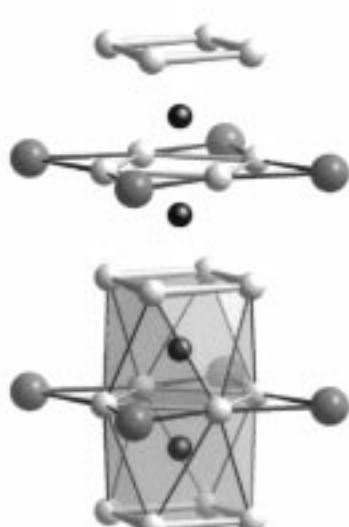
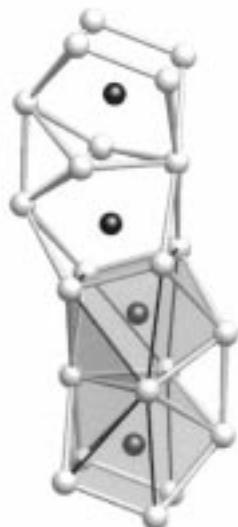
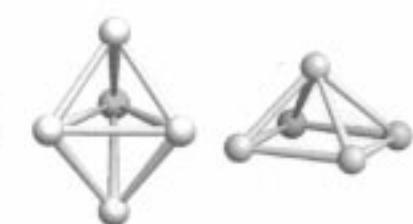
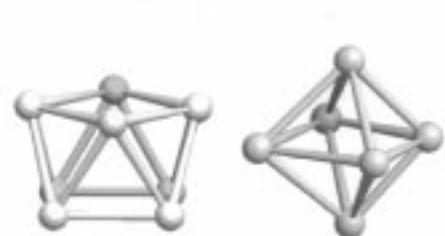
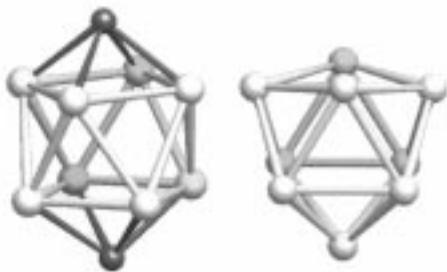


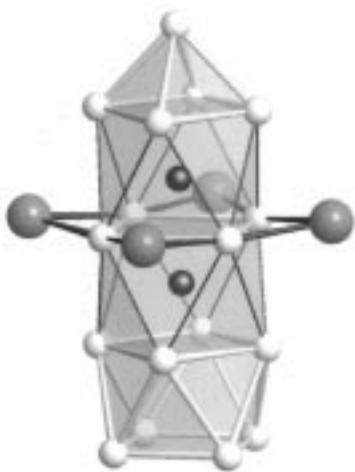
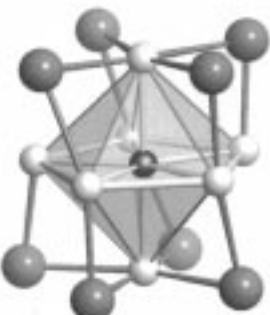
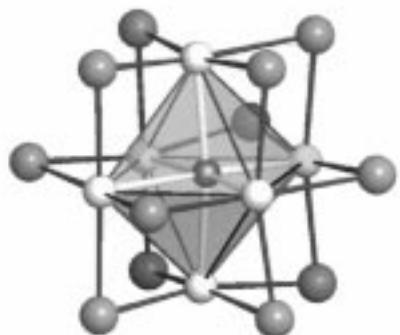
Niederdimensionale Metalle



Subhalogenide



Bismutpolykationen



Clusterverbindungen

Vom Metall zum Molekül – ternäre Subhalogenide des Bismuts

Michael Ruck*

Subverbindungen, also metallreiche Substanzen, in denen die mittlere Oxidationsstufe der Kationen kleiner ist, als nach der $(8 - N)$ -Regel erwartet wird, haben sich vielfach als Quelle unerwarteter struktureller und physikalischer Besonderheiten erwiesen. Wesentlich für die außergewöhnliche Strukturchemie der Subverbindungen sind die niedrigen und häufig nicht ganzzahligen Oxidationsstufen der Metallatome sowie die insgesamt geringe Valenzelektronenkonzentration. Beides führt zu einer starken Differenzierung der Bindungsverhältnisse in ein und derselben Substanz. Kenn-

zeichnend ist das Wechselspiel zwischen „metallischen“ Bereichen mit delokalisierten Elektronen und weitgehend unpolaren Bindungen zwischen den Metallatomen sowie „salzartigen“ Bereichen, die durch starke Lokalisierung der Elektronen und heteropolare Wechselwirkungen zwischen Metall- und Nichtmetallatomen geprägt sind. Die Volumenanteile der unterschiedlichen Strukturbereiche wie auch das Ausmaß, zu dem sie sich gegenseitig durchdringen, kann von Verbindung zu Verbindung variieren. Mit den ternären Subhalogeniden des Bismuts konnte eine neue Substanz-

klasse erschlossen werden, die das gesamte Spektrum von nur geringfügig oxidierten, „porösen“ Metallen über zwei- und eindimensionale Metalle bis hin zu halbleitenden, ionischen oder molekularen Clusterverbindungen abdeckt. Ihre für Subverbindungen ungewöhnliche chemische Stabilität macht sie zu hervorragenden Studienobjekten, deren Potential in diesem Aufsatz aufgezeigt werden soll.

Stichwörter: Bismut • Clusterverbindungen • Intermetallische Phasen • Niederdimensionale Metalle • Niedervalente Verbindungen

1. Einleitung

So schwer der an ein großes Kollektiv von Atomen gebundene metallische Zustand mit den Konzepten zur lokalen Bindung zu fassen ist, so reizvoll ist es, seine Gesetze und Grenzen zu erkunden. Da praktisch alle für ein Metall typischen physikalischen Eigenschaften auf der leichten Beweglichkeit von Elektronen im Festkörper beruhen, stellt sich die Frage nach den Konsequenzen, wenn man auf chemischem Wege die Bewegungsräume der Leitungselektronen einengt. Beschränkt man die leichte Beweglichkeit der Elektronen auf eine Raumrichtung (Dimension), so muss sogar mit einem anderen quantenmechanischen Verhalten und folglich mit anderen makroskopischen Effekten gerechnet werden, als man es von den konventionellen, dreidimensionalen Metallen kennt. Verschärft man die Restriktionen weiter, so wird zwangsläufig an einem gewissen Punkt die Grenze vom metallischen zum halbleitenden Verhalten überschritten.

[*] Prof. Dr. M. Ruck
Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Dresden
Mommsenstraße 13, 01069 Dresden (Deutschland)
Fax: (+49) 351-463-7287
E-mail: Michael.Ruck@chemie.tu-dresden.de

Ein Beitrag der Festkörperchemie zur Erforschung dieses Grenzbereichs besteht in der Synthese und Charakterisierung von Reihen chemisch ähnlicher Substanzen, bei denen in diskreten und möglichst kleinen Stufen der Übergang vom dreidimensionalen metallischen Leiter zum Halbleiter vollzogen wird. In chemischer Hinsicht handelt es sich dabei typischerweise um metallreiche, subvalente Verbindungen. Bekannte Beispiele sind die Suboxide und Subnitride der Alkali- und Erdalkalimetalle. Ihr struktureller Aufbau lässt sich grob skizzieren als eine metallische Matrix, in die ionische Inseln oder Stäbe eingebettet sind.^[1] Die salzartigen Baugruppen bestehen zumeist aus sauerstoff- oder stickstoffzentrierten $[XM_6]$ -Oktaedern, die entweder isoliert oder über gemeinsame Flächen zu oligomeren oder polymeren Einheiten verknüpft vorliegen. Seltener kommen komplexe Baugruppen vor, zum Beispiel der $[Ba_{14}CaN_6]$ -Cluster in $Na_{14}Ba_{14}CaN_6$ ^[2] oder der $[O_7(Al_2Ba_{17})]$ -Cluster in $Ba_{17}Al_3O_7$.^[3] Das letztgenannte Submetallat zeichnet sich unter anderem dadurch aus, dass darin Al-Atome als kationische und metallische Spezies koexistieren. Zugleich schlagen die ternären und quaternären Verbindungen eine Brücke zu den intermetallischen Phasen, deren Strukturmotive auch in den metallischen Matrices der Subverbindungen in Erscheinung treten.

Die wohl umfangreichste Gruppe subvalenter Verbindungen bilden die metallreichen Halogenide und Chalkogenide

der elektronenarmen Nebengruppenelemente.^[4] In ihren Strukturen finden sich die unterschiedlichsten Cluster, unter denen allerdings die Typen M_6X_8 und M_6X_{12} dominieren. Häufig werden solche Cluster durch interstitielle Atome (z.B. H, B, C, N, Platinmetalle) stabilisiert. Die Vergrößerung des Verhältnisses von Metall zu Nichtmetall führt über eine fortschreitende Kondensation der Cluster zu immer ausgedehnteren metallischen Bereichen.^[5]

Derartige Subverbindungen kennt man aber nicht nur von elektronenarmen s-, d- und f-Metallen, sondern, wenngleich in wesentlich geringerer Zahl, auch von p-(Halb)metallen. Vor allem in neuerer Zeit wurden auf diesem Sektor wesentliche Fortschritte erzielt, die insbesondere die Elemente Indium,^[6] Zinn^[7] und Bismut^[8] betreffen. Dabei handelt es sich vorwiegend um ternäre und quaternäre Oxide oder Halogenide der genannten Hauptgruppenelemente, die als weitere Komponente ein elektronenreiches Übergangsmetall aus den Gruppen 8 bis 10 enthalten. Unter diesen zeichnen sich die Subhalogenide des Bismuts durch eine große Variationsbreite des Metall/Nichtmetall-Verhältnisses aus, die von geringfügig oxidierten intermetalличischen Phasen bis hin zu komplexen Salzen und molekularen Festkörpern reicht. Damit verbunden ist eine außergewöhnliche Fülle an Strukturmotiven, die sich keineswegs auf unterschiedliche Verknüpfungsformen gleichartiger Baugruppen beschränken, sondern in der Regel sehr individuelle, auf das jeweilige System zugeschnittene strukturelle Lösungen repräsentieren.

