

Gemischte In-Ge-Oxidstruktur

In₂Ge₆O₁₅(en)₂: eine In-Ge-Verbindung mit Germanatschichten, die über In₂O₆N₄-Doppeloktaeder als Pfeiler verknüpft sind***Dragan Pitzschke und Wolfgang Bensch**

In den letzten Jahren wurden nicht nur poröse Verbindungen mit SiO₄/AlO₄-Tetraedern als primären Baueinheiten hergestellt und untersucht, sondern auch eine Vielzahl neuer Germanate. Das Interesse an dieser vielversprechenden, strukturell vielseitigen und faszinierenden Verbindungsklasse hat stark zugenommen.^[1–10] Im Unterschied zu Silicium, das meist in einer tetraedrischen Umgebung von vier Sauerstoffatomen vorliegt, können Germaniumatome von vier, fünf oder sechs Sauerstoffatomen umgeben sein.^[1–10] Interessanterweise wurden bisher noch keine Versuche unternommen, die strukturelle Vielfalt poröser Materialien durch die Kombination von Germanium mit Indium zu erweitern, das ebenfalls flexibles Koordinationsverhalten zeigt: InO₄-Tetraeder werden beispielsweise in InNa₅O₄ und InOF gefunden,^[11] in Ba₂In₂O₅ koexistieren InO₄-Tetraeder und

[*] Prof. Dr. W. Bensch, D. Pitzschke
Institut für Anorganische Chemie
Universität Kiel
Olshausenstraße 40, 24098 Kiel (Deutschland)
Fax: (+49) 431-880-1520
E-mail: wbensch@ac.uni-kiel.de

[**] Wir danken dem Land Schleswig-Holstein und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung. en = Ethylendiamin.

InO_6 -Oktaeder,^[12] in $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_6$ liegen verzerrte trigonale InO_5 -Bipyramiden vor, und sehr ungewöhnliche InO_x -Polyeder wurden in $\text{In}_3\text{Mo}_{11}\text{O}_{17}$ beobachtet.^[13,14]

Die Synthese mikroporöser Festkörper erfolgt gewöhnlich unter Solvothermalbedingungen in Gegenwart eines strukturdirektierenden organischen Moleküls. Das Ziel ist die Herstellung eines anorganischen Materials mit offener Struktur. Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung einer ungewöhnlichen In-Ge-Verbindung mit der Zusammensetzung $\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{en})_2$ (**1**, en = Ethylendiamin). Die Struktur von **1** ist aus oxidischen Germanatschichten aufgebaut, die durch $\text{In}_2\text{O}_6\text{N}_4$ -Doppeloktaeder zu einem dreidimensionalen Netz verknüpft sind. Die Reaktion von Ethylendiamin, Wasser, Germaniumdioxid und Indiumhydroxid unter Solvothermalbedingungen führte zur Bildung farbloser, nadelförmiger Kristalle von **1** in hoher Ausbeute. Die Struktur von **1** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt.^[15]

Die asymmetrische Einheit enthält sechs kristallographisch unabhängige Germanium-, fünfzehn Sauerstoff- und zwei unabhängige Indiumatome sowie zwei Ethylendiamin-Moleküle, die als zweizählige Liganden an die Indiumatome binden. Alle Germaniumatome sind von vier Sauerstoffatomen umgeben und bilden leicht verzerrte Tetraeder mit Ge-O-Bindungslängen von 1.691(5) bis 1.770(4) Å und O-Ge-O-Winkeln zwischen 99.2(2) und 117.1(2)°. Die Ge-O-Ge-Winkel variieren von 123.1(2) bis 134.3(2)° und befinden sich damit im erwarteten Bereich. Die Ge-O-Abstände liegen im gleichen Bereich wie in GeO_2 in der Quarz-Modifikation (1.741 Å) und in Germanaten.^[1–3,9,16] In1 und In2 liegen in stark verzerrt oktaedrischer Umgebung aus jeweils vier Sauerstoffatomen und zwei Stickstoffatomen eines Ethylendiamin-Liganden vor. Die In-O-Abstände variieren von 2.076(5) bis 2.257(4) Å, und die In-N-Bindungen liegen zwischen 2.261(7) und 2.285(5) Å. Die Sauerstoffatome sind an zwei oder drei Metallatome (zwei In und ein Ge) gebunden. Die In-O-Abstände zu dreifach koordinierten Sauerstoffatomen sind größer (2.180(4) bis 2.257(4) Å) als zu zweifach koordinierten Sauerstoffatomen (2.076(5) bis 2.0843(4) Å).

