

**Ein neuer Schichtsilicatstrukturtyp:
der Zeolithvorläufer RUB-15:
[N(CH₃)₄]₈[Si₂₄O₅₂(OH)₄] · 20 H₂O****

Uwe Oberhagemann, Parwis Bayat, Bernd Marler,
Hermann Gies* und Jordi Rius

Synthesemechanismen und rationale Synthesekonzepte von Zeolithen sind Gegenstand aktueller präparativ anorganischer Untersuchungen. Während der siebziger und achtziger Jahre wurde versucht, Vorläufer („Precursor“) als in der Silicatlösung existierende Spezies zu identifizieren, die im Verlauf der Kristallisation durch Kondensation selektiv zu bestimmten Zeolith-Strukturtypen führen sollten^[1, 2]. In den neunziger Jahren wurde die strukturdirigierende Wirkung sowohl von Templatmolekülen^[3–5] als auch von selbstorganisierenden Templat/Silicat-Spezies^[6–8] als Schlüssel für die Kristallisation der mikro- und mesoporösen Silicatgerüststrukturen diskutiert. Wir stellen hier einen kristallinen Zeolithvorläufer vor, der templatgesteuert unter milden Hydrothermalsynthesebedingungen erhalten wurde.

Das kristalline Schichtsilicat mit dem Codenamen RUB-15 wurde aus wässriger Tetramethylammoniumsilicatlösung im Temperaturbereich 120–140 °C erhalten. Die thermogravimetrische Analyse der Verbindung ergab den Anteil von flüchtigen Bestandteilen in der Struktur zu ca. 39 %. Die ²⁹Si- und ¹³C-Festkörper-NMR-Spektroskopie (Probenrotation unter dem magischen Winkel, magic angle spinning, MAS) zeigte, daß die Silicatschicht aus Q³-($\delta = -101$) und Q⁴-verknüpftem Silicium ($\delta = -108$) im Mengenverhältnis 2:1 besteht und daß Tetramethylammonium(TMA)-Ionen ($\delta = 56.4$) als Gegenionen vorhanden sind. Das Röntgenpulverdiagramm wurde orthorhombisch mit den Gitterkonstanten $a = 27.92$, $b = 8.41$ und $c = 11.52$ Å indiziert. Die Auswertung der systematischen Auslösungen ist mit den Raumgruppen *Ibam* und *Iba2* kompatibel. Die Rietveld-Verfeinerung der Struktur zeigte dann (siehe unten), daß RUB-15 die Symmetrie *Iba2* hat.

Silicatstrukturen geringer Dichte wie RUB-15 sind häufig nur mäßig gut kristallin und haben geringe Streukraft. Je nach Komplexität der Struktur sind eindeutig indizierbare Reflexe im Röntgenpulverdiagramm nur bis zu d -Werten von ca. 2 Å ($2\theta \approx 45^\circ$, bei $\lambda = 1.5406$ Å) zu erhalten. Im Fall von RUB-15 konnte die Beugungsinformation bis zu einer Auflösung von ca. 2.0 Å für die Strukturbestimmung genutzt werden. Diese Auflösung reicht aus, um benachbarte [SiO₄]-Tetraederbausteine in der Elektronendichtekarte klar zu unterscheiden.

Die Kristallstruktur von RUB-15 wurde aus den integralen Intensitäten der eindeutig indizierbaren Reflexe durch Direkte Methoden mit einer modifizierten Tangensformel^[9] gelöst. Die Struktur der Silicatschichten wurde aus dem Lösungsvorschlag direkt erhalten und für die weitere Strukturanalyse durch ein Distance-Least-Squares(DLS)-Verfahren geometrisch optimiert. In der anschließenden Rietveld-Verfeinerung^[10] wurde dieses Modell der Teilstruktur zunächst invariant gehalten und

als phasenbestimmender Teil für Differenz-Fourier-Rechnungen genutzt. Für die Verfeinerung wurden dann alle Röntgenbeugungsinformationen bis zu einem Winkel von $65^\circ 2\theta$ einbezogen. Diese Rechnungen ergaben eindeutig die Lagen der TMA-Ionen. Nach Lokalisierung der Kationen war es dann möglich, das in der Massenbilanz noch fehlende Hydratwasser festzustellen und in der Rietveld-Analyse zu berücksichtigen. Die Ergebnisse der Verfeinerung einschließlich der verwendeten Restraints sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Einen Vergleich der gemessenen und berechneten Röntgendifagrame nach dem letzten Verfeinerungsschritt zeigt Abbildung 1.