Schon die Kristallstrukturen der binären Bismutsubhalogenide vermitteln einen ersten Eindruck von der Vielgestaltigkeit, die sich in den ternären Systemen voll entfaltet. So bestehen die Bismutmonohalogenide $BiBr^{[9]}$ und $BiI^{[10]}$ ähnlich wie die noch metallreicheren Verbindungen $Bi_{14}I_4^{[11]}$ und $Bi_{18}I_4^{[12]}$ aus eindimensional unendlichen Bändern (Abbildung 1). Die Verknüpfung der Bi-Atome gleicht jener in elementarem Bismut, sodass sich die bildliche Vorstellung von einem als „chemische Schere“ wirkenden Halogen, mit dem Streifen aus der Elementstruktur herausgeschnitten werden, aufdrängt. Unabhängig vom eindimensionalen Charakter der Strukturbausteine sind die Elektronen so weitgehend lokalisiert, dass $BiBr$, das als $(Bi^0)(Bi^{II})Br_{4/2}$ formuliert werden kann, ein elektrischer Halbleiter ist.

Obwohl sie sich in der chemischen Zusammensetzung nur wenig von den Monohalogeniden unterscheiden, haben die etwas halogenreicheren Verbindungen $Bi_6Cl_7^{[13]}$ und $Bi_6Br_7^{[9]}$

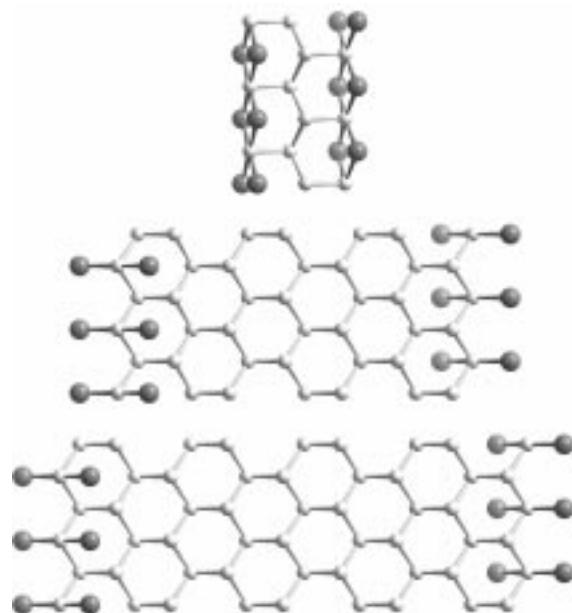


Abbildung 1. Eindimensionale Bänder in den Strukturen von BiI ($= Bi_4I_4$), $Bi_{14}I_4$ und $Bi_{18}I_4$. Bi-Atome sind hell dargestellt.

einen gänzlich anderen Aufbau: Sie enthalten polyedrische Bi_9^{5+} -Polykationen (Abbildung 2), die in eine Umgebung aus komplexen Halogenobismutat(III)-Anionen eingebettet sind. Bildhaft handelt es sich also um eine salzartige Matrix, in die „metallische“ Inseln (richtiger: Inseln mit Metall-Metall-Bindungen) eingestreut sind. Bi_9^{5+} -Polykationen lassen sich auch mit komplexen Gegenionen kristallisieren, wie die Verbindungen des Typs $Bi_{10}M_3X_{18}$ ($M = Zr, Hf$; $X = Cl, Br$) belegen.^[14] In ähnlicher Weise stabilisieren Tetrachlorometallat(III)-Anionen das antiprismatische Bi_8^{2+} -Ion in

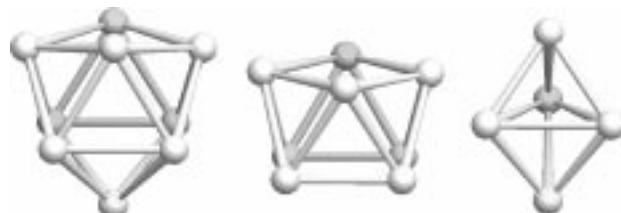


Abbildung 2. Homonukleare Bismutpolykationen in binären Subhalogeniden und Halogenometallaten: Bi_9^{5+} , Bi_8^{2+} und Bi_5^{3+} .



Michael Ruck, geboren 1963 in Pforzheim, begann 1984 das Studium der Chemie an der Universität Karlsruhe. Nach der Diplomarbeit bei Hartmut Bärnighausen wechselte er 1989 an das Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart. Dort arbeitete er in der Gruppe von Arndt Simon über Clusterverbindungen der Seltenern Erden und promovierte 1991 an der Universität Stuttgart. Im Anschluss kehrte er an die Universität Karlsruhe zurück, wo er sich 1997 mit einer Arbeit über ternäre Bismutsubhalogenide habilitierte. Seit April 2000 ist er Professor am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dresden. Seine Forschungsinteressen liegen auf den Gebieten Festkörperchemie (subvalente Verbindungen, niederdimensionale Systeme, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, chemische Bindung im Festkörper) und Kristallographie (Kristallchemie, Pseudosymmetrie, Zwillingsbildung).

$\text{Bi}_3(\text{AlCl}_4)_2$ ^[15] sowie das trigonal-bipyramidale Bi_5^{3+} -Ion in $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$ ^[16] und $\text{Bi}_5(\text{GaCl}_4)_3$ ^[17]

Bei den neuen ternären Bismutsubhalogeniden, auf die nachfolgend näher eingegangen werden wird, handelt es sich jedoch nicht um derartige Halogenometallate, sondern eher um Subhalogenide intermetallischer Phasen. Als Ordnungskriterium bei der Vorstellung der Verbindungen soll die Ausdehnung des metallischen Teils der jeweiligen Struktur nach den Raumrichtungen dienen. Beginnend mit dreidimensionalen Metallen, deren Strukturen von mit Anionen gefüllten Poren durchsetzt sind, wird die Dimension der metallischen Systeme immer weiter reduziert, bis zum Schluss voneinander isolierte Cluster aus Metallatomen vorliegen. Zuvor jedoch soll kurz auf die Synthese dieser Verbindungen eingegangen werden.

2. Die partielle Oxidation intermetallischer Phasen

Zur Synthese der Subhalogenide kann prinzipiell von den Elementen ausgegangen werden, die durch Erhitzen in einer evakuierten Quarzglasampulle umgesetzt werden. Vielfach ist es allerdings günstiger, vorreagierte Edukte wie intermetallische Phasen oder Metallhalogenide einzusetzen. In einigen Fällen müssen Hilfsstoffe, beispielsweise Niobhalogenide, zugesetzt werden, welche die Partialdrücke in der Gasphase über verschiedene Bildungsgleichgewichte modifizieren, aber nicht in die Bismutsubhalogenide eingebaut werden und nach der Reaktion auch wieder leicht abzutrennen sind. Dass gerade die elektronenreichen Übergangsmetalle der Gruppen 8 bis 10 geeignet sind, um damit ternäre Bismutsubhalogenide zu bilden, beruht auf mehreren begünstigenden Faktoren:

- 1) Mit Ausnahme von Cobalt bilden diese Elemente mit Bismut intermetallische Phasen. Nach der bisherigen Erfahrung scheint es sich dabei um eine Grundvoraussetzung für die Bildung entsprechender Subhalogenide zu handeln. Unter anderem aus diesem Grund wird hier von der partiellen Oxidation intermetallischer Phasen gesprochen.
- 2) In der Elektronegativität unterscheiden sich diese Übergangsmetalle kaum von Bismut, sodass nicht von vornherein mit der Bildung von stark heteropolaren Bismutiden zu rechnen ist.
- 3) Brom und Iod oxidieren die genannten Nebengruppenelemente zu Di- oder Trihalogeniden; hohe Oxidationsstufen, welche die Bildung von Subhalogeniden unwahrscheinlich machen, werden also vermieden.
- 4) Die Halogenide dieser Übergangsmetalle sind bei Temperaturen flüchtig, bei denen auch Bismut und Bismuthalogenide in der Gasphase existent sind. Damit besteht die Möglichkeit der Produktabscheidung aus der Gasphase.

Obwohl viele der Subhalogenide direkt aus der Schmelze kristallisieren, kann in einigen Fällen doch die Option des Gasphasentransports genutzt werden. Das Prinzip, zwei Metalle gleichzeitig einem chemischen Transport zu unterwerfen und als Produkte intermetallische Phasen abzuscheiden, ist zwar schon seit längerem bekannt, wurde aber erst in neuerer Zeit umfassender erkundet.^[18] Dass dabei auch subvalente Verbindungen abgeschieden werden können,

wurde beim gekoppelten Transport von Palladium und Aluminium mit Iod erstmals gezeigt: Neben verschiedenen intermetallischen Phasen fiel dabei auch das ternäre Subiodid Pd_5AlI_2 an.^[19]

Bismutsubhalogenide in reiner Form herzustellen, ist aus mehreren Gründen recht schwierig: Zum einen zersetzen oder bilden sich die Verbindungen fast ausnahmslos peritektisch. Zum anderen entmischt sich die flüssige Phase unterhalb einer kritischen Temperatur in eine halogenreiche und eine extrem halogenarme Schmelze. Außerdem befinden sich bei den üblichen Reaktionstemperaturen von über 400 °C erhebliche Mengen von Bismutdampf und Bismuthalogeniden in der Gasphase, die sich beim Abkühlen niederschlagen. Das Finden geeigneter Synthesebedingungen wird durch die vielfach nur bruchstückhaft bekannten Phasendiagramme erschwert. Auch die Berechnung von Transportgleichgewichten scheitert am Mangel thermodynamischer Daten und an unzureichender Kenntnis der Gasphasenspezies. Es ist daher nicht auszuschließen, dass sowohl in den ternären Systemen, in denen bereits Verbindungen entdeckt wurden, als auch in jenen, welche bislang weniger vielversprechend erscheinen, noch weitere ternäre Bismutsubhalogenide gefunden werden können.

Wirklich bemerkenswert sind die chemischen Eigenschaften der binären wie auch der ternären Subhalogenide des Bismuts: Sie sind in erstaunlich geringem Maße oxidationsempfindlich. In diesem Punkt unterscheiden sie sich markant von den meisten anderen subvalenten Verbindungen. Alle Bismutsubhalogenide können ohne wahrnehmbare Zersetzung mehrere Tage bis Monate an der Luft belassen werden; einige widerstehen sogar verdünnten Mineralsäuren.

