen eine Bandlücke von 0.95(5) eV (Abb. 4b). Um den halbleitenden Charakter zu verstehen, muß man annehmen, daß die  $\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9^{4-}$ -Ketten von  $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9]$  auch schon oberhalb Raumtemperatur eine Peierls-Verzerrung aufweisen.

Eine dem halbgefüllten Band der  $\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9^{4-}$ -Kette entsprechende Peierls-Verzerrung würde bewirken, daß die zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle nicht äquivalent sind (Abb. 1) und somit eine Bandlücke am Fermi-Niveau geöffnet wird. Diese Verzerrung sollte in erster Linie die Verschiebung der Te2-Atome beinhalten, da der Auslenkungsparameter  $U_{22}$  (in Richtung der eindimensionalen Kette) von Te2 ungewöhnlich groß ist. Ein derartiges elongiertes thermisches Schwingungsellipsoid tritt auf, wenn die tatsächliche Position von Te2 nicht im Zentrum liegt, sondern nahe bei beiden Enden des Ellipsoids.<sup>[14]</sup> Die Restelektronendichte um Te2 legt nahe, Te2 als unabhängige Splitposition mit Besetzungswahrscheinlichkeiten (SOF)  $\frac{1}{2}$  zu verfeinern. Die Hälfte der für ein Te-

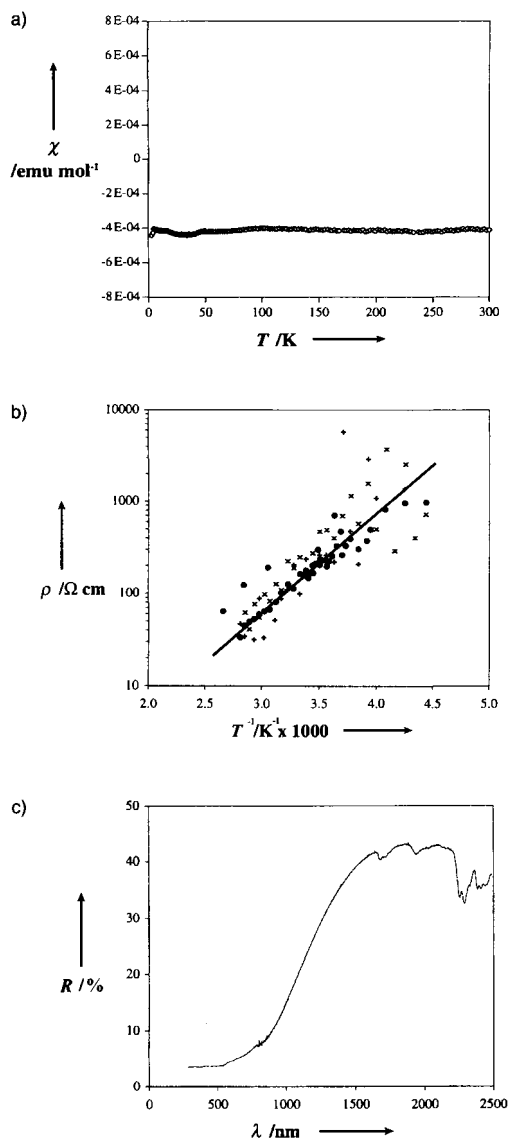


Abb. 4. Physikalische Eigenschaften von  $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9]$ : a) zeigt die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität, b) die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands, bestimmt mit der Mikrowellen-Resonator-Störmethode. Unterschiedliche Symbole bezeichnen Messungen an der identischen Probe mit unterschiedlichen  $l/d$ -Abmessungen. Eine Energielücke von 0.45(5) eV ergibt sich aus der Steigung  $\ln \rho - T^{-1}$ . c) Die optisch diffuse Reflexion  $R$  gegen die Wellenlänge  $\lambda$  des einfallenden Lichts verdeutlicht die Kante der Absorptionsbande.

