

LiSrN – Ein dreidimensionaler Strukturverband aus ecken- und kantenverknüpften rhombischen Bipyramiden, $\text{NLi}_{2/2}\text{Sr}_{4/4}^{**}$

Von Gerhard Cordier, Axel Gudat, Rüdiger Kniep und Albrecht Rabenau*

Im Rahmen unserer an die Arbeiten von Juza et al.^[1] anknüpfenden Untersuchungen zu Phasenbeziehungen und Kristallstrukturen intermedialer Verbindungen in ternären Systemen Lithium-Metall-Stickstoff^[2] haben wir Lithiumnitrid^[3] mit Strontium im Molverhältnis 1:1 unter Stickstoff (1 atm) umgesetzt. Dabei erhielten wir durch Abkühlen der Schmelze im Tantal-Tiegel von 700°C auf Raumtemperatur innerhalb 12 h metallisch glänzende Einkristalle der Verbindung LiSrN. „LiSrN“ wurde bereits 1970^[4] hergestellt und nach Indizierung des Röntgenpulverdiagramms als tetragonal ($a = 11.08$, $c = 13.40$ Å) beschrieben. Tatsächlich entspricht das Röntgenpulverdiagramm^[4] jedoch einem Gemisch der Phasen LiSrN und Li_4SrN_2 ^[5]; nach unserer Strukturanalyse am Einkristall ist LiSrN zwar tetragonal, jedoch mit $a = 3.924(3)$ und $c = 7.085(4)$ Å^[6].

LiSrN kristallisiert als stöchiometrische Phase in dem erst 1986 mit Röntgenpulvermethoden bestimmten YCoC-Typ^[7]. Da dieser sehr einfache Strukturtyp somit nicht nur auf ternäre Übergangsmetallcarbide beschränkt bleibt, sondern auch bei Hauptgruppenelementen auftritt, ist es von Interesse, seine strukturbestimmenden Merkmale näher zu betrachten.

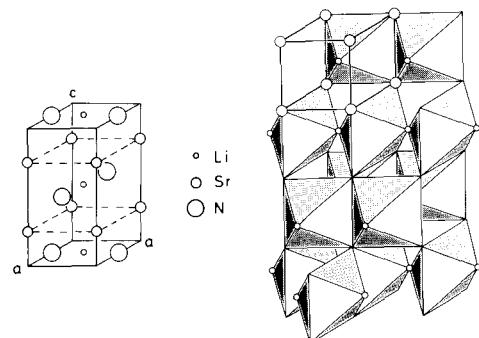


Abb. 1. LiSrN: Elementarzelle (links) und Ausschnitt aus dem Strukturverband (rechts; Polyederdarstellung). Erläuterungen siehe Text.

Die Metall-Kationen (Abb. 1) bilden eine Anordnung, wie sie aus der Caesiumchlorid-Struktur bekannt ist. Das Anion besetzt zwei gegenüberliegende Flächenmitten des (hier in einer Richtung gestauchten) Würfels; entlang [001] sind alternierend die jeweils um 90° gegeneinander gedrehten Flächenmitten besetzt, woraus auch die längere c -Achse^[6] resultiert. Betrachtet man die Kristallstruktur von LiSrN unter dem Gesichtspunkt von Koordinationspolyedern, so ergibt sich für jedes Stickstoffatom eine rhombisch-bipyramidalen Umgebung (mmm-Symmetrie). Lithiumatome besetzen die Spitzen der abgeflachten Bipyramiden mit einer Bindungslänge (Li-N 1.962 Å), die vergleichbar mit der Länge der axialen Bindungen (Li-N 1.938(1) Å)

von hexagonal-bipyramidal koordinierten Stickstoffatomen in $\text{Li}_3\text{N}^{[8]}$ ist und in der Größenordnung der Summe der Kovalenzradien für Einfachbindungen (Li-N 1.98 Å) liegt. Auf diese Weise ergeben sich gestreckte $[\text{LiN}]^{2-}$ -Ketten (entsprechend $[\text{CoC}]^{3-}$ in $\text{YCoC}^{[7]}$), die in ihrer Abfolge entlang [001] jeweils um 90° gegeneinander gedreht sind. Die Äquatorebene der Koordinationsbipyramiden um die Stickstoffatome wird von Strontiumatomen (diese haben Tetraederkoordination) gebildet (Sr-N 2.643 Å; Sr-N-Sr 95.85 und 84.15°).

