

Multilaterale Festkörpermetathesereaktionen zur Herstellung von Materialien mit Heteroanionen: das $[\text{Si}(\text{CN}_2)_4]^{4-}$ -Ion**

Jochen Glaser und H.-Jürgen Meyer*

Die Suche nach nichttoxischen anorganischen Verbindungen hat über einfache Metallboride, -carbide, -nitride und -silicide hinaus zur Entwicklung von interessanten Materialien geführt, in deren Strukturen mehrere nichtmetallische Elemente miteinander kombiniert sind. Hierzu gehören gut bekannte Verbindungen wie $\text{Ti}(\text{C},\text{N})^{[1]}$ und $\text{Mo}_2\text{BN}^{[2]}$ in deren Strukturen die Anionen zwar kombiniert, aber ohne Bindungen zwischen Heteroatomen vorliegen. Eine Erweiterung dieses Verbindungstyps bilden Metallverbindungen mit Elementkombinationen aus Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Silicium, die über heteropolare, kovalente Bindungen zu komplexen Einheiten oder Ionen verbrückt sind.

Die systematische Erschließung der Stoffklassen der Nitridoborate,^[3] Nitridosilicate^[4] und Carbodiimide^[5] hat bedeutende Fortschritte für die Materialchemie erbracht. Diese Stoffklassen können als Metallsalzderivate der binären nichtmetallischen Materialien BN, Si_3N_4 und C_3N_4 betrachtet werden. Eine Ergänzung dieser Stoffklassen um die Cyanamidosilicate wird hier am Beispiel der ersten Tetracyanamidosilicate vorgestellt, die als Metallsalzderivate von $\text{Si}(\text{CN}_2)_2^{[6]}$ aufgefasst werden können.

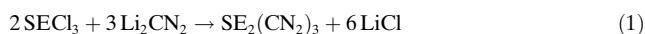
Verbindungen mit dieser Art von Heteroanionen verfügen über eine Vielzahl von interessanten, oftmals nicht vorherzusagenden Eigenschaften als hochtemperaturbeständige keramische Materialien (Si_3N_4),^[7] Hartstoffe (BC_2N),^[8] Leuchtstoffe (Nitridosilicate),^[9] Supraleiter ($\text{LuNi}_2(\text{B}_2\text{C})$,^[10,11] $\text{La}_3\text{Ni}_2(\text{BN})_2\text{N}$),^[12] Sensoren (Li_2SiN_2),^[13] ionische Flüssigkeiten und Leitsalze in Batterien ($\text{Li}[\text{B}(\text{CN})_4]$).^[14]

Ähnlich wie binäre Metallboride, -carbide, und -nitride können manche dieser Verbindungen über direkte Festkörperreaktionen aus geeigneten Elementkombinationen (oder Vorstufenverbindungen) bei hohen Reaktionstemperaturen, z. B. bei 1600–1700 °C hergestellt werden, wie die Carbido-nitridosilicate $\text{SE}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ mit $\text{SE} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$.^[15] Eine Alternative zur Anwendung hoher Reaktionstemperaturen sind Festkörpermetathesereaktionen, die für Synthesen von Metallcarbiden und -nitriden gut belegt sind.^[16,17] Seit einiger Zeit werden Festkörpermetathesereaktionen auch zur Synthese von Nitridoboraten der Seltenerdelemente^[18] ($\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$), Carbodiimiden der Seltenerd-^[19] ($\text{SE}_2(\text{CN}_2)_3$) und

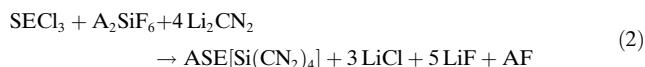
der d-Elemente^[20] (MnCN_2), Nitridosilicaten^[21] (Li_2SiN_2 , MgSiN_2), Tetracyanoboraten^[22] ($\text{A}[\text{B}(\text{CN})_4]$ mit $\text{A} = \text{Alkalimetall}$) und vielen anderen Verbindungen erfolgreich angewendet. Besondere Bedeutung haben Festkörpermetathesereaktionen auch bei der Herstellung von thermisch metastabilen Verbindungen, die sich oberhalb einer bestimmten Temperatur zersetzen, wozu unter anderem Metallcarbodiimide der SE- und d-Elemente zählen.