3. „Poröse“ Metalle

Mit Nickel bildet Bismut zwei intermetallische Phasen, BiNi und Bi_3Ni , die sich bei 655 °C bzw. 469 °C peritektisch zersetzen.^[20] Setzt man die beiden Elemente zusammen mit Iod bei einer Temperatur um, die etwas oberhalb des Zersetzungspunktes von Bi_3Ni liegt, so kann über chemischen Gasphasentransport gezielt das Subiodid $\text{Bi}_{5.6}\text{Ni}_5\text{I}$ hergestellt werden.^[21]

Schon die Nadelform der Kristalle deutet auf eine ausgeprägt anisotrope Kristallstruktur hin. Diese wird maßgeblich bestimmt durch doppelwandige, dekagonale Röhren aus Ni- und Bi-Atomen (Abbildung 3). In einer solchen Röhre sind die jeweiligen Metallatome in regulären Fünfecken angeordnet, die in gestaffelter Konformation übereinander gestapelt sind. Im zentralen Kanal der koaxialen Röhren finden sich weitere Bi-Atome, sodass recht kompakte, metallische Stäbe mit einem Durchmesser von über 1.1 nm vorliegen. Die nichtkristallographische Eigensymmetrie der Röhren, die einer $\bar{5}$ -Drehinversionsachse entspricht, macht eine raumfüllende Stabpackung unmöglich. Die so verbleibenden porenartigen Hohlräume enthalten die I^- -Ionen, die sich allerdings nicht ohne Zersetzung des Subiodids aus der Struktur entfernen lassen.

$\text{Bi}_{5.6}\text{Ni}_5\text{I}$ ist ein mäßig guter elektrischer Leiter, dessen Widerstand mit der Temperatur ansteigt (Abbildung 4). Da

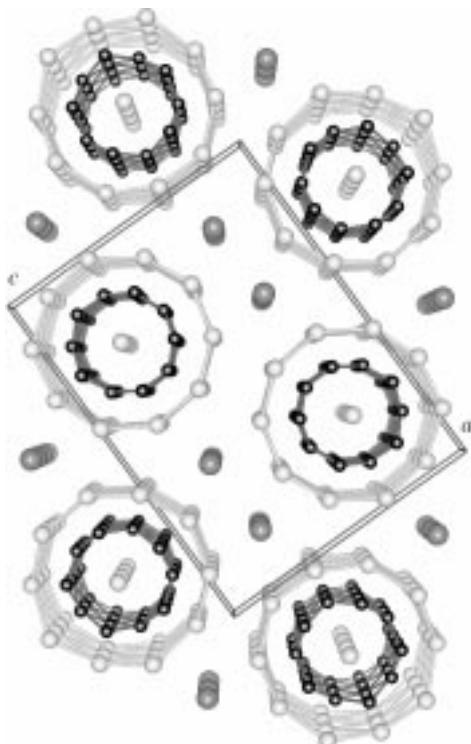


Abbildung 3. Kristallstruktur von $\text{Bi}_{5.6}\text{Ni}_5\text{I}$. Der intermetallische Strukturteil aus dekagonalen Röhren von Bi- und Ni-Atomen ist durch Verbindungsstriche hervorgehoben. Ni-Atome sind schwarz dargestellt.

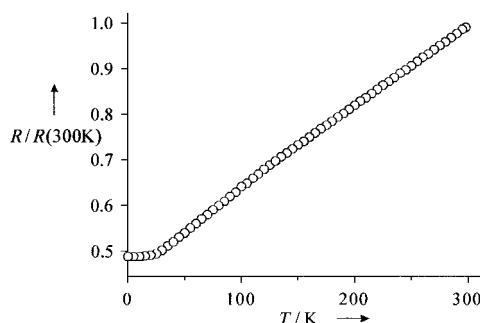


Abbildung 4. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands eines Kristalls von $\text{Bi}_{5.6}\text{Ni}_5\text{I}$, parallel zu den intermetallischen Stäben in der Struktur gemessen.

die Doppelreihen der I^- -Ionen Bereiche der Elektronenlokalisierung darstellen und die intermetallischen Stäbe nur schmale Kontaktflächen haben, erfolgt die Elektronenleitung vorwiegend im Inneren der einzelnen Stäbe. Anschaulich kann man sich also eine $\text{Bi}_{5.6}\text{Ni}_5\text{I}$ -Kristallnadel als Bündel aus parallelen, teils isolierten, metallischen Fasern vorstellen.

Ein nach ganz anderen Prinzipien aufgebautes „poröses“ Metall ist $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$.^[22] Die Kristallstruktur basiert auf einem lockeren, dreidimensionalen Netzwerk aus Rh-zentrierten $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Würfeln und quadratischen Antiprismen, die über gemeinsame Kanten verknüpft sind (Abbildung 5). Br^- -Ionen füllen die chiralen Poren des intermetallischen Gerüstes. Formuliert man $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ als $(\text{Bi}_4\text{Rh})_3\text{Br}_2$, so tritt schon in der Summenformel der enge Bezug zur intermetallischen Phase $\alpha\text{-Bi}_4\text{Rh}$ zutage. Ähnlich wie im Subbromid besteht die kubische Kristallstruktur von $\alpha\text{-Bi}_4\text{Rh}$ aus kantenverknüpften $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Polyedern.^[23] Mittels quantenme-

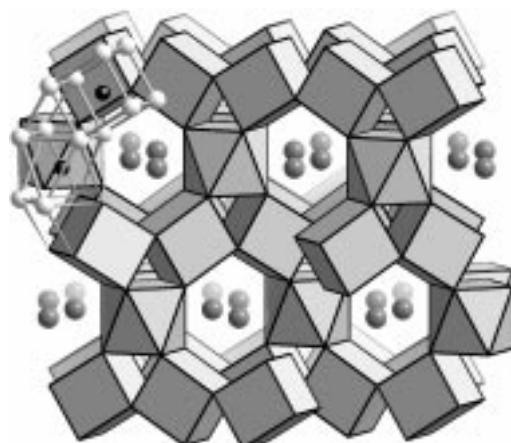


Abbildung 5. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$. Kantenverknüpfe $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Würfel und quadratische $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Antiprismen bilden ein Raumnetzwerk, in dessen chirale Kanäle Br^- -Ionen eingelagert sind.

chanischer Rechnungen unter Einbindung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) konnte für $\alpha\text{-Bi}_4\text{Rh}$ gezeigt werden, dass die Bi-Atome ihre freien Elektronenpaare in einen Bereich der Struktur richten, der von der metallischen Bindung im Innern der Polyeder abgewandt ist.^[24] Überträgt man diese Vorstellung auf das Subbromid $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$, so offenbart sich eine vergleichbare räumliche Trennung in Bereiche mit weitgehend delokalisierten Elektronen (Leitungselektronen im $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Polyedergerüst) und Bereiche mit hoher elektronischer Lokalisierung (freie Elektronenpaare auf der Gerüstoberfläche und Br^- -Ionen in den Poren).

4. Zweidimensionale Metalle

Ähnlich wie in $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ wird auch in $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ die intermetallische Teilstuktur von kantenverknüpften $[\text{PtBi}_{8/2}]$ -Würfeln gebildet (Abbildung 6).^[25] In diesem Fall erfolgt die Polyederverknüpfung allerdings nur in zwei Raumrichtungen zu ebenen Kagomé-Netzen. Die hexagonal-prismatischen Lücken eines Netzes bieten Platz für jeweils ein I^- -Ion. Die Schichtpakete sind voneinander abwechselnd durch eine Lage aus I^- -Ionen oder eine Schicht aus parallel angeordneten ${}^1_{\infty}[\text{BiI}_4^-]$ -Zickzackketten getrennt.

Die würfelförmige Koordination der Pt-Atome ist insofern interessant, als in den binären intermetallischen Phasen die Pt-Atome stets oktaedrisch von sechs Bi-Atomen umgeben sind. Hingegen findet sich eine würfelförmige Umgebung für das Pt-Atom in Kombination mit dem elektronenärmeren Element Blei in der Verbindung Pb_4Pt .^[26] Gliedert man $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ gemäß $([\text{Bi}_4\text{Pt}]_3)^{4+}(\text{BiI}_4)^-(\text{I}^-)_3$ auf, so kommt jedem $[\text{PtBi}_{8/2}]$ -Würfel eine Ladung von +4/3 zu. Damit ist ein solcher Würfel zwar noch längst nicht isoelektronisch zu einem $[\text{PtPb}_{8/2}]$ -Würfel, doch scheint eine kritische Valenzelektronenkonzentration unterschritten zu sein, unterhalb derer die würfelförmige Koordination begünstigt ist.

Koordinationszahl und -modus ändern sich beim Übergang vom Platin zum leichteren homologen Element Nickel. Das System Bi/Ni wurde bereits im Zusammenhang mit dem

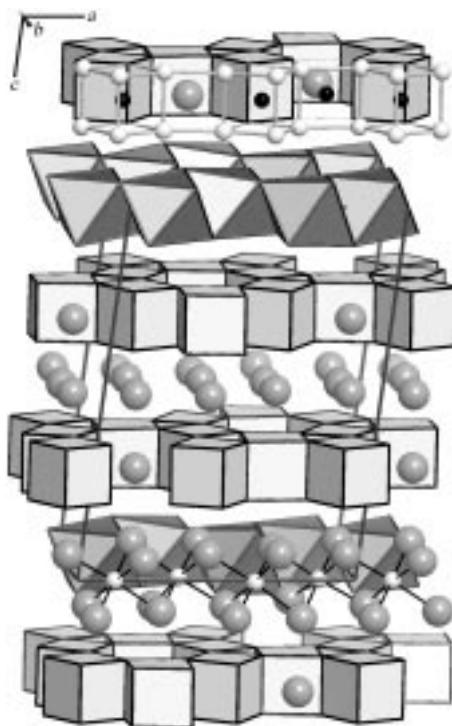


Abbildung 6. Kristallstruktur von $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$. Die kantenverknüpften $[\text{PtBi}_{82}]$ -Würfel bilden ein Kagomé-Netz, in dessen hexagonal-prismatische Lücken I^- -Ionen eingelagert sind. Zwischen den Netzen finden sich Monolagen von I^- -Ionen und Schichten aus Tetraiodobismutat(III)-Ketten.

Subiodid $\text{Bi}_{5.6}\text{Ni}_5\text{I}$ angesprochen, welches sich von der intermetallischen Phase BiNi ableiten lässt.^[27] Doch auch Bi_3Ni kann mit Halogenen partiell oxidiert werden. Dazu muss bei der Präparation lediglich darauf geachtet werden, dass die Temperatur des Peritektikums von Bi_3Ni nicht überschritten wird.