Tabelle 1. Meßparameter und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung.

Diffraktometer	Siemens D5000 mit 6° OED
Wellenlänge [Å]	1.5406
2θ-Bereich [° 2θ]	5–65
Schrittweite [° 2θ]	0.00776
Zahl der Beobachtungen	7133
Zahl der Reflexe	260
Zahl der soft restraints	45
Zahl der strukturellen Variablen	57
Zahl der Profilparameter	6
Ausgewertete Profilbreite	10 × FWHM
Raumgruppensymmetrie	<i>Iba2</i>
Gitterparameter	
a_0 [Å]	27.905(6)
b_0 [Å]	8.408(1)
c_0 [Å]	11.518(2)
FWHM bei 20.0° [° 2θ]	0.115
R_F	0.086
R_{wp}	0.114
R_{exp}	0.089
Wichtungsfaktor für soft restraints	10

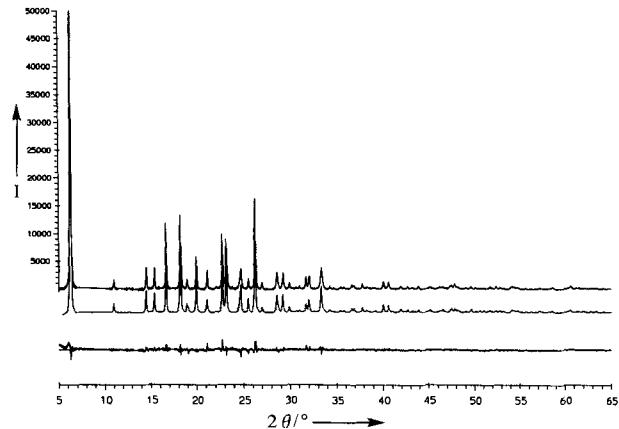


Abb. 1. Das gemessene und das berechnete Röntgenpulverdiagramm von RUB-15 sowie deren Differenz nach Abschluß der Rietveld-Verfeinerung. I = Intensität (willkürliche).

In Übereinstimmung mit dem Ergebnis der ²⁹Si-Festkörper-MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchung ist die Silicatschicht aus dreifach verknüpften [SiO₃OH]⁻ (|[SiO₃O⁻]|) und vierfach verknüpften [SiO₄]-Tetraederbaueinheiten im Mengenverhältnis 2:1 aufgebaut (Abb. 2). Sie weist dabei Halbkäfige auf, die aus zwei Sechser-Ringen und zwei Vierer-Ringen gebildet werden und die einem halben Käfig der Sodalithstruktur ähneln. In diesen Halbkäfigen sind die TMA-Ionen – mit einer Methylgruppe in den Holhraum – weisend eingelagert und füllen so den Hohlraum optimal aus. Diese Anordnung wird auch durch die chemische Verschiebung des ¹³C-NMR-Signals, $\delta = 56.4$, gestützt, die ihrer Größenordnung nach zwischen den

[*] Prod. Dr. H. Gies, Dipl.-Min, U. Oberhagemann, Dipl.-Min. P. Bayat, Dr. B. Marler, Institut für Mineralogie der Universität D-44780 Bochum
Telefax: Int. + 234/7094433
Dr. J. Rius

Institut de Ciència de Materials de Barcelona, Bellaterra, Catalonia (Spanien)
[**] H. G. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung eines Teiles der Arbeit (Gi 139-13/1). J. R. dankt der spanischen Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) für die Finanzierung der Kooperation (accion integrata hispano-alemana HA94-086).

