

aus energiereichen, über das gesamte π -System ausgedehnten MOs erklären, die die positiven Ladungen über drei Benzolringe delokalisieren und damit die Coulomb-Abstoßung herabsetzen können. Die Oxidation von **10** ist gegenüber der von Benzol ($E^0 > 2.40$ V)^[7] um mehr als 1.2 V erleichtert. Nach unserer Kenntnis ist **10** der erste reversibel oxidierbare Kohlenwasserstoff, der nur aus Benzol- π -Systemen besteht^[8].

Das Aneinanderreihen *syn*-ständiger Benzobicycloocten-Einheiten mit Hilfe des Bausteins **2** lässt sich fortsetzen, so daß der Aufbau ausgedehnter MOs aus den HOMOs von Benzol an weiteren Homologen von **6** und **10** studiert werden kann.

Eingegangen am 27. September 1990 [Z 4211]

CAS-Registry-Nummern:

1, 131323-95-0; **2**, 122999-09-1; **3**, 131323-96-1; **4**, 131323-97-2; **5**, 131352-05-1; **6**, 131323-98-3; **7**, 131323-99-4; **8**, 131324-00-0; **9**, 131324-01-1; **10**, 131324-02-2; Acrylchlorid, 814-68-6.

- [1] T. Otsubo, S. Mizogami, J. Otsubo, Z. Tozuka, A. Sakagami, Y. Sakata, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46** (1973) 3519.
- [2] H. Prinzbach, G. Sedelmeier, C. Krüger, R. Goddard, H.-D. Martin, R. Gleiter, *Angew. Chem.* **90** (1978) 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 271.
- [3] W. Grimme, P. Höner, H. T. Kämmerling, R. Waldraff, J. Wirz, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1353.
- [4] **6** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.258(1)$, $b = 16.295(3)$, $c = 17.995(3)$ Å, $\alpha = 83.03(2)$, $\beta = 80.86(2)$, $\gamma = 74.76(2)$, $Z = 6$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.241$ g cm⁻³. Messung bei Raumtemperatur mit Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer mit Mo_{Kα}-Strahlung bis $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$. Von 8109 gemessenen Reflexen wurden 3767 mit $I \geq 2\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft. Bei der Verfeinerung wurden die C-Atome anisotrop behandelt. Bedingt durch die große Anzahl von Atomen (66 C- und 66 H-Atome in der asymmetrischen Einheit) wurden im letzten Verfeinerungscyklus die H-Atome pauschal mit dem H-C-Abstand von 0.95 Å und dem isotropen Temperaturfaktor $B = 4$ Å² berücksichtigt; dies führte zu $R = 0.062$ und $R_w = 0.068$.
- [5] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54967, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips, D. O. Cowan, *Acta Crystallogr. Sect. B* **30** (1974) 763.
- [7] **10** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.632(1)$, $b = 11.065(3)$, $c = 12.322(3)$ Å, $\alpha = 107.59(2)$, $\beta = 96.89(2)$, $\gamma = 100.19(2)$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.269$ g cm⁻³. Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur mit Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$. Von 4717 gemessenen Reflexen wurden 2090 mit $I \geq 2\sigma(I)$ bei der Verfeinerung (C-anisotrop, H isotrop) berücksichtigt, $R = 0.046$, $R_w = 0.045$ [5].
- [8] M. Dietrich, J. Mortenson, J. Heinze, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1131.
- [9] L. Eberson, J. H. D. Utley in M. M. Baizer, H. Lund (Hrsg): *Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York 1983, S. 409.

Li₄[FeN₂]: Ein Nitridoferrat(II) mit CO₂-isosteren Anionen [FeN₂]⁴⁻, eine Defektvariante des Li₃N-Strukturtyps**

Von Axel Gudat, Rüdiger Kniep* und Albrecht Rabenau†

Nitridoferrate sind bisher kaum bekannt. Die Struktur der bereits 1928 von Frankenburger et al.^[11] durch Reaktion von

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

[+] Ständige Adresse:
Edvard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
Hochschulstraße 10, W-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von den Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt gefördert.

