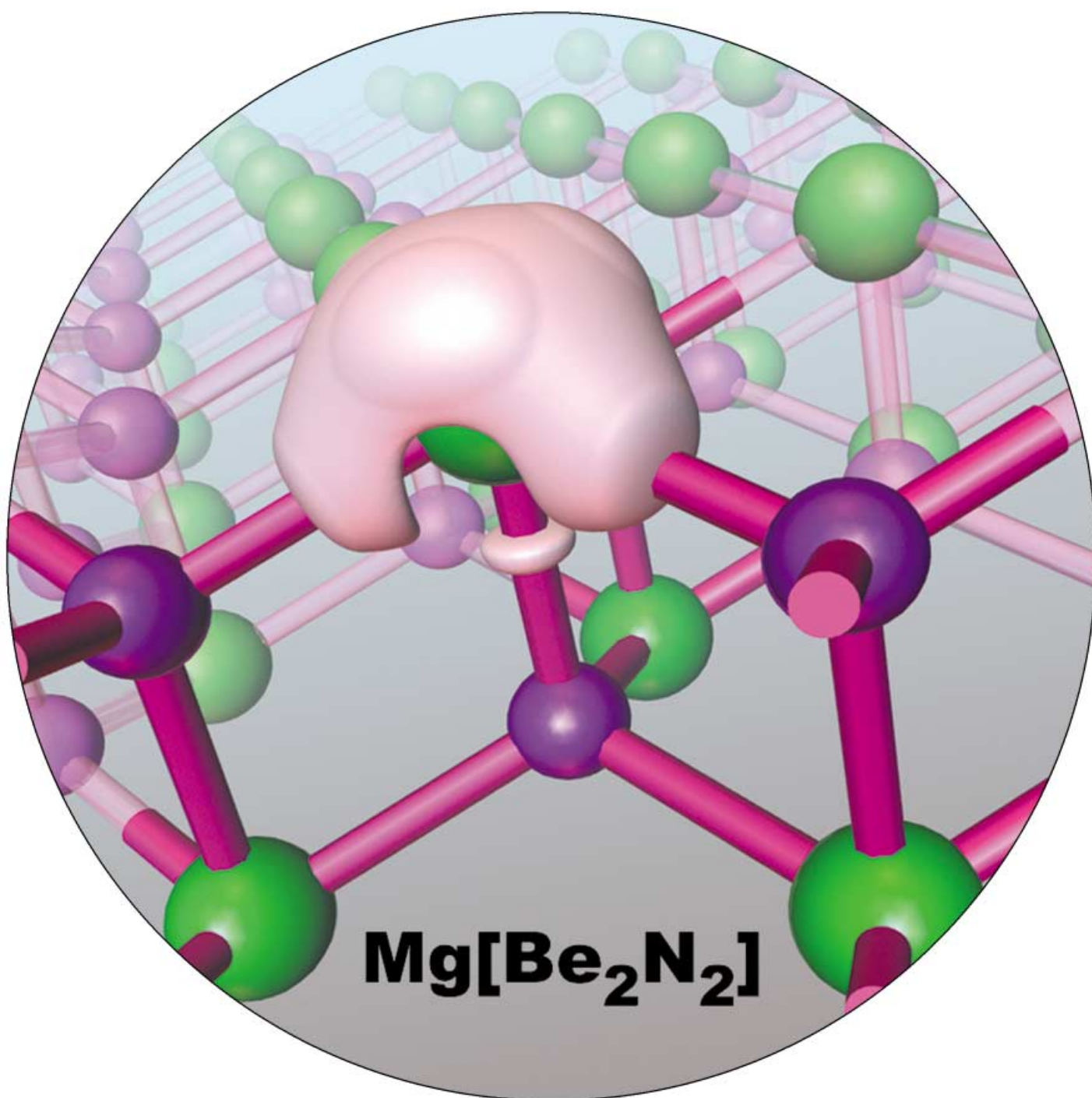


Zuschriften



Die Nitridoberyllate der schwereren Erdalkalimetalle enthalten Anionenschichten mit kovalenten Be-N-Bindungen. Eine Sonderstellung nimmt hierbei Mg[Be₂N₂] ein, das im Unterschied zu den Ca-, Sr- und Ba-Verbindungen gewellte [BeN]-Schichten enthält. Mehr dazu entnehmen Sie der Zuschrift von R. Kniep et al. auf den folgenden Seiten.

