

**La<sub>9</sub>Br<sub>5</sub>(CBC)<sub>3</sub>: ein neuer Supraleiter\*\***

Hansjürgen Mattausch, Arndt Simon\*, Claudia Felser und Richard Dronskowski

Professor Hanskarl Müller-Buschbaum  
zum 65. Geburtstag gewidmet

Wir verfolgen die Hypothese<sup>[1, 2]</sup>, daß die Ursache für Supraleitung in einer Tendenz zur paarweisen Lokalisierung von Leitungselektronen liegt. Die supraleitenden Carbidhalogenide SE<sub>2</sub>X<sub>2</sub>C<sub>2</sub> der nichtmagnetischen Seltenerdmetalle sind Modellverbindungen, an denen dieser Ansatz veranschaulicht wird<sup>[3, 4]</sup>. Bei ihnen führen wir die attraktiven Wechselwirkungen zwischen Leitungselektronen auf die Gegenwart quasimolekularer C<sub>2</sub>-π\*-Niveaus an der Fermikante E<sub>F</sub> zurück. Bandstrukturrechnungen<sup>[4]</sup> für Y<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>C<sub>2</sub> ergeben ein bei E<sub>F</sub> sehr flach verlaufendes Band (Lokalisierung) mit signifikantem C<sub>2</sub>-π\*-Anteil – dieses führt zu einem Maximum der Zustandsdichte bei E<sub>F</sub> – neben Bändern, die eine große Steigung an der Fermikante haben (Delokalisierung). Dieses Charakteristikum in der Bandstruktur dient uns als „Fingerabdruck“ bei der Suche nach neuen Supraleitern.

Bei Untersuchungen an quaternären Verbindungen mit Ln, B, C und X (= Cl, Br, I)<sup>[5]</sup> erhielten wir erstmals Ce<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>(BC)<sup>[6]</sup> sowie Ce<sub>9</sub>Br<sub>5</sub>(CBC)<sub>3</sub>. Diese Phasen entstehen bei mehrfältigem Tempern von Gemengen aus CeBr<sub>3</sub>, Ce, B und C in verschweißten Tantalkapseln<sup>[7]</sup> in Form lufempfindlicher, lattenförmiger Kristalle mit bronzefarbenem metallischem Glanz. Die am Ein-Kristall bestimmte Struktur von Ce<sub>9</sub>Br<sub>5</sub>(CBC)<sub>3</sub><sup>[9]</sup> ist in Abbildung 1 als Projektion längs [010] gezeigt. Die B-Atome sind trigonal prismatisch, die C-Atome (nahezu) quadratisch-pyramidal von Ce-Atomen umgeben. Ein Prisma und zwei Pyramiden bilden den bereits in Lit.<sup>[5]</sup> hervorgehobenen Baustein mit einer quasimolekularen C-B-C-Gruppe im Inneren. Derartige Einheiten sind parallel (100) zu gewellten Schichten verknüpft,

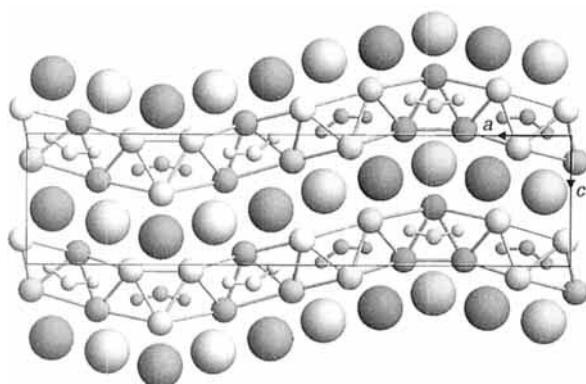


Abb. 1. Projektion der Struktur von La<sub>9</sub>Br<sub>5</sub>(CBC)<sub>3</sub> längs [010]. Baugruppen aus trigonalem Prisma um die B-Atome mit beidseitig ankondensierten tetragonalen Pyramiden um die C-Atome sind zu Schichten kondensiert. Dazwischen befinden sich die Br-Atome. Br-, Ln-, B- und C-Atome sind als Kugeln mit abnehmender Größe gezeichnet.

