

unter Ultraschall (15 min) gewaschen, um Farbstoff quantitativ von der Oberfläche zu entfernen. Zur Adsorption von BTRX und B493/503 wurden die Zeolith-L-Kristalle in Cyclohexan suspendiert und 20 min im Ultraschallbad behandelt. Die Suspension wurde mit einer Farbstofflösung in Cyclohexan versetzt und 30 min im Ultraschallbad behandelt. Eine Verarmung an kationischen Farbstoffmolekülen im Innern des Zeoliths wurde bei Adsorption von BTRX und B493/503 nicht festgestellt. Für die Fluoreszenzmessungen wurden Proben dieses Materials auf ein rundes Quarzplättchen (16 mm Durchmesser) gegeben. Die Messungen erfolgten am gleichen Tag wie die Herstellung der Proben.

Fluoreszenz- und Anregungsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-LS-50B-Spektrometer unter Verwendung geeigneter Kantenfilter durchgeführt. Die Py<sup>+</sup>-, BTRX-, Ox<sup>+</sup>- und B493/503-Moleküle wurden bei 455, 550, 560 bzw. 460 nm angeregt; detektiert wurde bei 550, 690, 670 bzw. 575 nm. Die Absorptionsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Lambda-900-Spektralphotometer gemessen. Optische Fluoreszenzmikroskopie erfolgte bei 100-facher Vergrößerung unter Verwendung von Immersionsöl mit einem Olympus-BX-60-Gerät, ausgerüstet mit einer Kappa-CF-20-DCX-Air-K2-CCD-Kamera. Licht aus einer Hg-Lampe wurde durch eine optische Anordnung bestehend aus 438-nm-Kantenfilter, Anregungskubus, dichroitischem Spiegel und Interferenzfilter geleitet. Py<sup>+</sup> und BTRX wurden bei 470–490 nm bzw. 545–580 nm angeregt und hinter einem 515-bzw. 610-nm-Kantenfilter detektiert. Ein Polarisator am Kameraeingang ermöglichte eine Detektion bei unterschiedlichen Polarisationswinkeln.

Eingegangen am 5. Dezember 2001 [Z 18332]

- [1] V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, 38, 159.
- [2] H. Bücher, K. H. Drexhage, M. Fleck, H. Kuhn, D. Möbius, F. P. Schäfer, J. Sondermann, W. Sperling, P. Tillmann, J. Wiegand, *Mol. Cryst.* **1967**, 2, 199.
- [3] B. A. Gregg, U. Resch, *J. Photochem. Photobiol. A* **1995**, 87, 157.
- [4] S. E. Webber, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 1469.
- [5] V. Balzani, P. Ceroni, S. Gestermann, M. Gorka, C. Kauffmann, M. Maestri, F. Vögtle, *ChemPhysChem* **2000**, 1, 224.
- [6] G. Calzaferri, H. Maas, M. Pauchard, M. Pfenniger, S. Megelski, A. Devaux in *Advances in Photochemistry*, Vol. 27 (Hrsg.: D. C. Neckers), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, im Druck.
- [7] S. Megelski, G. Calzaferri, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 277.
- [8] G. Calzaferri, D. Brühwiler, S. Megelski, M. Pfenniger, M. Pauchard, B. Hennessy, H. Maas, A. Devaux, U. Graf, *Solid State Sci.* **2000**, 2, 421.
- [9] M. Pauchard, A. Devaux, G. Calzaferri, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3456.
- [10] a) N. Gfeller, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 1396; b) N. Gfeller, S. Megelski, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 1250; c) S. Megelski, A. Lieb, M. Pauchard, A. Drechsler, S. Glaus, C. Debus, A. J. Meixner, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 25.
- [11] P. A. Anderson, A. R. Armstrong, A. Porch, P. P. Edwards, L. J. Woodall, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 9892.
- [12] C. Bärlocher, W. M. Meier, D. H. Olsen, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [13] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974**.
- [14] a) T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, 6, 55; b) T. Förster, *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, **1951**; c) T. Förster, *Comparative Effects on Radiation*, Wiley, New York, **1960**, S. 300–319.
- [15] M. Pauchard, S. Huber, R. Méallet-Renault, H. Maas, R. Pansu, G. Calzaferri, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2921; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2839.
- [16] G. Calzaferri, M. Pauchard, H. Maas, S. Huber, A. Khatyr, T. Schaafsma, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1.
- [17] a) M. Tsapatsis, T. Okubo, M. Lovallo, M. E. Davis, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, 371, 21; b) M. Tsapatsis, M. Lovallo, T. Okubo, M. E. Davis, M. Sadakata, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1734.
- [18] R. P. Haugland, *Handbook of Fluorescent Probes and Research Products*, Molecular Probes, Eugene, **2001**.
- [19] a) M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, 11, 371; b) E. G. McRae, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1958**, 28, 721.
- [20] J. Karolin, L. B.-Å. Johansson, L. Strandberg, T. Ny, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7801.
- [21] G. Calzaferri, R. Rytz, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 12141.

