

- ) 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.  $20^\circ\text{C}$ ) 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.

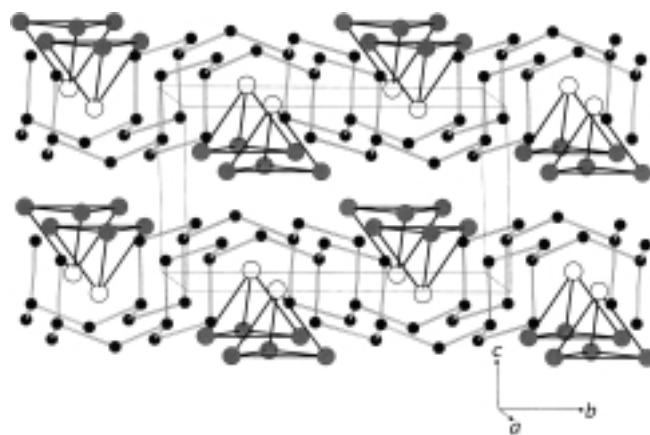


Abbildung 1. Eine Ansicht der Kristallstruktur von  $\text{Ag}_3\text{SnP}_7$ . Schwarze Kreise: P, leere Kreise: Sn, schattierte Kreise: Ag. Die M-P-Bindungen sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Zinnbasis das Zinn teilweise durch Silber zu ersetzen.<sup>[2]</sup> Die Zusammensetzung  $\text{Ag}_3\text{SnP}_7$  wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gesichert<sup>[3]</sup> und durch eine stöchiometrische Synthese des Monophasenprodukts in einer Ampulle bestätigt.

Die  $\infty^1(\text{P}_7)$ -Ketten lassen sich als  $\text{P}_6$ -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

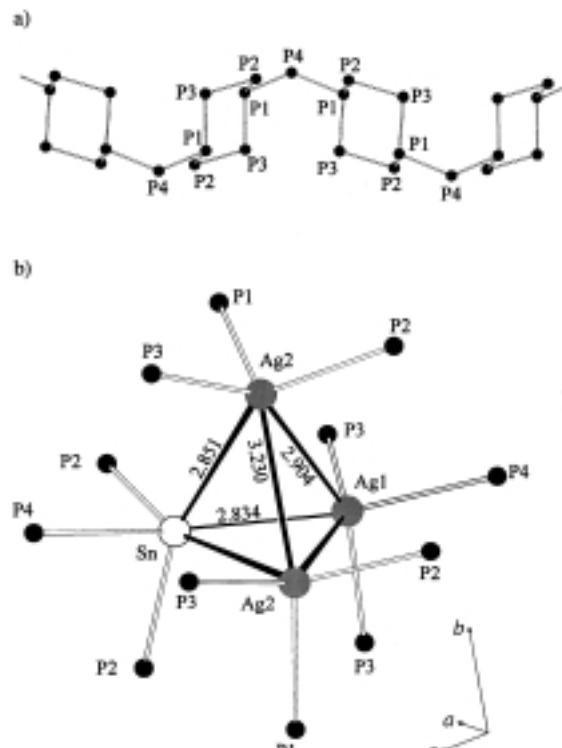


Abbildung 2. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von  $\text{Ag}_3\text{SnP}_7$ : a) ein Abschnitt der Polyphosphidkette, b) der  $(\text{Ag}_3\text{Sn})^{5+}$ -Cluster und die ihn umgebenden Phosphoratome. Die M-P-Abstände liegen zwischen 2.59 und 2.62 Å (Sn-P) bzw. zwischen 2.49 und 2.58 Å (Ag-P).

## **Ag<sub>3</sub>SnP<sub>7</sub>: ein Polyphosphid mit einer einzigartigen $\infty^1(\text{P}_7)$ -Kette und einem neuartigen Ag<sub>3</sub>Sn-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.<sup>[1]</sup> 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  $\text{Ag}_3\text{SnP}_7$ , dessen einzigartige Kristallstruktur durch eindimensionale unendliche  $\infty^1(\text{P}_7)$ -Ketten und diese verbindende  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ -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).