Li₃N mit elementarem Eisen unter Stickstoff erhaltenen Verbindung Li₃FeN₂ wurde erst im Jahre 1990 als Nitridoferrat(III) mit eindimensional unendlichen, SiS₂-isosteren Tetraederketten aus [FeN₂]³⁻-Einheiten (, [FeN₂]³⁻) bestimmt^[21]. In den ternären Systemen Ca-Fe-N und Ba-Fe-N^[3] wurden kürzlich Nitridoferrate(III) mit [CO₃]²⁻-isosteren Anionen [FeN₃]⁶⁻ gefunden: (Ca₃N)₂[FeN₃]^[4] und Ba₃[FeN₃]^[5]. Mit Li₄[FeN₂] gelang uns nun die Synthese eines Nitridoferrats(II), das zu CO₂ isostrukturelle [FeN₂]⁴⁻-Einheiten enthält.

Nitridoferrate sind ein „krystallchemisches Bindeglied“ in der Reihe der bis heute untersuchten Lithium- und/oder Erdalkalimetall-Nitridometallate von Übergangsmetallen: Nitridometallate von Übergangsmetallen mit Gruppennummern < 8 enthalten isolierte Tetraeder-Anionen [MN₄]ⁿ⁻ mit den Metallen in ihren höchsten oder zumindest in hohen Oxidationsstufen, z. B. Li₇[V⁵N₄]^[6], Li₆[Cr⁶N₄]^[7], Li₇[Mn⁵N₄]^[8], Ba₃[Mo⁶N₄]^[9] und Ba₃[W⁶N₄]^[9]. Als 32 e⁻-Systeme sind die Tetraeder-Anionen [MN₄]ⁿ⁻ den Orthosäure-Anionen (Oxo-Anionen) verwandt. Die Anionenteilstrukturen der Nitridoferrate genügen ebenfalls Prinzipien der Isosterie, jedoch weist das Übergangselement hier häufig eine kleinere Koordinationszahl (CN) auf: Fe^{III} mit CN = 4 in Li₃[FeN₂], Fe^{II} mit CN = 3 z. B. in Ba₃[FeN₃] und Fe^{II} mit CN = 2 in Li₄[FeN₂]. Die niedrigere Oxidationsstufe und die lineare Koordination von Eisen in den Anionen [FeN₂]⁴⁻ stellen eine Verbindung zu den niedervalenten Nitridonickelaten her, die Nickel ebenfalls mit CN = 2 enthalten und Anionenteilstrukturen , [NiN₂]⁶⁻ bilden, z. B. Ba[NiN]^[10], Sr₃[Li₃(NiN)₄]^[11] und (Ba₈N)₆[NiN]^[12].

Das ternäre System Li-Fe-N enthält neben dem thermodynamisch stabilen Li₃[FeN₂]^[2] auch metastabile Phasen^[13, 14], die durch schnelles Abkühlen oder Abschrecken der Schmelzen zugänglich sind. Deshalb schmolzen wir Lithium (99.5%; Ventron; unter Argon geschält) in einem Eisentiegel (ST 37 K) im Vakuum auf und setzten es unter kontinuierlicher Temperaturerhöhung auf 900 °C mit Stickstoff (5.0; Oxyssorb; $p(N_2) = 100$ –800 mbar) um. Die Schmelze wurde 5 h bei dieser Temperatur belassen und dann in einen wassergekühlten Eisentiegel abgeschreckt. Die so erhaltenen Produkte sind hydrolyseempfindlich, von dunkel-metallischem Glanz und bestehen (neben Li₃N, Li₃[FeN₂] und amorphen Anteilen) bis zu 80% aus metastabilen Mischkristallphasen des Li₃N-Typs^[15–17] sowie dessen Überstrukturvarianten. Die Zusammensetzungen der Mischkristallphasen liegen zwischen Li₂[(Li_{1-x}Fe_x)N] (0 ≤ x ≤ 1) und Li₂[(Li_{1-3x}Fe_x)N] (0 ≤ x ≤ 0.33), diejenigen der Überstrukturvarianten bei Li₄Fe_xN₂ (x = 1.0 – 1.04). Aus den grob zerstoßenen Reguli wurden unter wasserfreiem Paraffin Kristalle von Li₄[FeN₂] in Form orthogonaler Prismen isoliert.

