

Bi₃₇InBr₄₈: Eine polares Subhalogenid mit Bi₉⁵⁺-Polykationen, komplexen Bromobismutat(III)-Anionen [Bi₃Br₁₃]⁴⁻ und [Bi₇Br₃₀]⁹⁻ sowie Pentabromoindat(III)-Anionen [InBr₅]²⁻

Vitaly Dubenskyy und Michael Ruck*

Dresden, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 2. September 2002.

Professor Hartmut Bärnighausen zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Bi₃₇InBr₄₈ wurde in Form schwarzer Kristalle aus Bismut, Indium und BiBr₃ durch langsames Abkühlen stöchiometrisch zusammengesetzter Schmelzen von 570 K auf 470 K dargestellt. Aus Röntgenbeugungsuntersuchungen an Pulvern und Einkristallen geht hervor, dass die Verbindung in der Raumgruppe *P* 6₃ kristallisiert (*a* = 2262,6(4); *c* = 1305,6(2) pm). In der polaren Kristallstruktur finden sich Bi₉⁵⁺-Polykationen in Gestalt stark deformierter, dreifach überkappter, trigonaler Prismen mit genäherter

*C*_s-Symmetrie. Die hohe Komplexität der Struktur ergibt sich aus der Koexistenz von drei anionischen Baueinheiten: Das trigonale Bromobismutat(III)-Anion [Bi₃Br₁₃]⁴⁻ besteht aus drei kantenverknüpften [BiBr₆]-Oktaedern. Vier [BiBr₆]- und drei [BiBr₅]-Polyeder sind über gemeinsame Ecken zur halbschalenförmigen [Bi₇Br₃₀]⁹⁻-Gruppierung verknüpft, in die das trigonal-bipyramidale Pentabromoindat(III)-Ion [InBr₅]²⁻ hineinragt.

Bi₃₇InBr₄₈: a Polar Subhalide with Bi₉⁵⁺ Polycations, Complex Bromobismuthate(III) Anions [Bi₃Br₁₃]⁴⁻ and [Bi₇Br₃₀]⁹⁻, and Pentabromoindate(III) Anions [InBr₅]²⁻

Abstract. Black crystals of Bi₃₇InBr₄₈ were synthesized from bismuth, indium and BiBr₃ by cooling stoichiometric melts from 570 K to 470 K. X-ray diffraction on powders and single-crystals revealed that the compound crystallizes with space group *P* 6₃ (*a* = 2262.6(4); *c* = 1305.6(2) pm). The Bi₉⁵⁺ polycations in the polar crystal structure have the shape of heavily distorted tri-capped trigonal prisms with approximate *C*_s symmetry. The high complexity of the structure results from three coexisting types of

anionic groups: Three edge-sharing [BiBr₆] octahedra constitute the trigonal bromobismuthate(III) anion [Bi₃Br₁₃]⁴⁻. Four [BiBr₆] and three [BiBr₅] polyhedra share common vertices to form the [Bi₇Br₃₀]⁹⁻ hemi-sphere, in which the trigonal bipyramid of the pentabromoindate(III) ion [InBr₅]²⁻ is embedded.

Keywords: Bismuth; Indium; Crystal structure; Polycation; Subhalide

Einleitung

Seit langem ist bekannt, dass in bismutreichen Halogenid-schmelzen verschiedene Bismut-Polykationen gebildet werden, die auch in fester Phase stabilisiert werden können [1]. Dafür geeignete Anionen, die nach Möglichkeit groß, wenig oxidierend und kaum basisch sein sollten, lassen sich *in situ* erzeugen, indem einfache Salze mit Lewis-Säuren umgesetzt werden. Chlorometallat-Ionen, wie z. B. [AlCl₄]⁻ [2] oder [HfCl₆]²⁻ [3], haben sich als geeignete Partner für die Kristallisation erwiesen. Aber auch Bismuttrihalogenide können als Lewis-Säuren wirken, wie die Beispiele Bi₆Cl₇ [4] und Bi₆Br₇ belegen [5]. In diesen binären Subhalogeniden liegen

Bi₉⁵⁺-Polykationen weitgehend isoliert neben Halogenobismutat(III)-Anionen vor.

Unsere Syntheseveruche im System Bi/In/Br basierten darauf, dass Indium Bismuthalogenide unter Bildung von Indiumhalogeniden reduzieren kann und dass die Metalle Indium und Bismut fest wie flüssig mischbar sind. Wir erhofften uns, durch die chemische Modifikation des Redoxpotentials in der Schmelze bislang unbekannt, aber theoretisch vorhergesagte [6] Bismut-Polykationen zu erhalten.

Diesen Weg beschritten parallel zu uns, aber ohne gegenseitige Kenntnis, auch *Kusnetzov* und *Popovkin*, welche das Subbromid Bi₈(InBr₄)₂ isolieren konnten [7]. Dieses ist aus Bi₈²⁺-Polykationen und Tetrabromoindat(III)-Anionen aufgebaut und kann als Analogon zu der schon länger bekannten Verbindungen Bi₈(AlCl₄)₂ [8] angesehen werden.