[\*] Prof. Dr. A. Simon, Dr. H. Mattausch, Dr. C. Felser,  
Priv.-Doz. Dr. R. Dronskowski  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart  
Telefax: Int. + 711/689/1642  
E-mail: hams@vaxff2.mpi-stuttgart.mpg.de

[\*\*] Wir danken C. Hochrathner für die Anfertigung der Strukturzeichnungen, R. Eger für die Hilfe bei der Präparation, R. Pöttgen für die Diffraktometermessungen sowie N. Weishaupt und E. Brücher für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der magnetischen Suszeptibilität.

und diese sind über Br-Atome miteinander verbunden<sup>[12]</sup>. Die B-C-Abstände sind in den beiden kristallographisch verschiedenen C-B-C-Gruppen innerhalb 1σ (2 pm) identisch (151 pm); die C-B-C-Winkel betragen 141(3)° für C3-B1-C3 und 151(3)° für C2-B2-C2. Die Verbindung ist ein metallischer Leiter, dessen spezifischer Widerstand<sup>[15]</sup> oberhalb 50 K nahezu temperaturunabhängig ist (etwa 120 mΩ cm).

Im Zintl-Klemm-Konzept ist die chemische Bindung in Ce<sub>9</sub>Br<sub>5</sub>(CBC)<sub>3</sub> entsprechend (Ce<sup>3+</sup>)<sub>9</sub>(Br<sup>-</sup>)<sub>5</sub>(CBC<sup>7-</sup>)<sub>3</sub> · e<sup>-</sup> formal mit zu SO<sub>2</sub> isovalenzelektronischen CBC<sup>7-</sup>-Ionen beschreibbar. Semiempirische Bandstrukturrechnungen und COOP (crystal orbital overlap population)-Analysen<sup>[13]</sup> zeigen, daß die überschüssigen Elektronen Bandzustände mit Ce-Ce-bindendem Charakter bis zur Fermikante besetzen. In der Zustandsdichte tritt ein scharfes Maximum bei E<sub>F</sub> auf, und die COOP-Analyse ergibt (neben den erwähnten Ce-Ce-bindenden) stark Ce-B-, schwach Ce-C-bindende und B-C-antibindende Wechselwirkungen, d.h. den bei den Carbidhalogeniden charakteristischen „Fingerabdruck“ für Supraleitung. Die daraufhin durchgeführten Experimente waren in zweierlei Hinsicht erfolgreich. Zum einen ließ sich die isotype Verbindung mit dem unmagnetischen La<sup>3+</sup>-Ion herstellen, die trotz verschiedener Gittermetrik und anderer atomarer elektronischer Niveaus die gleichen Charakteristika in der Bandstruktur aufwies wie die Ce-Verbindung. Zum anderen wird La<sub>9</sub>Br<sub>5</sub>(CBC)<sub>3</sub> bei 6 K supraleitend, wie das Auftreten diamagnetischer Abschirmung (Abb. 2)<sup>[14]</sup> und das Verschwinden des elektrischen Widerstandes<sup>[15]</sup> (Abb. 2, Einschub) belegen.

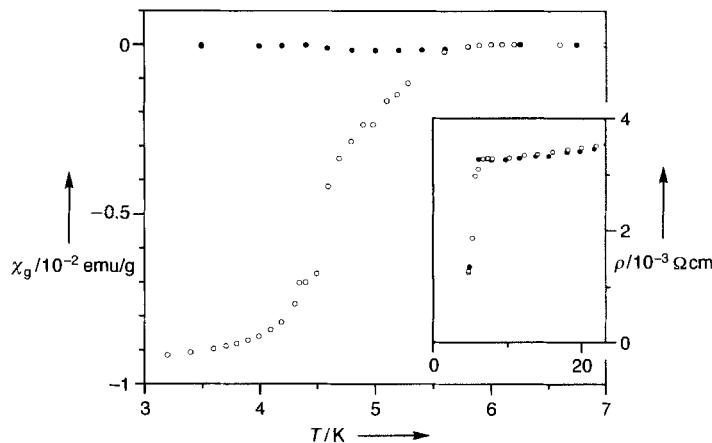


Abb. 2. Diamagnetische Abschirmung (leere Kreise) und Meissner-Effekt (gefüllte Kreise) von La<sub>9</sub>Br<sub>5</sub>(CBC)<sub>3</sub> als Funktion der Temperatur. Der Einschub zeigt den elektrischen Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur (leere/gefüllte Kreise = Aufheiz-/Abkühlkurve).