Schichtverbindungen

EA[Be₂N₂]: Nitridoberyllate der schwereren Erdalkalimetalle**

Mehmet Somer, Alper Yarasik, Lev Akselrud,
Stefano Leoni, Helge Rosner, Walter Schnelle und
Rüdiger Kniep*

Professor Bernt Krebs zum 65. Geburtstag gewidmet

Das erste und bisher einzige bekannte Nitridoberyllat wurde 1996 mit der ternären Verbindung Li[BeN] beschrieben.^[1] Die Anionenteilstruktur besteht aus gewellten 4.8²-Netzen, in denen Beryllium und Stickstoff alternierend angeordnet sind. Benachbarte ${}^2[(\text{Be}_{3/3}\text{N}_{3/3})^-]$ -Netze werden durch Lithium in tetraedrischer Koordination über Stickstoff miteinander verknüpft. Versuche, die Lithiumionen in dieser Verbindung gegen die größeren Natrium- oder Kaliumionen auszutauschen, schlugen bisher fehl. Erfolg hatten wir dagegen mit den schwereren Homologen von Beryllium. Hier gelang uns die Synthese der Verbindungsreihe EA[Be₂N₂] (EA = Mg, Ca, Sr, Ba) in Form mikrokristalliner Pulver.^[2] Nach ihrer Summenformel könnten die Verbindungen als Substitutionsvarianten der polymorphen Modifikationen des Berylliumnitrids kristallisieren: Be₃N₂ existiert in einer kubischen Tieftemperaturmodifikation^[3,4] im α -Mn₂O₃-Strukturtyp mit Beryllium in tetraedrischer Umgebung durch Stickstoff sowie in einer hexagonalen Hochtemperaturmodifikation^[5,6] mit Beryllium in tetraedrischer und trigonal-planarer Koordination durch Stickstoff. Als weitere naheliegende Struktur bietet sich der von ternären Phasen häufig angenommene (anti-)La₂O₃-Typ an,^[7] in dem z.B. das gemischte Erdalkalimetallnitrid CaMg₂N₂^[8] oder die ternären Nitride Li₂ZrN₂^[9] und Li₂CeN₂^[10] kristallisieren.

Die Kristallstrukturen^[11] der neuen Verbindungen EA[Be₂N₂] enthalten komplexe Anionen-Schichtverbände mit kovalenten Bindungen zwischen Beryllium und Stickstoff und sind somit als Nitridoberyllate zu beschreiben. Mg[Be₂N₂] kristallisiert im bereits genannten La₂O₃-Strukturtyp,^[7] während die Ca-, Sr- und Ba-Verbindungen eine zum Boridcarbid Ca[B₂C₂]^[12] isostrukturelle Reihe bilden. In dieser Struktur liegen ebene 4.8²-Netze aus alternierenden Bor- und Kohlenstoffatomen vor. Die Anionenteilstruktur

[B₂C₂²⁻] ist isoelektronisch (16e⁻-System) zum Anionenverband [Be₂N₂²⁻].

Die Beryllium-Stickstoff-Teilstruktur von Mg[Be₂N₂] besteht aus gewellten Sechsringen (Sesselkonformation), die zu Schichten parallel (001) kondensiert sind und paarweise zu Doppelschichten entlang [001] verknüpfen (Abbildung 1).

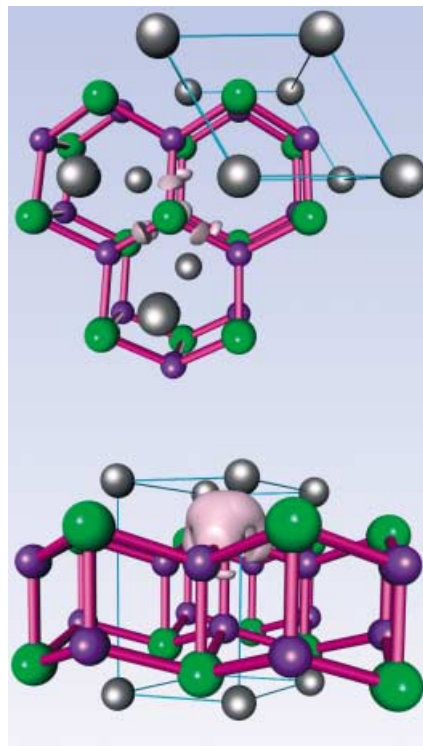


Abbildung 1. Kristallstruktur von Mg[Be₂N₂]; Mg grau, Be violett, N grün. Oben: Blick entlang [001]. Die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF; $\eta = 0.84$) zeigt Lokalisierungsdomänen zwischen Be und N in den gewellten 6³-Netzen. Unten: Blick etwa entlang [110]. Die ELF ($\eta = 0.80$) zeigt eine Lokalisierungsdomäne als ausgeprägtes Maximum um N und eine kleinere axiale Domäne.

Die gewellten Sechsring-Netze innerhalb einer Doppelschicht folgen so aufeinander, dass Be und N auch zwischen den Sechsring-Netzen alternieren. Dabei besetzt Stickstoff die äußeren Positionen an den Rändern der Doppelschichten. Beryllium und Stickstoff sind von jeweils vier Stickstoff- bzw. Beryllium-Nachbarn mit Abständen $d(\text{Be-N}) = 178.4(4)$ pm ($3\times$) und $176.0(1)$ pm umgeben. Beryllium ist tetraedrisch von Stickstoff koordiniert, während Stickstoff die Spitze einer abgestumpften trigonalen Pyramide besetzt, deren Basis aus drei Be-Lagen (Be') besteht. Die vierte Be-Position (Be'') gehört zum benachbarten Sechsring-Netz der Doppelschicht und befindet sich damit unterhalb der Basis der trigonalen Pyramide. Insgesamt resultiert für Stickstoff die Bindungssituation eines inversen Tetraeders. Der Winkel Be'-N-Be'' beträgt $73.1(4)^\circ$, der Winkel Be'-N-Be' kommt mit $111.9(3)^\circ$ einer Tetraederanordnung nahe. Magnesium befindet sich zwischen den Doppelschicht-Anionen ${}^2[(\text{Be}_2\text{N}_2)^{2-}]$ und ist oktaedrisch von Stickstoff umgeben ($d(\text{Mg-N}) = 220.9(2)$ pm).

