

Suboxide mit komplexen Anionen: das Suboxoindat $\text{Cs}_9\text{InO}_4^{**}$

Constantin Hoch,* Johannes Bender und Arndt Simon

Die Suboxide von Rubidium und Caesium zeigen in ihren Kristallstrukturen eine auffällige räumliche Trennung von ionisch und metallisch gebundenen Bereichen.^[1] Daraus ergeben sich interessante physikalische Eigenschaften, beispielsweise sehr niedrige Werte für die Elektronenaustrittsarbeit mit Photoemission im infraroten Spektralbereich.^[2] In jüngerer Zeit wurde eine Vielzahl von Subnitriden der Erdalkalimetalle entdeckt, häufig unter Beteiligung von Alkalimetallen, die obigem Strukturprinzip folgen.^[3]

Bisher treten in diesen Subverbindungen ausschließlich diskrete Anionen O^{2-} und N^{3-} auf. Hier berichten wir über die Synthese und Charakterisierung des Caesiumsuboxoindats Cs_9InO_4 , eines ersten Suboxids mit komplexem Anion.

Cs_9InO_4 wurde in Versuchen entdeckt, Cs_2O und In_2O_3 bei 250 °C mit Caesiummetall zu reduzieren. Ziel war die Herstellung von Indid-Indaten, die als Spezialfall gemischtvallerter Verbindungen Indium in positiver und in negativer Oxidationsstufe enthalten und im Sinne von Intergrowth-Strukturen Merkmale sowohl der intermetallischen Indide als auch der Oxoindate aufweisen sollten. Entsprechende Verbindungen sind bereits aus systematischen Studien im System Alkalimetall – Tetrel – Sauerstoff bekannt.^[4]

Nachfolgend gelang die Synthese von phasenreinem Cs_9InO_4 durch stöchiometrische Einwaage von Cs, Cs_2O und In_2O_3 im Gramm-Maßstab. Die Verbindung bildet große violett-bronzefarbene, extrem feuchtigkeitsempfindliche tetragonale Prismen. Ihre Kristallstruktur und chemische Bindung sind besonders anschaulich im Vergleich mit den Subnitriden $\text{Na}_x\text{Ba}_3\text{N}$ beschreibbar. In deren Strukturen treten Ba_6N -Oktaeder auf, die über gegenüberliegende Flächen zu Ba_3N -Ketten verknüpft sind. Die Verbindung Ba_3N ist ausschließlich aus derartigen Ketten aufgebaut,^[5a] die nach $(\text{Ba}^{2+})_3\text{N}^{3-}\cdot 3\text{e}^-$ im Inneren ionische und zwischen den Ketten metallische Bindungen aufweisen. Der metallische Bereich lässt sich durch Einfügen von Natrium in NaBa_3N ^[5b] und $\text{Na}_5\text{Ba}_3\text{N}$ ^[5c] ausweiten. In Abbildung 1 sind die Projektionen der Strukturen von NaBa_3N und Cs_9InO_4 längs [001] miteinander verglichen. Der Ersatz der N^{3-} -Ionen durch die größeren InO_4^{5-} -Ionen erlaubt ein größeres Koordinationspoly-