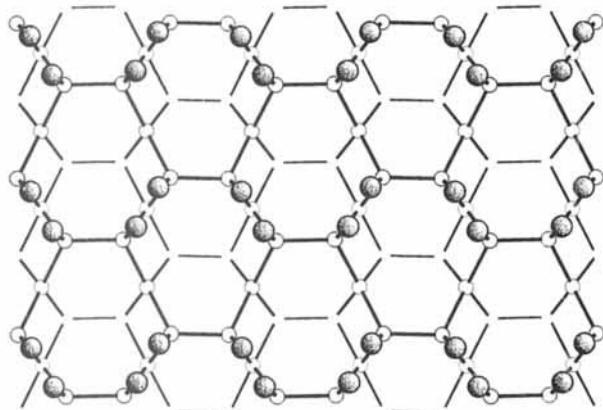


Abb. 2. Schematische Darstellung eines Ausschnitts der Silicatschicht von RUB-15 mit den terminalen OH-Gruppen (Projektion entlang [100]). An den Kreuzungspunkten befinden sich Siliciumatome, die Sauerstoffatome sind etwa in der Mitte zwischen zwei Siliciumatomen lokalisiert (schraffierte Kugeln = OH).

Werten für TMA-Ionen im sehr großen Käfig des Zeolithen Faujasit ($\delta = 56.7$) und für TMA als freies Ion ($\delta = 56.0$) liegt^[11]. Wassermoleküle und Hydroxidionen schließen die Schicht ab, indem sie über Wasserstoffbrückenbindungen die terminalen Sauerstoffatome der Silicatschicht in eine Fünfer-Ring-Anordnung einbinden. Auf diese Weise wird das TMA-Ion vollständig in die Schicht eingebettet (Abb. 3).

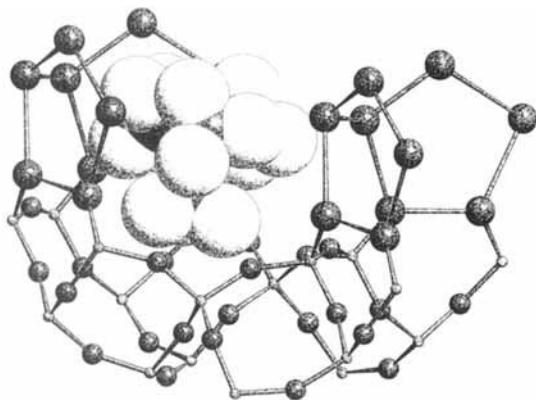


Abb. 3. Das TMA-Ion, eingebettet in die hydratisierte Silicatschicht. Das TMA-Ion ist als raumfüllendes Kalottenmodell dargestellt. Kleine, mittelgroße und große Kugeln = Si, O bzw. OH, H_2O .

Die Silicatschichten mit ihren Silanolgruppen und Wassermolekülen sind über ein zusätzliches, zwischen den Schichten angeordnetes Wassermolekül verknüpft. In der Röntgenstrukturanalyse ergeben sich für dieses Moleköl, von dem nur das O-Atom lokalisiert wurde, eine tetraedrische Koordination zu vier nächsten Nachbarn im Abstand von $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen (mit $d_{\text{O}-\text{O}} = 2.5-2.9 \text{ \AA}$) (Abb. 4, oben). Diese Anordnung ist nur ein räumlich oder zeitlich gemitteltes Modell für die Lage des dreiatomigen Wassermoleküls, die methodisch bedingt nicht aufgelöst wird. Die Positionen der Wasserstoffatome sind wegen ihrer geringen Streukraft nicht zu ermitteln. Die positive Ladung des TMA-Ions wird durch eine negative Ladung kompensiert, die über das Wasserstoffbrückenbindungssystem aus Wassermolekülen, Hydroxidionen und den Silanolgruppen delokalisiert ist.

