

- Organometallic Chemistry II, Vol. 12* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, 1995, S. 387; d) A. de Meijere, *Pure Appl. Chem.* 1996, 68, 61; e) R. Aumann, H. Nienhaber, *Adv. Organomet. Chem.* 1997, 41, 163.
- [2] a) D. F. Harvey, D. M. Sigano, *Chem. Rev.* 1996, 96, 271; b) H.-W. Fröhlauf, *Chem. Rev.* 1997, 97, 523; c) H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* 1994, 106, 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 303.
- [3] a) M. Hoffmann, M. Bucher, H.-U. Reißig, *Angew. Chem.* 1997, 109, 281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 283; b) M. Hoffmann, M. Bucher, H.-U. Reißig, *Chem. Eur. J.* 1999, 5, 876.
- [4] M. Hoffmann, H.-U. Reißig, *Synlett* 1995, 625.
- [5] B. L. Flynn, F. J. Funke, C. C. Silveira, A. de Meijere, *Synlett* 1995, 1007.
- [6] J. Barluenga, M. Tomás, A. Ballesteros, J. Santamaría, C. Brillet, S. García-Granda, A. Piñera-Nicolás, J. T. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 4516.
- [7] a) W. D. Wulff, D. C. Yang, C. K. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 2653; b) J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, S. García-Granda, M. A. Salvadó, P. Pertíerra, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993, 319; c) J. Barluenga, F. Aznar, C. Valdés, A. Martín, S. García-Granda, E. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 4403; d) D. F. Harvey, E. M. Grenzer, P. K. Gantzel, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 6719; e) J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, J. T. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 9419; f) J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, *Organometallics* 1995, 14, 1429; g) J. Barluenga, F. Aznar, M. Fernández, *Chem. Eur. J.* 1997, 3, 1629.
- [8] a) J. Barluenga, M. Tomás, A. Ballesteros, J. Santamaría, F. López-Ortiz, R. J. Carbajo, S. García-Granda, P. Pertíerra, *Chem. Eur. J.* 1996, 2, 180; b) J. Barluenga, M. Tomás, E. Rubio, J. A. López-Pelegrín, S. García-Granda, P. Pertíerra, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 695; c) J. Barluenga, M. Tomás, E. Rubio, J. A. López-Pelegrín, S. García-Granda, M. Pérez-Prieto, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 3065.
- [9] J. Barluenga, M. Tomás, A. Ballesteros, J. Santamaría, A. Suárez-Sobrino, *J. Org. Chem.* 1997, 62, 9229.
- [10] a) C. P. Casey, W. Brunsvoold, *Inorg. Chem.* 1977, 16, 391; b) S. Aoki, T. Fujimura, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 2985; c) E. Nakamura, K. Tanaka, T. Fujimura, S. Aoki, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 9015; d) J. Barluenga, J. M. Montserrat, J. Flórez, S. García-Granda, E. Martín, *Chem. Eur. J.* 1995, 1, 236.
- [11] a) N. Iwasawa, T. Ochiai, K. Maeyama, *Organometallics* 1997, 16, 5137; b) N. Iwasawa, T. Ochiai, K. Maeyama, *J. Org. Chem.* 1998, 63, 3164; c) J. Barluenga, M. Tomás, E. Rubio, J. A. López-Pelegrín, *Angew. Chem.* 1999, 111, 1163; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 1091.
- [12] K. Takeda, A. Nakajima, M. Takeda, Y. Okamoto, T. Sato, E. Yoshii, T. Koizumi, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 4947.