Ca[Be₂N₂] und Sr[Be₂N₂] sind isotyp. Die Kristallstruktur enthält, in Analogie zu Li[BeN],^[1] 4.8²-Netze ${}^2[(\text{Be}_{3/3}\text{N}_{3/3})^{2-}]$,

[*] Dr. S. Leoni, Dr. H. Rosner, Dr. W. Schnelle, Prof. Dr. R. Kniep
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

Prof. Dr. M. Somer, A. Yarasik
Koç Universität, Istanbul (Türkei)

Dr. L. Akselrud
Universität Lviv (Ukraine)

[**] EA = Mg, Ca, Sr, Ba. Wir danken Dr. Wilder Carrillo-Cabrera für Unterstützung bei der Auswertung der Röntgenpulverdaten und Prof. Matthias Driess für anregende Diskussionen.

die entlang [001] gestapelt, im Unterschied zu $\text{Li}[\text{BeN}]$ jedoch nicht gewellt, sondern streng planar ausgebildet sind. Die ebenen Netze sind mit geringer Verdrehung gegeneinander in der Sequenz ($\cdots\text{AB}\cdots$) angeordnet, sodass Be und N in aufeinanderfolgenden Schichten alternieren (Abbildung 2). Die oktagonale Prismen zwischen den Nitridoberyllat-Schichten werden durch die ladungsausgleichenden Ca^{2+} - und Sr^{2+} -Ionen zentriert. Die Abstände Be-N innerhalb der Schichten sind mit 163.2(6) pm ($2\times$) und 165.7(6) pm für die Ca-Verbindung sowie 163.0(2) pm ($2\times$) und 167.0(2) pm für die Sr-Verbindung deutlich kleiner als die Be-N-Abstände in der Kristallstruktur von $\text{Mg}[\text{Be}_2\text{N}_2]$.

Planare 4.8^2 -Netze liegen ebenfalls in der Anionenteilstruktur des isotypen Boridcarbids $\text{Ca}[\text{B}_2\text{C}_2]^{[12]}$ vor. Auch hier führt die Abfolge der Schichten zu alternierender Sequenz der Nichtmetalle in benachbarten Netzen. Strukturell eng verwandt ist die Verbindung $\text{Ce}[\text{B}_2\text{C}_2]^{[13]}$ in der die planaren 4.8^2 -Netze mit gleicher Sequenz gestapelt sind, in der Verteilung der Atomsorten jedoch zu Kongruenz führen: In benachbarten Anionenschichten liegt Bor über Bor und Kohlenstoff über Kohlenstoff. Dieses kongruente Motiv wird im Wesentlichen auch von der Lithium-Stickstoff-Teilstruktur in $\text{Ca}[\text{Li}_2[\text{Mn}^{\text{I}}\text{N}]_2]^{[14]}$ übernommen. Hier sind die 4.8^2 -Netze jedoch zusätzlich über (N-Mn^I-N)-Gruppen miteinander verbrückt, sodass die Ca^{2+} -Ionen die oktagonale Prisma-

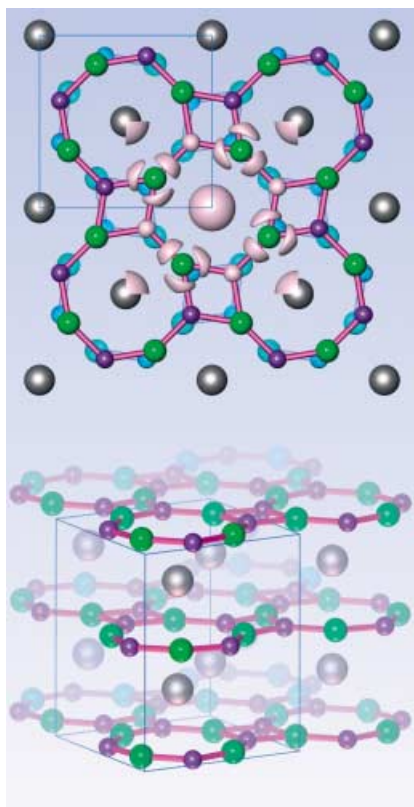


Abbildung 2. Kristallstruktur von $\text{Ca}[\text{Be}_2\text{N}_2]$; Ca grau, Be violett, N grün. Oben: Blick entlang [001]. Lokalisierungsdomänen der ELF ($\eta = 0.81$) treten im planaren 4.8^2 -Netz zwischen Be und N auf. Weitere Erläuterungen im Text. Die zweite (darunterliegende) Schicht in veränderten Farben bei gleichbleibenden Kugelgrößen. Unten: Schichtfolge entlang [001] und Zwischenschicht-Kationen in den Zentren der oktagonale Prismen.