Die Kristallstruktur von Li₄[FeN₂]^[18] (Abb. 1) kann als Defektvariante des Li₃N-Typs^[15, 16] (Li₂Fe_{0.5}N_{0.5}) beschrieben werden, in der Li₂N-Schichten über linear koordiniertes Eisen(II) verknüpft werden. Durch die geordnete Fe^{II}-Verteilung zwischen den Li₂N-Schichten resultiert eine orthorhombische Elementarzelle, deren Identitätsperiode entlang [001] doppelt so groß ist wie die von Li₃N. Die Anionenteilstruktur von Li₄[FeN₂] besteht aus isolierten, CO₂-isosteren [FeN₂]⁴⁻-Hanteln (16-Valenzelektronensystem) mit Bindungslängen Fe-N von 186(1) pm (Bindungslängen Li-N innerhalb der , [LiN₂]₂-Ketten in Li₃N: 193.8(1) pm^[16]). Vergleicht man diese Bindungslängen mit Fe^{III}-N-Bindungslängen, so sind diese bei CN = 3 ((Ca₃N)₂[FeN₃]^[4] und Ba₃[FeN₃]^[5]) kürzer (177(2) bzw. 173(1) pm), bei CN = 4 dagegen (Li₃[FeN₂]^[2]) deutlich länger (195(1) pm). Die kürzeste bisher bekannte Fe-N-Bindung (166.1 (1) pm) liegt im Tetraphenylporphyrinatokom-

plex $[(\text{tpp})\text{Fe}]_2\text{N}$ innerhalb der linearen Brücke Fe-N-Fe vor^[19]. Der mittlere Abstand Li-N im $\text{Li}_4[\text{FeN}_2]$ -Kristall innerhalb der im Gegensatz zu Li_3N leicht gewellten Li_2N -Schichten (Abweichungen von der Ausgleichsebene $\pm 2.0(5)$ pm) ist mit 214(2) pm etwas größer als der für Li_3N bestimmte Wert (210.6(1) pm^[16]; die Lithium-Ionen innerhalb dieser planaren Li_2N -Schichten bewirken die bemerkenswert hohe Ionenleitfähigkeit von Li_3N ^[20].

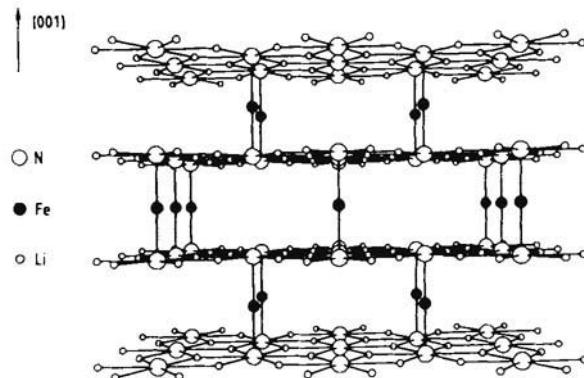


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Li}_4[\text{FeN}_2]$.

Die Bildung von $\text{Li}_4[\text{FeN}_2]$ durch Abschrecken oder schnelles Abkühlen der Schmelzen ist damit vereinbar, daß die Verbindung zumindest unter Normalbedingungen metastabil ist. Schon 1949 hatten Sachsze und Juza^[17] beobachtet, daß aus Li_3N und den Übergangsmetallen M = Co, Ni, Cu unter Stickstoff bei Temperaturen zwischen 500 und 600 °C (also vermutlich als Feststoff/Gas-Reaktionen) Mischkristallphasen des Li_3N -Typs, $[(\text{Li}_{1-x}\text{M}_x)\text{Li}_2\text{N}]$, entstehen, im Falle von M = Fe jedoch ausschließlich $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$ ^[1, 2]. Wir haben hier die Herstellung derartiger Mischkristallphasen mit M = Fe beschrieben, neben denen als Primärkristallitate in den abgeschreckten Schmelzen orthorhombische Überstrukturvarianten des Li_3N -Typs auftreten (Cmmm ; $a = 741.3(2)$, $b = 1284.4(3)$, $c = 753.7(2)$ pm), in denen die Li_2N -Schichten ausschließlich durch Eisen-Stickstoff-Kontakte verknüpft sind. Die Eisenpositionen sind jedoch anders als bei $\text{Li}_4[\text{FeN}_2]$ (Abb. 1) nur zum Teil vollständig besetzt, so daß neben isolierten FeN_2 -Hanteln auch parallel zu [001] verlaufende $[\text{Fe}_x\text{N}_{2/2}]$ -Ketten ($x < 1$) auftreten.