## Sr<sub>4</sub>N<sub>3</sub>: ein bisher fehlendes Glied in der Stickstoff-Druck-Reaktionsreihe Sr<sub>2</sub>N → Sr<sub>4</sub>N<sub>3</sub> → SrN → SrN<sub>2</sub>\*\*

Yurii Prots, Gudrun Auffermann, Michael Tovar und Rüdiger Kniep\*

Im Zuge unserer Untersuchungen zur Bildung und Existenz von Diazeniden des Strontiums<sup>[1]</sup> haben wir eine Analysenmethode zur quantitativen Stickstoffspeziation entwickelt.<sup>[2]</sup> Mit diesem Verfahren (Trägergas-Heißextraktion mit Temperaturprogramm) konnten wir die Ergebnisse der Strukturbestimmungen an SrN ( $\hat{=} (\text{Sr}^{2+})_4[\text{N}^{3-}]_2[\text{N}_2^{2-}]$ ) und Sr[N<sub>2</sub>] ( $\hat{=} (\text{Sr}^{2+})[\text{N}_2^{2-}]$ ) bestätigen. Zur Kalibrierung des Systems wurde u. a. Sr<sub>2</sub>N<sup>[3]</sup> (Edukt bei der Hochdrucksynthese der Diazenide)<sup>[1]</sup> eingesetzt. Dabei zeigte sich, dass das unter Normaldruck aus den Elementen hergestellte Sr<sub>2</sub>N häufig signifikante Anteile an Diazenid enthielt, die röntgenographisch und spektroskopisch<sup>[4]</sup> allerdings nicht eindeutig zu erkennen waren. Diese experimentellen Befunde wären grundsätzlich mit einem Homogenitätsbereich von Sr<sub>2</sub>N in Richtung auf SrN im Sinne von (partieller) Mischkristallbildung Sr<sub>2-x</sub>N (bei vollständiger Mischbarkeit in den Grenzen  $0 \leq x \leq 1$ ) zu vereinbaren, wenngleich die vorausgegangenen Untersuchungen<sup>[1]</sup> „keine Hinweise auf Phasenbreiten oder Homogenitätsbereiche“ der Nitrid-Diazenide erbracht hatten. Tatsächlich fanden wir nun, dass bei niedrigen N<sub>2</sub>-Reaktionsdrücken (bereits oberhalb 1 bar) aus Sr<sub>2</sub>N zunächst das bisher „übersehene“ Nitrid-Diazenid Sr<sub>4</sub>N<sub>3</sub> entsteht.

Sr<sub>4</sub>N<sub>3</sub> wird als dunkelgraues Pulver mit metallischem Glanz im Autoklaven<sup>[5]</sup> durch Reaktion von Sr<sub>2</sub>N mit molekularem Stickstoff (9 bar) bei 650 °C und 6 h Reaktionsdauer erhalten.<sup>[6]</sup> Die Phasenreinheit wurde unter Normaldruck durch Röntgen- und Neutronenbeugung<sup>[7]</sup> sowie durch chemische Analysen<sup>[9]</sup> bestimmt. Die Gehalte für Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff lagen unter den Nachweisgrenzen. Bei konstanter Reaktionstemperatur (650 °C) und konstanter Reaktionszeit (6 h) ist das Beugungsmuster von Sr<sub>4</sub>N<sub>3</sub> bis zu einem Reaktionsdruck von 100 bar neben den für SrN charakteristischen Reflexen zu beobachten. Die bei Normaldruck bestimmten Gitterparameter von Sr<sub>4</sub>N<sub>3</sub> und SrN bleiben in diesem Bereich im Rahmen der Messgenauigkeiten konstant.

