

aus energiereichen, über das gesamte  $\pi$ -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)<sup>[7]</sup> um mehr als 1.2 V erleichtert. Nach unserer Kenntnis ist **10** der erste reversibel oxidierbare Kohlenwasserstoff, der nur aus Benzol- $\pi$ -Systemen besteht<sup>[8]</sup>.

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<sup>-3</sup>, Messung bei Raumtemperatur mit Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer mit  $\text{MoK}_\alpha$ -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 Verfeinerungszyklus die H-Atome pauschal mit dem H-C-Abstand von 0.95 Å und dem isotropen Temperaturfaktor  $B = 4$  Å<sup>2</sup> 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<sup>-3</sup>, Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur mit Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -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. Ebersson, J. H. D. Utley in M. M. Baizer, H. Lund (Hrsg): *Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York 1983, S. 409.

## **Li<sub>4</sub>[FeN<sub>2</sub>]: Ein Nitridoferrat(II) mit CO<sub>2</sub>-isosteren Anionen [FeN<sub>2</sub>]<sup>4-</sup>, eine Defektvariante des Li<sub>3</sub>N-Strukturtyps\*\***

Von Axel Gudat, Rüdiger Kniep\* und Albrecht Rabenau†

Nitridoferrate sind bisher kaum bekannt. Die Struktur der bereits 1928 von Frankenburg et al.<sup>[1]</sup> durch Reaktion von

Li<sub>3</sub>N mit elementarem Eisen unter Stickstoff erhaltenen Verbindung Li<sub>3</sub>FeN<sub>2</sub> wurde erst im Jahre 1990 als Nitridoferrat(III) mit eindimensional unendlichen, SiS<sub>2</sub>-isosteren Tetraederketten aus [FeN<sub>2</sub>]<sup>3-</sup>-Einheiten ( $\frac{1}{2}[\text{FeN}_2]^{3-}$ ) bestimmt<sup>[2]</sup>. In den ternären Systemen Ca-Fe-N und Ba-Fe-N<sup>[3]</sup> wurden kürzlich Nitridoferrate(III) mit [CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>-isosteren Anionen [FeN<sub>3</sub>]<sup>6-</sup> gefunden: (Ca<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>[FeN<sub>3</sub>]<sup>[4]</sup> und Ba<sub>3</sub>[FeN<sub>3</sub>]<sup>[5]</sup>. Mit Li<sub>4</sub>[FeN<sub>2</sub>] gelang uns nun die Synthese eines Nitridoferrats(II), das zu CO<sub>2</sub> isostrukturelle [FeN<sub>2</sub>]<sup>4-</sup>-Einheiten enthält.

Nitridoferrate sind ein „kristallchemisches 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 [MN<sub>4</sub>]<sup>n-</sup> mit den Metallen in ihren höchsten oder zumindest in hohen Oxidationsstufen, z. B. Li<sub>7</sub>[V<sup>V</sup>N<sub>4</sub>]<sup>[6]</sup>, Li<sub>6</sub>[Cr<sup>VI</sup>N<sub>4</sub>]<sup>[7]</sup>, Li<sub>7</sub>[Mn<sup>V</sup>N<sub>4</sub>]<sup>[8]</sup>, Ba<sub>3</sub>[Mo<sup>VI</sup>N<sub>4</sub>] und Ba<sub>3</sub>[W<sup>VI</sup>N<sub>4</sub>]<sup>[9]</sup>. Als 32 e<sup>-</sup>-Systeme sind die Tetraeder-Anionen [MN<sub>4</sub>]<sup>n-</sup> 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<sup>III</sup> mit CN = 4 in Li<sub>3</sub>[FeN<sub>2</sub>], Fe<sup>III</sup> mit CN = 3 z. B. in Ba<sub>3</sub>[FeN<sub>3</sub>] und Fe<sup>II</sup> mit CN = 2 in Li<sub>4</sub>[FeN<sub>2</sub>]. Die niedrigere Oxidationsstufe und die lineare Koordination von Eisen in den Anionen [FeN<sub>2</sub>]<sup>4-</sup> stellen eine Verbindung zu den niedervalenten Nitridonickelaten her, die Nickel ebenfalls mit CN = 2 enthalten und Anionenteilstrukturen  $\frac{1}{2}[\text{NiN}_2]^{2-}$  bilden, z. B. Ba[NiN]<sup>[10]</sup>, Sr<sub>3</sub>[Li<sub>3</sub>(NiN)<sub>4</sub>]<sup>[11]</sup> und (Ba<sub>8</sub>N)<sub>2</sub>[NiN]<sub>6</sub><sup>[12]</sup>.