Fixierung von Luftstickstoff in einem Salz mit einem System aus Titanoxid und einem leitfähigen Polymer**

Katsuyoshi Hoshino,* Masaki Inui, Takashi Kitamura und Hiroshi Kokado

Seit Schrauzer und Guth^[1] über die photokatalytische Reduktion von Stickstoff an Titanoxiden unter milden Bedingungen berichteten, wird versucht, effektivere Katalysatoren zu entwickeln und den Reaktionsmechanismus zu verstehen.^[2] Eine solche Stickstoff-Fixierung unter milden Bedingungen ist ein wichtiges Ziel vieler Forschungsgruppen.^[3] Die Produkte dieser Reaktion sind allerdings hauptsächlich gasförmiger Ammoniak sowie in Spuren Hydrazin; Feststoffe, die leicht isoliert, manipuliert und charakterisiert werden können, sind durch diesen Prozess bislang nicht zugänglich.

Wir beschreiben hier ein System zur Fixierung von Stickstoff in einem Salz (Ammoniumperchlorat) mit Nadelstruktur. Die Stickstoff-Fixierung in diesem Salz erfolgt durch Weißlicht-Bestrahlung eines Systems aus Titanoxid und einem leitfähigen Polymer bei Raumtemperatur und Normaldruck. Die Nadeln wachsen aus der leitfähigen Polymermatrix und nehmen mit zunehmender Bestrahlungsdauer und -intensität an Größe und Zahl zu. Die Bildung dieser Strukturen als Ergebnis der Stickstoff-Bindung wird durch die Ammoniak-Synthese auf dem Oxid in Verbindung mit einer Perchlorat-Abgabe aus dem leitfähigen Polymer bei dessen Reduktion erklärt.

Das hier verwendete System ist aus Poly(3-methylthiophen) (P3MeT) und TiO_x ($1 < x < 2$) zusammengesetzt. Beide wurden elektrochemisch hergestellt. An einer Lösung von 3-Methylthiophen (3MeT, 0.08 M) und Tetrabutylammoniumperchlorat ($\text{TBA}^+\text{ClO}_4^-$, 0.1 M) in Dichlormethan wurde in einer einteiligen Zelle bei 13°C 400 s bei konstanter Stromdichte j (1.5 mA cm^{-2}) eine galvanostatische Elektrooxidation durchgeführt.^[4] Die Zelle war mit einer Titanoxid-Anode und einer Pt-Plattenkathode ausgestattet (jeweils 2.14 cm^2). Die elektrochemisch synthetisierte Titanoxid-Schicht (ETO-Schicht) auf der Anode wurde durch anodische Oxidation^[5] einer Ti-Platte in CH_2Cl_2 -Lösung mit 0.1 M $\text{TBA}^+\text{ClO}_4^-$ unter galvanostatischen Bedingungen bei $j = 0.7 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$ und $t = 970 \text{ s}$ gebildet. Die Ti-Platte (Reinheit $> 99.5\%$) enthielt als Verunreinigungen Fe (0.250%), K (0.013%), O (0.200%) und N (0.050%); vor der anodischen Oxidation wurde die Platte entfettet sowie durch Eintauchen in wässrige HF-Lösung (5-proz., 5 min) und anschließend in ein Ge-

[*] Prof. Dr. K. Hoshino, M. Inui, Prof. Dr. T. Kitamura, Prof. Dr. H. Kokado
Faculty of Engineering
Chiba University
1-33 Yayoi, Inage, Chiba 263-8522 (Japan)
Fax: (+81) 43-290-3490
E-mail: hoshino@image.tp.chiba-u.ac.jp

[**] Die Autoren danken T. Shibuya (Idemitsu Kosan) für Hilfe bei den XPS-Analysen, F. Kaneuchi (JASCO) für die FT-IR-Messungen und T. Tohara (Edax Japan K. K.) für die energiedispersiven Röntgenanalysen. Diese Arbeit wurde von der Thermal and Electric Energy Technology Foundation unterstützt.

misch aus HF (1-proz.), HNO_3 (3-proz.) und H_2O_2 (10-proz.) geätzt (30 s).

