

Darstellung und Kristallstruktur von AgBiP₂S₆

Stefan Seidlmaier, 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 Ag^IM^{III}P₂Q₆ charakterisiert worden [1, 2]. AgBiP₂S₆ 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 AgBiP₂S₆ kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$, die Gitterkonstanten sind $a = 6,396(1)$ Å, $b = 7,160(1)$ Å, $c = 9,556(1)$ Å, $\alpha = 91,94(1)^\circ$, $\beta = 91,39(1)^\circ$, $\gamma = 94,25(1)^\circ$ und $Z = 2$.

AgBiP₂S₆ kann man als Schichtstruktur, bestehend aus P₂S₆-Oktaedern, AgS₄-Tetraedern und BiS₇-Polyedern beschreiben. Die P Atome bilden P₂-Hanteln in den Oktaedermitten. Die P₂-Hanteln sind innerhalb einer Schicht alternierend senkrecht und parallel zur Schicht angeordnet. Die P₂S₆-Oktaeder sind über Ecken und Kanten mit AgS₄-Tetraedern und BiS₇-Polyedern verknüpft. Die Schichten werden über gemeinsame Ecken der BiS₇-Polyeder und P₂S₆-Oktaeder bzw. AgS₄-Tetraeder der Nachbarschichten verknüpft.

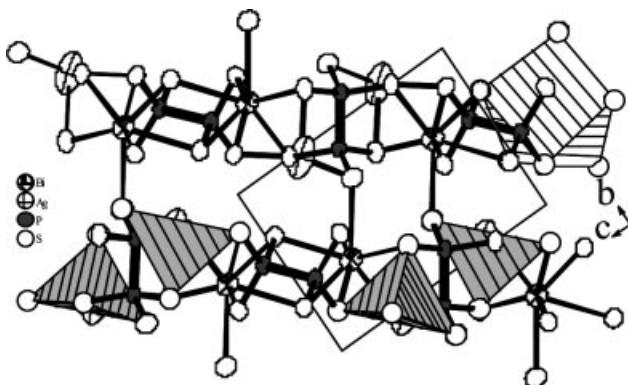


Abb. 1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von AgBiP₂S₆. Blickrichtung [100].

- [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. Tofoli, P. Khodadad, N. Rodier, *Acta Crystallogr. C* **1983**, *39*, 1485.

DOI: 10.1002/zaac.200470131

Ir₃Sn₈O₄: Eine Clusterverbindung mit inkommensurabel modulierter Kristallstruktur

Tilo Söhnle

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

Keywords: Incommensurate modulated structure; Cluster compound

Bei systematischen Untersuchen 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 Sn₆-Oktaedern, die sowohl isoliert als auch eckenverknüpft vorliegen und eine Zentrierung durch das jeweilige Übergangsmetall aufweisen. Ir₃Sn₈O₄ 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 ¹⁹³Ir-Mößbauerspektroskopie gezeigt werden kann. Zufriedenstellende Verfeinerungen der Kristallstruktur waren allerdings in keinem Falle zu erreichen.

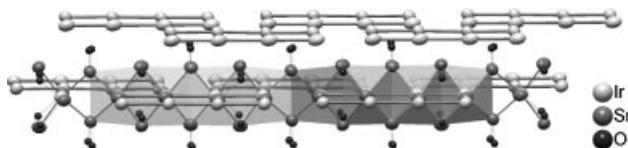


Abb. 1 Strukturausschnitt von Ir₃Sn₈O₄.

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 $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m(\beta\mathbf{b}^* + \frac{1}{2}\mathbf{c}^*)$ ($\beta = 0.238$, $m = \pm 1, \pm 3$). Die erfolgreiche Verfeinerung der Kristallstruktur unter Einbeziehung aller Satellitenreflexe erfolgte in der (3+1)-dimensionalen Raumgruppe $C2lm$ -(0 $\beta^{1/2}$)00 als inkommensurabel modulierte Struktur.

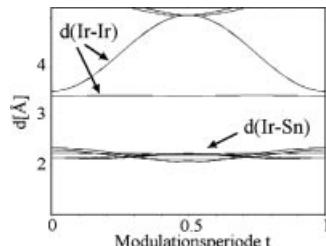


Abb. 2 Modulation der Ir–Ir und Ir–Sn-Abstände.

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

DOI: 10.1002/zaac.200470132