

## Reaktionen und Verbindungen mit molekularem Stickstoff

Von Wilhelm Preetz<sup>[\*]</sup>

Der früher für weitgehend inert gehaltene molekulare Stickstoff ist in den letzten Jahren verschiedenen chemischen Reaktionen unter milden Bedingungen zugänglich geworden. Die Suche nach Modellen zu seiner Bindung ist wegen der großen Bedeutung der Stickstoffassimilation in der Natur von besonderem Interesse. Da offenbar bei der enzymatischen Stickstoff-Fixierung Übergangsmetall-Ionen eine Schlüsselrolle spielen, werden vor allem zwei Möglichkeiten diskutiert:

1. Komplexe mit Elementen der höheren Nebengruppen des Typs  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]\text{Cl}_2$ , den Allen und Senoff<sup>[1]</sup> entdeckten;

2. Stickstoffbindung durch Ziegler-Katalysatoren, z. B.  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  ( $\text{Cp} = \pi$ -Cyclopentadienyl), und Reduktion zu Ammoniak in Gegenwart von Organomagnesiumverbindungen, worüber zuerst Volpin und Shur<sup>[2]</sup> berichteten.

Der Vergleich der Elektronenstruktur des  $\text{N}_2$ -Moleküls mit denen der isoelektronischen Liganden  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{NO}^+$  zeigt nur graduelle Unterschiede. Das  $\text{N}_2$ -Molekül ist allerdings aufgrund seiner stabilen Dreifachbindung, der geringen Polarisierbarkeit sowie des schwachen Donorvermögens am wenigsten zur Bindung prädestiniert. Als beste Partner erweisen sich Metall-Ionen, die ein aufgefülltes  $t_{2g}$ -Niveau besitzen ( $d^6$ -Systeme) und die diese Elektronen nicht zu fest halten. Bevorzugt sind daher die Übergangsmetalle der höheren Gruppen in niedrigen Wertigkeitsstufen, die unter Elektronenabgabe an den unbesetzten  $\pi^*$ -Zustand des  $\text{N}_2$ -Moleküls zur Rückbindung befähigt sind. Ein Stabilitätsmaximum scheint bei  $\text{Os}^0$  zu liegen.

In den bisher isolierten und durch Strukturuntersuchung charakterisierten Komplexen ist der Stickstoff in Richtung seiner Molekülachse an das Metall-Ion gebunden ( $\text{M} \leftarrow \text{N} \equiv \text{N} : ; \text{ „end on“}$ ). Bei der enzymatischen Stickstoff-Fixierung muß jedoch auch die Bindung über das  $\pi$ -System

senkrecht zur Molekülachse ( $\text{M} \leftarrow \begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N} \end{array} ; \text{ „edge on“}$ ) in Be-

tracht gezogen werden, weil z. B.  $\text{C}_2\text{H}_2$  die  $\text{N}_2$ -Aufnahme inhibiert. Alle einkernigen Stickstoffkomplexe (nicht die ebenfalls existenzfähigen symmetrischen Zweikernkomplexe<sup>[3]</sup> des Typs  $\text{M}-\text{N} \equiv \text{N}-\text{M}$ ) weisen im Bereich von 2050–2150  $\text{cm}^{-1}$  eine intensive scharfe IR-Bande auf, die ein diagnostisches Merkmal „end on“-gebundener  $\text{N}_2$ -Moleküle ist. Gegenüber der aus Raman-Untersuchungen bekannten Valenzschwingung im freien  $\text{N}_2$  bei 2331  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet man eine Verschiebung um 200–250  $\text{cm}^{-1}$  ins längerwellige Gebiet. Sie entspricht der Bindungslockerung zwischen den N-Atomen. Zugleich nimmt der NN-Abstand, der im freien Molekül 1.098 Å beträgt, um ca. 0.02 Å zu. Das Ausmaß der Bindungslockerung hängt – wie IR-Untersuchungen zeigen – empfindlich von den nächsten und näheren Nachbaratomen ab.

Alle Stickstoffkomplexe sind reaktionsfähig und eignen sich so für gezielte Substitutionen. Durch präparative Fein-

arbeit muß herausgefunden werden, an welche Metall-Ionen gebunden und besonders in welcher spezifischen Ligandenumgebung sich der molekulare Stickstoff „wohl-fühlt“. Hier eröffnet sich für die Koordinationschemie ein weites Feld.

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 28. Oktober 1971] [VB 332]

[1] A. D. Allen u. C. V. Senoff, Chem. Commun. 1965, 621.

[2] M. E. Volpin u. V. B. Shur, Nature 209, 1236 (1966).

[3] C. M. Elson, J. Gulens u. J. A. Page, Can. J. Chem. 49, 207 (1971).

## Mineralogie und Chemie

Vom 6.–9. September 1971 fand in Kiel die 49. Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft (DMG) statt. Es wurden 8 Haupt- und 77 Kurzvorträge gehalten.

Die Kristallchemie bildete einen Schwerpunkt. Es wurden Probleme der Struktur und Bildung der Silicate behandelt. F. Liebau (Kiel) berichtete über weitere Fortschritte bei der Aufstellung einer umfassenden Systematik der Silicate, insbesondere für die höher kondensierten Strukturen: Sie werden nach Kettentypen und Verknüpfungsgrad eingeteilt, weil es sich herausgestellt hat, daß hierbei kristallchemische Aspekte besondere Berücksichtigung finden können.

G. Gottardi (Modena) gab einen Überblick über die Kristallchemie der Zeolithe einschließlich ihrer synthetischen Vertreter.

Mit einem Hauptvortrag von F. Laves (Zürich), des diesjährigen Preisträgers (A. G. Werner-Medaille) der DMG und einer Reihe von Kurzreferaten von H. U. Bambauer, H. Kroll, G. Voll, H. Penttinghaus, H.-E. Nager sowie H. H. Steuhl (alle Münster) wurde das Thema Feldspäte breit erfaßt. Diese wichtige Gruppe von Silicaten enthält ein dreidimensional verknüpft  $\text{SiO}_4$ -Tetraedernetz, in dem  $1/3$  bis  $1/2$  der Si-Positionen durch Al ersetzt sind; auch  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Ge}^{4+}$  können anstelle von  $\text{Si}^{4+}$  eingebaut werden. Der Ladungsausgleich erfolgt so durch ein- und zweiwertige Kationen. Die mehr oder weniger statistische Verteilung von Al und Si auf bestimmten Tetraederpositionen hat Verschiebungen der Strukturparameter auch der ein- und zweiwertigen Kationen zur Folge und bewirkt Änderungen in der Symmetrie. Aus dem Ordnungsgrad der Strukturen lassen sich Rückschlüsse auf die thermische Vorgeschichte ziehen. Die äußerst genauen und detaillierten Untersuchungen an Feldspäten können als Modellstudien für andere Verbindungsklassen sicherlich sehr wertvoll sein.

E. Hornbogen (Bochum) zeigte in seinem Hauptvortrag über Phasenneubildungen an Gitterbaufehlern, daß die theoretisch weit fortgeschrittenen Erkenntnisse über die inneren Spannungsfelder in Metallen bei Anwendung auf komplexe oxidische Strukturen neue Impulse auszulösen vermögen. Auf Analogien zu Metallgefügen bei der Kristallisation und Rekristallisation von Gesteinen wies G. Voll (Münster) hin.

Einblick in interessante Neuentwicklungen und den derzeitigen Stand der technischen Fertigung von Glaskeramiken gaben J. Petzold und K. Schilling (Mainz). Überhaupt

[\*] Prof. Dr. W. Preetz  
Institut für anorganische Chemie der Universität  
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60