

Solvothermale Synthese und Bestimmung der Kristallstrukturen von AgBiI_4 und Ag_3BiI_6

Solvothermal Synthesis and Crystal Structure Determination of AgBiI_4 and Ag_3BiI_6

Thorsten Oldag^a, Thomas Aussieker^a, Hans-Lothar Keller^{a,*}, Christian Preitschaft^b, Arno Pfitzner^b

^a Dortmund, Fachbereich Chemie der Universität Dortmund

^b Regensburg, Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg

Bei der Redaktion eingegangen am 30. August 2004 bzw. 25. November 2004.

Professor Arndt Simon zum 65. Geburtstag gewidmet

Abstract. AgBiI_4 and Ag_3BiI_6 were synthesized by solvothermal reaction from AgI and BiI_3 in diluted HI-solution (20 %) at a temperature of 160 °C. The greyish-black crystals grow as octahedra (AgBiI_4) or hexagonal/trigonal platelets (Ag_3BiI_6). AgBiI_4 crystallizes in space group $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ with $a = 1222.3(1)$ pm (300 K) and $Z = 8$ whereas Ag_3BiI_6 shows the space group $\text{R}\bar{3}\text{m}$ with $a = 435.37(6)$ pm, $c = 2081.0(4)$ pm (300 K) and $Z = 1$. Both crystal structures show stacking sequence abcabc... of hexagonal layers containing Iodine. Bismuth and silver are sharing octahedral sites with different mass ratio in both structures.

The part of silver which could be localized varies with temperature. This behaviour indicates mobility of silver within the crystal structure. The ionic conductivity of AgBiI_4 is explored. AgBiI_4 and Ag_3BiI_6 show close structural relationship, with AgBiI_4 as a variant with a higher degree of order.

Keywords: Silver; Bismuth; Bismuthates; Solvothermal synthesis; Ionic conductivity

Einleitung

In der Gruppe der Halogenobismutate-(III) wurden Vertreter beobachtet, die Ionenleitung sowohl durch mobile Anionen (z. B. F^- in KBiF_4 [1]) als auch Kationen (Cu^+ in CuBiI_4 [2]) unterhalten. Die letztgenannte Verbindung erregte unser Interesse in Zusammenhang mit Untersuchungen zu nichtlinearen optischen Effekten in Systemen mit MI-BiI_3 ($\text{M} = \text{Na-Cs, Cu, Ag, Tl}$). Es liegen zwei Berichte über das x-T-Diagramm des Systems AgI-BiI_3 [3, 4] vor, die sich in wesentlichen Aussagen unterscheiden. So treten nach *Fourcroy* et al. [3] ausschließlich inkongruent schmelzende Verbindungen auf. Anfänglich genannte Summenformeln wurden später revidiert und zeigen Übereinstimmung mit den von *Dzeranova* et al. [4] ermittelten Zusammensetzungen. Danach werden die Verbindungen AgBiI_4 und Ag_3BiI_6 im System AgI-BiI_3 beobachtet. Eigene thermoanalytische Untersuchungen bestätigen diese Ergebnisse und zeigen keine dystektisch schmelzende Verbindungen im Gegensatz zu [4]. Eine strukturelle Charakterisierung erfolgte bisher nicht. Wir haben in Kenntnis des thermischen Verhaltens die Solvothermalsynthese in verdünnter wässriger HI-Lösung zur

Darstellung der Verbindungen gewählt. Auf diese Weise konnten wir die Verbindungen mit der Grenzformel AgBiI_4 und Ag_3BiI_6 in kristalliner Form erhalten und die Kristallstrukturen an Einkristallen ermitteln.

Experimentelles

Darstellungsmethode

a) AgBiI_4

0,5 g eines Gemenges von AgI (eigene Herstellung durch Fällung aus Lösung von AgNO_3) und BiI_3 (Darstellung aus den Elementen, Reinigung durch Sublimation) im Stoffmengenverhältnis 0,8 : 2 (0,0686 g AgI , 0,4314 g BiI_3) wurden in eine Quarzglasampulle (6 cm Länge, 6 mm Innendurchmesser) eingefüllt und mit 0,8 ml 20 %iger wässriger HI-Lösung überschichtet. Nach dem Einfrieren der Edukte mit flüssigem Stickstoff wurde die Ampulle evakuiert, abgeschmolzen und zwei bis drei Tage bei einer Temperatur von 160 °C gehalten. Nach langsamem Abkühlen (2 °C/h) wurden die festen Reaktionsprodukte abfiltriert und mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen. Das Reaktionsprodukt wurde röntgenographisch phasenrein erhalten. Es bestand aus grauschwarzen oktaedrischen Kristallen von AgBiI_4 .

b) Ag_3BiI_6

Die Darstellung von Ag_3BiI_6 erfolgt entsprechend der für AgBiI_4 genannten Vorschrift mit einem Stoffmengenverhältnis von 1 : 1. Ag_3BiI_6 liegt in Form schwarzgrauer Kristallplättchen mit hexagonalem bzw. trigonalem Umriss vor.

