

- W. D. Harman, *Organometallics* **1999**, *18*, 573–581; c) Pt-Komplex: J. Bordner, D. W. Wertz, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1639–1643; d) W-Komplex: C. A. Toledano, A. Parlier, H. Rudler, J.-C. Daran, Y. Jeannin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 576–578; e) W-Komplex: R. R. Schrock, S. W. Seidel, N. C. Mösch-Zanetti, D. A. Dobbs, K.-Y. Shih, W. M. Davis, *Organometallics* **1997**, *16*, 5195–5208.
- [22] I. G. Phillips, R. G. Ball, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4074–4079.
- [23] Ganz ähnlich verläuft die Reaktion von  $K_2(P_4tBu_4)$  mit  $tBuCl$ , die  $H_2P_4tBu_4$  und Isobuten liefert: M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hellmann, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *499*, 89–98.
- [24] a) J. P. Albrand, J. B. Robert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 644–645; b) L. R. Smith, J. L. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3852–3857; c) M. C. Fermin, S. W. Douglas, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 50, 12645–12646; d) K. Diemert, B. Kottwitz, W. Kuchen, *Phosphorus Sulfur* **1986**, *26*, 307–320.
- [25] Das Atom P3 weicht von der P1-P2-P4-P5-Ebene um 41.5(1) pm ab; der Diederwinkel zwischen den Ebenen P6-Ni1-P7 und P1-P2-P4-P5 beträgt 78.29(2)°.
- [26] V. Caliman, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *Chem. Commun.* **1997**, 1739–1740.
- [27] D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam, **1974**.
- [28] B. Deppisch, H. Schäfer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 748–752.
- [29] D. Fenske, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 600–602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 635–637.
- [30] W. Vokusil, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1963**, *82*, 302–304.
- [31] K. A. Jensen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1936**, *229*, 265–281.
- [32] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [33] Die Geometrien wurden mit dem Becke-Perdew-Funktional und SVP- sowie TZVP-Basis berechnet. Turbomole: a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354 (Dichtfunktionaltheorie, DFT); c) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660; K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theo. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124 (RI/J); d) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577 (SVP); e) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835 (TZVP).
- [34] Eine Frequenzberechnung ergab in einem Fall eine imaginäre Frequenz, die Erniedrigung auf  $C_1$  senkte die Energie nur um 3 kJ mol<sup>-1</sup> und veränderte die Bindungslängen um maximal 1 pm.
- [35] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833–1840.
- [36] Die TDDFT<sup>[36a,b]</sup>-Anregungen wurden mit der SVP-Basis<sup>[33d]</sup> und in der RI/J-Näherung<sup>[33c]</sup> berechnet. Rydberg-Anregungen werden mit TDDFT nur unzureichend beschrieben, weshalb das Spektrum nur bis zu 240 nm berechnet wurde. a) R. Bauernschmitt, M. Haeser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 573–578; b) R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454–464.

## NaBa<sub>2</sub>O – eine neue Perspektive in der Suboxidchemie\*\*

Grigori V. Vajenine und Arndt Simon\*

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie<sup>[1]</sup> zitiert in der Ausgabe von 1932 sämtliche Untersuchungen, in denen ein vermutlich metallisches Bariumsuboxid mit der Zusammensetzung Ba<sub>2</sub>O beschrieben wurde. Das Suboxid könne z. B. aus Ba und BaO bei ca. 1100 °C hergestellt werden. Im 1960 erschienenen Ergänzungsband<sup>[2]</sup> wurde jedoch die Existenz des Suboxids in Frage gestellt, und die Beobachtungen wurden auf eine Löslichkeit des metallischen Bariums in BaO zurückgeführt. Bisher wurde kein Bariumsuboxid verlässlich charakterisiert. Allerdings wurde vor etwa 30 Jahren die Chemie der Alkalimetall(A)-Suboxide entwickelt,<sup>[3]</sup> lange nach ersten Berichten über Caesiumsuboxide Anfang des letzten Jahrhunderts.<sup>[4]</sup> Alle untersuchten Caesium- und Rubidium-Verbindungen enthalten sauerstoffzentrierte A<sub>6</sub>O-Oктаeder, die in größeren Clustern flächenverknüpft vorliegen.

Das Motiv des oktaedrischen Clusters tritt auch in der wachsenden Familie der Erdalkalimetall(EA)-Subnitride auf, in denen EA<sub>6</sub>N-Cluster, diskret oder kondensiert, stöchiometrische Verbindungen mit Natrium bilden.<sup>[5]</sup> Die Alkalimetallsuboxide und Erdalkalimetallsubnitride sind durch eine ungewöhnliche räumliche Separierung von Bereichen mit ionischer Bindung innerhalb der A<sub>6</sub>O- oder EA<sub>6</sub>N-Cluster und metallischer Bindung zwischen den Clustern durch die überschüssigen Elektronen ausgezeichnet.

