

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_2Cl_2 -Ringen 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_2 -Einheit.

Experimentelles

1: Eine Suspension von 0.48 g (1.68 mmol) $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ in 10 mL Pentan wurde bei -78°C mit einer Lösung von 0.79 g (1.68 mmol) $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ 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 kristallisierte 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 $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$); Schmp. $> 180^\circ\text{C}$ (Zers.). **1**: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.44$, $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.5$. MS (70 eV, EI, ^{69}Ga): m/z (%) 1053 (4) $[\text{Ga}_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\text{Cl}_3]^{+}$, 667 (11) $[\text{Ga}_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\text{Cl}]^{+}$, 598 (1) $[\text{Ga}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\text{Cl}]^{+}$, 583 (12) $[\text{Ga}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\text{Cl}] - \text{Me}]^{+}$, 563 (6) $[\text{Ga}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2]^{+}$, 351 (1) $[\text{GaSi}(\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}]^{+}$, 316 (80) $[\text{GaSi}(\text{SiMe}_3)_3]^{+}$, 73 (100) $[\text{SiMe}_3]^{+}$. **2**: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.72$ (m, 4H, OCH_2), 1.10 (m, 4H, CH_2), 0.38 (s, 27H, SiMe_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 69.1$ (OCH_2), 25.8 (CH_2), 2.8 (SiMe_3). MS (70 eV, EI, ^{69}Ga): m/z (%) 386 (0.5) $[\text{M} - \text{THF}]^{+}$, 371 (0.5) $[\text{M} - \text{THF} - \text{Me}]^{+}$, 351 (15) $[\text{M} - \text{THF} - \text{Cl}]^{+}$, 274 (90) $[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]^{+}$, 73 (100) $[\text{SiMe}_3]^{+}$.
3: Analog **1** aus 0.25 g (0.88 mmol) $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ und 0.83 g (1.75 mmol) $\text{Li}(\text{THF})_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$. Ausbeute: 0.22 g 3 (49%). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.35$; $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.1$. MS (70 eV, EI, ^{69}Ga): m/z (%) 563 (10) $[\text{Ga}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2]^{+}$, 73 (100) $[\text{SiMe}_3]^{+}$.

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. Schlüter, 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: $0.30 \times 0.15 \times 0.15$ mm, orthorhombisch, Raumgruppe $Pca2_1$, $a = 3606.3(6)$, $b = 1472.6(1)$, $c = 3253.7(3)$ pm, $V = 17.279(6)$ nm 3 , $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.085$ g cm $^{-3}$, $\mu = 1.60$ mm $^{-1}$, 64 041 gemessene Reflexe in $\theta = 4 - 52^\circ$, STOE IPDS, Mo $K\alpha$ -Strahlung. Strukturlösung mit Direkten Methoden, 28 580 (23 486 mit $F > 4\sigma(F)$) unabhängige Reflexe wurden zur Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung von 1172 Parametern gegen F^2 verwendet. $R_1 = 0.057$, $wR_2 = 0.186$ (alle Daten), Wasserstoffatome als riding model, max. Restelektronendichte 0.725 e Å $^{-3}$. 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_1 -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 Steuraft waren, läßt die Qualität der vorliegenden Röntgenstrukturanalyse außer der Bestätigung der Konstitution keine genaue Diskussion der Struktur zu. Kristallgröße: $0.20 \times 0.20 \times 0.04$ mm, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 2324.6(10)$, $b = 1285.6(2)$, $c = 2304.9(5)$ pm, $\beta = 101.69(3)^\circ$, $V = 6.745(3)$ nm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.11$ g cm $^{-3}$, $\mu = 1.11$ mm $^{-1}$. – Verwendet wurden die Programme Siemens SHELLXTL Plus (PC) und SHELLXL93 (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. Wehmhschulte, *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.

$\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$ – ein nanodisperses System von Salz in Metall**

Ulrich Steinbrenner und Arndt Simon*

In jüngster Zeit sind Barium-Natrium-Subnitride bekannt geworden. Diese enthalten in $\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}^{[1]}$ diskrete Ba_6N -Oktaeder sowie in $\text{NaBa}_3\text{N}^{[2]}$ und $\text{Na}_5\text{Ba}_3\text{N}^{[3]}$ Ketten flächenkondensierter $\text{Ba}_{6/2}\text{N}$ -Oktaeder. Die Bindung zwischen Barium und Stickstoff ist ionisch, die zwischen Barium und Natrium metallisch.

