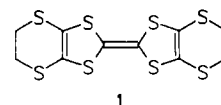


- [1] C. S. Bajgur, W. R. Tikkanen, J. L. Petersen, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2539. – Anmerkung bei der Korrektur (7. Juli 1986): Kürzlich wurde über den Komplex $[\text{W}_2(\mu\text{-Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2)(\text{CO})_6]$ berichtet, in dem zwei W-Atome mit dem Dicyclopentadienyl(dimethyl)silyl-Liganden verbrückt werden: W. Abriel, J. Heck, *J. Organomet. Chem.* 302 (1986) 363.
- [2] G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8103.
- [3] C. M. Fendrick, E. A. Mintz, L. D. Schertz, T. J. Marks, V. W. Day, *Organometallics* 3 (1984) 819.
- [4] a) J. Weaver, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 1439; b) P. A. Wegner, V. A. Uski, R. P. Kiestner, S. Dabestani, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4846.
- [5] M. E. Wright, T. M. Mezza, G. O. Nelson, N. R. Armstrong, *Organometallics* 2 (1983) 1711.
- [6] **Arbeitsvorschrift:** 3: 1.0 g (3.57 mmol) YbCl_3 und 0.83 g (3.57 mmol) $\text{Na}_2[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$ werden ca. 3 h bei -50°C in 45 mL THF gerührt. Nach Abziehen des Solvens bei Raumtemperatur, Aufnehmen des Rückstands mit Toluol (60 mL), Filtrieren und erneut Abziehen des Solvens vom Filtrat verbleibt ein öliges, roter Rückstand, der nach mehrmaligem „Konditionieren“ mit wenig *n*-Hexan und Trocknen im Ölpumpenvakuum in ein weinrotes Pulver übergeht. Rohausbeute ca. 50%. Umkristallisation aus Toluol/Cyclohexan (5:1) ergibt 3 in Form weniger roter Kristallnadeln (Zers. im Hochvakuum ab 150°C).
- [7] SYNTAX-P2₁-Vierkreisdiffraktometer ($\text{MoK}\alpha$, Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71969$), Kristalldaten von 3 (25°C , $0.1 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$): Monoklin, Raumgruppe $\text{C}2/c$, $a = 20.15(1)$, $b = 8.29(1)$, $c = 15.96(3)$ Å, $\beta = 108.0(1)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 2.07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, Meßbereich: $5.0 \leq 2\theta \leq 50^\circ$; 1667 Reflexe mit $|F| > 4\sigma(F_0)$, keine Absorptionskorrektur ($\mu = 76.24 \text{ cm}^{-1}$), SHELX 76, anisotrope Temperaturfaktoren (H-Lagen nicht bestimmt); $R = 0.047$, $R_w = 0.039$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51 886, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] a) $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$: $\text{Yb} \cdots \text{Yb}' = 3.979$ Å (E. C. Baker, L. D. Brown, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1376); b) $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2$: $\text{Yb} \cdots \text{Yb}' = 4.06$ Å (M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1191).
- [9] Die einzige Spiegelebene von 3 fällt mit der Yb_2Si_2 -Ebene zusammen (Punktgruppe C_{2h}).
- [10] Beispielsweise $\text{Si-Cl} \cdots \text{Si-Cl}'$ (4.169(7) bzw. 3.890(9) Å) und $\text{Cl-Cl} \cdots \text{Cl-Cl}'$ (3.65(1) bzw. 3.55(1) Å); jedoch: $\text{Si-Yb} \approx \text{Si-Yb}'$ (4.052(6) bzw. 4.03(6) Å). – Aus dem gleichen Grund ist auch in 1 die $\text{Fe}_2(\text{Cent})_2$ -Ebene keine Spiegelebene [4a].
- [11] $\text{Yb-C} = 2.617$, $(\text{Yb-C})_{\text{min}} = 2.572$, $(\text{Yb-C})_{\text{max}} = 2.647$ Å; $\text{Yb-Cl} = 2.636$ Å; $(\text{C-C})_{\text{min}} = 1.411$, $(\text{C-C})_{\text{max}} = 1.452$ Å; $\text{C(Ring)-Si} = 1.892$, $\text{C(Me)-Si} = 1.905$ Å.
- [12] Elektronenstoß-Ionisation, 70 eV, Quelle: 200°C , Probe: 100°C , Direkt-einlaß, Auflösung (bezogen auf das „10%-Minimum“) 20 000.
- [13] Röntgen-Pulveraufnahmen des aus Toluol erhaltenen 3 konnten wegen seines schlechten Streuvermögens nicht zur Identifizierung herangezogen werden.
- [14] **Arbeitsvorschrift:** 1.0 g (3.57 mmol) YbCl_3 und 0.83 g (3.57 mmol) $\text{Na}_2[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$ werden bei Raumtemperatur mit 20 mL Toluol versetzt. Nach 24 h Rühren, Filtration und Abziehen des Solvens im Vakuum wird der verbleibende weinrote Feststoff (Rohausbeute: 60%) 3 h im Hochvakuum getrocknet. Elementaranalyse ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ClSiYb}$): ber.: C 36.50, H 3.57%; gef.: C 36.3, H 3.6%.
- [15] a) $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5$: J. Müller, *Chem. Ber.* 102 (1969) 152; b) $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2$, vgl. [8b]; c) $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$: M. F. Lappert, P. I. W. Yarrow, J. L. Atwood, R. Shakir, J. Holton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 987; für die eigenen massenspektrometrischen Untersuchungen dargestellt aus YbCl_3 und $\text{K}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3]$ in Toluol. Herrn M. Adam danken wir für Substanzproben.
- [16] Intensivste Signale von $[\{\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2(\mu\text{-Cl})\}]_n$: ($M^0/2\text{-CH}_4$), ($M^0/2$), ($M^0/2\text{-Cl}$).
- [17] A. P. Pruijs, K. R. Jennings, S. Evans, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 26 (1978) 395.
- [18] Das vollständige Isotopenmuster von M^0 umfaßt 22 Signale, von denen 18 beobachtet wurden.
- [19] a) $I_{\text{rel}}(M^0 - {}^{35}\text{Cl}_2) \approx 2/3 I_{\text{rel}}(M^0)$; Basissignal: ($M^0 - \text{Me} - \text{Me}_2\text{SiCl}$); b) das hier offenbar selektiv entstehende Fragment $M^0 - \text{Cl}_2$ entspricht dem – im Dicyclopentadienylsilyl-Liganden weitgehend spannungsfreien – Kation $[\{\mu\text{-Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\}\text{Yb}_2]^{2+}$ (mit formal einer Yb...Yb-Einelektronenbindung).