Bei der Erschließung von Nitridoboraten der Seltenerdelemente wurden Metathesereaktionen zwischen Seltenerdtrichloriden (SECl_3) und Lithiumnitridoborat (Li_3BN_2) systematisch durchgeführt und untersucht. Die Zünd- oder Reaktionstemperatur einer solchen Festkörpermetathesereaktion ist durch einen exothermen Effekt gekennzeichnet, der in einer thermoanalytischen Untersuchung (DTA) in der Regel gut erkennbar ist. Festkörpermetathesereaktionen erlauben rationale Syntheseplanungen, in denen auch mehr als zwei Reaktionspartner miteinander kombiniert werden können. So wurde bei der Herstellung von bestimmten Nitridoboraten der Nitridgehalt durch Zugabe von Li_3N gezielt eingestellt. Bei der Synthese metallreicher Nitridoborate wurden metallothermische Reduktionen durch Zugabe eines geeigneten Metalls (z. B. Li) durchgeführt.^[3]

Ein analoges Konzept wie bei der Synthese der Nitridoborate wurde kürzlich zur Synthese von Seltenerdcarbodiimiden angewendet, indem Seltenerdtrichloride (SECl_3) mit Lithiumcarbodiimid (Li_2CN_2) nach Gleichung (1) zur Reaktion gebracht wurden.^[23]



In einer erweiterten Konzeption einer solchen Festkörpermetathesereaktion wurde ein Alkalimetallhexafluorosilicat (A_2SiF_6) als reaktive Siliciumquelle nach Reaktionsgleichung (2) in die Metathese integriert.



Dabei entstehen, in praktisch quantitativ verlaufenden Umsetzungen, Verbindungen mit dem neuartigen Tetracyanamidosilicat-Ion $[\text{Si}(\text{CN}_2)_4]^{4-}$, die sich gegen Luft und Wasser stabil verhalten. Diese Verbindungen wurden für $\text{A} = \text{K}$ und Rb sowie für $\text{SE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ hergestellt und röntgenographisch charakterisiert.

Die Struktur des $[\text{Si}(\text{CN}_2)_4]^{4-}$ -Ions kann von einem Orthosilicat-Ion abgeleitet werden, dessen Oxid-Ionen durch näherungsweise linear gebaute ($\angle_{\text{N}-\text{C}-\text{N}}: 177\text{--}180^\circ$) Cyanamidliganden ersetzt sind, die durch kovalente $\text{Si}-\text{N}'$ - ($\bar{d}_{\text{Si}-\text{N}'} = 1.716(5)$ Å) und $\text{N}'-\text{C}-\text{N}$ -Bindungen ($\bar{d}_{\text{N}'-\text{CN}} = 1.276(8)$ und

[*] Dr. J. Glaser, Prof. Dr. H.-J. Meyer

Abteilung für Festkörperchemie und Theoretische Anorganische Chemie, Institut für Anorganische Chemie
Universität Tübingen
Ob dem Himmelreich 7, 72074 Tübingen (Deutschland)
Fax: (+49) 7071-295-702
E-Mail: juergen.meyer@uni-tuebingen.de

[**] Diese Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Projekts „Nitridocarbonate“ unterstützt.

$\bar{d}_{N'CN}=1.168(8)$ Å verknüpft sind (Abbildung 1). Die mittleren (Si-N'-C-N-Abstände gleichen den entsprechenden Abständen in der Kristallstruktur des Cyanamids,^[24] (H_2 -)N'-C-N, mit $\bar{d}_{N-CN}=1.315(1)$ und $\bar{d}_{N'CN}=1.152(1)$ Å.

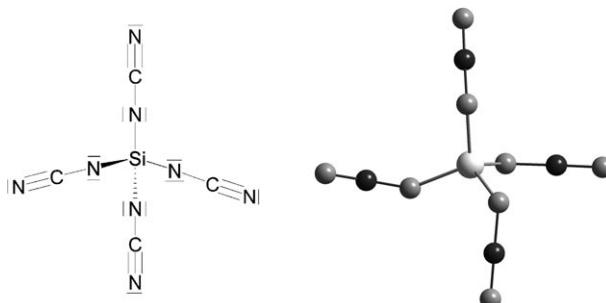


Abbildung 1. Lewis-Formel und Struktur des Tetracyanamidosilicat-Ions.