Der naheliegende Versuch eines Ersatzes der Natriumatome oder einer Aufweitung der Alkalimetallsubstruktur durch Kalium führte zu einem überraschenden Ergebnis: Bei der Reaktion eines Eduktes der Bruttozusammensetzung „ Ba_3N “ mit Na-K-Legierung der Zusammensetzung Na_3K entstanden einige spröde Kristalle, deren Strukturanalyse die Zusammensetzung „ $\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}\text{KN}_6$ “ ergab. Der in der Struktur enthaltene Cluster ist in Abbildung 1 a 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^[4]. Versuche einer Darstellung der Verbindung $\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}\text{KN}_6$ in hoher Ausbeute blieben erfolglos.

Eine Verfeinerungsrechnung mit Calcium anstelle von Kalium ergibt geringfügig verbesserte Zuverlässigkeitswerte^[5]. Entsprechende Versuche der Darstellung von $\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$ bei gezielter Zugabe von Calcium waren erfolgreich^[6]. Die Zielverbindung bildete sich in etwa 65% Ausbeute neben NaBa_3N und Ba_2N . Eine quantitative Synthese gelang auf dem Weg einer Zugabe von Calciummetall, vermutlich wegen dessen geringer Löslichkeit in Na-K-Legierung und wegen der allgemein langsamen Gleichgewichtseinstellung, bislang nicht^[7].

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 $\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$ 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^[18].

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 $\text{Na}_{16}\text{Ba}_6$ diskreten M_6A -Oktaeder liegen im

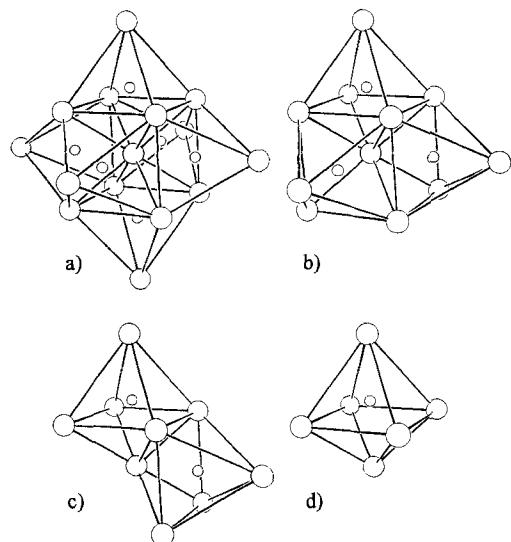


Abb. 1. Der $\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$ -Cluster (a) in $\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$ und dessen schematischer Abbau zum $\text{M}_{11}\text{A}_3^-$ (b), M_9A_2^- (c) und M_6A -Fragment (d) (vgl. Text). Der $\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$ -Cluster besteht – abgebildet von innen nach außen – aus einem zentralen Ca-Atom, einem Oktaeder aus N-Atomen, einem Kubus aus Ba⁺-Atomen und einem Oktaeder aus Ba^a-Atomen.

Rubidiumsuboxid Rb_9O_2 ^[19] paarweise über eine Fläche zum M_9A_2 -Cluster verknüpft vor^[10]; im Cäsiumsuboxid Cs_{11}O_3 ^[11] sind drei Oktaeder über gemeinsame Flächen zum M_{11}A_3 -Cluster verknüpft. Der M_{15}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 (Ba⁺) umgeben. Weitere sechs Ba-Atome (Ba^a) 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 (Na2) gebildet werden und die von den anderen sechs Na-Atomen (Na1) über alle Kanten miteinander verknüpft sind. Bemerkenswerterweise bleiben die Oktaederlücken der Clusterpackung leer.

Der Ca-N-Abstand im Cluster (Abb. 1a) liegt mit 257(1) pm um 14 pm über dem Wert in vergleichbaren Verbindungen (Ca_2N : 243^[12], $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$: 246^[13], Ca_3NAu : 241 pm^[14]). Dagegen sind der Ba^a-N-Abstand mit 250(1) pm um 25 pm kürzer (Ba_2N : 276^[15], NaBa_3N : 273 pm^[12]) und die Ba^a-Na-Abstände mit 440 und 451 pm etwas länger als die Bindungslängen in vergleichbaren Strukturen (NaBa_3N : 420 und 450, Na_2Ba : 432^[16], NaBa : 410 und 435 pm^[17]). Der Ba⁺-N-Abstand beträgt 276 pm. Die auffallende Differenzierung der Ba-Ba-Abstände (Ba⁺-Ba⁺: 379, Ba⁺-Ba^a: 416 pm) findet sich auch in der Struktureinheit Ba_3N in NaBa_3N und $\text{Na}_5\text{Ba}_3\text{N}$ (365 und 408 pm), im Gegensatz zu den intermetallischen Phasen NaBa (449 und 459 pm) und Na_2Ba (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, Na_2Ba : 370, NaBa : 366 und 387 pm).