men verlassen und die Zentren der Achtecke in den Netzen besetzen. Die alternierende Abfolge von Be und N entlang [001] in der Kristallstruktur von $\text{Ca}[\text{Be}_2\text{N}_2]$ wurde durch eine Full-Potential-Rechnung^[15] mit der FPLO-Methode (full potential minimum basis local orbital scheme)^[16] überprüft. Hierzu wurden zwei Ordnungsschemata (Kongruenz oder Alternanz der Atomsorten entlang [001]) in der Raumgruppe $P4/mbm$ definiert. Die alternierende Abfolge von Be und N innerhalb der Netze wurde aufrechterhalten. Mit einem Energiegewinn von 0.6 eV je Be-N-Bindung zeigt sich die abwechselnde Folge der Elementsorten entlang [001] deutlich bevorzugt, was den experimentellen Befund bestätigt. Im Unterschied zum signifikanten Energiegewinn für die Be-N-Bindung ist der Energiegewinn für die B-C-Bindung im isotypen $\text{Ca}[\text{B}_2\text{C}_2]^{[12]}$ um mehr als eine Größenordnung geringer. Ab-initio-Rechnungen können daher die für das Boridcarbidgebiet immer noch kontrovers diskutierte Stapelfolge nur bedingt klären.^[17]

Die magnetischen Suszeptibilitäten ($\chi(T) = M(T)/H$) von Proben der Verbindungen $\text{EA}[\text{Be}_2\text{N}_2]$ sind aus einem konstanten Beitrag sowie feld- und temperaturabhängigen Beiträgen zusammengesetzt. Letztere können durch geringfügige paramagnetische und ferromagnetische Verunreinigungen erklärt werden. Die korrigierten Werte der Suszeptibilitäten betragen: $\chi_{\text{kor}}(300 \text{ K}) = -28.5$ ($\text{Mg}[\text{Be}_2\text{N}_2]$), -35.3 ($\text{Ca}[\text{Be}_2\text{N}_2]$), $-60.3 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$ ($\text{Ba}[\text{Be}_2\text{N}_2]$). Mit den diamagnetischen Inkrementen $\chi_{\text{dia}}^{[18]}$ der Erdalkalitionen EA^{2+} ergibt sich für das Anion $[\text{Be}_2\text{N}_2]$: $\chi_{\text{A}}(300 \text{ K}) = (-27 \pm 2) \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$. Die Nitridoberyllate sind also diamagnetisch, Pauli-Paramagnetismus ist in Übereinstimmung mit den elektronischen Zustandsdichten nicht vorhanden. Phasenübergänge wurden nicht beobachtet.

Die Bindungssituationen in den Verbindungen $\text{Mg}[\text{Be}_2\text{N}_2]$, $\text{Ca}[\text{Be}_2\text{N}_2]$ und $\text{Sr}[\text{Be}_2\text{N}_2]$ wurden durch Berechnungen der ELF analysiert.^[19–21] Für $\text{Mg}[\text{Be}_2\text{N}_2]$ zeigt die ELF ($\eta = 0.80$) ein großes Valenz-Bassin um Stickstoff und ein kleineres Bassin zwischen Be und N entlang der geometrischen Verbindungsline, die parallel zur c -Achse orientiert ist (Abbildungen 1, 3). Bei $\eta = 0.84$ zerfällt das Valenz-Bassin um Stickstoff in drei äquivalente Lokalisierungsdomänen zwischen Be und N, den Bindungen des gewellten 6^3 -Netzes entsprechend, während das kleinere axiale Bassin verschwindet (Abbildung 1). Nach Integration der Elektronendichte in den ELF-Bassins^[22] wird ein Wert von jeweils 2.4 Elektronen für die Be-N-Bindungen in den 6^3 -Netzen gefunden. Das kleinere axiale Bassin enthält 0.8 Elektronen. Die Bindungssituation am Stickstoff entspricht also der Anordnung eines inversen Tetraeders und erinnert an die Bindungen der Kohlenstoff-Brückenkopfatom in Propellanen.^[23] Eine Berechnung der ELF an unterschiedlichen Propellanen mit variablen Ringgrößen ($[l.m.n]$ Propellane; $l, m, n = 1, 2$) zeigt jeweils ein (kleineres) Bassin zwischen den C-Brückenköpfen und ein großes Valenz-Bassin, das in drei Lokalisierungsdomänen zerfällt.^[24] Diese Situation ist in Abbildung 3 für die C-Brückenköpfe in $[2.2.1]$ Propellan dargestellt. Für das vollständige $[\text{Be}_2\text{N}_2]$ -Netz in der Kristallstruktur von $\text{Mg}[\text{Be}_2\text{N}_2]$ resultiert nach Integration über alle Bindungsbassins in Übereinstimmung mit der Beschreibung der Verbindung als Nitridoberyllat ein Überschuss von 1.93 Elektronen.