Unsere Suche nach entsprechenden Erdalkalimetallsuboxiden wurde auch durch Berichte über M<sub>3</sub>Ba<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (M = Ga, In)<sup>[6]</sup> und M<sub>2</sub>Ba<sub>21</sub>O<sub>5</sub> (M = Si, Ge),<sup>[7]</sup> die durch Flächenverknüpfung zwischen fünf Ba<sub>6</sub>O-Oктаedern gebildete Ba<sub>18</sub>O<sub>5</sub>-Cluster enthalten, ausgelöst. Diese Verbindungen erwiesen sich allerdings als Oxidhydride, wie etwa das rein ionische (Ba<sup>2+</sup>)<sub>21</sub>(Ge<sup>4-</sup>)<sub>2</sub>(O<sup>2-</sup>)<sub>5</sub>(H<sup>-</sup>)<sub>24</sub>.<sup>[8,9]</sup>

Flüssige Na-K-Legierung, Reaktionsmedium bei der Herstellung der Erdalkalimetallsubnitride, wurde auch bei Versuchen zur Bildung von Bariumsuboxiden eingesetzt. Dabei konnte man hoffen, ähnlich wie bei den Subnitriden NaBa<sub>3</sub>N,<sup>[13]</sup> Na<sub>5</sub>Ba<sub>3</sub>N<sup>[14]</sup> und Na<sub>16</sub>Ba<sub>6</sub>N,<sup>[15]</sup> durch zusätzliches Natrium stabilisierte Suboxide zu erhalten.

In ersten Versuchen<sup>[16]</sup> gelang es, Einkristalle einer neuen Verbindung zu erhalten. Die Kristallstruktur wurde anhand von Einkristall-<sup>[18]</sup> und Pulver-Röntgenbeugungsdaten<sup>[20]</sup> gelöst und verfeinert. Demnach hat die erste Verbindung im Na-Ba-O-System die Zusammensetzung NaBa<sub>2</sub>O.<sup>[22]</sup>

Als besonderes Merkmal der Struktur von NaBa<sub>2</sub>O fallen die statt der erwarteten Ba<sub>6</sub>O-Oктаeder vorliegenden Ba<sub>4</sub>O-

[\*] Prof. Dr. A. Simon, Dr. G. V. Vajenine  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)  
Fax: (+49) 711-689-1642  
E-mail: simon@sim.mpi-stuttgart.mpg.de

[\*\*] G.V.V. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung und der Max-Planck-Gesellschaft für finanzielle Unterstützung. Dank geht auch an O. Oeckler für die Einkristallbeugungsaufnahmen, an W. Röthenbach für die temperaturabhängigen Guinier-Aufnahmen und an O. Reckeweg für hilfreiche Diskussionen.

Tetraeder auf. Die Kantenverknüpfung der Tetraeder gibt  ${}^1_{\infty}[\text{Ba}_{4/2}\text{O}]^- \cong \text{Ba}_2\text{O}$ -Ketten, die parallel zueinander gestapelt und durch Natriumatome voneinander getrennt sind (Abbildung 1), ähnlich zur Anordnung der  $\text{Ba}_3\text{N}$ -Ketten in  $\text{NaBa}_3\text{N}^{[13]}$  und  $\text{Na}_5\text{Ba}_3\text{N}^{[14]}$ . Die  ${}^1_{\infty}[\text{Ba}_{4/2}\text{O}]$ -Ketten in  $\text{NaBa}_2\text{O}$

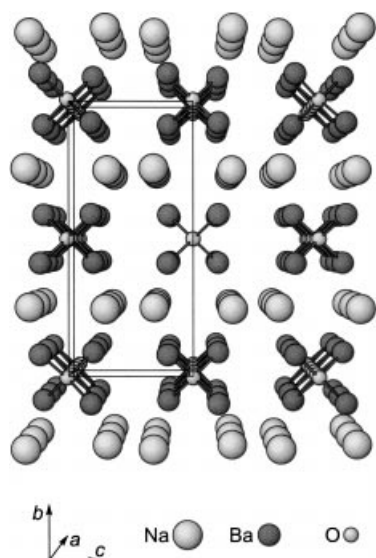


Abbildung 1. Ansicht der Kristallstruktur von  $\text{NaBa}_2\text{O}$  entlang der linearen  ${}^1_{\infty}[\text{Ba}_{4/2}\text{O}]$ -Kette. Die orthorhombische Elementarzelle ist gezeigt.

