

bleibt. Für eine isomere Anordnung **5** mit der für dimere Diorganogalliumchloride üblichen doppelten Chlorverbrückung wären nach einfachen MM + -Kraftfeldrechnungen kurze (kleiner als 300 pm) Cl-Cl-Abstände zwischen den parallelen, nicht-planaren Ga<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Ringern sowie eine hohe Ringspannung zu erwarten.

Das Dichlorbis(hypersilyl)digallan eröffnet vielfältige Möglichkeiten der Synthese neuer Gallium(II)-Verbindungen, insbesondere von Heterocyclen mit einer Ga<sub>2</sub>-Einheit.

### Experimentelles

**1:** Eine Suspension von 0.48 g (1.68 mmol) Ga[GaCl<sub>4</sub>] in 10 mL Pentan wurde bei -78 °C mit einer Lösung von 0.79 g (1.68 mmol) Li(THF)<sub>3</sub>Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 15 mL Pentan versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur und 12 h Rühren wurde von der roten Lösung im Vakuum alles Flüchtige abkondensiert, der Rückstand erneut in 10 mL Pentan aufgenommen und filtriert. Aus der Lösung kristallisierten bei -30 °C zuerst farblose Platten von **2** (0.20 g, 24%), dann nach Einengen farblose Prismen von **1**; Ausbeute: 0.21 g (35% bezogen auf Li(THF)<sub>3</sub>Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); Schmp. > 180 °C (Zers.). - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.44, <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3.5. MS (70 eV, EI, <sup>69</sup>Ga): m/z (%) 1053 (4) [Ga<sub>3</sub>[Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>Cl]<sup>+</sup>, 667 (11) [Ga<sub>2</sub>[Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>, 598 (1) [Ga[Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>, 583 (12) [Ga[Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Cl - Me]<sup>+</sup>, 563 (6) [Ga[Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 351 (1) [GaSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]<sup>+</sup>, 316 (80) [GaSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 73 (100) [SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. - **2:** <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3.72 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.10 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.38 (s, 27H, SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 69.1 (OCH<sub>2</sub>), 25.8 (CH<sub>2</sub>), 2.8 (SiMe<sub>3</sub>). MS (70 eV, EI, <sup>69</sup>Ga): m/z (%) 386 (0.5) [M - THF]<sup>+</sup>, 371 (0.5) [M - THF - Me]<sup>+</sup>, 351 (15) [M - THF - Cl]<sup>+</sup>, 274 (90) [Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 73 (100) [SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

**3:** Analog **1** aus 0.25 g (0.88 mmol) Ga[GaCl<sub>4</sub>] und 0.83 g (1.75 mmol) Li(THF)<sub>3</sub>Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Ausbeute: 0.22 g **3** (49%). - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.35; <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3.1. MS (70 eV, EI, <sup>69</sup>Ga): m/z (%) 563 (10) [Ga[Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 73 (100) [SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

Eingegangen am 8. November 1995 [Z 8534]