$\zeta\text{-(ET)}_2\text{AuBr}_2$, ein neuer Strukturtyp unter den organischen Radikalkationen-Salzen $(\text{ET})_2\text{AuX}_2^{**}$

Von Eberhard Amberger*, Kurt Polborn und Helmut Fuchs

1980 wurde der erste organische Supraleiter, das Hexafluorophosphat des Radikalkations von Tetramethyltetraselenafulvalen $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6^{[1]}$ synthetisiert. Die Salze $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6^-, \text{AsF}_6^-, \text{TaF}_6^-, \text{ReO}_4^{[2]}, \text{FSO}_3^{[3]}$) werden erst bei etwa 10 kbar supraleitend, lediglich $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4^{[4]}$ ist ein Normaldrucksupraleiter. Von Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen 1 („BEDT-TTF“ oder „ET“) fand man bisher fünf Normaldrucksupraleiter: $\beta\text{-(ET)}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}_3^{[5]}, \text{IBr}_2^{[6]}, \text{AuI}_2^{[6a,7]}, \gamma\text{-(ET)}_3(\text{I}_3)_{2.5}^{[5a,b]}$ und $\epsilon\text{-(ET)}_2\text{I}_3(\text{I}_8)_{0.5}^{[5a,b]}$). Die Sprungtemperaturen T_c (Übergang vom metallischen in den supraleitenden Zustand) reichen im $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ -System von 0.9 bis 2.0 K und im $\beta\text{-(ET)}_2\text{X}$ -System von 1.2 bis 4 K bei Normaldruck^[10]. Durch Nachbehandlung von $(\text{ET})_2\text{I}_3$ -Kristallen erreicht man sogar $T_c = 8 \text{ K}^{[5a,b,8,9]}$.