Auf diese Weise gelangt man zu $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ und den isotopen Verbindungen $\text{Bi}_{12.86}\text{Ni}_4\text{I}_6$ ^[28] und $\text{Bi}_{12.86}\text{Ni}_4\text{Br}_6$.^[29] In ihren Kristallstrukturen sind die charakteristischen Baueinheiten der intermetallischen Phase Bi_3Ni konserviert.^[30] Dabei handelt es sich um einfach überdachte trigonale Prismen aus Bismutatomen, die über beide noch freien Rechteckflächen zu linearen Strängen kondensiert sind (Abbildung 7). Als Folge der Prismenkondensation bilden die Ni-Atome, die sich in den Zentren der Prismen befinden, eine Zickzackkette mit vergleichsweise kleinen, aber dennoch nichtbindenden Ni-Ni-Abständen. Diese Prismenstränge haben bereits die Zusammensetzung $_{\infty}^1[\text{NiBi}_{1/1}\text{Bi}_{6/3}] = \text{Bi}_3\text{Ni}$ und ergeben, zu einer Stabpackung zusammengefügt, die intermetallische

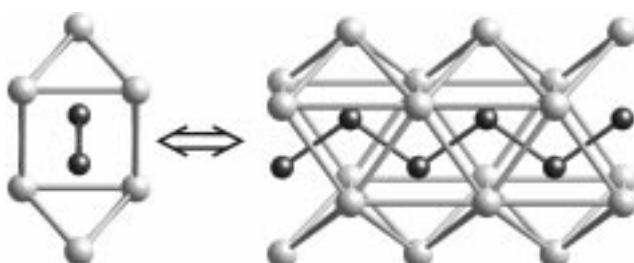


Abbildung 7. Zwei Ansichten eines Prismenstranges der Zusammensetzung $_{\infty}^1[\text{NiBi}_{1/1}\text{Bi}_{6/3}] = \text{Bi}_3\text{Ni}$.

Phase. Im Subiodid $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3 = (\text{Bi}_3\text{Ni})_4\text{I}_3$ sind die Prismenstränge nicht mehr raumfüllend gepackt; stattdessen bilden sie poröse Doppelschichten (Abbildung 8). I^- -Ionen füllen die kanalartigen Hohlräume und trennen die Schichtpakete voneinander.

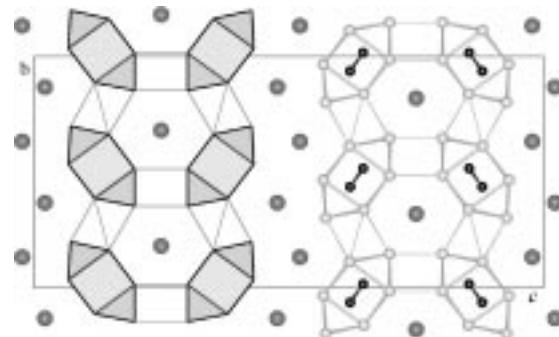


Abbildung 8. Kristallstruktur von $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$. Die Doppelschichten aus Bi_3Ni -Prismensträngen sind hervorgehoben.

Die halogenreicheren Subhalogenide der Summenformel $\text{Bi}_{12.86}\text{Ni}_4\text{X}_6 = (\text{Bi}_3\text{Ni})_4(\text{Bi}_{0.86}\text{X}_4)\text{X}_2$ mit $\text{X} = \text{Br}$ oder I weisen einen noch geringeren Grad der Verknüpfung zwischen den intermetallischen Strängen auf: Es liegen stark gewellte Einfachschichten vor, die durch isolierte Halogenid-Ionen und Halogenobismutat(III)-Gruppen voneinander separiert sind (Abbildung 9). Hinter dem nicht ganzzahligen stöchiometrischen Koeffizienten des anionischen Strukturteils $(\text{Bi}_{0.86}\text{X}_4)$ verbirgt sich eine komplizierte Abfolge kurzer Kettenstücke aus trans-kantenverknüpften $[\text{BiX}_6]$ -Oktaedern. Durch deren unterschiedliche Länge wird die metrische Anpassung des ionischen an den intermetallischen Strukturteil bewirkt.

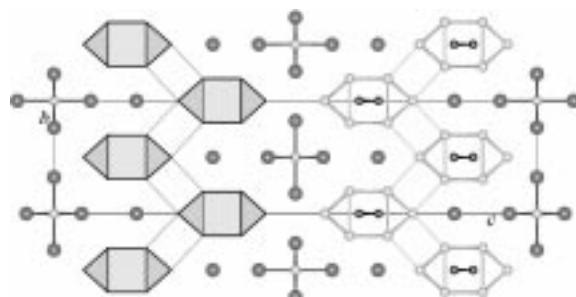


Abbildung 9. Kristallstruktur von $\text{Bi}_{12.86}\text{Ni}_4\text{I}_6$. Zwischen den stark gewellten Einfachschichten aus Bi_3Ni -Prismensträngen befinden sich isolierte I^- -Ionen und oligomere Iodobismutat(III)-Gruppen.

Wie gezeigt, verringern sich mit fortschreitender Oxidation die Kontakte zwischen den intermetallischen Strängen; parallel dazu wird aber die Bindung innerhalb eines Prismenstranges gestärkt. Dies äußert sich unmittelbar in der allgemeinen Verkürzung der interatomaren Abstände beim Übergang von Bi_3Ni zu $\text{Bi}_{12.86}\text{Ni}_4\text{X}_6$. Die Variationen in den interatomaren Abständen lassen sich bis ins Detail mit Veränderungen in den elektronischen Verhältnissen korrelieren (Tabelle 1 und Abbildung 10). Die Oxidation bewirkt den Abfluss von Elektronen aus dem metallischen Strukturteil in

Tabelle 1. Entwicklung interatomarer Abstände [pm] bei der partiellen Oxidation von Bi_3Ni mit Iod.^[a]

	Bi_3Ni	$\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$	$\text{Bi}_{12.86}\text{Ni}_4\text{I}_6$
Bi–Bi	348	333	328
Ni–Ni	263	255	252

[a] Bi–Bi bezeichnet den Abstand des überdachenden Bi-Atoms zu den vier benachbarten Bi-Atomen eines trigonalen Prismas. (Siehe Abbildung 7 und 10.)

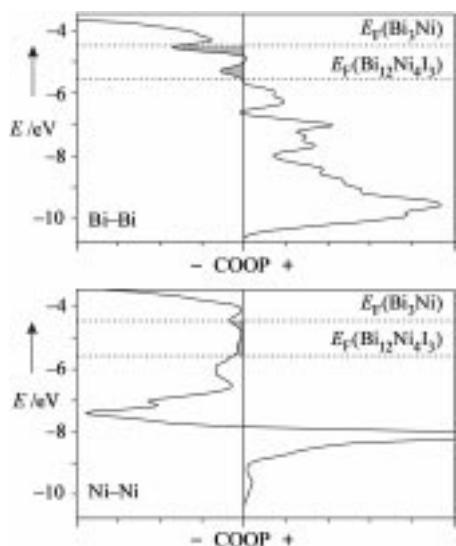


Abbildung 10. Entleerung antibindender Zustände durch Absenkung des Fermi-Niveaus (E_F) bei der Oxidation von Bi_3Ni zu $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ (COOP = Crystal Orbital Overlap Population). Siehe Tabelle 1.

energetisch tief liegende Zustände der Halogenatome. Dadurch werden Energieniveaus an der Fermi-Kante entleert, welche in Bi_3Ni noch besetzt sind. Da diese entleerten Zustände vorwiegend antibindenden Charakter haben, resultieren eine stärkere chemische Bindung und kürze interatomare Abstände.

Von der Modifikation der elektronischen Gegebenheiten sind auch die physikalischen Eigenschaften betroffen. Während Bi_3Ni als unmagnetisch beschrieben wurde, durchläuft $\text{Bi}_{12.86}\text{Ni}_4\text{I}_6$ bei 25 K den magnetischen Ordnungsprozess von einem Pauli-Paramagneten zu einem Bandferromagneten.

5. Quasieindimensionale Metalle

Der Übergang vom zwei- zum eindimensionalen Metall deutete sich beim Subbromid $\text{Bi}_{12.86}\text{Ni}_4\text{Br}_6$ bereits an und wird mit einem weiteren Vertreter aus demselben ternären System vollzogen: In der noch halogenreicheren Verbindung $\text{Bi}_{6.86}\text{Ni}_2\text{Br}_5 = (\text{Bi}_3\text{Ni})_2(\text{Bi}_{0.86}\text{Br}_4)\text{Br}$ liegen die $^{[1]}[\text{NiBi}_{1/1}\text{Bi}_{6/3}]$ -Prismenstränge vollständig isoliert voneinander vor (Abbildung 11).^[31] Das metrische Passungsproblem zwischen dem recht starren intermetallischen Strang und den Bromobismutat(II)-Ionen wird hier in experimentell nachvollziehbarer Weise gelöst, indem eine inkommensurabel modulierte Kristallstruktur gebildet wird. Modellhaft bedeutet dies, dass der mit der Summenformel $(\text{Bi}_{0.86}\text{Br}_4)$ angegebene ionische Strukturteil aus einer komplizierten Abfolge unterschiedlich

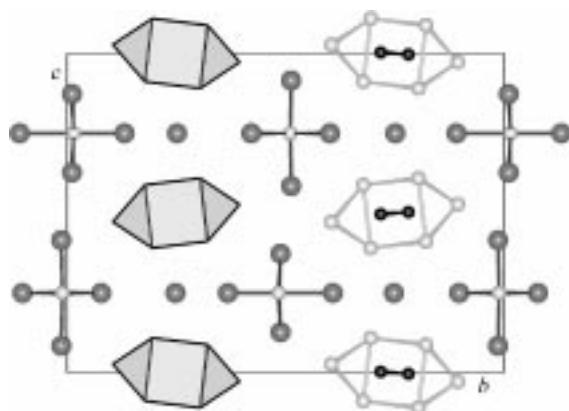


Abbildung 11. Die inkommensurabel modulierte Kristallstruktur von $\text{Bi}_{6.86}\text{Ni}_2\text{Br}_5$ in vereinfachter, auf eine Elementarzelle bezogener Darstellung. Die Bi_3Ni -Prismenstränge sind durch Bromid- und Bromobismutat(II)-Ionen voneinander isoliert.

langer Kettenstücke *trans*-kantenverknüpfter $[\text{BiBr}_6]$ -Oktaeder besteht, die sich zudem noch in zwei verschiedenen Orientierungen abwechseln.

Es ist offensichtlich, dass Elektronen nur innerhalb des metallischen Bindungssystems der eindimensionalen Polyederstränge leicht beweglich sein können. Dennoch sollte besser von einem „quasieindimensionalen“ Metall gesprochen werden, da es nach dem Peierls-Theorem keine echten eindimensionalen Metalle geben sollte und hier noch immer dreidimensionale, wenngleich stark anisotrope Festkörper diskutiert werden.