**Stichworte:** Digallane · Galliumverbindungen

- [1] a) W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1386; b) W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 289.
- [2] X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 717.
- [3] R. D. Schluter, A. H. Cowley, D. A. Atwood, R. A. Jones, M. R. Bond, C. J. Carraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2070.
- [4] J. C. Beamish, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 220.
- [5] K. L. Brown, D. Hall, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1843.
- [6] Siehe z.B. H. Fußstetter, H. Nöth, W. Winterstein, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1931.
- [7] L. Rösch, H. Neumann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 62; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 55.
- [8] A. M. Arif, A. H. Cowley, T. M. Elkins, R. A. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1776.
- [9] R. Frey, G. Linti, K. Polborn, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 101.
- [10] a) N. Wiberg in *Frontiers in Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: A. B. Bassingdale, P. P. Gaspar), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**, S. 263; b) U. Schneider, R. Ahlrichs, H. Horn, A. Schäfer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 353.
- [11] G. Linti, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.
- [12] S. Henkel, K.-W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 681.
- [13] a) H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 91; b) G. Gutekunst, A. G. Brook, *ibid.* **1982**, *225*, 1. c) A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2694.
- [14] Daten zur Kristallstrukturanalyse von **1**: Kristallgröße: 0.30 × 0.15 × 0.15 mm, orthorhombisch, Raumgruppe *Pca*2<sub>1</sub>, *a* = 3606.3(6), *b* = 1472.6(1), *c* = 3253.7(3) pm, *V* = 17.279(6) nm<sup>3</sup>, *Z* = 8, *ρ*<sub>ber.</sub> = 1.085 g cm<sup>-3</sup>, *μ* = 1.60 mm<sup>-1</sup>, 64 041 gemessene Reflexe in 2θ = 4–52°, STOE IPDS, MoK<sub>α</sub>-Strahlung, Strukturlösung mit Direkten Methoden, 28 580 (23 486 mit *F* > 4σ(*F*)) unabhängige Reflexe wurden zur Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung von 1172 Parametern gegen *F*<sup>2</sup> verwendet. *R*<sub>1</sub> = 0.057, *wR*<sub>2</sub> = 0.186 (alle Daten), Wasserstoffatome als riding model, max. Rosteletronendichte 0.725 e Å<sup>-3</sup>, TWIN-Parameter für racemische Verzwillingung gesetzt. In einem der beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit ist eine Hypersilylgruppe derart fehlgeordnet, daß für jede der drei Trimethylsilylgruppen zwei Siliciumlagen beobachtet werden, die Kohlenstoffatome, aber keine gesplitteten Lagen zeigen. Die beiden Moleküle unterscheiden sich sonst nur unmerklich in ihren Bindungslängen und -winkeln. Beide Moleküle (ohne Berücksichtigung der Fehlordnung) sind über ein Pseudoinversionszentrum in (0, 0.25,

-0.14) verknüpft. Strukturverfeinerung in *Pcab* (Nr. 61: *Pbca*) ergab aber nur einen *R*<sub>1</sub>-Wert von 0.20. Wir danken Prof. Dr. H. Bärnighausen für einen entsprechenden Hinweis. - Daten zur Kristallstrukturanalyse von **3**: Da die untersuchten Kristalle von sehr geringer Streukraft waren, läßt die Qualität der vorliegenden Röntgenstrukturanalyse außer der Bestätigung der Konstitution keine genaue Diskussion der Struktur zu. Kristallgröße: 0.20 × 0.20 × 0.04 mm, monoklin, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c*, *a* = 2324.6(10), *b* = 1285.6(2), *c* = 2304.9(5) pm, *β* = 101.69(3)°, *V* = 6.745(3) nm<sup>3</sup>, *Z* = 4, *ρ*<sub>ber.</sub> = 1.11 g cm<sup>-3</sup>, *μ* = 1.11 mm<sup>-1</sup>. - Verwendet wurden die Programme Siemens SHELXTL Plus (PC) und SHELXL93 (PC). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **1** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404582 angefordert werden.

- [15] M. A. Petrie, P. P. Power, H. V. R. Dias, K. Ruhlandt-Senge, K. M. Waggoner, R. J. Wehmschulte, *Organometallics* **1993**, *12*, 1086.
- [16] O. T. Beachley, Jr., R. B. Hallcock, H. M. Zhang, J. L. Atwood, *Organometallics* **1985**, *4*, 1675.
- [17] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford, **1984**.

## Na<sub>14</sub>Ba<sub>14</sub>CaN<sub>6</sub> – ein nanodisperses System von Salz in Metall\*\*

Ulrich Steinbrenner und Arndt Simon\*

In jüngster Zeit sind Barium-Natrium-Subnitride bekannt geworden. Diese enthalten in Na<sub>16</sub>Ba<sub>6</sub>N<sup>[1]</sup> diskrete Ba<sub>6</sub>N-Okteder sowie in NaBa<sub>3</sub>N<sup>[2]</sup> und Na<sub>5</sub>Ba<sub>3</sub>N<sup>[3]</sup> Ketten flächenkondensierter Ba<sub>6/2</sub>N-Oktäeder. Die Bindung zwischen Barium und Stickstoff ist ionisch, die zwischen Barium und Natrium metallisch.

