

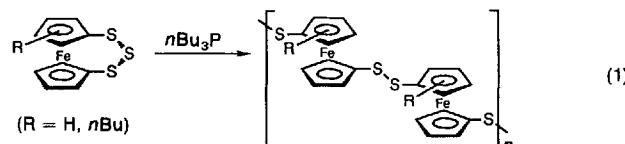
Fehlerquadrate (SHELXTL). 5483 Reflexe zur Verfeinerung benutzt, $R(wR) = 0.074$ (0.1009). – **3a**·Fe·MeCN ist isostrukturell mit **3a**·Co: monokline Raumgruppe $C2/c$; $a = 35.475(17)$, $b = 15.139(7)$, $c = 23.360(12)$ Å, $\beta = 101.03(3)$ °, $V = 12311(12)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.303$ g cm⁻³, $Z = 8$. 5343 Reflexe zur Verfeinerung benutzt, $R(wR) = 0.0675$ (0.0956). – **1**·Co: monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 15.377(4)$, $b = 13.729(3)$, $c = 16.921(5)$ Å, $\beta = 113.98(2)$ °, $V = 3264(2)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.670$ g cm⁻³, $Z = 4$. 4398 Reflexe zur Verfeinerung benutzt, $2\theta_{\text{max.}} = 50$ °, $R(wR) = 0.0562$ (0.0756). – **5**: monokline Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 20.807(4)$, $b = 12.872(3)$, $c = 40.099(8)$ Å, $\beta = 93.73(2)$ °, $V = 10717(4)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.407$ g cm⁻³, $Z = 8$. 8230 Reflexe zur Verfeinerung benutzt, $R(wR) = 0.0615$ (0.0724). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [10] Isostruktureller Ni-Komplex: M. Ahlgren, U. Turpainen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *32*, 276–279.
 [11] Struktur von **2b**: R. Lachicotte, A. Elbouadili, A. Kitaygorodskiy, K. S. Hagen, unveröffentlicht.
 [12] $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_3(\text{Me}_3\text{tacn})_2]$ BPh₄(Me₃tacn = *N,N,N'*'-Trimethyl-1,4,7-triazaacyclonan) ist das einzige andere bekannte dreifach carboxylatoverbrückte Dimer: K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitzols, J. J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7398–7411.
 [13] Korrekte C,H,N-Analysen für **2b**·H₂O, **2c**·H₂O, **3a**·Co·MeCN, **4** und **5a**·MeCN. – **2b**: Flüssig-Sekundärionen-MS (LSI-MS): m/z 573 [$M + \text{Li}^+$], 579 [$M - \text{H} + 2\text{Li}^+$], 585 [$M - 2\text{H} + 3\text{Li}^+$]. IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1738, 1706, 1690$ (sh) cm⁻¹. Schmp. > 300 °C. – **2c**: MS (LSI-MS): m/z 627 [$M + \text{Li}^+$], 633 [$M - \text{H} + 2\text{Li}^+$], 639 [$M - 2\text{H} + 3\text{Li}^+$]. IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1738, 1706, 1690$ (sh) cm⁻¹. Schmp. > 300 °C. – **3a**·Co: IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1731, 1714, 1690$ cm⁻¹.

Von Ferrocenopolysulfiden abgeleitete metallorganische Riesennetzwerke **

Von Collin P. Galloway und Thomas B. Rauchfuss*

Wir berichteten kürzlich über einen neuen Typ metallorganischer Polymere, der auf disulfidoverknüpften Metallocenen beruht und nach Gleichung (1) hergestellt wird^[1].



Wir beschreiben nun Wege zur Synthese verwandter dreidimensionaler Netzwerke; diese beinhalten auch die Herstellung stereochemisch neuartiger Vernetzungsmittel sowie deren Umsetzung zu metallorganischen Aggregaten mit sehr hoher Molmasse. Auf einem ähnlichen Konzept beruhen zwei weitere Netzwerkstrukturen: Polysiline, die durch Dehalogenierung von Trichlorsilanen hergestellt werden^[2], sowie (Bipyridin)ruthenium-Arborole^[3].