Strukturuntersuchungen an den hydrolyseempfindlichen mikrokristallinen Präparaten von Sr<sub>4</sub>N<sub>3</sub> wurden mit einer Kombination aus Röntgen- und Neutronenbeugungsmethoden durchgeführt.<sup>[7]</sup> In Abbildung 1 sind das beobachtete und

[\*] Prof. Dr. R. Kniep, Dr. Yu. Prots, Dr. G. Auffermann  
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe  
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden (Deutschland)  
Fax: (+49) 351-4646-3002  
E-mail: Kniep@cpfs.mpg.de

Dr. M. Tovar  
Hahn-Meitner-Institut, Berlin  
Glienicker Straße 100, 14109 Berlin (Deutschland)

[\*\*] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung der Arbeit und dem Hahn-Meitner-Institut für die Bereitstellung von Messzeit am Pulverdiffraktometer E9. Frau B. Bayer und Frau A. Völzke wird für die Unterstützung bei den chemischen Analysen gedankt.

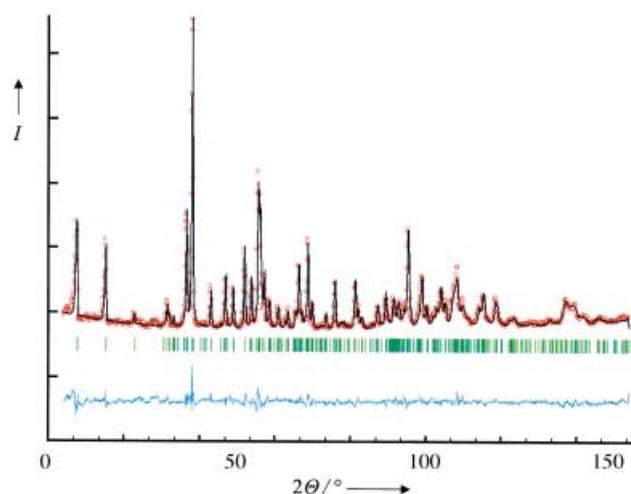
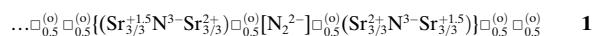


Abbildung 1. Neutronenbeugungsdiagramm von  $\text{Sr}_4\text{N}_3 \doteq \text{Sr}_8[\text{N}]_4[\text{N}_2]$  (Pulverdiffraktometer E9, HMI Berlin) bei Raumtemperatur; beobachtet (rote Punkte), berechnet (schwarze durchgezogene Linie und Differenzprofil (blaue Linie). Das grüne Strichdiagramm markiert die Positionen der Bragg-Reflexe für die monokline C-zentrierte Zelle.<sup>[7]</sup>

berechnete Neutronenbeugungsdiagramm mit Differenzprofil dargestellt. Die Kristallstruktur von  $\text{Sr}_4\text{N}_3$  ist in Abbildung 2 (Mitte) gezeigt. Sie verdeutlicht die enge Verwandtschaft zum Edukt  $\text{Sr}_2\text{N}$  (links) und zur nächst höheren „Druckstufe“  $\text{SrN}$  (rechts). Die augenscheinlichen Strukturbeziehungen lassen auch auf Reaktionswege im Sinne der Bildung von Intercalaten schließen,<sup>[10]</sup> sodass die strukturchemischen Gegebenheiten – ausgehend von dem im  $\text{CdCl}_2$ -Strukturtyp kristallisierenden Subnitrid  $\text{Sr}_2\text{N}^{[3]}$  als Wirtsstruktur – einfach zu beschreiben sind: In der ersten Stufe der  $\text{N}_2$ -Druckintercalation wird bereits ab etwa 1 bar ( $p_{\text{N}_2}$ ) die Hälfte der Oktaederlücken ( $\square^{(o)}$ ) zwischen je zwei entlang [001] in der Wirtsstruktur benachbarten Oktaederschichten  $_{\infty}^2(\text{Sr}_{6/3}\text{N})$  mit  $\text{N}_2$  besetzt. So bilden sich Schichtpakete  $\{(\text{Sr}_{6/3}\text{N})\square^{(o)}[\text{N}_2]^{(o)}(\text{Sr}_{6/3}\text{N})\}$  der Summenformel  $\text{Sr}_4\text{N}_3$ . Die

Schichtpakete enthalten das Diazidenidion  $\text{N}_2^{2-}$  ( $\text{N}=\text{N}$ -Bindungslänge: 1.22 Å), und die unmittelbar koordinierenden Strontiumionen werden vom Oxidationszustand +1.5 (Wirt:  $(\text{Sr}^{+1.5})_2[\text{N}^{3-}]$ ) nach +2 oxidiert. Insgesamt resultiert für die Schichtpakete die ionische Summenformel **1**.