Der naheliegende Versuch eines Ersatzes eines Natriumatome oder einer Aufweitung der Alkalimetallsubstruktur durch Kalium führte zu einem überraschenden Ergebnis: Bei der Reaktion eines Eduktes der Bruttozusammensetzung „Ba<sub>3</sub>N“ mit Na-K-Legierung der Zusammensetzung Na<sub>3</sub>K entstanden einige spröde Kristalle, deren Strukturanalyse die Zusammensetzung „Na<sub>14</sub>Ba<sub>14</sub>KN<sub>6</sub>“ ergab. Der in der Struktur enthaltene Cluster ist in Abbildung 1a wiedergegeben. Er enthält im Zentrum ein Atom, das sich problemlos als Kaliumatom verfeinern läßt. Da Kaliumnitride unbekannt sind, ist die im Cluster gefundene Koordination der Stickstoffatome an Kalium ungewöhnlich<sup>[4]</sup>. Versuche einer Darstellung der Verbindung Na<sub>14</sub>Ba<sub>14</sub>KN<sub>6</sub> in hoher Ausbeute blieben erfolglos.

Eine Verfeinerungsrechnung mit Calcium anstelle von Kalium ergibt geringfügig verbesserte Zuverlässigkeitswerte<sup>[5]</sup>. Entsprechende Versuche der Darstellung von Na<sub>14</sub>Ba<sub>14</sub>CaN<sub>6</sub> bei gezielter Zugabe von Calcium waren erfolgreich<sup>[6]</sup>. Die Zielverbindung bildete sich in etwa 65% Ausbeute neben NaBa<sub>3</sub>N und Ba<sub>2</sub>N. Eine quantitative Synthese gelang auf dem Weg einer Zugabe von Calciummetall, vermutlich wegen dessen geringer Löslichkeit in Na-K-Legierung und wegen der allgemeinen langsamen Gleichgewichtseinstellung, bislang nicht<sup>[7]</sup>.

Für die spurenweise Bildung der Verbindung bei der oben beschriebenen Umsetzung ohne Calciumzugabe ergibt sich eine interessante Deutung. Das eingesetzte, im Hochvakuum destillierte Barium enthält nach AAS Analyse (AAS = Atomabsorptionsspektroskopie) 0.3 (1) Gew.-% Calcium. Diese Verunreinigung wird nahezu vollständig von dem sich bildenden festen Na<sub>14</sub>Ba<sub>14</sub>CaN<sub>6</sub> aufgenommen. Diese Anreicherung des Cal-

[\*] Prof. Dr. A. Simon, Dipl.-Chem. U. Steinbrenner  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart  
Telefax: Int. + 0711/689-1642

[\*\*] Dr. T. P. Braun, O. Buresch, Dr. J. Köhler, Dr. R. Pöttgen und Dr. R. Ramlau danken wir für experimentelle Hilfen und Diskussionen.

ciums wird durch EDX-Analysen (EDX = Energiedispersive Röntgenspektroskopie) an Einkristallen von  $\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$  bestätigt<sup>[18]</sup>.

In struktureller Hinsicht erweitert der  $\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$ -Cluster die Reihe der bislang bekannten Subnitrid- und Suboxid-Cluster (Abb. 1). Die in  $\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$  diskreten  $\text{M}_6\text{A}$ -Oktaeder liegen im

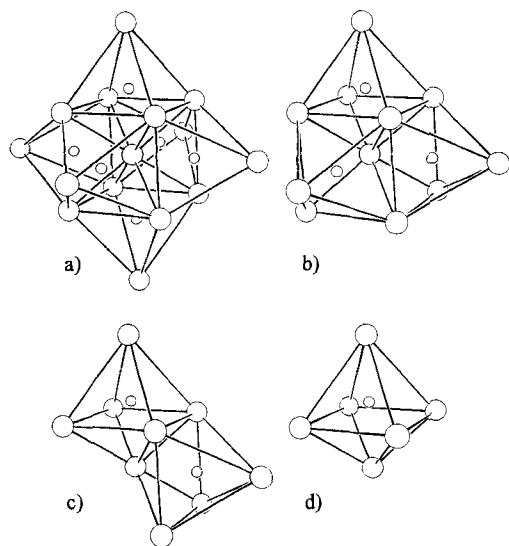


Abb. 1. Der  $\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$ -Cluster (a) in  $\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$  und dessen schematischer Abbau zum  $\text{M}_{11}\text{A}_3$ - (b),  $\text{M}_9\text{A}_2$ - (c) und  $\text{M}_6\text{A}$ -Fragment (d) (vgl. Text). Der  $\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$ -Cluster besteht – abgebildet von innen nach außen – aus einem zentralen Ca-Atom, einem Oktaeder aus N-Atomen, einem Kubus aus  $\text{Ba}^1$ -Atomen und einem Oktaeder aus  $\text{Ba}^2$ -Atomen.