Atom erwartete Elektronendichte wurde auf die beiden Restelektronenpeaks der Differenz-Fourier-Karte gelegt (Abb. 5 a). Der erniedrigte  $R$ -Wert, die sinnvollen Auslenkungsparameter der beiden unabhängigen Te-Positionen (2A, 2B) und die sich daraus ergebenden Atomabstände  $\text{Au1-Te2A} = 2.666(4)$  Å und  $\text{Te5-Te2B} = 2.855(4)$  Å, die gut mit den erwarteten Einfachbindungslängen von Au-Te und Te-Te übereinstimmen, belegen die konsistente Strukturbeschreibung.

Da keine Überstruktur beobachtet wurde, müssen wir ein Verzerrungsmodell annehmen, das mit den vorliegenden Gitterparametern und der Symmetrie konsistent ist. Wir haben transmissionselektronenmikroskopisch inkommensurable Gitteränderungen gesucht, aber die Proben zersetzen sich im Elektronenstrahl schnell. Überstrukturreflexe, die auf eine Verdoppelung der Elementarzelle in  $b$ -Richtung hinweisen, sind nicht zu erwarten, da eine Peierls-Verzerrung bereits in der ursprünglichen Elementarzelle verifiziert werden könnte. Die anderen

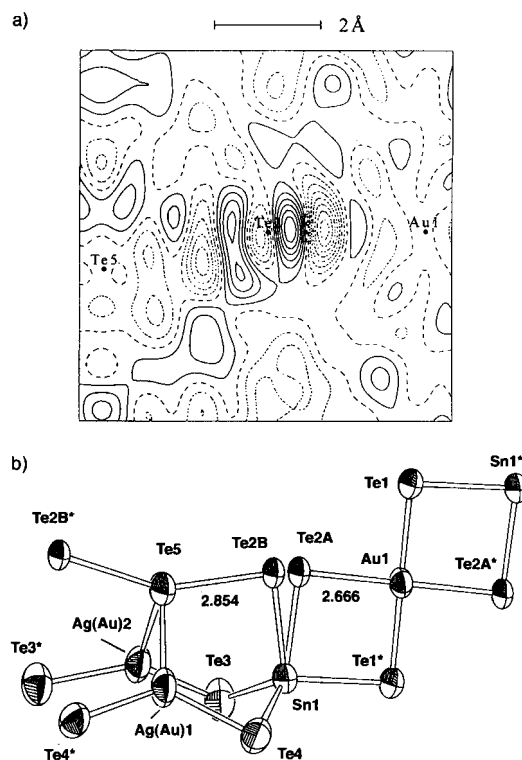


Abb. 5. a) Elektronendichtekarte gemäß der Verfeinerung einer einzelnen vollbesetzten Te2-Position, zur Hervorhebung der Peaks auf beiden Seiten von Te2. b) ORTEP-Darstellung der halbbesetzten Te2A- und Te2B-Positionen und Auslenkungsparameter bei 50 % Besetzungsgrad. Bindungslängen [Å] innerhalb der Kette:  $\text{Au1-Te1}$  2.599(3),  $\text{Au1-Te2A}$  2.666(4),  $\text{Te2A-Te2B}$  0.648(5),  $\text{Te2B-Te5}$  2.854(4),  $\text{Sn1-Te2A}$  2.760(10),  $\text{Sn1-Te2B}$  2.741(10),  $\text{Sn1-Te3}$  2.707(4),  $\text{Sn1-Te4}$  2.716(4),  $\text{Ag1-Te4}$  2.621(3),  $\text{Ag2-Te3}$  2.610(3),  $\text{Ag1-Te5}$  2.724(5),  $\text{Ag2-Te5}$  2.725(5),  $\text{Ag1-Ag2}$  3.1028(2),  $\text{Te3-Te4}$  4.467(5). Ausgewählter Bindungswinkel [°]:  $\text{Te2B-Te5-Te2B}$  153.4(4).