Anders als bei den $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ - existiert bei den $(\text{ET})_2\text{X}$ -Verbindungen eine große strukturelle Vielfalt; zwei Faktoren sind dafür wichtig: 1. Aufgrund der nicht in der Molekülebene liegenden Ethylengruppen bildet ET keine „Fläche-über-Fläche-Stapel“, wie man es in den eindimensionalen organischen Leitern mit planaren Donoren und/oder Acceptoren findet. Das herausragende Merkmal der ET-Strukturen ist die zweidimensionale „Seite-an-Seite-Anordnung“ der ET-Moleküle zu Schichten, wobei innerhalb der Stapel schwache, zwischen den Stapeln jedoch starke $\text{S} \cdots \text{S}$ -Wechselwirkungen auftreten. 2. Zwischen den ET-Schichten befinden sich die Komplexanionen und zum Teil auch Lösungsmittelmoleküle. Durch Variation der Anionen(größe) kann man deren Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften, auf T_c und auf die Struktur der Salze untersuchen.

ET ist zur Zeit der vielversprechendste organische Donor bei der Suche nach neuen metallischen oder supraleitenden Radikalkationen-Salzen. Wir berichten hier über die Synthese von $\zeta\text{-(ET)}_2\text{AuBr}_2$ und $t\text{-(ET)}_2\text{AuBr}_2$ ($t = \text{twist}$) und über die Struktur der ζ -Phase. Die durch Elektrokristallisation aus Tetrahydrofuran gewonnenen Stäbchen von $\zeta\text{-(ET)}_2\text{AuBr}_2$ wachsen unter bestimmten Bedingungen anstelle der sich bevorzugt bildenden $t\text{-(ET)}_2\text{AuBr}_2$ -Kristalle mit twistartiger Überlappung der ET-Moleküle.

Die Struktur von $\zeta\text{-(ET)}_2\text{AuBr}_2$ läßt sich am besten anhand der von $\beta\text{-(ET)}_2\text{IBr}_2$ beschreiben. Beide sind triklin; in $\zeta\text{-(ET)}_2\text{AuBr}_2$ ist die a -Achse ca. 0.7 Å kürzer und damit die kürzeste aller triklinen ET-Radikalkationen-Salze. Die c -Achse ist 1.2 Å länger und nicht kürzer, wie für ein kleineres Anion erwartet (Tabelle 1). Der Ersatz der linearen Anionen AuI_2^+ (9.4 Å) und IBr_2^+ (9.3 Å) durch das ca. 7% kürzere Anion AuBr_2^+ (8.7 Å) führt also zu zwei ET-Salzen gleicher Stöchiometrie, aber grundsätzlich verschiedener

[*] Prof. Dr. E. Amberger, Dr. K. Polborn, Dipl.-Chem. H. Fuchs
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit und die T_c -Untersuchungen danken wir Dipl.-Phys. C. P. Heidmann, H. Veith und Prof. Dr. K. Andres, Walther-Meißner-Institut für Tieftemperaturforschung, D-8046 Garching.

Strukturen: einer ζ -Phase, die mit den supraleitenden β -Phasen entfernt verwandt ist, und einer t -Phase mit gegenseitiger Verdrehung der ET-Moleküle^[19]. Die twist-Anordnung trat bisher bei $(\text{ET})_2\text{X}$ -Salzen mit linearsymmetrischen Interhalogenid- oder Halogenometallat-Ionen nur im δ - $(\text{ET})_2\text{I}_3$ ^[5b] auf, sonst nur noch bei $(\text{ET})_2\text{ClO}_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ ^[12] und im $(\text{ET})\text{PF}_6$ ^[13], Salzen mit tetraedrischen oder oktaedrischen Anionen. Alle diese Salze sind Halbleiter.