Rubidiumsboxid  $\text{Rb}_9\text{O}_2$ <sup>[9]</sup> paarweise über eine Fläche zum  $\text{M}_9\text{A}_2$ -Cluster verknüpft vor<sup>[10]</sup>; im Cäsiumsboxid  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$ <sup>[11]</sup> sind drei Oktaeder über gemeinsame Flächen zum  $\text{M}_{11}\text{A}_3$ -Cluster verknüpft. Der  $\text{M}_{15}\text{A}_6$ -Cluster in  $\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$  wird aus sechs entsprechend verknüpften Oktaedern gebildet. Das zentrale Ca-Atom ist damit von einem Oktaeder aus N-Atomen und von einem Würfel aus Ba-Atomen ( $\text{Ba}^1$ ) umgeben. Weitere sechs Ba-Atome ( $\text{Ba}^2$ ) überkappen die Flächen dieses Würfels. In der Struktur von  $\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$  sind die Cluster in Form einer kubisch dichten Kugelpackung angeordnet. Die Tetraederlücken der Packung sind mit Na-Tetraedern gefüllt, die von acht der vierzehn Na-Atome ( $\text{Na}_2$ ) gebildet werden und die von den anderen sechs Na-Atomen ( $\text{Na}_1$ ) über alle Kanten miteinander verknüpft sind. Bemerkenswerterweise bleiben die Oktaederlücken der Clusterpackung leer.

Der Ca-N-Abstand im Cluster (Abb. 1 a) liegt mit 257(1) pm um 14 pm über dem Wert in vergleichbaren Verbindungen ( $\text{Ca}_2\text{N}$ : 243<sup>[12]</sup>,  $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$ : 246<sup>[13]</sup>,  $\text{Ca}_3\text{NAu}$ : 241 pm<sup>[14]</sup>). Dagegen sind der  $\text{Ba}^2$ -N-Abstand mit 250(1) pm um 25 pm kürzer ( $\text{Ba}_2\text{N}$ : 276<sup>[15]</sup>,  $\text{NaBa}_3\text{N}$ : 273 pm<sup>[21]</sup>) und die  $\text{Ba}^2$ -Na-Abstände mit 440 und 451 pm etwas länger als die Bindungslängen in vergleichbaren Strukturen ( $\text{NaBa}_3\text{N}$ : 420 und 450,  $\text{Na}_2\text{Ba}$ : 432<sup>[16]</sup>,  $\text{NaBa}$ : 410 und 435 pm<sup>[17]</sup>). Der  $\text{Ba}^1$ -N-Abstand beträgt 276 pm. Die auffallende Differenzierung der Ba-Ba-Abstände ( $\text{Ba}^1$ - $\text{Ba}^1$ : 379,  $\text{Ba}^1$ - $\text{Ba}^2$ : 416 pm) findet sich auch in der Struktureinheit  $\text{Ba}_3\text{N}$  in  $\text{NaBa}_3\text{N}$  und  $\text{Na}_5\text{Ba}_3\text{N}$  (365 und 408 pm), im Gegensatz zu den intermetallischen Phasen  $\text{NaBa}$  (449 und 459 pm) und  $\text{Na}_2\text{Ba}$  (452 pm), bei denen diese Differenzierung nicht auftritt. Die Na-Na-Abstände betragen 401(1) pm innerhalb der Tetraeder und 366 pm zu den verbrückenden Atomen ( $\text{Na}_5\text{Ba}_3\text{N}$ : 370 bis 410,  $\text{Na}_2\text{Ba}$ : 370,  $\text{NaBa}$ : 366 und 387 pm).