entsprechen den  ${}^1_{\infty}[\text{SiQ}_{4/2}]$ -Ketten ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) in Siliciumdichalkogeniden;<sup>[23]</sup> durch die Packung der  ${}^1_{\infty}[\text{Ba}_{4/2}\text{O}]$ -Ketten und der Na-Atome entsteht ein neuer Strukturtyp. Die Ketten bestimmen auch die bevorzugte Wachstumsrichtung der Kristalle, die einen nadelförmigen Habitus aufweisen. Der Ba-O-Abstand von 2.5286(3) Å ist deutlich kürzer als der von 2.76 Å in  $\text{BaO}$ ,<sup>[24]</sup> verursacht durch die erniedrigten Koordinationszahlen  $\text{Kz} = 2$  und 4 für Ba bzw. O in  $\text{NaBa}_2\text{O}$  gegenüber denen in  $\text{BaO}$  ( $\text{Kz} = 6$ ). Die Bindungslängen zwischen den Metallatomen ähneln denen in Natrium-Barium-Subnitriden und sind typisch für metallische Bindung im Einklang mit der Formulierung  $\text{Na}^+(\text{Ba}^{2+})_2\text{O}^{2-} \cdot 3\text{e}^-$ .

Die Anordnung der Metallatome in  $\text{NaBa}_2\text{O}$  lässt sich auf die raumzentrierte kubische (bcc-) Packung der beteiligten Elemente Na und Ba zurückführen. Im ersten Schritt werden Ba- und Na-Atome so angeordnet, dass jede dritte quadratische Schicht Na-Atome enthält, während die übrigen Lagen durch die Ba-Atome, dem  $\text{MoSi}_2$ -Strukturtyp<sup>[25]</sup> entsprechend, besetzt sind. Im zweiten Schritt wird die Hälfte der Tetraederlücken in den verbleibenden Ba-Doppelschichten in geordneter Weise mit O-Atomen gefüllt; die resultierenden  ${}^1_{\infty}[\text{Ba}_{4/2}\text{O}]$ -Ketten verlaufen parallel zur [110]-Richtung des ursprünglichen bcc-Gitters (Abbildung 2). Eine vollständige Besetzung der Lücken ergäbe den  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Strukturtyp.<sup>[26]</sup> Aus diesem formalen Aufbau resultiert ein ideales  $a:b:c$ -Verhältnis von  $\sqrt{2}:3:\sqrt{2}$  ( $\cong 1:2.12:1$ ) für  $\text{NaBa}_2\text{O}$ , welches innerhalb von 5% dem Verhältnis 0.95:2.21:1.00 für die beobachteten Gitterkonstanten entspricht. Der Wert  $c/\sqrt{2} = 4.91$  Å liegt im Übrigen zwischen den Werten für die Gitterkonstanten des elementaren Natriums ( $a' = 4.29$  Å) und

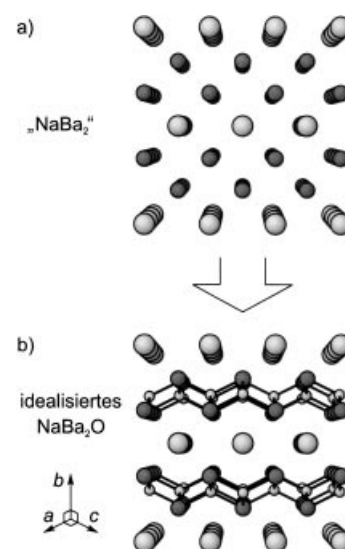


Abbildung 2. Aufbau der Kristallstruktur von  $\text{NaBa}_2\text{O}$ , abgeleitet vom raumzentrierten kubischen Gitter wie in elementarem Na oder Ba. Jede dritte Schicht des Gitters ist durch Na-Atome besetzt, die übrigen Lagen mit Ba-Atomen entsprechend der hypothetischen „ $\text{NaBa}_2$ “-Legierung (a). Idealisierte Kristallstruktur von  $\text{NaBa}_2\text{O}$  (b). Sie entsteht, wenn die Hälfte der tetraedrischen Lücken in Barium-Doppelschichten von „ $\text{NaBa}_2$ “ durch Sauerstoffatome gefüllt wird. Drehung ( $45^\circ$  um  $b$ ) mit Relaxierung der Modellstruktur mit Ba in  $(0,0.08333,3/4)$  und Na in  $(0,3/4,3/4)$  führt zur beobachteten Realstruktur von  $\text{NaBa}_2\text{O}$  (vgl. Abbildung 1).

