

Ein metastabiles Metall mit lokaler dekagonaler Symmetrie aus einer Niedertemperatur-Pseudomorphose

Martin Kaiser, Anna Isaeva und Michael Ruck*

Die Synthese metastabiler Metalle gestaltet sich schwierig, da wegen des geringen Anteils an gerichteten kovalenten Bindungen die Umwandlung in thermodynamisch stabile Phasen kaum gehemmt ist. Zugang zu metastabilen Metallen erhält man durch Abschrecken von Metallschmelzen, wobei meist metallische Gläser gebildet werden, während die Herstellung von quasikristallinen oder periodischen Strukturen eher selten gelingt.^[1] Durch eine Niedertemperaturreaktion gelang es nun, aus einer festen Vorläuferverbindung eine metastabile intermetallische Verbindung mit komplexer kristalliner Ordnung herzustellen.

$\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ (**1**) wurde durch Reduktion des Subiodids $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ ^[2] mit *n*BuLi bei 69 °C (Siedepunkt von *n*-Hexan) innerhalb von zwei Tagen synthetisiert. In einer Pseudomorphose wurde der Iod-Anteil gänzlich entfernt, während die nadelförmige Gestalt der Kristalle bewahrt wurde (Abbildung 1).

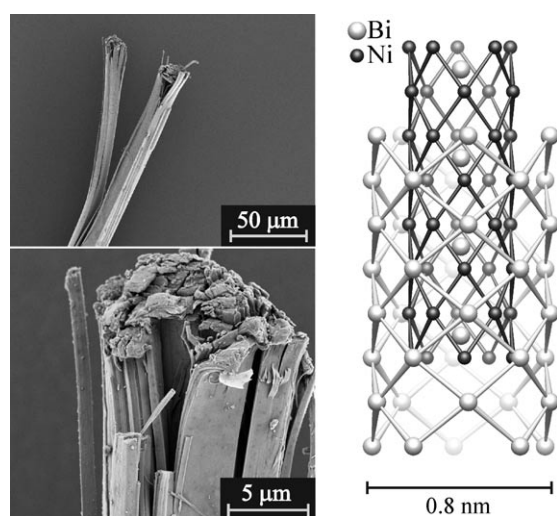


Abbildung 1. Links: REM-Aufnahmen von **1**. Rechts: das charakteristische Strukturelement eines dekagonalen Stabes aus coaxialen Bi- und Ni-Röhren.

[*] M. Kaiser, Dr. A. Isaeva, Prof. Dr. M. Ruck
 Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie
 Technische Universität Dresden
 01062 Dresden (Deutschland)
 Fax: (+49) 351-463-37287
 E-Mail: michael.ruck@tu-dresden.de

Prof. Dr. M. Ruck
 Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe
 Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201101248> zu finden.

Eine Einkristallstrukturanalyse zeigte, dass auch die intermetallischen Strukturelemente der Ausgangsverbindung beibehalten wurden und sich zu einer neuen, einzigartigen Kristallstruktur zusammenlagerten (Abbildung 2). Die ca.

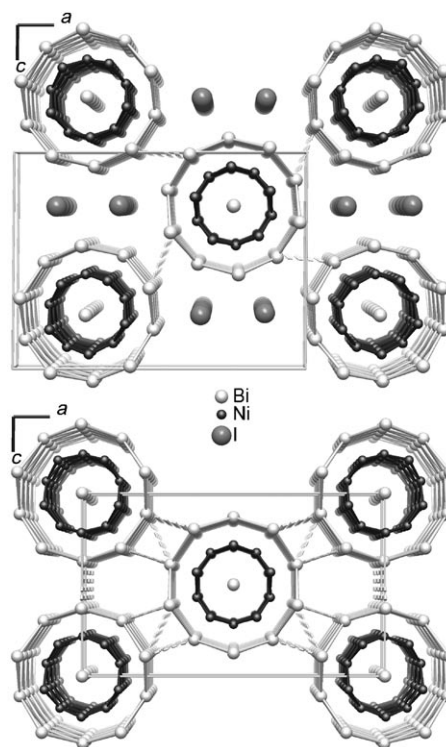


Abbildung 2. Strukturen des monoklinen Subiodids $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ (oben) und der orthorhombischen intermetallischen Phase $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ (unten) mit gleicher Skalierung. Bi-Ni-Bindungen wurden nicht eingezeichnet.