* Prof. Dr. H.-L. Keller
Anorganische Chemie
Universität Dortmund
Otto-Hahn-Str. 6
D-44227 Dortmund
E-Mail: hans-lothar.keller@uni-dortmund.de

Eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Reaktionsparametern zeigte für die ermittelten Mengenangaben, dass die Abkühlgeschwindigkeit für die Phasenreinheit des Reaktionsproduktes von Bedeutung ist. Die Quarzampullen mit den Präparaten befanden sich innerhalb elektrisch beheizter Widerstandsöfen in massiven Stahlblöcken die mit Bohrungen versehen waren.

Die Reinheit der Präparate wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (Vergleich mit aus den Kristallstrukturen berechneten Diffraktogrammen) und Dichtemessungen (Accu Pyc 1330, Micromeritics) überprüft. Die Pulverdiffraktogramme zeigten keine Fremmlinien, für die Dichte resultieren folgende Werte (Mittelung aus jeweils 5 Bestimmungen)

$$\begin{array}{lll} \text{AgBiI}_4 & D_{\text{exp}} = 5871 \text{ kg/m}^3 & D_{\text{Rö}} = 5998 \text{ kg/m}^3 \\ \text{Ag}_3\text{BiI}_6 & D_{\text{exp}} = 5920 \text{ kg/m}^3 & D_{\text{Rö}} = 6290 \text{ kg/m}^3 \end{array}$$

mit einem relativen Fehler von 2,1 % bzw. 5 % bei eingesetzten Feststoffvolumina von 0,0168 cm³ bzw. 0,0180 cm³.

Strukturbestimmung

Einkristalle von AgBiI₄ und Ag₃BiI₆ wurden in Glaskapillaren (0,2 mm Ø) mit perfluoriertem Polyetheröl fixiert und eingeschmolzen. Die Datensammlung erfolgte mit einem κ-CCD-Vierkreisdiffraktometer bei Temperaturen zwischen 100 K und 300 K. Für die Datenreduktion kamen die Programme Denzo-SMN [5] bzw. Eval-CCD [6] zum Einsatz. Alle Datensätze wurden bezüglich der Absorption korrigiert (SADABS [7]). Die Temperierung der Kristalle wurde mit der Anlage Cryostream 700 (Oxford Cryosystems) vorgenommen.

a) AgBiI₄

Mittels Pattersonsynthese [8] wurde ein Startmodell aus Bismut und Iod gewonnen, das der Kristallstruktur von CuBiI₄ (Fd $\bar{3}$ m, a = 12,134(6) Å, Z = 8) [2] entspricht. Für die Raumgruppe Fd $\bar{3}$ m kamen die Punktlagen 16c für Bi und 32e für I in Betracht. Volumenabschätzungen mit Hilfe der Biltzschens Rauminhalte [9] zeigen in Übereinstimmung mit [2] halbe Besetzung der Lage 16c für Bismut an. Full-Matrix-Least-Square-Verfeinerungen und Differenzfouriersynthesen liefern auf der Lage 16c weitere Elektronendichte. Im Gegensatz zu CuBiI₄ konnten keine weiteren Lagen mit sichtbarer Elektronendichte ermittelt werden. Eine statistische Besetzung mit Ag und Bi bewirkt eindeutige Verbesserungen der Gütefaktoren und das Verschwinden der Elektronendichtemaxima in der Differenzfouriersynthese. Die strukturelle Verwandtschaft zu der ionenleitenden Verbindung CuBiI₄ [2] lässt auch im Falle von AgBiI₄ (hier unbesetzte Tetraederlücken) mobile Ag⁺-Ionen erwarten. Aus diesem Grunde wurde der Einkristall bei unterschiedlichen Temperaturen röntgenographisch untersucht (vgl. Tab. 1) und Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Für endgültige Rechnungen wurden die Koeffizienten der thermischen Auslenkung von Ag und Bi gemeinsam verfeinert, der Besetzungsfaktor von Bi wurde konstant gehalten. Der Besetzungsfaktor von Ag konnte unabhängig verfeinert werden und zeigt den für ionenleitende Verbindungen erwarteten Verlauf (s. Abb. 2). Die kristallographischen Daten und Messbedingungen sind in Tabelle 1, die Kristallstrukturdaten von AgBiI₄ in Tabelle 2 und 3 aufgelistet. Die Gütefaktoren der endgültigen Verfeinerungsrechnung betragen: R₁ = 0,0151 und wR₂ = 0,0226.

Tabelle 1 Kristallographische Daten von AgBiI₄ und Angaben zur Strukturbestimmung. Standardabweichung bezüglich der letzten Stelle in Klammern.