Das ternäre System Li-Fe-N enthält neben dem thermodynamisch stabilen Li<sub>3</sub>[FeN<sub>2</sub>]<sup>[2]</sup> auch metastabile Phasen<sup>[13, 14]</sup>, 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; Oxyorb;  $p(\text{N}_2) = 100\text{--}800$  mbar) um. Die Schmelze wurde 5 h bei dieser Temperatur belassen und danach in einen wassergekühlten Eisentiegel abgeschreckt. Die so erhaltenen Produkte sind hydrolyseempfindlich, von dunkel-metallischem Glanz und bestehen (neben Li<sub>3</sub>N, Li<sub>3</sub>[FeN<sub>2</sub>] und amorphen Anteilen) bis zu 80% aus metastabilen Mischkristallphasen des Li<sub>3</sub>N-Typs<sup>[15–17]</sup> sowie dessen Überstrukturvarianten. Die Zusammensetzungen der Mischkristallphasen liegen zwischen Li<sub>2</sub>[(Li<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)N] ( $0 \leq x \leq 1$ ) und Li<sub>2</sub>[(Li<sub>1-3x</sub>Fe<sub>x</sub>)N] ( $0 \leq x \leq 0.33$ ), diejenigen der Überstrukturvarianten bei Li<sub>4</sub>Fe<sub>x</sub>N<sub>2</sub> ( $x = 1.0\text{--}1.04$ ). Aus den grob zerstoßenen Reguli wurden unter wasserfreiem Paraffin Kristalle von Li<sub>4</sub>[FeN<sub>2</sub>] in Form orthogonaler Prismen isoliert.

Die Kristallstruktur von Li<sub>4</sub>[FeN<sub>2</sub>]<sup>[18]</sup> (Abb. 1) kann als Defektvariante des Li<sub>3</sub>N-Typs<sup>[15, 16]</sup> ( $\cong \text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\square_{0.5}\text{N}$ ) beschrieben werden, in der Li<sub>2</sub>N-Schichten über linear koordiniertes Eisen(II) verknüpft werden. Durch die geordnete Fe<sup>II</sup>-Verteilung zwischen den Li<sub>2</sub>N-Schichten resultiert eine orthorhombische Elementarzelle, deren Identitätsperiode entlang [001] doppelt so groß ist wie die von Li<sub>3</sub>N. Die Anionenteilstruktur von Li<sub>4</sub>[FeN<sub>2</sub>] besteht aus isolierten, CO<sub>2</sub>-isosteren [FeN<sub>2</sub>]<sup>4-</sup>-Hanteln (16-Valenzelektronensystem) mit Bindungslängen Fe-N von 186(1) pm (Bindungslängen Li-N innerhalb der  $\frac{1}{2}[\text{LiN}_2]$ -Ketten in Li<sub>3</sub>N: 193.8(1) pm<sup>[16]</sup>). Vergleicht man diese Bindungslängen mit Fe<sup>III</sup>-N-Bindungslängen, so sind diese bei CN = 3 ((Ca<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>[FeN<sub>3</sub>]<sup>[4]</sup> und Ba<sub>3</sub>[FeN<sub>3</sub>]<sup>[5]</sup>) kürzer (177(2) bzw. 173(1) pm), bei CN = 4 dagegen (Li<sub>3</sub>[FeN<sub>2</sub>]<sup>[2]</sup>) deutlich länger (195(1) pm). Die kürzeste bisher bekannte Fe-N-Bindung (166.1 (1) pm) liegt im Tetraphenylporphyrinatokom-