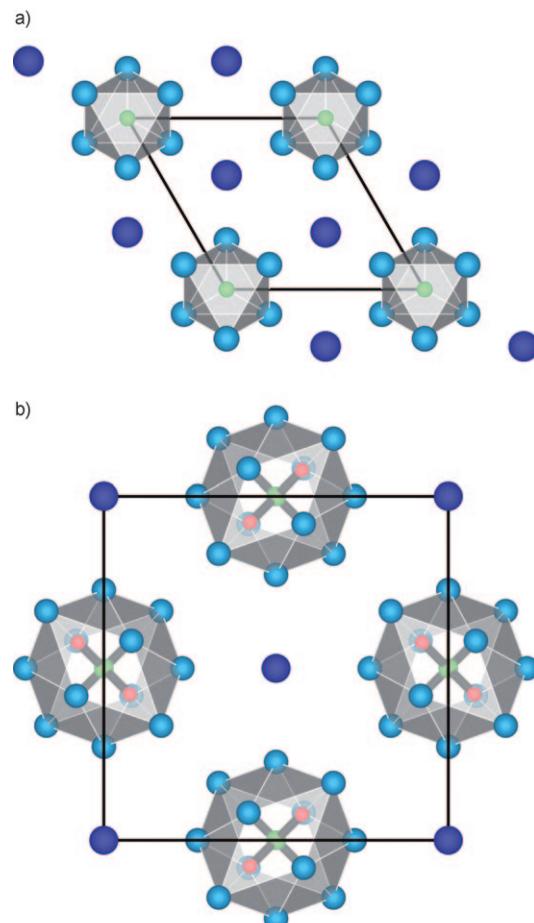


Abbildung 1. Projektionen entlang [001] der Strukturen von a) NaBa_3N und b) Cs_9InO_4 . Cs-Atome: hell- bzw. dunkelblau, N- (a) und In-Atome (b): grün, O-Atome (a): rot; die hexagonale bzw. tetragonale Elementarzelle ist jeweils eingezzeichnet.

eder in Form eines vierfach überkappten elongierten Cs_{12} -Kubus (bzw. stark verzerrten Kuboktaeders). Derartige $[\text{Cs}_{12}\text{InO}_4]$ -Einheiten, gezeigt in Abbildung 2 a, sind über die freien Flächen gemäß $[\text{Cs}_3\text{Cs}_4\text{InO}_4]$ zu Säulen verknüpft (Abbildung 3). Wie die Ladungsbilanz $(\text{Cs}^+)_8(\text{InO}_4)^{5-}\cdot 3\text{e}^-$ zeigt, sind die Säulen metallisch aneinander gebunden und binden in den Zwischenräumen ein weiteres Cs-Atom pro Formeleinheit, welches keinen Kontakt zum Anion hat.

Das Orthoindat(III)-Anion hat eine nur geringfügig vom idealen Tetraeder abweichende Gestalt ($105.9(3)^\circ \leq \vartheta(\text{O}-\text{In}-\text{O}) \leq 111.3(1)^\circ$) mit In-O-Bindungslängen von $d(\text{In}-\text{O}) = 206.8(5)$ pm, die denen in bekannten Orthoindaten(III) entsprechen ($d(\text{In}-\text{O})$ in α - und β - Na_3InO_4 : 205.6–207.5 pm bzw. 205.5–211.3 pm, 204.4–209.0 pm in K_3InO_4 , 206.3–209.9 pm in $\text{Cs}_2\text{Na}_3\text{InO}_4$).^[6] Die Sauerstoffatome sind, wie in vielen an-

[*] Dr. C. Hoch, Prof. Dr. A. Simon
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-689-1091
E-Mail: c.hoch@fkf.mpg.de

J. Bender
Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)

[**] Wir danken R. Eger für Differenzthermoanalysen und F. Kögel für die Synthese von Caesiumoxid.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200805736> zu finden.

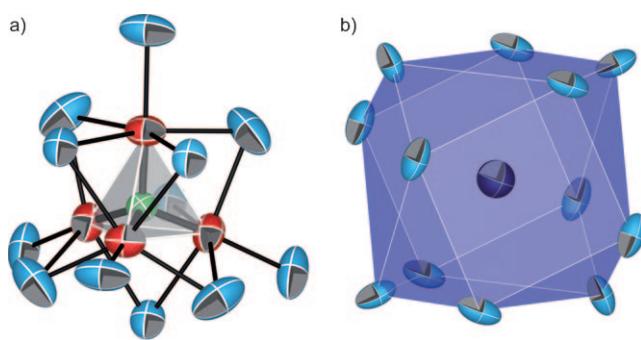


Abbildung 2. a) Das InO_4^{5-} -Ion (graues Tetraeder, In: grün) in Cs_9InO_4 mit der Koordination der Sauerstoffatome (rot) durch 12 Caesiumatome (blau). b) Das Caesiumatom Cs(4) (dunkelblau) ist verzerrt kuboktaedrisch von 12 weiteren Caesiumatomen (hellblau) koordiniert. Alle Ellipsoide sind auf einem Wahrscheinlichkeitsniveau von 80% gezeichnet.