Kristallsystem	kubisch				
Raumgruppe	Fd $\bar{3}$ m (Nr. 227)				
Z	8				
Reflexbereich	-17 ≤ h, k, l ≤ 17				
Meßbereich 2θ / °	9,50 – 59,94				
Detektorabstand / mm	34				
Anzahl der Frames	304				
Belichtungszeit pro Frame / s	110				
Diffraktometer	κ-CCD (Nonius)				
Strahlung	Mo-Kα, λ = 71,073 pm				
Monochromator	Graphit, eben				
Abtastung	ω-Scan				
Messprogramm	HKL2000 [11]				
Strukturlösung; Verfeinerung	Direkte Methoden: SHELXTL+ [8]; Full-Matrix-Least-Squares: SHELXTL+ [8]				
Drehwinkel pro Frame / °	2				
T _{min} ; T _{max}	0,1420; 0,3303				
F ₀₀₀	2736				
Absorptionskorrektor	Numerisch [6,7]				
Verfeinerte Parameter	8				
T / K	300	250	200	150	100
a / pm	1222,3(1)	1220,3(1)	1217,6(1)	1215,4(1)	1213,6(1)
V / 10 ⁶ pm ³	1826,0(4)	1817,4(4)	1805,3(4)	1795,4(4)	1787,6(4)
μ / mm ⁻¹	34,8(1)	35,0(1)	35,3(1)	35,4(1)	35,6(1)
Gemessene Reflexe	8107	8103	8090	8101	8045
Unabhängige Reflexe	154	154	154	154	153
Completeness / %	99,7	99,7	99,7	99,7	99,6
R _{int}	0,0600	0,0581	0,0545	0,0523	0,0552
R ₁ (F _o > 4 σ(F _o))	0,0151	0,0168	0,0186	0,0159	0,0138
	(107 Reflexe)	(112 Reflexe)	(116 Reflexe)	(117 Reflexe)	(117 Reflexe)
R ₁ (alle F _o)	0,0345	0,0321	0,0310	0,0267	0,0249
wR ₂ (F ²)	0,0226	0,0247	0,0225	0,0208	0,0193
Goof	1,167	1,163	1,291	1,288	1,261
Restelektronendichte Max./Min. (e/10 ⁶ pm ³)	0,72/-0,38	0,60/-0,52	0,64/-0,63	0,37/-0,41	0,51/-0,53

Tabelle 2 Lageparameter, Besetzungsfaktoren (sof) und Auslenkungsfaktoren $U_{\text{eq}} / 10^4 \text{ pm}^2$ bzw. $U_{\text{iso}} / 10^4 \text{ pm}^2$ von AgBiI₄ entsprechend $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$; U_{iso} entsprechend $T_{\text{iso}}(-\sin\theta/\lambda) = e^{-8\pi U_{\text{iso}}(\sin\theta/\lambda)^2}$.

Atom	x	y	z	sof	U_{eq}	T / K
Bi(1)	0	0	0	1/2	0,0486(2)	300
Ag(1)	0	0	0	0,4143(2)	0,0486(2)	300
I(1)	0,252794(2)	0,252794(2)	0,252794(2)	1,0	0,0340(2)	300
Bi(1)	0	0	0	1/2	0,0418(2)	250
Ag(1)	0	0	0	0,4252(3)	0,0418(2)	250
I(1)	0,252883(2)	0,252883(2)	0,252883(2)	1,0	0,0279(1)	250
Bi(1)	0	0	0	1/2	0,0356(2)	200
Ag(1)	0	0	0	0,4357(3)	0,0356(2)	200
I(1)	0,252966(2)	0,252966(2)	0,252966(2)	1,0	0,0221(1)	200
Bi(1)	0	0	0	1/2	0,0299(2)	150
Ag(1)	0	0	0	0,4451(2)	0,0299(2)	150
I(1)	0,253079(2)	0,253079(2)	0,253079(2)	1,0	0,0171(1)	150
Bi(1)	0	0	0	1/2	0,0252(2)	100
Ag(1)	0	0	0	0,4501(2)	0,0252(2)	100
I(1)	0,253186(2)	0,253186(2)	0,253186(2)	1,0	0,0130(1)	100

b) Ag₃BiI₆

Die systematischen Auslöschungen weisen auf die Raumgruppen $R\bar{3}$, $R3$, $R3m$, $R32$ und $R\bar{3}m$ (obvers) hin. In der Raumgruppe $R3m$ konnte mit Pattersonsynthese und Direkten Methoden [8] ein sinnvolles Strukturmodell mit Silber, Bismut und Iod erhalten werden. Auch bei dieser Verbindung ist die Zähligkeit der kristallographischen Lage 3a von Bismut größer als die mögliche Zahl der Formel-einheiten pro Elementarzelle. Nachfolgende Verfeinerungsrechnungen belegen wiederum die statistische Besetzung der Lage mit Bi (1/3) und Ag (2/3). Eine freie Verfeinerung beider Besetzungsanteile ist nicht möglich. In Anbetracht weiterer Elektronendichtemaxima in der Differenzfouriersynthese wurde die kristallographische Lage 3b mit Silber im Unterschuss besetzt. Im Laufe der Verfeinerungsrechnungen wurde mit dem Programm MISSYM [10] Zentrosymmetrie

nachgewiesen. In endgültigen Verfeinerungsrechnungen in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ konnte der Besetzungsanteil der Silberposition 3b frei verfeinert werden ($R_1 = 0,0220$, $wR_2 = 0,0573$ (300 K)). Für die Messung bei 300 K resultiert der Gesamtanteil an Silber bezüglich beider Punktlagen mit einem Wert von 2,15 gegenüber dem Sollwert von 3,0. Dieses Ergebnis legt auch bei dieser Verbindung eine hohe Mobilität der Silberionen bei Raumtemperatur nahe. Die kristallographischen Daten und Messbedingungen sind in Tabelle 4 und die Kristallstrukturdaten in Tabelle 5 und 6 angegeben.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-414635 für Ag₃BiI₆ und CSD-414636 für AgBiI₄ angefordert werden.