Wir erhielten ebenfalls Bi₈(InBr₄)₂, konnten aber darüber hinaus eine weitere ternäre Verbindung der Zusammensetzung Bi₃₇InBr₄₈ synthetisieren und strukturell charakterisieren, worüber nachfolgend berichtet wird.

* Prof. Dr. Michael Ruck
Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Dresden
D-01062 Dresden
Fax: (+49) 351-463-37287
E-mail: Michael.Ruck@chemie.tu-dresden.de

Experimenteller Teil

Präparation

Bi₃₇InBr₄₈ kann in hoher Ausbeute über eine Schmelzreaktion dargestellt werden. Dazu werden stöchiometrische Mengen von Bismut (chemisch rein; Riedel-de Haën; im H₂-Strom reduziert), Indium (>99%, Merck) und BiBr₃, das zuvor aus den Elementen (Brom: 99,5%, Riedel-de Haën) synthetisiert und durch Sublimation gereinigt wurde, verrieben und in einer evakuierten, abgeschmolzenen Quarzglasampulle mit hohem Füllungsgrad im Laufe eines Tages auf 570 K erhitzt. Dann wird mit einer Rate von etwa 1,5 K pro Stunde auf 470 K abgekühlt und die Ampulle dem Rohrofen entnommen. In der Probe sind neben dem Hauptprodukt Bi₃₇InBr₄₈, das in Form von schwarzen, flachen Nadeln (gelegentlich auch Blöckchen) kristallisiert, immer auch geringe Mengen hellgelber bis gelber Indiumbromide enthalten, die sich aber durch eine Sublimation leicht abtrennen lassen. Diese Nebenreaktion kann durch Einbringen des Indiums als BiIn stark zurückgedrängt werden. Reines Bi₃₇InBr₄₈ zersetzt sich erst im Laufe von Tagen an der Luft; hingegen werden Kristalle, die noch mit hygroskopischen Indiumbromiden behaftet sind, wesentlich schneller angegriffen.

Röntgenographische Bestimmung der Kristallstruktur

Aus Buerger-Präzessionsaufnahmen mehrerer Kristalle geht hervor, dass die Kristallstruktur von Bi₃₇InBr₄₈ die Symmetrie der hexagonalen Laue-Klasse *6/m* besitzt. Die systematische Auslöschungen – Reflexe *00l* treten nur mit *l* = 2*n*

Tabelle 1 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für Bi₃₇InBr₄₈ bei 297(1) K ^{a)}

Summenformel:	Bi ₃₇ InBr ₄₈
Kristallsystem; Raumgruppe:	hexagonal; <i>P</i> 6 ₃ (Nr. 173)
Gitterparameter:	<i>a</i> = 2262,6(4), <i>c</i> = 1305,6(2) pm
Formeleinheiten pro Zelle:	<i>Z</i> = 2
Berechnete Dichte:	$\rho = 6,70 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallabmessungen:	0,48 × 0,05 × 0,05 mm ³
Messanordnung:	Bildplattendiffraktometer IPDS (Stoe), Graphitmonochromator, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71,073 \text{ pm}$
Messbereich:	$2\theta_{\text{max}} = 51,8^\circ$, $-27 \leq h, k \leq 27$, $-14 \leq l \leq 14$
Messmodus:	$0^\circ \leq \phi \leq 270^\circ$; $\Delta\phi = 1^\circ$
Korrekturen:	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor; numerische Absorptionskorrektur [10]
Absorptionskoeffizient:	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 728 \text{ cm}^{-1}$
Transmissionsfaktoren:	0,032 bis 0,104
Reflexanzahl:	41567 gemessen; 7129 unabhängig
Gütwerte der Mittelung:	<i>R</i> (int) = 0,107; <i>R</i> (σ) = 0,063
Strukturverfeinerung:	Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: <i>F</i> _o ² -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren [9]
Flack-Parameter:	-0,023(8)
Extinktionsparameter:	$2,8(1) \cdot 10^{-5}$
Parameteranzahl:	260
Restelektronendichte:	+1,98 bis -1,59 e/10 ⁶ pm ³
Gütwerte der Verfeinerung:	<i>R</i> 1(5923 <i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o)) = 0,034 <i>wR</i> 2(alle <i>F</i> _o ²) = 0,036

^{a)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-391191 angefordert werden.

