

**Stichworte:** Biometallorganische Chemie • Komplexe mit Kohlenstoffliganden • Peptide • Rutheniumverbindungen • Sandwichkomplexe

- [1] G. Jaouen, A. Vessières, I. S. Butler, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 361; siehe auch: A. D. Ryabov, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 945–955; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 931–941.
- [2] D. P. Smith, E. Baralt, B. Morales, M. M. Olmstead, M. F. Maestre, R. H. Fish, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10647–10649.
- [3] A. Vessières, M. Salmain, V. Philomin, G. Jaouen, *Immunoanal. Biol. Spec.* **1992**, *31*, 9; M. Salmain, A. Vessières, P. Brossier, I. S. Butler, G. Jaouen, *J. Immunol. Methods* **1992**, *148*, 65.
- [4] K. Drauz, A. Kleemann, J. Martens, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 590–613; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 584–608; H. Brunner, *ibid.* **1983**, *95*, 921–931 bzw. **1983**, *22*, 879–907; H. Brunner, B. Reiter, G. Riepl, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1330–1354; P. Kvintovics, B. R. James, B. Heil, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1810–1811; G. Süss-Fink, T. Jenke, H. Heitz, M. A. Pellinghelli, A. Trippicchio, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *379*, 311–323.
- [5] R. M. Moriarty, Y.-Y. Ku, U. S. Gill, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1837–1838.
- [6] W. S. Sheldrick, A. Gleichmann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, 183–187.
- [7] A. J. Gleichmann, J. M. Wolff, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1549–1554.
- [8] J. M. Wolff, A. J. Gleichmann, C. Schmidt, W. S. Sheldrick, *J. Inorg. Biochem.* **1995**, *59*, 219.
- [9] W. H. Soine, C. E. Guyer, F. F. Knapp, Jr., *J. Med. Chem.* **1984**, *27*, 803.
- [10] A. J. Pearson, K. Lee, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2304–2313.
- [11] Übersichtsartikel: M. F. Semmelhack in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 517–549.
- [12] J. W. Janetka, D. H. Rich, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10585–10586.
- [13] R. Krämer, M. Maurus, R. Bergs, K. Polborn, K. Sünkel, B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1969–1980.
- [14] W. Beck, R. Krämer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1492–1493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1467–1468.
- [15] M. Maurus, Dissertation, Universität München, **1994**.

## Von Oxiden zu Nitriden: Neues aus der Strukturchemie der Alkali/Erdalkalimetall-Sub-Verbindungen

Caroline Röhr\*

Nahezu ein Jahrhundert nach der Entdeckung der strukturchemisch bemerkenswerten Rubidium- und Caesium-Suboxide und über zwei Jahrzehnte nach deren vollständiger Strukturaufklärung und thermoanalytischer Charakterisierung durch Simon<sup>[1]</sup> ist in den letzten Jahren die Übertragung dieser Strukturchemie auf entsprechende ternäre Natrium-Barium-Nitride gelungen. Die kürzlich von Simon und Steinbrenner beschriebene Verbindung  $\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$ <sup>[2]</sup> bildet eine Brücke zwischen den neueren Subnitriden und den klassischen Suboxiden. Mit einem bisher nicht erreichten Grad der Flächenverknüpfung von Koordinationsoktaedern um O/N ist die quaternäre Phase mehr als nur ein neues Endglied in der Reihe der inversen Cluster in den Sub-Verbindungen; sie ist eine wesentliche Erweiterung der Strukturchemie dieser Verbindungsklasse, da hier auch Kationen im salzartigen Innern eines Clusters vorliegen.

Die chemische Bindung und die charakteristischen Bauelemente der Strukturen sind in den Rb/Cs-Suboxiden und den Na-Ba-Subnitriden ähnlich. Bemerkenswert und zugleich eine Besonderheit dieser Verbindungen sind Cluster aus flächenverknüpften, X-zentrierten Oktaedern (X = O, N) der elektropositiven Partner (A) Rubidium und Caesium bzw. Barium. Die Bindungen innerhalb der Oktaeder sind ionisch, während zwischen den Clustern Koordinationszahlen und Atomabstände wie in Metallen auftreten. Rubidium und Caesium sowie Barium bilden die „Clusterhaut“ und „vermitteln“ zwischen dem ionischen und dem metallischen Bereich. Die metallische Matrix und damit die Zusammensetzung der Phasen ist in allen Systemen über weite Bereiche variabel. Daß Verbindungen mit derart

bemerkenswerten Bindungsverhältnissen auch ungewöhnliche physikalische Eigenschaften (Eigenfarbe, niedrige Austrittsarbeit usw.) aufweisen, erstaunt ebensowenig wie die Tatsache, daß viele der Cluster z.B. auch in Metallschmelzen nachgewiesen wurden.