Leitfähigkeitsmessungen

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit von AgBiI₄ kam eine IM6-Impedanzmessanlage (Zahner, Kronach) zum Einsatz. Der Messfrequenzbereich erstreckte sich von 100 mHz bis 4 MHz (logarithmischer Sweep von hohen zu niedrigen Frequenzen). Alle Messungen wurden temperaturabhängig im Bereich von 40 °C bis 150 °C in Zehn-Grad-Schritten durchgeführt. Die Steuerung der Anlage und die Auswertung der Impedanzspektren erfolgte mit dem Programm Thales (Zahner). Bei der verwendeten Messzelle handelt es sich um einen Eigenbau. Die für die Messungen erforderlichen Pulverpresslinge der röntgenographisch phasenreinen Proben wurden mit einer Hochdruckpresse mit einem maximalen Pressdruck von 4 t hergestellt. So konnte eine Verdichtungsrate von ca. 89 % der theoretischen Dichte erreicht werden. Der Durchmesser der Presslinge betrug 8 mm, die Dicke 1,1 mm. Die so präparierten Pellets wurden zwischen blockierenden Goldelektroden fixiert und unter einer kontinuierlich strömenden Argon-Atmosphäre vermessen. Die Auswertung der Impedanzmessdaten erfolgt nach spektroskopischer Darstellung in Form von Nyquist-Diagrammen, bei der Real- und Imaginärteil der Impedanz gegeneinander aufgetragen wird. Die Impedanzspektren von AgBiI₄ zeigen bei hohen Frequenzen Halbkreise und bei niedrigen Frequenzen lineare Äste. Der lineare Ast ist dabei ein deutlicher Hinweis auf die Ionenleitung.

Tabelle 3 Parameter der anisotropen thermischen Auslenkung $U_{ij} / 10^4 \text{ pm}^2$ in AgBiI₄ entsprechend $\exp(-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + \dots + 2 U_{12} h k a^* b^*))$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	T / K
Bi(1)	0,0486(2)	0,0486(2)	0,0486(2)	-0,0079(2)	-0,0079(2)	-0,0079(2)	300
Ag(1)	0,0486(2)	0,0486(2)	0,0486(2)	-0,0079(2)	-0,0079(2)	-0,0079(2)	300
I(1)	0,0340(2)	0,0340(2)	0,0340(2)	-0,0001(3)	-0,0001(3)	-0,0001(3)	300
Bi(1)	0,0419(2)	0,0419(2)	0,0419(2)	-0,007(2)	-0,007(2)	-0,007(2)	250
Ag(1)	0,0419(2)	0,0419(2)	0,0419(2)	-0,007(2)	-0,007(2)	-0,007(2)	250
I(1)	0,0279(1)	0,0279(1)	0,0279(1)	-0,0002(2)	-0,0002(2)	-0,0002(2)	250
Bi(1)	0,0356(2)	0,0356(2)	0,0356(2)	-0,0064(2)	-0,0064(2)	-0,0064(2)	200
Ag(1)	0,0356(2)	0,0356(2)	0,0356(2)	-0,0064(2)	-0,0064(2)	-0,0064(2)	200
I(1)	0,0221(1)	0,0221(1)	0,0221(1)	-0,0002(2)	-0,0002(2)	-0,0002(2)	200
Bi(1)	0,0299(2)	0,0299(2)	0,0299(2)	-0,0057(2)	-0,0057(2)	-0,0057(2)	150
Ag(1)	0,0299(2)	0,0299(2)	0,0299(2)	-0,0057(2)	-0,0057(2)	-0,0057(2)	150
I(1)	0,0171(1)	0,0171(1)	0,0171(1)	0,0001(2)	0,0001(2)	0,0001(2)	150
Bi(1)	0,0252(2)	0,0252(2)	0,0252(2)	-0,0052(1)	-0,0052(1)	-0,0052(1)	100
Ag(1)	0,0252(2)	0,0252(2)	0,0252(2)	-0,0052(1)	-0,0052(1)	-0,0052(1)	100
I(1)	0,0130(1)	0,0130(1)	0,0130(1)	0,0001(2)	0,0001(2)	0,0001(2)	100

Tabelle 4 Kristallographische Daten von Ag₃BiI₆ und Angaben zur Strukturbestimmung. Standardabweichung bezüglich der letzten Stelle in Klammern.

Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	R $\bar{3}m$ (Nr. 166)	
Z	1	
Reflexbereich	$-6 \leq h, k \leq 6$ $-28 \leq l \leq 28$	
Meßbereich 2 θ / °	11,0 – 59,98	
Detektorabstand / mm	34	
Anzahl der Frames	301	
Belichtungszeit pro Frame / s	240	
Diffraktometer	κ -CCD (Nonius)	
Strahlung	Mo-K α , $\lambda = 71,073$ pm	
Monochromator	Graphit, eben	
Abtastung	ω -Scan	
Messprogramm	HKL2000 [11]	
Strukturlösung	Direkte Methoden: SHELXTL+ [8]	
Strukturverfeinerung	Full-Matrix-Least-Squares: SHELXTL+ [8]	
Drehwinkel pro Frames / °	2	
T _{min} ; T _{max}	0,1205 ; 0,4606	
F ₀₀₀	542	
Absorptionskorrektor	Numerisch [3,4]	
Verfeinerte Parameter	8	
<hr/>		
T / K	300	200
a / pm	435,37(6)	433,93(6)
c / pm	2081,0(4)	2072,4(4)
V / 10 ⁶ pm ³	341,61(9)	337,95(9)
μ / mm ⁻¹	30,6(1)	30,9(1)
Gemessene Reflexe	2199	2176
Unabhängige Reflexe	154	152
Completeness / %	99,6	99,6
R _{int}	0,0417	0,0361
R ₁ (F _o > 4 σ (F _o))	0,0220 (146 Reflexe)	0,0204 (145 Reflexe)
R ₁ (alle F _o)	0,0261	0,0228
wR ₂ (F ²)	0,0573	0,0631
GooF	1,140	1,270
Restelektronendichte	1,46/–0,86	1,94/–1,23
Max./Min. ($e/10^6$ pm ³)		

Tabelle 5 Lageparameter, Besetzungsfaktoren (sof) und Auslenkungsfaktoren U_{eq} / Å² bzw. U_{iso} / Å² von Ag₃BiI₆ entsprechend U_{eq} = 1/3 $\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$; U_{iso} entsprechend T_{iso}(sin θ / λ) = e^{-8 π^2 U_{iso}(sin θ / λ)²}.

Atom	x	y	z	sof	U _{eq}	T / K
Bi(1)	0	0	0	1/3	0,0418(5)	300
Ag(1)	0	0	0	2/3	0,0418(5)	300
Ag(2)	0	0	0,5	0,1544(3)	0,09(2)	300
I(1)	0	0	0,75269(3)	1,0	0,0355(4)	300
<hr/>						
Bi(1)	0	0	0	1/3	0,0289(5)	200
Ag(1)	0	0	0	2/3	0,0289(5)	200
Ag(2)	0	0	0,5	0,2867(2)	0,08(1)	200
I(1)	0	0	0,75288(3)	1,0	0,0235(5)	200

AgBiI₄ zeigt eine signifikante Silber-Ionenleitung. Die Aktivierungsenergie der Gesamtleitfähigkeit beträgt 0,44 eV. In Abbildung 4 ist die lineare Abhängigkeit von log σ gegen 1/T in einer Arrhenius-Auftragung dargestellt. Typische Leitfähigkeitswerte liegen bei 2,16 · 10⁻⁴ S/cm (150 °C), 2,36 · 10⁻⁵ S/cm (90 °C) und 3,75 · 10⁻⁶ S/cm (40 °C).

Tabelle 6 Parameter der anisotropen thermischen Auslenkung U_{ij} / Å² in Ag₃BiI₆ entsprechend exp(-2 π^2 (U₁₁ h² a*² + U₂₂ k² b*² + ... 2 U₁₂ h k a* b*))

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	T / K
Bi(1)	0,0401(5)	0,0401(5)	0,0453(7)	0	0	0,0201(3)	300
Ag(1)	0,0401(5)	0,0401(5)	0,0453(7)	0	0	0,0201(3)	300
Ag(2)	0,09(3)	0,09(3)	0,10(4)	0	0	0,05(1)	300
I(1)	0,0365(5)	0,0365(5)	0,0333(6)	0	0	0,0183(2)	300
<hr/>							
Bi(1)	0,0282(5)	0,0282(5)	0,0303(6)	0	0	0,0141(3)	200
Ag(1)	0,0282(5)	0,0282(5)	0,0303(6)	0	0	0,0141(3)	200
Ag(2)	0,08(1)	0,08(1)	0,09(2)	0	0	0,039(7)	200
I(1)	0,0243(5)	0,0243(5)	0,0220(6)	0	0	0,0121(3)	200

Ergebnisse und Diskussion der Kristallstrukturbestimmungen von AgBiI₄ und Ag₃BiI₆