Tabelle 2 Orts- und Auslenkungsparameter der Atome in der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von Bi₃₇InBr₄₈ bei 297(1) K. Die *U*_{eq}-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors *U*_{ij}. Die Ziffern in runden Klammern geben hier wie in den nachfolgenden Tabellen die Standardabweichungen bezogen auf die letzte Stelle an

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Bi(1)	0,17070(3)	0,28117(3)	0,19881(7)	337(2)
Bi(2)	0,11614(4)	0,32775(4)	0,39989(6)	383(2)
Bi(3)	0,01588(3)	0,25767(3)	0,21507(8)	428(2)
Bi(4)	0,26316(3)	0,41704(4)	0,31638(7)	400(2)
Bi(5)	0,03894(4)	0,39775(4)	0,29995(8)	452(2)
Bi(6)	0,09831(4)	0,31139(4)	0,01435(6)	397(2)
Bi(7)	0,23764(3)	0,43679(3)	0,08378(7)	362(2)
Bi(8)	0,19260(4)	0,50275(4)	0,27126(8)	577(3)
Bi(9)	0,09604(4)	0,44259(4)	0,08013(8)	528(2)
Bi(10)	0,12777(3)	0,08414(3)	0,05559(6)	311(2)
Bi(11)	0,44669(3)	0,40732(3)	0,16397(5)	242(2)
Bi(12)	0,47797(3)	0,19316(3)	0,19711(6)	243(2)
Bi(13)	2/3	1/3	0,4399(1)	238(3)
In	1/3	2/3	0,4877(2)	231(5)
Br(1)	0,03986(9)	0,11577(8)	0,1844(2)	341(5)
Br(2)	0,2344(1)	0,1550(1)	0,1765(2)	520(7)
Br(3)	0,1587(1)	0,19797(9)	0,0580(2)	406(5)
Br(4)	0,2012(1)	0,0412(1)	0,0627(2)	423(5)
Br(5)	0	0	0,0698(3)	490(10)
Br(6)	0,42774(8)	0,51212(7)	0,2382(2)	297(5)
Br(7)	0,5122(1)	0,4885(1)	0,0019(2)	411(5)
Br(8)	0,32842(8)	0,35286(9)	0,0511(2)	359(5)
Br(9)	0,3547(1)	0,3276(1)	0,3355(2)	486(6)
Br(10)	0,4565(1)	0,29120(9)	0,0751(2)	408(5)
Br(11)	0,36819(8)	0,13623(9)	0,3230(2)	361(5)
Br(12)	0,38553(9)	0,09486(8)	0,0600(2)	349(5)
Br(13)	0,52158(9)	0,10787(9)	0,2824(2)	369(5)
Br(14)	0,52104(9)	0,29402(9)	0,3620(2)	377(5)
Br(15)	0,59045(8)	0,22166(9)	0,5601(2)	371(5)
Br(16)	0,3568(1)	0,56695(9)	0,4847(2)	463(6)
Br(17)	1/3	2/3	0,2866(4)	700(10)
Br(18)	1/3	2/3	0,6887(5)	1050(20)

Tabelle 3 Koeffizienten *U*_{ij} (in pm²) des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors der Form $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$ für die Atome in Bi₃₇InBr₄₈ bei 297(1) K

Atom	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
Bi(1)	395(4)	302(3)	392(5)	233(3)	0(4)	-4(4)
Bi(2)	424(4)	514(5)	258(6)	269(4)	82(4)	-98(4)
Bi(3)	283(4)	366(4)	510(7)	69(3)	91(4)	-57(4)
Bi(4)	280(4)	454(4)	373(6)	112(3)	-95(3)	-39(4)
Bi(5)	464(4)	495(5)	549(7)	355(4)	190(4)	118(4)
Bi(6)	421(4)	435(4)	267(6)	162(4)	-58(3)	-78(4)
Bi(7)	299(4)	351(4)	354(6)	101(3)	96(3)	66(4)
Bi(8)	431(5)	386(4)	926(9)	214(4)	-205(5)	-359(5)
Bi(9)	800(6)	799(6)	338(6)	664(5)	-28(5)	56(5)
Bi(10)	269(3)	272(3)	391(5)	135(3)	10(3)	21(3)
Bi(11)	251(3)	234(3)	237(5)	119(3)	1(3)	6(3)
Bi(12)	287(3)	245(3)	203(4)	137(3)	-4(3)	13(3)
Bi(13)	258(4)	258(4)	199(9)	129(2)	0	0
In	258(7)	258(7)	170(20)	129(3)	0	0
Br(1)	334(9)	340(9)	310(10)	137(8)	-3(9)	-40(8)
Br(2)	460(10)	530(10)	540(20)	220(10)	-200(10)	-90(10)
Br(3)	510(10)	370(10)	410(20)	280(10)	130(10)	140(10)
Br(4)	540(10)	360(10)	440(20)	280(10)	150(10)	80(10)
Br(5)	610(10)	610(10)	250(30)	306(7)	0	0
Br(6)	301(9)	194(8)	360(20)	98(7)	27(8)	-23(8)
Br(7)	460(10)	450(10)	290(20)	204(9)	100(10)	80(10)
Br(8)	254(9)	470(10)	370(20)	196(9)	-50(9)	-90(10)
Br(9)	710(10)	490(10)	310(20)	330(10)	140(10)	150(10)
Br(10)	630(10)	420(10)	340(10)	380(10)	-120(10)	-70(10)
Br(11)	291(9)	380(10)	300(10)	83(8)	55(9)	-53(9)
Br(12)	380(10)	302(9)	210(10)	53(8)	-39(9)	-30(8)
Br(13)	400(10)	380(10)	390(20)	249(9)	-36(9)	0(9)
Br(14)	360(10)	370(10)	350(20)	144(9)	-126(9)	-121(9)
Br(15)	292(9)	350(10)	480(20)	168(8)	120(10)	170(10)
Br(16)	490(10)	320(10)	650(20)	250(10)	70(10)	30(10)
Br(17)	940(20)	940(20)	230(30)	470(10)	0	0
Br(18)	1470(30)	1470(30)	200(40)	730(20)	0	0