Die sechs GeO_4 -Tetraeder sind über Ecken verknüpft und bilden zwei unterschiedliche Einzelketten (I und II, Abbildung 1): Kette I enthält die Tetraeder um Ge1–Ge3, Kette II die Tetraeder um Ge4–Ge6. Durch die Symmetrioperation $\bar{1}$ werden je zwei gleiche Einzelketten zu Doppelketten verknüpft (hellgrau und dunkelgrau in Abbildung 1). Diese Doppelketten sind über Sauerstoffatome miteinander verbunden und bilden anionische Germanatschichten in der (011)-Ebene. Durch dieses Verknüpfungsschema ergibt sich eine unverzweigte Dreier-Einfachschicht, die nach der Notation von Liebau als $\{\text{uB}, 3, 1^2_\infty\}$ beschrieben werden kann.^[17] Die Schicht enthält vier-, sechs- und achtlidrige Ringe mit inneren Abmessungen von ca. 4.8×3.0 , 6.2×5.0 bzw. 8×4.5 Å. Die Germanatschichten sind senkrecht zu [010] gestapelt. Unverzweigte Dreier-Einfachschichten liegen in Silicaten wie Nekoit und Dalyit vor,^[17] wurden aber nach unserer Kenntnis noch nie bei Germanaten gefunden. Vor kurzem wurde über ein synthetisches Gallat mit der Zusammensetzung $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ berichtet, in dem Dreier-Einfachketten zu Einzelschichten

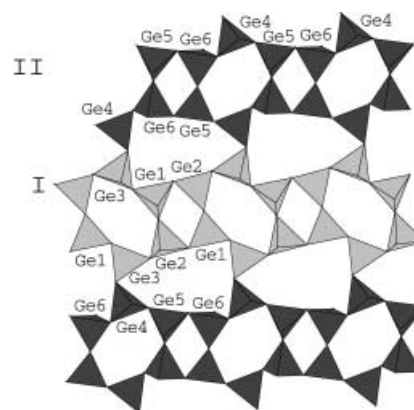


Abbildung 1. Die sechs GeO_4 -Tetraeder sind über gemeinsame Ecken verknüpft und bilden zwei unterschiedliche Ketten in der (011)-Ebene. Kette I (hellgrau) enthält die Tetraeder um Ge1–Ge3, Kette II (dunkelgrau) die Tetraeder um Ge4–Ge6.

verknüpft sind.^[18] Im Unterschied zur Titelverbindung **1** wird eine offen-verzweigte Dreier-Einfachschicht gebildet.

Zwei symmetrieäquivalente InO_4N_2 -Oktaeder sind über eine gemeinsame Kante zu einer $\text{In}_2\text{O}_6\text{N}_4$ -Einheit verknüpft (Abbildung 2). Der durchschnittliche Abstand zwischen den

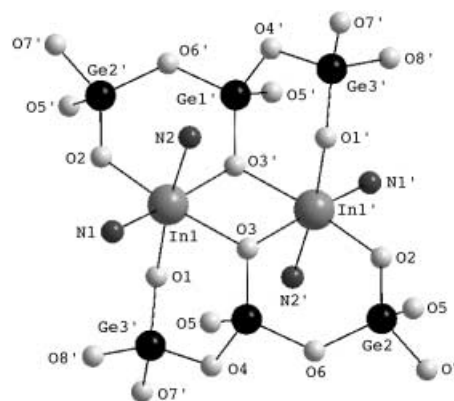


Abbildung 2. Kantenverknüpfte InO_4N_2 -Oktaeder bauen ein $\text{In}_2\text{O}_6\text{N}_4$ -Doppeloktaeder auf (symmetrieerzeugte Atome sind durch einen Strich markiert; die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind nicht abgebildet).

Indiumatomen in diesen Einheiten beträgt ca. 3.5 Å. Die $\text{In}_2\text{O}_6\text{N}_4$ -Einheiten sind über die Sauerstoffatome O1, O2 und O3 mit GeO_4 -Tetraedern der Germanatschichten darüber und darunter verbunden (Abbildung 2); die anionischen Germanatschichten sind also über $\text{In}_2\text{O}_6\text{N}_4$ -Säulen zu einem dreidimensionalen Netz verknüpft. Die Gerüstichte von **1** beträgt 15.6 Polyeder pro 1000 Å³.