Tabelle 1. Kristalldaten und T_c von supraleitenden und nicht-supraleitenden ET-Verbindungen mit den Anionen IBr_2^0 , AuI^0 und AuBr_2^0 .

	$\beta\text{-(ET)}_2\text{AuI}_2$ [6a, 7a]	$\beta\text{-(ET)}_2\text{IBr}_2$ [6a]	$\zeta\text{-(ET)}_2\text{AuBr}_2$ [18]	$\iota\text{-(ET)}_2\text{AuBr}_2$ [19]
<i>a</i> [Å]	6.600(3)	6.5907(9)	5.706(2)	6.708(2)
<i>b</i> [Å]	8.986(3)	8.977(2)	9.014(2)	7.816(3)
<i>c</i> [Å]	15.364(3)	15.093(2)	16.349(2)	31.708(5)
α [°]	95.07(2)	93.84(1)	92.05(1)	93.48(2)
β [°]	96.18(3)	94.96(1)	97.65(1)	90.01(2)
γ [°]	110.66(3)	110.44(2)	102.95(2)	90.00(3)
<i>V</i> [Å ³]	839.79	829.09	810.30	1659.4
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2/ <i>n</i>
<i>Z</i>	1	1	1	2
ρ_{het} [g cm ⁻³]	2.41	—	2.32	2.25
<i>T</i> _c [K]	3.2–4	1.9–2.8	< 0.5	Halbleiter

Die ET-Kationen von $\zeta\text{-(ET)}_2\text{AuBr}_2$ bilden im Kristall Stapel in Richtung der *b*-Achse (schwache Paarbildung) (Abb. 1). Die kleinsten $\text{S} \cdots \text{S}$ -Abstände im Stapel ($< 3.8 \text{ \AA}$, Durchschnitt: 3.797 \AA und 3.777 \AA) sind wie bei $\beta\text{-(ET)}_2\text{IBr}_2$ größer als der $\text{S} \cdots \text{S}$ van-der-Waals-Abstand (3.7 \AA). Wichtiger sind die kurzen $\text{S} \cdots \text{S}$ -Abstände zwischen den Stapeln, die zu ET-Schichten führen und der Verbindung eine Zweidimensionalität verleihen (Abb. 2). Ebenen von AuBr_2^\ominus -Ionen verbinden die ET-Schichten. Einen Einblick längs der *c*-Achse in das zweidimensionale Netzwerk mit $\text{S} \cdots \text{S}$ -Abständen kleiner als 3.7 \AA gibt Abbildung 3. Zwischen den schräg angeordneten ET-Molekülen einer Schicht (Abb. 2: schwarze ETs der Projektion der *a*, *c*-Ebene) gibt es nur zwei kurze $\text{S} \cdots \text{S}$ -Abstände (3.629 und 3.695 \AA); in β -Strukturen, z. B. in $\beta\text{-(ET)}_2\text{IBr}_2$, gibt es dagegen vier (Durchschnittswert 3.587 \AA)^[14].

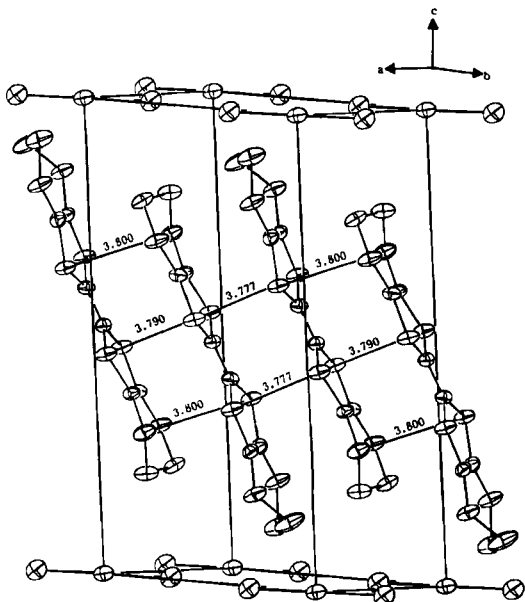


Abb. 1. Struktur von ζ -(ET)₂AuBr₂ im Kristall; S...S-Abstände im Stapel ≤ 3.8 Å.