Eine Sonderstellung unter den Subnitriden nehmen die Erdalkalimetall-Nitride  $\text{A}_2\text{N}$  (A = Ca, Sr, Ba) ein, die im Anti-CdCl<sub>2</sub>-Typ kristallisieren und demnach als einzige Sub-Verbindungen N-zentrierte Erdalkalimetall-Oktaeder aufweisen, die nicht über Flächen, sondern über sechs der zwölf Oktaederkanten verknüpft sind. Alle anderen Suboxide und -nitride lassen sich nach der in den inversen Clustern zunehmenden Verknüpfung der A-Oktaeder (A = Rb, Cs, Ba, Ca) um die Anionen X (X = O<sup>2-</sup>, N<sup>3-</sup>) und dem entsprechend fallenden Verhältnis A/X ordnen (A = Zahl der Oktaederecken, X = Zahl der Oktaederzentren; Tabelle 1, Abb. 1). Die Reihe beginnt bei maximalem Verhältnis A/X = 6 für isolierte [NBa<sub>6</sub>]-Oktaeder in  $\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$ <sup>[3]</sup>, die kubisch innenzentriert angeordnet und durch

Tabelle 1. Übersicht über die Strukturelemente in Suboxiden und Subnitriden (A = Ba, Rb, Cs; A' = Ca; X = O, N; \*: weitere Na-, Rb- oder Cs-Atome in der metallischen Matrix).

Strukturelement	Abb. 1	Nitrid	Oxid	A/X
isolierte Oktaeder [XA <sub>6</sub> ]	a	$\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}^*$		6
Cluster $\text{a}[\text{X}_2\text{A}_9]$	b		Rb <sub>9</sub> O <sub>2</sub> Rb <sub>8</sub> O <sup>*</sup>	4.5
Cluster $\text{a}[\text{X}_3\text{A}_{11}]$	c		Cs <sub>9</sub> O <sup>*</sup> Cs <sub>11</sub> O <sub>3</sub> Cs <sub>4</sub> O <sup>*</sup>	3.67
Oktaederstränge $\text{a}[\text{X}_{\text{A}_{6/2}}]$	d	$\text{NaBa}_3\text{N}^*$ $\text{Na}_4\text{Ba}_3\text{N}^*$	Cs <sub>3</sub> O	3
Cluster $\text{a}[\text{X}_5\text{A}'\text{A}_{14}]$ aus sechs Oktaedern $[\text{XA}'\text{A}_5]$	e	$\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$		2.5

[\*] Dr.-Ing. C. Röhr  
Eduard-Zintl-Institut, Anorganische Chemie II der Technischen Hochschule  
Hochschulstraße 10, D-64289 Darmstadt  
Telefax: Int. + 6151/166029  
E-mail: caroline@iisirius.ac.chemie.th-darmstadt.de

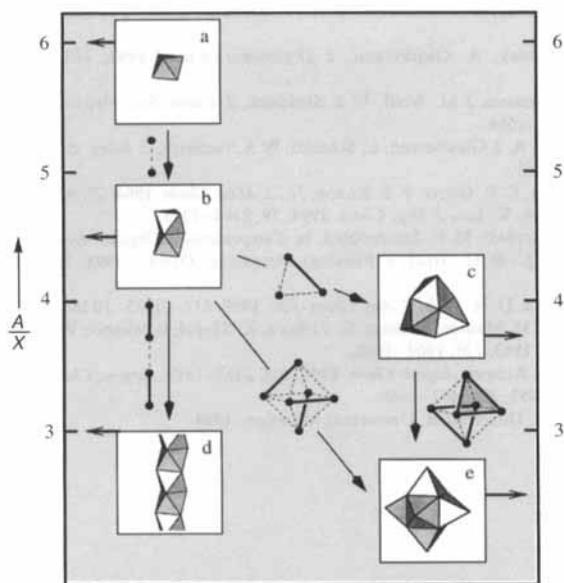


Abb. 1. Die Cluster in den Kristallstrukturen der Suboxide und Subnitride  $\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$  (a),  $\text{Rb}_6\text{O}_2$  (b),  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$  (c),  $\text{Cs}_3\text{O}$ ,  $\text{NaBa}_3\text{N}$  und  $\text{Na}_5\text{Ba}_3\text{N}$  (d) sowie  $\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$  (e). A: Zahl der Oktaederecken, X: Zahl der Oktaederzentren.