Für AgBiI₄ wird die gleiche Anordnung der Bismut- und Iodatome beobachtet wie in der von Fourcroy vorgestellten Kristallstruktur von CuBiI₄ [2]. Auch dort ist die Lage 16c nur zur Hälfte mit Bismutatomen besetzt, Kupferatome befinden sich auf unterschiedlichen Lagen mit tetraedrischer Umgebung durch Iodatome. In beiden Verbindungen werden kubisch dichteste Kugelpackungen aus Iodatomen gebildet. In AgBiI₄ befinden sich die Silber- und Bismutatome gemeinsam (Ionenradien nach Shannon [12] für KZ = 6 mit R_{Ag⁺} = 122 pm, R_{Bi³⁺} = 103 pm) in oktaedrischer Umgebung von Iod. Die interatomaren Abstandswerte für Bi-I liegen in dem von der Kristallstruktur von BiI₃ [13] bekannten Bereich (s. Abb. 1). Diese Koordinationszahl ist für Silber recht groß, doch finden sich in der Literatur vergleichbare Angaben, z. B. für Ag₂₆I₁₈(WO₄)₄ [14] mit d_{Ag-I} = 301,7 pm (4x) und 320,8 pm (2x). Diese großen Abstandswerte und die relativ starke Polarisierung von I⁻ durch Bi³⁺ im Vergleich zu Ag⁺ lassen eine entsprechend geschwächte attraktive Wechselwirkung zwischen Ag⁺- und I⁻-Ionen erwarten. Entsprechend wird bei der von Geller [14] untersuchten Verbindung Ag₂₆I₁₈(WO₄)₄ über Leitfähigkeit durch Ag⁺-Ionen berichtet. Aus diesem Grunde haben wir, in Erwartung mobiler Silberionen, die Kristallstruktur bei unterschiedlichen Temperaturen vermessen. In der Tat wurden erhebliche Unterschiede in der Besetzung der Ag-Position als Funktion der Temperatur beobachtet (s. Abb. 2). Es ist zu erkennen, dass der Wendepunkt bei der Temperatur von 240 K liegt. Diese Beobachtung deckt sich gut mit den Temperaturwerten, bei denen die größten Veränderungen der Gitterparameter ermittelt wurden (s. Abb. 3). In dem Temperaturbereich zwischen 200 K und 250 K wird der Anteil der mobilen Ag⁺-Ionen am stärksten erhöht und die Kristallstruktur dabei maximal ausgedehnt. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen bestätigen die röntgenographischen Befunde sehr gut, das heißt man findet eine Zunahme der Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Abnahme der Zahl lokalisierter Ag⁺-Ionen (s. Abb. 4).

In Abb. 5a ist die kubisch dichteste Abfolge der Schichten von Iodatomen mit den in Oktaederlücken verteilten Ag- bzw. Bi-Atomen eingezeichnet. Bei einer Besetzung der Hälfte der Oktaederlücken mit Metallionen ist die lücken-

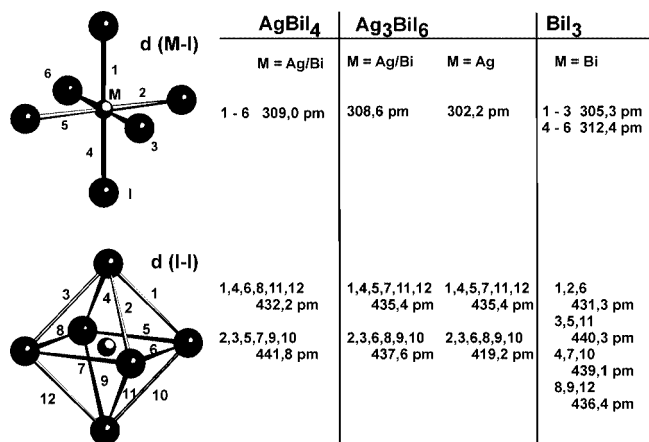


Abb. 1 Interatomare Abstände $d(\text{M-I})$ und $d(\text{I-I})$ der oktaedrischen MI_6 -Baupruppen in AgBiI_4 , Ag_3BiI_6 und BiI_3 [12]

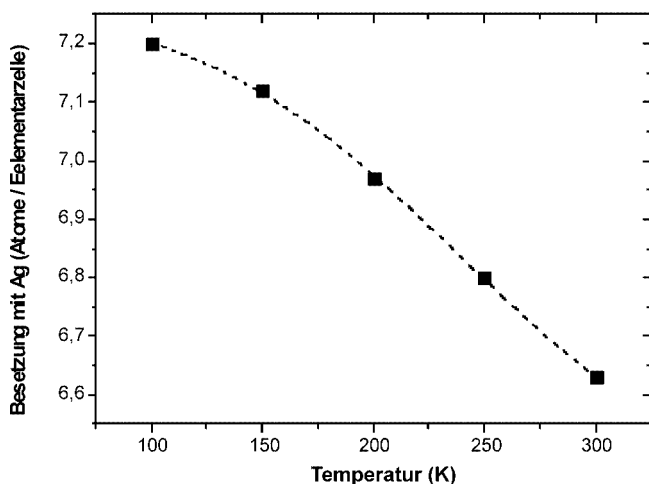


Abb. 2 Abhängigkeit der Anzahl lokalisierter Ag-Atome in Abhängigkeit von der Temperatur in AgBiI_4

hafte Ausbildung von MI_6 -Oktaedern ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Bi}$) zu verstehen. Dieses geschieht in streng geordneter Weise. Im Gegensatz hierzu fällt die als komplett besetzt gezeichnete Oktaederfüllung in der Kristallstruktur von Ag_3BiI_6 auf (vgl. Abb. 5b). Die Iodschichten stimmen bezüglich ihrer Abfolge und Abstandswerte mit denen von AgBiI_4 sehr gut überein. Auch hier ist jede zweite Metallschicht dichter besetzt als die direkt benachbarten.