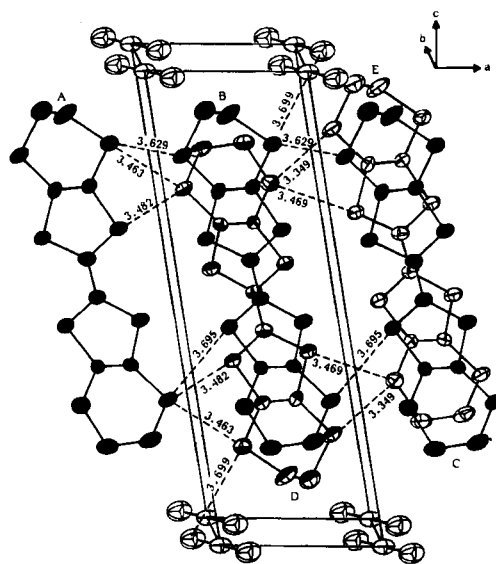


Abb. 2. „Seite-an-Seite“-Schichtanordnung der ET-Moleküle in ζ -(ET)₂AuBr₂ (50%-Ellipsoide) mit Elementarzelle. Die Moleküle A, B und C (schwarz) bilden die obere, die Moleküle A, D (schwarzweiß) und E (weiß) die diagonale ET-Schicht.

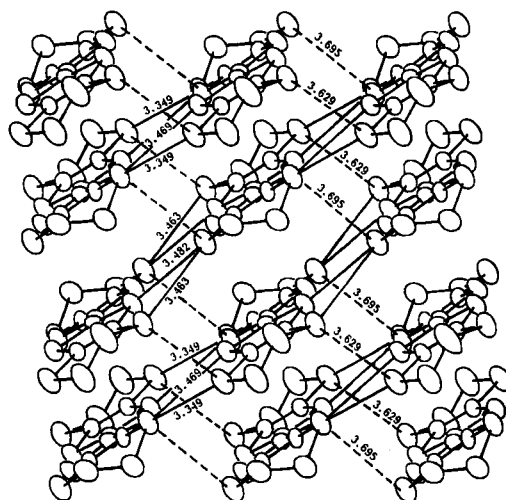


Abb. 3. Zweidimensionales S...S-Netzwerk (Abstände $< 3.7 \text{ \AA}$) in ζ -(ET) $_2$ AuBr $_2$ (in Richtung der *c*-Achse).

Der entscheidende Unterschied zu den β -Strukturen sind die vier sehr kurzen $S \cdots S$ -Abstände zwischen den Stapeln (3.349–3.482 Å, in Abb. 2 durch die diagonale ET-Abfolge schwarz, schwarzweiß und weiß wiedergegeben). In β -(ET)₂I₃ und β -(ET)₂IBr₂ sind die kurzen Abstände zwischen den ET-Stapeln stets größer als 3.56 Å, jedoch die Abstandsunterschiede geringer. Daß ζ -(ET)₂AuBr₂ nicht supraleitend ist, könnte auf diese starke Verkürzung der $S \cdots S$ -Abstände zurückzuführen sein. Dies hat eine Schwächung der anderen $S \cdots S$ -Kontakte in der Schichtebene der direkt Seite-an-Seite liegenden ETs (Abb. 2: Verknüpfung der schwarzen Moleküle) zur Folge und vermindert die Zweidimensionalität des für die elektrische Leitung wichtigen $S \cdots S$ -Netzwerks. Bei der Seite-an-Seite-Anordnung der ET-Moleküle spielen die Schwefelatome der Sechsringe eine entscheidende Rolle. Alle Interstapelabstände zwischen den S-Atomen der Fünfringe sind größer als 3.8 Å.