Die DFT-Rechnung der elektronischen Bandstruktur<sup>[16]</sup> für La<sub>9</sub>Br<sub>5</sub>(CBC)<sub>3</sub> ergibt ein lokales Maximum in der Zustandsdichte bei E<sub>F</sub>. Die in Abbildung 3 wiedergegebene k-Abhängigkeit der Bänder zeigt, daß dieses Maximum im wesentlichen durch ein flach verlaufendes Band (van-Hove-Singularität) mit einem Schwerpunkt an der Fermikante bedingt wird.

Der Orbitalcharakter der Bänder wurde mit der „fat-band“-Darstellung gekennzeichnet, in der die Breite eines Bandes proportional zum Gewicht des korrespondierenden Orbitals gezeichnet ist. Hierzu wurde das innere Koordinatensystem so gewählt, daß die C-B-C-Einheit etwa in x-Richtung weist. Die „fat-band“-Darstellung belegt, daß die kovalente Mischung von BC<sub>2</sub>-zentrierten Molekülorbitalen angrenzender π\*-Symmetrie und d<sub>xz, yz</sub>-Niveaus von La-Atomen zu dem flachen Band

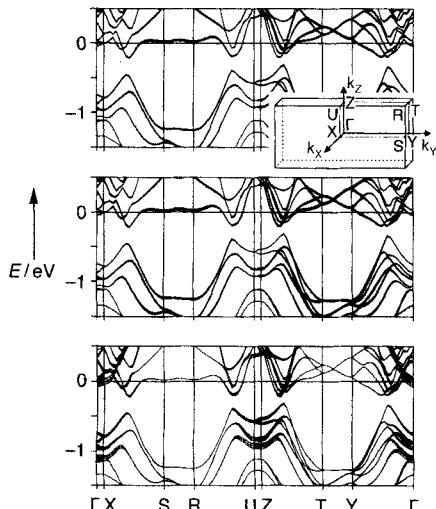


Abb. 3. Bandstruktur von  $\text{La}_9\text{Br}_5(\text{CBC})_3$ . Als „fat-bands“ sind die  $\text{BC}_2$ -zentrierten Niveaus angenäherter  $\pi^*$ -Symmetrie und die  $\text{La}-d_{x^2-y^2}$ - und  $\text{La}-d_{z^2-x^2}$ -Niveaus (von oben nach unten) hervorgehoben [18]. Energienullpunkt ist die Fermienergie. Die Richtungen der Brillouinzone sind eingezzeichnet.

bei  $E_F$  führt, während gleichzeitig Bänder mit vornehmlich  $\text{La}_{x^2-y^2}$ -Charakter und großem Betrag der Steigung bei  $E_F$  vorliegen [18]. Trotz der chemischen und strukturellen Verschiedenheit der Verbindungen weisen die elektronischen Strukturen von  $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$  [4] und  $\text{La}_9\text{Br}_5(\text{CBC})_3$  eine sehr große Ähnlichkeit im charakteristischen Bandverlauf um  $E_F$  auf.

Eine Molekülorbitalanalyse für die C-B-C-Gruppe verdeutlicht die chemische Bindung der quasimolekularen Einheit im Feststoff und weist auf eine spezifische Elektron-Phonon-Wechselwirkung mit den Elektronen an der Fermikante hin. Das Ergebnis bestätigt die formale Ladungsverteilung nach Zintl-Klemm. Im Einelektronenbild wird für eine siebenfach geladene lineare C-B-C-Gruppe ein C-B-antibindendes, zweifach entartetes  $\pi_u$ -Niveau besetzt – in Analogie zu den Carbidhalogeniden –, welches über eine Knickschwingung von  $\pi_u$ -Symmetrie an das LUMO der Symmetrie  $\sigma_g$  ankoppeln kann (Abb. 4). Diese Mischung entspricht einem Jahn-Teller-Effekt 2. Ordnung [19, 20] und ermöglicht die energetische Stabilisierung/Destabilisierung des HOMO/LUMO unter Symmetrierniedrigung von  $D_{\infty h}$  nach  $C_{2v}$ . Sie ist für alle dreiatomigen Systeme mit 18 Valenzelektronen ( $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CBC}^{7-}$ ) zu erwarten. Diese auf der