Tabelle 4 Interatomare Abstände kleiner 400 pm innerhalb des Bi₉⁵⁺-Polykations in Bi₃₇InBr₄₈

Bi(1)–Bi(4)	312,3(1)	Bi(4)–Bi(8)	312,3(1)
Bi(6)	317,4(1)	Bi(7)	316,5(1)
Bi(3)	327,7(1)		
Bi(2)	329,1(1)	Bi(5)–Bi(8)	310,0(1)
Bi(7)	340,8(1)	Bi(9)	310,2(1)
Bi(2)–Bi(4)	310,1(1)	Bi(6)–Bi(9)	311,5(1)
Bi(3)	314,4(1)	Bi(7)	314,1(1)
Bi(5)	316,7(1)		
Bi(8)	382,6(1)	Bi(7)–Bi(9)	327,2(1)
		Bi(8)	328,3(1)
Bi(3)–Bi(6)	309,2(1)	Bi(8)–Bi(9)	314,3(1)
Bi(5)	314,5(1)		

auf – grenzen die in Betracht kommenden Raumgruppentypen auf $P 6_3$ und $P 6_3/m$ ein. Die am Einkristall ermittelten Gitterkonstanten bei Raumtemperatur von $a = 2262,6(4)$ und $c = 1305,6(2)$ pm stimmen mit den Werten aus Pulverdiffraktogrammen (CuK α_1 -Strahlung, Stoe Stadi P) gut überein. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem Einkristalldiffraktometer mit Flächendetektorsystem (Tabelle 1).

Die Strukturlösung [9] auf Basis des absorptionskorrigierten Datensatzes [10] gelang mit Direkten Methoden und nachfolgenden Differenzfouriersynthesen in der azentrischen Raumgruppe $P6_3$. Die Verfeinerung konvergierte unter Einbindung anisotroper Temperaturfaktoren für alle 32 Atome der asymmetrischen Einheit bei Gütewerten von $R1(5923 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,034$ und $wR2(\text{alle } F_o^2) = 0,036$.

Weitere Details zu den Strukturbestimmungen können Tabelle 1 entnommen werden. Die Atomparameter sind in den Tabellen 2 und 3 aufgeführt. Zur graphischen Darstellung der Struktur wurde das Programm DIAMOND [11] verwendet.

Ergebnisse und Diskussion

Das hier vorgestellte Bi₃₇InBr₄₈ und das jüngst von *Kusnetsov* und *Popovkin* beschriebene Bi₈(InBr₄)₂ [7] sind die ersten bekannten ternären Bismut-Indium-Halogenide. Obwohl beide Verbindungen bismutreich sind, unterscheiden sie sich doch so deutlich im Indiumgehalt, dass die gezielte Präparation der jeweiligen Phase alleine über die Einwaage der Ausgangsstoffe möglich ist. Sämtliche Synthesen mit intermediären stöchiometrischen Vorgaben erbrachten bislang nur Gemenge der beiden genannten Verbindungen, was darauf hindeutet, dass weitere Vertreter des ternären Systems bestenfalls auf der indiumreichen Seite zu erwarten sind.

In der komplexen, hexagonalen Kristallstruktur von Bi₃₇InBr₄₈ liegen vier verschiedene ionische Baugruppen nebeneinander vor, nach denen sich die Summenformel in (Bi₉⁵⁺)₃[Bi₃Br₁₃]⁴⁻[Bi₇Br₃₀]⁹⁻[InBr₅]²⁻ aufgliedern lässt. Zur besseren Veranschaulichung der Struktur ist in Abbildung 1 nur eine der zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle dargestellt; der gesamte Elementarzelleninhalt kann

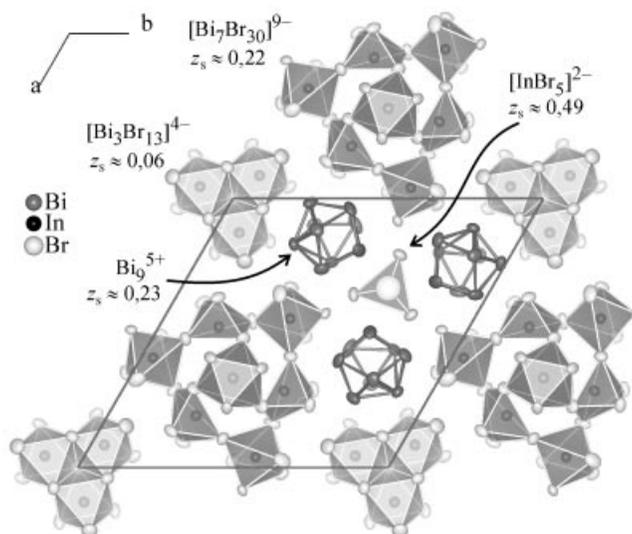


Abb. 1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Bi₃₇InBr₄₈. Dargestellt sind die Baugruppen, deren Schwerpunkte im Intervall $0 \leq z_s < 0,5$ liegen. Die Ellipsoide umhüllen den Bereich, in dem das zugehörige Atom eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% besitzt (dies gilt ebenso für die Abbildungen 2 bis 5)