Bariums ( $a' = 5.02$  Å), sodass der Bezug zur bcc-Struktur durchaus realistisch ist.

Überraschenderweise ist das Kristallvolumen von  $\text{NaBa}_2\text{O}$  pro Formeleinheit ( $V = V_{\text{Zelle}}/Z = 175.2$  Å<sup>3</sup>) größer als die Summe  $V(\text{Na}) + 2 V(\text{Ba}) = 166.3$  Å<sup>3</sup> (Tabelle 1). Auf den ersten Blick erscheint dies sinnvoll, weil durch die O-Atome zusätzliches Volumen beansprucht wird. Allerdings weisen alle bisher charakterisierten Suboxide und Subnitride der Alkali- und Erdalkalimetalle Kristallvolumina auf, die kleiner sind als die Summe der Volumina der Metalle. Dies ist auf die erhebliche Abnahme des Metallvolumens bei der Kationenbildung zurückzuführen. Die Volumenschrumpfung von  $\frac{1}{2}V(\text{Cs}_2\text{O}) - V(\text{Cs}) = -66.1$  Å<sup>3</sup> und  $V(\text{BaO}) - V(\text{Ba}) = -21.3$  Å<sup>3</sup> deutet an, dass das Einfügen des  $\text{O}^{2-}$ -Ions in die Kristallstruktur weniger zu Buche schlägt, als es die Volumenabnahme aufgrund der Bildung von  $\text{Cs}^+$  und  $\text{Ba}^{2+}$  erwarten lässt. In Suboxiden und Subnitriden führt jedoch die elek-

Tabelle 1. Kristallvolumen pro Formeleinheit sämtlicher Na-Ba-O-Verbindungen. Die ersten vier Zeilen sind mit Tabelle 5 in Lit. [14] identisch.

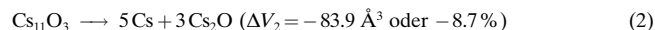
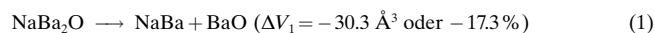
Material	$V = V_{\text{Zelle}}/Z$ [Å <sup>3</sup> ]	Volumen- änderung <sup>[a]</sup> [%]	$\text{BaO}_{z/y}$ -Restwert <sup>[b]</sup> [Å <sup>3</sup> ]	Lit.
Na	39.5	–	–	[31]
Ba	63.4	–	63.4	[31]
$\text{Na}_2\text{Ba}$	142.0	– 0.3	63.0	[29]
$\text{NaBa}$	102.8	– 0.1	63.3	[28]
$\text{NaBa}_2\text{O}$	175.2	+ 5.3	67.9	diese Arbeit
$\text{BaO}$	42.1	– 33.6	42.1	[24]

[a] Die prozentuale Volumenänderung für  $\text{Na}_x\text{Ba}_y\text{O}_z$  ist gegeben durch  $100 \times [V(\text{Na}_x\text{Ba}_y\text{O}_z) - x V(\text{Na}) - y V(\text{Ba})] / [x V(\text{Na}) + y V(\text{Ba})]$ . [b] Der  $\text{BaO}_{z/y}$ -Restwert für  $\text{Na}_x\text{Ba}_y\text{O}_z$  ist gegeben durch  $[V(\text{Na}_x\text{Ba}_y\text{O}_z) - x V(\text{Na})]/y$ .

trostatische Abstoßung zwischen den Anionen und den Leitungselektronen zu einer zusätzlichen Volumenzunahme. Dieser Effekt lässt sich beispielsweise mit den Werten  $V(\text{NaBa}_2\text{O}) - V(\text{Na}) - V(\text{Ba}) - V(\text{BaO}) = 30.2 \text{ \AA}^3$  und  $V(\text{Cs}_{11}\text{O}_3) - 5V(\text{Cs}) - 3V(\text{Cs}_2\text{O}) = 83.9 \text{ \AA}^3$ , d.h. etwa  $30 \text{ \AA}^3$  pro  $\text{O}^{2-}$ -Ion, quantifizieren. Der Grad der Aufweitung in Caesiumsuboxiden reicht nicht aus, um die Volumenverminderung durch Kationenbildung auszugleichen ( $V(\text{Cs}_{11}\text{O}_3) = 960.8 \text{ \AA}^3 < 11V(\text{Cs}) = 1273.7 \text{ \AA}^3$ ), genügt aber in  $\text{NaBa}_2\text{O}$ , weil die Abnahme im Falle  $\text{Ba} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$  deutlich kleiner als im Falle  $\text{Cs} \rightarrow \text{Cs}^+$  ist (siehe oben).