Drei unterschiedliche Kanäle verlaufen entlang [011], [100] und [010]. Der erste Kanal wird von acht GeO_4 -Tetraedern und von zwei InO_4N_2 -Oktaedern gebildet (Abbildung 3, oben) und hat eine Öffnung von ungefähr 7.5×7.3 Å. Der zweite Kanal mit den Abmessungen von 8.4×3 Å wird durch sechs GeO_4 -Tetraeder und zwei InO_4N_2 -Oktaeder begrenzt (mitte). Der dritte Kanal entsteht durch Achterringer

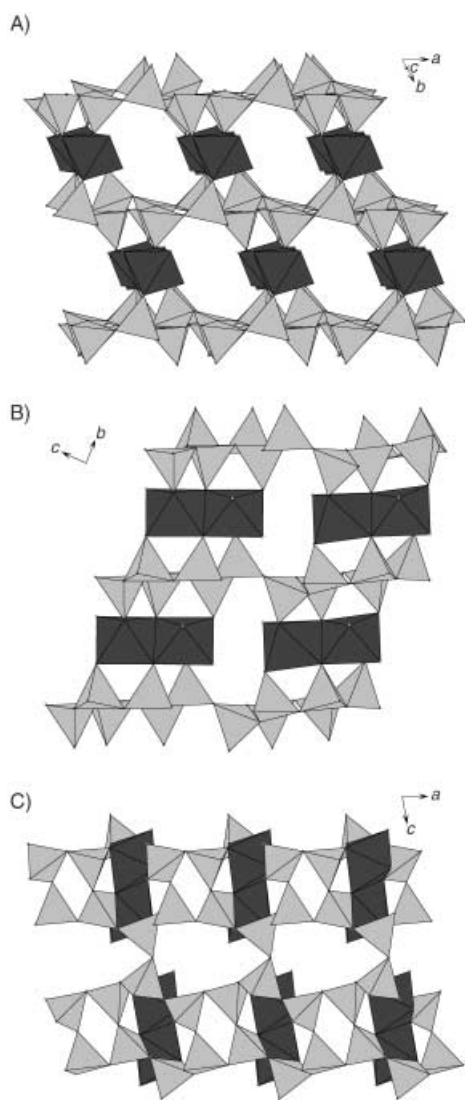


Abbildung 3. Unterschiedliche Kanäle in der Festkörperstruktur von **1**. A) Blick entlang $[01\bar{1}]$; B) Blick entlang der a -Achse; C) Blick entlang der b -Achse (GeO₄-Tetraeder hellgrau, InO₄N₂-Oktaeder dunkelgrau; die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind nicht abgebildet).

gestapelter Germanatschichten (unten); seine Öffnung misst 8×4.5 Å. Die Ethylendiamin-Liganden ragen teilweise in die Kanäle, wodurch der effektive freie Durchmesser verringert wird.

Die thermische Stabilität von **1** wurde mit Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) sowie mit DTA-TG-MS-Messungen untersucht. Die Verbindung zersetzt sich in drei Schritten mit einem gesamten Massenverlust von 25.4%. Die ersten beiden Zersetzungsstufen erfolgen zwischen 450 und 720°C und werden von einem Gewichtsverlust von insgesamt 11.7% begleitet. Die dritte Stufe mit einem Gewichtsverlust von 13.7% beginnt bei 720°C und endet bei 850°C. Die Zersetzungsreaktionen werden von zwei endothermen Vorgängen bei $T_p = 510$ und 777°C begleitet. Im grauen Abbauprodukt des DTA-TG-Experiments konnten elementares Germanium und In₂Ge₂O₇ pulverdiffraktometrisch nachgewiesen werden. Eine C,H,N-Analyse zeigte,

dass das Zersetzungsprodukt weniger als 0.2% an organischem Rückstand enthält. Der experimentell bestimmte Gewichtsverlust von 25.4% stimmt gut mit dem Verlust der beiden Ethylendiamin-Liganden ($\Delta M_{\text{ber.}} = 11.8\%$) und der Abgabe von acht Sauerstoffatomen überein ($\Delta M_{\text{ber.}} = 12.5\%$). Die Massenspektren zeigen, dass während der ersten beiden Zersetzungsreaktionen NH₃ ($m/z = 17$), H₂O ($m/z = 18$) und CO₂ ($m/z = 44$) abgegeben werden. Im letzten Zersetzungsschritt werden in der Probe verbliebener Stickstoff und Kohlenstoff als N₂ ($m/z = 28$; die Signalintensität weist auf geringe Mengen CO hin) bzw. CO₂ ($m/z = 44$) abgegeben.

Weitere DTA-TG-Experimente wurden bei 560°C und 720°C abgebrochen, um die Zwischenprodukte zu untersuchen. Im Röntgenpulverdiffraktogramm des Zwischenprodukts nach Abbruch bei 560°C treten keine Reflexe auf, d.h., die Struktur wurde zerstört, und es liegt eine amorphe Substanz vor. Im braunen Rückstand nach dem Abbruch bei 720°C konnten erhebliche Anteile organischer Komponenten nachgewiesen werden (C 3.395, H 0.074, N 3.348%; $\Sigma \text{CHN} = 6.817\%$). Nach der Amorphisierung findet eine Kristallisation statt: Im Röntgenpulverdiffraktogramm konnten elementares Ge und In₂Ge₂O₇ identifiziert werden. Die Ergebnisse belegen, dass bei der Zersetzung von **1** komplexe Redoxreaktionen zwischen den Komponenten stattfinden.

