

- [15] Die Verbindungen **7a–7c**, **8**, **9** und **10** wiesen bei der Umkehrphasen-HPLC alle jeweils nur einen Hauptpeak auf (> 80% Reinheit). Die Retentionsfaktoren (Elutionszeit/Lösungsmittelfront) betrugen 4.69, 7.20, 7.90, 3.77, 7.12 bzw. 7.79 auf einer 4.5 × 250 mm Octadecasilyl-Säule, Lösungsmittel A = 0.1proz. TFA in Wasser, Lösungsmittel B = 0.1proz. TFA in Acetonitril unter Verwendung eines Lösungsmittelgradienten von 100% A zu 100% B innerhalb von 40 min; die Elution wurde durch Absorption bei 220 nm verfolgt. Die ES-MS-Information stand in völliger Übereinstimmung mit der Bildung der erwarteten Verbindungen: m/z (%): **7a** 324.2 (100) [MH^+]; **7b** 437.4 (100) [MH^+]; **7c** 494.3 (100) [MH^+]; **8** 394.3 (100) [MH^+]; **9** 526.3 (100) [MH^+]; **10** 685.4 (100) [MH^+].
- [16] Aufteilung und Vermischung unter Verwendung von (Ala, Phe, Gly, Val, Leu, Met, Pro, Ser, Glu und DPhg): K. S. Lam, S. E. Salmon, E. M. Hersh, V. J. Hruby, W. M. Kazmierski, R. J. Knapp, *Nature* **1991**, 354, 82–84.
- [17] M. Cardno, M. Bradley, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 135–138.

K₃Sb₇O₉Se₃ · 3H₂O: das erste kristalline, nanoporöse Material mit photohalbleitender Wirtstruktur**

Ulrich Simon,* Ferdi Schüth, Stephan Schunk, Xiqu Wang und Friedrich Liebau

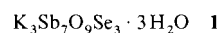
In den 90er Jahren hat sich die Herstellung nanostrukturierter Materialien zu einem bedeutenden und zukunftssträchtigen Arbeitsgebiet für Physiker und Chemiker entwickelt. Gegenstand vieler Entwicklungsarbeiten ist die gezielte Strukturierung von Materie, zum Beispiel zur Erzeugung von Quantenpunkten, -drähten oder -mulden, die mit dem Ziel der Miniaturisierung von Funktionselementen in mikroelektronische Schaltungen integriert werden sollen.^[1–3]

Zur Erzeugung von Nanostrukturen bedienen sich Physiker in der Regel Herstellungsmethoden wie der Elektronenstrahl-lithographie, die vom Großen zum Kleinen führen und folglich auch als Top-down-Methoden bezeichnet werden. Mit diesen Methoden lassen sich jedoch nur Strukturen, mit einer gewissen Größenverteilung erzeugen. Dies ist bei der Untersuchung von Quanteneigenschaften von Nachteil, da diese sehr empfindlich auf strukturelle Veränderungen reagieren.

Zur Bewältigung dieses Problems ist von Seiten der Chemie ein noch wenig beachteter Vorstoß gelungen. Durch ausgefeilte Synthese- und Self-assembly-Techniken sind, ausgehend von atomaren oder molekularen Vorstufen – und somit vom Kleinen zum Großen gehend und folglich als Bottom-up-Methode bezeichnet – nanostrukturierte Materialien einheitlicher Form und Größe bis unter einem Nanometer zugänglich. Zu diesen Materialien gehören zahlreiche, zum Teil zu Überstrukturen geordnete Metall- und Halbleitercluster^[4] sowie eine Vielzahl meso- bis nanoporöser Feststoffe. Die letzteren bestehen aus einer Wirt-

struktur mit käfig- und/oder kanalförmigen Poren, in die Gäste eingelagert sind. Bei den weitaus meisten bekannten derartigen Feststoffen, wie den Zeolithen und zeolithverwandten Metalloxiden,^[2, 5–7] ist die Wirtstruktur ein poröses dreidimensionales Polyedergerüst. Letzterer Gruppe gehören hauptsächlich Verbindungen an, welche den Strukturfordernissen genügen, jedoch aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung elektrische Isolatoren sind. Daher ist man seit einiger Zeit bemüht, auf chemischem Wege nanoporöse Halbleitermaterialien herzustellen.^[8–10] Synthetisiert werden diese Substanzen unter Verwendung von Templaten und dem Einsatz typischer Halbleiterelemente wie Sn, Sb und Se. Bislang sind jedoch nur templatstabilisierte Gerüststrukturen gefunden worden, die sich nach Entfernung der Template unter Verlust der Porosität in thermodynamisch stabilere Phasen umwandeln.