Die Struktur von RUB-15 weist somit ein dreidimensionales Bindungsnetzwerk auf, das aus schichtartigen Silicat-Ionen und Wassermolekülen bzw. Hydroxidionen besteht, die miteinander

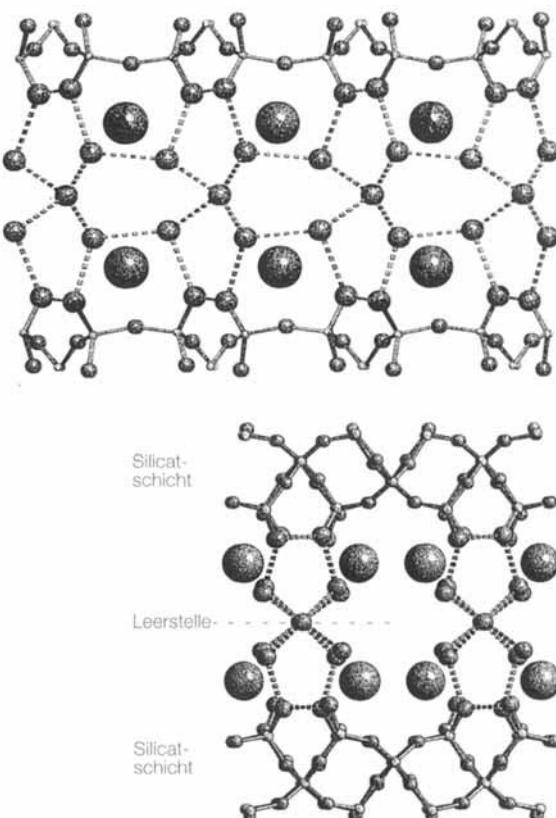


Abb. 4. Das Wasserstoffbrückensystem in RUB-15: Gestrichelte Bindungen sind Wasserstoffbrücken, ausgezogene Linien sind Si-O-Bindungen. Oben: Projektion entlang [010], unten: Projektion entlang [001]. Kugeln nach steigender Größe: Si, O, OH und H_2O , TMA.

über Wasserstoffbrücken verbunden sind. Die Stapelung der Silicatschichten erfolgt entlang der a -Achse der Elementarzelle unter Berücksichtigung der Innenzentrierung. Zwischen jeweils vier TMA-Ionen existiert eine Leerstelle in der Struktur (Abb. 4, unten), die groß genug ist, um durch ein weiteres Wassermoleköl besetzt zu werden. Die Besetzung dieser Leerstelle mit einem Wassermoleköl würde zu einer Hydratschicht führen, die der Silicatschicht topologisch äquivalent wäre, und so ein wechselseitig gelagertes Silica-Wasser-Tetraedergerüst aufbauen. Unsere Verfeinerungsrechnungen belegen jedoch eindeutig das Fehlen dieses Wassermoleküls und das Vorhandensein eines schmalen, kanalförmigen Hohlraums in der Struktur.

Die Zusammensetzung der Elementarzelle wird von der Strukturverfeinerung als $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_8[\text{Si}_{24}\text{O}_{52}(\text{OH})_4] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ gegeben.

Das hier vorgestellte Schichtsilicat RUB-15 lässt sich in eine Reihe von Einschlusverbindungen des Tetramethylammonium-Ions unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung einordnen. TMA ist ein sehr effektives Templatkation und zeigt in Gegenwart von netzwerkbildenden Molekülen und Ionen (H_2O , $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{AlO}_4]^{5-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$) eine starke strukturdireigende Wirkung zu käfigartigen Einschlusverbindungen. Tabelle 2 zeigt eine Auswahl von Clathratverbindungen, die unter Verwendung von Tetramethylammonium-Ionen synthetisiert wurden und diese in der Struktur enthalten.

Das TMA-Ion besetzt jeweils käfigartige Hohlräume, die entweder nur aus Wassermolekülen, nur aus $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern oder aber aus verschiedenartigen Kombinationen, beispielsweise $\text{H}_2\text{O} + [\text{SiO}_4]^-$; $[\text{AlO}_4]^- + [\text{PO}_4]^{3-}$ -Tetraedern, bestehen können.

Während im System TMA + H_2O nur Verbindungen mit einem dreidimensional vierfach verknüpften Wassergestalt ent-

Tabelle 2. Vergleich ausgewählter Strukturen, die mit Tetramethylammonium in verschiedenen Synthesesystemen erhalten wurden.