Bei der Betrachtung der Kation-Anion-Wechselwirkungen wurde bisher nur dem $\text{CH}_2 \cdots \text{X}$ -Kontakt ($\text{X} = \text{Anion}$)

Aufmerksamkeit geschenkt^[15]. Im ζ -(ET)₂AuBr₂ tritt pro ET-Molekül ein S...Br-Abstand (3.699 Å) auf, der kürzer als der van-der-Waals-S-Br-Abstand von 3.8 Å ist. Die Twist-Stapel von t-(ET)₂AuBr₂^[19] weisen pro ET sogar zwei kurze S-Br-Abstände (3.541 und 3.793 Å) auf, es fehlt jedoch die offensichtlich für Supraleitung notwendige (doch nicht hinreichende) zweidimensionale Anordnung der ET-Moleküle. Diese Schwefel-Halogen-Wechselwirkungen könnten neben Größe, Form und Symmetrie des Anions den Strukturtyp und damit die elektrischen Eigenschaften bestimmen.

Wie bei α - und β -(ET)₂I₃ führen auch bei t- und ζ -(ET)₂AuBr₂ schon geringe Variationen der Herstellungsbedingungen zum Wachstum einer nicht supraleitenden und/oder einer supraleitenden Phase. Mit den linearen Anionen I₃⁻ (10.2 Å)^[5d], AuI₂⁻ (9.4 Å) und IBr₂⁻ (9.3 Å) wachsen unter normalen Elektrokristallisationsbedingungen (Stromdichte 1–5 μ A/cm²) nur α - und β -Strukturen von (ET)₂X, mit Anionen kleiner als 9.3 Å (Au(CN)₂⁻: 9.2 Å^[19], IC₂⁻: 8.7 Å^[11,15], AuBr₂⁻: 8.7 Å) nur β' -, ζ - und t-Strukturen.

Experimentelles

ET [16] und nBu₄NAuBr₂ [17] wurden wie beschrieben dargestellt. Elektrokristallisation: Neutrales ET (2·10⁻³ mol/L) wurde in Gegenwart von nBu₄NAuBr₂ (9·10⁻³ mol/L) mit 0.5 μ A/cm² Stromdichte in 25 mL Tetrahydrofuran (THF) oder 1,1,2-Trichlorethan (TCE) galvanostatisch oxidiert. Aus der TCE-Lösung wurden an Platinelektroden nach einer Woche schwarze dünne Plättchen (maximal 6×0.5×0.1 mm³) erhalten, die röntgenographisch [19] als twist-Phase identifiziert wurden. Aus der THF-Lösung wurden an Gold- oder Platinelektroden sowohl die stäbchenförmige ζ - (1×0.5×0.5 mm³) als auch (meistens) die twist-Phase („Särge“ oder Platten, 1.3×1.08×0.18 mm³) gewonnen. – Kristalle aus verschiedener Herkunft zeigten in einem supraleitenden Quantenmagnetometer (SQUID) bis 0.5 K keine Volumensupraleitung.

Eingegangen am 1. April 1986 [Z 1718]

CAS-Registry-Nummern:

ET: 66946-48-3 / (ET)₂AuBr₂: 101897-60-3 / nBu₄NAuBr₂: 50481-01-1.