Die nach der Extended-Hückel-Methode<sup>[18]</sup> berechnete Bandstruktur zeigt eine klare energetische Trennung zwischen den scharfen, lokalisierten Zuständen der Stickstoffatome und einem breiten, über das Fermi-Niveau hinausreichenden Band, das im wesentlichen aus Natrium- und Bariumorbitalen aufgebaut ist. Eine Mulliken-Populationsanalyse ergab<sup>[19]</sup> negativ hoch geladene Stickstoffatome, die als  $\text{N}^{3-}$  zu verstehen sind. Die hierfür nötigen Elektronen werden von Calcium und Barium bereitgestellt. Dabei sind die Ca- und  $\text{Ba}^1$ -Atome höher positiv geladen als die  $\text{Ba}^2$ -Atome, was dafür spricht, daß insbesondere letztere die Bindung zwischen den Clustern und der Na-Matrix bewerkstelligen. Eine Clustereinheit als Ganzes sowie die Na-Atome können praktisch als neutral angenommen werden.

Die Auslenkung der Nitrid-Ionen aus den Zentren der  $\text{Ba}_5\text{CaN}$ -Oktaeder und der damit verbundene lange Ca-N-Abstand sind nach einer sehr einfachen Betrachtung eine Konsequenz der gegenseitigen Abstoßung der hochgeladenen  $\text{N}^{3-}$ -Ionen. Eine ähnliche Auslenkung findet sich ebenso bei den  $\text{O}^{2-}$ -Ionen der Suboxidstrukturen  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$ <sup>[11]</sup> und  $\text{Rb}_9\text{O}_2$ <sup>[9]</sup>. So befinden sich die Anionen im letzteren 31 pm außerhalb der Oktaedermitten. Auch die trigonale Dehnung der  $\text{Ba}_6\text{N}$ -Oktaeder in  $\text{NaBa}_3\text{N}$ <sup>[2]</sup> und  $\text{Na}_5\text{Ba}_3\text{N}$ <sup>[3]</sup>, auf die das Auftreten von zwei Ba-Ba-Abständen zurückzuführen ist, kann mit diesem einfachen Modell erklärt werden.

Mit der plausiblen Annahme, daß der Cluster im Inneren weitgehend ionisch gebunden und in eine metallische Matrix eingebettet ist, lassen sich die Bindungsverhältnisse formal gemäß  $[\text{Na}_{14}\text{Ba}_6][\text{Ba}_8^2+\text{Ca}^{2+}\text{N}_6^{3-}]$  darstellen. Der eine Teil der Struktur bildet die metallische  $\text{Na}_{14}\text{Ba}_6$ -Matrix, in die jeweils eine Elementarzelle der hypothetischen, zum Perowskit isostrukturellen Verbindung „ $\text{BaCaN}_3$ “ eingebaut ist (Abb. 2). Man kann bei  $\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$  von einem in Metall gelösten Salz sprechen.

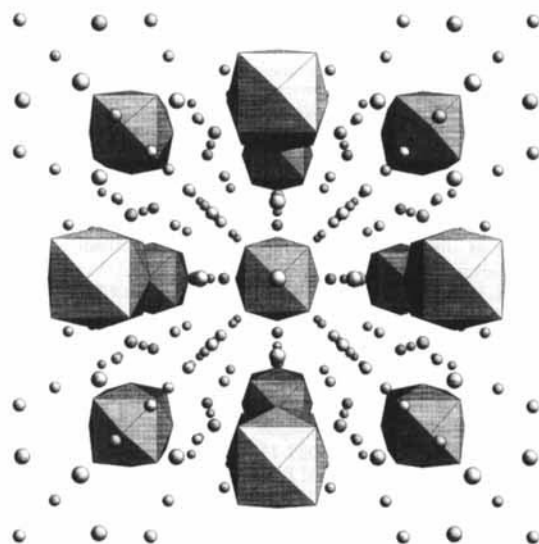


Abb. 2. Die Struktur von  $\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$  – eine Dispersion ionischer  $\text{Ba}_8\text{CaN}_6$ -Bereiche in einer metallischen Matrix aus Natrium und Barium. Die schattiert gezeichneten Polyeder entsprechen Ca-zentrierten  $\text{Ba}_8$ -Kuben, die über allen Flächen von N-Atomen umgeben sind.