Der dreidimensionale Polyederverband (Abb. 1; rechts) besteht aus linearen, über Lithiumatome spitzenverknüpften Pyramidenketten und linearen, über Sr···Sr-Kanten verknüpften Pyramidenketten, die über gemeinsame Sr-Ecken unverzerrt miteinander verbunden werden; bei dieser Art der Verknüpfung ($\text{NLi}_{2/2}\text{Sr}_{4/4}$) entspricht der Abstand zwischen den Lithiumatomen an den Spitzen der Bipyramiden (2×1.962 Å) exakt der Länge von zwei zueinander parallelen Kanten (Sr···Sr) in der Äquatorebene. Mit regulären Koordinationsoktaedern kann man diesen Strukturverband nicht generieren, da der Abstand zwischen zwei Spaltenatomen um den Faktor $\sqrt{2}$ gegenüber einer Kantenlänge zu groß ist. Ein c/a -Verhältnis von 2.0 führt zu tetragonal-bipyramidalen Koordination (Symmetrie $4/mmm$) der „interstitiellen“ Lage; die c/a -Verhältnisse von 1.880 und 1.804 für $\text{YCoC}^{[7]}$ bzw. LiSrN kennzeichnen ihre orthorhombische Verzerrung.

Eingegangen am 25. August 1988 [Z 2941]

- [1] R. Juza, K. Langer, K. von Benda, *Angew. Chem.* 80 (1968) 373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 360.
- [2] A. Gudat, *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf 1987; A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau, 5. Vortragstagung GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie, Erlangen, 28.-30. Sept. 1988.
- [3] A. Rabenau, *Solid State Ionics* 6 (1982) 277.
- [4] J.-F. Brice, J.-P. Motte, J. Aubry, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. Ser. C* 270 (1970) 1658.
- [5] G. Cordier, A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau, unveröffentlicht; Li_4SrN_2 : tetragonal, $I4_1/amd$, $a = 3.822(2)$, $c = 27.042(9)$ Å.
- [6] Kristallographische Daten: LiSrN: tetragonal, $I4_1/mmc$, $a = 3.924(3)$, $c = 7.085(4)$ Å, $Z = 2$; 729 gemessene, davon 111 unabhängige Reflexe; $R = 0.035$ (Philips-PW-1100-Einkristalldiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$, 300 K). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53603, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] M. H. Gerss, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 946.
- [8] A. Rabenau, H. Schulz, *J. Less Common Met.* 50 (1976) 155.
- [9] L. M. Gelato, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* 20 (1987) 139.

Intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von Vinylsulfonsäureestern

Von Eva Bovenschulte, Peter Metz* und Gerald Henkel

Die Intramolekulärreaktion der Diels-Alder-Reaktion hat das Synthesepotential dieser Cycloaddition drastisch erhöht, indem sie Reaktivitäts-, Regio- und Stereoprobleme oft leichter überwindbar macht^[1]. Zudem bietet die intramolekulare Variante die Möglichkeit, die Konfiguration an bis zu vier neuen Chiralitätszentren durch ein vor-

* Prof. Dr. A. Rabenau, Dr. G. Cordier [†], Dipl.-Chem. A. Gudat, Prof. Dr. R. Kniep [+] Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[†] Ständige Adresse: Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

** Wir danken Frau Dr. L. M. Gelato und Herrn Prof. E. Parthé für die Unterstützung bei der Nutzung des Programms STRUCTURE TIDY [9] sowie Herrn Prof. H. G. von Schnerring für wertvolle Diskussionen.

[+] Kristallstrukturanalyse