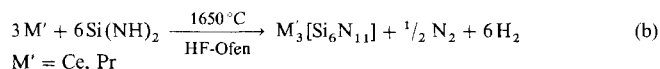
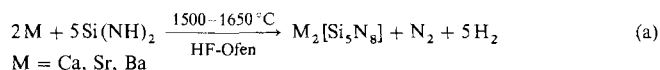


F. Calderazzo, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 30. Die erwartete Meßgenauigkeit für das Volumen der Sauerstoffaufnahme ist kleiner als 5%.

- [11] Kristallstrukturdaten für **6**:  $C_{72}H_{92}Mn_2N_4O_6 \cdot 2C_6H_{14}$ ,  $M = 1391.8$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 17.395(4)$ ,  $b = 13.083(3)$ ,  $c = 34.904(6)$  Å,  $\beta = 103.61(2)^\circ$ ,  $V = 7720(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.197$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 3000$ .  $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54178$  Å),  $\mu = 30.72$  cm<sup>-1</sup>; Kristalldimensionen  $0.15 \times 0.27 \times 0.38$  mm. Die Struktur wurde nach der Schweratom-Methode gelöst und für alle nicht-geordneten Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Eine Butylgruppe (C33...C36) im Molekül **A** ist auf zwei Positionen mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von je 50% bei isotroper Verfeinerung fehlgeordnet. Die zwei *n*-Hexan-Moleküle aus dem zur Kristallisation verwendeten Lösungsmittel zeigten hohe isotrope Temperaturfaktoren, die auf eine Fehlordnung hinweisen. Die beste Anpassung wurde durch Aufteilung der C2-, C3-, C10- und C11-Atome auf zwei Positionen und isotrope Verfeinerung mit Besetzungswahrscheinlichkeiten von 0.6 und 0.4 erreicht. Das zur Hydroxogruppe gehörige H4-Wasserstoffatom wurde über Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert und isotrop verfeinert. Alle anderen Wasserstoffatome mit Ausnahme der mit fehlgeordneten, in der Rechnung nicht berücksichtigten Atomen assoziierten, wurden über Differenz-Fourier-Synthesen oder geometrisch berechnet positioniert und als feste Beiträge im letzten Verfeinerungsschritt zugerechnet ( $U_{\text{iso}} = 0.08$  Å<sup>2</sup>). Während der letzten Verfeinerung wurden die C-C-Bindungslängen innerhalb der fehlgeordneten Butylgruppe und der *n*-Hexan-Moleküle auf 1.54(1) Å festgelegt. Für 5086 unabhängige Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ], die bei  $T = 173$  K auf einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer ( $6 < 2\theta < 140^\circ$ ) gesammelt und bezüglich der Absorption korrigiert wurden, betrug  $R = 0.073$  ( $wR2 = 0.178$ ). Alle Berechnungen wurden auf einem IBM-PS2/80-Personal-Computer und einem ENCORE-E91-Computer durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-17962“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefragt werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [12] B. Cheng, F. Cukiernik, P. H. Fries, J.-C. Marchon, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4627.
- [13] Dies wird derzeit untersucht.
- [14] a) R. T. Stibrany, S. M. Gorun, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1195–1197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1156–1158. b) S. Pal, M. K. Chan, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6398. c) K. Wieghardt, K. U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitols, J. J. Girerd, *ibid.* **1988**, *110*, 7398. d) H. S. Maslen, N. T. Waters, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 760–761. e) N. Kitajima, U. P. Singh, H. Amagai, M. Osawa, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7757.
- [15] a) A. Niemann, K. U. Bossek, K. Wieghardt, C. Butzlaff, A. X. Trautwein, B. Nuber, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 345–347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 311–313. b) M. J. Baldwin, T. L. Stemmler, P. Riggs-Gelasco, M. L. Kirk, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11349. c) E. J. Larson, P. J. Riggs, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 102. d) K. S. Hagen, T. D. Westmoreland, M. J. Scott, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1907.

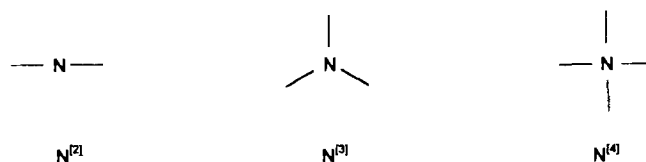
nitridoanalogen, polymeren Säure unter Wasserstoffentwicklung aufgefaßt werden [Gl. (a) und (b)]. Besonders vorteilhaft



sind bei unserem Verfahren die breite Variationsmöglichkeit einzusetzender Metalle sowie die Tatsache, daß bei relativ kurzen Reaktionszeiten die Nitridosilicate in der Regel einphasig und grobkristallin sowie in präparativen Mengen zugänglich sind<sup>[4]</sup>.