Ein analoges, aber verbrücktes $[Si(CN_2)_{4/2}]_n$ -Strukturmotiv wurde für das Siliciumdicarboimid $Si(CN_2)_2$ beschrieben, dessen Struktur mittels Röntgenpulverbeugung bestimmt wurde. Danach enthält die kubische Struktur linear gebaute Carboimid-Ionen mit ungewöhnlich kurzen C-N-Abständen ($d_{N-CN}=1.104$ Å), die die Si-Ionen in tetraedrischer Formation ($d_{Si-N}=1.576$ Å) verbrücken. Dadurch resultieren zwei einander durchdringende dreidimensionale Netzwerke aus $[Si(CN_2)_{4/2}]_n$ -Tetraedern, deren Anordnung dem Motiv in der Anticuprit-Struktur ($anti-Cu_2O$) entspricht. Die aus Einkristallen verfeinerten Kristallstrukturen von $ALa[Si(CN_2)_4]$ ^[25] ($A=K, Rb$) enthalten $[Si(CN_2)_4]^{4-}$ -Ionen mit näherungsweise linear gebauten Cyanamid-Einheiten. Jedoch bewirkt die Variabilität der Si-N-C-Winkel in den $Si(-N-C\equiv N)_4$ -Einheiten eine erstaunliche Flexibilität der $[Si(CN_2)_4]^{4-}$ -Ionen in der Bildung von Netzwerkstrukturen.

Ähnliche Netzwerkstrukturen werden bei Polycyano-Anionen wie Dicyanamid $[N(CN)_2]^-$ oder Tricyanomethanid $[C(CN)_3]^-$ gefunden, die durch ihre vielseitigen Funktionalitäten bei der Verbrückung von Metallzentren bekannt sind. Solche Strukturen erzeugen magnetische Ordnungszustände mit langer Reichweite, wenn ihre konjugierten π -Systeme Kopplungspfade für magnetische Wechselwirkungen zwischen paramagnetischen Metallzentren erlauben,^[26,27] wie beispielsweise in Verbindungen des Typs $M[N(CN)_2]_2$ mit zweiwertigen Metallionen ($M=Cr, Mn, Co, Ni, Cu$).^[28-30] Ähnliche Eigenschaften sind für Tricyanomethanide $M[C(CN)_3]_2$ ($M=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$)^[31-34] bekannt, deren interpenetrierende Netzwerkstrukturen antiferromagnetische Kopplungen zeigen, was auf Spin-Frustrationen zurückgeführt wird. Verbindungen mit Polycyano-Anionen sind Produkte von Reaktionen in Lösungen, wie auch die Seltenerdverbindung $KLa[C(CN)_3]_4 \cdot H_2O$.^[35]

In den dreidimensionalen Netzwerkstrukturen von $ALa[Si(CN_2)_4]$ ($A=K, Rb$) entspricht die Anordnung der Lanthan- und Siliciumatome zwei ineinander gestellten flächenzentrierten Teigittern und gleicht somit prinzipiell der Anordnung der Ionen in der NaCl-Struktur. Die Hälfte der

tetraedrischen Lücken dieser Anordnung ist zusätzlich mit A-Ionen besetzt (Abbildung 2).

Bemerkenswert ist die verbrückende Funktionalität der $[Si(CN_2)_4]^{4-}$ -Ionen, die hierbei die Lanthanatome quasi-ok-

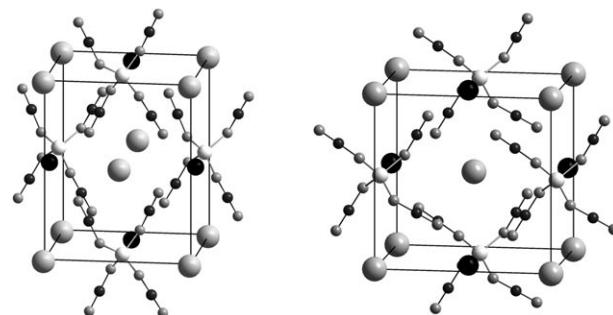


Abbildung 2. Projektionen der Kristallstrukturen von orthorhombrischem $KLa[Si(CN_2)_4]$ (links) und tetragonalem $RbLa[Si(CN_2)_4]$ (rechts). La schwarz (große Kugeln), Si hellgrau, C schwarz (kleine Kugeln), N mittelgrau (kleine Kugeln), Alkalimetalle mittelgrau (große Kugeln).

taedrisch vernetzen. Dieses für ein näherungsweise tetraedrisch gebaute Ion unerwartete Verknüpfungsmuster wird über vier äußere N-Atome und zweimal zwei innere N'-Atome der $[Si(N'CN)_4]$ -Einheiten verwirklicht (Abbildung 3). Durch die scherenartige Koordination der (2×2) am Siliciumatom koordinierten N'-Atome erhöht sich die Koordinationszahl des Lanthans auf insgesamt acht NNachbarn.