Der Natriumanteil ist dabei variabel. So lassen sich eine Reihe von streng stöchiometrischen Phasen  $\text{Na}_n\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$  mit  $n = 14, 17, 21$  und  $22$  darstellen, die nach Einkristall-Strukturuntersuchungen alle den hier beschriebenen  $\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$ -Cluster in jeweils unterschiedlicher Natriummatrix enthalten<sup>[20]</sup>.

Eingegangen am 17. November 1995 [Z 8562]

**Stichworte:** Bariumverbindungen · Calciumverbindungen · Festkörperstrukturen · Nitride

## Ein poröses Zirkoniumoxophosphat sehr hoher Oberfläche durch eine tensidunterstützte Synthese\*\*

Ulrike Ciesla, Stefan Schacht, Galen D. Stucky, Klaus K. Unger und Ferdi Schüth\*

Die Synthese von MCM-41, einem Siliciumoxid mit einer hexagonalen Anordnung von zylinderförmigen Poren, deren Weite zwischen 2 und 10 nm einstellbar ist, und verwandten Materialien<sup>[1]</sup> hat ein enormes Interesse an dieser neuen Klasse mikroporöser Festkörper ausgelöst. Bereits kurz nach Bekanntwerden von MCM-41 wurden mehrere Mechanismen vorgeschlagen, um die Bildung dieses porösen Festkörpers zu erklären<sup>[2]</sup>. Monnier et al.<sup>[2a]</sup> haben bereits früh vorausgesagt, daß sich solche mesostrukturierten Materialien auch auf der Basis anderer Metalloxide synthetisieren lassen sollten. In der Folge wurde tatsächlich eine Reihe mesostrukturierter Verbindungen mit Wolframoxid, Antimonoxid und anderen Metalloxiden beschrieben<sup>[3,4]</sup>. Allerdings weisen diese nichtsilicatischen Materialien einen entscheidenden Nachteil auf: Es war bisher nicht möglich, das als „Templat“ benutzte Tensid durch konventionelle Verfahren wie Calciniierung oder Extraktion oder durch andere Techniken, wie die Plasmacalciniierung zu entfernen, ohne daß das Porensystem zusammenbrach. Eine Ausnahme bildet das kürzlich beschriebene  $\text{TiO}_2$ , bei dem nach dem Calciniieren die hexagonale Porenstruktur stabil bleibt und ein poröses Material erhalten werden kann, das jedoch auch nur Oberflächen bis zu  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  aufweist<sup>[5]</sup>. Die Ursache für die thermische Instabilität der porösen Metalloxide ist zum einen in der unterschiedlichen Oxochemie von Silicium und Metallen zu finden. So konnte beispielsweise bei Wolframoxid-Tensid-Kompositen festgestellt werden, daß die Wände aus Keggin-Ionen aufgebaut sind und darüber hinaus führende Kondensation nicht möglich ist<sup>[6]</sup>. Ein anderer Grund ist vermutlich, daß die benutzten Oxide mehr als einen relativ stabilen Oxidationszustand haben und bei der Calciniierung durch das organische Templat reduziert und/oder durch Luftsauerstoff oxidiert werden, wobei die Struktur zusammenbricht.

Wir haben Zirkonium als Metall gewählt, da es nur einen stabilen Oxidationszustand hat und eine vielfältige Polyoxoionenchemie in wäßriger Lösung aufweist<sup>[7]</sup>. Vorgestellt werden im folgenden zwei Synthesewege für Zirkoniumoxid-Verbindungen mit hoher Oberfläche und regelmäßigen Porensystemen, von denen einer auf Zirkoniumsulfat als Zirkoniumquelle, der andere auf Zirkoniumpropoxid basiert.