Das Verhältnis von Silber- zu Bismutatomen hat sich auf der gemeinsam besetzten Punktage beim Übergang von AgBiI_4 zu Ag_3BiI_6 vom Wert 1 : 1 auf 2 : 1 verändert. Die weiteren Silberatome in Ag_3BiI_6 sind auf der zusätzlichen Lage 3b angeordnet. Dabei fällt auf, dass der Anteil der Silberatome auf dieser Lage extrem niedrig ist. Dieser Befund kann durch zwei unterschiedliche Effekte erzeugt werden:

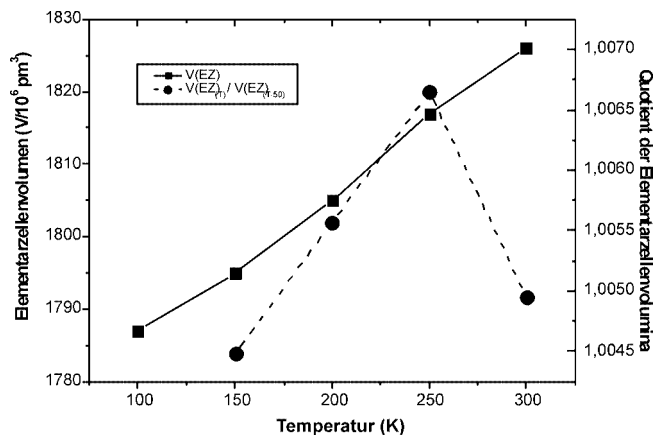


Abb. 3 Änderung des Elementarzellenvolumens von AgBiI_4 als Funktion der Temperatur

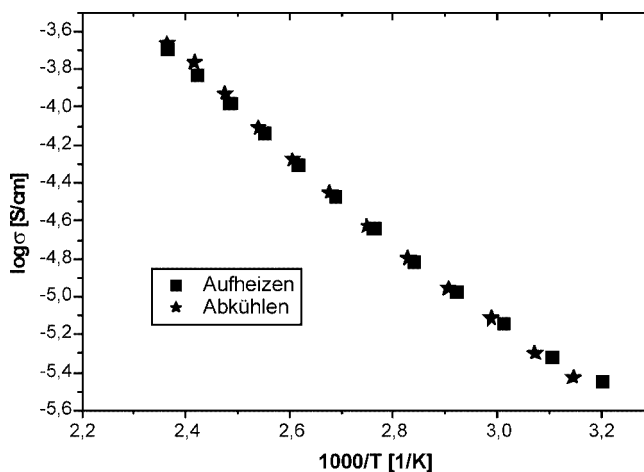


Abb. 4 Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von AgBiI_4

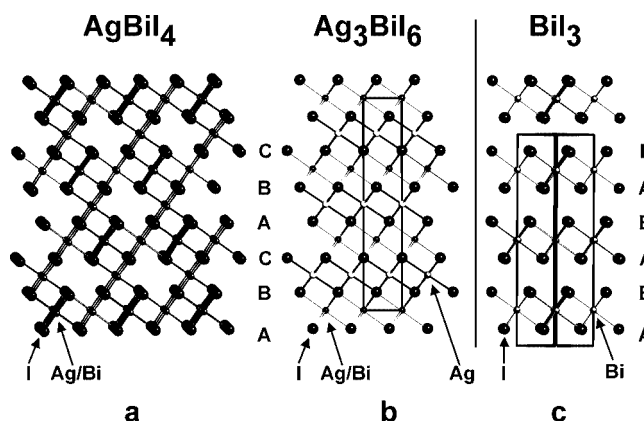


Abb. 5 Stapelung der hexagonalen Iodschichten und Besetzungsmuster von Oktaederlücken durch $\text{M} = \text{Ag}, \text{Bi}$ in AgBiI_4 , Ag_3BiI_6 und BiI_3 [13]

1) Die Silberatome sind außerordentlich beweglich und können daher nicht mittels der Röntgenstrukturanalyse lokalisiert werden.

2) Die Röntgenstrukturanalyse zeigt für die voll mit Silber und Bismut besetzte Punktlage 3a für einige Kristalle eine Restelektronendichte an und fordert somit einen größeren Bismutanteil auf dieser Lage. Ein solcher Sachverhalt ist mit der Summenformel $\text{Ag}_{3-3x}\text{Bi}_{1+x}\text{I}_6$ zu beschreiben.