Dass derartige Verbindungen tatsächlich noch metallische Leitfähigkeit aufweisen können, wurde am Beispiel von $\text{Bi}_9\text{Ir}_2\text{I}_3$ gezeigt (Abbildung 12).^[32] Dieses Subiodid bildet

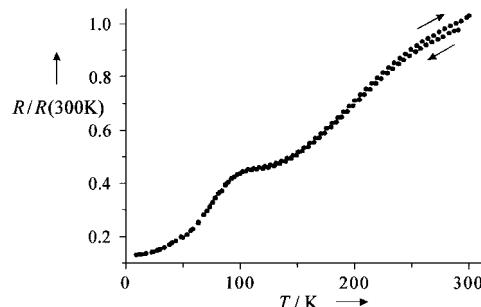


Abbildung 12. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands des quasieindimensionalen Metalls $\text{Bi}_9\text{Ir}_2\text{I}_3$.

zusammen mit $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ und $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{Br}_3$ eine kleine Gruppe von Verbindungen, welche zwar dieselben stöchiometrischen Koeffizienten haben, aber nicht isotyp kristallisieren. Ihnen gemeinsam ist der Aufbau des intermetallischen Strukturteils, der aus isolierten $^{[1]}[\text{MBi}_{1/1}\text{Bi}_{7/2}]$ -Polyedersträngen besteht (Abbildung 13). Darin ist jedes M-Atom von acht Bi-Atomen in Form eines zweifach überdachten trigonalen Prismas umgeben. Die Polyeder sind über Dreieck- und Rechteckflächen miteinander verknüpft.

In $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{I}_3$ ist die einfachste Anordnungsvariante der Stränge realisiert, bei der alle Stränge in dieselbe Richtung weisen. In $\text{Bi}_9\text{Rh}_2\text{Br}_3$ und $\text{Bi}_9\text{Ir}_2\text{I}_3$ wechseln sich schichtweise

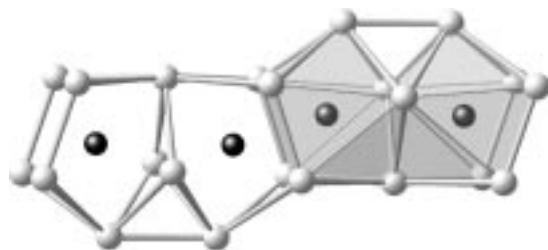


Abbildung 13. Leicht gewellter Strang aus flächenverknüpften $[MBi_{1/1}Bi_{7/2}]$ -Polyedern in $Bi_9M_2X_3$.

zwei Orientierungen ab, wobei streng eine 2-1- bzw. 2-2-Abfolge der entsprechenden Schichten eingehalten wird (Abbildung 14). Die strukturelle Differenzierung in drei

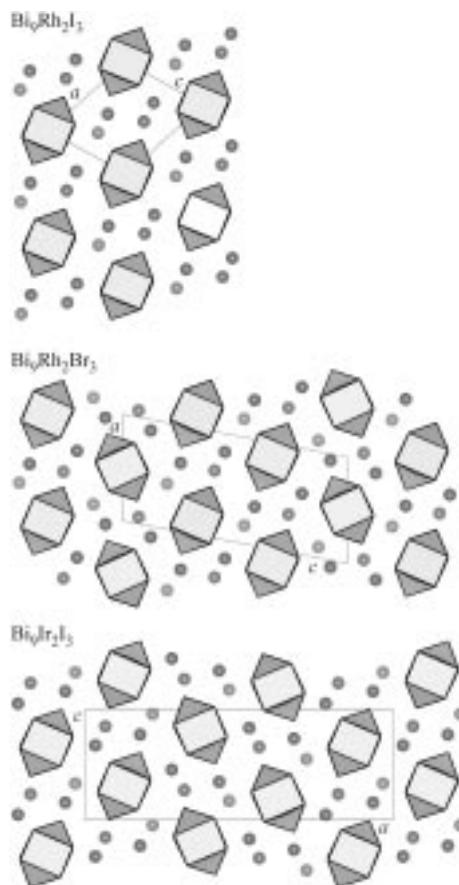


Abbildung 14. Unterschiedliche Relativanordnungen der $^1_\infty[MBi_{1/1}Bi_{7/2}]$ -Polyederstränge in $Bi_9Rh_2I_3$, $Bi_9Rh_2Br_3$ und $Bi_9Ir_2I_3$.

verschiedene Packungsvarianten lässt sich anschaulich deuten: Offensichtlich bestimmen die $^1_\infty[MBi_{1/1}Bi_{7/2}]$ -Stränge maßgeblich die zu ihnen parallele Translationsperiode. Da somit eine Richtung durch den intermetallischen Strukturteil festgelegt ist, müssen die beiden anderen Raumrichtungen genutzt werden, um den ungleichen Platzbedürfnissen von Br^- und I^- -Ionen Rechnung zu tragen.

An dieser Stelle soll kurz auf die bemerkenswerte Kristallchemie der Anionen eingegangen werden. In allen bisher diskutierten ternären Bismutsubhalogeniden sind die Halogenid-Ionen von acht bis zwölf benachbarten Bi-Atomen

umgeben. Derart hohe Koordinationszahlen für Anionen sind ungewöhnlich, treten aber auch bei anderen metallreichen Verbindungen auf, z.B. in Subsulfiden wie $Ta_6S^{[33]}$ mit $KZ(S)=7$ und $V_3S^{[34]}$ mit $KZ(S)=10$. Unter diesem Blickwinkel haben die Anionen also eher die kristallchemische Funktion eines dritten Legierungspartners. Genau dieser Aspekt trifft für die im Folgenden beschriebenen Verbindungen nicht mehr zu; vielmehr nehmen die Halogenid-Ionen nun die für sie typischen zwei- oder dreifach verbrückenden Positionen ein.

Recht übersichtliche Beispiele dafür sind die Kolumnarstrukturen von Bi_4RuBr_2 und Bi_4RuI_2 .^[35] Beide Strukturen, die sich nur in Details unterscheiden, setzen sich aus unendlichen Strängen flächenverknüpfter quadratischer $[RuBi_{8/2}]$ -Antiprismen zusammen (Abbildung 15). Die Kanten jedes

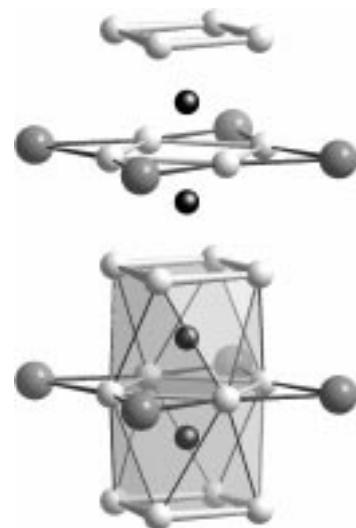


Abbildung 15. Strang aus flächenverknüpften quadratischen $[RuBi_{8/2}]$ -Antiprismen in den Kolumnarstrukturen von Bi_4RuBr_2 und Bi_4RuI_2 . Die Kanten der größeren Bi_4 -Quadrate sind durch Halogenid-Ionen überbrückt.

zweiten Bi_4 -Quadrats innerhalb eines Stranges sind mit Halogenid-Ionen überbrückt. Die Ru-Atome auf der zentralen Achse sind nicht äquidistant angeordnet, sondern bilden Paare. Durch Bandstrukturrechnungen konnte gezeigt werden, dass der vergleichsweise kleine Ru-Ru-Abstand jedoch nicht auf eine direkte Bindung infolge einer Peierls-Verzerrung zurückzuführen ist; vielmehr resultiert er aus der Bindung der Ru-Atome zu den Bi-Atomen der halogenverbrückten Bi_4 -Quadrate, die etwa dreimal stärker ist als jene zu den halogenfreien Bi_4 -Quadrate.

Die Kristallstrukturen von Bi_4RuBr_2 und Bi_4RuI_2 können als Defektvarianten des W_5Si_3 -Typs aufgefasst werden. Dabei nehmen die Bi-Atome Kationenplätze ein, während die beiden kristallchemisch verschiedenen Gitterplätze der Silicid-Anionen zum einen von Halogenid-Ionen und zum anderen von Ru-Atomen besetzt werden. Diese bemerkenswerte Analogie wirft von Seiten der Kristallchemie ein bezeichnendes Licht auf die elektronische Situation der Ru-Atome in den genannten Subhalogeniden.

6. Ionische und molekulare Cluster

Setzt man an Bi_4RuBr_2 erneut die „chemische Schere“ der Oxidation mit Brom an, so wird der eindimensionale intermetallische Strang in Stücke geschnitten. Das Ergebnis ist ein deutlich halogenreicheres Subbromid mit der Zusammensetzung $\text{Bi}_{24}\text{Ru}_3\text{Br}_{20}$.^[36] Das dazu isotype Chlorid $\text{Bi}_{24}\text{Ru}_3\text{Cl}_{20}$ sowie Mischkristalle beider Verbindungen sind ebenfalls bekannt.^[37]

Die besagten Ausschnitte aus dem $[\text{RuBi}_6\text{Br}_{12}]^2-$ -Strang umfassen jeweils drei flächenverknüpfte, quadratische Antiprismen aus Bi-Atomen (Abbildung 16). Der Stapel wird auf

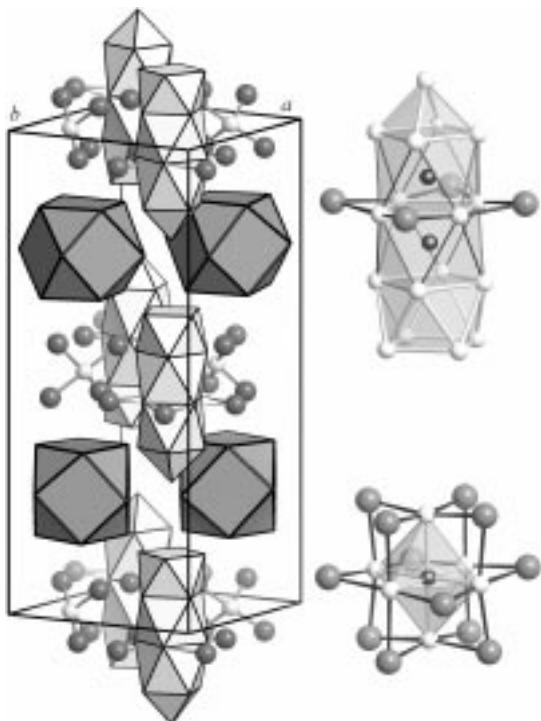


Abbildung 16. Kristallstruktur von $\text{Bi}_{24}\text{Ru}_3\text{Br}_{20}$ sowie Detaildarstellungen des kuboktaedrischen $[\text{RuBi}_6\text{Br}_{12}]^{2-}$ -Clusters und des $[\text{Ru}_2\text{Bi}_{17}\text{Br}_4]^{3+}$ -Stapels.