Gruppentheorie beruhende Argumentation wird im Fall des  $\text{CBC}^{7-}$  auch durch Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen gestützt [21]. Allerdings zeigt der experimentell gefundene, aufgeweitete C-B-C-Winkel von etwa  $148^\circ$  gegenüber dem berechneten Wert für die isolierte Spezies ( $121^\circ$ ) den Einfluß der Matrix und der Anion-Kation-Rückbindung (siehe oben) [22]. Die Energie des  $1a_1$ -Niveaus des Moleküls relativ zu  $E_F$  hängt empfindlich vom C-B-C-Winkel ab, so daß die Knickschwingung von besonderer Bedeutung für das Zustandekommen von Supraleitung ist.

Supraleitende Boridcarbide,  $\text{YB}_2\text{C}_2$  mit  $T_c = 3.6 \text{ K}$  [24] und  $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$  mit  $T_c = 6.9 \text{ K}$  [25], sind seit längerem bekannt. In neuerer Zeit haben Boridcarbide der Zusammensetzung  $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$  ( $T_c(\max) = 16.6 \text{ K}$ ) [26–29] großes Interesse erfahren. In all diesen Phasen liegen komplizierte Bindungsverhältnisse vor:  $\text{YB}_2\text{C}_2$  enthält B-C-Netze, in  $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$  liegen gemäß  $\text{La}_5\text{C}_2(\text{CBC})_2$  C-B-C- neben  $\text{C}_2$ -Anionen vor, und in  $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$  enthalten die Bänder an der Fermikante Beiträge aller Atome. Vergleichsweise übersichtlich sind die Bindungsverhältnisse im Supraleiter  $\text{La}_9\text{Br}_5(\text{CBC})_3$ . Der „Fingerabdruck“ für Supraleitung findet sich modifiziert auch für die strukturell eng verwandte Verbindung  $\text{La}_9\text{Br}_6(\text{CBC})_3$  [5] wieder. Es treten Bänder mit großer Dispersion neben Bändern mit verschwindender Dispersion etwa 0.5 eV oberhalb und unterhalb von  $E_F$  auf. Versuche zur Veränderung von  $E_F$  durch Substitution von  $\text{La}^{3+}$  sind im Gange.

eingegangen am 28. Februar 1996 [Z 8879]