Atome der eindimensionalen Kette, die nicht an den delokalisierten Zuständen beteiligt sind (z. B. Au, Sn, und zweifach koordiniertes Te), sind nämlich in der Weise angeordnet, daß die tatsächliche Zelle zweimal so lang ist wie jede einzelne  $\text{AuTe}_3$ -Einheit. Bei Abkühlung der Probe auf  $-160$  °C änderten sich die Gitterparameter nicht, auch war es nicht möglich die Peierls-Verzerrung unterhalb von ca. 80 °C, der Zersetzungstemperatur der Probe aufzuheben. Die oben erläuterte Splitposition von  $\text{Te}_2^{4-}$ werten wir als Indikator für die Peierls-Verzerrung der  $\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Te}_9^{4-}$ -Kette. Die zwei Formeleinheiten ihrer Elementarzelle sind nicht mehr äquivalent, wenn die gesplitteten Positionen gemäß Abbildung 6 a oder 6 b gewählt werden. Der kleine Pfeil an jedem Te2 kennzeichnet die Wahl der gesplitteten Position zur linken (LHS) oder rechten Seite (RHS) der gemittelten Position. Somit wird in Abbildung 6 a die Koordination des LHS-Au-Atoms eher quadratisch-planar und die des RHS-Au-Atoms eher linear (Verzerrungsmodell A). In Abbildung 6 b ist dieses Muster umgekehrt (Verzerrungsmodell B). Abgesehen von der Richtung der Verschiebungsvektoren sind beide Modelle symmetrieäquivalent. Abbildung 3 b zeigt die Bandstruktur, die für die  $\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9^{4-}$ -Kette mit der in Abbildung 6 a oder 6 b definierten Peierls-Verzerrung, unter Verwendung der gesplitteten Positionen Te2A und Te2B, berechnet wurde. Wie erwartet, zeigt die verzerrte  $\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9^{4-}$ -Kette eine Bandlücke. Die berechnete Bandlücke von 2.5 eV ist groß verglichen mit den Bandlücken, die aus Widerstands- und Reflexionsmessungen abgeschätzt wurden (0.45 bzw. 0.95 eV), jedoch ist dies wegen der semiempirischen Berechnung nicht überraschend. Im Extremfall würde diese Ver-

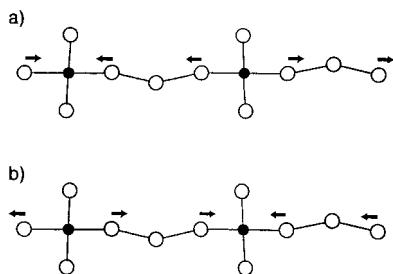


Abb. 6. Zwei Möglichkeiten zur Einführung einer Peierls-Verzerrung unter Verwendung der gesplitteten Positionen von Te2 in der  $\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9^{4-}$ -Kette. Die gefüllten und leeren Kreise symbolisieren die Au- bzw. Te-Atome des  $(\text{Au}-\text{Te}-\text{Te})_x$ -Strangs. Der kleine Pfeil an jedem Te2-Atom zeigt an, welcher seiner zwei gesplitteten Positionen (d. h. LHS- und RHS-Positionen der gemittelten Lage) gewählt sind in a) Verzerrungsmodell A und b) Verzerrungsmodell B.

zerrung zu einigen nichtbindenden  $\text{Te} \cdots \text{Te}$ -Abständen führen sowie zu alternierend zwei- und vierfach koordinierten Goldatomen längs der Kette mit einer mittleren Au-Oxidationsstufe II aus gleichen Anteilen  $\text{Au}^I$  und  $\text{Au}^{III}$ . Wir glauben aber nicht, daß diese extreme Verzerrung vorliegt und einen wichtigen Beitrag zur tatsächlichen Elektronenstruktur liefert. Die resultierende „ionische“ Struktur ließe nämlich eine größere Bandlücke und einen höheren Widerstand im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen erwarten.