Die von Fourcroy [3] durchgeführte Untersuchung des Systems AgI-BiI₃ zeigt eine beachtliche Phasenbreite für die von ihm ursprünglich mit Ag₂BiI₅ bezeichnete Verbindung, deren Summenformel er später als Ag₃BiI₆ angab. Eigene Untersuchungen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigen eindeutig einen Mischkristallbereich, dessen Grenzen wir bisher nicht ermittelt haben. Der deutlich geringere Dichtewert ($D_{\text{exp}}/D_{\text{Rö}}$) legt ebenfalls nahe, dass die Summenformel einen geringfügig erhöhten BiI₃-Anteil aufweist.

Ein Vergleich der Raumgruppen von AgBiI₄ und Ag₃BiI₆ lässt eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung durchaus als sinnvoll erscheinen in Anbetracht der kristallchemischen Ähnlichkeiten im atomaren Aufbau. So ist R $\bar{3}m$ eine maximale nicht isomorphe Untergruppe (Gruppenindex 4) von Fd $\bar{3}m$. Ein Vergleich der Elementarzellenparameter zeigt jedoch schon, dass zwischen den beiden hier vorgestellten Kristallstrukturen keine direkte Gruppe-Untergruppe-Beziehung bestehen kann. Die Elementarzelle von Ag₃BiI₆ (rhomboedrisch) weist nur ein Viertel des Erwartungswertes ($V_{\text{K}} = 1,826 \cdot 10^9 \text{ pm}^3$, $V_{\text{R}} (\text{Soll}) = 1,369 \cdot 10^9 \text{ pm}^3$, $V_{\text{R}} (\text{Ist}) = 0,3416 \cdot 10^9 \text{ pm}^3$) bezüglich des kubischen Elementarzellenvolumens von AgBiI₄ auf. Somit ist nachvollziehbar, dass im Gegensatz zur Kristallstruktur von AgBiI₄ in der von Ag₃BiI₆ keine systematische Ausordnung mit Lückenbildung beobachtet wird. Da trotz Kristallzüchtung unter thermisch milden Bedingungen (Solvothermalsynthese) keinerlei Hinweise auf Überstruktureffekte erhalten wurden, schließen wir Fehlordnungen aus, die lediglich die Ermittlung einer Substruktur ermöglichen würden. Vielmehr scheint die große Phasenbreite der Verbindung Ag₃BiI₆ zur BiI₃-reichen Seite dafür verantwortlich zu sein.

Die Kristallstrukturen von AgBiI₄ und Ag₃BiI₆ zeigen keine direkte strukturelle Verwandtschaft zu der von BiI₃ [13]. Ein Vergleich der Abfolge der hexagonalen Iodschichten (s. Abb. 5) macht dies deutlich.

Zusammenfassung und Ausblick

Im System AgI-BiI₃ sind zwei Verbindungen nachgewiesen und strukturell an Einkristallen charakterisiert worden. Dabei ergaben sich interessante Hinweise auf Struktur-Eigenschaftsbeziehungen (Ionenleitung) und deren Steuerung auf Grund der von Fourcroy [3] ermittelten Phasenbreite bei Ag₃BiI₆. Diese Verbindung sollte besser durch die Formel $\text{Ag}_{3-3x}\text{Bi}_{1+x}\text{I}_6$ beschrieben werden, wobei die Grenzwerte von x noch zu ermitteln sind. Diese Fragestellung dürfte im Zusammenhang mit Leitfähigkeitsexperimenten besonders interessant sein.

Literatur

- [1] S. Matar, J. M. Rean, P. Laborde, A. Rhandour, *J. Phys. Chem. Solids* **1988**, *49*, 285.
- [2] P. H. Fourcroy, D. Carré, F. Thévet, J. Rivet, *Acta Crystallogr.* **1991**, *C 47*, 2023.
- [3] P. H. Fourcroy, M. Palazzi, J. Rivet, J. Flahaut, R. Céolin, *Mat. Res. Bull.* **1979**, *14*, 325.
- [4] K. B. Dzeranova, N. I. Kaloev, G. A. Bukhalova, *Zh. Neorg. Khim.* **1985**, *30*, 2983.
- [5] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymology* **1997**, *276*, 307.
- [6] A. J. M. Duisenberg, L. M. J. Kroon-Batenburg, A. M. M. Schreurs, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 220.
- [7] G. M. Sheldrick, SADABS, Siemens Industrial Automation Inc., Madison, WI., **1996**.
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS, Release 5.1, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Göttigen, **1997**.
- [9] W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag Leopold Voss, Leipzig, **1934**.
- [10] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, *21*, 578.
- [11] R. Hooft, HKL 2000 Suite, Ver. Nov. 2003, Bruker-Nonius B. V., Delft, **2003**.
- [12] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.
- [13] M. Ruck, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 650.
- [14] L. Y. Y. Chan, S. Geller, *J. Solid State Chem.* **1977**, *21*, 331; L. Y. Y. Chan, S. Geller, *Phase Transitions* **1992**, *38*, 127.