Vernetzende Einheiten für polymere Metallocene mit Disulfidobrücke können im Prinzip aus den höheren Ferrocenopolysulfiden $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_{5-x})_2(\text{S}_x)_2]$ ($x > 1$) gewonnen werden^[4]. Das Hexasulfid ($x = 2$) ist durch Tetralithierung von 1,1'-Ferrocendithiol und nachfolgender Sulfurierung mit S₈ zugänglich; dieses Verfahren haben auch Long et al. be-

[*] Prof. Dr. T. B. Rauchfuss, C. P. Galloway
 School of Chemical Sciences and the Materials Research Laboratory
 University of Illinois
 505 S. Mathews Street, Urbana, IL 61801 (USA)
 Telefax: Int. + 217/333-2685

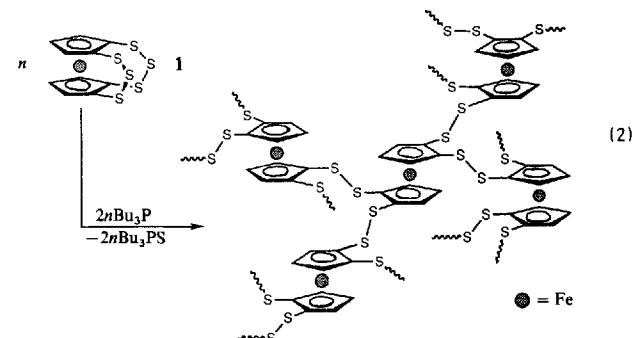
[**] Diese Arbeit wurde vom US Department of Energy (DE-FG02-91ER45439) gefördert. Wir danken David Compton für die experimentelle Unterstützung.

schrieben^[5]. Bei dieser Methode werden wie bei der Metallierung von Thiophenolen^[6] die Thioleinheiten deprotoniert und beide Ringe anschließend *ortho*-metalliert. Durch extractive Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man **1** in etwa 20% Ausbeute. Die spektroskopischen Eigenschaften von **1** stimmen mit den veröffentlichten Daten überein.

$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{S}_3)_2]$ **1**

Darüber hinaus lassen sich Lösungen von **1** in CH₂Cl₂ bei 1.02 V, (vs. Ag/AgCl) reversibel oxidieren. Unter denselben Bedingungen beträgt $E_{1/2}$ für $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 540 und für $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{S}_3]$ 857 mV^[7].

1 reagiert in Lösung rasch mit dem Desulfurierungsmittel $n\text{Bu}_3\text{P}$ [Gl. (2)]; dabei setzt sich ein helloranger Feststoff mit einem Fe:S-Verhältnis von ca. 1:4 ab. Die Molmassenverteil-



lung in diesem Niederschlag konnte wegen seiner völligen Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln nicht ermittelt werden. Ein ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrum (CP = Cross Polarization, MAS = Magic Angle Spinning) zeigte zwei Signale, eines für die CH-Zentren bei $\delta = 80$ sowie ein weiteres für die CS-Zentren bei $\delta = 91$. Diese chemischen Verschiebungen entsprechen denen des verwandten eindimensionalen Polymers $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{S})_2]$ ^[1].

Um lösliche Ferrocen-Netzwerke zu erhalten, stellten wir zunächst ein alkylsubstituiertes Analogon von **1** her. Die Ringlithierung von $[\text{Fe}(\text{tBuC}_5\text{H}_3\text{SH})(\text{C}_5\text{H}_4\text{SH})]$ ^[8] erfolgt völlig regiospezifisch, d. h. einheitlich neben den Thiolatgruppen und entfernt von der *tert*-Butylgruppe, und man erhält nach der Sulfurierung **2**. ¹H-NMR-Messungen