Die Strontiumionen, die die Schichtpakete begrenzen, befinden sich im niedervalenten Oxidationszustand +1.5 und bilden mit den benachbarten  $\text{Sr}^{+1.5}$ -Schichten die (metallischen) Sub-Bereiche mit unbesetzten Oktaederlücken.

Wie in Abbildung 2 (Mitte) gezeigt, stehen den Diazidenid-Hanteln in der Kristallstruktur von  $\text{Sr}_4\text{N}_3$  grundsätzlich zwei Oktaederlücken innerhalb einer Schicht zur Besetzung in dieser ersten Intercalationsstufe zur Verfügung (siehe auch ionische Summenformel **1**). Die räumliche Trennung der Diazidenid-Schichten ( $c = 13.76$  Å) ermöglicht offensichtlich eine alternative – innerhalb einer Schicht jedoch immer gleiche – Besetzung der Oktaederlücken. Tatsächlich wird mit Beugungsmethoden eine Raumgruppe mit C-Zentrierung und Halbbesetzung der  $\text{N}_2$ -Lagen beobachtet.<sup>[7]</sup> Die Oktaederlücken zwischen benachbarten  $\text{Sr}^{+1.5}$ -Schichten bleiben leer.

Bereits bei einem  $\text{N}_2$ -Reaktionsdruck von 10 bar ( $T = 650^\circ\text{C}$ ) kann röntgenographisch neben  $\text{Sr}_4\text{N}_3$  die zweite Intercalationsstufe ( $\text{SrN}$ ;<sup>[11]</sup> Abbildung 2, rechts) identifiziert werden. Zur Bildung dieser Stufe wird zusätzlich die Hälfte der in der ersten Stufe freien Oktaederlücken zwischen den  $\text{Sr}^{+1.5}$ -Doppelschichten geordnet besetzt:  $[\text{Sr}_4^{+1.5}\text{Sr}_4^{2+}[\text{N}^{3-}]_4[\text{N}_2^{2-}]] + \text{N}_2 \rightarrow [\text{Sr}_8^{2+}[\text{N}^{3-}]_4[\text{N}_2^{2-}]][\text{N}_2^{2-}]$ . Die stufenweise Oxidation von Strontium ist damit abgeschlossen. Bei höheren  $\text{N}_2$ -Reaktionsdrücken (ab 500 bar) bildet sich neben  $\text{SrN}$  das tetragonale Diazidenid  $\text{Sr}[\text{N}_2]^{[1]}$  (enge Strukturverwandtschaft zum monoklinen  $\text{Ba}[\text{N}_2]$ ),<sup>[11]</sup> das oberhalb 5000 bar ( $p_{\text{N}_2}$ ) als einphasiges Produkt vorliegt.