Vor der Beschichtung mit P3MeT wurde die ETO-Schicht zusätzlich mit Trichlorethylen, Aceton und Ethanol im Ultraschallbad gewaschen. Nach dem Waschen waren die ETO-beschichteten Anoden blauviolett. Nach der Elektro-oxidation war die Platte tiefgrün, und die P3MeT-Schicht (2.5 μm dick) bedeckte etwa 70% der Oberfläche. Oberfläche und Beschichtung wurden wiederholt mit CH_2Cl_2 gewaschen und getrocknet. Das Molverhältnis von ClO_4^- zu 3MeT betrug 0.16, wie durch energiedispersive Röntgenanalyse in Verbindung mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) ermittelt wurde. Proben für die Elektronenmikrographie wurden von der Anode gesammelt und durch REM charakterisiert.

Die Bestrahlungsexperimente wurden in feuchter Stickstoff- oder feuchter Argon-Atmosphäre in einem abgedichteten Kasten („geschlossenes System“, gebaut aus 10 mm dicken Polyacrylplatten mit einem inneren Volumen von $110 \times 110 \times 80 \text{ mm}^3$) durchgeführt, der mit Edelstahl-Nadelventilen zur Kontrolle der Belüftung und der Gaszufuhr ausgerüstet war. Die Belichtung der Proben in diesem geschlossenen System erfolgte durch ein Quarzfenster ($70 \times 70 \times 3 \text{ mm}$). Experimente an Luft wurden in einem zweiten, hölzernen Kasten („Durchfluss-System“, inneres Volumen $600 \times 500 \times 900 \text{ mm}^3$; etwa 20°C und 40% relative Luftfeuchtigkeit) durchgeführt, um die Kontamination der Proben mit Staub zu verhindern. Die mit dem Durchfluss-System erhaltenen Ergebnisse waren mit denen der Experimente im luftgefüllten geschlossenen System sowie im offenen System an Luft identisch.

Unmittelbar nach der P3MeT-Beschichtung konnten noch keine nadelförmigen Kristalle in der Schicht gefunden werden (Abbildung 1 a), aber nach 7 Tagen (Abbildung 1 b). Sofern nicht anders angegeben, wurden die Schichten im Kontakt mit der ETO-Schicht an normaler Atmosphäre und unter Weißlicht-Bestrahlung (300 lx, Fluoreszenzlampe FL20SSN von Hitachi) aufbewahrt. Nach 45 Tagen hatten die Dichte und die Länge der Nadeln zugenommen (Abbildung 1 c). Die Nadelstrukturen sind morphologisch interessant, die fundamentale Bedeutung liegt jedoch in ihrer chemischen Zusammensetzung. FT-IR-Spektren einzelner Nadeln glichen dem von $\text{NH}_4^+\text{ClO}_4^-$, dessen Verwendung als Feststoff-Raketen-treibstoff gut bekannt ist.^[6] Das FT-IR-Spektrum einer nadelreichen Probe (nach 180 Tagen Weißlicht-Bestrahlung aufgenommen) bestand aus überlagerten Absorptionsbanden von undotiertem P3MeT^[7] und $\text{NH}_4^+\text{ClO}_4^-$ und war vollkommen verschieden von dem einer nadelfreien Probe, die als ClO_4^- -dotiertes P3MeT identifiziert wurde.^[7] Dies ist ein wichtiger Hinweis auf die Festkörperreaktionen während des Nadelwachstums: Das ClO_4^- wird fortwährend aus der ClO_4^- -dotierten P3MeT-Schicht ausgeschieden und bildet die anionische Komponente der Nadeln. Dies deckt sich mit der REM-Beobachtung, dass die Nadeln aus dem P3MeT-Netzwerk herauswachsen (Abbildung 1 c).