Die Umgebung der Seltenerd-Ionen in den Strukturen von $ASE[Si(CN_2)_4]$ ist bemerkenswert, weil sie wie die SE-Ionen in der Granat-Struktur ($SE_3Al_5O_{12}$), dem Motiv eines (trigonalen) Dodekaeders folgend, von acht Stickstoffatomen umgeben sind (Abbildung 4). Dabei sind die individuellen Symmetrien und Abstände in den Strukturen etwas unterschiedlich. Die SE-Ionen der orthorhombsischen Struktur haben die Punktsymmetrie 2, die der tetragonalen Struktur die Punktsymmetrie 4, während die SE-Ionen in der Granat-Struktur von $Y_3Al_5O_{12}$ die Punktsymmetrie 222 haben. Symmetriebedingt resultieren für $KLa[Si(CN_2)_4]$ vier unterschiedliche La-N-Abstände ($2 \times (2.549(6), 2.574(6), 2.621(5), 2.690(5))$ Å), für $RbSE[Si(CN_2)_4]$ zwei unterschiedliche La-N-Abstände ($4 \times (2.555(7), 2.659(5))$ Å) und für $Y_3Al_5O_{12}$ zwei unterschiedliche Y-O-Abstände ($4 \times (2.306, 2.439$ Å)).

Die Radien der unterschiedlichen Alkalimetall-Ionen ($A=K, Rb$) bewirken eine Modulation der Struktur von

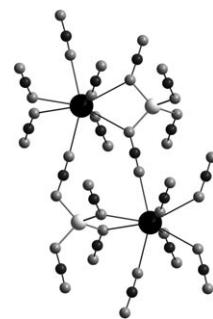


Abbildung 3. Ausschnitt aus der dreidimensionalen Netzwerkstruktur von $RbLa[Si(CN_2)_4]$. La-Atome schwarz (große Kugeln), Si hellgrau, C schwarz (kleine Kugeln), N mittelgrau (kleine Kugeln). Der flächenzentrierten Anordnung von Lanthan- und Siliciumatomen in der Struktur liegt eine quasi-oktaedrische Verbrückung aus Si-zentrierten Tetraedern mittels zweier gegenüberliegender Kanten und vier Spitzen zugrunde.

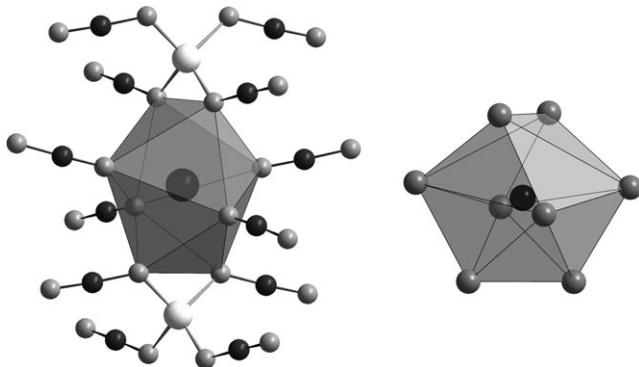


Abbildung 4. Trigonal-dodekaedrische Umgebungen der SE-Ionen in den Strukturen von ASE[Si(CN₂)₄] (links) und SE₃Al₅O₁₂ (rechts).

ALa[Si(CN₂)₄] und induzieren so das Auftreten von Strukturen im orthorhomischen (A = K) und im tetragonalen (A = Rb) Kristallsystem (Abbildung 2). In der Struktur von ALa[Si(CN₂)₄] sind die K-Ionen von sechs N-Atomen (im Abstand von 2.937(7)–3.081(5) Å) und die Rb-Ionen von zwölf N-Atomen (im Abstand von 3.42(1)–3.70(1) Å) umgeben, wobei in beiden Fällen zusätzlich noch kurze Alkali-metall-C-Abstände zu beobachten sind.