Die nach der Extended-Hückel-Methode^[18] 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^[19] negativ hoch geladene Stickstoffatome, die als N^{3-} zu verstehen sind. Die hierfür nötigen Elektronen werden von Calcium und Barium bereitgestellt. Dabei sind die Ca- und Ba⁺-Atome höher positiv geladen als die Ba^a-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 Ba_5CaN_6 -Oktaeder und der damit verbundene lange Ca-N-Abstand sind nach einer sehr einfachen Betrachtung eine Konsequenz der gegenseitigen Abstoßung der hochgeladenen N^{3-} -Ionen. Eine ähnliche Auslenkung findet sich ebenso bei den O^{2-} -Ionen der Suboxidstrukturen Cs_{11}O_3 ^[11] und Rb_9O_2 ^[19]. So befinden sich die Anionen im letzteren 31 pm außerhalb der Oktaedermitten. Auch die trigonale Dehnung der Ba_6N -Oktaeder in NaBa_3N ^[2] und $\text{Na}_5\text{Ba}_3\text{N}$ ^[3], 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 „ 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.

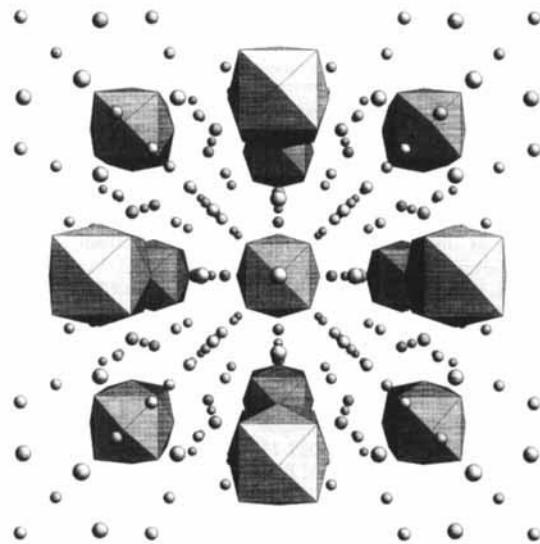


Abb. 2. Die Struktur von $\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$ – eine Dispersion ionischer Ba_8CaN_6 -Beziehe in einer metallischen Matrix aus Natrium und Barium. Die schattierten Polyeder entsprechen Ca-zentrierten Ba_8 -Kuben, die über allen Flächen von Na-Atomen umgeben sind.

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^[20].

Eingegangen am 17. November 1995 [Z 8562]

Stichworte: Bariumverbindungen · Calciumverbindungen · Festkörperstrukturen · Nitride