Wenn die Beschichtung unter Lichtausschluss aufbewahrt wurde, entstanden auch nach 90 Tagen keine Nadeln. Andererseits wurde schnelles und häufiges Nadelwachstum bei stärkerer Weißlicht-Bestrahlung (1300 lx, 7 Tage) festgestellt: Die Größe der Nadeln war fast genauso wie die der in Abbildung 1 c gezeigten Nadeln. Solch ein schnelles Wachs-

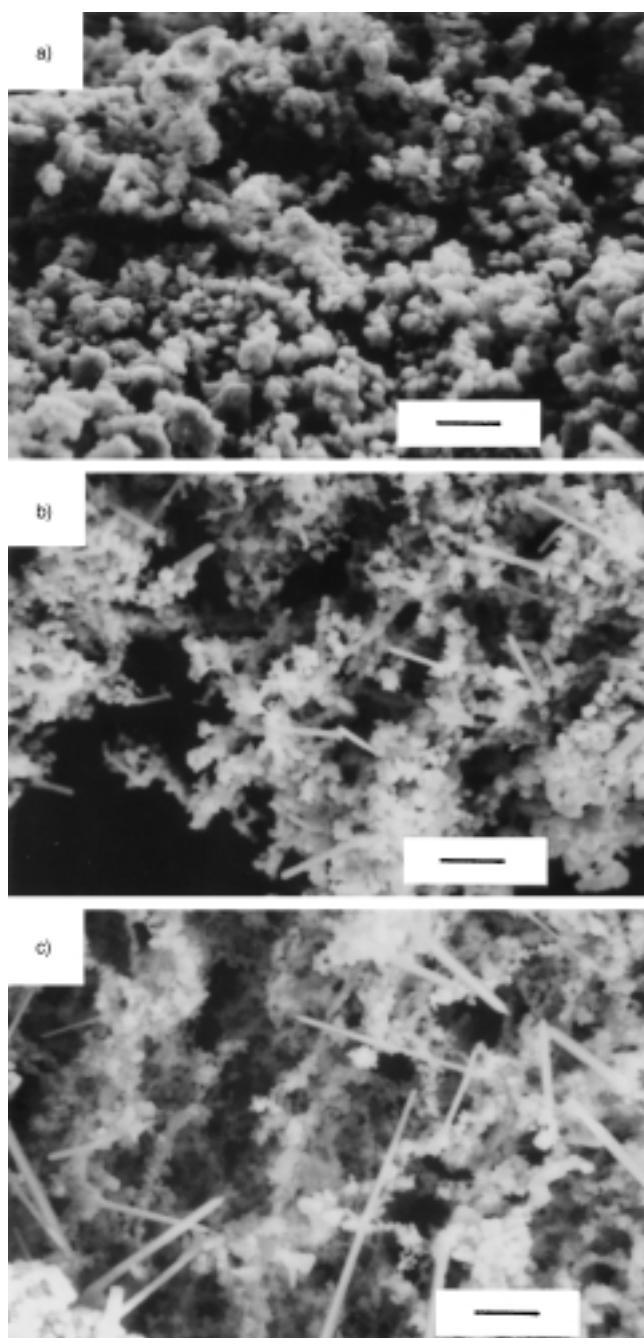


Abbildung 1. REM-Bilder der P3MeT-Beschichtung auf der ETO-Platte lassen Entwicklung und Wachstum zylindrischer Nadeln bei Weißlicht-Bestrahlung an normaler Atmosphäre erkennen. Die Bilder wurden a) ohne Belichtung, b) nach 7 Tagen Belichtung und c) nach 45 Tagen Belichtung aufgenommen. Die unregelmäßig geformten Konglomerate sind die P3MeT-Beschichtung. Zu beachten ist, dass die Nadeln aus der Beschichtung herauswachsen. Während der Belichtung waren die Beschichtungen im Kontakt mit der Oxidschicht. Skala: 10 μm .

tum wurde auch bei Bestrahlung (1300 lx, 7 Tage) der Schicht nach 90-tägiger Lagerung unter Lichtausschluss beobachtet. Darüber hinaus wurde eine Probe unmittelbar nach der Beschichtung auf ein Kohlenstoff-Klebeband übertragen und der starken Weißlicht-Bestrahlung ausgesetzt: Nach 18 Tagen waren noch keine Nadeln entstanden. All diese Beobachtungen sprechen für eine photoinduzierte Nadelbildung im Festkörper.