1 nm durchmessenden, dekagonalen Stäbe bestehen aus einer äußeren Bismut- und einer inneren Nickel-Röhre. Dabei unterscheidet sich das rautenförmige Motiv des äußeren Bi-Netzes von den Bi-Ringen mit Sesselkonformation, wie sie in doppelwandigen Bi-Nanoröhren auftreten.^[3] Wie in $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ enthalten die Bi-Ni-Stäbe weitere Bi_{axial} -Atome auf der zentralen Achse, die mit 6 Bi_{axial} -Atomen pro 5 Translationseinheiten entlang *b* eine von der restlichen Struktur abweichende Periodizität aufweisen. Besetzungsparameter und interatomare Abstände lassen auf eine geordnete Abfolge innerhalb eines Stabes schließen, wobei jedoch die Kohärenz der Ordnung zwischen benachbarten Stäben fehlt (keine Überstrukturreflexe).

Durch die Reduktion wird die Elementarzelle entlang *c* deutlich verkleinert ($\Delta a/a = +4\%$, $\Delta b/b = +0.8\%$, $\Delta c/c =$

–16 %) und ihr Volumen um ca. 30 \AA^3 je Iodid-Ion verringert, was gut mit dessen Volumeninkrement nach Biltz übereinstimmt.^[4] Bei der Zusammenlagerung drehen sich die Bi-Ni-Stäbe um 4.5° und nähern sich unter Ausbildung zahlreicher neuer Kontakte an $[d(\text{Bi-Bi}) \geq 3.59 \text{ \AA}]$. Zudem wird der zuvor kreisrunde Querschnitt der Stäbe leicht elliptisch verzerrt. Eine detaillierte Gegenüberstellung der Strukturparameter beider Verbindungen findet sich in den Hintergrundinformationen (Tabelle S2).

Der Reaktionsmechanismus ist weitgehend unbekannt. Die Bildung einer dichten Stabpackung und das Auffächern der Kristalle an den Nadelenden deuten darauf hin, dass die Iodid-Ionen entlang der Kanäle in *b*-Richtung austreten. Die bei der Zusammenlagerung entstehenden Risse (Abbildung 1) können als weitere Diffusionskanäle dienen. Möglicherweise übertragen die an die Oberfläche koordinierenden *n*Bu-Gruppen Elektronen auf die intermetallische Teilstruktur, woraufhin Iodid-Ionen aus dem Kristall diffundieren können und schließlich als LiI gefällt werden.

Bei Erwärmung auf ca. $145(5)^\circ\text{C}$ zersetzt sich **1** exotherm in BiNi (NiAs-Typ)^[5] und Bi_3Ni ^[6] (Abbildung S1). Somit ist **1** metastabil (wahrscheinlich unter allen Bedingungen) und folglich nicht Bestandteil des binären Phasendiagramms.

Widerstandsmessungen am Einkristall zeigen eine gute metallische Leitfähigkeit entlang der Nadelachse, also in *b*-Richtung [$\rho(300 \text{ K}) = 7.1 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$]. Wie für einen stark gestörten Leiter zu erwarten, beträgt der Temperaturgradient nur $10^{-8} \Omega \text{ m K}^{-1}$ (Abbildung S2). Die elektronische Bandstruktur von **1** (Abbildung S3) weist eine Reihe von Bändern mit deutlicher Dispersion auf, die das Fermi-Niveau kreuzen, was auf ein Metall ohne bevorzugte Richtung der Elektronenleitung hindeutet. Dennoch besteht die starke Wechselwirkung hauptsächlich innerhalb der einzelnen intermetallischen Stäbe, während der Transport zwischen ihnen angesichts der eher schwachen Wechselwirkung (siehe unten) gering sein sollte.