Experimentelles

1 wurde unter Hydrothermalbedingungen durch Reaktion von GeO₂ (314 mg, 3 mmol) und In(OH)₃ (332 mg, 2 mmol) in einer 33-proz. wässrigen Ethylendiaminlösung (44 mmol) bei pH > 13 hergestellt. Die Mischung wurde in einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz (ca. 30 mL) 7 d auf 170°C erhitzt. Anschließend wurde innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das homogene Produkt wurde durch Filtration isoliert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet: farblose, nadelförmige Kristalle von **1** mit typischen Dimensionen von $0.3 \times 0.03 \times 0.03$ mm³.

Röntgenstrukturanalyse: Die Einkristalluntersuchungen wurden auf einem Image-Plate-Diffraction-System (IPDS) durchgeführt. **1**: triklin, $P\bar{1}$, $a = 7.9568(16)$, $b = 8.3835(17)$, $c = 17.651(4)$ Å, $\alpha = 81.30(3)^\circ$, $\beta = 77.08(3)^\circ$, $\gamma = 63.79(3)^\circ$, $V = 1027.7(4)$ Å³; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 3.314$ g cm⁻³, $F(000) = 956$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å; 10008 Reflexe, 4593 unabhängige Daten ($R_{\text{int}} = 0.036$). Flächenindizierte Absorptionskorrektur. Strukturlösung mit Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS-97.^[15] Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 mit SHELXL-97.^[15] 281 Parameter, R für 4031 Reflexe ($F_o > 4\sigma(F_o)$) = 0.0425, $wR2 = 0.1168$, GOF = 1.054, max./min. Restelektronendichte = 1.7/−2.2 e Å⁻³. CCDC-202258 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/contents/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Die DTA-TG-MS-Untersuchungen wurden mit einem Gerät STA 409CD (Fa. Netzsch) durchgeführt, das mit einer Skimmer-Kupplung und einem Quadrupol-Massenspektrometer QMA 400 (Fa. Balzers) ausgerüstet ist. Alle Messungen wurden in einem Al₂O₃-Tiegel in dynamischer Helium- oder Stickstoffatmosphäre durchgeführt (4 K min⁻¹; Durchflussgeschwindigkeit: 75 mL min⁻¹, Reinheit: 5.0) und für den Auftrieb korrigiert. Die Röntgenbeugungsexperimente an polykristallinen Pulvern wurden mit einem STOE-STADI-P-Transmissions-Pulverdiffraktometer mit einem ortsemp-

findlichem Detektor und Cu_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) durchgeführt.

Eingegangen am 5. Februar 2003 [Z51115]

Stichwörter: Festkörperstrukturen · Germanium · Hydrothermalsynthesen · Indium · Thermochemie

-
- [1] a) R. H. Jones, J. Chen, J. M. Thomas, A. George, M. B. Hursthouse, R. Xu, S. Li, Y. Lu, G. Yang, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 808; b) K. Sun, M. S. Dadachov, T. Conradsson, X. Zou, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, *56*, 1092.
 - [2] a) C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, C. Ruiz-Valero, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 135; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 129; b) C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, M. Iglesias, C. Ruiz-Valero, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2592; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2436.
 - [3] H. Li, M. Eddaoudi, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 653.
 - [4] a) H. Li, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10569; b) X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11204.
 - [5] Y. Zhou, H. Zhu, Z. Chen, M. Chen, Y. Xu, H. Zhang, D. Zhao, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2224; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2166.
 - [6] C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, M. Iglesias, C. Ruiz-Valero, N. Snejko, *Chem. Commun.* **2000**, 2145.
 - [7] X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1505.
 - [8] L. Beitone, T. Loiseau, G. Ferey, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3962.
 - [9] A. Tripathi, V. G. Young, G. M. Johnson, C. L. Cahill, J. B. Parise, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1999**, *55*, 496.
 - [10] J. Plévert, T. M. Gentz, A. Laine, H. Li, V. G. Young, O. M. Yaghi, M. J. O'Keeffe, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12706.
 - [11] a) H. Glaum, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *583*, 24; b) M. Vlasse, J. C. Massies, B. L. Chamberland, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, 627.
 - [12] D. H. Gregory, M. T. Weller, *J. Solid State Chem.* **1993**, *107*, 134.
 - [13] E. V. Antipov, L. N. Lykova, L. M. Kovba, *Koord. Khim.* **1990**, *16*, 770.
 - [14] R. Dronskowski, H. Mattausch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1397.
 - [15] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**.
 - [16] G. S. Smith, P. B. Isaacs, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 842.
 - [17] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1985**.
 - [18] V. Kahlenberg, J. B. Parise, *Z. Kristallogr.* **2001**, *216*, 210.
-