Die folgenden experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, dass die kationische Komponente der Nadeln (NH_4^+) photochemisch aus Luftstickstoff synthetisiert wird: Das P3MeT/ETO-Komposit wurde im „geschlossenen System“ der Weißlicht-Bestrahlung (1300 lx, 7 Tage) in einer feuchten Argon- oder feuchten Stickstoff-Atmosphäre ausgesetzt – nur im zweiten Fall bildeten sich die Nadeln. Die Anwesenheit großer Mengen langer Nadeln in der P3MeT-Schicht in diesem Fall ist besonders beeindruckend: Das Länge-Breite-Verhältnis einiger Nadeln überstieg 1000:1 (Abbildung 2).

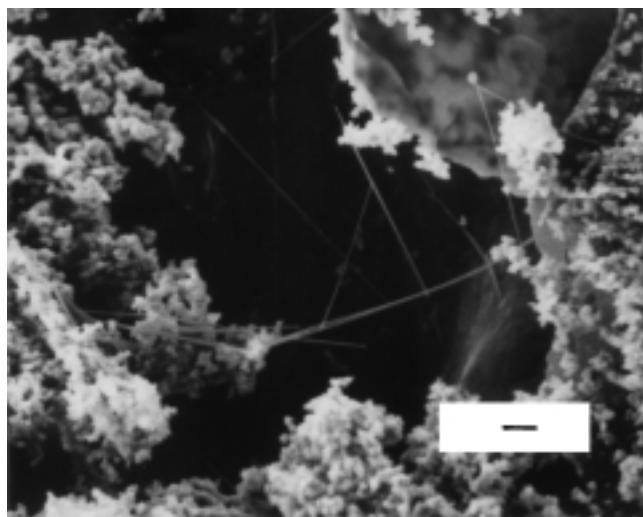


Abbildung 2. REM-Bild einer P3MeT-Schicht, die unter einer feuchten Stickstoff-Atmosphäre mit Weißlicht bestrahlt wurde (1300 lx, 7 Tage). $\text{NH}_4^+\text{ClO}_4^-$ -Nadeln mit hohen Länge-Breite-Verhältnissen werden beobachtet. Die hellen Konglomerate sind die Ränder der P3MeT-Schicht. Der dunkle Hintergrund ist das Kohlenstoff-Klebeband, auf das die Schicht übertragen wurde. Skala: 10 µm.

Die Oberfläche der unter Argon präparierten Beschichtung bildete bei der Behandlung mit Nesslers Reagens keinen Niederschlag. Dagegen lieferte die andere bei diesem Test einen ziegelroten Niederschlag, was ein klarer Hinweis auf die Stickstoff-Bindung ist. Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie(XPS)-Untersuchung einer P3MeT-Probe, die auf ETO präpariert und dann unter Lichtausschluss gelagert wurde (nadelfreie Probe, Abbildung 3 a) zeigte vernachlässigig-

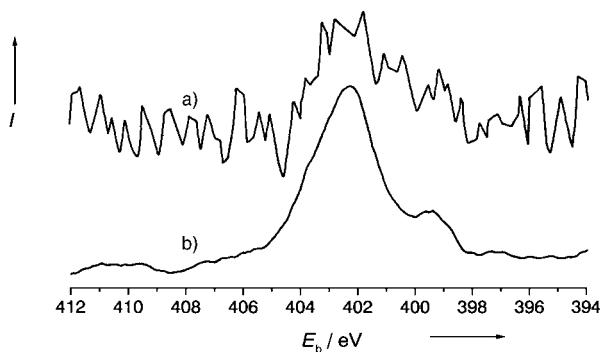
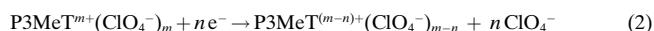


