

hydrogen bonds. The molecular chains in β -fumaric acid which are due to hydrogen bond formation are similar to those formed in a number of dicarboxylic acids (Pimentel & McClellan, 1960).

The atomic thermal motions are given in Table 6. These are best described in terms of orthogonal axes, X_1 and X_3 , lying in the plane of the molecule and X_2 , perpendicular to the molecular plane. In all cases, the amplitudes of motion of the non-hydrogen atoms are smallest in the molecular plane in directions within a few degrees of the $C(1) \rightarrow C(2)$ vector. These are therefore almost parallel to the direction along which chains of hydrogen bonded molecules are oriented. The largest thermal motions are in all cases perpendicular to the molecular plane.

The authors wish to thank Dr Isabella Karle for helpful discussions of the symbolic addition procedure, and Dr Y. Okaya for giving so generously of his time to help one of us (A.L.B.) with computational problems.

References

BROWN, C. J. (1965). Private communication.
 BROWN, C. J. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 1.
 COCHRAN, W. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 65.

COCHRAN, W. & WOOLFSON, M. M. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 1.
 FREEMAN, A. J. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 261.
 HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1953). *Solution of the Phase Problem*. A.C.A. Monograph No. 3. Pittsburgh: Polycrystal Book Service.
 KARLE, I. L., BRITTS, K. & BRENNER, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1506.
 KARLE, I. L., BRITTS, K. & GUM, P. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 496.
 KARLE, I. L., HAUPTMAN, H., KARLE, J. & WING, A. B. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 257.
 KARLE, I. L. & KARLE, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 969.
 KARLE, I. L. & KARLE, J. (1964a). *Acta Cryst.* **17**, 835.
 KARLE, I. L. & KARLE, J. (1964b). *Acta Cryst.* **17**, 1356.
 KARLE, I. L. & KARLE, J. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 92.
 KARLE, I. L., KARLE, J., OWEN, J. B. & HOARD, J. L. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 345.
 NORMENT, H. G. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 627.
 OKAYA, Y. (1963). ACA Computing Conference, Yorktown Heights, New York.
 PIMENTEL, G. C. & MCCLELLAN, A. L. (1960). *The Hydrogen Bond*. San Francisco and London: W.H. Freeman.
 REIS, A. & SCHNEIDER, E. (1928). *Z. Kristallogr.* **68**, 543.
 ROLDAN, L. G. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1055.
 SAYRE, D. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 60.
 SHAHAT, M. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 763.
 WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151.
 ZACHARIASEN, W. H. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 68.

Acta Cryst. (1966). **21**, 571

Die Kristallstruktur von Tetrastickstofftetraselenid N_4Se_4

VON HARTMUT BÄRNIGHAUSEN UND TASSILO VON VOLKMANN

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, 78 Freiburg (Breisgau), Albertstrasse 21, Deutschland

UND JOCHEN JANDER

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München, 8 München 2, Arcisstrasse 21, Deutschland

(Eingegangen am 19. Januar 1966)

The crystal structure of N_4Se_4 (space group $C2/c$; $a=9.65$, $b=9.73$, $c=6.47 \text{ \AA}$, $\beta=104.9^\circ$) was solved by means of a three-dimensional Patterson synthesis using integrated equi-inclination Weissenberg photographs taken with $Cu K\alpha$ radiation. Least-squares refinement of the positional and individual isotropic thermal parameters led to a final reliability index of 10.2% for the 546 observed reflexions. Although N_4Se_4 and the well-known sulphur analogue N_4S_4 are not isostructural, both compounds have the same cage-like molecular structure with the approximate symmetry $\bar{4}2m$. The spatial arrangement of the N_4Se_4 molecules may be roughly considered as a body-centred cubic lattice of spheres, whereas for N_4S_4 a cubic close-packing was found.