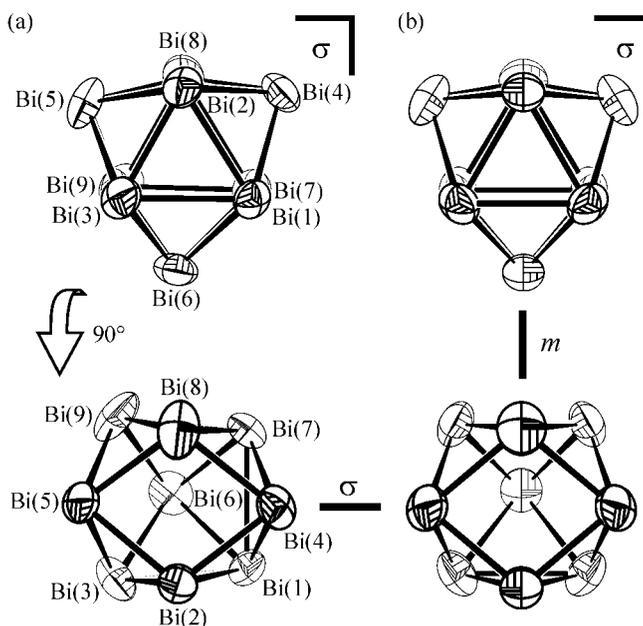


Abb. 2 Das Bi₉⁵⁺-Polykation in (a) Bi₃₇InBr₄₈ und in (b) Bi₆Cl₇ [4]. Kristallographische Spiegelebenen sind mit m , nichtkristallographische mit σ bezeichnet

durch Überlagerung mit einem zweiten derartigen „Schichtpaket“ parallel zu (001) unter Anwendung der raumgruppen-eigenen 6₃-Schraubung in $0, 0, z$ oder der 2₁-Schraubung in $1/2, 1/2, z$ generiert werden.

Als kationische Komponente fungieren die aus Bi₆Cl₇ [4], Bi₆Br₇ [5] und Bi₁₀(HfCl₆)₃ [3] bekannten Bi₉⁵⁺-Polyeder

(Abbildung 2). Doch liegt das Bi_9^{5+} -Polykation in $\text{Bi}_{37}\text{InBr}_{48}$ erstmals ohne kristallographisch „aufgeprägte“ Symmetrie vor. Dies ist insofern von Bedeutung, als die in den Referenzverbindungen experimentell gefundene Gestalt eines dreifach überkappten trigonalen Prismas (D_{3h} , *closo*-Cluster) weder mit dem für das isolierte Ion berechneten energetischen Minimum (überkapptes quadratisches Antiprisma, C_{4v}) [6] übereinstimmt, noch den Voraussagen nach modifizierten Wade-Regeln (*nido*-Cluster mit 22 Gerüstelektronen) folgt. Tatsächlich weicht das Bi_9^{5+} -Polykationen im vorliegenden Fall deutlich von einem dreifach überkappten, trigonalen Prisma ab, in dem die unter D_{3h} -Symmetrie äquivalenten Abstände $d[\text{Bi}(1)-\text{Bi}(7)] = 340,8(1)$ pm, $d[\text{Bi}(2)-\text{Bi}(8)] = 382,6(1)$ pm und $d[\text{Bi}(3)-\text{Bi}(9)] = 403,9(1)$ pm stark differieren. Der Mittelwert der drei Abstände von 376 pm fügt sich allerdings gut in den Bereich der Bi_9^{5+} -Polykationen der Referenzverbindungen ein, wobei die entsprechenden Abstandsmittelwerte 374 pm in $\text{Bi}_{10}(\text{HfCl}_6)_3$ [3], 379 pm in Bi_6Cl_7 [4] und 380 pm in Bi_6Cl_7 [5] betragen. Dessen ungeachtet besitzt das Bi_9^{5+} -Polyeder in $\text{Bi}_{37}\text{InBr}_{48}$ eine gewisse Eigensymmetrie, nämlich eine (nicht in der Raumgruppe verankerte) Spiegelebene, die durch die überkappenden Atome Bi(4), Bi(5) und Bi(6) verläuft (C_s -Symmetrie).