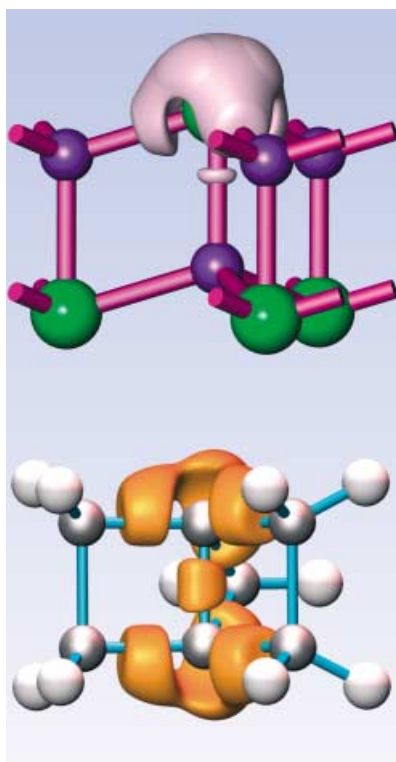


Abbildung 3. Vergleich von ELF-Topologien. Oben: um Stickstoff in $\text{Mg}[\text{Be}_2\text{N}_2]$ ($\eta=0.80$). Unten: an einem C-Brückenkopfatom in [2.2.1]Propellan ($\eta=0.73$). Die ELF-Merkmale dieser inversen Geometrie bestehen aus einem großen Bassin, das in drei Lokalisierungsdomänen zerfällt, und einem kleineren, axialen Bassin. Weitere Erläuterungen im Text.

Die ELF der isotypen Verbindungen $\text{Ca}[\text{Be}_2\text{N}_2]$ und $\text{Sr}[\text{Be}_2\text{N}_2]$ sind topologisch identisch. Bezüglich der Symmetrie enthalten die planaren 4.8^2 -Netze zwei unterschiedliche Bindungen. Dementsprechend zeigt auch die ELF bei $\eta=0.82$ zwei unterschiedliche Lokalisierungsdomänen (Abbildung 2). Die exzentrische Lage der einen Lokalisierungsdomäne bezüglich der geometrischen Verbindungslinie zwischen Be und N spiegelt die lokal durch die Vierringe verursachte Spannung wider. Die allein den Achtringen angehörende (längere) Bindung wird durch eine auf der Verbindungslinie liegenden Lokalisierungsdomäne repräsentiert. Beide Bindungen umfassen jeweils 2.7 bzw. 2.5 Elektronen (Integration der Elektronendichte in den ELF-Bassins^[22]). Für das gesamte $[\text{Be}_2\text{N}_2]$ -Netz wird ein Überschuss von 1.65 Elektronen (Ca-Verbindung) und 1.6 Elektronen (Sr-Verbindung) gefunden. Dieser deutlich von 2 Elektronen abweichende Wert sowie die Strukturierung der Ca- und Sr-Rumpf-Bassins bei höheren ELF-Werten^[25] deutet auf eine Beteiligung von Ca- und Sr-d-Orbitalen an der chemischen Bindung hin. Entsprechend führt auch die Integration der Elektronendichte nach Bader^[26] zu Werten von $\text{Ca}^{1.4+}$ und $\text{Sr}^{1.4+}$.

Die Elektronenstrukturen (Bandstrukturen und DOS)^[20] von $\text{Mg}[\text{Be}_2\text{N}_2]$ und $\text{Ca}[\text{Be}_2\text{N}_2]$ ($\text{Sr}[\text{Be}_2\text{N}_2]$) sind in Abbildung 4 dargestellt. Für $\text{Mg}[\text{Be}_2\text{N}_2]$ zeigt der Bereich von -7 eV bis zur Fermi-Kante Bänder, die von N-Zuständen dominiert sind. Der quasi-zweidimensionale Charakter der (Be-N)-2p- σ -Bänder äußert sich in einer geringen Dispersion senkrecht zur hexagonalen Ebene und führt zu einer großen Zustandsdichte unterhalb des Fermi-Niveaus. Kein Band kreuzt das Fermi-Niveau. Am Γ -Punkt öffnet sich eine große