**Stichworte:** Carbidboride · Festkörperstrukturen · Halogenide · Lanthanoidverbindungen · Supraleitung

- [1] A. Simon, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 579.
- [2] A. Simon, *Chem. Unserer Zeit* **1988**, *22*, 1.
- [3] A. Simon, H. Mattausch, R. Eger, R. K. Kremer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1188.
- [4] A. Simon, A. Yoshiasa, M. Bäcker, R. W. Henn, C. Felser, R. K. Kremer, H. Mattausch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 123.
- [5] H. Mattausch, A. Simon, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1633.
- [6] H. Mattausch, A. Simon, *Jahresber. MPI-FKF Stuttgart* (1996). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404168 angefordert werden.
- [7] Die mit ca. 2 g Ausgangsmengen beschickten Ta-Ampullen werden unter 1 atm Ar zugeschweißt und in Quarzglasampullen nach Tempern bei 1460 K ( $\text{Ce}_9\text{Br}_5(\text{CBC})_3$ ; 1 Tag; 30% Ausbeute), bei 1700 K ( $\text{La}_9\text{I}_5(\text{CBC})_3$ ; 1 Tag; röntgenrein) und bei 1460 K ( $\text{La}_9\text{Br}_5(\text{CBC})_3$ ; 7 Tage; röntgenrein) auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Die phasenreine Herstellung der Proben (insbesondere B:C = 1:2) belegt die röntgenographisch gefundene Zuordnung der Atome [9]. Zur Herstellung und Handhabung der Ausgangsstoffe vergleiche [8].
- [8] H. Mattausch, H. Borrmann, R. Eger, R. K. Kremer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1889.
- [9] Messung der Einkristallintensitäten auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit  $\text{Ag}_{k\alpha}$ -Strahlung. Semiempirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -scan). Volle-Matrix-Kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen  $F^2$  [10].  $\text{Ce}_9\text{Br}_5(\text{CBC})_3$ :  $Pmmn$ ;  $a = 3293.5(3)$ ,  $b = 380.4(1)$ ,  $c = 781.6(1) \text{ pm}$ . Ce1: 0.5094(1), 1/4, 0.1970(2); Ce2: 1/4, 1/4, 0.5475(3); Ce3: 0.5956(1), 1/4, 0.9135(2); Ce4: 0.3056(1), 1/4, 0.9530(2); Ce5: 0.6329(1), 1/4, 0.3502(2); Br1: 0.5481(1), 1/4, 0.5747(3); Br2: 0.3481(1), 1/4, 0.3258(3); Br3: 0.348(1), 1/4, 0.7875(5); C1: 0.6241(7), 3/4, 0.136(3); C2: 0.2937(8), 3/4, 0.728(3); C3: 0.4561(7), 1/4, 0.973(3); B1: 0.5794(9), 3/4, 0.139(4); B2: 1/4, 3/4, 0.776(5).  $R_1 = 0.069$ ,  $wR_2 = 0.135$  für 1463 unabhängige Reflexe. –  $\text{La}_9\text{Br}_5(\text{CBC})_3$ :  $Pmmn$ ;  $a = 3319(2)$ ,  $b = 385.3(1)$ ,  $c = 790.6(3) \text{ pm}$ . La1: 0.5093(1), 1/4, 0.1973(2); La2: 1/4, 1/4, 0.5464(3); La3: 0.5959(1), 1/4, 0.9113(2); La4: 0.3054(1), 1/4, 0.9543(2); La5: 0.6330(1), 1/4, 0.3503(2); Br1: 0.5481(1), 1/4, 0.5728(3); Br2: 0.3480(1), 1/4, 0.3276(3); Br3: 3/4, 1/4, 0.7858(5); C1: 0.6253(7), 3/4, 0.137(3); C2: 0.2940(7), 3/4, 0.726(3); C3: 0.4566(7), 1/4, 0.977(3); B1: 0.579(1), 3/4, 0.144(4); B2: 1/4, 3/4, 0.774(4).  $R_1 = 0.053$ ,  $wR_2 = 0.103$  für 1097 unabhängige Reflexe. Die korrekte Zuordnung von B und C ist anhand der R-Werte und der jeweiligen Auslenkungsparameter eindeutig erkennbar. Isotyp ist  $\text{La}_9\text{I}_5(\text{CBC})_3$  mit  $a = 3385.7(4)$ ,  $b = 394.81(4)$ .

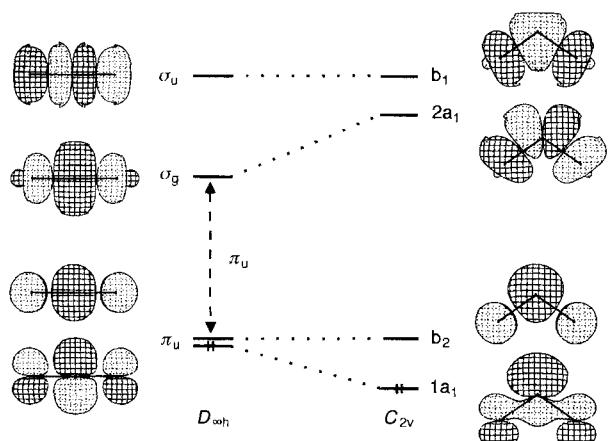


Abb. 4. Schematisches Walsh-Diagramm eines  $\text{CBC}^{7-}$ -Molekülionen. Die Molekülorbitale entstammen einer an numerische (HF) Orbitalenergien und Valenzfunktionen angepaßten semiempirischen (EH) Berechnung [23].