Wir berichten hier über die Synthese der kristallinen templatfreien Verbindung **1** mit röhrenförmiger, eindimensionaler Wirtstruktur und kanalförmigen Poren sowie über deren thermische, optische und elektrische Eigenschaften.



Die aus wässriger KOH und elementarem Antimon und Selen unter hydrothermalen Bedingungen hergestellten Kristalle von **1** wachsen als dunkelrote, hexagonale Prismen bis zu einer maximalen Größe von 0.1 mm Breite und 1 mm Länge. Sie sind bei Normalbedingungen ($T = 298$ K, $P = 0.1$ MPa) stabil gegenüber Luft, Wasser, Methanol, Ethanol und Essigsäure. Die Strukturbestimmung mit Hilfe von Einkristall-Röntgenbeugungsdaten^[11] zeigt, daß **1** eine geordnete 2 × 2 × 1-Überstrukturvariante der ungeordneten Struktur des natürlichen Minerals Cetineit (K, Na)_{3+x}(Sb₂O₃)₃(SbS₃) · (2.8 – x)H₂O^[12] und einer Reihe mit Cetineit isotypen synthetischen Phasen der allgemeinen Formel $A_6[Sb_{12}O_{18}][SbX_3]_2 \cdot (6 - mx - y)H_2O \cdot x[B^{m+}(OH)_m] \cdot y\Box$ ist, wobei $A = Na^+, K^+, Rb^+$; $X = S^{2-}, Se^{2-}$ und $B = Na^+, Sb^{3+}$ ist.^[13] Das Quadrat in der Formel steht für eine Leerstelle des Kristallgitters, d. h. es müssen nicht alle H₂O- bzw. OH-Positionen vollständig besetzt sein (z. B. nach Entwässerung).

In der hexagonalen Struktur von **1** sind pyramidale [SbO₃]-Gruppen zu röhrenförmigen [Sb₁₂O₁₈]-Sechsfachketten (Wirtstruktur) verknüpft (Abb. 1). Diese Röhren sind wiederum über schwächere sekundäre Wechselwirkungen mit dazwischenliegenden [SbSe₃]-Pyramiden zu einem dreidimensionalen nanoporösen Gerüst verknüpft. Die Röhren haben einen Durchmes-

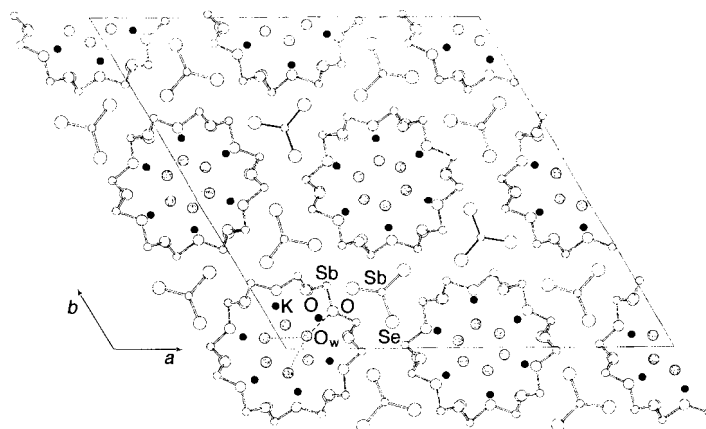


Abb. 1. Projektion der hexagonalen Struktur von **1** entlang der kristallographischen c-Achse ($a = b = 29.260(7)$ Å, $c = 5.6164(7)$ Å, $Z = 8$, Raumgruppe $P6_3$).