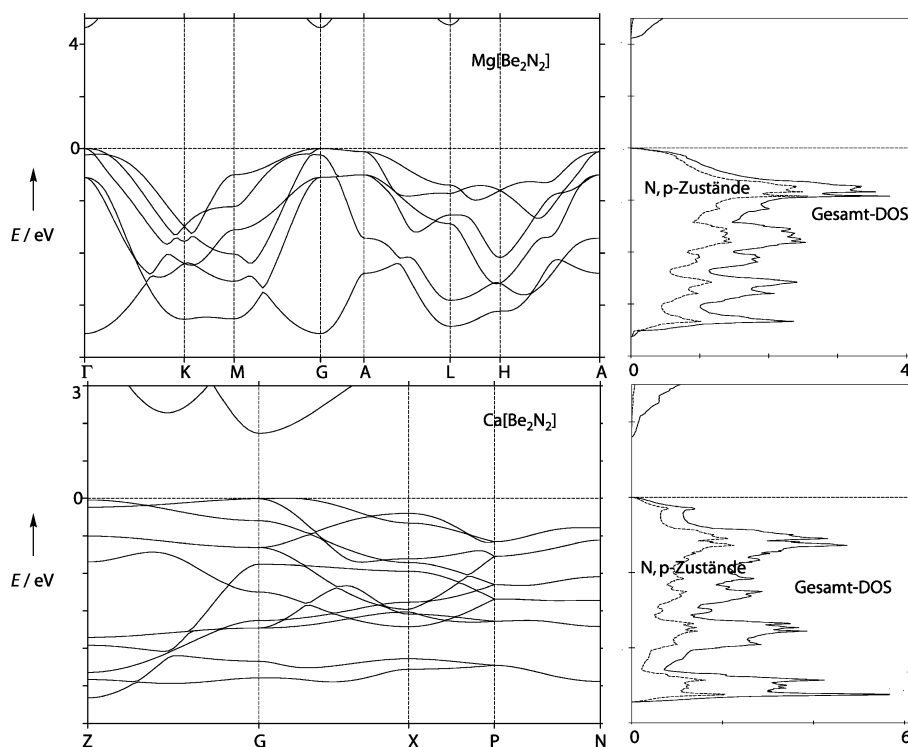


Abbildung 4. Elektronische Bandstrukturen (jeweils links) entlang ausgewählter Richtungen der Brillouin-Zone und DOS (jeweils rechts) von $\text{Mg}[\text{Be}_2\text{N}_2]$ (oben) und $\text{Ca}[\text{Be}_2\text{N}_2]$ (unten). Weitere Erläuterungen im Text.

Bandlücke von ca. 4.5 eV. Die Ursache für diese Bandlücke liegt in der kovalenten Be-N-Bindung innerhalb der Be-N-Schichten (Analogie zur Bandlücke in Li[BC] mit kovalenten B-C-Bindungen im Anionenschichtverband).^[27] Die Bänder oberhalb 4.5 eV sind vorwiegend durch Mg-Zustände charakterisiert. Die DOS zeigt den starken Beitrag von N,p-Zuständen unmittelbar an der Fermi-Kante. Auch für Ca[Be₂N₂] (Sr[Be₂N₂]) ist der Bereich von -5.0 eV bis zur Fermi-Kante von N-Zuständen dominiert. Wie in Mg[Be₂N₂], verursacht der quasi-zweidimensionale Charakter einiger Bänder eine erhebliche Zustandsdichte unterhalb des Fermi-Niveaus. Die Fermi-Kante wird wieder nicht geschnitten. Am Γ -Punkt öffnet sich eine direkte Bandlücke von ca. 1.8 eV (1.4 eV). Die Bänder oberhalb 1.8 eV (1.4 eV) weisen Ca- und Sr-Charakter auf.

Unter kristallchemischen Gesichtspunkten lassen sich die Nitridoberyllate einer größeren Gruppe von Verbindungen zuordnen, die Anionenschichtverbände aus leichten nicht-metallischen Elementen enthalten, wie etwa Boride und Boridcarbide mit acht Valenzelektronen pro Atompaar ([B₂²⁻] bzw. [BC⁻]). Die Nitridoberyllate erweitern das Konzept unter Einbeziehung eines leichten metallischen Elements (Be) in Kombination mit Stickstoff und Bildung von Anionenschichtverbänden der allgemeinen Summenformel [BeN⁻]. Der größte Teil dieser Verbindungen mit Alkali- oder Erdalkalimetallen enthält planare Anionenschichten, z. B. Mg[B₂],^[28,29] Mg[B₂C₂]^[30] oder Li[BC]^[27] mit 6³-Netzen; planare 4.8²-Netze liegen z. B. in Ca[B₂C₂]^[12] und in den hier vorgestellten Nitridoberyllaten von Calcium und Strontium vor. Gewellte 4.8²-Netze sind in der Kristallstruktur von Li[BeN]^[1] enthalten. Mg[Be₂N₂] nimmt mit den gewellten und zu Doppelschichten verknüpften 6³-Netzen eine Sonderstellung ein, die gleichzeitig eine ungewöhnliche Bindungssituation für Stickstoff einschließt. Es kann erwartet werden, dass durch geeignete chemische Modifizierungen der Nitridoberyllate interessante physikalische Eigenschaften einzustellen sind.