eine große Zahl von Natriumatomene voneinander getrennt sind. Alle Rb-Suboxide weisen Cluster  $[\text{X}_2\text{A}_9]$  aus zwei über eine gemeinsame Fläche verknüpften Oktaedern auf, die in  $\text{Rb}_6\text{O}^{[4]}$  isoliert und in  $\text{Rb}_6\text{O}^{[5]}$  neben „metallischem“ Rubidium vorliegen. Einheiten aus drei über drei gemeinsame Flächen kondensierten Oktaedern mit einer gemeinsamen Kante überwiegen bei den Cs-Oxiden. Diese Cluster  $[\text{X}_3\text{A}_{11}]$  bilden den salzartigen Teil in den Kristallen von  $\text{Cs}_{11}\text{O}^{[7]}$ ,  $\text{Cs}_4\text{O}^{[8]}$  und  $\text{Cs}_7\text{O}^{[6]}$  (in den beiden letzten wieder neben zusätzlichem, nicht am Aufbau der Oktaeder beteiligtem Cs). Die Verknüpfung von Oktaedern über je zwei einander gegenüberliegende Flächen zu unendlichen Strängen ist sowohl in  $\text{Cs}_3\text{O}^{[10]}$  (von dem bislang keine vollständige Strukturbestimmung vorliegt) als auch in  $\text{NaBa}_3\text{N}^{[9]}$  und  $\text{Na}_5\text{Ba}_3\text{N}^{[11]}$  anzutreffen. Die Na-Atome sind in diesen beiden Verbindungen zwischen den Oktaedersträngen eingelagert. Mit der Synthese des quaternären Nitrids  $\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$  gelang Steinbrenner und Simon erstmals die Herstellung eines außer Barium (auf der Clusterperipherie) auch Calcium (im Clusterinneren) enthaltenden „Heteroclusters“<sup>[2]</sup>. Sechs oktaedrisch angeordnete Oktaeder  $[\text{NBaBa}_{4/3}\text{Ca}_{16}]$  sind über Flächen so verknüpft, daß das Calcium-Ion die gemeinsame Ecke aller sechs Oktaeder bildet und damit pro Cluster insgesamt acht gemeinsame Kanten zwischen je drei Oktaedern sowie 24 gemeinsame Flächen vorliegen – eine superdichte Packung mit (verzerrten) Oktaedern! Alternativ und mit unmittelbarem Bezug zu den Rb/Cs-Suboxiden kann der Cluster  $[\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6]$  auch aus drei  $[\text{X}_2\text{A}_9]$ - oder aus zwei  $[\text{X}_3\text{A}_{11}]$ -Baueinheiten zusammengesetzt werden, was deutlich macht, daß es sich bei diesem Cluster um ein neues (vorläufiges) Endglied in der Reihe der Sub-Cluster handelt. Wie in den übrigen Na-Ba-Subnitriden sind auch in  $\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$  die Cluster, die im Kristall kubisch-flächenzentriert angeordnet sind, durch Na-Atome voneinander getrennt (Abb. 2). Bedenkt man die große Variabilität hinsichtlich der A-Gehalte und der Kristallstrukturen z.B. der jeweils den gleichen Cluster enthaltenden Cs-Sub-

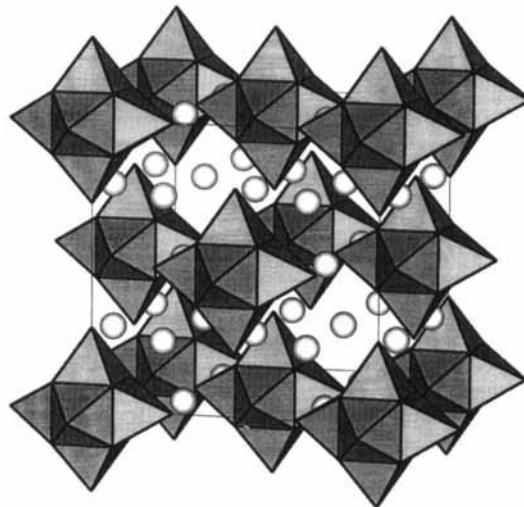


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Subnitrides  $\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$  (Oktaeder:  $[\text{NiCaBa}_5]$ , Kugeln: Na), der die kubisch-flächenzentrierte Anordnung der Cluster  $[\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6]$  zeigt.

oxide sowie die Möglichkeit, unterschiedliche Na-Mengen auch zwischen die starren eindimensional unendlichen Oktaederstränge in  $\text{NaBa}_3\text{N}$  und  $\text{Na}_5\text{Ba}_3\text{N}$  einzubauen, so erscheint es folgerichtig, daß weitere stöchiometrische Phasen der Zusammensetzung  $\text{Na}_n\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$  ( $n = 17, 21, 22$ ) existieren.