Einleitung

Das vor über hundert Jahren von Wöhler & Espenschied (1859) entdeckte, zu heftigen Explosionen neigende Stickstoffselenid der Bruttoformel NSe ist die einzige bisher bekannte Verbindung zwischen Selen und Stickstoff. Obwohl eine strukturelle Analogie zum intensiv untersuchten Tetrastickstofftetrasulfid N_4S_4 nahelag, konnten weder aus dem chemischen Verhalten

noch aus dem IR-Spektrum beweiskräftige Schlüsse zugunsten der tetrameren Formel N_4Se_4 gezogen werden (Jander & Doetsch, 1960). Auch eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung war nicht möglich, da sich trotz weitgespannter Suche kein einziges Lösungsmittel für Stickstoffselenid finden liess. Ebenso wenig konnten strukturelle Hinweise aus dem von Jander & Doetsch (1962) näher untersuchten Reaktionsverlauf der bewährten, auf der Ammonolyse von

SeBr₄ beruhenden Stickstoffselenid-Synthese entnommen werden. Zwar liess sich bei vorsichtiger Versuchsführung ein definiertes Zwischenprodukt, die gelbe, zersetzliche Verbindung N_3Se_2H , fassen; bezüglich der Molekülstruktur blieb man aber auch hier auf Vermutungen angewiesen. Die vorliegende röntgenographische Strukturuntersuchung zeigt nun, dass Stickstoffselenid tatsächlich die Molekülformel N_4Se_4 besitzt und ebenso wie N_4S_4 , dessen Kristallstruktur durch Clark (1952) aufgeklärt und durch Sharma & Donohue (1963) verfeinert worden ist, einen stark gewellten, käfigartigen Achtring der Symmetrie $\bar{4}2m$ bildet. Obwohl bei beiden Verbindungen auch die räumliche Anordnung der Moleküle in den Kristallen ähnlich ist, besteht keine Isotypie zwischen N_4S_4 und N_4Se_4 .

Kristalldaten und Experimentelles

Die Ergebnisse unserer vorläufigen Untersuchungen an Stickstoffselenid haben wir schon früher mitgeteilt (Bärnighausen, von Volkmann & Jander, 1961, 1962). Danach kristallisiert N_4Se_4 monoklin-flächenzentriert mit den Gitterkonstanten $a = 9,65 \pm 0,02$, $b = 9,73 \pm 0,02$, $c = 6,47 \pm 0,01$ Å und dem Winkel $\beta = 104,9 \pm 0,1^\circ$. Unter der Annahme von 4 Molekülen N_4Se_4 in der Elementarzelle ($V = 586$ Å³) stimmt die berechnete Dichte $4,22$ g.cm⁻³ gut mit der von Jander & Doetsch (1960) pyknometrisch ermittelten Dichte $4,2$ g.cm⁻³ überein. Die Flächenstatistik (hkl nur mit $h+k=2n$ und $h0l$ nur mit $l=2n$ vorhanden) führte zunächst auf die beiden Raumgruppen Cc und $C2/c$, jedoch konnte die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe Cc im Verlaufe der weiteren Strukturbestimmung eindeutig ausgeschlossen werden.

Das von Jander & Doetsch (1960) entwickelte Verfahren zur reproduzierbaren Darstellung von grobkristallinem Stickstoffselenid ergab stets langgestreckte, an den Enden abgeschrägte, flache Spiesse, die fast alle nach der Längsrichtung $[110]$ verzwillingt waren. Häufig traten dabei solche Zwillinge auf, deren eines Individuum über die ganze Länge eine gleichmässige Breite besass, während das andere 'Individuum' aus mehreren, sägezahnartig aneinander gereihten, gleichorientierten Einkristallen bestand. Zur quantitativen Charakterisierung der Zwillingbildung seien nachfolgende, von Donnay & Donnay (1959) empfohlene Grössen aufgeführt: zweizählige Zwillingssachse $[110]$, quasinormale Ebene zur Zwillingssachse ($6\bar{6}1$), Zwillingindex $n=3$, Zwillingsschiefe $\omega = 1,4^\circ$.