Andere strukturelle und chemische Gründe für das große Kristallvolumen von  $\text{NaBa}_2\text{O}$  sind 1) das Fehlen einer dichten Packung der Metallatome, 2) große Ba-Ba-Abstände zwischen den  $^\infty[\text{Ba}_{4/2}\text{O}]$ -Ketten ( $d_{\text{Ba-Ba}} \geq 4.959 \text{ \AA}$ ) mit der Einschränkung des Raums für die Leitungselektronen und der für  $\text{Ba}_3\text{N}$  diskutierten Konsequenz einer Aufweitung.<sup>[27]</sup> Das Volumen der Wigner-Seitz-Zelle von Na in den intermetallischen Phasen  $\text{NaBa}^{[28]}$  ( $V(\text{Na}) = 38.8 \text{ \AA}^3$ ) und  $\text{Na}_2\text{Ba}^{[29]}$  ( $V(\text{Na}) = 39.3 \text{ \AA}^3$ ) entspricht nahezu dem in metallischem Natrium ( $V(\text{Na}) = 39.5 \text{ \AA}^3$ ), hingegen ist es in  $\text{NaBa}_2\text{O}$  deutlich größer ( $V(\text{Na}) = 46.8 \text{ \AA}^3$ ). Dieser Befund weist in der Tat auf die unter 2) beschriebene Ursache, vielleicht sogar auf das Vorliegen von anionisch polarisierten Natriumatomen hin.<sup>[30]</sup>

Relativ große Kristallvolumina der Suboxide und Subnitride lassen vermuten, dass diese Verbindungen sich unter Druck zersetzen, etwa gemäß Gleichungen (1) und (2). Wir planen entsprechende Untersuchungen. Im Übrigen gibt es Hinweise auf die Existenz weiterer Verbindungen im Na-Ba-O-System, deren nähere Charakterisierung aussteht.



Eingegangen am 16. Mai 2001 [Z17122]

- [1] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Band Barium* (Hrsg.: E. Pietsch), Verlag Chemie, Weinheim, **1932**, S. 73–74.
- [2] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Band Barium* (Hrsg.: A. Kotowski), Verlag Chemie, Weinheim, **1960**, S. 278.
- [3] A. Simon, *Struct. Bonding* **1979**, 36, 81–127.
- [4] E. Rengade, *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1909**, 148, 1199–1202.
- [5] A. Simon, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 253–270.
- [6] C. Röhr, *Z. Kristallogr. Suppl.* **1995**, 9, 24.
- [7] C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1496–1500.
- [8] B. Huang, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1892–1899.
- [9] Es ist noch unklar, ob das andere beschriebene Suboxid,  $\text{Ba}_{17}\text{Al}_3\text{O}_{27}$ ,<sup>[10]</sup> das  $\text{Ba}_{17}\text{Al}_2\text{O}_{27}$ -Cluster der kondensierten sauerstoffzentrierten Metallktaeder enthält, durch Wasserstoff verunreinigt ist. Versuche einer Reproduktion gaben ein anderes ionisches Oxidhydrid,  $(\text{Ba}^{2+})_3\text{Al}^{3+}(\text{O}^{2-})_7\text{H}^-$ .<sup>[11, 12]</sup>
- [10] C. Röhr, R. George, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2311–2313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2115–2116.
- [11] B. Huang, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1998**, 141, 570–575.
- [12] M. Zumdick, G. Althoff, C. Röhr, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2001**, 57, 339–340.
- [13] P. E. Rauch, A. Simon, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1505–1506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1519–1521.
- [14] G. J. Snyder, A. Simon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1996–1999.
- [15] G. J. Snyder, A. Simon, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 713–715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 689–691.
- [16] Hergestellt und gehandhabt wurden die Verbindungen unter Ar entweder im Handschuhkasten oder mit Schlenk-Technik. Proben mit Einkristallen von  $\text{NaBa}_2\text{O}$  wurden wie folgt erhalten: Metallisches