Der Ladungsausgleich wird durch drei verschiedene Typen komplex aufgebauter, anionischer Baugruppen bewirkt. Der kürzeste interatomare Abstand zwischen dem Bi_9^{5+} -Polykation und den umgebenden Anionen ist mit $d[\text{Bi}(6)-\text{Br}(9)] = 325$ pm wesentlich größer als der kürzeste Abstand innerhalb der Bromobismutat(III)-Gruppen mit $d[\text{Bi}(10)-\text{Br}(2)] = 265$ pm.

Das trigonale Bromobismutat(III)-Anion $[\text{Bi}_3\text{Br}_{13}]^{4-}$ besteht aus drei symmetrisch äquivalenten $[\text{Bi}^{\text{III}}\text{Br}_6]$ -Oktaedern, die über gemeinsame Kanten verknüpft sind (Abbildung 3). Die Staffelung der Abstände zwischen dem Atom

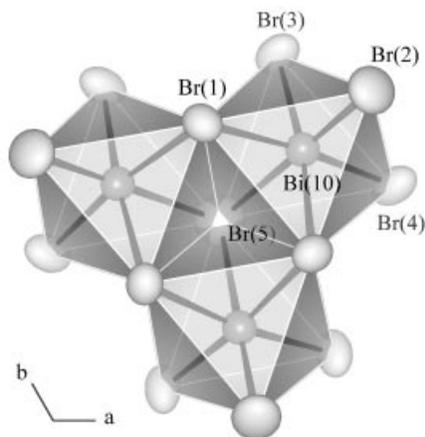


Abb. 3 Die trigonale Bromobismutat(III)-Gruppe $[\text{Bi}_3\text{Br}_{13}]^{4-}$. Bismutatome sind dunkel dargestellt

Tabelle 5 Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) für die anionischen Baugruppen $[\text{Bi}_3\text{Br}_{13}]^{4-}$ und $[\text{Bi}_7\text{Br}_{30}]^{9-}$ in $\text{Bi}_{37}\text{InBr}_{48}$. μ_n gibt den Verbrückungsgrad der Bromid-Ionen an; μ_n^* verweist auf eine Verbrückung zum Bi_9^{5+} -Polykation. Br(16) und Br(18) sind primär Atome des $[\text{InBr}_5]^{2-}$ -Anions

Bi(10)–Br(2)	264,9(2)	[3×]	μ_1	Bi(12)–Br(11)	270,8(2)	μ_1
Br(3)	274,2(2)	[3×]	μ_1	Br(13)	280,0(2)	μ_2
Br(4)	277,6(2)	[3×]	μ_1	Br(12)	280,6(2)	μ_1
Br(1)	295,3(2)	[3×]	μ_2	Br(14)	292,7(2)	μ_2
Br(5)	302,6(2)		μ_3	Br(10)	296,2(2)	μ_2
				Br(16)	333,5(3)	μ_2
Bi(11)–Br(7)	270,6(2)		μ_1	Br(18)	384,2(1)	μ_2
Br(8)	274,8(2)		μ_1			
Br(6)	278,6(2)		μ_1	Bi(13)–Br(15)	273,2(2)	[3×] μ_1
Br(9)	297,5(2)		μ_2^*	Br(14)	312,3(2)	[3×] μ_2
Br(10)	298,1(2)		μ_2	Br(18)	327,9(6)	μ_2
Br(13)	314,2(2)		μ_2			

Bi(10) und den koordinierenden Atomen Br(1) bis Br(5) spiegelt wider, ob es sich um ein terminales, ein μ_2 - oder ein μ_3 -verbrückendes Bromid-Ion handelt (Tabelle 5).

Nicht ganz so übersichtlich präsentiert sich die halbschalenförmige $[\text{Bi}_7\text{Br}_{30}]^{9-}$ -Gruppierung, die aus insgesamt vier $[\text{Bi}^{\text{III}}\text{Br}_6]$ - und drei $[\text{Bi}^{\text{III}}\text{Br}_5]$ -Polyedern aufgebaut ist, welche ausschließlich über Ecken verknüpft sind (Abbildung 4). Dabei bilden drei nur schwach verzerrte $[\text{BiBr}_6]$ -Oktaeder um Bi(11) in alternierender Folge mit ψ -oktaedrischen $[\text{BiBr}_5]$ -Gruppen um Bi(12) einen Sechsring aus Polyedern, über dem ein einseitig stark aufgeweitetes $[\text{BiBr}_6]$ -Oktaeder um Bi(13) verankert ist. Die für Bi(12) und Bi(13)