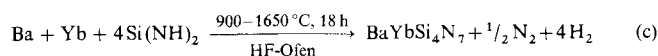
Charakteristische Strukturelemente in Oxo- und Nitridosilicaten sind  $SiO_4$ - bzw.  $SiN_4$ -Tetraeder, die über gemeinsame Ecken zu Raumnetzstrukturen verknüpft sein können. In den Oxosilicaten wird mit Siliciumdioxid eine maximale Vernetzung bei einem molaren Verhältnis von Tetraederzentren zu verbrückenden Atomen  $Si:O = 1:2$  erreicht. Hier sind sämtliche Brückenatome ( $O^{2-}$ ) an jeweils zwei Si-Atome gebunden. In den aus  $SiN_4$ -Tetraedern aufgebauten Nitridosilicaten finden sich bei einem molaren Verhältnis  $Si:N > 1:2$  erstmals auch verbrückende Atome ( $N^{3-}$ ), die jeweils drei Si-Atome verbinden (z. B.  $\frac{3}{8}[(Si_6^{(4)}N_9^{(2)}N_2^{(3)})^{9-}]$  und  $\frac{3}{8}[(Si_5^{(4)}N_4^{(2)}N_4^{(3)})^{4-}]$ ). Insofern erweitern die Nitridosilicate die strukturellen Möglichkeiten der Silicate und führen bei einem Verhältnis  $Si:N > 1:2$  zu höher kondensierten Raumnetzstrukturen, für die es bei den Oxosilicaten keine Analoga gibt. Ein Endpunkt zunehmender Vernetzung wird bei den Nitridosilicaten schließlich in  $Si_3N_4$ <sup>[5]</sup> erreicht, in dem gemäß  $\frac{3}{8}[Si_3^{(4)}N_4^{(3)}]$  alle Stickstoffatome ( $N^{3-}$ ) jeweils drei Si-Atome verbinden.

Nach den bisherigen Erfahrungen treten in Si-N-Gerüsten keine Stickstoffatome auf, die gleichzeitig vier Si-Tetraederzentren verknüpfen ( $N^{4-}$ ). Ein solches Strukturmotiv ist in kondensierten Tetraederstrukturen erst dann zu erwarten, wenn das Verhältnis von Tetraederzentren T zu verbrückenden Atomen X im Bereich  $1.0 \geq T:X \geq 0.75$  liegt, was bei Nitridosilicaten(IV) kationische Si-N-Teilstrukturen erfordert und bislang nicht beobachtet wurde<sup>[6]</sup>. Mit  $BaYbSi_4N_7$  fanden wir nun die erste Verbindung, in der Stickstoff jeweils vier Siliciumatome verknüpft (vgl. Schema 1).



Schema 1. Stickstoffatome können in Nitridosilicaten an zwei, drei oder vier Si-Tetraederzentren kovalent gebunden sein.

Das neue Nitridosilicat wurde durch Umsetzung<sup>[7]</sup> stöchiometrischer Mengen von Ba- und Yb-Metall mit Siliciumdiimid  $Si(NH)_2$  im HF-Ofen<sup>[11]</sup> unter Stickstoff synthetisiert [Gl. (c)].  $BaYbSi_4N_7$  entsteht bei diesem Verfahren einphasig<sup>[8]</sup> und



grobkristallin als farbloser Feststoff. Wie alle bislang von uns synthetisierten Nitridosilicate ist  $BaYbSi_4N_7$  bis über  $1600^\circ C$  stabil und wird auch durch heiße Säuren und Laugen nicht angegriffen.

## BaYbSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> – überraschende strukturelle Möglichkeiten in Nitridosilicaten \*\*

Hubert Huppertz und Wolfgang Schnick \*

Professor Hans Georg von Schnering zum 65. Geburtstag gewidmet

Ein neuartiger präparativer Zugang zu ternären Nitridosilicaten gelang uns kürzlich über die einfache Umsetzung von Erdalkali- und Lanthanoidmetallen mit Siliciumdiimid in einem speziell entwickelten Hochfrequenz(HF)-Ofen<sup>[1–3]</sup>. Diese Reaktionen können als das Auflösen von unedlen Metallen in einer

[\*] Prof. Dr. W. Schnick, Dipl.-Chem. H. Huppertz  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
D-95440 Bayreuth  
Telefax: Int. +921/55-2788  
E-mail: wolfgang.schnick@uni-bayreuth.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm „Nitridobrücken“, Projekt SCHN 377/7-1 und 2, sowie Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Programm) gefördert.