Mehrere bei Raumtemperatur durchgeführte Struktureruntersuchungen an ein und demselben Kristall der Mischkristallphasen (Summenformel aus der ersten Kristallstruktur-

analyse: $\text{Li}_4\text{Fe}_{1.04}\text{N}_2$) ergaben kontinuierliche Platzwechselvorgänge der Fe-Atome unter Erhaltung der Li_2N -Schichten. Diese über einen längeren Zeitraum ablaufende topotaktische Reaktion führt schließlich zur Bildung von $\text{Li}_4[\text{FeN}_2]$ unter polysynthetischer Verzwilligung und Ausscheidung der nur geringen Mengen von überschüssigem Eisen an den Korngrenzen. In Übereinstimmung damit konnten auch keine Einkristalle von $\text{Li}_4[\text{FeN}_2]$ isoliert werden, so daß zur Kristallstrukturanalyse ein Drilling verwendet wurde.^[18, 21]

Eingegangen am 27. September 1990 [Z 4207]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{Li}_4[\text{FeN}_2]$, 131323-27-8; $\text{Li}_4\text{Fe}_{1.04}\text{N}_2$, 131378-93-3; Li, 7439-93-2; Fe, 7439-89-6; N₂, 7727-37-9.

- [1] W. Frankenburger, L. Andrusow, F. Dürr, *Z. Elektrochem.* 34 (1928) 632.
- [2] A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau, W. Bronger, U. Ruschewitz, *J. Less-Common Met.* 161 (1990) 31.
- [3] P. Höhn, *Diplomarbeit*, Technische Hochschule Darmstadt 1990.
- [4] G. Cordier, P. Höhn, R. Kniep, A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [5] P. Höhn, R. Kniep, A. Rabenau, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [6] R. Juza, W. Gieren, J. Haug, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 300 (1959) 61.
- [7] A. Gudat, S. Haag, R. Kniep, A. Rabenau, *Z. Naturforsch.* B45 (1990) 111.
- [8] R. Juza, E. Anschütz, H. Puff, *Angew. Chem.* 71 (1959) 161.
- [9] A. Gudat, P. Höhn, R. Kniep, A. Rabenau, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [10] A. Gudat, S. Haag, R. Kniep, A. Rabenau, *J. Less-Common Met.* 159 (1990) L29.
- [11] A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [12] A. Gudat, W. Milius, S. Haag, R. Kniep, A. Rabenau, *J. Less-Common Met.*, im Druck.
- [13] A. Gudat, S. Haag, R. Kniep, A. Rabenau, *32nd IUPAC Congress* (Stockholm 1989), Abstracts, 407, S. 84.
- [14] A. Gudat, *Dissertation*, Universität Düsseldorf 1990.
- [15] E. Zintl, G. Brauer, *Z. Elektrochem.* 41 (1935) 102.
- [16] A. Rabenau, H. Schulz, *J. Less-Common Met.* 50 (1976) 155.
- [17] W. Sachsze, R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 259 (1949) 278.
- [18] $\text{Li}_4[\text{FeN}_2]$: Strukturbestimmung und kristallographische Daten: orthorhombisch, Immm ; $a = 371.0(1)$, $b = 641.3(4)$, $c = 753.6(2)$ pm; $Z = 2$; 472 gemessene, 139 unabhängige Reflexe; $R = 0.072$. Philips-PW-1100-Einkristalldiffraktometer; $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, 300 K. Strukturlösung an einem Kristall-Drilling[20]; Verhältnis der Drilling-Bestandteile (nicht überlappende Reflexe der Schichten $hk1$ und $hk3$) 1:0.5:0.4. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerstellung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55008, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [19] W. R. Scheidt, D. A. Summerville, I. A. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6623.
- [20] A. Rabenau, *Solid State Ionics* 6 (1982) 277.
- [21] W. R. Busing, K. O. Martin, H. D. Levy: Programmsystem SFLS (eine modifizierte Fassung des klassischen Programms ORFLS zur Verfeinerung von Kristallstrukturen); erweiterte Version: M. Eitel, H. Bärnighausen, Universität Karlsruhe 1986.