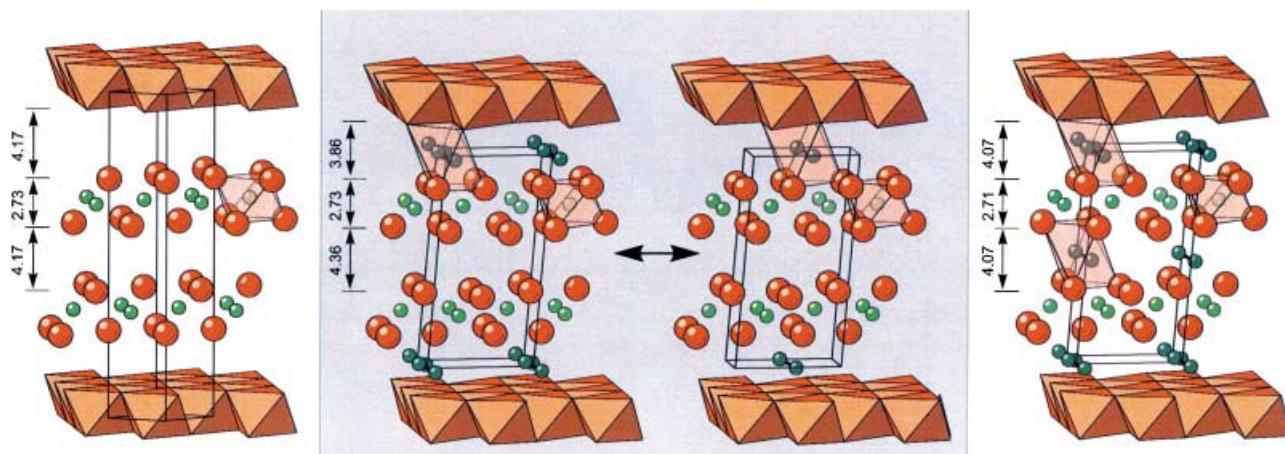


Abbildung 2. Kristallstrukturen von  $\text{Sr}_2\text{N} \doteq (\text{Sr}^{+1.5})_2[\text{N}^{3-}]$  (links),  $\text{Sr}_4\text{N}_3 \doteq (\text{Sr}^{+1.5})_4(\text{Sr}^{2+})_4[\text{N}^{3-}]_4[\text{N}_2^{2-}]$  (Mitte) und  $\text{SrN} \doteq (\text{Sr}^{2+})_4[\text{N}^{3-}]_2[\text{N}_2^{2-}]$  (rechts). Die Abbildungen werden von  $\text{Sr}_{6/3}\text{N}$ -Oktaederschichten (Polyederdarstellung) begrenzt, deren Oktaederzentren von  $[\text{N}^{3-}]$  besetzt sind; zwischen den Polyederschichten in Kugel- bzw. Kugel/Stab-Darstellung:  $\text{Sr}^{+1.5/2+}$  rot,  $[\text{N}^{3-}]$  hellgrün,  $[\text{N}_2^{2-}]$  dunkelgrün. Transparente Oktaeder dienen der besseren Orientierung. Grau unterlegt sind die beiden bei geordneter  $\text{N}_2$ -Besetzung resultierenden primitiven Grenzfälle für  $\text{Sr}_4\text{N}_3$ ; tatsächlich wird eine C-zentrierte Zelle mit Halbbesetzung der Oktaederlücken gefunden (siehe Text und Lit. [7]). Die Zahlenangaben (in Å) entsprechen den  $d$ -Werten zwischen benachbarten Sr-Schichten. Obwohl die Schichtdicke der unbesetzten Oktaederschichten in  $\text{Sr}_4\text{N}_3$  (4.36 Å) deutlich größer ist als in  $\text{Sr}_2\text{N}$  (4.17 Å), sind die interatomaren Sr-Sr-Abstände zwischen den Sr-Schichten von ähnlicher Größenordnung ( $\text{Sr}_2\text{N}$ : 4.73 Å;  $\text{Sr}_4\text{N}_3$ : 4.73 Å, 4.78 Å und 4.83 Å).

Es ist bereits beschrieben worden,<sup>[1]</sup> dass  $\text{SrN}$  und  $\text{Sr}[\text{N}_2]$  bei höherer Temperatur (300–400 °C) und Normaldruck unter Argon zu  $\text{Sr}_2\text{N}$  (Freisetzung von molekularem Stickstoff) abgebaut werden. Auch  $\text{Sr}_4\text{N}_3$  durchläuft diese Reaktion. In diesem Zusammenhang ist interessant, dass die analytisch festgestellten Diazenidgehalte von  $\text{Sr}_2\text{N}$ <sup>[2]</sup> offensichtlich auf „Verunreinigungen“ mit  $\text{Sr}_4\text{N}_3$  zurückzuführen sind. Analytisch reines  $\text{Sr}_2\text{N}$  wird nach der Synthese aus den Elementen unter Normaldruck sicher erst durch Nachbehandlung (650 °C) im Vakuum (10<sup>–6</sup> bar) erhalten. Dieser Befund wäre auf der Basis der engen Strukturbeziehungen mit einer Deintercalation zu vereinbaren. Unsere Untersuchungen zum Erhalt topochemischer Wirt-Gast-Beziehungen bei Intercalation oder Deintercalation im System Sr-N sind zurzeit allerdings noch nicht abgeschlossen.<sup>[10]</sup>