Da sich die Zwillingkristalle durch leichten Druck auf die gut sichtbare Verwachsungsnah längs $[110]$ trennen liessen, konnte zur Gewinnung der Reflexintensitäten ein Einkristall herangezogen werden. Um diesen im Röntgenlicht 'baden' zu können, suchten wir statt eines langen Spießes unter den weniger häufigen, gedrungenen Kristallformen ein Exemplar mit den Abmessungen $0,223 \times 0,082 \times 0,009$ mm heraus. Das flache, kurze Stäbchen mit der Hauptbegrenzungsfläche ($\bar{1}11$) justierten wir nach der Längsrichtung $[110]$

und fertigten integrierte 'equi-inclination'-Weissenberg-Aufnahmen bis zur 5. Schichtlinie mit Cu $K\alpha$ -Strahlung an. Dabei wurden jeweils drei hintereinander liegende Filme gleichzeitig exponiert (multiple-film technique). Zur Gewinnung der relativen Reflexintensitäten photometrierten wir die Filme mit dem Schnellphotometer der optischen Werke Jena. Die Intensitäten der schwachen Reflexe waren allerdings auf diese Weise nicht messbar. Wir ergänzten daher die Daten durch eine grössere Anzahl Schätzwerte, die wir aus nicht-integrierten Weissenberg-Aufnahmen (Äquator und 6 Schichtlinien des gleichen Kristalls) durch Vergleich mit einer Intensitäts-Schwärzungs-Skala ermittelten. Die Gesamtzahl der auf den Filmen überhaupt möglichen, kristallographisch ungleichwertigen Reflexe betrug 639; von diesen lagen 93 unterhalb der Wahrnehmbarkeitsgrenze, 381 wurden photometrisch vermessen, die übrigen 165 geschätzt.

Zur Korrektur der Reflexintensitäten schrieben wir ein ALGOL-Programm, welches ausser Lorentz- und Polarisationsfaktor den Einfluss der Absorption berücksichtigt (berechneter linearer Absorptionskoeffizient μ von N_4Se_4 für Cu $K\alpha$ -Strahlung: $\mu = 332$ cm⁻¹). Die für blättchenförmige Kristalle gültigen Absorptionsformeln entnahmen wir einer Ausarbeitung von Professor Dr Theo Hahn (Aachen), dem auch an dieser Stelle für die Übersendung des Manuskripts herzlich gedankt sei. Leider zeigte die Auswertung unabhängiger gemessener, gleichindizierter Reflexe, dass die angebrachte Absorptionskorrektur in Bereichen starker Absorption den wahren Fehler offensichtlich überschritt, ein Effekt, der sich vielleicht auf die in den Formeln nicht berücksichtigte Divergenz der Röntgenstrahlen zurückführen lässt. Zum angenäherten Ausgleich wurde μ empirisch reduziert, bis die Vergleichsreflexe nur noch geringfügig voneinander abwichen.

Da bei Drehung des Kristalls um $[110]$ infolge der monoklinen Symmetrie kristallographisch identische Interferenzen jeweils auf zwei verschiedenen Schichtlinien auftraten, liessen sich die Angleichungsfaktoren (scale factors) zwischen den Weissenberg-Aufnahmen experimentell bestimmen. Insbesondere konnten alle sechs höheren Schichten an Hand von hhl bzw. $\bar{h}hl$ -Reflexen auf den Äquator bezogen werden. Die derart normierten relativen Strukturfaktoren F_o wurden parallel zu den einzelnen Stufen der Strukturbestimmung durch Vergleich mit den berechneten Strukturfaktoren F_c auf die absolute Basis gebracht. Bei der späteren Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate führten wir probeweise in einem gesonderten Zyklus die oben genannten sechs Angleichungsfaktoren als freie Parameter ein und erhielten nur geringe Diskrepanzen zu den experimentellen Werten (maximal 2%).