Abstände in der Kette liegen zwischen 2.18 und 2.20 Å; diese Werte sind für gewöhnliche P-P-Bindungen typisch.<sup>[1]</sup> Die Phosphorteilstruktur kann daher mit der Formel  $\text{Ag}_3\text{SnP}_7$  beschrieben werden:  $\text{P}_7^{5-} = (\text{3b})\text{P}_2^0(\text{2b})\text{P}_5^{1-}$ . Die Formalladung des  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ -Heteroclusters ist folglich +5. Die tetraedrische Umgebung der Phosphoratome wird durch Metallatome vervollständigt.

Der verzerrt tetraedrische Heterocluster ( $\text{Ag}_3\text{Sn}$ )<sup>5+</sup> ist entlang einer seiner Kanten gestreckt ( $\text{Ag2-Ag2}$  3.23 Å), so dass sich eine Schmetterlingsform ergibt (Abbildung 2b). Die anderen Kanten entsprechen drei Sn-Ag-Bindungen (zwei mit 2.85 Å und eine mit 2.83 Å Länge) und zwei Ag-Ag-Bindungen (2.90 Å). Die Ag-Ag- und Sn-Ag-Abstände ähneln denen in  $\text{SrAg}_2\text{Sn}_2$ <sup>[4]</sup> und  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ <sup>[5]</sup>. Die Koordinationszahl 6 eines jeden Metallatoms wird durch drei Sn-P bzw. Ag-P-Bindungen erreicht, die die verzerrt oktaedrische Umgebung der Metallatome vervollständigen. Die M-P-Abstände sind denen in  $\text{Ag}_3\text{P}_{11}$ <sup>[6]</sup> bzw.  $\text{NaSnP}$ <sup>[7]</sup> ähnlich. Die Koordination von Ag und Sn ist nicht ungewöhnlich, und die formalen Oxidationsstufen von +1 bzw. +2 sind vernünftig. Bei einer formalen Ladungsverteilung dieser Art wird halbleitendes Verhalten erwartet. Leitfähigkeitsmessungen zufolge ist  $\text{Ag}_3\text{SnP}_7$  tatsächlich ein Halbleiter mit kleiner Bandlücke ( $E_g \approx 0.2$  eV).

Molekülorbitalrechnungen<sup>[8]</sup> am ( $\text{Ag}_3\text{Sn}$ )<sup>5+</sup>-Heterocluster auf dem Extended-Hückel-Niveau ergaben, dass hauptsächlich das Sn-s-Orbital und die Ag-d-Orbitale zur Bindung zwischen den Metallatomen beitragen. Der Beitrag der abgeschlossenen d<sup>10</sup>-Schale der Silberzentren sollte nicht überbewertet werden, obwohl der Ag-Ag-Abstand von 2.90 Å, der 0.02 Å kürzer ist als im Metall, nahe legt, dass die d<sup>10</sup>-d<sup>10</sup>-Wechselwirkungen anziehend sind<sup>[9]</sup> und dass die d-Elektronen bei der Zählung der Elektronen berücksichtigt werden sollten. Die Sn-p-Orbitale und die Ag-s- und -p-Orbitale sind offensichtlich vorwiegend an den zwölf externen M-P-Bindungen je Cluster beteiligt. Auf diese Weise gibt der 32-Elektronen-Heterocluster 12 Elektronenpaare ab und verschafft so den Phosphoratomen die geschlossene 8-Elektronen-Konfiguration. Für die Intraclusterbindungen stehen damit noch 8 Elektronen zur Verfügung, was mit 4 3z-2e-Bindungen im (verzerrten) tetraedrischen Cluster übereinstimmt.

Das einzige bislang beschriebene gemischte Polyphosphid mit einem Übergangsmetall/Postübergangsmetall-Heterocluster ist  $\text{Cu}_4\text{SnP}_{10}$ .<sup>[10]</sup> Dessen Kristallstruktur enthält ebenfalls verzerrt tetraedrische Einheiten (in Richtung auf pyramidales  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ). Die Phosphorteilstruktur besteht aber aus einzelnen, Adamantan-ähnlichen  $\text{P}_{10}^-$ -Käfigen, die durch  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ -Heterocluster und zusätzliche Kupferatome verknüpft sind. Die Entdeckung von  $\text{Ag}_3\text{SnP}_7$  weist darauf hin, dass die Natur der Metallatome bei der Festlegung der Phosphorteilstruktur und ihrer Verknüpfung eine Schlüsselrolle spielen könnte.