Barium (Merck, 99.0 %, Reinigung durch zweifaches Destillieren; Entfernung von H bei 1270 K im Vakuum),  $\text{BaO}_2$  (Merck, 93 %), und Na-K-Legierung (Na, Merck, 99 %, und K, Merck, 98.0 %, als Legierung unter strömendem Argon durch eine Glasfritte filtriert) wurden entsprechend der Zusammensetzung  $\text{Na}_{15}\text{K}_7\text{Ba}_3\text{O}$  gemischt und unter Ar in eine Ta-Ampulle eingeschmolzen. Diese wurde in einer Ar-gefüllten Duran-Glas-Ampulle zehn Tage bei 620 K getempert und anschließend mit  $1 \text{ K h}^{-1}$  auf Raumtemperatur abgekühlt. Nadelförmige Einkristalle von  $\text{NaBa}_2\text{O}$  ließen sich manuell aus der flüssigen Legierung isolieren. Kleine Mengen der Kristalle (ca. 50 mg) wurden für Röntgenpulveraufnahmen und für Elementaranalysen gesammelt. Nach Entfernen der flüssigen Legierung in einer Presse besteht das gesamte feste Produkt nach Röntgenpulveruntersuchungen aus ca. 50 Gew.-%  $\text{NaBa}_2\text{O}$ , verunreinigt durch kubisches NaBa und hexagonales  $\text{Na}_2\text{Ba}$ .  $\text{NaBa}_2\text{O}$ -Pulver, verunreinigt durch NaBa und BaO (ca. 50 Gew.-%  $\text{NaBa}_2\text{O}$ ), kann auch aus einer Mischung von NaBa und  $\text{Na}_2\text{O}$  im Molverhältnis 2:1 bei 520 K hergestellt werden. Reines  $\text{NaBa}_2\text{O}$  konnte bisher nicht erhalten werden; ein bei der Reaktion nötiger Überschuss an Na und Ba führt bei Abkühlung zur beobachteten Verunreinigung.  $\text{NaBa}_2\text{O}$  – separierte Einkristalle mit Gaspulver zur Verringerung von Absorption verrieben – beginnen sich nach temperaturabhängigen Guinier-Aufnahme<sup>[17]</sup> ab 435 K zu BaO als einem Reaktionsprodukt zu zersetzen. Die vollständige Zersetzung findet bei 490 K statt. Die Reflexe von  $\text{NaBa}_2\text{O}$  können hingegen bis 525 K beobachtet werden, wenn die Probe einen Überschuss an Na und Ba aufweist. Eine Reaktion mit Glas kann nicht ausgeschlossen werden.

- [17] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **1971**, 4, 138–145.
- [18] Einzelheiten der Kristallstrukturlösung und der Verfeinerung der Einkristalldaten: CAD-4-Diffraktometer, Kristallgröße  $0.2 \times 0.15 \times 0.1 \text{ mm}$ , orthorhombisch, Raumgruppe *Cmma* (Nr. 67),  $a = 6.5907(3)$ ,  $b = 15.327(1)$ ,  $c = 6.9385(5) \text{ \AA}$ , Ba in  $8m$  (0,y,z) mit  $y = 0.08701(2)$  und  $z = 0.19869(5)$ , Na in  $4g$  (0, $\frac{1}{4}$ ,z) mit  $z = 0.6889(7)$ , O in  $4a$  ( $\frac{1}{4}$ ,0,0),  $V = 700.90(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.973 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 49.94^\circ$ ,  $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.56086 \text{ \AA}$ ,  $\omega$ - $\theta$ -Scan, gemessen bei 293 K, 2618 gemessene und 703 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.0216$ ), Absorptionskorrektur:  $\psi$ -scan,  $\mu = 5.877 \text{ mm}^{-1}$ , Kristallstruktur gelöst mit Direkten Methoden (SHELXS 97<sup>[19]</sup>), Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung (anisotrop für alle Atome) gegen  $F^2$  (SHELXL 97<sup>[19]</sup>), 15 Parameter verfeinert,  $R1 = 0.0297$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR2 = 0.0768$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R1 = 0.0309$  (alle Daten),  $wR2 = 0.0777$  (alle Daten), GOF = 1.183. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-411905 angefordert werden.
- [19] SHELXTL Version 5.1, Bruker AXS, **1998**.
- [20] Röntgenbeugungsdaten, die an Pulverproben von gemörserten, in Glaskapillaren eingeschmolzenen<sup>[16]</sup> Einkristallen gemessen wurden, wurden für eine Vollprofil-Rietveld-Verfeinerung mit dem CSD-Paket<sup>[21]</sup> verwendet. Die erhaltenen Atomlagen stimmen mit denen der Einkristalldatenverfeinerung überein, die ersteren waren allerdings weniger präzise. Die thermischen Auslenkungsparameter konnten nicht sinnvoll verfeinert werden; die Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab  $a = 6.5916(3)$ ,  $b = 15.3282(8)$  und  $c = 6.9628(4) \text{ \AA}$  mit  $R_{\text{int}} = 0.082$  und  $R_{\text{profil}} = 0.252$ .
- [21] „CSD—Universal program package for single crystal and/or powder structure data treatment“: L. G. Akselrud, Yu. N. Grin, P. Yu. Zavalij, V. K. Pecharsky, V. S. Fundamenskii, *12th European crystallographic meeting*, Moskau, **1989**, 3, 155 (<http://imr.chem.binghamton.edu/zavalij/CSD.html>).
- [22] Elementanalysen (%) von Proben gemörserter Einkristalle: gef. (ber.): Ba 84.5 und 84.8 (87.6), Na 8.3 und 8.7 (7.3), O 4.1 und 4.2 (5.1), K 1.1 und 1.3 (0); diese Ergebnisse stimmen mit einer kleinen Verunreinigung durch Na-K-Legierung überein. Metallanalysen wurden durch ICP-Atomemissionsspektrometrie (TJA IRIS Advantage) bestimmt, nachdem die Proben in wässriger Säure aufgelöst worden waren. Sauerstoff wurde als CO in IR-Absorptionsmessungen bestimmt, nachdem die Proben mit Graphit im Überschuss aufgeschmolzen worden war (Exhalograph EAO 220, Balzers). Der Wassergehalt wurde nach Oxidation der Proben in Sauerstoff bei 1320 K als Wasser IR-spektrometrisch bestimmt. Analysen größerer