[*] Dr. U. Simon

Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen
Schützenbahn 70, D-45127 Essen
Telefax: Int. + 201/183-2417
E-mail: u.simon@uni-essen.de

Prof. Dr. F. Schüth, Dipl.-Chem. S. Schunk
Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt/Main

Prof. Dr. F. Liebau, Dr. X. Wang
Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität
Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel

[**] Wir danken Herrn Prof. Dr. M. Czank (Kiel) für die Anfertigung der elektronenmikroskopischen Aufnahme, Herrn Dr. D. Ackermann (Kiel) für die Durchführung der Mikrosondenanalysen sowie Herrn Dr. H. Wiggers und Herrn J. Jockel (Essen) für ihre Unterstützung bei den Impedanzmessungen. Der DFG danken wir für finanzielle Unterstützung (Li 158-29).

ser von ca. 7.0 \AA und sind ausgekleidet mit den K^+ -Ionen. Das Innere einer Röhre ist mit trigonal etwas gestreckten $[(\text{H}_2\text{O})_6]$ -Oktaedern besetzt, die über gemeinsame Flächen zu einer Oktaederkette verknüpft sind. Die in Abbildung 2 wiedergegebene elektronenmikroskopische Aufnahme läßt deutlich den nanoporösen Charakter der Kristallstruktur erkennen.

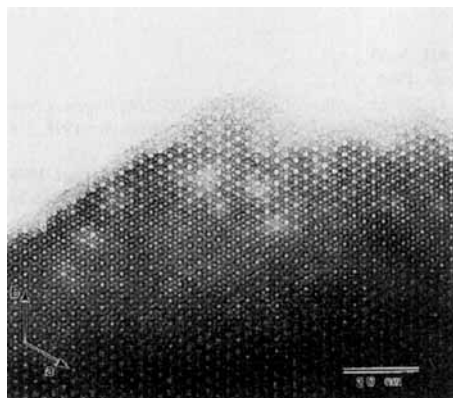


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Abbildung von **1** zur Verdeutlichung der nanoporösen Struktur.

Mit der Kombination von Differential-Thermoanalyse, thermogravimetrischer Analyse und Röntgenbeugung konnte gezeigt werden, daß die Wirtstruktur von **1** bei Normaldruck (0.1 MPa) an Luft bis ca. 570 K, im Stickstoffstrom bis ca. 710 K stabil bleibt. Bei höheren Temperaturen wird an Luft Sb^{III} zu Sb^{V} oxidiert, unter Zerstörung der Wirtstruktur.

An etwa $40 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ großen Einkristallen von **1** wurden unter Verwendung einer Hochvakuumzelle IR-mikrospektroskopische Untersuchungen mit polarisierter Strahlung vorgenommen. Abbildung 3 zeigt die IR-Spektren für IR-Strahlung

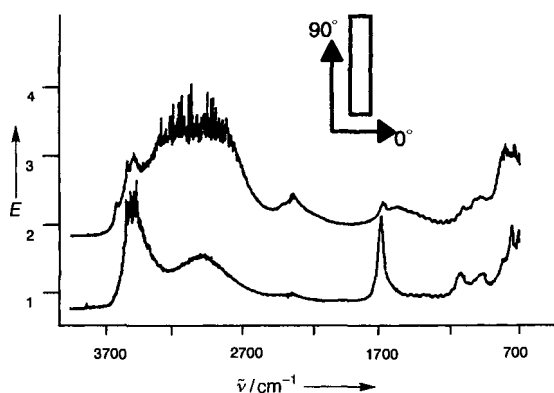


Abb. 3. FTIR-Spektren eines Kristalls von **1**. Polarisationsebene angezeigt: 0° (oben) und 90° (unten) zur Röhrenrichtung. $E = \text{Extinktion}$.

polarisiert senkrecht (oben) und parallel (unten) zur hexagonalen c -Achse der Kristalle. Aus diesen Spektren ergibt sich, daß die Wassermoleküle stark orientiert in die Struktur eingelagert sind.