Synthesesystem	TMA + H ₂ O	TMA + H ₂ O + SiO ₂	TMA + H ₂ O + SiO ₂ + Al ₂ O ₃	TMA + H ₂ O + P ₂ O ₅ + Al ₂ O ₃
Synthesetemperatur niedrig ($\approx 20^\circ\text{C}$)	Clathrathydrate [12, 13]	Silicathydrate [14] Inselsilicate	–	–
mittel ($\approx 130^\circ\text{C}$)	–	RUB-15 Schichtsilicat	Sodalith [16] Gismordin [17] poröse Gerüstsilicat	AlPO ₄ -20 (Sodalith) [19] poröses Gerüstaluminiumphosphat
hoch ($\approx 180^\circ\text{C}$)	–	Dodecasil 3C [15] poröses Gerüstsilicat	NU-1 [18] poröses Gerüstsilicat	AlPO ₄ -12-TAMU [20] poröses Gerüstaluminiumphosphat

stehen, fallen im System TMA + H₂O + SiO₂ bei hohen SiO₂- und TMA-Konzentrationen und Raumtemperatur TMA-Silicathydrate aus. Strukturanalysen zeigten, daß in TMA-Silicathydraten Silicat-Ionen (Doppelvierer-Ring-Silicat-Ionen) zusammen mit dem Hydratwasser ein dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk aufbauen, das ebenfalls käfigartige Hohlräume aufweist, die von TMA-Kationen belegt sind^[14].

Es zeigt sich weiterhin, daß im System TMA + H₂O + SiO₂ die Synthesetemperatur einen entscheidenden Einfluß auf den Kondensationsgrad der Silicat-Ionen nimmt. RUB-15, das bei erhöhten Temperaturen aber sonst ähnlichen Reaktionsbedingungen erhalten wird, hat ein zweidimensionales Silicat-Ion, dessen Beitrag zur Gesamtgitterenergie die erhöhte Stabilität ausmacht. Gleichzeitig nimmt der Anteil der schwachen Wasserstoffbrücken am Bindungsnetzwerk ab. Das TMA-Ion belegt hier ebenfalls käfigartige Hohlräume, die aus den silicatischen Sodalith-Halbkäfigen und zusätzlichen Wassermolekülen aufgebaut sind.

Aus der Strukturanalyse des Tetramethylammoniumsodaliths^[16] weiß man, daß der Sodalithkäfig in idealer Weise durch das Tetramethylammonium-Ion ausgefüllt wird und der Käfig mit dem organischen Kation ein typisches Gast-Wirt-Paar darstellen. Analog muß man annehmen, daß in der vorliegenden Schichtsilicatstruktur des RUB-15 das Tetramethylammonium-Ion eine Templatwirkung bei der Bildung und Stabilisierung der Silicatschicht hat.

Erhöht man die Synthesetemperatur im System TMA + H₂O + SiO₂ weiter, erhält man das Clathrathyl Dodecasil 3C, die dem Clathrathyl vom Typ II analoge Struktur von SiO₂. RUB-15 bildet somit ein Bindeglied in der Reihe Inselsilicat-hydrat-Schichtsilicathydrat-Gerüstsilicat, das die enge kristall-chemische Verwandtschaft von Wasser und SiO₂ weiter verdeutlicht^[21].

Die plättchenförmige Morphologie der RUB-15-Kristalle läßt vermuten, daß der Kristall relativ schnell an den Rändern der Silicatschicht durch Kondensation von Silicatbaueinheiten (vornehmlich [SiO₄]-Gruppen) wächst, während eine neue Silicatschicht verzögert aufgebaut wird. Durch die schnell ablaufenden Anlagerungen der TMA-Ionen können die halbkäfigartigen Nischen der Schicht mit der Template stabilisiert werden. Möglicherweise wird darüber hinaus die zum weiteren Wachstum der Silicatschicht notwendige Kondensation kleiner Silicatbaueinheiten durch die TMA-Ionen katalysiert.