einer Seite durch ein einzelnes Bi-Atom abgeschlossen und enthält nur zwei Ru-Atome; vier Br⁻-Ionen umgeben den mittleren Vierring aus Bi-Atomen. Eine andere Deutung des $[\text{Ru}_2\text{Bi}_{17}\text{Br}_4]$ -Stapels ist die formale Auftrennung in ein quadratisches Bi_8^{2+} -Antiprisma, eine quadratische Bi_5^{3+} -Pyramide und das $[\text{Ru}_2\text{Bi}_4\text{Br}_4]$ -Mittelstück. Die Zuordnung von Ladungen zu den Polykationen basiert auf modifizierten Wade-Regeln, wobei jedes Bi-Atom mit drei 6p-Elektronen zur Bindung im Gerüst beiträgt.^[38] Der Gestalt nach entspricht die Bi_5 -Pyramide einem *nido*-Cluster und sollte folglich mit 14 Gerüstelektronen (GE) stabil sein, was zur Gesamtladung +1 führt. Analog stellen das quadratische Bi_8^{2+} -Antiprisma einen *arachno*-Cluster (22 GE) und die in der Einleitung erwähnte trigonale Bi_5^{3+} -Bipyramide (siehe Abbildung 2) einen *closo*-Cluster (12 GE) dar.

In $\text{Bi}_{24}\text{Ru}_3\text{Br}_{20}$ wird der Ladungsausgleich durch zwei verschiedene anionische Komponenten gewährleistet: kuboktaedrische $[\text{RuBi}_6\text{Br}_{12}]^{2-}$ -Cluster und $[\text{BiBr}_4]^-$ -Gruppen. Im

$[\text{RuBi}_6\text{Br}_{12}]^{2-}$ -Cluster ist das zentrale Ru-Atom von sechs Bi-Atomen oktaedrisch umgeben (Abbildung 16). Alle zwölf Kanten des Oktaeders sind mit Br⁻-Ionen überbrückt. Während die kleinen Bi-Ru-Abstände als überwiegend kovalente Einfachbindungen aufgefasst werden können, lassen die großen Kantenlängen des Oktaeders kaum Wechselwirkungen zwischen den Bi-Atomen zu.

Sehr aufschlussreich ist ein Vergleich mit der Kristallstruktur von BiBr: Im $[\text{RuBi}_6\text{Br}_{12}]^{2-}$ -Cluster ist jedes Bi-Atom in einer Ebene durch vier verbrückende Br⁻-Ionen und senkrecht dazu durch das Ru-Atom koordiniert; in der aus Ketten aufgebauten Struktur von BiBr = $(\text{Bi}^0)(\text{Bi}^{II})\text{Br}_{4/2}$ ist jedes äußere Bi^{II}-Atom in entsprechender Weise an vier verbrückende Br⁻-Ionen sowie senkrecht dazu an ein inneres Bi⁰-Atom gebunden (siehe Abbildung 1). Somit stehen die beiden $(\text{Bi}^{II}\text{Br}_2)$ -Teilstrukturen in BiBr und im $[\text{RuBi}_6\text{Br}_{12}]^{2-}$ -Cluster im gleichen Verhältnis zueinander wie die Kettenstruktur von $\alpha\text{-PdCl}_2$ und die Clusterstruktur von $\beta\text{-PdCl}_2$.^[39] Formal ist das $[\text{RuBi}_6\text{Br}_{12}]^{2-}$ -Ion demnach in eine elektroneutrale $(\text{Bi}^{III}\text{Br}_2)_6$ -Hülle und ein inneres Ru-Atom der Oxidationsstufe – II aufzuteilen. In der Zählweise der Komplexchemie kommt man unter Berücksichtigung der sechs Bi-Ru-Bindungen auf 16 Valenzelektronen (VE) für das Zentralatom. Obwohl damit noch keine Aussage über die tatsächliche Ladungsverteilung verbunden ist, wird die Hypothese einer negativen Partialladung am Ru-Atom durch die Topologie des $[\text{RuBi}_6\text{Br}_{12}]$ -Clusters gestützt: Der Cluster entspricht einem Ausschnitt aus dem NaCl-Typ, wobei Ru- und Br-Atome gemeinsam die Anionenpositionen einnehmen. Darüber hinaus lassen sich zahlreiche Beispiele ähnlich aufgebauter Cluster anführen, in denen das von positiv geladenen Atomen umgebene, interstitielle Atom eindeutig anionischen Charakter hat.^[4, 40]

Der stufenweise Übergang von ausgedehnten intermetallischen und salzartigen Bereichen zu einem Ionengitter aus kleinen, geladenen Einheiten, in dem $\text{Bi}_{24}\text{Ru}_3\text{Br}_{20}$ mit seinen oligomeren $[\text{Ru}_2\text{Bi}_{17}\text{Br}_4]$ -Clusterstapeln einen Zwischen- schritt darstellt, wird mit den Subhalogeniden $\text{Bi}_{14}\text{Si}_2\text{MI}_{12}$ und $\text{Bi}_{12-x}\text{MX}_{13-x}$ vollendet. Beide Strukturtypen weisen dem CsCl-Typ analoge Anordnungen ionischer Baugruppen auf.

In den beiden quaternären Phasen der Formel $\text{Bi}_{14}\text{Si}_2\text{MI}_{12}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) handelt es sich dabei um $[\text{Bi}_8\text{Si}_2]^{3+}$ -Kationen und $[\text{MBi}_6\text{I}_{12}]^{3-}$ -Anionen (Abbildung 17).^[41] Die Zuordnung der Ionenladungen geht auf Bandstrukturrechnungen zurück, aus denen hervorgeht, dass alle bindenden und nichtbindenden Orbitale des kuboktaedrischen $[\text{MBi}_6\text{I}_{12}]^{3-}$ -Clusters gefüllt sein sollten (18 VE für M). Das $[\text{Bi}_8\text{Si}_2]^{3+}$ -Polyeder besteht aus einem quadratischen Antiprisma von Bi-Atomen, dessen Quadratflächen jeweils mit einem Si-Atom überdacht sind. Damit ist das Kation topologisch äquivalent zum 1,10-Dicarba-closodekaboran(10)-Molekül^[42] und zum anionischen Cluster *closo*-[Li₂Sn₈]⁴⁻,^[43] hat im Unterschied zu diesen aber drei Gerüstelektronen mehr, als es nach den Wade-Regeln für das *closo*-Polyeder (22 GE) optimal wäre. Die zweifache Entartung des antibindenden HOMO, welches die drei überzähligen Elektronen enthält, wird durch eine geringfügige, aber nachweisbare Verzerrung des $[\text{Bi}_8\text{Si}_2]^{3+}$ -Ions aufgehoben (Jahn-Teller-Instabilität).

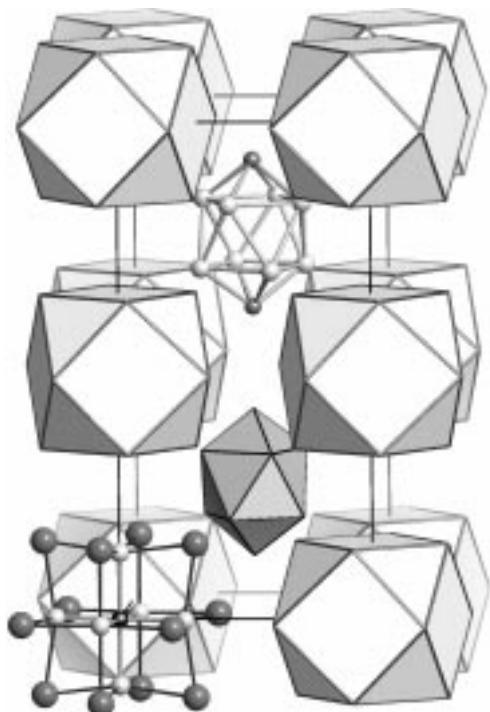


Abbildung 17. Kristallstruktur von $\text{Bi}_{14}\text{Si}_2\text{IrI}_{12}$ mit $[\text{Bi}_8\text{Si}_2]^{3+}$ -Polyedern und $[\text{IrBi}_6\text{I}_{12}]^{3-}$ -Kuboktaedern.

Die ionische Formulierung als Clustersalz korrespondiert mit dem Halbleiterverhalten von $\text{Bi}_{14}\text{Si}_2\text{IrI}_{12}$. Doch reicht schon eine geringfügige thermische Aktivierung aus, um die sehr kleine Bandlücke von rund 0.1 eV zu überwinden und Elektronen zu mobilisieren. Bemerkenswert ist auch das magnetische Verhalten von $\text{Bi}_{14}\text{Si}_2\text{IrI}_{12}$: Der Paramagnetismus der ungepaarten Elektronen wird von einem so gewaltigen diamagnetischen Beitrag überlagert, dass die Suszeptibilität bis zu tiefen Temperaturen im negativen Wertebereich bleibt (Abbildung 18).

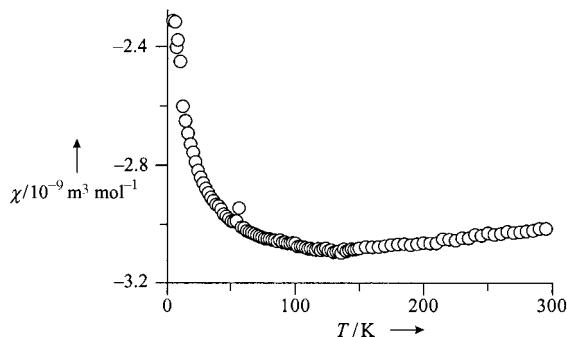


Abbildung 18. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Malsuszeptibilität von $\text{Bi}_{14}\text{Si}_2\text{IrI}_{12}$.