$\text{Sr}_4\text{N}_3$  gehört zur Klasse der Sub-Verbindungen mit metallischem Charakter, einer Eigenschaft, die z. B. für das binäre Subnitrid  $\text{Ba}_3\text{N}$ <sup>[12]</sup> mit folgender Formelschreibweise verdeutlicht wird:  $[\text{Ba}^{2+}]_3[\text{N}^{3-}] \cdot 3\text{e}^-$ . Übertragen auf das Strontium-subnitridiaziden resultiert eine Formel  $(\text{Sr}^{2+})_8[\text{N}^{3-}]_4[\text{N}_2^{2-}] \cdot 2\text{e}^-$ , die allerdings die kristallchemischen Besonderheiten des Strontiums (**1** und Abbildung 2, Mitte) nicht widerspiegelt. Wir bevorzugen daher zur Verdeutlichung der offensichtlich gemischvalenten Sr-Verbindung die Formel  $(\text{Sr}^{+1.5})_4(\text{Sr}^{2+})_4[\text{N}^{3-}]_4[\text{N}_2^{2-}]$ . Diese Formel lässt im Einklang mit den Kristallstrukturen auch unmittelbar verstehen, welche Sr-Spezies im Zuge der Reduktion von molekularem Stickstoff bei der Bildung der zweiten Intercalationsstufe ( $\text{SrN}$ ; Abbildung 2, rechts) zu  $\text{Sr}^{2+}$  oxidiert werden. Zur Frage der tatsächlichen Existenz von „niedervalentem“ Strontium werden weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen durchgeführt.

Eingegangen am 28. Februar 2002 [Z18792]

- [1] G. Auffermann, Yu. Prots, R. Kniep, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 565–567; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 547–549.
- [2] G. Auffermann, U. Schmidt, B. Bayer, Yu. Prots, R. Kniep, *Anal. Bioanal. Chem.*, im Druck.
- [3] N. E. Brese, M. O’Keeffe, *J. Solid State Chem.* **1990**, *87*, 134–140.
- [4] G. Auffermann, Yu. Prots, R. Kniep, S. F. Parker, S. M. Bennington, *ChemPhysChem*, im Druck.
- [5] a) W. Bronger, G. Auffermann, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2723–2732; b) W. Bronger, G. Auffermann, P. Müller, *J. Less-Common Met.* **1988**, *142*, 243–252.
- [6] Zur Synthese von  $\text{Sr}_4\text{N}_3$  wurde  $\text{Sr}_2\text{N}$  (hergestellt bei 1120 K aus den Elementen) im Molybdän-Schiffchen unter  $\text{N}_2$  (Messer Griesheim, angegebener Reinheitsgrad 99.999 %, nachgereinigt über Oxisorb-Patronen von Messer Griesheim) 6 h bei 920 K im Autoklaven<sup>[5]</sup> umgesetzt. Bei einem Anfangsdruck von 8 bar (entsprechend einem Reaktionsdruck von 9 bar) konnte nahezu phasenreines  $\text{Sr}_4\text{N}_3$  erhalten werden. Der Reaktionsverlauf wurde über einen Druckaufnehmer verfolgt.
- [7] Zur Aufnahme des Neutronenbeugungsdiagramms stand das Pulverdiffraktometer E9 am Reaktor BER II im HMI Berlin zur Verfügung.  $\text{Sr}_4\text{N}_3$  wurde unter Argon in einen zylindrischen Behälter aus Vanadium (Durchmesser 8 mm, Länge 47 mm, Wandstärke 0.15 mm) eingefüllt und dieser mit einer Kappe mit einer Indium-Dichtung gasdicht verschlossen. Die Kristallstrukturdaten wurden mit  $\lambda = 1.7965 \text{ \AA}$  im Messbereich  $2^\circ < 2\theta < 158^\circ$  bei 298 K und 2 K aus Neutronenbeugungsdaten bestimmt: monoklin, Raumgruppe *C2/m*,  $Z = 2$ ; 298 K:  $a = 6.7070(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.8280(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.7625(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.519(5)^\circ$ ,  $V = 351.05(3) \text{ \AA}^3$ ; Sr1 in (4i):  $x = 0.413(1)$ ,  $z = 0.1413(4)$ ; Sr2 in (4i):  $x = 0.127(1)$ ,  $z = 0.3406(3)$ ; N1 in (4i):  $x = 0.775(1)$ ,  $z =$