\* Prof. Dr. R. Kniep<sup>[1]</sup>, Dipl.-Chem. A. Gudat, Prof. Dr. A. Rabenau<sup>†</sup> Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

† Ständige Adresse: Eduard-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.

plex  $[(\text{tpp})\text{Fe}]_2\text{N}$  innerhalb der linearen Brücke Fe-N-Fe vor<sup>[19]</sup>. Der mittlere Abstand Li-N im  $\text{Li}_4[\text{FeN}_2]$ -Kristall innerhalb der im Gegensatz zu  $\text{Li}_3\text{N}$  leicht gewellten  $\text{Li}_2\text{N}$ -Schichten (Abweichungen von der Ausgleichsebene  $\pm 2.0(5)$  pm) ist mit 214(2) pm etwas größer als der für  $\text{Li}_3\text{N}$  bestimmte Wert (210.6(1) pm<sup>[16]</sup>); die Lithium-Ionen innerhalb dieser planaren  $\text{Li}_2\text{N}$ -Schichten bewirken die bemerkenswert hohe Ionenleitfähigkeit von  $\text{Li}_3\text{N}$ <sup>[20]</sup>.

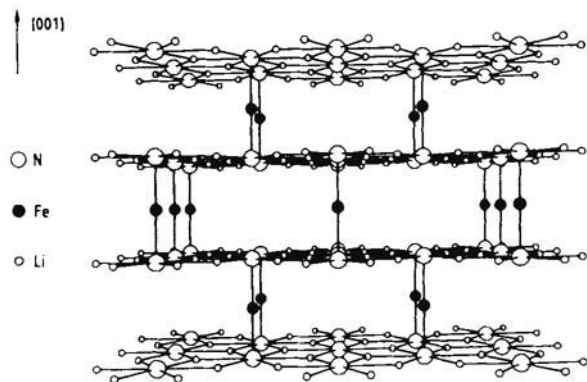


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Li}_4[\text{FeN}_2]$ .

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<sup>[17]</sup> beobachtet, daß aus  $\text{Li}_3\text{N}$  und den Übergangsmetallen  $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  unter Stickstoff bei Temperaturen zwischen 500 und 600 °C (also vermutlich als Feststoff/Gas-Reaktionen) Mischkristallphasen des  $\text{Li}_3\text{N}$ -Typs,  $[(\text{Li}_{1-x}\text{M}_x)\text{Li}_2\text{N}]$ , entstehen, im Falle von  $\text{M} = \text{Fe}$  jedoch ausschließlich  $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$ <sup>[1, 21]</sup>. Wir haben hier die Herstellung derartiger Mischkristallphasen mit  $\text{M} = \text{Fe}$  beschrieben, neben denen als Primärkristallite in den abgeschreckten Schmelzen orthorhombische Überstrukturvarianten des  $\text{Li}_3\text{N}$ -Typs auftreten ( $Cmmm$ ;  $a = 741.3(2)$ ,  $b = 1284.4(3)$ ,  $c = 753.7(2)$  pm), in denen die  $\text{Li}_2\text{N}$ -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  $\text{FeN}_2$ -Hanteln auch parallel zu  $[001]$  verlaufende  $\frac{1}{2}[\text{Fe}_x\text{N}_{2/2}]$ -Ketten ( $x < 1$ ) auftreten.

Mehrere bei Raumtemperatur durchgeführte Strukturuntersuchungen 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  $\text{Li}_2\text{N}$ -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.<sup>[18, 21]</sup>

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;  $\text{Li}$ , 7439-93-2;  $\text{Fe}$ , 7439-89-6;  $\text{N}_2$ , 7727-37-9.

- [1] W. Frankenburg, L. Andrussow, 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. Anschutz, 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;  $\text{MoK}_\alpha$ , 300 K. Strukturlösung an einem Kristall-Drilling<sup>[20]</sup>; Verhältnis der Drilling-Bestandteile (nicht überlagerte Reflexe der Schichten  $hk1$  und  $hk3$ ) 1:0.5:0.4. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung 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 Zeitschriftenzitats 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.