Abbildung 3. XPS-Spektren der P3MeT-Schicht im N-1s-Bereich a) nach 7 Tagen Lagerung unter Lichtausschluss und b) nach 7 Tagen Weißlicht-Bestrahlung (1300 lx). Spektrum (a) wurde unter hochempfindlichen Bedingungen aufgenommen. I = Intensität; E_b = Bindungsenergie.

bar kleine Signale bei Bindungsenergien um $E_b = 400$ eV (N 1s), während in einer nadelfreien, 7 Tage belichteten Probe (1300 lx) deutlich zwei Peaks bei $E_b = 402.3$ (Hauptpeak) und ca. 399 eV (Nebenpeak) auftraten (Abbildung 3b). Mit den Ergebnissen der FT-IR-Messungen kann der Hauptpeak NH_4^+ und der Nebenpeak NH_3 zugeordnet werden.^[8] Wenn dies zutrifft, wird in dem Komposit-System NH_3 photosynthetisiert und kann in NH_4^+ umgewandelt werden. Die Zuordnung des Signals bei ca. 399 eV ist allerdings nicht sicher: Es wurde berichtet, dass Stickstoff an einer Titanoxid-Oberfläche oxidiert wird und dass ein XPS-Signal bei $E_b = 399.5$ eV von adsorbiertem Stickstoffmonoxid oder einer zweiatomigen Stickstoff-Spezies stammen könnte.^[9] Außerdem legt Abbildung 3a nahe, dass die P3MeT-Beschichtung nur leicht mit NH_3 aus der Umgebung^[10] und dem TBA⁺-Ion, das als unterstützendes Elektrolyt-Kation verwendet wurde, verunreinigt ist. Diese Abbildung zeigt auch, dass NH_4^+ nicht aus chemischen und/oder photochemischen Reaktionen solcher Kontaminations-Spezies stammt.

Der Mechanismus der Nadelbildung und Stickstoff-Fixierung ist noch nicht im Detail untersucht worden, aber die Daten führen uns zu einer Vermutung bezüglich des Prinzips: Die Nadelbildung wird durch Lichtabsorption initiiert. Nach den Ergebnissen von Schrauzer und Guth^[1] tragen photogenerierte Ladungsträger an der ETO/P3MeT-Grenzfläche in Gegenwart von adsorbiertem Wasser zur Synthese von NH_3 bei [Gl. (1)]. Parallel zu dieser Reaktion kann die Abgabe von ClO_4^- aus P3MeT [Gl. (2)] oder Bildung von H^+ ^[11] durch photogenerierte Elektronen bzw. Löcher bewirkt werden, was zur Bildung von HClO_4 führt. Darauf folgt sehr wahrscheinlich eine Säure-Base-Reaktion [Gl. (3)], und es entstehen $\text{NH}_4^+\text{ClO}_4^-$ -Nadeln.



Noch unbeantwortet bleibt die Frage danach, wie die Ammoniaksynthese an der ETO/P3MeT-Grenzfläche zur Nadelbildung an der freien P3MeT-Oberfläche führt, wie H^+ (photo)chemisch gebildet wird und was das Wachstum von $\text{NH}_4^+\text{ClO}_4^-$ in Nadelform ermöglicht. Es konnte aber deutlich gezeigt werden, dass Stickstoff mit unserem System aus Titanoxid und einem leitfähigen Polymer in einem festen Ammoniumsalz gebunden wird. Weil der übliche Prozess der industriellen Stickstoff-Fixierung zu gasförmigem Ammoniak, das Haber-Bosch-Verfahren, hohe Drücke und Temperaturen erfordert, erscheint es möglich, dass die Produktion fester Stickstoff-Verbindungen unter den milden Bedingungen unseres Systems ein wichtiger Prozess werden könnte.

Eingegangen am 11. November 1999,
veränderte Fassung am 7. Januar 2000 [Z 14259]

[1] G. N. Schrauzer, T. D. Guth, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7189.