$[\text{Fe}(\text{tBuC}_5\text{H}_2)(\text{C}_5\text{H}_3)(\text{S}_3)_2]$ **2**

(Abb. 1) bestätigen die Regioselektivität dieser Reaktion: Man beobachtet ein einzelnes CH₃-Resonanzsignal sowie ein Singulett und ein A₂B-Kopplungsmuster für die Protonen der drei- bzw. zweifach substituierten Cyclopentadienyleinheiten. Dies steht in Einklang mit einem C_s -symmetrischen Konformer^[4]. Wie wir im Verlaufe dieser Analyse entdeckten, zeigt **2** in Lösung Konformationsisomerie. Die Intensität der Signale, die dem C_s -symmetrischen Konformer zugeordnet werden, nimmt im Laufe weniger Minuten ab; gleichzeitig erscheinen ein zweites CH₃-Resonanzsignal und ein neues Signalmuster für die Ringprotonen der zweifach substituierten Cyclopentadienylliganden. Diese neuen Signale ordnen wir dem Konformer mit C_1 -Symmetrie zu. Derselbe dynamische Vorgang tritt auch bei **1** auf, wie NMR-spektroskopische Untersuchungen frisch hergestellter Lösungen zeigen. Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit der Beobachtung^[5], daß in Lösung zwei Isomere von **1** vorliegen, während man im Kristall nur ein einziges Konformer findet^[9]. Durch Umkristallisieren der Gleichgewichtsgemis-

sche von **1** oder **2** erhält man jeweils nur ein Konformer, durch Flash-Verdampfung jedoch ein Gemisch aus beiden. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} der Isomerisierung von **1** in C_6D_6 (19 °C) betragen 6.5×10^{-4} bzw. $7.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, wobei $K_{eq} = 0.93$ ist. Die Geschwindigkeitskonstante für die Inversion einzelner S_3 -Brücken des C_{2v} -symmetrischen Isomers von **1** beträgt $0.5 k_1$, da zwei äquivalente Trisulfidgruppen vorliegen^[10].

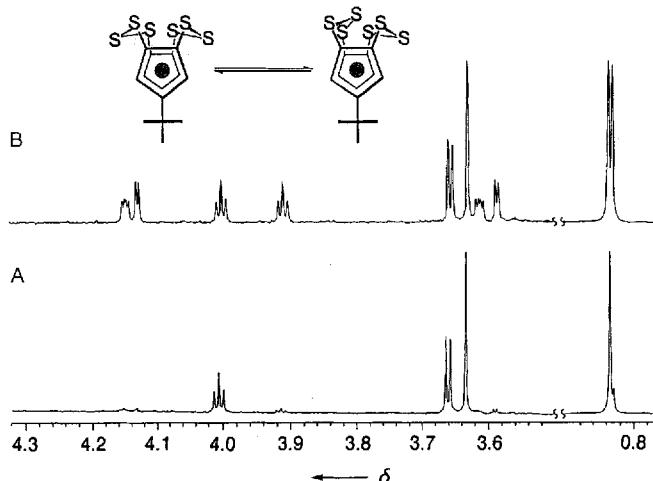


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von **2** (400 MHz, C_6D_6). Spektrum A wurde innerhalb von 5 min nach Auflösung der Verbindung aufgenommen, Spektrum B, das die im Gleichgewicht befindliche Probe wiedergibt, 24 h später.

Die Desulfurierung von **2** führt zu orangefarbenen Polymeren, deren Molmassenverteilung empfindlich von den Reaktionsbedingungen abhängt. Die Behandlung von **2** mit zwei Äquiv. $n\text{Bu}_3\text{P}$ ergab in erster Linie Polymere mit $M < 50000$. Diesen Effekt führen wir auf den Abbau des Netzwerkes aus S-S-Bindungen durch das Phosphan zurück. Besonders beeindruckende Ergebnisse erhielt man, wenn **2** nur mit 1.5 Äquiv. $n\text{Bu}_3\text{P}$ desulfuriert wurde. Die einheitliche Umsetzung des Phosphans zu $n\text{Bu}_3\text{PS}$ wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch bestätigt. Wie eine gelpermeationschromatographische (GPC) Analyse zeigt, weist das ursprüngliche Produkt eine breite Molmassenverteilung bis $> 10^6 \text{ Da}$ auf (Abb. 2). Die leichteren Fraktionen könnten linearen Polymeren mit relativ wenigen Quervernetzungen entsprechen, wie es auch bei der Polymerisation des Trisulfids $[\text{Fe}(t\text{BuC}_5\text{H}_3)(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{S}_3)]$ zu beobachten ist^[8]. Die Netzerwerbildung führt innerhalb von Minuten zu Spezies mit sehr hohen Molmassen^[11]. Die beiden Trisulfidgruppen der Monomere nehmen offensichtlich an der Bildung dieser großen organometallischen Netzwerke teil, da die Polymerisation von $[\text{Fe}(t\text{BuC}_5\text{H}_3)(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{S}_3)]$ hauptsächlich ein Polymer mit niedrigen Molmassen von $M_n < 6000$ liefert^[7].