Gemeinsames Merkmal der Suboxide und -nitride sind Bereiche mit ionischen Partialstrukturen in einer Metallmatrix, wobei den Atomen der Clusterhaut (für die Nitride bisher nur Ba und für die Oxide nur Cs und Rb) eine „Vermittlerrolle“, entsprechend etwa Oxidationszuständen zwischen  $\text{Ba}^0$  und  $\text{Ba}^{2+}$ , zukommt. Die Bindungsverhältnisse werden anhand der A-A-Abstände deutlich: Die Oktaederkanten innerhalb der Cluster sind kurz, und die A-A-Abstände ähneln denen in elektrovalenten<sup>[\*]</sup> binären Oxiden und Nitriden; die A-A-Distanzen zwischen den Clustern sind groß (Atomabstände wie in den Metallen), und auf der Clusterhaut variieren die Kantenlängen der  $[\text{XA}_6]$ -Oktaeder mit der Zahl der Oktaeder, an denen die jeweilige Kante beteiligt ist.

Daß in  $\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$  trotz der massiven Flächenverknüpfung von Oktaedern die N-N-Abstände sogar noch etwas größer sind als die in den ternären Na-Ba-Subnitriden, ist auf das bei Suboxid-Clustern bekannte Ausweichen der X-Atome aus den Zentren der A-Oktaeder (von den gemeinsamen Oktaederflächen weg in Richtung auf die Clusterperipherie) zurückzuführen. Entsprechend sind – gemessen an typischen Abständen für ionische Bindungen – die N-Ca-Abstände groß und die N-Ba-Distanzen klein.

Interessant gerade an der quaternären Verbindung ist die Verteilung der elektropositiven Bindungspartner in der Kristallstruktur. Alle bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, daß nur das große, „weiche“ Ba die Clusterhaut bilden kann. Obwohl Na und Ca ähnliche Ionen- und Metallradien sowie Ionisierungsenergien aufweisen, folgt die festgestellte Elementverteilung der Verbindungsbildung in den binären Randphasen: Ca-Nitride sind bekannt,  $\text{Na}_3\text{N}$  ist unbekannt. Ebenso kennt man

[\*] Als elektrovalent bezeichnet man Verbindungen, wenn die Valenzelektronen den jeweiligen Atomen eindeutig zugeordnet werden können.

binäre intermetallische Phasen im System Na-Ba, nicht aber für Ca-Ba. Im  $[Ba_{14}CaN_6]$ -Cluster nimmt Ca die Position (die gemeinsame Ecke von sechs Koordinationsoktaedern) mit der höchsten positiven Ladung ein. Ähnliche Verhältnisse liegen im gemischten Rb-Cs-Suboxid  $Rb_6Cs_5O_3$ <sup>[1,2]</sup> vor, in dessen Struktur das leichtere Homologe bevorzugt die Cs-Atome der gemeinsamen Kante aller drei  $[OCs_6]$ -Oktaeder des  $[O_3Cs_{11}]$ -Clusters substituiert.

Die Art der in den Sub-Verbindungen jeweils gebildeten Struktureinheiten wird offensichtlich primär von den Atomsorten bestimmt, die die Cluster aufbauen:  $[O_3Cs_{11}]$  überwiegt bei den Cs-Oxiden, dimere Einheiten  $[X_2A_9]$  sind nur im System Rb-O bekannt, und unendliche Oktaederketten  $^1_\infty[NBa_{6/2}]$  sind das charakteristische Bauelement in den Na-Ba-Nitriden. Mit  $Na_{14}Ba_{14}CaN_6$  wurde ein bemerkenswertes Subnitrid des Systems Na-Ca-Ba-N untersucht: Es enthält einen neuartigen Cluster, für dessen Stabilität dem Calcium aus geometrischen (Verzerrung der Oktaeder für die extreme Flächenverknüpfung) und

aus elektronischen Gründen (erstes Beispiel für ein „echtes“ Kation ( $Ca^{2+}$ ) im salzartigen Inneren eines Sub-Clusters) eine im doppelten Sinne zentrale Bedeutung zukommt.

#### Stichworte:

Cluster · Subnitride · Suboxide

- [1] A. Simon, *Struct. Bonding (Berlin)* **1979**, *36*, 81.
- [2] U. Steinbrenner, A. Simon, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 595–597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 552–554.
- [3] G. J. Snyder, A. Simon, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 713–715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 689–691.
- [4] A. Simon, *Naturwissenschaften* **1971**, *58*, 623.
- [5] A. Simon, *Naturwissenschaften* **1971**, *58*, 623.
- [6] A. Simon, *Naturwissenschaften* **1971**, *58*, 622–623.
- [7] A. Simon, E. Westerbeck, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 1190–1191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 1105–1106.
- [8] H. Deiseroth, E. Westerbeck, B. Hillenkötter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 203–211.
- [9] P. E. Rauch, A. Simon, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1505–1506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1519–1521.
- [10] K. R. Tsai, P. M. Harris, E. N. Lassettre, *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 345–347.
- [11] G. J. Snyder, A. Simon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1996–1999.
- [12] H. J. Deiseroth, A. Simon, *Rev. Chim. Miner.* **1983**, *20*, 475–487.