Generell wurden die Synthesen mit einem Tensid – falls nicht anders vermerkt mit Hexadecyltrimethylammoniumbromid – als Templat und einer Zirkoniumverbindung in wäßriger Lösung bei 373 K durchgeführt. In der Variante mit Zirkoniumsulfat wurde  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  eingesetzt; in wäßrigem Medium werden polymere  $[\text{Zr}(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{OH}_2]_n$ -Einheiten gebildet, die

\* Prof. Dr. F. Schüth, Dipl.-Chem. U. Ciesla, Dipl.-Chem. S. Schacht  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt  
Telefax: Int. + 69/798-29260  
Prof. Dr. G. D. Stucky  
Chemistry Department, University of California at Santa Barbara  
Prof. Dr. K. K. Unger  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Mainz

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schu 744/8-1), dem Fonds der Chemischen Industrie, der US National Science Foundation (DMR 95-20971) und dem NATO Research Grant Program (CRG. 950169) gefördert. Wir danken Herrn Dr. B. Mathiasch und Frau U. Junges für die chemische Analyse und Herrn Dr. W. Jacobs für die Aufnahme der IR-Spektren.

- [1] G. J. Snyder, A. Simon, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 689.
- [2] P. E. Rauch, A. Simon, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1519.
- [3] G. J. Snyder, A. Simon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1996.
- [4] Nitride  $\text{M}_3\text{N}$  der Alkalimetalle Na, K, Rb und Cs wurden als schlecht charakterisierbare Verbindungen beschrieben: F. Fischer, F. Schröter, *Ber.* **1910**, *43*, 1465; R. Suhrmann, K. Clusius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *152*, 52; F. Blatter, E. Schumacher, *J. Less Common Met.* **1986**, *115*, 307.
- [5] Strukturanalyse von  $\text{Na}_{14}\text{Ba}_4\text{CaN}_6$ : Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 1789.54$  (6) pm,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.745$ , N in 24 e ( $x = 0.8563$  (4)), Ca in 4 a, Na1 in 24 d, Na2 in 32 f ( $x = 0.3292$  (2)), Ba<sup>1</sup> in 24 e ( $x = 0.71644$  (3)), Ba<sup>2</sup> in 32 f ( $x = 0.10577$  (1)),  $R1 = 0.0283$  ( $[\text{Na}_{14}\text{Ba}_4\text{CaN}_6]^{2+}$ : 0.0287,  $[\text{Na}_{14}\text{Ba}_4\text{CaN}_6\text{ScN}_6]^{2+}$ : 0.0283),  $wR2 = 0.0452$  ( $[\text{Na}_{14}\text{Ba}_4\text{CaN}_6]^{2+}$ : 0.0453,  $[\text{Na}_{14}\text{Ba}_4\text{CaN}_6\text{ScN}_6]^{2+}$ : 0.0471) für 512 Reflexe und 17 Parameter.  $F(000) = 4000$ , CAD-4-Diffraktometer,  $\omega$ - $\theta$ -Scan,  $\theta$ -Bereich von 2–24°,  $\text{Ag}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Absorptionskorrektur:  $\psi$ -Scan. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404430 angefordert werden.
- [6] Unter Ar wurden 555.6 mg (4.046 mmol) destilliertes Ba, 11.6 mg (0.289 mmol) destilliertes Ca, 37.6 mg (0.578 mmol) im Hochvakuum getrocknetes  $\text{NaN}_3$  sowie 1223.8 mg Na-K-Legierung (69 Atom-% Na) in einen Ta-Tiegel eingeschweißt. In einer Duranglasampulle vor Oxidation geschützt, wurde diese Ampulle mit  $20 \text{ K h}^{-1}$  auf  $400^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach 24 h bei dieser Temperatur wurde mit  $1 \text{ K h}^{-1}$  auf  $120^\circ\text{C}$  abgekühlt und 3 Monate bei dieser Temperatur getempert. Das Reaktionsgemenge wurde in einer Presse (ca. 5 kbar) von überschüssiger Legierung befreit. Es resultierte eine metallische, spröde Substanz, die zu ca. zwei Dritteln aus  $\text{Na}_{14}\text{Ba}_4\text{CaN}_6$  bestand. Sämtliche Arbeiten wurden in einem Handschuhkasten unter gereinigtem Argon durchgeführt.