[2] a) K. T. Ranjit, B. Viswanathan, *Indian J. Chem.* **1996**, 35A, 443–453;
b) A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, 108, 1–35;

- c) A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, Jr., *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735–758.
- [3] a) G. J. Leigh, *Science* **1998**, *279*, 506–507; b) Y. Nishibayashi, S. Iwai, M. Hidai, *Science* **1998**, *279*, 540–542; c) M. E. Vol'pin, V. B. Shur, E. G. Berkovich, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *280*, 264–274; d) M. Mori, K. Hori, M. Akashi, M. Hori, Y. Sato, M. Nishida, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 659–661; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 636–637; e) C. R. Dickson, A. J. Nozik, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8007–8009; f) M. Koizumi, H. Yoneyama, H. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 1682–1687.
- [4] a) K. Hoshino, T. Tokutomi, Y. Iwata, H. Kokado, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 711–720; b) K. Hoshino, T. Ogata, H. Kokado, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, *34*, L1241–L1243.
- [5] a) V. Brauer, E. Nann, *Werkst. Korros.* **1969**, *20*, 676–683; b) W. Mizushima, *J. Electrochem. Soc.* **1961**, *108*, 825–829.
- [6] P. W. N. Jacobs, H. M. Whitehead, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 551–590.
- [7] a) H. Neugebauer, G. Nauer, A. Neckel, G. Tourillon, F. Garnier, P. Lang, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 652–654; b) G. Tourillon, F. Garnier, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 2289–2292.
- [8] D. N. Hendrickson, J. M. Hollander, W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2642–2647.
- [9] R. I. Bickley, V. Vishwanathan, *Nature* **1979**, *280*, 306–308.
- [10] a) T. Okita, S. Kanamori, *Atmos. Environ.* **1971**, *5*, 621–627; b) H. W. Georgii, W. J. Muller, *Tellus* **1974**, *26*, 180–184.
- [11] Verschiedene reaktive Spezies, die aus der Reduktion von Disauerstoff stammen oder von photogenerierten Löchern, können beteiligt sein, da bei den Experimenten an Luft gar nicht entgast wurde und bei denen mit feuchten Stickstoff (ca. 10^{-3} Torr, ca. 20°C) nicht rigoros vor der Stickstoffzugabe. a) A. R. Gonzalez-Elipe, G. Munuera, J. Sorita, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1979**, *75*, 748–761; b) R. I. Bickley, F. S. Stone, *J. Catal.* **1973**, *31*, 389–397; c) G. Munuera, F. S. Stone, *Discuss. Faraday Soc.* **1971**, *51*, 205–214.

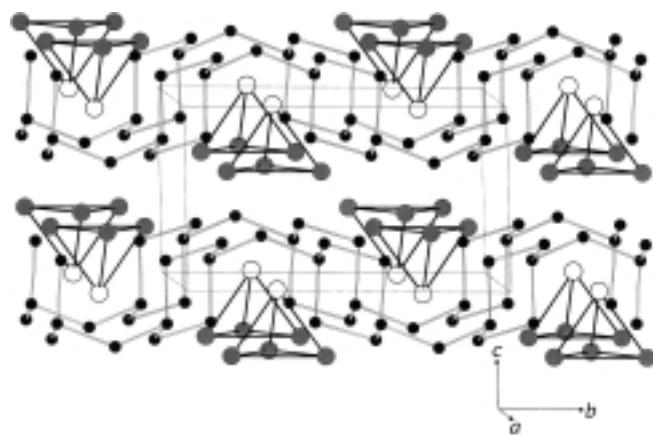


Abbildung 1. Eine Ansicht der Kristallstruktur von Ag_3SnP_7 . Schwarze Kreise: P, leere Kreise: Sn, schattierte Kreise: Ag. Die M-P-Bindungen sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Zinnbasis das Zinn teilweise durch Silber zu ersetzen.^[2] Die Zusammensetzung Ag_3SnP_7 wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gesichert^[3] und durch eine stöchiometrische Synthese des Monophasenprodukts in einer Ampulle bestätigt.