Auffallendes Charakteristikum der beiden Spektren ist der Unterschied für die beiden Polarisationsrichtungen im Bereich der OH-Schwingungen (bei $3600\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ sowie bei $1730\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$). Die OH-Schwingungen sind auf das in die Kanäle von **1** eingelagerte Wasser zurückzuführen. Die Bandenmaxima liegen etwa bei 3500 cm^{-1} , 3000 cm^{-1} und 1677 cm^{-1} . Dies

entspricht jeweils der symmetrischen und der antisymmetrischen Streckerschwingung sowie der Knickschwingung des freien Wassers. Die Zuordnung der hochfrequenten Bande zur symmetrischen Streckerschwingung ist gestützt auf das identische Polarisationsverhalten wie bei der Knickschwingung, was zeigt, daß die Schwingung zur gleichen Symmetriespezies gehört.

Um die Zuordnung der Banden zu bestätigen, wurde das Wasser durch Abpumpen und Ausheizen aus der Kanalstruktur entfernt. Dies gelang bei morphologisch gut ausgebildeten Kristallen bereits bei Raumtemperatur unter Hochvakuumbedingungen innerhalb weniger Sekunden. Bei Kristallverbänden, in denen Einkristalle faser- oder büschelartig zusammengewachsen waren, gelang das Entfernen des Wassers erst nach Mörsern und teils erst über längere Zeit unter Vakuum bei 620 K. In allen Fällen verschwanden die zuvor genannten Banden unter Hochvakuumbedingungen, womit sie eindeutig als Banden des Wassers identifiziert wurden. Aus der starken Polarisation der Bande bei 1677 cm^{-1} kann geschlossen werden, daß die Wassermoleküle mit der C_2 -Achse vorzugsweise parallel zur kristallographischen c -Achse von **1** ausgerichtet sind. Aus dem dichroitischen Verhältnis kann eine Abweichung der C_2 -Achse von der c -Achse um $20\text{--}30^\circ$ Grad abgeleitet werden.

Das steht in Einklang mit dem kristallographischen Befund, wonach in der (ohne Berücksichtigung der Überstrukturreflexe berechneten) gemittelten Struktur jedes Wasser-Sauerstoffatom O_w mit einer kurzen Wasserstoffbrücke von 2.67 \AA (--- in Abb. 1) an ein O-Atom der Röhre gebunden ist, während Abstände von 3.12 \AA zu zwei benachbarten O_w -Atomen (\cdots in Abb. 1) auf höchstens schwache H-Brücken hinweisen. Dabei liegen die vier durch H-Brücken aneinander gebundenen Sauerstoffatome in einer zur c -Achse senkrechten Ebene.

Zur Bestimmung der optischen Bandlücke wurden Einkristalle von **1** mit einem Mikrospektralphotometer (Leica MSV-SP) untersucht. Abbildung 4 zeigt ein in Transmission aufge-

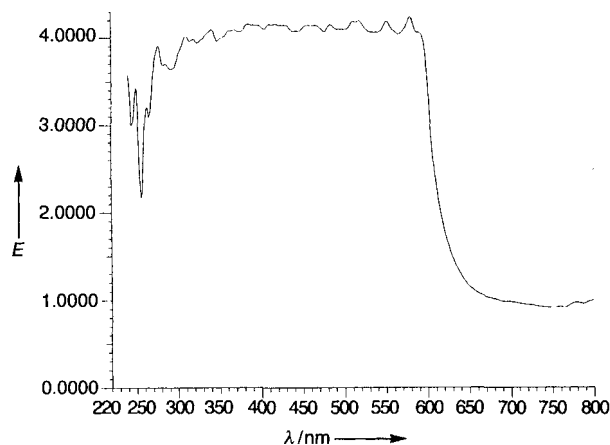


Abb. 4. UV/Vis-Spektrum von **1** gemessen in Transmission.

nommenes UV/Vis-Spektrum im Wellenlängenbereich von $250\text{--}800 \text{ nm}$. Der Feststoff zeigt starke Absorption unterhalb von ca. 610 nm , was mit der dunkelroten Farbe der Kristalle korrespondiert. Diese Wellenlänge entspricht einer optischen Anregungsenergie von 2.06 eV .