Die Synthese und Charakterisierung des ersten quaternären Zintl-Anions  $\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9^{4-}$  demonstriert die Polymerisation von anionischen Untereinheiten über Extraktion von Alkalimetall-Übergangsmetall-Hauptgruppenmetall-Legierungen als einen realisierbaren Weg zu neuen niedrigdimensionalen, leitenden Materialien. Sowohl die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften als auch die Berechnungen der elektronischen Struktur stimmen mit der Bildung von delokalisierten, eindimensionalen elektronischen Zuständen überein, die sich formal aus einem ungepaarten Elektron im nichtbindenden Orbital einer  $\text{Te}_3^{3-}$ -Einheit über dazwischenliegende Goldatome ableiten. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität, der Leitfähigkeit und die Bestimmung der optischen Eigenschaften zeigen, daß dieses eindimensionale Zintl-Anion eine Peierls-Verzerrung aufweist und in einem Zustand vorliegt, der halbleitende, diamagnetische Eigenschaften aufweist. Dieses Konzept eines mit organischen Verbindungen isolierten, leitenden Drahts und der gleichzeitigen strukturellen Vielfalt von Zintl-Verbindungen, legt die Möglichkeit nahe, noch viele weitere Materialien dieses Typs synthetisieren zu können.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Argon durchgeführt. Ethylendiamin (en) wurde von einer roten Lösung von  $\text{K}_4\text{Sn}_9$  als Trockenmittel abdestilliert. Eine Legierung der Zusammensetzung  $\text{K}_4\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Te}_9$  wurde durch kurzzeitiges Aufschmelzen (ca. 1 min, ca. 800 °C) von  $\text{K}_2\text{Te}$  (2.000 g, 9.72 mmol), Au (0.638 g, 3.24 mmol), Ag (0.698 g, 6.48 mmol), Sn (0.770 g, 6.48 mmol) und Te (2.894 g, 22.7 mmol) in einer Quarzampulle unter 1 atm Argon bei gleichzeitigem Verquirlen hergestellt. Die homogene Schmelze wurde zu einem feinen Pulver zerkleinert und 12–24 h mit en extrahiert (1 g Legierung pro 10 mL en) und von ungelöstem Feststoff abfiltriert. Der dunkle, rotbraune Extrakt wurde in eine Ampulle gegeben, die eine gesättigte Tetraethylammoniumiodid-Lösung (TEA I, 0.600 g, 2.33 mmol) in 9–10 mL en enthält. Die ersten Kristalle von  $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9]$ , die sich als winzige, strahlenförmige Verwachsungen von schwarzen Blättchen bilden, erscheinen nach etwa 2–3 Monaten, und ihre Bildung setzt sich für einige weitere Monate fort. Typische Ausbeuten sind 1–5 Gew.-% bezogen auf die Legierung; es bildeten sich keine anderen festen Produkte. Analyse für  $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9]$  ber. C 16.17, H 3.39, N 2.36, Au 13.59, Ag 6.17, Sn 9.99, Te 48.32; gef. C 16.35, H 3.57, N 2.59, Au 9.25, Ag 5.26, Sn 10.42, Te 50.49.

Eingegangen am 4. November 1996 [Z 9725]