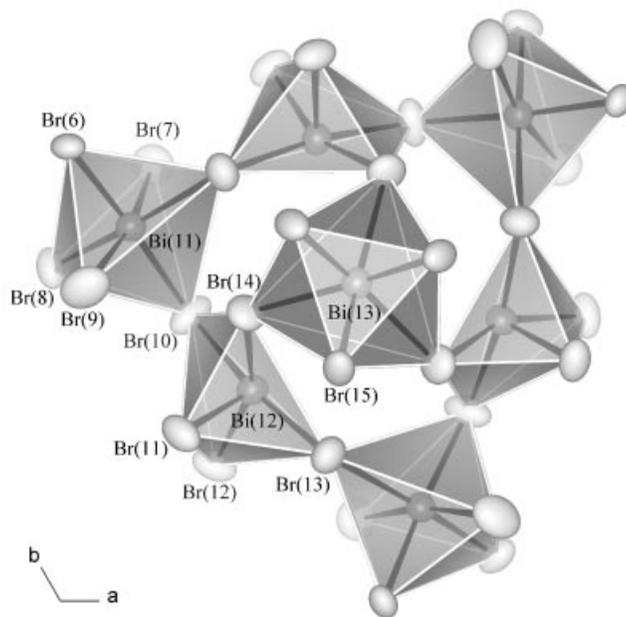


Abb. 4 Die halbschalenförmige Bromobismutat(III)-Gruppe $[\text{Bi}_7\text{Br}_{30}]^{9-}$

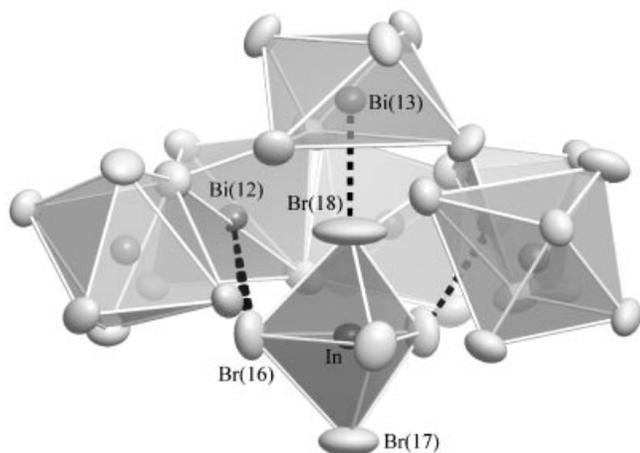


Abb. 5 Die Bromobismutate(III)-Gruppe $[\text{Bi}_7\text{Br}_{30}]^{9-}$ (Fragment) im strukturellen Kontext mit dem trigonal-bipyramidalen $[\text{InBr}_5]^{2-}$ -Ion

Tabelle 6 Synopse der interatomaren Abstände (in pm) und der Bindungsordnungssummen $\Sigma v(\text{In}-\text{Br})$ (mit $R(\text{In}-\text{Br}) = 241$ pm) [12] für In^{III} -Kationen in tetraedrischer, trigonal-bipyramidaler und oktaedrischer Koordination durch Bromid-Ionen

Verbindung	In^{III} -Koordination	Abstände In-Br	$\Sigma v(\text{In}-\text{Br})$	Quelle
$\text{K}(\text{InBr}_4)$	$[\text{InBr}_4]^-$ -Tetraeder	250 [2×] 252 [2×]	3,05	[13]
$\text{In}(\text{InBr}_4)$	$[\text{InBr}_4]^-$ -Tetraeder	250 [2×] 251 [2×]	3,11	[14]
$\text{Bi}_{37}\text{InBr}_{48}$	$[\text{InBr}_5]^{2-}$ -Bipyramide	256 [3×] 263 [2×]	3,10	
InBr_3	$[\text{InBr}_{6/2}]$ -Oktaeder	264 [2×] 266 [2×] 267 [2×]	3,06	[15]

unbefriedigend erscheinende Koordination wird durch sekundäre Bindungen zu den äquatorialen Atomen Br(16) und dem apikalen Atom Br(18) des $[\text{InBr}_5]^{2-}$ -Ions ergänzt (Tabelle 5), welches in den Hohlraum der $[\text{Bi}_7\text{Br}_{30}]^{9-}$ -Gruppe hineinragt (Abbildung 5).

Das hier erstmals beschriebene trigonal-bipyramidale Pentabromoindat(III)-Anion $[\text{InBr}_5]^{2-}$ schließt die Lücke zwischen den Koordinationsmodi von In^{III} in $[\text{InBr}_4]^-$ mit der Koordinationszahl c.n. = 4 und in $\text{InBr}_3 = \text{InBr}_{6/2}$ mit c.n. = 6. Beim Gang vom tetra- über das penta- zum hexakoordinierten In^{III} -Kation zeigt sich die zu erwartende Aufweitung der interatomaren Abstände innerhalb der Koordinationssphäre bei gleichbleibender Bindungsordnungssumme [12] (Tabelle 6). Unklar ist, ob die Lagefehlordnung, die sich hinter den großen, tellerförmigen „Schwingungselipsoiden“ der apikalen Atome Br(17) und Br(18) verbirgt, bei Raumtemperatur bereits statischer oder noch dynamischer Natur ist.