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurden Einkristalle guter optischer Qualität auf einem Quarzträger fixiert und an den Enden in c -Richtung mit Leitsilber kontaktiert. Defekte an der Kristalloberfläche im Kontaktbereich sowie die Kontakte selbst können die Resultate von Leitfähigkeitsmessungen beeinflussen.^[14] Daher wurden möglichst lange Kristalle untersucht,

um sicherzustellen, daß der Beitrag des Volumens zur Gesamtleitfähigkeit möglichst groß ist. Darüber hinaus wurden die Kontakte so angebracht, daß diese die Enden der Kristalle ausreichend weit überdecken, um den direkten Einfall von Licht in diesen Bereich zu minimieren. Anstelle von Gleichstrommessungen wurden Impedanzmessungen in einem Frequenzbereich von 10 mHz bis 10 kHz durchgeführt, da sich mit dieser Methode zumeist Grenzflächenphänomene und störende Übergangswiderstände etwa durch eine Oxidschicht vom Eigenwiderstand des Volumens separieren lassen.^[1,5]

Abbildung 5 zeigt repräsentativ für die untersuchten Kristalle die komplexe Impedanz der Proben unter Lichtausschluß (a) und unter Beleuchtung mit weißem Licht (b) bei Raumtemperatur.

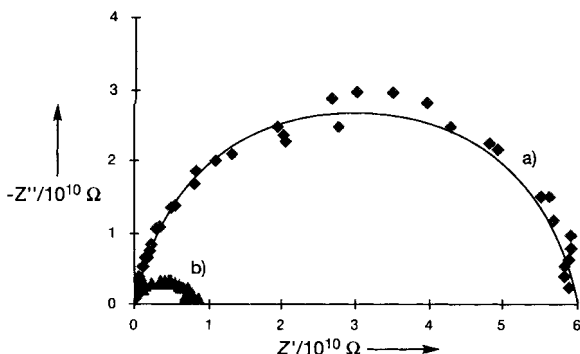


Abb. 5. Darstellung der komplexen Impedanz (in der komplexen Ebene) von **1** im Dunkeln (a) und unter Licht (b) bei 298 K. Die durchgezogene Linie stellt einen idealisierten Kurvenverlauf dar, der durch Datenanpassung mit einem Cole-Cole-Element erhalten wird.

Die Messungen liefern leicht gestauchte Halbkreise, aus deren niederfrequenten Minima der Gleichstromwiderstand R und die spezifische Leitfähigkeit σ extrapoliert werden können. Für das hier gezeigte Beispiel ist σ_a (Dunkelleitfähigkeit) $2.54 \times 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ und σ_b (Leitfähigkeit unter Licht) $1.91 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$. Da das hochfrequente Ende beider Kurven in den Koordinatenursprung mündet und nur der überwiegende Volumenanteil der Kristalle direkt beleuchtet wurde, läßt sich damit zeigen, daß **1** photoleitend ist. Dabei ist auszuschließen, daß die hier noch vorhandenen Gastmoleküle H_2O dieses Leitfähigkeitsphänomen verursachen. Somit ist nach unserer Kenntnis **1** der erste nanoporöse Halbleiter mit photohalbleitender Wirtstruktur.

Da außer den in dieser Arbeit vorgestellten Daten noch keine weiteren Informationen zur elektronischen Struktur von **1** vorliegen, kann bislang weder eine Zuordnung der optischen Bandlücke vorgenommen noch eine Erklärung für die Ursache der Photoleitfähigkeit gegeben werden. Hierzu sind weitere Untersuchungen, speziell zur Temperaturabhängigkeit der optischen Absorption und der Leitfähigkeit sowie zur Ladungsträgermobilität in Vorbereitung. Es zeigt sich aber, daß mit der Synthese und Charakterisierung von **1** ein Schritt in die Richtung potentieller Anwendungen, wie sie für die Substanzklasse der nanoporösen Halbleiter vorhergesagt wurden,^[2, 5-7] gelungen ist. Aufgrund der großen inneren Oberfläche von entwässertem **1** erscheint ein Einsatz als hochempfindlicher, chemoselektiver Sensor möglich. Darüber hinaus legen die Ergebnisse dieser Arbeit optoelektronische und photovoltaische Anwendungen nahe.