- [1] D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett. (Paris)* **41** (1980) L95.
- [2] K. Bechgaard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **79** (1982) 1.
- [3] a) R. C. Lacoe, S. A. Wolf, P. M. Chaikin, F. Wudl, E. Aharon-Shalom, *Phys. Rev. B* **27** (1983) 1947; b) F. Gross, H. Schwenk, K. Andres, F. Wudl, S. D. Cox, J. Brennan, *ibid.* **B30** (1984) 1282.
- [4] K. Bechgaard, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2440.
- [5] a) E. B. Yagubskii, J. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, L. J. Buravov, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **39** (1984) 12; b) R. P. Shibaeva, V. F. Kaminskii, E. B. Yagubskii, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **119** (1985) 361; c) H. Schwenk, C. P. Heidmann, F. Gross, E. Hess, K. Andres, D. Schweitzer, H. J. Keller, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 3138; d) J. M. Williams, T. J. Emge, H. Wang, M. A. Beno, P. T. Copps, L. N. Hall, K. D. Carlson, G. W. Crabtree, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 2558.
- [6] a) C. P. Heidmann, H. Veith, K. Andres, H. Fuchs, K. Polborn, E. Amberger, *Solid State Commun.* **57** (1986) 161; b) J. M. Williams, H. H. Wang, M. A. Beno, T. J. Emge, L. M. Sowa, P. T. Copps, F. Behrooz, L. N. Hall, K. D. Carlson, G. W. Crabtree, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 3839; c) E. B. Yagubskii, J. F. Shchegolev, R. P. Shibaeva, D. N. Fedutin, L. P. Rosenberg, E. M. Sogomonyan, R. M. Lobkovskaya, V. N. Laukhin, A. A. Ignatiev, A. V. Zvarykina, L. J. Buravov, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **42** (1985) 167.
- [7] a) E. Amberger, H. Fuchs, K. Polborn, *Angew. Chem.* **97** (1985) 968; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 968; b) H. H. Wang, M. A. Beno, U. Geiser, M. A. Firestone, K. S. Webb, L. Nuñez, G. W. Crabtree, K. D. Carlson, J. M. Williams, L. J. Azevedo, J. F. Kwak, J. E. Schirber, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2465.
- [8] a) E. B. Yagubskii, J. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, R. P. Shibaeva, E. E. Kostyuchenko, A. G. Khomenko, Yu. V. Sushko, A. V. Zvarykina, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **40** (1984) 387; b) H. Veith, C. P. Heidmann, F. Gross, A. Lerf, K. Andres, D. Schweitzer, *Solid State Commun.* **56** (1985) 1015; c) V. N. Laukhin, E. E. Kostyuchenko, Yu. V. Sushko, J. F. Shchegolev, E. B. Yagubskii, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **41** (1985) 68; d) M. Tokumoto, K. Murata, H. Bando, H. Anzai, G. Saito, K. Kajimura, T. Ishiguro, *Solid State Commun.* **54** (1985) 1031.
- [9] V. A. Merzhanov, E. E. Kostyuchenko, V. N. Laukhin, R. M. Lobkovskaya, M. M. Makova, R. P. Shibaeva, J. F. Shchegolev, E. B. Yagubskii, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **41** (1985) 146.