Natriumschichtsilicate sind in ihrer H-Form wegen der sauren Eigenschaften für die heterogene Katalyse und wegen ihrer Ionenaustauschereigenschaften für industrielle Prozesse interessante Materialien^[22]. So wurde beispielsweise das Natriumschichtsilicat Kanemit vor wenigen Jahren als Zeolithersatz als Ionenaustauscher für Waschmittel eingeführt^[23]. Ebenso sind vielfältige Beispiele für die katalytischen Eigenschaften der Schichtsilicate beschrieben. Wegen der engen chemischen Ver-

wandtschaft zu den Natriumschichtsilicaten sind für das RUB-15 ähnliche Eigenschaften zu erwarten. Von besonderem Interesse sollten dabei die mit den aciden Zentren verbundenen, (nach Entfernung der TMA-Ionen) leeren Halbkäfige sein, die zu einer formselektiven Katalyse an der äußeren Silicatoberfläche führen könnten.

Kürzlich wurden zwei Schichtsilicatstrukturen^[24, 25] publiziert, die als Zeolithvorläufer fungieren können. Durch einfaches Erhitzen gehen die Materialien unter Kondensation in die entsprechenden Zeolithstrukturen, MCM-22 bzw. Ferrierit, über. Bei geeigneter Temperaturbehandlung kann ein ähnliches Verhalten auch für RUB-15 erwartet werden, da RUB-15-Silicatschichten aus Sodalith-Halbkäfigen aufweist, die durch kondensationsfähige Silanolgruppen abgeschlossen werden und so perfekt vorgeformte Bausteine für die Gerüststruktur des Zeolithen Sodalith bereitstellt.

Experimentelles

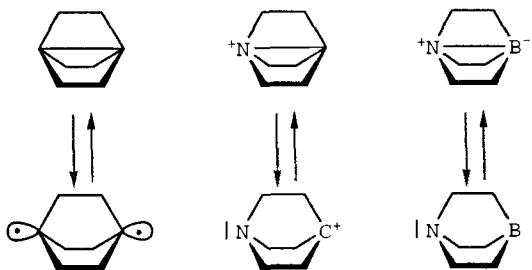
RUB-15 kristallisierte aus einer Reaktionsmischung der Zusammensetzung SiO₂:TMAOH:H₂O = 1.00:0.75:55.52. Diese Lösung wurde zur Reaktion in mit Teflon ausgekleidete Autoklaven gefüllt (Füllgrad ca. 60%) und in Trockenschränken im Temperaturbereich von 120–140 °C ca. vier Wochen umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen, bei 80 °C getrocknet und mit Röntgenpulvermethoden identifiziert.

Eingegangen am 7. Juni 1996 [Z 9198]

Stichworte: Festkörperstrukturen · Siliciumverbindungen · Zeolithe

- [1] R. A. van Santen, J. Keijspers, G. Ooms, A. G. T. G. Kortbeek in *New Developments in Zeolites Science and Technology* (Hrsg.: Y. Murakami, A. Iijima, J. W. Ward), Elsevier, Amsterdam, **1986**, S. 169–175.
- [2] C. T. G. Knight, *Zeolites* **1990**, *10*, 140–144.
- [3] H. Gies, B. Marler, *Zeolites* **1992**, *12*, 42–49.
- [4] K. R. Franklin, B. M. Lowe in *Zeolites: Facts, Figures, Future, Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 49 A (Hrsg.: P. A. Jacobs, R. A. van Santen), Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 179–188.
- [5] A. Moini, K. D. Schmitt, E. W. Valyocsik, R. F. Polomski, *Zeolites* **1994**, *14*, 504–511.
- [6] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10842.
- [7] C.-Y. Chen, S. L. Burkett, H.-X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 27–34.
- [8] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Magrolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurti, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **1993**, *261*, 1299–1303.
- [9] J. Rius, J. Sane, C. Miravittles, H. Gies, B. Marler, U. Oberhagemann, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1995**, *51*, 840–845. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405713 angefordert werden.
- [10] C. Baerlocher, X-ray Rietveld System XRS-82, Institut für Kristallographie und Petrographie, ETH Zürich, **1991**.
- [11] S. Hayashi, K. Susuki, S. Shin, K. Hayamizu, O. Yamamoto, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *113*, 368–371.
- [12] R. K. McMullen, T. C. W. Mak, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 2338–2345.
- [13] D. Mootz, R. Seidel, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1990**, *8*, 139–157.