Nach der Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen<sup>[9]</sup> liegt in  $\text{BaYbSi}_4\text{N}_7$  eine Raumnetzstruktur eckenverknüpfter  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder gemäß  ${}^3_4[(\text{Si}^{[4]}\text{N}^{[2]}\text{N}^{[4]})^{5-}]$  vor. Obwohl bei einem stöchiometrischen Verhältnis von Si:N = 4:7 hier eigentlich eine Verknüpfung  ${}^3_4[(\text{Si}^{[4]}\text{N}^{[2]}\text{N}^{[3]})^{5-}]$  zu erwarten wäre, wurden keine  $\text{N}^{[3]}$ -Atome gefunden. Statt dessen liegt eine entsprechende Anzahl  $\text{N}^{[4]}$ -Brücken vor, die vier Si-Tetraederzentren verbinden. Erwartungsgemäß sind die Bindungslängen in  $\text{BaYbSi}_4\text{N}_7$  zu diesen  $\text{N}^{[4]}$ -Atomen deutlich länger (Si-N: 188–196 pm) als zu den  $\text{N}^{[2]}$ -Atomen (Si-N: 170–172 pm).

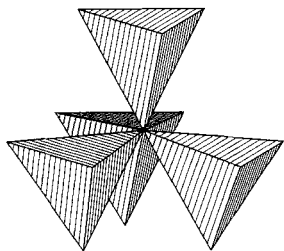


Abb. 1. Jeweils vier  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder sind über ein gemeinsames Stickstoffatom zu  $[\text{N}(\text{SiN}_3)_4]$ -Einheiten verknüpft. Die gesamte Si-N-Raumnetzstruktur in  $\text{BaYbSi}_4\text{N}_7$  ist aus diesen sternähnlichen Baueinheiten aufgebaut.

Die Si-N-Gerüststruktur in  $\text{BaYbSi}_4\text{N}_7$  wird aus den in Abbildung 1 dargestellten Baueinheiten  $[\text{N}(\text{SiN}_3)_4]$  mit sternähnlicher Gestalt aufgebaut. Unter Verknüpfung dieser Gruppen über gemeinsame N-Atome bildet sich eine Stapelvariante des wurztitananalogen Aluminiumnitrid-Strukturtyps (Abb. 2). Durch systematisches Entfernen von Tetraedern aus dieser Struktur bilden sich entlang  $[100]$  Kanäle aus Sechseringen, in denen die  $\text{Ba}^{2+}$ - und  $\text{Yb}^{3+}$ -Ionen angeordnet sind. Die Metall-Ionen sind anti-kuboktaedrisch ( $\text{Ba}^{2+}$ ) bzw. oktaedrisch ( $\text{Yb}^{3+}$ ) durch Stickstoffatome des  $\text{Si}_4\text{N}_7$ -Gerüsts koordiniert. Die Ba-N- und Yb-N-Kontaktstände (298–305 pm bzw. 229–231 pm) entsprechen dabei annähernd der Summe der Ionenradien<sup>[10]</sup>.

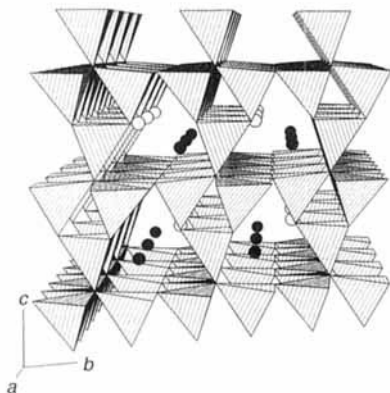


Abb. 2. Kristallstruktur von  $\text{BaYbSi}_4\text{N}_7$ . Die  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder sind als geschlossene Polyeder, die  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen als graue und die  $\text{Yb}^{3+}$ -Ionen als schwarze Kugeln dargestellt.

Mit den in  $\text{BaYbSi}_4\text{N}_7$  erstmals nachgewiesenen  $\text{N}^{[4]}$ -Verknüpfungen von jeweils vier Si-Tetraederzentren werden die strukturellen Möglichkeiten der Nitridosilicate um eine überraschende Dimension erweitert. Insbesondere bei hochkondensierten Nitridosilicaten (Si:N > 1:2) sollten somit besonders hochvernetzte Si-N-Gerüststrukturen möglich sein, für die attraktive Materialeigenschaften – hohe mechanische, thermische und chemische Stabilität – prognostiziert werden können. Während die Strukturchemie der Oxosilicate neben terminalen Sauerstoffatomen auf einfach verbrückende  $\text{O}^{[2]}$ -Atome beschränkt ist, ergeben sich in den Nitridosilicaten mit  $\text{N}^{[2]}$ -,  $\text{N}^{[3]}$ - sowie  $\text{N}^{[4]}$ -Verknüpfungen von Si-Tetraederzentren weit-

reichende Variationsmöglichkeiten, für die es bei den Oxosilicaten bislang keine strukturellen Analoga gibt und auch nicht geben kann<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 2. Mai 1996 [Z 9088]