0.2515(4); N2 in (4i):  $x = 0.083(1)$ ,  $z = 0.0217(6)$ , Besetzungsfaktor = 0.5;  $R_{\text{Profil}} = 0.055$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 0.053$ , Zahl der gemessenen Reflexe: 272. 2 K:  $a = 6.6886(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.8173(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.7382(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.447(3)^\circ$ ,  $V = 348.55(3) \text{ \AA}^3$ ; Sr1 in (4i):  $x = 0.4133(7)$ ,  $z = 0.1412(3)$ ; Sr2 in (4i):  $x = 0.1290(7)$ ,  $z = 0.3413(3)$ ; N1 in (4i):  $x = 0.7748(6)$ ,  $z = 0.2483(3)$ ; N2 in (4i):  $x = 0.0850(8)$ ,  $z = 0.0234(4)$ , Besetzungsfaktor = 0.5;  $R_{\text{Profil}} = 0.066$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 0.047$ , Zahl der gemessenen Reflexe: 261. Für die Auswertung der Messdaten und die anschließende Profilverfeinerung wurde das Programm Fullprof eingesetzt.<sup>[8]</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-412394 und -412395 angefordert werden.

- [8] J. Rodriguez-Carvajal, Laboratoire Léon Brillouin, Saclay FULLPROF2K Version 1.9e May, **2001**.
- [9] Die chemischen Analysen für N, O, H, C wurden mit Analysatoren TC436 DR/5, RH404 bzw. C200CHLH (Firma LECO) nach dem Prinzip des Trägergas-Heißextraktions- und des Verbrennungsverfahrens durchgeführt:  $\text{Sr}_4\text{N}_3$  ( $\text{N}_{\text{exp.}} = 10.86(8)$ ,  $\text{N}_{\text{ber.}} = 10.71$  Gew.-%). Zur Kalibrierung wurde  $\text{Si}_3\text{N}_4$  verwendet. Die Gehalte an O, H und C lagen unterhalb der Nachweisgrenzen ( $\text{C} < 0.1$ ;  $\text{H} < 0.005$ ;  $\text{O} < 0.05$  Gew.-%). Die über Temperaturrampen von 500–1500 K durchgeführten Bestimmungen des N-Gehaltes<sup>[2]</sup> zeigen, dass in  $\text{Sr}_4\text{N}_3 = (\text{Sr}^{+1.5})_4(\text{Sr}^{2+})_4[\text{N}^{3-}]_4[\text{N}_2^{2-}]$  zwei unterschiedliche Stickstoffspezies im Verhältnis 2:1 vorliegen.
- [10] G. Auffermann, Yu. Prots, R. Kniep, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] G. V. Vajenine, G. Auffermann, Yu. Prots, W. Schnelle, R. K. Kremer, A. Simon, R. Kniep, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4866–4870.
- [12] P. E. Rauch, A. Simon, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1505–1506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1519–1521.

## Charakterisierung einer $\Delta^8$ -Sphingolipid-Desaturase aus Höheren Pflanzen: stereochemische und mechanistische Analyse zum Ursprung von E/Z-Isomeren\*\*

Christoph Beckmann, Janine Rattke, Neil J. Oldham, Petra Sperling, Ernst Heinz und Wilhelm Boland\*

Professor Ernst Anders zum 60. Geburtstag gewidmet

Sphingolipide sind Bestandteile von tierischen und pflanzlichen Zellmembranen. Zudem haben sie als Botenstoffe eine zentrale Rolle in der Regulation des Zellstoffwechsels und des Zellwachstums.<sup>[1, 2]</sup> Allerdings dominieren in Pflanzen nicht das für tierische Zellen charakteristische Grundgerüst des (4E)-Sphingenins, sondern die  $\Delta^8$ -ungesättigten E/Z-Isomere des 4-Hydroxy-8-sphingenins und des (4E)-4,8-Sphingadienins.<sup>[3]</sup>

[\*] Prof. Dr. W. Boland, Dipl.-Chem. C. Beckmann, J. Rattke,

Dr. N. J. Oldham

Max-Planck-Institut für Chemische Ökologie

Würzburger Straße 10, 07745 Jena (Deutschland)

Fax: (+49) 3641-571-202

E-mail: boland@ice.mpg.de

Dr. P. Sperling, Prof. Dr. E. Heinz

Institut für Allgemeine Botanik

Universität Hamburg

Ohnhorststraße 18, 22609 Hamburg (Deutschland)

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 436) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.