- und  $c = 821.8(1)$  pm. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern angefordert werden: CSD-404170 ( $\text{La}_9\text{Br}_5(\text{CBC})_3$ ), CSD-404708 ( $\text{La}_9\text{I}_5(\text{CBC})_3$ ) und CSD-404169 ( $\text{Ce}_9\text{Br}_5(\text{CBC})_3$ ).  
[10] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS*, Göttingen, 1992 und *SHELXL-93*, Göttingen, 1993.  
[11] E. Dowty, *ATOMS for Windows*, Version 3.1, Shape Software, Kingsport, TN 37663, 1995.  
[12] Die Struktur ist eng mit der von  $\text{La}_9\text{Br}_6(\text{CBC})_3$  verwandt [5]. Der in  $\text{Ce}_9\text{Br}_5(\text{CBC})_3$  erniedrigte Br-Gehalt führt zu einer stärkeren Winkelung der Schichten.  
[13] QCPE-Programm EHMACC von M.-H. Whangbo, M. Evain, T. Hughbanks, M. Kertesz, S. Wijeyesekera, C. Wilker, C. Zheng, R. Hoffmann; Parametrisierung nach S. Alvarez.  
[14] Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden bei einer Feldstärke von 10 G mit einem MPMS-Quantum-Design-SQUID-Magnetometer vermessen.  
[15] L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **1958**, 13, 1.  
[16] Programm TB-LMTO-ASA 4.7 (tight binding-linear muffin tin orbital-atomic spheres approximation) [17], G. Krier, O. Jepsen, A. Burkhardt und O. K. Andersen.  
[17] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1975**, 12, 3060; O. K. Andersen, O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 53, 2571.  
[18] Durch Vertauschung von  $x$ - und  $z$ -Richtung wird die konventionelle Darstellung der Orbitale erhalten.  
[19] L. S. Bartell, *J. Chem. Educ.* **1968**, 45, 754.  
[20] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4947.  
[21] ADF 1.1.4, Department of Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam; E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41; G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comp. Phys.* **1992**, 99, 84.  
[22] Es wurden quantenmechanische Winkelloptimierungen (triple-zeta-Basisätze inklusive zweier Polarisationsfunktionen für alle Valenzorbitale, lokales Dichtefunktional) an  $\text{CBC}^{n-}$ -Molekülionen bei festem C-B-Abstand (151 pm) durchgeführt; die Rechnungen weisen wegen zu erwartender Coulombexplosionen für sehr hohe Ladungen Modellcharakter auf. Nur  $\text{CBC}^{3-}$  und  $\text{CBC}^{5-}$  nehmen  $D_{3h}$ -Symmetrie an,  $\text{CBC}^{7-}$  und  $\text{CBC}^{9-}$  dagegen  $C_2$ -Symmetrie mit Winkeln von 121 und 110°. Nach Testrechnungen an  $\text{SO}_2$  sind die Rechnungen genauer als 2°, mit einer deutlichen Überlegenheit der LDA gegenüber allen gradientenkorrigierten Ansätzen.  
[23] Programm CACAO von C. Mealli, D. Proserpio, *J. Chem. Educ.* **1990**, 67, 399.  
[24] T. Sakai, G.-Y. Adachi, J. Shiokawa, *J. Less-Common. Met.* **1982**, 84, 107.  
[25] J. Bauer, O. Bars, *J. Less-Common. Met.* **1983**, 95, 267.  
[26] R. J. Cava, H. Tagaki, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck, T. Siegrist, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. J. Felder, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, S. Uchida, *Nature* **1994**, 367, 252.  
[27] T. Siegrist, H. W. Zandbergen, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck, *Nature* **1994**, 367, 254.  
[28] T. Siegrist, R. J. Cava, W. F. Peck, *J. Alloys Comp.* **1994**, 216, 135.  
[29] W. R. Pickett, D. J. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 27, 3702.

## *cis*-Natriumhyponitrit – neuer Darstellungs weg und Kristallstrukturanalyse\*\*

Claus Feldmann und Martin Jansen\*

Professor Hans Georg von Schnerring  
zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Familie der dreiatomigen 16-Elektronen-Molekülspezies hat einen beeindruckenden Umfang erreicht. Bisherige Untersuchungen an diesen Molekülen oder Molekülionen konzentrieren sich auf ihre Darstellung sowie strukturchemische und spektroskopische Charakterisierung<sup>[1]</sup>. Ihre weitgehend übereinstimmenden Elektronenstrukturen sollten ein ähnliches chemisches

[\*] Prof. Dr. M. Jansen

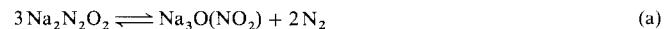
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn  
Telefax: Int. + 228/735660