- [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 M_3N 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 $Na_{14}Ba_{14}CaN_6$: Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, $a = 1789.54$ (6) pm, $Z = 4$, $p_{\text{ber.}} = 2.745$, 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 in 24 e ($x = 0.71644$ (3)), Ba in 32 f ($x = 0.10577$ (1)), $R_1 = 0.0283$ („ $Na_{14}Ba_{14}KN_6$ “: 0.0287, „ $Na_{14}Ba_{14}ScN_6$ “: 0.0283), $wR_2 = 0.0452$ („ $Na_{14}Ba_{14}KN_6$ “: 0.0453, „ $Na_{14}Ba_{14}ScN_6$ “: 0.0471) für 512 Reflexe und 17 Parameter, $F(000) = 4000$, CAD-4-Diffraktometer, ω - θ -Scan, 0- θ -Bereich von $2-24^\circ$, Ag_K -Strahlung, Absorptionskorrektur: ψ -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 NaN_3 sowie 1223.8 mg Na-K-Legierung (69 Atom-% Na) in einem Ta-Tiegel eingeschweißt. In einer Duranglasampulle vor Oxidation geschützt, wurde diese Ampulle mit 20 K h^{-1} auf 400°C erhitzt. Nach 24 h bei dieser Temperatur wurde mit 1 K h^{-1} auf 120°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 $Na_{14}Ba_{14}CaN_6$ bestand. Sämtliche Arbeiten wurden in einem Handschuhkasten unter gereinigtem Argon durchgeführt.
- [7] Versuche mit Ca_2N oder Ca-Ba-Legierung als Calciumquelle werden momentan durchgeführt.
- [8] Standardlose EDX-Punktanalysen an einem $Na_{14}Ba_{14}CaN_6$ -Kristall ergaben ein Verhältnis Ca: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. Kniep, *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^[21, 22] wurden mit dem Programm paket EHMACC/EHPC/EHPP^[23] unter Verwendung relativistischer *Single-Zeta*-Orbitale und Orbitalenergien^[24] (N-2s: $H_{ii} = -26.253$ eV, $\zeta = 1.886$; N-2p: $H_{ii} = -13.829$ eV, $\zeta = 1.728$; Na-3s: $H_{ii} = -4.962$ eV, $\zeta = 0.833$; Na-3p: $H_{ii} = -2.975$ eV, $\zeta = 0.611$; Ca-4s: $H_{ii} = -5.342$ eV, $\zeta = 1.071$; Ca-4p: $H_{ii} = -3.561$ eV, $\zeta = 0.891$; Ba-6s: $H_{ii} = -4.440$ eV, $\zeta = 1.279$; Ba-6p: $H_{ii} = -2.991$ eV, $\zeta = 1.059$) durchgeführt. Es resultieren ein scharfes Band mit N-2s-Charakter (-27.0 bis -26.0 eV), ein scharfes Band mit N-2p-Charakter (-14.4 bis -13.4 eV) und ein diffuses, über das Fermi-Niveau (-4.9 eV) hinausreichendes Band (ab -8.0 eV) mit Na und Ba Charakter. Offensichtlich liegen die N-2s- und N-2p-Zustände bei zu hohen Bindungsenergien^[25], was auf eine mangelhafte Beschreibung der Subnitride im Rahmen der Extended-Hückel-Näherung zurückzuführen ist. Eine analoge Bandstrukturrechnung an $NaBa_3N$ 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^[25]. Das Meßergebnis steht in Einklang mit UPS-Messungen an Alkalimetallsuboxiden, die Photoemission aus den O-2p-Zuständen bei 2.7 eV zeigen^[26].
- [19] Ohne Durchführung einer Ladungsiteration ergeben sich folgende Mulliken-Atomladungen: N: -2.77 , Ba⁺: $+1.58$, Ba^a: $+1.14$, 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.

Ein poröses Zirconiumoxophosphat 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^[11] 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^[21]. Monnier et al.^[2a] 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 mesostrukturierten Verbindungen mit Wolframoxid, Antimonoxid und anderen Metalloxiden beschrieben^[3, 4]. Allerdings weisen diese nichtsilicatischen Materialien einen entscheidenden Nachteil auf: Es war bisher nicht möglich, das als „Templat“ benutzte Tensid durch konventionelle Verfahren wie Calcinierung oder Extraktion oder durch andere Techniken, wie die Plasmacalcinierung zu entfernen, ohne daß das Porenystem zusammenbrach. Eine Ausnahme bildet das kürzlich beschriebene TiO_2 , bei dem nach dem Calcinen 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^[5]. 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^[6]. Ein anderer Grund ist vermutlich, daß die benutzten Oxide mehr als einen relativ stabilen Oxidationszustand haben und bei der Calcinierung durch das organische Templat reduziert und/oder durch Luftsauerstoff oxidiert werden, wobei die Struktur zusammenbricht.

Wir haben Zirconium als Metall gewählt, da es nur einen stabilen Oxidationszustand hat und eine vielfältige Polyoxoionenchemie in wässriger Lösung aufweist^[7]. Vorgestellt werden im folgenden zwei Synthesewege für Zirconiumoxid-Verbindungen mit hoher Oberfläche und regelmäßigen Porenystemen, von denen einer auf Zirconiumsulfat als Zirconiumquelle, der andere auf Zirconiumpropoxid basiert.

Generell wurden die Synthesen mit einem Tensid – falls nicht anders vermerkt mit Hexadecyltrimethylammoniumbromid – als Templat und einer Zirconiumverbindung in wässriger Lösung bei 373 K durchgeführt. In der Variante mit Zirconiumsulfat wurde $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ eingesetzt; in wässrigem Medium werden polymere $[Zr(OH)_2SO_4OH_2]_n$ -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.