Die Raumgruppe $P6_3$, in der $\text{Bi}_{37}\text{InBr}_{48}$ kristallisiert, ist nicht nur azentrisch, sondern auch polar. In der Kristallstruktur lässt sich diese Eigenschaft leicht an der einheitlichen Ausrichtung der kappenförmigen $[\text{Bi}_7\text{Br}_{30}]^{9-}$ -Guppen in Richtung der c-Achse erkennen (Abbildung 6). Die deutlich ausgeprägte Nichtzentrosymmetrie der Atomanord-

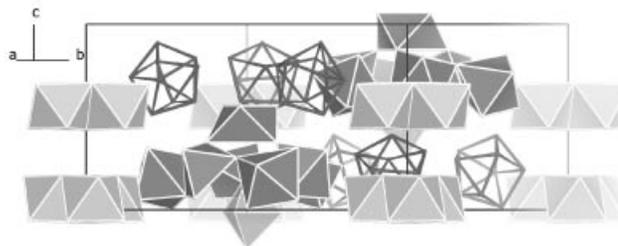


Abb. 6 Vereinfachte Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Bi}_{37}\text{InBr}_{48}$ in der Projektion auf (100)

Tabelle 7 Ausgewählte Bijvoet-Differenzen für $\text{Bi}_{37}\text{InBr}_{48}$ bei Verwendung von $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung

$h k l$	$ F_c(h k l) $	$ F_c(-h -k -l) $	Differenz / %
7 3 5	323,1	405,2	25
3 8 4	383,5	304,4	26
5 0 2	230,9	156,4	48
2 8 4	106,7	191,2	79
12 4 1	32,2	16,5	95
8 4 2	155,5	79,6	95
2 4 6	49,7	100,0	101
2 5 2	78,5	38,7	102
4 2 7	89,2	23,9	273

nung führt im Zusammenspiel mit den hohen anomalen Streuanteilen aller konstituierenden Atome zu außergewöhnlich großen Bijvoet-Differenzen. Die Abweichungen vom Friedelschen Satz, also der Äquivalenz der Strukturfaktorbeträge $|F_c(h k l)|$ und $|F_c(-h -k -l)|$, betragen bei Verwendung von $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung im Extrem 273% (Tabelle 7).

Angesichts der beeindruckenden Vielgestaltigkeit der vorliegenden Kristallstruktur drängt sich die nur schwer zu beantwortende Frage auf, warum es zur Ausprägung einer solch hochgradigen strukturellen Differenzierung kommt. So führt die Aufgliederung der Summenformel von $\text{Bi}_{37}\text{InBr}_{48}$ in $(\text{Bi}_6\text{Br}_7)_3(\text{BiBr}_3)(\text{InBr}_3)$ vor Augen, wie nahe die Zusammensetzung bei der wesentlich einfacheren, binären Alternative Bi_6Br_7 liegt, die sich bei zahlreichen Synthesen in bismutreichen Bromidschmelzen als bevorzugte Variante zur Stabilisierung von Bi_9^{5+} -Polykationen erwiesen hat.

Unser Dank gilt Frau G. Kadner und Frau Dr. S. Paul für die Unterstützung bei den präparativen Arbeiten. Diese Arbeit wurde durch den DAAD, den Fonds der Chemischen Industrie und das BMBF gefördert.

Literatur

- [1] J. D. Corbett, in: *Fused Salts*, B. R. Sundheim (eds), McGraw-Hill, New York 1964, chapter 6.
- [2] a) J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1967**, 7, 198; b) B. Krebs, M. Mummert, C. Brendel, *J. Less-Common Met.* **1986**, 116, 159.

- [3] a) R. M. Friedman, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1134; b) A. N. Kuznetsov, A. V. Shevel'kov, S. I. Troyanov, B. A. Popovkin, *Zh. Neorg. Khim.* **1996**, *41*, 958; *Russ. J. Inorg. Chem.* **1996**, *41*, 920; c) A. N. Kuznetsov, A. V. Shevel'kov, B. A. Popovkin, *Koord. Khim.* **1998**, *24*, 919; *Russ. J. Coord. Chem.* **1998**, *24*, 861.
- [4] a) A. Hershaft, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 979; b) R. M. Friedman, J. D. Corbett, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, *7*, 525; c) J. Beck, C. J. Brendel, L. Bengtsson-Kloo, B. Krebs, M. Mummert, A. Stankowski, S. Ulvenlund, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1219.
- [5] H. von Benda, A. Simon, W. Bauhofer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *438*, 53.
- [6] A. N. Kusnetsov, L. Kloo, M. Lindsjö, J. Rosdahl, H. Stoll, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2821.
- [7] A. N. Kuznetsov, B. A. Popovkin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2179.
- [8] B. Krebs, M. Hucke, C. J. Brendel, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 445.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELX-97, *Programs for Crystal Structure Determination*, Univ. Göttingen 1997.
- [10] X-RED 1.11, Stoe Data Reduction Program, Stoe Cie GmbH, Darmstadt 1998.
- [11] K. Brandenburg, DIAMOND, *Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen*, Crystal Impact GbR, Bonn 1999.
- [12] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1991**, *B47*, 192.
- [13] J. Quadflieg, M. Scholten, R. Dronskowski, *Z. Kristallogr. NCS* **1997**, *213*, 231.
- [14] T. Staffel, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *552*, 113.
- [15] T. Staffel, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *563*, 27.