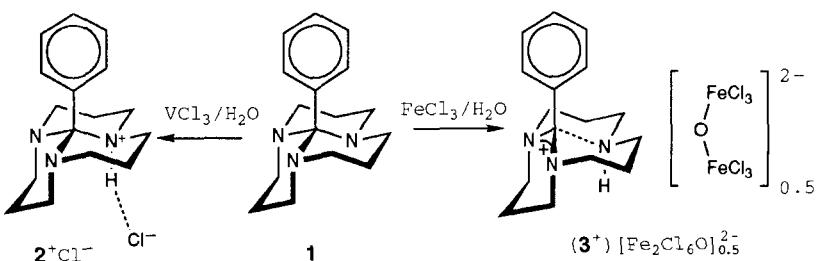
- [14] a) Y. I. Smolin, Y. F. Shepelev, R. Pomes, D. Hoebbel, W. Wieker, *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)* **1979**, *24*, 19–23; b) M. Wiebecke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1507–1508; c) M. Wiebecke, D. Hoebbel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2451–2455; d) M. Wiebecke, M. Grube, H. Koller, G. Engelhardt, J. Felsche, *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 55–63.
- [15] J. Patarin (ENSC de Mulhouse, Mulhouse, Frankreich), persönliche Mitteilung.
- [16] C. Baerlocher, W. M. Meier, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 1853–1860.
- [17] C. Baerlocher, W. M. Meier, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 1285–1293.
- [18] G. Bellussi, R. Millini, A. Carati, G. Maddinelli, A. Gervasini, *Zeolites* **1990**, *10*, 642–649.
- [19] S. T. Wilson in *Introduction to Zeolites Science and Practice, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 58* (Hrsg.: H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen), Elsevier, Amsterdam, **1991**, S. 137–151.
- [20] P. R. Rudolf, C. Sadarriaga-Molina, A. Clearfield, *J. Chem. Phys.* **1986**, *90*, 6122–6125.
- [21] F. Liebau in *The Physics and Technology of Amorphous SiO₂* (Hrsg.: R. A. B. Devine), Plenum Press, New York, **1988**, S. 15–35.
- [22] J. Cornier, J.-M. Popa, M. Guelmann, *L'actualité chimique* **1992**, 405–414.
- [23] J. Himmrich, W. Gohla, *Seifen, Öle, Fette, Wachse* **1994**, *120*(13), 784, 787, 790, 792.
- [24] R. Millini, G. Perego, W. O. Parker, Jr., G. Bellussi, L. Carluccio, *Microporous Mater.* **1995**, *4*, 221–230.
- [25] L. Schreyeck, P. Caullet, J. C. Mougenel, J.-L. Guth, B. Marler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2187–2188.



Schema 1. Theoretisch gut untersuchte Bindungslängenisomere bei organischen Verbindungen.

gen experimenteller Schwierigkeiten konnte allerdings keine der in diesen Arbeiten vorgeschlagenen Verbindungen hergestellt und auf Bindungslängenisomerie untersucht werden.

Wir versuchten, aus dem Orthoamid **1** Komplexe mit VCl_3 oder FeCl_3 analog zu denen mit CuCl_2 ^[5] herzustellen. Nach Kristallisation der Rohprodukte aus CH_2Cl_2 /Toluol über mehrere Wochen wurden allerdings farblose Kristalle von $\mathbf{2}^+\text{Cl}^-$ ^[6] und gelbliche Kristalle von $(\mathbf{3}^+)_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_6\text{O}]^{2-}$ ^[7] erhalten. Bei diesen Verbindungen handelt es sich wahrscheinlich um Addukte mit Säuren, welche aus eingedrungener Feuchtigkeit entstanden sind.