- [7] Versuche mit  $\text{Ca}_2\text{N}$  oder  $\text{Ca}$ -Ba-Legierung als Calciumquelle werden momentan durchgeführt.
- [8] Standardlose EDX-Punktanalysen an einem  $\text{Na}_{14}\text{Ba}_4\text{CaN}_6$ -Kristall ergaben ein Verhältnis  $\text{Ca}:\text{Ba} = 1:15.8$ .
- [9] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *431*, 5.
- [10] A (Anion): N oder O.
- [11] A. Simon, E. Westerbeck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 187.
- [12] E. T. Keve, A. C. Skapski, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1757.
- [13] P. Y. Laurent, J. Lang, M. T. LeBihan, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 494.
- [14] J. Jäger, D. Stahl, P. C. Schmidt, R. Knip, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 738. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 709.
- [15] T. Künzel, Dissertation, Universität Stuttgart, **1980**.
- [16] G. J. Snyder, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49 B*, 189.
- [17] G. J. Snyder, A. Simon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1159.
- [18] Bandstrukturrechnungen<sup>[21,22]</sup> wurden mit dem Programmpaket EHMACC/EHPC/EHPP<sup>[23]</sup> unter Verwendung relativistischer Single-Zeta-Orbitale und Orbitalenergien<sup>[24]</sup> ( $\text{N-2s}$ :  $H_{ii} = -26.253 \text{ eV}$ ,  $\zeta = 1.886$ ;  $\text{N-2p}$ :  $H_{ii} = -13.829 \text{ eV}$ ,  $\zeta = 1.728$ ;  $\text{Na-3s}$ :  $H_{ii} = -4.962 \text{ eV}$ ,  $\zeta = 0.833$ ;  $\text{Na-3p}$ :  $H_{ii} = -2.975 \text{ eV}$ ,  $\zeta = 0.611$ ;  $\text{Ca-4s}$ :  $H_{ii} = -5.342 \text{ eV}$ ,  $\zeta = 1.071$ ;  $\text{Ca-4p}$ :  $H_{ii} = -3.561 \text{ eV}$ ,  $\zeta = 0.891$ ;  $\text{Ba-6s}$ :  $H_{ii} = -4.440 \text{ eV}$ ,  $\zeta = 1.279$ ;  $\text{Ba-6p}$ :  $H_{ii} = -2.991 \text{ eV}$ ,  $\zeta = 1.059$ ) durchgeführt. Es resultieren ein scharfes Band mit N-2s-Charakter ( $-27.0$  bis  $-26.0 \text{ eV}$ ), ein scharfes Band mit N-2p-Charakter ( $-14.4$  bis  $-13.4 \text{ eV}$ ) und ein diffuses, über das Fermi-Niveau ( $-4.9 \text{ eV}$ ) hinausreichendes Band (ab  $-8.0 \text{ eV}$ ) mit Na und Ba Charakter. Offensichtlich liegen die N-2s- und N-2p-Zustände bei zu hohen Bindungsenergien<sup>[25]</sup>, was auf eine mangelhafte Beschreibung der Subnitride im Rahmen der Extended-Hückel-Näherung zurückzuführen ist. Eine analoge Bandstrukturrechnung an  $\text{NaBa}_3\text{N}$  liefert eine Bindungsenergie der N-2p Zustände von 9.7 eV. UP-Spektren dieser Substanz zeigen jedoch, daß die experimentelle Bindungsenergie nur 2.0 eV beträgt<sup>[25]</sup>. Das Meßergebnis steht in Einklang mit UPS-Messungen an Alkalimetallsuboxiden, die Photoemission aus den O-2p-Zuständen bei 2.7 eV zeigen<sup>[26]</sup>.
- [19] Ohne Durchführung einer Ladungsiteration ergeben sich folgende Mulliken-Atomladungen: N:  $-2.77$ , Ba<sup>1</sup>:  $+1.58$ , Ba<sup>2</sup>:  $+1.14$ , Ca:  $+1.43$ , Na1:  $-0.24$ , Na2:  $-0.38$ .
- [20] U. Steinbrenner, A. Simon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* eingereicht.
- [21] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397.
- [22] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2179.
- [23] QCPE-Programm EHMACC von M. H. Whangbo, M. Evain, T. Hughbanks, M. Kertesz, S. Wijeyesekera, C. Wilker, C. Zheng, R. Hoffmann.
- [24] J. P. Desclaux, *At. Data Nucl. Data Tables* **1973**, *12*, 311.
- [25] U. Steinbrenner, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, **1994**.
- [26] G. Ebbinghaus, A. Simon, *Chem. Phys.* **1979**, *43*, 117.