Die Bänder nahe dem Fermi-Niveau werden maßgeblich durch Bi-6p- und Ni-3d-Zustände gebildet, wobei die letzteren fast vollständig gefüllt sind (Abbildung S4). In Suszeptibilitätsmessungen wird Pauli-Paramagnetismus beobachtet, der von einem großen diamagnetischen Beitrag überlagert ist (Abbildung S5). Position und Besetzung der Bi_{axial} -Atome verändern die Bandstruktur kaum, was durch Berechnung von Modellen mit unterschiedlicher Besetzung dieser Lagen (0 bis 100 %) überprüft wurde. Durch die Reduktion wird das Fermi-Niveau um ca. 0.9 eV im Vergleich zur elektronischen Struktur von $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ angehoben, wohingegen die Bandstruktur selbst praktisch unverändert bleibt.

Die Reduktion von $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ zu $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ erhöht die Elektronenzahl im Bindungssystem der intermetallischen Stäbe. Die Auswirkungen auf die Wechselwirkungen in und zwischen den Stäben wurden mittels der COHP (crystal orbital Hamilton population)^[7] untersucht (Abbildung 3, S6). Die zusätzlichen Elektronen füllen bindende Zustände der Röhren, wodurch sich besonders die $\text{Bi}_{\text{außen}}\text{-Ni}$ -Bindungen verkürzen (Tabelle S2). Bindende Bi-Bi-Zustände sowohl in als auch zwischen den Stäben werden nur unwesentlich stärker populierte. Hingegen werden antibindende $\text{Bi}_{\text{axial}}\text{-Bi}_{\text{axial}}$ -Zustände gefüllt, wodurch eine ungünstige elektronische Si-

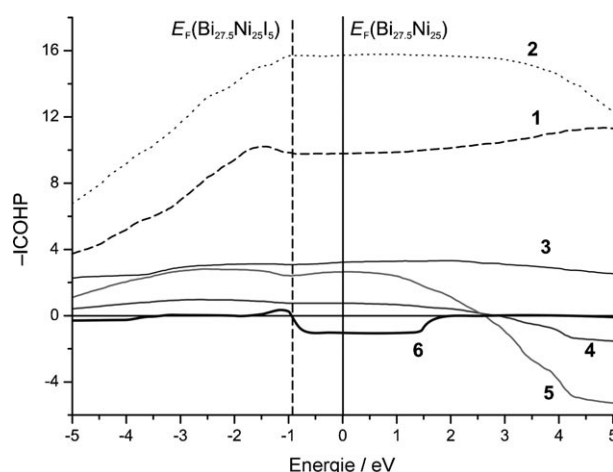


Abbildung 3. Für $\text{Bi}_{27.5}\text{Ni}_{25}$ berechnete ICOHP (integrierte COHP). Die Verschiebung des Fermi-Niveaus für $\text{Bi}_{27.5}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ wird durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet (ICOHP sind nahezu identisch für beide Verbindungen). (1) Ni–Ni; (2) $\text{Bi}_{\text{außen}}\text{–Ni}$; (3) Ni– Bi_{axial} ; (4) $\text{Bi}_{\text{außen}}\text{–Bi}_{\text{axial}}$; (5) $\text{Bi}_{\text{außen}}\text{–Bi}_{\text{außen}}$ der äußeren Röhre; (6) $\text{Bi}_{\text{axial}}\text{–Bi}_{\text{axial}}$.

tuation entsteht, die sich in vergrößerten interatomaren Abständen widerspiegelt. Im ternären Subiodid liegt das Fermi-Niveau exakt zwischen bindenden und antibindenden $\text{Bi}_{\text{axial}}\text{–Bi}_{\text{axial}}$ -Zuständen, sodass der geladene $[\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}]^{5+}$ -Stab die optimale Elektronenzahl zu haben scheint.