Dr. C. Feldmann  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

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

Verhalten zur Folge haben, ein Aspekt, der bisher unter präparativen Gesichtspunkten kaum beachtet wurde. So sollte das in der Regel positiv polarisierte mittlere Atom als Lewis-saures Zentrum wirken. Dieses Verhalten ist für  $\text{CO}_2$  wohlbekannt, darüber hinaus allerdings nur für  $\text{CS}_2$  beschrieben<sup>[2]</sup>. Durch Anlagerung z.B. von Oxid-, Nitrid- oder Sulfidionen sollten neuartige und interessante vieratomige komplexe Anionen zugänglich sein. Zur Überprüfung dieser Vorstellung haben wir die Einwirkung von Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ) auf  $\text{Na}_2\text{O}$  untersucht, die – verläuft die Reaktion analog zu der von  $\text{CO}_2$  – zur Bildung von Natriumnitridonitrat führen sollte.

Tatsächlich nimmt  $\text{Na}_2\text{O}$  zwischen 300 und 400 °C eine äquimolare Menge  $\text{N}_2\text{O}$  auf. Die Umsetzung ist nach den Röntgenpulverdiffraktogrammen zu urteilen vollständig (keine  $\text{Na}_2\text{O}$ -Reflexe nachweisbar), und die Elementaranalysen bestätigen die erwartete Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ <sup>[3]</sup>. Das farblose, äußerst feuchtigkeitsempfindliche Reaktionsprodukt fällt mikrokristallin an. Es ist thermisch bis 325 °C stabil; oberhalb dieser Temperatur tritt quantitative Disproportionierung unter  $\text{N}_2$ -Abspaltung und Bildung von „Natriumorthonitrit“<sup>[4]</sup> ein [Gl. (a)].



Weder durch Tempern (wegen der niedrigen Zersetzungstemperatur) noch durch Umkristallisation (wegen der Unlöslichkeit in aprotischen und der Zersetzung in protischen Lösungsmitteln) gelang es, Einkristalle von  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$  zu züchten. Der Konstitutionsbeweis wurde daher durch voraussetzungsfreie Strukturbestimmung aus Röntgenpulverdaten<sup>[5]</sup> geführt und spektroskopisch (<sup>15</sup>N-MAS-NMR, Schwingungsspektroskopie) abgesichert.

Nach den Ergebnissen der Röntgenbeugungsanalyse (Abb. 1)<sup>[6]</sup> ist das Produkt der Reaktion von  $\text{N}_2\text{O}$  mit  $\text{Na}_2\text{O}$

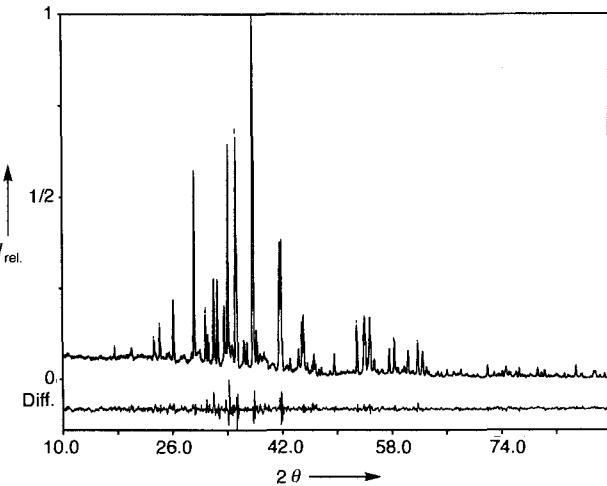


Abb. 1. Profilanpassung für *cis*- $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . Oben: gemessene Intensität, unten: Differenz.

unerwarteterweise *cis*- $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ , dessen Konstitution damit erstmals zweifelsfrei belegt wird. Die Bindungslängen des *cis*-Hyponitrit-Ions entsprechen mit 1.20(3) (N1-N2), 1.40(3) (N1-O1) und 1.39(3) Å (N2-O2) etwa denen einer N-N-Doppelbindung (1.15 Å) und zweier N-O-Einfachbindungen (1.40 Å)<sup>[7]</sup>. Die Bindungswinkel, 119.8(4)° (O1-N1-N2) und 119.2(4)° (O2-N2-N1), stimmen mit den für ein pseudo-trigonal-planare Anordnung an Stickstoff zu erwartenden Verhältnissen überein<sup>[8]</sup>. Mit einem Diederwinkel (O1-N1-N2-O2) von 0.6(3)° ist *cis*-