**Stichworte:** Festkörperchemie · Halbleiter · Strukturaufklärung · Tellur · Zintl-Anionen

- [1] *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One-Dimensional Structures* (Hrsg.: J. Rouxel), Reidel, Dordrecht, 1986; *Structure Phase Transitions in Layered Transition Metal Compounds* (Hrsg.: K. Motizuki), Reidel, Dordrecht, 1986; *Low-Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides* (Hrsg.: C. Schlenker), Kluwer, Dordrecht, 1989; S. Kagoshima, H. Nagasawa, T. Sambongi, *One-Dimensional Conductors*, Springer, Heidelberg, 1988; J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, M.-H. Whangbo, *Organic Superconductors*, Prentice Hall, New York, 1992.
- [2] J. L. Shreeve-Keyer, R. C. Haushalter, D.-K. Seo, M.-H. Whangbo, *J. Solid State Chem.* 1996, 122, 239.
- [3] J. L. Shreeve-Keyer, Y. S. Lee, S. Li, C. J. O'Connor, R. C. Haushalter, D. K. Seo, M.-H. Whangbo, *J. Solid State Chem.*, im Druck.
- [4] S. S. Dhingra, R. C. Haushalter, *Chem. Mater.* 1994, 6, 2376; R. C. Haushalter, *Angew. Chem.* 1985, 97, 414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985, 24, 433; S. S. Dhingra, C. J. Warren, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *Chem. Mater.* 1994, 6, 2382; C. J. Warren, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *ibid.* 1994, 6, 780; C. J. Warren, S. S. Dhingra, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *J. Solid State Chem.* 1994, 112, 340.
- [5] Kristallstrukturanalyse von  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]_4\text{Au}_{1.64}\text{Ag}_{1.36}\text{Sn}_2\text{Te}_9$ : orthorhombisch,  $a = 20.448(4)$ ,  $b = 24.315(7)$ ,  $c = 11.540(3)$  Å,  $V = 5737(2)$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe  $Pnma$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.752$  g cm<sup>-3</sup>,  $M_r = 2376.52$  g mol<sup>-1</sup>, ungefähre Kristalldimensionen  $= 50 \times 50 \times 100$  mm<sup>3</sup>,  $\nu(\text{MoK}\alpha) = 100.18$  cm<sup>-1</sup>,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$  Å,  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ , Messung bei  $T = 291(3)$  K; der gesamte Datensatz besteht aus 4219 Reflexen, die im  $\omega$ -Scan-Modus gesammelt wurden; mit 4218 unabhängigen Reflexen, von denen 1462 mit  $I_0 > 3\sigma(I)$  für die Rechnung verwendet wurden. Lorentz-, Polarisations-, Zerfalls- (13.5%) und Absorptionskorrektur (empirisch,  $\Psi$ -Scan, Transmissionsfaktoren 0.75–1.00), Strukturlösung mit Direkten Methoden (SAP191), Kleinste-Quadrate-Verfeinerung gegen  $F$  mit dem TeXsan-Software-Paket. Alle Schweratome wurden anisotrop, C und N isotrop verfeinert, H-Atome nicht eingeschlossen. Besetzungsfehlordnung von Au auf Ag-Platz wurde über Festhalten beider Atome auf derselben Position und gleichzeitigem Festsetzen der anisotropen Auslenkungsparameter. Das Te2-Atom wurde mit je halber Besetzung in zwei Positionen gesplittet, Koordinaten und Temperaturfaktoren wurden frei verfeinert. 166 Parameter,  $R(F) = 0.056$ ,  $R_w(F) = 0.057$ , Sigma-Wichtungsschema, min./max. Resterlektronendichte  $-1.41/1.54$  e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406539 angefordert werden.
- [6] W. Bronger, H. U. Kathage, *J. Less Common Met.* 1990, 160, 181; M. A. Ansari, J. C. Bollinger, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 1746.
- [7] C. J. Warren, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *J. Alloys Compd.* 1996, 223, 23; J. M. McConachie, M. A. Ansari, J. C. Bollinger, R. J. Salm, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 3201; U. Müller, C. Grebe, B. Neumüller, B. Schreiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993, 619, 500; S. S. Dhingra, R. C. Haushalter, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 3651; S. S. Dhingra, R. C. Haushalter, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 2735.
- [8] P. Böttcher, *Angew. Chem.* 1988, 100, 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 759.
- [9] R. C. Haushalter, *Angew. Chem.* 1985, 97, 412; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985, 24, 432; *Inorg. Chim. Acta* 1985, 102, L37.
- [10] J. A. Paradis, M.-H. Whangbo, R. V. Kasowski, *New J. Chem.* 1993, 17, 525; A. van Triest, W. Folkerts, C. Haas, *J. Phys. Condens. Matter* 1990, 2, 8733.
- [11] M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 6093.
- [12] M.-H. Whangbo, *Acc. Chem. Res.* 1983, 16, 95.
- [13] W. Bauhofer, *J. Phys. E Sci. Instrum.* 1981, 14, 934; R. K. Kremer et al., unveröffentlicht.
- [14] M.-H. Whangbo, E. Canadell, *Solid State Commun.* 1992, 81, 895.