Das gelbe Netzwerkpolymer $[\text{Fe}(t\text{BuC}_5\text{H}_2)(\text{C}_5\text{H}_3)(\text{S}_{3-x})_2]_n$ ($x = 0.1$) wurde durch präparative GPC auf quervernetztem Polystyrol gereinigt; dies ermöglichte eine leichte Entfernung der Fraktionen mit niedriger Molmasse. Durch Analyse der GPC-Kurven erhält man für das gereinigte Polymer $M_n \approx 8.5 \times 10^5$ und $M_w \approx 3.0 \times 10^6$. Die beobachteten Molmassen sind außergewöhnlich für metallorganische Polymere und können auf die Fähigkeit der beiden Trisulfidgruppen von **2** zur Netzerwerbildung zurückgeführt werden^[12].

Wir verwendeten die dreidimensionale Vernetzung über S-S-Brücken zur Bildung organometallischer „Überstrukturen“ mit besonders hohen Molmassen. Denkt man an das häufige Auftreten von S-S-Quervernetzungen in Proteinen

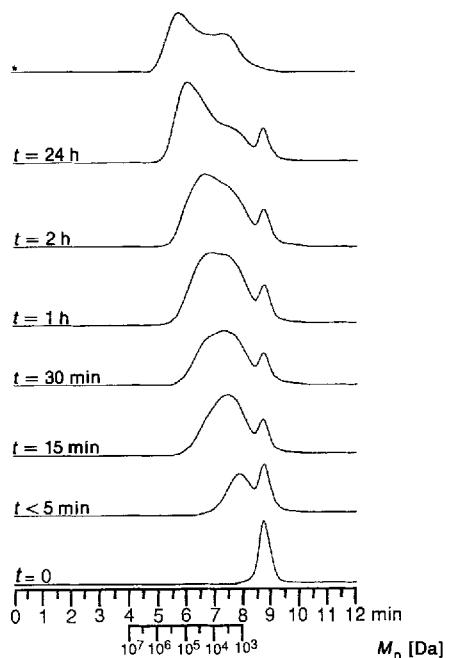


Abb. 2. GPC-Elutionsverhalten der Reaktionsmischung aus **2** und 1.5 Äquiv. $n\text{Bu}_3\text{P}$ in THF in Abhängigkeit von der Dauer der Umsetzung. Die oberste Bande (*) entspricht der Reaktionsmischung nach Reinigung über Biobeads SX-1 (mit 1 Gew.-% Divinylbenzol quervernetztes Polystyrol). Die Angaben für die mittlere Molmasse M_n beruhen auf Polystyrol-Standards, die den Bereich zwischen 10^3 und $3 \times 10^7 \text{ Da}$ abdecken.

und Mineralien, so legen unsere Ergebnisse nahe, daß dieses Bauprinzip bei synthetischen Polymeren noch weitaus mehr Anwendung finden sollte.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff durchgeführt.

Polymerisation von **1**: Eine Lösung von **1** (0.080 g, 0.02 mmol) in trockenem THF (20 mL) wurde mit $n\text{Bu}_3\text{P}$ (106 μL , 0.04 mmol) versetzt. Sofort erschien ein helloranger Niederschlag. Nach 4 h wurde der Feststoff abfiltriert und mit THF gewaschen. Ausbeute: 65 mg (100%). Korrekte Elementaranalyse für $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3\text{S}_2)_2]_n (\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2\text{S}_4)$. IR (KBr): $\nu [\text{cm}^{-1}] = 3054 (\text{m}), 2951 (\text{m}), 2921 (\text{m}), 2858 (\text{m}), 825 (\text{s}), 515 (\text{s}), 430 (\text{s})$. ^{13}C -CP-MAS-NMR (75.5 MHz): $\delta = 80$ (CH), 91 (CS).