- [10] Übersichtsartikel zu organischen Leitern und Supraleitern: a) D. Jerome, H. Schulz, *Adv. Phys.* **31** (1982) 299; b) J. S. Miller: *Extended Linear Chain Compounds*, Plenum Press, New York 1982; c) K. Bechgaard, D. Jerome, *Spektrum Wiss.* **1982**, Nr. 9, S. 38; d) F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 227; e) J. M. Williams, *Prog. Inorg. Chem.* **33** (1985) 183.
- [11] H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, G. Saito, M. Tokumoto, H. Anzai, T. Ishiguro, *Chem. Lett.* **1986**, 89.
- [12] H. Kobayashi, R. Kato, T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, T. Enoki, H. Inokuchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **107** (1984) 33.
- [13] S. S. P. Parkin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **119** (1985) 357.
- [14] H. Endres, M. Miller, H. J. Keller, K. Bender, E. Gogu, I. Heinen, D. Schweitzer, *Z. Naturforsch.* **B40** (1985) 1664.
- [15] P. C. W. Leung, T. J. Emge, A. J. Schultz, M. A. Beno, K. D. Carlson, H. H. Wang, M. A. Firestone, J. M. Williams, *Solid State Commun.* **57** (1986) 93.
- [16] M. Mizuno, A. F. Garito, M. P. Cava, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 18.
- [17] P. Braunstein, R. J. H. Clark, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1845.
- [18] Vierkreisdiffraktometer CAD4, Enraf-Nonius, 28°C, MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -2 θ -Scans im Bereich 1.0° ≤ θ ≤ 30°, 4842 unabhängige Intensitäten. Datenreduktion mit Lorentz- und Polarisationskorrektur. Empirische Absorptionskorrektur (μ = 80.2 cm⁻¹), 7 ψ -Scans im θ -Bereich mit 7.51° ≤ θ ≤ 14.79° (Enraf-Nonius Structure Determination Package). Lösung mit Patterson- und Fourier-Techniken (SHELX-76), R = 0.057, R_w = 0.046 definiert durch $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{0.5}$, $w = 1.73/\sigma^2|F_o|$ für 3299 beobachtete Reflexe $I \geq 3\sigma(I)$ und 178 verfeinerte Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51896, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [19] E. Amberger, H. Fuchs, K. Polborn, *Angew. Chem.* **98** (1986) 751; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) Nr. 8.

t-(ET)₂Au(CN)₂ und t-(ET)₂AuBr₂, organische Radikalkationen-Salze mit twist-Struktur**

Von Eberhard Amberger*, Helmut Fuchs und Kurt Polborn

Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen (ET) (siehe 1 in ^[3]) ist zur Zeit der vielversprechendste organische Donor für Radikalkationen-Salze (ET)₂X mit metallischen oder supraleitenden Eigenschaften^[1,2,11]. Merkmal der Strukturen aller (ET)₂X-Salze ist die Schichtbildung der ETs, wodurch sich die π -Systeme überlappen. Die aus der Ebene ragenden Ethylengruppen verhindern eine enge „Fläche-über-Fläche-Stapelung“, die zu unerwünschter Eindimensionalität führen würde. Form und Größe des Anions X, sowie die „Pearson-Weichheit“ seiner Peripherie bestimmen die Art der zweidimensionalen ET-Schichtung und damit die Leitfähigkeitseigenschaften.

Wir berichten hier über die Synthese von t-(ET)₂Au(CN)₂ und η -(ET)₂Au(CN)₂^[7] sowie über die Strukturen der isotypen twist-Phasen t-(ET)₂Au(CN)₂ und t-(ET)₂AuBr₂. Die Längen der Anionen dieser t- und η -Phasen und von ζ -(ET)₂AuBr₂^[3] schließen sich an die der Anionen der bekannten β -(ET)₂X^{0.5 θ} -Normaldrucksupraleiter (T_c)^[1,2,4–6] wie folgt an: X = I₃⁻: 10.2 Å (1.2–1.6 K); AuI₂⁻: 9.4 Å (3.2–4 K); IBr₂⁻: 9.3 Å (1.9–2.8 K); Au(CN)₂⁻: 9.2 Å; AuBr₂⁻: 8.7 Å.

Bei der anodischen Oxidation von ET in Anwesenheit von nBu₄NAu(CN)₂ oder nBu₄NAuBr₂ in Tetrahydrofuran (THF) oder 1,1,2-Trichlorethan kristallisieren – oft gemeinsam – folgende neue Phasen: monoklines η -(ET)₂Au(CN)₂^[7] und monoklines t-(ET)₂Au(CN)₂^[8a] bzw. monoklines t-(ET)₂AuBr₂^[8b] und triklinen ζ -(ET)₂AuBr₂^[3].

* Prof. Dr. E. Amberger, Dipl.-Chem. H. Fuchs, Dr. K. Polborn
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

** Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit danken wir Dipl.-Phys. C. P. Heidmann und Prof. Dr. K. Andres, Walther-Meißner-Institut für Tieftemperaturforschung, D-8046 Garching.