Proben, die ca. 50 Gew.-%  $\text{NaBa}_2\text{O}$  enthalten, ergaben 0.008 und 0.012 Gew.-% H. Das entspricht nicht mehr als einem Wasserstoffatom pro 15  $\text{NaBa}_2\text{O}$ -Formeleinheiten.

- [23] J. Peters, B. Krebs, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, 38, 1270–1272.  
 [24] F. S. Galasso, *Structure and Properties of Inorganic Solids*, Pergamon, Oxford, **1970**, S. 64.  
 [25] W. H. Zachariasen, *Z. Phys. Chem.* **1927**, 128, 39–48.  
 [26] Z. Ban, M. Sikirica, *Acta Crystallogr.* **1965**, 18, 594–599.  
 [27] U. Steinbrenner, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 228–232.  
 [28] G. J. Snyder, A. Simon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1159–1160.  
 [29] G. J. Snyder, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1994**, 49, 189–192.  
 [30] Die Betrachtung zum Kristallvolumen von  $\text{NaBa}_2\text{O}$  ergibt ein zusätzliches Argument gegen eine mögliche Wasserstoffverunreinigung: Die Anwesenheit von Hydrid würde das Kristallvolumen eher verringern. Der Näherungswert  $V(\text{NaH}) + V(\text{BaH}_2) + V(\text{BaO}) = 126.8 \text{ \AA}^3$  für das Kristallvolumen von hypothetischem ionischem  $\text{Na}^+(\text{Ba}^{2+})_2\text{O}^{2-}(\text{H}^-)_3$  ist deutlich zu klein.  
 [31] F. S. Galasso, *Structure and Properties of Inorganic Solids*, Pergamon, Oxford, **1970**, S. 28.

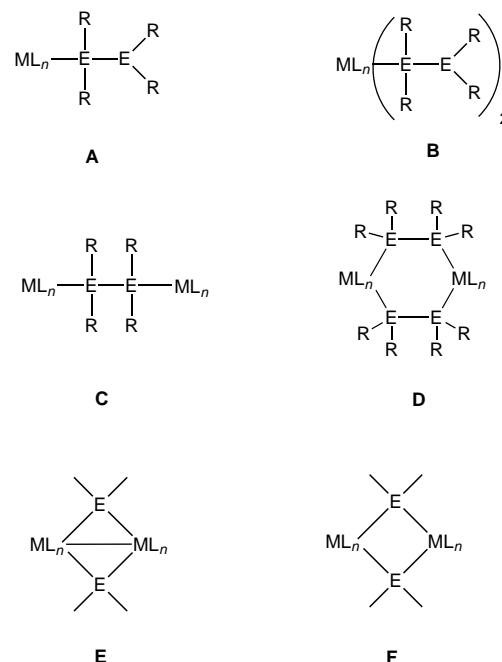
## Reaktionen von $\text{Et}_4\text{Bi}_2$ mit $t\text{Bu}_3\text{M}$ ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ) – Synthese von Komplexen mit einem zweizähligen Dibismutanliganden\*\*