Synthese von **2**: $[\text{Fe}(t\text{BuC}_5\text{H}_2\text{SH})(\text{C}_5\text{H}_3\text{SH})]$ wurde aus dem Trisulfid durch Reduktion mit LiAlH_4 und anschließendes Ansäuern gemäß Lit. [13] hergestellt. Eine Lösung von $[\text{Fe}(t\text{BuC}_5\text{H}_3\text{SH})(\text{C}_5\text{H}_4\text{SH})]$ (2.62 g, 8.55 mmol) in Hexan (50 mL) wurde unter Rühren zu einer 1.6 M $n\text{BuLi}$ -Lösung (21.9 mL, 35 mmol) und TMEDA (5.29 mL) gegeben. Nach 16 h bei 60 °C gab man elementaren Schwefel im Überschuß (3.6 g, 112 mmol) hinzu und erhitzte die Suspension 6 h unter Rückfluß. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und der Rückstand mit 1.5 L Hexan extrahiert. Die Hexanfraktionen wurden mit 10proz. NaOH gewaschen (100 mL) und über Na_2SO_4 getrocknet. Fraktionierende Kristallisation aus THF ergab 0.500 g **2** (12%). ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): C_1 -Konformer: $\delta = 0.84$ (s, 9 H), 3.69 (s, 2 H), 3.71 (d, 2 H), 4.06 (t, 1 H); C_1 -Konformer: $\delta = 0.83$ (s, 9 H), 3.64 (d, 1 H), 3.67 (dd, 1 H), 3.97 (t, 1 H), 4.18 (d, 1 H), 4.21 (dd, 1 H); ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): beide Konformere (18 von 20 möglichen Signalen beobachtet): $\delta = 108.7, 106.4, 101.6, 99.8, 90.3, 89.4, 80.6, 77.6, 76.1, 73.8, 72.5, 70.5, 69.3, 67.3, 31.2, 31.1$. Korrekte Elementaranalyse (C, H, Fe, S). EI-MS: m/z 430 (M^+). $E_{1/2} = 975 \text{ mV}$.

Polymerisation von **2**: Eine Lösung von **2** (0.025 g, 0.058 mmol) in gereinigtem THF (5 mL) wurde mit $n\text{Bu}_3\text{P}$ (21.6 μL , 0.087 mmol) versetzt. Es trat ein sofortiger Farbwechsel von Gelb nach Rot auf. Der Gang der Polymerisation wurde durch GPC auf einer TSK-Polystyrolgel-Kolonne (Fa. Tosoh) verfolgt ($\lambda_{det} = 300 \text{ nm}$, THF mit 1.5 mL min^{-1}), die mit 13 Polystyrol-Standards im Bereich von 10^3 bis $3 \times 10^7 \text{ Da}$ geeicht wurde.

Eingegangen am 3. März 1993 [Z 5902]

- [1] P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1926.
- [2] P. A. Bianconi, F. C. Schilling, T. W. Weidman, *Macromolecules* **1989**, *22*, 1697.
- [3] S. Serroni, G. Denti, S. Campagna, A. Juris, M. Ciano, V. Balzani, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1493.