Im Fall von FeCl_3 wurde das große, relativ schwach koordinierende Anion $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6\text{O}]^{2-}$ gebildet, mit VCl_3 , dagegen das wasserstoffbrückenbildende Cl^- . In Abhängigkeit von der Wechselwirkung mit dem Anion wird entweder das Ammoniumkation $\mathbf{2}^+$ (Abb. 1) oder das Amidiniumkation $\mathbf{3}^+$ (Abb. 2) mit fast vollständig gebrochener N-C-Bindung erhalten. Bei einem ähnlichen Orthoamid (mit einem H-Atom statt eines Ph-

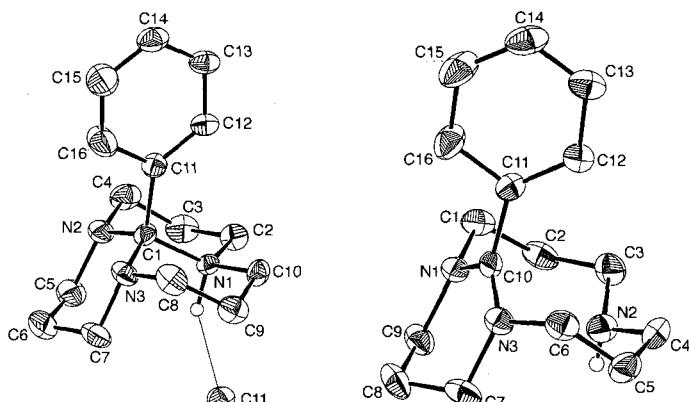


Abb. 1. Struktur von $\mathbf{2}^+\text{Cl}^-$ im Kristall; ausgewählte Bindungs-längen [pm] und -winkel [$^\circ$]: C1-N1 159.2(6), C1-N2 143.6(6); N2-C1-N3 113.0(4), N1-C1-C11 112.5(4).

Abb. 2. Struktur des Kations $\mathbf{3}^+$ im Kristall von $(\mathbf{3}^+)_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_6\text{O}]^{2-}$; ausgewählte Bindungs-längen [pm] und -winkel [$^\circ$]: N2-C10 269(1), C10-N1 133.3(8); N1-C10-N3 123.2(3), N1-C10-C11 115.7(4).

Lösungsmittelabhängige C-N-Bindungslängen in einem protonierten Orthoamid**

Randolf D. Köhn*, Guido Seifert und Gabriele Kociok-Köhn

In den frühen 70er Jahren schlugen Chatt et al. anhand von Röntgenstrukturanalysen von Übergangsmetallkomplexen^[1] und Hoffmann et al. anhand von theoretischen Studien^[2] eine neue Art der Isomerie vor, bei der sich die Isomere nur in den Bindungslängen unterscheiden. Die seitdem kristallographisch nachgewiesenen Bindungslängenisomere sind von Parkin^[3] in einem Übersichtsartikel zusammengefaßt worden. Bei den meisten (wenn nicht allen) Verbindungen wurden Fehler in der Interpretation der Röntgenstrukturdaten festgestellt. Da die Bindungslängenisomerie bei diesen Komplexen nicht einwandfrei nachgewiesen werden konnte, wurde das Auftreten dieser Isomerie angezweifelt^[1].

In frühen theoretischen Arbeiten wurden allerdings Bindungslängenisomere bei organischen Verbindungen beschrieben (Schema 1)^[4]. Die gegensätzliche Wirkung der Bindungsenergie und der Ringspannung führt zu zwei deutlich unterschiedlichen Energieminima; die zugehörigen Isomere unterscheiden sich in ihrer dominanten Elektronenkonfiguration (σ bzw. σ^*).

Anhand der Polaritätsunterschiede wurde eine Lösungsmittelabhängigkeit des Isomerengleichgewichts vorhergesagt. We-

[*] Dr. R. D. Köhn, G. Seifert
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/314-22168
E-mail: kociok@wap0203.chem.tu-berlin.de

Dr. G. Kociok-Köhn
Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Humboldt-Universität
Hessische Straße 1–2, D-10115 Berlin

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. R. D. K. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Habilitationsstipendium und Prof. H. Schumann für die Unterstützung der Arbeit.