Experimentelles

Alle Manipulationen der Ausgangsstoffe wurden in einem Handschuhkasten unter Ar-Atmosphäre durchgeführt. Seltenerdtrichlorid (SECl₃, ABCR, 99.9 %), A₂SiF₆ (Chempur, 99 %) und Li₂CN₂ (Herstellung siehe Lit. [19]) wurden gemäß ihrer molaren Anteile in der Formel ASE[Si(CN₂)₄] (vgl. Reaktionsgleichung (2)) innig in einer Reibschale vermengt (Gesamtmenge ca. 200 mg). Das jeweilige Reaktionsgemenge wurde in eine trockene Kieselglasampulle eingefüllt. Die Ampulle wurde mit einem Quickfit verschlossen und am Vakuum zugeschmolzen. Danach wurde das Reaktionsgemenge in einem Rohrofen (innerhalb von 5 h) auf 550°C erhitzt, für drei Tage bei dieser Temperatur belassen und danach durch Abschaltung des Ofens auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Glasampulle mit dem Reaktionsprodukt wurde an Luft geöffnet. Danach wurde das Produkt mit Wasser gewaschen, mit Aceton gespült und schließlich bei 100°C an Luft getrocknet. Einkristalle von ALa[Si(CN₂)₄] mit A = K, Rb wurden unter einem Mikroskop für röntgenographische Strukturaufklärungen selektiert.

Eingegangen am 16. April 2008

Online veröffentlicht am 26. August 2008

Stichwörter: Cyanamidosilicat · Festkörperreaktionen · Lanthanoide · Metathesereaktionen · Strukturaufklärung

- [1] a) E. Ertürk, O. Knotek, W. Bergmer, H.-G. Prengel, H.-J. Heuvel, H. G. Dederichs, C. Stoessel, *Surf. Coat. Technol.* **1991**, *46*, 39–46; b) S.-H. Jhi, J. Ihm, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Nature* **1999**, *399*, 132–134.
- [2] a) W. Jeitschko, H. Nowotny, *Monatsh. Chem.* **1963**, *94*, 565–568; b) P. Rogl, H. Klesnar, *J. Am. Ceram. Soc.* **1988**, *71*, 450–452.
- [3] B. Blaschkowski, H. Jing, H.-J. Meyer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3468–3483; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3322–3336.
- [4] a) W. Schnick, T. Schlieper, H. Huppertz, K. Kollisch, M. Orth, R. Bettenhausen, B. Schwarze, R. Lauterbach, *Phosphorus*

Sulfur Silicon Relat. Elem. **1997**, *124*, 163–172; b) W. Schnick, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 679–683.

- [5] R. Riedel, E. Kroke, A. Greiner, A. O. Gabriel, L. Ruwisch, J. Nicolich, P. Kroll, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2964–2979.
- [6] R. Riedel, A. Greiner, G. Miehe, W. Dreßler, H. Fueß, J. Bill, F. Aldinger, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 657–660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 603–606.
- [7] A. Zerr, G. Miehet, G. Serghiot, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fueß, P. Kroll, R. Böhler, *Nature* **1999**, *400*, 340–342.
- [8] V. Solozhenko, D. Andrault, G. Fiquet, M. Mezouar, D. R. Rubie, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1385–1387.
- [9] R. Mueller-Mach, G. Mueller, M. R. Krames, H. A. Höppe, F. Stadler, W. Schnick, T. Jüstel, P. Schmidt, *Phys. Status Solidi A* **2005**, *202*, 1727–1732.
- [10] R. J. Cava, H. Takagi, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., T. Siegrist, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. J. Felder, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, S. Uchida, *Nature* **1994**, *367*, 252–253.
- [11] T. Siegrist, H. W. Zandbergen, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., *Nature* **1994**, *367*, 254–256.
- [12] B. Blaschkowski, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 129–132.
- [13] M. S. Bhamra, D. J. Fray, *J. Mater. Sci.* **1995**, *30*, 5381–5388.
- [14] a) D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7732–7733; b) N. V. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, H. Willner, *Ross. Khim. Zh.* **2004**, *48*, 36–39.
- [15] a) H. Höppe, G. Kotzyba, R. Pöttgen, W. Schnick, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3300–3306; b) H. Zhang, T. Horikawa, K.-I. Machiada, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, 151–154.
- [16] a) J. L. O'Loughlin, C. H. Wallace, M. S. Knox, R. B. Kaner, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2240–2245; b) E. G. Gillan, R. B. Kaner, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 333–343; d) A. M. Nartowski, I. P. Parkin, M. MacKenzie, A. J. Craven, I. MacLeod, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1275–1281; c) R. E. Teece, E. G. Gillan, R. B. Kaner, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, *16*, 313–337.
- [17] a) I. P. Parkin, A. T. Nartowski, *J. Mater. Sci. Lett.* **1999**, *18*, 267–268; b) I. P. Parkin, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 199–207; c) J. C. Fitzmaurice, A. Hector, I. P. Parkin, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1295–1300.
- [18] a) H. Jing, B. Blaschkowski, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1955–1958; b) K. Gibson, M. Ströbele, B. Blaschkowski, J. Glaser, M. Weisser, R. Srinivasan, H.-J. Kolb, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1863–1870.
- [19] M. Neukirch, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8188–8193.
- [20] X. Liu, M. Krott, P. Müller, C. Hu, H. Luecken, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3001–3003.
- [21] a) A. J. Anderson, R. G. Blair, S. M. Hick, R. B. Kaner, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1318–1322; b) R. G. Blair, A. Anderson, R. B. Kaner, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2155–2161.
- [22] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1229–1234.
- [23] M. Neukirch, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8188–8193.
- [24] L. Denner, P. Luger, J. Buschmann, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, *44*, 1979–1981.
- [25] a) Kristallstrukturdaten von KLa[Si(CN₂)₄]: $M_r = 732.44$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_1$, $a = 7.601(1)$, $b = 6.854(1)$, $c = 9.486(2)$ Å, $Z = 2$, $F(000) = 340$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.46 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 4.84 \text{ mm}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.17 \times 0.04 \times 0.04$ mm³, $\theta = 3.43\text{--}25.89^\circ$, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $T = 293$ K, 3740 gesammelte Reflexe (STOE-IPDS-Diffraktometer), davon unabhängig 908 ($R_{\text{int.}} = 0.048$). Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur (Software STOE IPDS I). Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS). Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Vollmatrixverfahren für F^2 -Werte, Daten/Parameter-Verhältnis 12.97, endgültige R -