**Stichworte:** Gerüststrukturen • Hochtemperatursynthese • Nitridosilicate • Silicate • Strukturaufklärung

- [1] T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1037.
- [2] T. Schlieper, W. Milius, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1380.
- [3] T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1535.
- [4] Einige Lanthanoidnitridosilicate  $\text{Ln}_3\text{Si}_4\text{N}_{11}$  (Ln = La, Ce, Pr, Nd) und  $\text{LnSi}_3\text{N}_5$  (Ln = Ce, Pr, Nd) sind inzwischen auch durch Umsetzung der Silicide  $\text{LnSi}_2$  und „ $\text{LnSi}_3$ “ mit  $\text{N}_2$  dargestellt worden: M. Woike, W. Jeitschko, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5105. Ein Problem bei diesem Verfahren besteht jedoch in der Vermeidung metallischer Verunreinigungen.
- [5] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 806.
- [6] Wohlbekannte Beispiele für  $\text{N}^{[4]}$ -Verknüpfungen in Nitriden sind BN und AlN.
- [7] In einem typischen Ansatz wurden jeweils 1 mmol der Metalle mit  $\text{Si}(\text{NH})_2$  in einer Glove-Box unter Argon innig vermischt und in einem Wolfram-Tiegel in den HF-Reaktorraum überführt. Unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre wurde die Reaktionsmischung zunächst auf 1650 °C langsam erhitzt, bei dieser Temperatur 2 h gehalten und anschließend innerhalb von 15 h auf 1400 °C langsam abgekühlt. Am Ende der Umsetzung wurde das Produkt auf Raumtemperatur abgeschreckt.
- [8] Die Zusammensetzung  $\text{BaYbSi}_4\text{N}_7$  wurde in Übereinstimmung mit der Strukturanalyse durch energiedispersive Röntgenmikroanalyse (Ba, Yb, Si) sowie quantitative Bestimmung durch die Fa. Pascher (Remagen) bestätigt. Die Abwesenheit von Wasserstoff (NH) wurde IR-spektroskopisch überprüft.
- [9]  $\text{BaYbSi}_4\text{N}_7$ ;  $P6_3mc$ ,  $a = 603.07(2)$ ,  $c = 981.98(4)$  pm,  $Z = 2$ , Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $F(000) = 462.0$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 22.07 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\omega$ -Scan, 11 456 gemessene Reflexe im Bereich  $2^\circ \leq \theta \leq 95^\circ$ , 1144 symmetrieunabhängige Reflexe mit  $F_o^2 \geq 0 \sigma(F_o^2)$ , empirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scans),  $R_{\text{int}} = 0.0728$ ; die Kristallstruktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXTL-Plus, Vers. 5.03) gelöst und nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren gegen  $F^2$  mit allen Daten anisotrop verfeinert, 32 verfeinerte Parameter,  $R1 = 0.0210$ ,  $wR2 = 0.0475$ ,  $\text{GOF} = 1.06$ . Die absolute Struktur wurde bestimmt, Flack-Parameter  $x = 0.151(8)$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldsdorfen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405194 angefordert werden.
- [10] W. H. Baur, *Crystallogr. Rev.* **1987**, 1, 59.
- [11] Zwar liegen in Stishovit gemäß  ${}^3_4[\text{Si}^{[6]}\text{O}^{[3]}]$  ebenfalls  $\text{O}^{[3]}$ -Verbrückungen vor, gleichzeitig ist in dieser Hochdruckmodifikation aber auch die Koordinationszahl der Si-Atome von vier auf sechs erhöht. Vgl. auch: F. Liebau: *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1985**.

## Ein ungewöhnlich stabiles Pentaethinylcyclopentadienyl-Radikal\*\*

Norbert Jux, Karoly Holczer\* und Yves Rubin\*

Eine der größten Herausforderungen der Fulleren-Chemie ist der Einschluß von Atomen oder Metall-Ionen in das Kohlenstoffgerüst von  $\text{C}_{60}$ <sup>[1,2]</sup>. Schwarz et al. und Saunders et al. haben gezeigt, daß sich Edelgase wie Helium in Fullerene

[\*] Prof. Y. Rubin, Dr. N. Jux  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California, Los Angeles  
Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)  
Telefax: Int. + 310/206-7649  
E-mail: rubin@chem.ucla.edu  
Prof. K. Holczer  
Department of Physics  
University of California, Los Angeles  
Los Angeles, CA 90095 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom US Office of Naval Research (N00014-94-1-0534) gefördert. K. H. dankt der National Science Foundation (DMR-9404166) für die Unterstützung durch ein mit einer 360D-Dice-ENDOR-Einheit ausgestattetes Bruker-ESP-380e-Spektrometer. N. J. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Postdoktoranden-Stipendium.