Eingegangen am 4. September 2003 [Z52796]

Online veröffentlicht am 2. Februar 2004

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen ·

Elektronenlokalisierungsfunktion · Nitridoberyllate · Propellane · Schichtverbindungen

- [1] M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 635.
- [2] Synthese: Die Verbindungen EA[Be₂N₂] (EA = Mg, Ca, Sr, Ba) wurden ausgehend von Mischungen der binären Nitride Be₃N₂ (aus Be-Pulver und Ammoniak bei 1373 K hergestellt)^[2a] und EA₃N₂ (EA = Mg, Ca) oder EA₂N (EA = Sr, Ba) im Molverhältnis 2:1 bzw. 3:4 in verschweißten Nb-Ampullen bei 1473 bzw. 1373 K (Ba) synthetisiert. Bei Verwendung von Sr₂N und Ba₂N als Ausgangsstoffe ergibt sich in der Gesamtbilanz ein leichter Stickstoffunterschuss (EABe₂N_{1.84}), der sich jedoch im Falle der Sr-Verbindung (möglicherweise durch Anteile an Diazeniden)^[2b] nicht nachteilig auswirkt. Dagegen führt die Synthese mit Ba₂N in geschlossenen Ampullen zu mehrphasigen Produkten. Zur Synthese von Ba[Be₂N₂] ist es daher notwendig, die Ausgangsstoffe (Presslinge, Ta-Tiegel) unter N₂-Strom (1273 K,

- 24 h) in einer Vorreaktion umzusetzen. Das so erhaltene, farblich einheitliche (gelb-grüne) mikrokristalline Produkt wird anschließend zur vollständigen Umsetzung 36 h bei 1323 K (verschweißte Nb-Ampulle) behandelt. Die Erdalkalimetall-Nitridoberyllate fallen nach der Synthese als luft- und hydrolyseempfindliche mikrokristalline Pulver an. Mg[Be₂N₂] ist farblos, die Ca- und Sr-Verbindungen sind farblos bis blassgelb, Ba[Be₂N₂] ist gelbgrün. a) G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Enke, Stuttgart, **1954**, S. 678; b) Yu. Prots, G. Auffermann, M. Tovar, R. Kniep, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2392; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2288.
- [3] M. von Stackelberg, R. Paulus, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1933**, 22, 305.
- [4] O. Reckeweg, C. Lind, A. Simon, F. J. DiSalvo, *Z. Naturforsch. B* **2003**, 58, 159.
- [5] P. Eckerlin, A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, 304, 218.
- [6] D. Hall, G. E. Gurr, G. A. Jeffrey, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 369, 108.
- [7] P. Aldebert, J. P. Traverse, *Mater. Res. Bull.* **1979**, 14, 303.
- [8] V. Schultz-Coulon, W. Schnick, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50, 619.
- [9] R. Juza, A.-P. Palisaar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 384, 1.
- [10] D. Halot, J. Flahout, C. R. Seances Acad. Sci. Ser. C **1971**, 272, 465.
- [11] Die Röntgendiffraktogramme von Pulvern der Nitridoberyllate wurden auf einem Diffraktometer Huber 644 mit Cu_{K α} -Strahlung (Ge-Monochromator, NaI(Tl)-Szintillationszähler) gemessen. Zur Auswertung der Messdaten und für die anschließenden Rietveld-Verfeinerungen wurden die Programme WinX-POW^[11a] und WinCSD^[11b] verwendet. Intensitätsschwache Fremdreflexe in den Pulverdiagrammen von Mg[Be₂N₂] (α -Be₃N₂) und Sr[Be₂N₂] (α -Be₃N₂ und eine unbekannte Phase) wurden identifiziert und vor den Rietveld-Verfeinerungen subtrahiert. Mg[Be₂N₂] bei 298 K: hexagonal, Raumgruppe *P* $\bar{3}$ m1, *a* = 295.53(2) pm, *c* = 508.80(5) pm; *V* = 38.48 \times 10⁶ pm³, *Z* = 1; Mg in (1b); Be in (2d) *z* = 0.622(2); N in (2d) *z* = 0.2759(13), *R*_{prof} = 0.0433, *R*_{int} = 0.0274; Messbereich 10° < 2 θ < 100°, Zahl der gemessenen Reflexe: 18. Ca[Be₂N₂] bei 298 K: tetragonal, Raumgruppe *I*4/*mcm*, *a* = 556.15(2) pm, *c* = 687.96(3) pm; *V* = 212.79 \times 10⁶ pm³, *Z* = 4; Ca in (4a); Be in (8h) *x* = 0.3794(9); N in (8h) *x* = 0.8312(5); *R*_{prof} = 0.0924, *R*_{int} = 0.0684; Messbereich 10° < 2 θ < 90°, Zahl der gemessenen Reflexe: 30. Sr[Be₂N₂] bei 298 K: tetragonal, Raumgruppe *I*4/*mcm*, *a* = 562.13(1) pm, *c* = 755.12(2) pm; *V* = 238.61 \times 10⁶ pm³, *Z* = 4; Sr in (4a); Be in (8h) *x* = 0.372(3); N in (8h) *x* = 0.833(2); *R*_{prof} = 0.0778, *R*_{int} = 0.0697; Messbereich 10° < 2 θ < 100°, Zahl der gemessenen Reflexe: 35. Ba[Be₂N₂] bei 298 K: tetragonal, Raumgruppe: *I*4/*mcm* *a* = 566.46(5) pm, *c* = 839.42(9) pm. 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-413356, -413357 und -413358 angefordert werden. a) STOE WinXPOW, Version 1.2, STOE & Cie GmbH, Darmstadt; b) L. G. Akselrud, P. Yu. Zavalii, Yu. N. Grin, V. K. Pecharsky, B. Baumgartner, E. Wölfel, *Mater. Sci. Forum* **1993**, 335, 133.
- [12] B. Albert, K. Schmitt, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 6159.
- [13] J. Van Duijn, K. Suzuki, J. P. Attfield, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 373; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 365.
- [14] J. Klatyk, R. Niewa, R. Kniep, *Z. Naturforsch. B* **2000**, 55, 988.
- [15] Der zuverlässige energetische Vergleich zweier Strukturen verlangt die Anwendung einer Full-Potential-Methode. In der skalar-relativistischen Rechnung wurde das Austausch- und Korrelationspotential von Perdew und Wang^[15a] verwendet. Basissätze: Ca (3s, 3p, 4s, 4p, 4d), Be und N (2s, 2p, 3d). Tiefer liegende Zustände wurden als Rumpffzustände behandelt. Nicht vernachlässigbare Rumpfüberlappungen veranlassten die Einführung von Ca-3s- und Ca-3p-Zuständen als Valenzzuständen. Die Ausdehnung der Basisorbitale^[15b] wurde unter Minimierung