Andreas Kuczkowski, Stephan Schulz\* und Martin Nieger

Professor Oskar M. Glemser zum 90. Geburtstag gewidmet

Seit Cadets erstmaliger Synthese der „fuming liquid“ im Jahre 1757<sup>[1]</sup> wurden eine große Zahl verschiedener Tetraorganodipnicogene des Typs  $\text{R}_4\text{E}_2$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) mit einer zentralen E-E-Bindung synthetisiert. Reaktionen mit Übergangsmetallverbindungen belegen ihr komplexchemisches Potential zur Bildung einzähliger (Schema 1, Typ A, B) und zweizähliger Komplexe (Typ C, D) unter Erhaltung der zentralen E-E-Bindung. Darüber hinaus sind cyclische Verbindungen (Typ E, F) unter E-E-Bindungsspaltung zugänglich.<sup>[1, 2]</sup>

Demgegenüber sind Reaktionen mit Hauptgruppenmetallverbindungen wie beispielsweise Gruppe-13-Trialkylen nahezu unbekannt. Zwar wurde  $[\text{Me}_4\text{P}_2][\text{BH}_3]_2$  (Typ C) bereits vor nahezu 50 Jahren von Nöth und Burg<sup>[3]</sup> synthetisiert, aber die einzigen strukturell charakterisierten Verbindungen waren lange Zeit  $\text{Me}_4\text{P}_2(\text{BH}_3)_2$ <sup>[4]</sup> und  $\text{Me}_4\text{P}_2(\text{BH}_2\text{Br})_2$ .<sup>[5]</sup> Erst kürzlich gelang uns die Strukturbestimmung von vier Distiban-Bisaddukten des Typs  $[\text{Sb}_2\text{R}_4][\text{MR}'_3]_2$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ; Typ C).<sup>[6]</sup> Distiban-Bisaddukte sind in isolierter Form stabil, reagieren

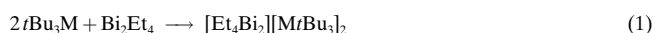


Schema 1. Koordinationstypen bei Übergangsmetallkomplexen mit Dinicogenliganden  $\text{R}_4\text{E}_2$ .

in Lösung jedoch leicht unter Sb-Sb-Bindungsspaltung zu vier- und sechsgliedrigen Heterocyclen vom Typ F.<sup>[6]</sup> Ein analoger Reaktionsverlauf wurde von Breunig et al. bei der Reaktion von  $\text{Me}_4\text{Sb}_2$  mit  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{In}$  beobachtet, bei der das sechsgliedrige Stibinoindan  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InSbMe}_2]_3$  erhalten wurde.<sup>[7]</sup>

Die geringe Stabilität der Distiban-Bisaddukte  $[\text{Sb}_2\text{R}_4][\text{MR}'_3]_2$  überrascht nicht, da die Stabilität der E-E-Bindung in Tetraorganodipnicogenen  $\text{E}_2\text{R}_4$  mit zunehmender Ordnungszahl des Elementes E generell abnimmt. Distibane und Dibismutane neigen demzufolge am stärksten zur Disproportionierung in die Elemente E und Triorganopnicogene  $\text{R}_3\text{E}$ . Daher wurden bislang nur wenige stabile Dibismutane synthetisiert und strukturell charakterisiert,<sup>[8]</sup> und Untersuchungen bezüglich ihres komplexchemischen Potentials als ein- oder zweizählige Liganden sind nahezu unbekannt.<sup>[9]</sup> Dies beruht einerseits auf der sehr schwachen Bi-Bi-Bindung und andererseits auf dem hohen s-Charakter des freien Elektronenpaares.

Um erste Einblicke in die Reaktivität von Dibismutanen gegenüber Gruppe 13-Trialkylen zu gewinnen, brachten wir Tetraethyldibismutan  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  mit der jeweils doppelten Menge Tri(*tert*)butylalan und -gallan  $t\text{Bu}_3\text{M}$  zur Reaktion [Gl. (1);  $\text{M} = \text{Al}$  (**1**),  $\text{Ga}$  (**2**)].



Da  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  nur unterhalb von  $0^\circ\text{C}$  stabil ist,<sup>[8a]</sup> wurden die Reaktanten jeweils auf  $-20^\circ\text{C}$  vorgekühlt und anschließend in einem Kolben unter Schutzgas vereinigt. Während bei der Reaktion von  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  mit  $t\text{Bu}_3\text{Ga}$  ein orangefarbener Feststoff erhalten wurde, der anschließend bei  $-30^\circ\text{C}$  aus *n*-Pentan umkristallisiert wurde, liefert die analoge Reaktion mit

[\*] Priv.-Doz. Dr. S. Schulz, Dipl.-Chem. A. Kuczkowski, Dr. M. Nieger  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn  
 Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)  
 Fax: (+49)228-73-5327  
 E-mail: sschulz@uni-bonn.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), vom Fonds der Chemischen Industrie (FCI) und vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) sowie von Prof. E. Niecke, Universität Bonn, unterstützt.