Die Bindungsverhältnisse von $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ und $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ wurden darüber hinaus mittels topologischer Analyse der Elektronendichte (quantum theory of atoms in molecules, QTAIM)^[8] und des Elektronenlokalisierbarkeitsindikators (ELI-D, Y_{σ_D}) untersucht.^[9] Der ELI-D wird zur Klassifizierung des 3D-Realraums genutzt, wodurch verschiedene Regionen wie Atomkerne, freie Elektronenpaare oder chemische Bindungen angezeigt werden. Zwischen I^- und $[\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}]^{5+}$ im Subiodid werden keine Attraktoren gefunden, was die rein elektrostatische Natur der Wechselwirkung bestätigt. In beiden Verbindungen liegen starke paarweise Bindungen (ca. 2.5 Elektronen) zwischen den quadratisch koordinierten Ni-Atomen der inneren Röhre vor (Abbildung S7a). Die Region im Inneren der Nickel-Röhre ist elektronenarm und bietet nur delokalisierte Ni– Bi_{axial} (ca. 0.4–0.6 Elektronen) und stärkere $\text{Bi}_{\text{axial}}\text{–Bi}_{\text{axial}}$ -Bindungen (ringförmiges Basin in Abbildung S7b, das mit 0.2 Elektronen besetzt ist). Die Bi + 4Ni- und Bi + 2Ni-Mehrzentrenbindungen zwischen den konzentrischen Röhren werden durch unregelmäßig geformte ELI-D-Basins aufgezeigt, die 0.7 bis 1.7 Elektronen beinhalten (Abbildung S7c,d). Folglich besteht nur eine schwache Bindung zwischen den Bi_{axial} -Atomen und den umgebenden Röhren, eine Situation ganz ähnlich der in der Kompositstruktur des Hochdruckallotrops Bismut-III.^[10] ELI-D zeigt keine Attraktoren, die signifikante Bi-Bi-Wechselwirkungen zwischen den intermetallischen Stäben kennzeichnen würden. Dies ist vermutlich sowohl auf die Schwäche der diskutierten Bindungen als auch auf die verwendete Berechnungsmethode zurückzuführen.

Das intermetallische Bindungssystem verhält sich insgesamt wie ein strukturell rigides Elektronenreservoir, das

Änderungen der Elektronenzahl zulässt und dadurch die reduzierende Pseudomorphose ermöglicht.

Experimentelles

Synthese: Die Synthese von $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ wurde nach Literaturvorschrift durchgeführt.^[2] Schwarze Kristalle von **1** wurden mit 90 % Ausbeute durch Reaktion von $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ -Kristallen (1 g, 0.13 mmol) mit einer frisch hergestellten *n*BuLi-Lösung (Sigma Aldrich; 40 Äquivalente zu $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$) in siedendem Hexan (69 °C) unter Argonatmosphäre innerhalb von zwei Tagen erhalten. Der Feststoff wurde abgetrennt und mehrmals mit Hexan und Ethanol gewaschen. Die Verbindung ist luftstabil und inert gegen Wasser und Alkohole. Die thermische Zersetzung unter Gleichgewichtsdruck wurde mit einem DTA-DSC-Labsys-TMA-System (Setaram) untersucht. Die chemische Analyse erfolgte mittels ICP-OES, ICP-MS und Ionenchromatographie (At-%): Bi 52.5(2), Ni 46.9(2), I 0.6(1); rechnerisch: Bi 52.8, Ni 47.2.

Röntgenographische Strukturbestimmung: Diffraktometer Apex-II kappa CCD (Bruker); $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 293(2) \text{ K}$; numerische Absorptionskorrektur;^[11] Strukturlösung mit Direkten Methoden; Strukturverfeinerung^[12] gegen F_o^2 . Das verfeinerte Strukturmodell (Tabelle S1) stimmt mit dem gemessenen Pulverdiffraktogramm gut überein (Abbildung S9). Grafiken wurden mit Diamond erstellt.^[13] **1**: $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$, *Imma* (no. 74), $a = 19.24(1)$, $b = 4.219(2)$, $c = 11.656(5) \text{ \AA}$, $V = 946.2(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 0.8$; $\rho_{\text{ber.}} = 10.28 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 113.4 \text{ mm}^{-1}$; $2\theta_{\text{max}} = 54.4^\circ$; 1367 gemessene, 605 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.040$, $R_o = 0.074$; 37 Parameter; $R_1[422 F_o > 4\sigma(F_o)] = 0.044$, $wR_2(\text{für alle } F_o^2) = 0.058$, $\text{Goof} = 1.15$; Restelektronendichte: -3.2 bis 2.8 e \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-422684 angefordert werden.