Experimentelles

Synthese von **1**: 0.76 g Antimon, 0.74 g Selen, 0.80 g KOH, 2.5 mL Wasser und 0.5 mL 2-Aminopentan wurden in verschleißbare 50-mL-Teflongefäße gefüllt und im Stahlautoklaven 4 d auf 473 K erhitzt. Das Produkt wurde mit Wasser und

Methanol gewaschen, filtriert und an Luft getrocknet. Da die Produkte stets geringe Mengen anderer Phasen enthielten, erfolgte die Analyse an Hand von unter dem Mikroskop ausgesuchten Kristallen mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikroanalyse (CAMEBAX MICROBEAM der Firma Cameca) und durch Kristallstrukturverfeinerung.

Eingegangen am 30. Oktober 1996 [Z 9706]

Stichworte: Festkörperchemie · Halbleiter · Mikroporosität · Nanostrukturen

- [1] M. Reed, *Sci. Am.* **1993**, 268(1), 118.
- [2] G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 612.
- [3] U. Simon, G. Schön, G. Schmid, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 250; G. Schön, U. Simon, *Colloid Polym. Sci.* **1995**, 273, 101; *ibid.* **1995**, 273, 202.
- [4] H. Weller, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1079; T. Voßmeyer, G. Reck, L. Katsikas, E. T. K. Haupt, B. Schulz, H. Weller, *Science* **1995**, 267, 1476.
- [5] P. Behrens, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 515.
- [6] J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 149.
- [7] S. L. Suib, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 803.
- [8] H. Ahari, G. A. Ozin, R. L. Bedard, S. Petrov, D. Young, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 370; P. Enzel, G. S. Henderson, G. A. Ozin, R. L. Bedard, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 64.
- [9] R. L. Bedard, L. D. Vail, S. L. Wilson, E. M. Flanigen, US Pat. 4,880,761, **1989**.
- [10] C. L. Bowes, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 13.
- [11] F. Liebau, X. Wang, *Am. Crystallogr. Ass. Annual Meeting Abstract Book*, **1992**, S. 128.
- [12] C. Sabelli, I. Nakai, S. Katsura, *Am. Mineral.* **1988**, 73, 398–404.
- [13] F. Liebau, X. Wang, *Beih. Eur. J. Mineral.* **1995**, 7, 152; X. Wang, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 693–694.
- [14] R. H. Bube, *Photoconductivity of Solids*, Robert E. Krieger Publishing Company, New York, **1978**.
- [15] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York, **1987**.

$\text{S}(\text{NtBu})_4^{2-}$, ein zum SO_4^{2-} -Ion isoelektronisches Dianion, und das verwandte $\text{MeS}(\text{NtBu})_3^-$ -Ion**

Roland Fleischer, Alexander Rothenberger und Dietmar Stalke*

Professor Oskar Glemser
zum 85. Geburtstag gewidmet

Schwefeltriimide und verwandte Anionen, die sich formal von der Schwefligen Säure oder der Schwefelsäure durch teilweisen oder vollständigen Ersatz der Sauerstoffatome durch NR-Gruppen ableiten, bildeten Mitte der siebziger Jahre einen der Schwerpunkte chemischer Forschung. Glemser et al. gelang die bahnbrechende Synthese von $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_3$ aus $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ und NSF_3 .^[1] In den folgenden Jahren stellten sie eine Vielzahl von asymmetrisch substituierten Schwefeltriimiden vor.^[2] Zwar wurden im Laufe der Jahre viele präparativ wertvolle Anwendungen für Schwefel-Stickstoff-Verbindungen entwickelt,^[3] doch ist ihre Verwendung als mono- oder dianionische Liganden in der Metallorganischen Chemie immer noch selten.^[4] Wir berichteten kürzlich über die Synthese und Struktur von $\text{Tris}(\text{tert-butylimido})\text{sulfit}$, dem Stickstoffanalogon zu SO_3^{2-} , das zu

[*] Prof. Dr. D. Stalke, Dipl.-Chem. R. Fleischer, A. Rothenberger
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888-4619

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Volkswagen-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. D. S. bedankt sich bei axis-Analytical X-Ray Systems, Karlsruhe, für die freundliche Unterstützung.