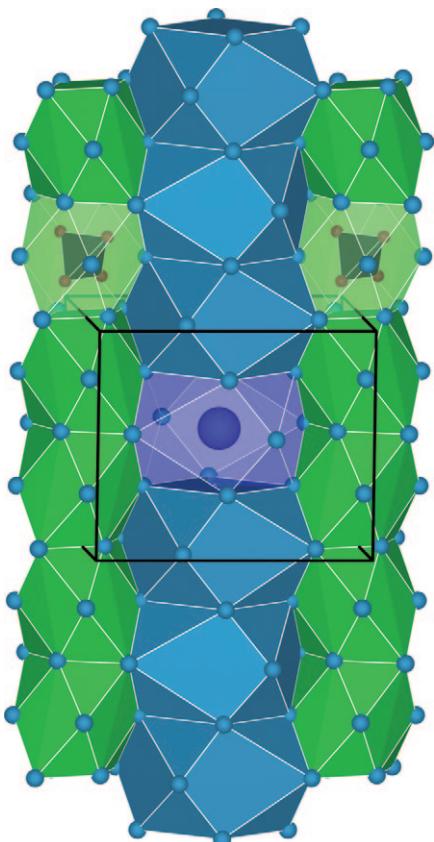


Abbildung 3. Kristallstruktur von Cs_9InO_4 . Die $[\text{Cs}_{12}\text{InO}_4]$ -Einheiten aus Abbildung 2a sind entlang der c -Richtung zu Strängen verknüpft (grün). Sie alternieren mit Strängen aus verzerrten Kuboktaedern (blau) um Cs(4), die gegenüber dem Kuboktaeder in Abbildung 2b um 90° gedreht sind.

deren $[\text{MO}_4]^{n-}$ -Verbindungen,^[7] verzerrt oktaedrisch von einem Indium- und fünf Caesiumatomen umgeben.

Sowohl die Cs-Cs- als auch die Cs-O-Abstände innerhalb der $[\text{Cs}_8\text{InO}_4]$ -Säulen sprechen für einen weitgehend ionischen Charakter dieser Bereiche ($d(\text{Cs-Cs})=405.5(1)$ – $424.1(1)$ pm, $d(\text{Cs-O})=281.7(5)$ – $311.9(4)$ pm). Demgegenüber sind die Abstände der Caesiumatome benachbarter

$[\text{Cs}_8\text{InO}_4]$ -Säulen mit $500.1(1)$ – $556.1(1)$ pm in einem Bereich, der den Cs-Cs-Abständen im elementaren Caesium entspricht ($d(\text{Cs-Cs})$ im Element: 525 pm bei 78 K).^[8] Die größten Cs-Cs-Abstände finden sich in der Koordination des nur von Cs-Atomen umgebenen Atoms Cs(4); sie liegen zwischen $531.3(1)$ und $578.4(1)$ pm. In Caesiumsuboxiden werden sehr ähnliche Abstände zwischen Atomen in metallischen Strukturbereichen beobachtet: In Cs_7O beispielsweise betragen diese Abstände $545.0(6)$ bis $613.3(6)$ pm.^[9b]

Die $[\text{Cs}_8\text{InO}_4]$ -Säulen sind demnach im Innern als ionisch und nach außen als metallisch zu beschreiben. Cs_9InO_4 zeigt erwartungsgemäß metallische Leitfähigkeit ($\sigma=8.1 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 273 K und $6.0 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 7 K) in der Größenordnung, die man für reines Caesium ($\sigma_0=5.3 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)^[9a] und auch für Caesium-Suboxide wie Cs_7O ($\sigma=2.0 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)^[9b] findet.

Orthometallate mit kleinen, hochgeladenen Anionen und großen, niedriggeladenen Kationen, wie beispielsweise Caesiummorthogermanat(IV) oder auch Caesiummorthoindat(III), sind kaum bekannt, und ihre Existenz ist in den meisten dieser Fälle aufgrund der zweiten Pauling-Regel für Ionenkristalle auch ungewöhnlich. Die Stabilisierung solcher Strukturen ist dennoch möglich, wenn Substrukturen einge-fügt werden. Das kann, wie der Fall von $\text{Cs}_{10}(\text{GeO}_4)_2\text{O}$ zeigt,^[11] ein isoliertes Oxidion sein, das $[\text{Cs}_{12}\text{GeO}_4]$ -Cluster verbindet. Im vorliegenden Fall übernimmt ein metallischer Strukturbereich diese Rolle.