Die Subhalogenide mit der mittleren Zusammensetzung $\text{Bi}_{12-x}\text{MX}_{13-x}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; x < 1$) weisen Phasenbreiten auf, welche aus geringfügig veränderlichen Anteilen der enthaltenen Baugruppen resultieren.^[44] Bei diesen handelt es sich um die homonuklearen Polykationen Bi_5^+ und Bi_6^{2+} sowie die Clusteranionen $[\text{MBi}_6\text{X}_{12}]^-$ und $[\text{MBi}_6\text{X}_{13}]^{2-}$ (Abbildung 19). Während die quadratische Bi_5^+ -Pyramide

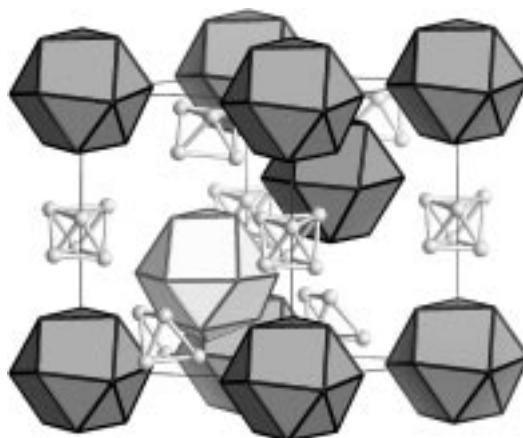


Abbildung 19. Kristallstruktur von $\text{Bi}_{11,67}\text{IrBr}_{12,67} = \text{Bi}_{34}\text{Ir}_3\text{Br}_{37}$ mit Bi_5^+ - und Bi_6^{2+} -Polykationen sowie $[\text{IrBi}_6\text{Br}_{12}]^-$ -Kuboktaedern (dunkel) und $[\text{IrBi}_6\text{Br}_{13}]^{2-}$ -Clustern (hell).

mit 14 GE problemlos als *nido*-Cluster klassifiziert werden kann, ist dies beim verzerrt „oktaedrischen“ Bi_6^{2+} -Ion nicht so offensichtlich. Der vermeintliche Widerspruch zwischen den 16 GE, die auf einen *nido*-Cluster hindeuten, und dem scheinbar geschlossenen Käfig löst sich bei genauerer Betrachtung auf: Die Gestalt des Bi_6^{2+} -Ions weicht stark von der eines regulären Oktaeders ab, so als ob ein siebtes Atom von einem hypothetischen *closو*-Cluster entfernt worden wäre.

Das Subbromid $\text{Bi}_{11,67}\text{IrBr}_{12,67} = \text{Bi}_{34}\text{Ir}_3\text{Br}_{37}$ ist erwartungsgemäß ein diamagnetischer Halbleiter mit beachtlichem elektrischem Widerstand. Die schwarze Farbe der Verbindung zeigt aber, dass die Bandlücke noch unterhalb der Energie sichtbaren Lichts liegen muss.

Einen in der Form nicht erwarteten Abschluss findet die Reihe der bisher bekannten ternären Bismutsubhalogenide in Bi_7RhBr_8 .^[45] Dieses Subbromid besteht nun nicht mehr aus Bismut-Polykationen und Clusteranionen, sondern nur noch aus einer einzigen Sorte ungeladener Baugruppen (Abbildung 20). Doch selbst in den $[\text{RhBi}_7\text{Br}_8]$ -Molekülen manifestieren sich die unterschiedlichen elektronischen Anforderungen der Komponenten. Es treffen zwei scheinbar inkompatible Koordinationsgeometrien aufeinander: eine pentagonale Bipyramide um das zentrale Rh-Atom und die

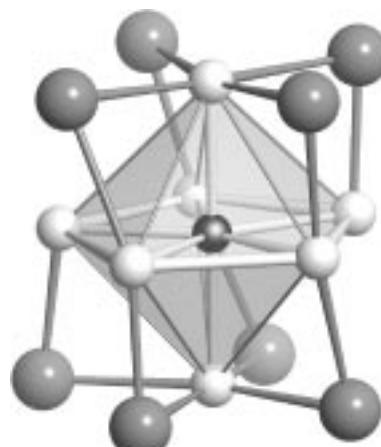


Abbildung 20. Molekularer $[\text{RhBi}_7\text{Br}_8]$ -Cluster.

annähernd quadratische Koordination der apicalen Bi-Atome durch Br⁻-Ionen.

Dementsprechend unübersichtlich sind die Bindungsverhältnisse: Aus Ab-initio-Rechnungen geht hervor, dass die Bi-Atome im zentralen Fünfring untereinander durch eine 5-Zentren-4-Elektronen-Bindung gebunden sind.^[46] Unter den Annahmen, dass a) die sieben Bi-Atome über kovalente Einfachbindungen zum Rh-Atom gebunden sind und b) den quadratisch-planar koordinierten apicalen Bi-Atomen wiederum die Oxidationsstufe +II zuzuordnen ist, lässt sich Bi₇RhBr₈ als (Bi₅)^{VI}(Bi^{II})₂Rh^{II}(Br⁻)₈ formulieren mit 18 VE für das Übergangsmetallatom.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Intermetallische Phasen aus Bismut und einem Übergangsmetall der Gruppen 8 bis 10 können mit Halogenen partiell oxidiert werden. In den dabei erhaltenen ternären Subhalogeniden wird der Bewegungsraum der Leitungselektronen mit zunehmendem Oxidationsgrad immer weiter eingeschränkt. So erstreckt sich die Palette von „porösen“ dreidimensionalen Metallen, die mit Anionen durchsetzt sind (Bi_{5,6}Ni₅I, Bi₁₂Rh₃Br₂), über zweidimensionale Systeme (Bi₁₃Pt₃I₇, Bi₁₂Ni₄I₃, Bi_{12,86}Ni₄X₆) und eindimensionale Systeme (Bi_{6,86}Ni₂Br₅, Bi₉M₂X₃, Bi₄RuX₂) bis hin zu Halbleitern mit sehr kleinen (Bi₁₄Si₂MI₁₂) oder mäßig großen Bandlücken (Bi₂₄Ru₃X₂₀, Bi_{12-x}MX_{13-x}, Bi₇RhBr₈).

Noch zu erkunden ist das Synthesepotential, das sich bei Einwirkung von Chlor und Fluor auf intermetallische Phasen eröffnet. Da diese Halogene stärker oxidierend wirken, werden noch halogenreichere Clustersalze erwartet, die Bandlücken bis in den optischen Bereich aufweisen könnten.

Im allgemeinen Dreiecksdiagramm (Abbildung 21) gruppieren sich die vorgestellten Subhalogenide in einem Phasenfeld, das näherungsweise durch die pseudobinären Schnitte BiX–Bi₄M und Bi₆X₇–BiM begrenzt wird. Der Bismutgehalt variiert zwischen 70 At.-% in Bi₁₂Rh₃Br₂ und 44 At.-% in Bi₇RhBr₈, der Halogengehalt zwischen 12 At.-% in Bi_{5,6}Ni₅I und 50 At.-% in Bi₇RhBr₈. Tendenziell geht ein höherer Halogenanteil mit einem geringeren Gehalt an Übergangsmetall einher, ohne dass jedoch ein funktionaler Zusammenhang zwischen den Anteilen der Komponenten bestünde.

Allen bisher bekannten Verbindungen ist gemeinsam, dass die Halogenid-Ionen keinen direkten Kontakt zu den Übergangsmetallatomen haben, sondern ausschließlich an Bi-Atome gebunden sind. Infolgedessen erfordert ein höherer Halogengehalt eine größere durch Bi-Atome gebildete Oberfläche des intermetallischen Strukturteils. Damit entspricht die vorgenommene Reihung der Subhalogenide nach steigendem Oxidationsgrad zugleich der Ordnung nach zunehmender Durchdringung intermetallischer und salzartiger Strukturbereiche.

Die mit steigendem Oxidationsgrad einhergehende Verkleinerung der intermetallischen Strukturbereiche führt unausweichlich zu einer graduellen Änderung der chemischen Bindung in ihnen. Die metallische Bindung, die sich bei den besonders halogenarmen Verbindungen drei-, zwei- oder eindimensional über den gesamten Kristall erstreckt, wird

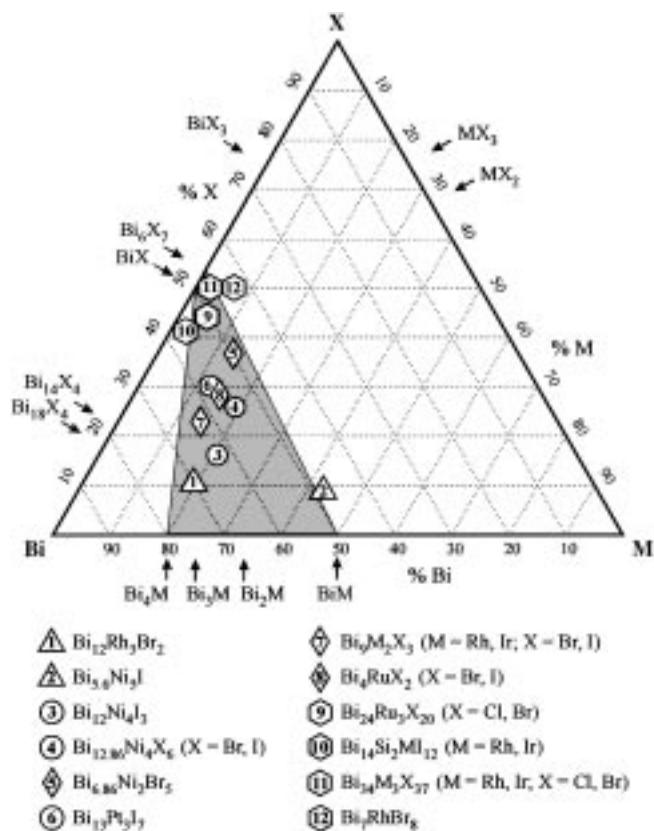


Abbildung 21. Verallgemeinertes Dreiecksdiagramm für das ternäre System Bismut-Übergangsmetall(M)-Halogen(X) mit den bislang bekannten ternären Phasen. Für die quaternären Verbindungen Bi₁₄Si₂MI₁₂ sind der Bismut- und der Silicium-Anteil zusammengefasst. Die Symbole geben an, ob der intermetallische Strukturteil dreidimensional (Dreieck), zweidimensional (Kreis) oder eindimensional (Rauten) ausgedehnt ist oder aus isolierten Clustern besteht (Sechseck).

durch Mehrzentrenbindungen in isolierten Clustern abgelöst und geht schließlich in kovalente Einfachbindungen zwischen den Übergangsmetall- und Bismutatomen über.