## Experimentelles

$\text{Ag}_3\text{SnP}_7$ : Silber, Zinn und roter Phosphor wurden in stöchiometrischem Verhältnis als Ausgangsmaterialien verwendet (insgesamt 1 g). Einige  $\text{SnI}_4$ -Kristalle (ca. 0.01 g) wurden zugesetzt, um effektiven Gasphasentransport zu gewährleisten. Zweimaliges Tempern in einer evakuierten Quarzamphore (Innendurchmesser 6 mm, Länge 5 cm; 7 d bei 823 K, langsames

Abkühlen auf Raumtemperatur) mit zwischengeschaltetem Mahlen der Produkte ergab ein schwarzes Monophasenprodukt. Mittels Röntgenbeugung wurden keine Verunreinigungen gefunden. (Da der ursprünglichen Mischung eine kleine Menge an  $\text{SnI}_4$  zugesetzt worden war, bedeutet dies, dass die Bildung von iodhaltigen Substanzen vernachlässigbar ist.) Alle Versuche,  $\text{Ag}_3\text{SnP}_7$  ohne Zugabe von  $\text{SnI}_4$  zu synthetisieren, führten zu niedrigen Ausbeuten.

Ein Einkristall für die Röntgenstrukturanalyse wurde unter den Temperprodukten einer Mischung von Zinn, Silber, Zinn(iv)-iodid und rotem Phosphor im Verhältnis  $\text{Sn:Ag:SnI}_4:\text{P} = 17.5:4.5:2:22$  gefunden (Bedingungen wie zuvor).

Eingegangen am 7. Januar 2000 [Z 14511]

- [1] H. G. von Schnerring, W. Höhne, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 243.
- [2] M. M. Shatruk, K. A. Kovnir, A. V. Shevelkov, I. A. Presniakov, B. A. Popovkin, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3455.
- [3] Kristallstrukturanalyse von  $\text{Ag}_3\text{SnP}_7$ : monoklin, Raumgruppe  $P2_1/m$  (Nr. 11),  $a = 6.360(1)$  Å,  $b = 11.071(2)$ ,  $c = 6.518(1)$  Å,  $\beta = 108.17(1)$ °,  $V = 436.1(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 5.020$  g cm<sup>-3</sup>. 1430 Reflexe, davon 1329 unabhängig ( $R_{\text{int.}} = 0.0285$ ),  $T = 294$  K,  $\omega/2\theta$ -Scans, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $2\theta_{\text{max.}} = 60.0$ °, Kristallabmessungen  $0.12 \times 0.05 \times 0.05$  mm<sup>3</sup>, semiempirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scans von sieben Reflexen, min./max. Transmission: 0.6936/0.9969,  $\mu = 10.668$  mm<sup>-1</sup>). Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXS-86),<sup>[11a]</sup> Verfeinerung gegen  $F^2$  (1186 Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$ ) durch Volle-Matrix-Methoden (SHELXL-97)<sup>[11b]</sup> mit 56 freien Parametern;  $R1 = 0.0425$ ,  $wR2 = 0.0930$ ; max./min. Restelektronendichte:  $3.775/-2.127$  e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-411041 angefordert werden.
- [4] W. Doerrscheidt, N. Niess, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31*, 890.
- [5] C. W. Fairhurst, J. B. Cohen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 371.
- [6] M. H. Möller, W. Jeitschko, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 833.
- [7] B. Eisenmann, U. Rössler, *Z. Kristallogr.* **1998**, *213*, 28.
- [8] C. Mealli, D. M. Proserpio, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 3399.
- [9] a) A. Avdeef, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2182; b) K. M. Merz, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2120.
- [10] W. Höhne, H. G. von Schnerring, *Z. Kristallogr.* **1980**, *153*, 339.
- [11] a) G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford University Press, Oxford, **1985**, S. 175–189; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**.