Nachfolgende systematische Untersuchungen konnten zeigen, dass sich bei einer Synthese ausgehend von einer 1:1-Mischung von Rubidium und Caesium ausschließlich dasjenige Caesiumatom, das keinen Kontakt zum Oxometallat-Anion hat (Cs(4)), durch Rubidium substituieren lässt. Der beobachtete maximale Grad der Substitution variiert dabei von $x=0.87$ in $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{Cs}_8\text{InO}_4$ bis $x=0.57$ im isotopen $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{Cs}_8\text{GaO}_4$.^[12] Ein analoges chemisches Verhalten wird für Cs_7O gefunden, das als $\text{Cs}[\text{Cs}_{11}\text{O}_3]$ formuliert werden kann. Das die $[\text{Cs}_{11}\text{O}_3]$ -Cluster verknüpfende Cs-Atom lässt sich durch Rb ersetzen, allerdings unter Ausbildung einer neuen Struktur für das ternäre Suboxid $\text{RbCs}_{11}\text{O}_3$.^[13] Die Bildung von Rb_9InO_4 konnte bislang nicht beobachtet werden.

Ein Suboxid mit komplexem Anion ist nicht auf die Substitution im Alkalimetall-Untergitter beschränkt, vielmehr bestehen auch Variationsmöglichkeiten beim beteiligten Oxometallat-Anion. Dass der hier exemplarisch anhand der Struktur von Cs_9InO_4 vorgestellte Strukturtyp solche Substitutionen in einem breiten Bereich zulässt, zeigen die inzwischen hergestellten Verbindungen Cs_9MO_4 mit $M=\text{Al}$, Ga , Fe , Sc und Mischkristalle $\text{Cs}_9\text{M}_x^1\text{M}_{1-x}^2\text{O}_4$ mit $M^1=\text{In}$, $M^2=\text{Sc}$ ($x=0.67$) bzw. mit $M^1=\text{In}$, $M^2=\text{Al}$ ($x=0.50$),^[12] in denen statistische Mischungen zweier unterschiedlicher Oxometallat-Anionen beobachtet werden. Ob im oben erwähnten $\text{Cs}_{10}(\text{GeO}_4)_2\text{O}$, das bereits $[\text{Cs}_{12}\text{GeO}_4]$ -Cluster enthält, eine Stabilisierung der Struktur nicht nur durch isolierte Oxidionen, sondern auch durch einen zusätzlichen metallischen Strukturbereich zu erreichen ist, werden weitere Versuche zeigen.

Aus NaBa_3N konnte durch Erhitzen im Vakuum und Abdestillieren des metallisch gebundenen Natriumanteils das

binäre Subnitrid Ba_3N hergestellt werden.^[3a] Erste Versuche, auf demselben Weg aus Cs_9InO_4 ein hypothetisches, alkali-metallärmeres Suboxoindat Cs_8InO_4 herzustellen, ergaben die Oxoindate $\text{Cs}_8\text{In}_2\text{O}_6$ und $\text{Cs}_8\text{In}_2\text{O}_7$ ^[12] neben Cs_2O . Eine Ausweitung des metallischen Strukturbereichs, analog zu $\text{Na}_5\text{Ba}_3\text{N}$,^[3c] wurde auch in Versuchen mit Caesiumüberschuss bislang nicht beobachtet. Dennoch lässt sich im Hinblick auf die Vielzahl von Suboxiden und Subnitriden der Metalle aus den Gruppen 1 uns 2 vermuten, dass auch die Chemie derartiger Verbindungen mit komplexen Anionen ausgeweitet werden kann.

Experimentelles

Cs_8InO_4 lässt sich phasenrein durch stöchiometrische Einwaage von In_2O_3 , Cs_2O und Cs , z. B. 107.9 mg (0.3886 mmol) In_2O_3 , 547.8 mg (1.9438 mmol) Cs_2O und 413.4 mg (3.1104 mmol) Cs , in Tantaltiegeln bei 250°C unter Argon herstellen. An mehreren Kristallen wurden EDX-Analysen durchgeführt, die das Verhältnis $\text{In}/\text{Cs} = 1.89(2)$ ergeben. In DTA-Experimenten zeigte Cs_8InO_4 kongruentes Schmelzverhalten bei 223(4)°C. Die in Lit. [5] angegebenen Raumtemperatur-Gitterkonstanten wurden aus pulvendiffraktometrischen Messungen und Verfeinerungen nach der Rietveld-Methode erhalten. Details zu Synthese, Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sowie Angaben zu Bindungslängen und -winkeln sind den Hintergrundinformationen zu entnehmen.