Die $\infty^1(\text{P}_7)$ -Ketten lassen sich als P_6 -Einheiten mit Sesselkonformation beschreiben, die durch zusätzliche, zweifach gebundene P-Atome verbrückt sind. Die Verbrückung geschieht jeweils an den gegenüberliegenden Ringseiten. Es gibt daher zwei dreifach und fünf zweifach gebundene Phosphoratome je Formeleinheit (Abbildung 2a). Die interatomaren

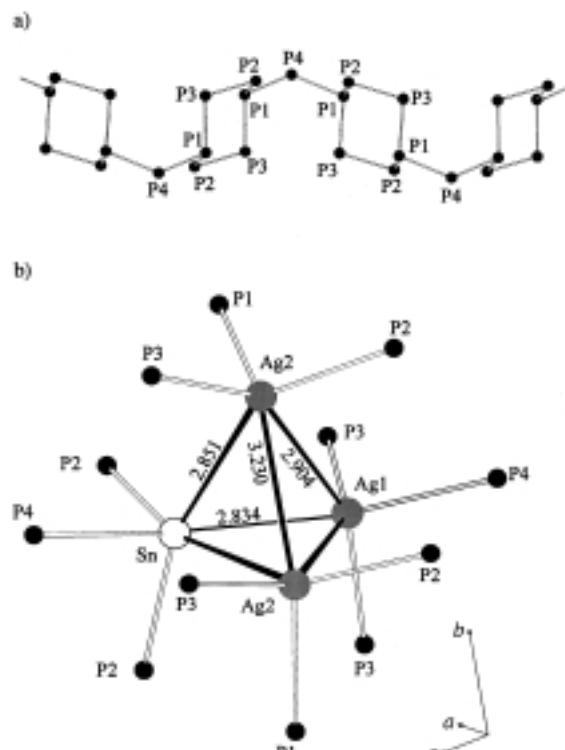


Abbildung 2. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von Ag_3SnP_7 : a) ein Abschnitt der Polyphosphidkette, b) der $(\text{Ag}_3\text{Sn})^{5+}$ -Cluster und die ihn umgebenden Phosphoratome. Die M-P-Abstände liegen zwischen 2.59 und 2.62 Å (Sn-P) bzw. zwischen 2.49 und 2.58 Å (Ag-P).

Ag₃SnP₇: ein Polyphosphid mit einer einzigartigen $^1(\text{P}_7)$ -Kette und einem neuartigen Ag₃Sn-Heterocluster**

Mikhail M. Shatruk, Kirill A. Kovnir,
Andrei V. Shevelkov* und Boris A. Popovkin

Die zahlreichen heute bekannten Polyphosphide präsentieren eine Vielfalt an Zusammensetzungen und Strukturen.^[1] Die Kombination zweier Metalle, die in das Reich der ternären Phasen führt, gilt dabei als effektiver Weg zu neuen Strukturtypen. Wir beschreiben hier das neue Polyphosphid Ag_3SnP_7 , dessen einzigartige Kristallstruktur durch eindimensionale unendliche $^1(\text{P}_7)$ -Ketten und diese verbindende Ag_3Sn -Heterocluster charakterisiert ist (Abbildung 1). Beide Strukturelemente waren zuvor unbekannt. Die Verbindung wurde unerwartet bei dem Versuch erhalten, in Clathraten auf

[*] Dr. A. V. Shevelkov, Dipl.-Chem. M. M. Shatruk, K. A. Kovnir, Prof. Dr. B. A. Popovkin
Inorganic Synthesis Laboratory, Department of Chemistry
Moscow State University, Moskau 119899 (Russland)
Fax: (+7) 095-939-4788
E-mail: shev@inorg.chem.msu.ru

[**] Diese Arbeit wurde durch die Russian Foundation for Basic Research unterstützt (Förder-Nr. 97-03-33275a).