

Darstellung und Kristallstruktur von AgBiP_2S_6

Stefan Seidlmayer, Arno Pfitzner*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg,
Universitätsstrasse 31, D-93040 Regensburg

Keywords: Hexachalcogenohypodiphosphate; Hexathiohypodiphosphate; Chalcogenophosphate

In der Verbindungsklasse der Hexachalcogenohypodiphosphate sind erst wenige Verbindungen mit einer Zusammensetzung $\text{Ag}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{P}_2\text{Q}_6$ charakterisiert worden [1, 2]. AgBiP_2S_6 lässt sich aus der Schmelze direkt aus den Elementen darstellen. Der Schmelzpunkt wurde mittels DTA zu 603°C ermittelt. Anhand von Einkristallen wurde die Struktur bestimmt. Dunkelrotes AgBiP_2S_6 kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$, die Gitterkonstanten sind $a = 6,396(1) \text{ \AA}$, $b = 7,160(1) \text{ \AA}$, $c = 9,556(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 91,94(1)^\circ$, $\beta = 91,39(1)^\circ$, $\gamma = 94,25(1)^\circ$ und $Z = 2$.

AgBiP_2S_6 kann man als Schichtstruktur, bestehend aus P_2S_6 -Oktaedern, AgS_4 -Tetraedern und BiS_7 -Polyedern beschreiben. Die P Atome bilden P_2 -Hanteln in den Oktaedermitten. Die P_2 -Hanteln sind innerhalb einer Schicht alternierend senkrecht und parallel zur Schicht angeordnet. Die P_2S_6 -Oktaeder sind über Ecken und Kanten mit AgS_4 -Tetraedern und BiS_7 -Polyedern verknüpft. Die Schichten werden über gemeinsame Ecken der BiS_7 -Polyeder und P_2S_6 -Oktaeder bzw. AgS_4 -Tetraeder der Nachbarschichten verknüpft.

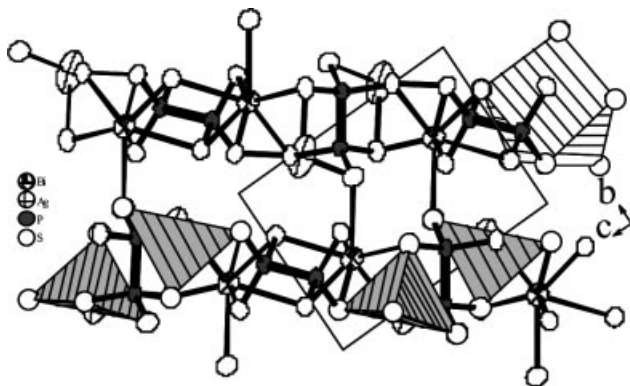


Abb. 1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von AgBiP_2S_6 . Blickrichtung [100].

- [1] R. Kniep, R. Pfeiff, *J. Alloys Compd.* **1992**, 186, 111.
- [2] V. Maisonneuve, M. Evain, C. Payen, V. B. Cajipe, P. Molinié, *J. Alloys Compd.*, **1995**, 218, 157.
- [3] P. Toffoli, P. Khodadad, N. Rodier, *Acta Crystallog. C* **1983**, 39, 1485.

DOI: 10.1002/zaac.200470131

$\text{Ir}_3\text{Sn}_8\text{O}_4$: Eine Clusterverbindung mit inkommensurabel modulierter Kristallstruktur

Tilo Söhnel

Department of Chemistry, University of Auckland, Private Bag 92019, New Zealand

Keywords: Incommensurate modulated structure; Cluster compound

Bei systematischen Untersuchungen in den Systemen TM-Sn-O (TM = Ru, Ir, Fe, Os) konnten eine Reihe neuartiger gemischter Übergangsmetall-Zinn-Clusterverbindungen gefunden werden [1–4]. Das gemeinsame Merkmal all dieser Verbindungen ist die Ausbildung von Sn_6 -Oktaedern, die sowohl isoliert als auch eckenverknüpft vorliegen und eine Zentrierung durch das jeweilige Übergangsmetall aufweisen. $\text{Ir}_3\text{Sn}_8\text{O}_4$ ist, als die bisher sauerstoffärmste Verbindung dieser Gruppe, die einzige Verbindung, die kantenverknüpfte Oktaeder ausweist. Frühere Einkristallstrukturuntersuchungen zeigten, dass es zur Ausbildung einer $2a_0 \times 4b_0 \times 2c_0$ pseudo-orthorhombischen Überstrukturzelle und damit verbunden zu einer Verzerrung der Oktaederketten kommt. Dies führt zu alternierenden Ir–Ir-Wechselwirkungen innerhalb der Kette, was auch mittels ^{193}Ir -Mößbauerspektroskopie gezeigt werden kann. Zufriedenstellende Verfeinerungen der Kristallstruktur waren allerdings in keinem Falle zu erreichen.

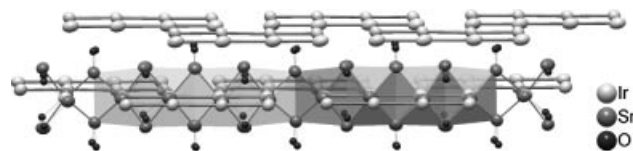


Abb. 1 Strukturausschnitt von $\text{Ir}_3\text{Sn}_8\text{O}_4$.

Neue Tieftemperaturuntersuchungen bei 100 K bzw. 150 K ergeben eine monokline C -zentrierte Subzelle, in der die gemittelte Struktur gelöst und verfeinert werden kann. Die Überstrukturreflexe erweisen sich jedoch als Satellitenreflexe mit einem Streuvektor $\mathbf{H} = ha^* + kb^* + lc^* + m(\beta b^* + \frac{1}{2}c^*)$ ($\beta = 0.238$, $m = \pm 1, \pm 3$). Die erfolgreiche Verfeinerung der Kristallstruktur unter Einbeziehung aller Satellitenreflexe erfolgte in der (3+1)-dimensionalen Raumgruppe $C2/m(0\beta^1/2)00$ als inkommensurabel modulierte Struktur.

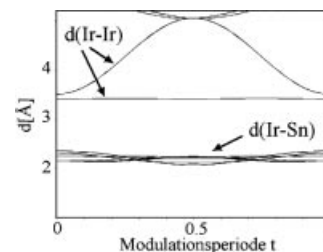


Abb. 2 Modulation der Ir–Ir und Ir–Sn-Abstände.

- [1] W. Reichelt, T. Söhnel, O. Rademacher, H. Oppermann, A. Simon, J. Köhler, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2307; *Angew. Chem Int. Ed.* **1995**, 34, 2113.
- [2] T. Söhnel, W. Reichelt, *Acta Crystallogr.* **1997**, C53, 9.
- [3] T. Söhnel, P. Böttcher, W. Reichelt, F. E. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 708.
- [4] T. Söhnel, F. E. Wagner, 9th Conference on Solid State Chemistry, Stuttgart **2003**, P78.

DOI: 10.1002/zaac.200470132