- [4] A. Davison, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *174*, 321.
 [5] N. J. Long, S. J. Sharkey, M. B. Hursthouse, M. A. Mazid, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 23.
 [6] D. M. Giolando, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1636; G. D. Figuly, C. K. Loop, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 654; E. Block, V. Eswarakrishnan, M. Gernon, G. Ofori-Okai, C. Saha, K. Tang, J. Zubieto, *ibid.* **1989**, *111*, 658; K. Smith, C. M. Lindsay, G. J. Pritchard, *ibid.* **1989**, *111*, 664.
 [7] Korrekte C,H,S-Analyse. Cyclovoltammetrie: Vorschubgeschwindigkeit 60 mVs⁻¹, Potentiale bezogen auf Ag/AgCl; die Konzentration des Ferrocens in den Meßlösungen war 1 mM, die von NBu₄PF₆ 0.1 M.
 [8] D. L. Compton, T. B. Rauchfuss, *ACS Polym. Prepr.* **1993**, *34*, 351.
 [9] Im Falle von I wurden die A₂B- und ABC-Kopplungsmuster für die beiden Isomere durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie (¹H-¹H-COSY) überprüft.
 [10] Für 2 ist $k_1 = 4.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und $K_{\text{eq}} = 0.92$ (19 °C). Repräsentative Beispiele für langsame Konformationsgleichgewichte bei cyclischen Polysulfiden: (Me₂C)₂S₄: S. H. Bushwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6019; [Cp₂TiS₃]: H. Köpf, B. Block, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 272; [(C₆H₅)₂FeE₃] (E = S, Se, Te): E. W. Abel, K. G. Orrell, A. G. Osborne, V. Sik, W. Guoxiong, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 239; RP(S)_n: J. Hahn, A. Borkowsky, T. Nataniel, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, *41*, 57.
 [11] Die Extinktionskoeffizienten (pro Fe) des Polymers und des Monomers erwiesen sich bei der Detektionswellenlänge von 300 nm als nahezu identisch.
 [12] Neuere Arbeiten über metallorganische Polymere: M. Herberhold, H.-D. Brendel, O. Nuyken, T. Pöhlmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 65; S. C. Tenhaff, D. R. Tyler, *Organometallics* **1991**, *10*, 473; H. B. Fyfe, M. Mlekuz, D. Zargarian, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 188; A. E. Dray, R. Rachel, W. O. Saxton, J. Lewis, M. S. Khan, A. M. Donald, R. H. Friend, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3473. D. A. Foiucher, B.-Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246; siehe auch Zusammenfassung: J. E. Mark, H. R. Allcock, R. West, *Inorganic Polymers*; Prentice Hall, New York, **1992**.
 [13] J. J. Bishop, A. Davison, M. L. Katcher, D. W. Lichtenberg, R. E. Merrill, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 241.

stallstrukturanalyse (siehe unten) – als Indiz dafür gelten, daß unter den gegebenen Reaktionsbedingungen elementarer Stickstoff über die Stufe des Azids zum Nitrid reduziert wird.

Zur Darstellung von Ba₉N[N₃][Ta₄N]₂ wurden Barium (Ventron, 99.5%; unter Argon geschält) und Tantal (Ventron, 99.9%; Pulver) im molaren Verhältnis 10:1 in einem Tantaltiegel (Plansee, 99.95%) im Stickstoffstrom (Messer Griesheim, 99.999%, 5 L h⁻¹) mit 100 K^h⁻¹ auf 1223 K erhitzt, 12 h bei dieser Temperatur belassen und danach unmittelbar auf Raumtemperatur abgeschreckt. Hierzu wurde das den Tantaltiegel enthaltende Reaktionsrohr aus Quarzglas von der Stickstoffversorgung abgekoppelt, hermetisch verschlossen, aus dem Ofen (T = 1223 K) herausgezogen und in ein Wasserbad (Raumtemperatur) getaucht. Nach Temperaturausgleich waren am oberen Rand des Tantaltiegels schwarz-glänzende, in dünnen Schichten rot durchscheinende, orthorhombische Prismen von Ba₉N[N₃][Ta₄N]₂ aufgewachsen. Der räumlich getrennte Regulus (Tiegelboden) enthielt als Hauptbestandteil die Phase Ba₂[Ta₄N]^[6].

Die Anionenteilstruktur von Ba₉N[N₃][Ta₄N]₂^[7] (Abb. 1) besteht aus isolierten [Ta^VN₄]⁷⁻-Tetraedern (zu „Doppelschichten“ parallel (001) angeordnet), „isolierten“ Nitrid-Ionen (etwa auf den begrenzenden (001)-Ebenen der Doppelschichten) und Azid-Ionen (zwischen den Doppelschichten). Die Bindungslängen und -winkel innerhalb der isolier-