Die Stärkung der Bindung innerhalb des von Metallatomen aufgebauten Strukturteils trägt wesentlich zur Stabilisierung der ternären Bismutsubhalogenide bei. Dies gilt nicht nur für die explizit angesprochenen intermetallischen Stränge in den von Bi₃Ni abgeleiteten Subhalogeniden Bi₁₂Ni₄I₃, Bi_{12,86}Ni₄X₆ und Bi_{6,86}Ni₂Br₅, sondern auch für die verschiedenen Typen von Clustern. Die Stabilität der chemischen Bindungen spiegelt sich in der bemerkenswerten chemischen Beständigkeit der Bismutsubhalogenide wider.

Angesichts vergleichsweise robuster und weitgehend eigenständiger Baueinheiten im Festkörper stellt sich die Frage, ob diese mit Hilfe von sperrigen Liganden in Lösung stabilisiert werden können, ähnlich wie es schon mit Clustern von Aluminium,^[47] Gallium^[48] und Indium^[49] gelang. Entsprechende Versuche, ausgehend von Bi₆Br₇ ligandenstabilisierte Bismut-Cluster zu synthetisieren, führten jüngst zum tetrameren [Bi{Si(SiMe₃)₃}]₄.^[50] Derartige Vierringe aus Bi-Atomen sind aber auch auf anderem Wege zugänglich.^[51]

Noch ungeklärt ist die Frage nach dem Valenzzustand der Übergangsmetallatome in den ternären Subhalogeniden. Es lässt sich eine ganze Reihe kristallchemischer und bindungstheoretischer Indizien anführen, die für eine den gängigen

Vorstellungen zuwiderlaufende, negative Oxidationsstufe sprechen: Augenscheinlich weichen sich Übergangsmetallatome und Halogenid-Ionen in den Kristallstrukturen der Subhalogenide aus und werden durch positiv geladene Bismutatome voneinander abgeschirmt. Auch zeigen verschiedene strukturelle Parallelen zu bekannten, heteropolar aufgebauten Verbindungen (z.B. NaCl oder W₅Si₃), dass die in den ternären Bismutsubhalogeniden enthaltenen Übergangsmetallatome typische Anionenpositionen besetzen.

Diese Sichtweise wird zusätzlich durch die Ergebnisse von auf Extended-Hückel-Rechnungen basierenden Populationsanalysen gestützt, welche den Übergangsmetallatomen in all diesen Verbindungen negative Partialladungen zuweisen. Die Triebkraft dafür könnte sein, dass die bereits relativ elektronenreichen Elemente der 8. bis 10. Gruppe mit der Aufnahme weniger zusätzlicher Elektronen Unterschalen komplettieren können (s⁰d¹⁰- oder s²d¹⁰-Konfiguration oder, bei komplexchemischer Zählweise, 16 oder 18 VE). Um diese Problematik näher zu beleuchten, sind vergleichende Untersuchungen mittels Mößbauer-Spektroskopie an iridiumhaltigen Subverbindungen von Bismut, Zinn und Indium sowie verwandten intermetallischen Phasen im Gange. Parallel dazu sollen Dichtefunktionalrechnungen ein verlässlicheres Bild von der chemischen Bindung liefern.

Ein weiteres Charakteristikum der Kristallstrukturen nahezu aller ternären Bismutsubhalogenide ist die inhärente Pseudosymmetrie. Sie resultiert daraus, dass die Eigensymmetrie des intermetallischen Strukturteils nicht auf die gesamte Struktur anwendbar ist. Aus der Diskrepanz zwischen der hohen Eigensymmetrie maßgeblicher Strukturteile und der wesentlich niedrigeren Symmetrie der Gesamtstruktur ergeben sich zahlreiche kristallographische Probleme, auf die bereits an anderer Stelle ausführlich eingegangen wurde.^[31]

Gerade die hoch differenzierten Strukturen und Bindungsverhältnisse sind es jedoch, welche der Substanzklasse der ternären Bismutsubhalogenide ihren besonderen Reiz verleihen. Angesichts der individuellen und in praktisch allen Fällen neuartigen Lösungen zur Erreichung einer möglichst optimalen Bindungssituation im Festkörper, die jedes der vorgestellten ternären Systeme bereithält, lassen sich kaum Vorhersagen über Zusammensetzungen oder Kristallstrukturen noch zu erwartender neuer Vertreter treffen; mit weiteren ungewöhnlichen Subhalogeniden kann also gerechnet werden.

Die hier zitierten eigenen Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Eingegangen am 27. Dezember 1999,
ergänzte Fassung am 21. Dezember 2000 [A 382]

[1] a) A. Simon, *Struct. Bond.* **1979**, *36*, 81–127; b) P. E. Rauch, A. Simon, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1505–1506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1519–1520; c) G. J. Snyder, A. Simon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1996–1999.

[2] U. Steinbrenner, A. Simon, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 595–597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 552–554.

- [3] C. Röhr, R. George, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2311–2313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2115–2116.
- [4] a) A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 163–188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 159–183; b) A. Simon, H. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 15 (Hrsg.: K. A. Gschneidner, L. Eyring), North Holland, Amsterdam, **1991**, S. 191–285.
- [5] A. Simon, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 23–44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 1–19.
- [6] J. Köhler, H. Friedrich, *7th Eur. Conf. Solid State Chem.* (Madrid) **1999**, S. 218.
- [7] a) W. Reichelt, T. Söhnle, O. Rademacher, H. Oppermann, A. Simon, J. Köhler, H. Mattausch, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2307–2309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2112–2114; b) T. Söhnle, P. Böttcher, W. Reichelt, F. E. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 708–714; c) T. Söhnle, W. Reichelt, F. E. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 223–229.
- [8] M. Ruck, Habilitation, Universität Karlsruhe, **1997**.
- [9] H. von Benda, A. Simon, W. Bauhofer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *438*, 53–67.
- [10] H. G. von Schnerring, H. von Benda, C. Kalveram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *438*, 37–52.
- [11] E. V. Dikarev, B. A. Popovkin, A. V. Shevelkov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *612*, 118–121.
- [12] E. V. Dikarev, B. A. Popovkin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1990**, *310*, 117–120.
- [13] a) A. Hershaft, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 979–985; b) R. M. Friedman, J. D. Corbett, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, *7*, 525–527; c) J. Beck, C. J. Brendel, L. Bengtsson-Kloo, B. Krebs, M. Mummert, A. Stankowski, S. Ulvenlund, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1219–1226.
- [14] a) R. M. Friedman, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1134–1139; b) A. N. Kuznetsov, A. V. Shevel'kov, S. I. Troyanov, B. A. Popovkin, *Zh. Neorg. Khim.* **1996**, *41*, 958–961; A. N. Kuznetsov, A. V. Shevel'kov, S. I. Troyanov, B. A. Popovkin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1996**, *41*, 920–923; c) A. N. Kuznetsov, A. V. Shevel'kov, B. A. Popovkin, *Koord. Khim.* **1998**, *24*, 919–924; A. N. Kuznetsov, A. V. Shevel'kov, B. A. Popovkin, *Russ. J. Coord. Chem.* **1998**, *24*, 861–866.
- [15] B. Krebs, M. Hucke, C. J. Brendel, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 453–454; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 445–446.
- [16] a) J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 198–208; b) B. Krebs, M. Mummert, C. Brendel, *J. Less-Common Met.* **1986**, *116*, 159–168.
- [17] S. Ulvenlund, K. Ståhl, L. Bengtsson-Kloo, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 223–230.
- [18] a) H.-B. Merker, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *480*, 76–80; b) S. Gerighausen, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 936–940; c) R. Neddermann, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 17–20; d) R. Neddermann, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 21–23; e) S. Gerighausen, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1542–1548.
- [19] H.-B. Merker, H. Schäfer, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *462*, 49–56.
- [20] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, **1958**, S. 323.
- [21] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 2034–2042.
- [22] M. Ruck, *Solid State Sci.*, im Druck.
- [23] V. P. Glagoleva, G. S. Zhdanov, *Sov. Phys. JETP Engl. Transl.* **1956**, *3*, 155.
- [24] Y. Grin, U. Wedig, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1318–1320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1204–1206.
- [25] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1535–1541.
- [26] a) U. Rösler, K. Schubert, *Z. Metallkunde* **1951**, *42*, 395; b) U. Rösler, K. Schubert, *Naturwissenschaften* **1951**, *38*, 331.
- [27] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2050–2054.
- [28] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 243–249.
- [29] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 453–462.
- [30] a) R. N. Kuz'min, N. N. Zhuravlev, *Sov. Phys. Crystallogr. Engl. Transl.* **1961**, *6*, 209–210; b) A. Kjekshus, T. Rakke, *Acta Chem. Scand. Sect. A* **1977**, *31*, 517–529.
- [31] M. Ruck, *Z. Kristallogr.* **2000**, *215*, 148–156.
- [32] M. Ruck, R. M. Heich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2449–2456.
- [33] H. F. Franzen, J. G. Smeggil, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, *26*, 125–129.

- [34] B. Pedersen, F. Grønvold, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 1022–1027.
- [35] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1583–1590.
- [36] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1591–1598.
- [37] M. Ruck, R. M. Heich, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [38] H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 44–63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 33–50.
- [39] a) A. F. Wells, *Z. Kristallogr.* **1939**, *100*, 189–194; b) H. Schäfer, U. Wiese, K. Rinke, K. Brendel, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 244–245; c) K. Brodersen, G. Thiele, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *337*, 120–127; d) D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, F. Marchetti, S. Ramello, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1430–1421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1331–1333.
- [40] H. G. von Schnerring, R. H. Cardoso Gil, W. Höngle, N. Caroca-Canales, K. Peters, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 112–122.
- [41] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 14–22.
- [42] F. N. Tebbe, P. M. Garrett, D. C. Young, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 609.
- [43] S. Bobev, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4274–4276; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4108–4110.
- [44] a) M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 521–528; b) S. Hampel, M. Ruck, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [45] M. Ruck, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2059–2062; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1971–1973.
- [46] Z. Xu, Z. Lin, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1815–1818; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1686–1689.
- [47] a) A. Purath, R. Köppé, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3114–3116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2926–2928; b) C. Klemp, R. Köppé, E. Weckert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1851–1855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1739–1743; c) A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379–381; d) C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141–161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129–149.
- [48] W. Köstler, G. Linti, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2758–2760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2644–2646.
- [49] N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, W. Ponikwar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 887–890; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 839–841.
- [50] W. Köstler, G. Linti, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [51] H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3361–3363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3175–3177.