Eingegangen am 25. November 2008
Online veröffentlicht am 13. Februar 2009

Stichwörter: Festkörperstrukturen · Indate · Metall-Metall-Bindung · Suboxide

- [1] A. Simon, *Struct. Bonding (Berlin)* **1979**, 36, 81.
- [2] A. Simon, *Chem. Unserer Zeit* **1988**, 22, 1.
- [3] a) U. Steinbrenner, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 228; b) P. E. Rauch, A. Simon, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1505; c) G. J. Snyder, A. Simon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1996; d) A. Simon, U. Steinbrenner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 2117; e) V. Smetana, V. Babylzhetskyy, G. V. Vajenine, A. Simon, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10786.
- [4] a) S. Hoffmann, T. F. Fässler, C. Hoch, C. Röhr, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4527; b) C. Hoch, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.*

2002, 628, 1541; c) G. Frisch, C. Hoch, C. Röhr, P. Zönnchen, K. D. Becker, D. Niemeier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1661.

- [5] Kristallstrukturdaten für Cs_8InO_4 bei $T = 233.0(2)$ K: tetragonal, Raumgruppe $I4/mcm$ (Nr. 140), $a = 15.517(2)$ Å, $c = 12.900(2)$ Å, $V = 3106.0(7)$ Å³, Gitterkonstanten bei Raumtemperatur: $a = 15.4968(9)$ Å, $c = 12.8754(5)$ Å (Rietveld-Verfeinerung).^[15] $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.940 \text{ g cm}^{-3}$; Diffraktometer: STOE IPDS 1 ($\text{AgK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator); $\mu(\text{AgK}\alpha) = 5.897$; $2\vartheta_{\text{max}} = 45^\circ$; 11744 gemessene Reflexe, 1086 unabhängige Reflexe; Lorentz-, Polarisations- und numerische Absorptionskorrektur;^[15] Least-Square-Verfeinerung (alle Atome anisotrop) mit SHELLXL-97;^[15] 25 freie Parameter; GOF = 1.139; R -Werte ($I \geq 2\sigma(I)$): $R_1 = 0.0287$, $wR_2 = 0.0741$; max./min. Restelektronendichte: $-0.716/0.939 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-419823 angefordert werden.
- [6] a) G. Wagner, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 549, 15; b) H. Glaum, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 583, 24; c) H. Glaum, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 595, 95; d) M. Lulei, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 210.
- [7] a) C. Hoch, C. Röhr, *Z. Naturforsch. B* **2001**, 56, 1245; b) F. Emmerling, M. Idilbi, C. Röhr, *Z. Naturforsch. B* **2002**, 57, 599; c) G. Frisch, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 507.
- [8] C. S. Barrett, *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 2768.
- [9] a) F. Kohlrausch, *Praktische Physik, Bd. 3*, Teubner, Stuttgart, 1968; b) A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 422, 208.
- [10] W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Leopold Voss, Leipzig, 1934.
- [11] C. Hoch, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56, 1245.
- [12] C. Hoch, A. Wohlfarth, A. Simon, in Vorbereitung.
- [13] H. J. Deiseroth, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 463, 14.
- [14] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. 1*, Ferdinand Enke, Stuttgart, 1960.
- [15] a) STOE & Cie GmbH, Darmstadt, *X-AREA Version 2.89*, 1998; b) STOE & Cie GmbH, Darmstadt, *X-RED Version 1.22*, 2001; c) STOE & Cie GmbH, Darmstadt, *X-SHAPE Version 1.03*, 1999; d) G. Sheldrick, *SHELXL-97 und SHELXS-97*, Universität Göttingen, 1997; e) A. C. Larson, R. B. VonDreele, *Los Alamos Sci. Lab. Rep. LAUR* **2004**, 86; f) B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, 34, 210; g) E. Gelato, E. Parthé, *StructureTidy*, Universität Genf, 1986.