- Werte $R1 = 0.0287$, $wR2 = 0.0612$ für alle Daten, GOF = 1.030. b) Kristallstrukturdaten von RbLa[Si(CN₂)₄]: $M_r = 825.18$, tetragonal, Raumgruppe $I\bar{4}$, $a = 8.556(1)$ Å, $Z = 2$, $F(000) = 376$, $\rho_{ber.} = 2.73$ g cm⁻³, $\mu = 9.18$ mm⁻¹, Kristallabmessungen $0.22 \times 0.02 \times 0.02$ mm³, $\theta = 3.81\text{--}30.35^\circ$, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $T = 293$ K, 3740 gesammelte Reflexe (STOE-IPDS-Diffraktometer), davon unabhängig 749 ($R_{int.} = 0.048$). Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur (Software STOE IPDS I). Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS). Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Vollmatrixverfahren für F^2 -Werte, Daten/Parameter-Verhältnis 21.4, endgültige R -Werte $R1 = 0.0276$, $wR2 = 0.0602$ für alle Daten, GOF = 1.048. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-419336 (KLa[Si(CN₂)₄]), und CSD-419337 (RbLa[Si(CN₂)₄]) angefordert werden.
- [26] J. S. Miller, J. L. Manson, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 563–670.
 [27] H. Miyasaka, R. Clérac, C. S. Campos-Fernández, K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1663–1671.

- [28] a) S. R. Batten, P. Jensen, B. Moubaraki, K. S. Murray, R. Robson, *Chem. Commun.* **1998**, 439–440; b) P. Jensen, S. R. Batten, G. D. Fallon, B. Moubaraki, K. S. Murray, D. Price, *Chem. Commun.* **1999**, 177–178; c) S. R. Batten, K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 103–130.
 [29] M. Kurmoo, C. J. Kepert, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1515–1524.
 [30] a) J. L. Manson, C. R. Kmety, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2552–2553; b) J. L. Manson, C. R. Kmety, Q. Huang, J. W. Lynn, G. M. Bendele, S. Pagola, P. W. Stephens, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2552–2560.
 [31] J. H. Enemark, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1516–1521.
 [32] J. L. Manson, E. Ressouche, J. S. Miller, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1135–1141.
 [33] H. Hoshino, K. Iida, T. Kawamoto, T. Mori, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4229–4232.
 [34] R. Feyerherm, A. Loose, S. Landsgesell, J. L. Manson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6633–6639.
 [35] R. Srinivasan, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1057–1078.