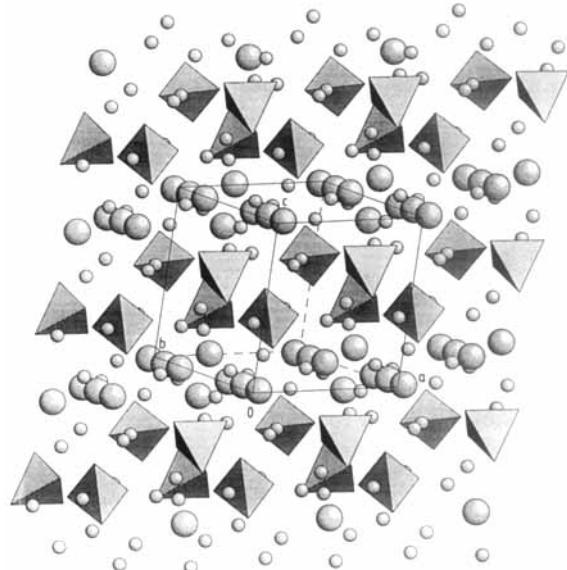


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Ba₉N[N₃][Ta₄N]₂. Tetraeder \triangleleft [Ta₄N]₄⁷⁻, große Kugeln \triangleq Stickstoff (N₃⁻ oder N₅³⁻), kleine Kugeln \triangleq Ba²⁺.

Ba₉N[N₃][Ta₄N]₂: ein Nitridontantalat(v) mit Nitrid- und Azid-Ionen **

Von Peter Höhn, Rüdiger Kniep * und Joachim Maier *

Ein einfacher Weg zur Darstellung von Nitridometallaten ist die Reaktion von binären oder ternären Metallschmelzen (Systeme Li-EA-TE; EA = Elemente der Gruppe 2, TE = Elemente der Gruppen 4–11 des Periodensystems) mit elementarem Stickstoff^[1, 2]. Die nach dieser Methode präparierten Verbindungen enthalten zum Nitrid reduzierten Stickstoff, der am „kovalenten“ Aufbau komplexer Anionen beteiligt ist (z.B. Li₄[FeN₂]^[3] oder Sr₂Li[Fe₂N₃]^[4]) oder „isoliert“ vorliegt, d.h. von Kationen der elektropositiven Metalle umgeben (z.B. Ca₃AuN^[5]). Im Rahmen unserer Untersuchungen an Nitridontantalaten^[2] haben wir mit Ba₉N[N₃][Ta₄N]₂ nun eine Verbindung aus den Elementen hergestellt, die komplexe Anionen [Ta^VN₄]⁷⁻, „isolierte“ Nitrid-Ionen und gleichzeitig auch Azid-Ionen N₃⁻ enthält. Diese metastabile Phase konnte von uns nur durch Abschrecken einer binären Metallschmelze, die in unmittelbarem Kontakt mit Tantal „im Überschuß“ stand, abgefangen werden. Dies könnte – zusammen mit dem Ergebnis der Kri-

ten Ta₄N-Tetraeder sind mit 194(2)–199(2) pm bzw. 104.49(1)–114.30(1) $^{\circ}$ von derselben Größenordnung wie in Li₇[Ta₄N]^[8] (195.5(2) und 196.7(3) pm bzw. 109.0(1) und 110.0(1) $^{\circ}$). Die Azidgruppe ist nur schwach gewinkelt (N_{term.}–N_{verbr.}–N_{term.}: 176.21(2) $^{\circ}$; vgl. auch Winkel an den zentralen N-Atomen der Azidgruppen im kürzlich beschriebenen Iodazid^[9]: 171(7) und 174(6) $^{\circ}$). Die Bindungen N_{term.}–N_{verbr.} sind 121(2) und 126(2) pm lang; im binären Ba[N₃]₂^[10] liegen ebenfalls unsymmetrische Azid-Ionen vor (zwei symmetrieunabhängige Ionen mit 119.6 und 114.3 pm sowie 118.2 und 120.3 pm). Die Azid-Ionen in der Kristallstruktur von Ba₉N[N₃][Ta₄N]₂ sind von jeweils acht Barium-Ionen umgeben; die Abstände Ba–N_(Azid) (283 bis 320 pm) liegen im Bereich der Summe der effektiven Ionenradien (282 bis 308 pm)^[11], so daß diese ternäre Verbindung als ionisches

[*] Prof. Dr. R. Kniep^[+1], Prof. Dr. J. Maier, Dr. P. Höhn
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart
Telefax: Int. + 711/6891-722

[+] Ständige Adresse:
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
Hochschulstraße 10, D-64289 Darmstadt
Telefax: Int. + 6151/16-4073

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.