- der Gesamtenergie optimiert. Verwendet wurde ein Gitter von 196 irreduziblen k -Punkten in der Brillouin-Zone. Die Konvergenz bezüglich Zahl der k -Punkte und Basissätze wurde geprüft. a) J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244; b) H. Eschrig, *Optimized LCAO Method and the Electronic Structure of Extended Systems*, Springer, Berlin, **1989**.
- [16] K. Koepernik, H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 1743.
- [17] J. Akimitsu, K. Takenawa, K. Suzuki, H. Harima, Y. Kuramoto, *Science* **2001**, 293, 1125.
- [18] P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, 2. Aufl., Interscience, New York, **1956**.
- [19] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 5397; A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuss, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 187.
- [20] O. Jepsen, O. K. Andersen, The Stuttgart TB-LMTO-ASA Program, Version 4.7, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, **2000**.
- [21] Die skalar-relativistische Einelektron-Schrödinger-Gleichung wurde selbstkonsistent im LMTO-ASA-Schema gelöst. Um große Überlappungen der Sphären zu vermeiden, und um den Raum zu füllen, wurden leere, interstitielle Sphären addiert. Der Basissatz bestand aus 3s, 3p und 3d (downfolded) für Mg, 4s, 4p und 3d für Ca, 5s, 5p (downfolded), 4d, 4f (downfolded) für Sr, 2s, 2p (downfolded), 3d (downfolded) für Be, 2s, 2p und 3d (downfolded) für N. Radien der Atome und der interstitiellen Sphären (in Å): Mg(BeN)₂: $r(\text{Mg}) = 1.544$, $r(\text{Be}) = 1.024$, $r(\text{N}) = 1.016$, $r(\text{E}) = 1.080$; Ca(BeN)₂: $r(\text{Ca}) = 1.970$, $r(\text{Be}) = 0.925$, $r(\text{N}) = 0.943$, $r(\text{E}) = 1.215$; Sr(BeN)₂: $r(\text{Sr}) = 2.143$, $r(\text{Be}) = 0.926$, $r(\text{N}) = 0.941$, $r(\text{E}) = 1.046$.
- [22] M. Kohout, Program Basin, Version 2.4, Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden, **2003**.
- [23] K. B. Wiberg, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 975–983.
- [24] Die Geometrie von [1.1.1]-, [2.1.1]-, [2.2.1]- und [2.2.2]Propellane wurde mit dem 6-311G-Basissatz auf HF-Niveau an der z -Matrix optimiert (Programm Gaussian98).^[24a] Die ELF wurde aus der resultierenden Elektronendichte mit dem Programm dgrid^[24b] berechnet. Der η -Wert, bei dem das kleinere Bassin auftritt, hängt von der Ringgröße ab. Sobald die C-Brückenköpfe eine tetraedrische Geometrie erreicht haben (z.B. [3.3.3]Propellan), zeigt die ELF vier Lokalisierungsdomänen um C. a) Gaussian98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**. b) M. Kohout, Program dgrid, Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden, **2003**.
- [25] M. Kohout, F. R. Wagner, Yu. Grin, *Theor. Chem. Acc.* **2002**, 108, 150.
- [26] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [27] H. Rosner, A. Kitaigorodsky, W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 127001.
- [28] M. E. Jones, R. E. Marsh, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 1434.
- [29] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* **2001**, 410, 63.
- [30] M. Wörle, R. Nesper, *J. Alloys Compd.* **1994**, 216, 75.