Quantenchemische Rechnungen: Skalarrelativistische DFT-Rechnungen für Feststoffe wurden mit dem Programm TB-LMTO-ASA^[14] für $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ und für **1** durchgeführt, wobei als Näherungen für die Bi_{axial} -Lagen Nichtbesetzung [$\text{Bi}_{25}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ (*I2m*) und $\text{Bi}_{25}\text{Ni}_{25}$ (*Imma*)], 50 % Besetzung [$\text{Bi}_{27.5}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ (*P2/n*; 2b- und 2d-Lagen) und $\text{Bi}_{27.5}\text{Ni}_{25}$ (*Pmna*; 2a- und 2d-Lagen)] sowie $\text{Bi}_{30}\text{Ni}_{25}$ (*Imma*) betrachtet wurden. COHP wurde mittels der Subroutinen berechnet, die im TB-LMTO-ASA-Paket enthalten sind.^[15] Grafiken für Bandstruktur und Zustandsdichten wurden mit GnuPlot^[16] erstellt.

Die chemischen Bindungen der Verbindungen wurden durch topologische Analysen der Elektronendichte (ρ) und des Elektronenlokalisierbarkeitsindikators (ELI-D, Y) charakterisiert.^[9] Beide Größen wurden mithilfe des im TB-LMTO-ASA-Paket enthaltenen ELI-Moduls berechnet. Die Partialladungen der Atome wurde durch

fortlaufende Integration der Elektronendichte in den QTAIM-Domänen berechnet.^[8] Die numerische Analyse der ELI-D-Topologie wurde mit dem Programm DGrid 4.6^[17] vorgenommen. Zur Darstellung der Ergebnisse der topologischen Analysen wurde das Paraview-Programmpaket verwendet.^[18]

Eingegangen am 18. Februar 2011

Online veröffentlicht am 17. Mai 2011

Stichwörter: Bismut · Intermetallische Phasen · Metastabile Verbindungen · Nickel · Pseudomorphose

- [1] a) A. L. Greer, *Mater. Today* **2009**, 12, 14–22; b) W. Steurer, S. Deloudi, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 1–11.
- [2] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 2034–2042.
- [3] a) R. Boldt, M. Kaiser, D. Köhler, F. Krumeich, M. Ruck, *Nano Lett.* **2010**, 10, 208–210; b) B. Rasche, G. Seifert, A. Enyashin, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 22092–22097.
- [4] W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag Leopold Voss, Leipzig, **1934**.
- [5] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 2050–2054.
- [6] M. Ruck, T. Söhnel, *Z. Naturforsch. B* **2006**, 61, 785–791.
- [7] R. Dronskowski, P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8617–8624.
- [8] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [9] a) M. Kohout, *Faraday Discuss.* **2007**, 135, 43–54; b) M. Kohout, *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, 97, 651–658.
- [10] O. Degtyareva, M. I. McMahon, R. J. Nemes, *Mater. Sci. Forum* **2001**, 378–381, 469–475.
- [11] SADABS-2008/1, Bruker AXS Inc., Madison (WI, USA).
- [12] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112–122.
- [13] K. Brandenburg, *Diamond 3.2g*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2011**.
- [14] O. Jepsen, A. Burkhardt, O. K. Andersen, *The Program TB-LMTO-ASA*, Version 4.7, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, Deutschland, **1999**.
- [15] F. Boucher, O. Jepsen, O. K. Andersen, *The Supplement to the TB-LMTO-ASA*, Version 4.7c, **1997**.
- [16] T. Williams, C. Kelley, *Gnuplot 4.4: an interactive plotting program*, **2010**. <http://gnuplot.sourceforge.net/>.
- [17] M. Kohout, *DGrid 4.6*, Radebeul, Deutschland, **2009**.
- [18] Sandia National Labs, Kitware Inc, Los Alamos National Labs, *Paraview: Parallel visualization application*. <http://paraview.org>, **2008**.