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Mit Hilfe eines vielseitig anwendbaren Fouriersyntheseprogramms, das Herr A. von Plehwe für die

Rechenanlage SIEMENS 2002 nach einer Vorlage des einen von uns (H.B.) schrieb, berechneten wir eine dreidimensionale Pattersonsynthese und werteten zunächst die hohen Maxima der Se-Se-Vektoren aus. Da sich solche Maxima genau in der Harker-Ebene $P(u0w)$ befanden, müssen die Se-Atome paarweise über eine zweizählige Achse, die parallel zu $[010]$ verläuft, symmetrieverknüpft sein. Diese Feststellung ist ein wichtiges Indiz gegen die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe Cc , in der die geforderte zweizählige Achse fehlt. Die Harker-Ebene $P(u0w)$ zeigte nur 2 nicht-äquivalente Maxima, so dass die Elementarzelle auch nur 2 kristallographisch ungleichwertige Se-Atome enthalten kann, und zwar jeweils in der allgemeinen achtzähligen Punktlage (f) der Raumgruppe $C2/c$. Nach Ableitung der x - und z -Parameter beider Se-Atome ermittelten wir die zugehörigen y -Parameter aus der für Gleitspiegelebenen c charakteristischen Harker-Geraden $P(0v\frac{1}{2})$. Für die Zuordnung der beobachteten Maxima gab es zwei Möglichkeiten, von denen sich die eine durch Überlegungen zur Raumerfüllung zweifelsfrei ausscheiden liess.

Da die Pattersonsynthese im dreidimensionalen Feld neben den erwarteten Se-Se-Vektoren noch deutlich Se-N-Vektoren zeigte, konnten wir ohne grössere Schwierigkeiten auch die Positionen der N-Atome festlegen. Zu unserer Überraschung ergab sich hierbei, dass nur die eine Hälfte der N-Atome erwartungsgemäss die allgemeine Punktlage $8(f)$ besetzte, während die andere in zwei kristallographisch ungleichwertige Koordinatensätze der speziellen Punktlage $4(e)$ aufgeteilt werden musste. Danach liegen die letztgenannten N-Atome auf den zweizähligen Achsen der Raumgruppe $C2/c$. Zur Kontrolle unseres Modells berechneten wir die Strukturformfaktoren F_c unter Berücksichtigung des aus der Wilson-Geraden abgeleiteten, für alle Atome der Zelle gültigen Temperaturfaktors $\exp(-B \sin^2\theta/\lambda^2)$ mit $B=1.87 \text{ \AA}^2$ und verglichen die F_c -Werte mit den experimentellen Strukturformfaktoren F_o . (Das Programm für die SIEMENS 2002 schrieb wiederum Herr A. von Plehwe). Der Zuverlässigkeitsindex $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_c|$ betrug 13% und stieg bei Vernachlässigung der N-Atome auf 17%, woraus hervorging, dass nicht nur die Se-Atome, sondern höchstwahrscheinlich auch die N-Atome schon nahezu richtig lokalisiert waren (Bärnighausen, von Volkmann & Jander, 1965).

Die Strukturverfeinerung führten wir am Deutschen Rechenzentrum (Darmstadt) nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe des von Busing, Martin & Levy (1962) geschriebenen und von H. Kandler modifizierten Programms ORFLS durch. Minimalisiert wurde $\Sigma w(F_o - F_c)^2$ mit den Gewichten $w=1$, nachdem sich in unserem Fall weder das Gewichtsschema von Evans (1961), welches den Lp- und Absorptionseinfluss berücksichtigte, noch das einfache Schema von Hughes (1941) bewährt hatte. Wegen der Verwendung von Einheitsgewichten schlossen wir die mit grossen Fehlern behafteten F_o -Werte aus, und zwar waren das

ausser den beiden stärksten, offensichtlich durch Extinktion verfälschten Interferenzen 221 und 222 noch 63 sehr schwache sowie die 93 unbeobachteten Reflexe. Leider kam die Verfeinerung der Atomkoordinaten und individuellen isotropen Temperaturparameter sehr bald zum Stillstand, so dass wir uns mit einer mittleren Genauigkeit begnügen mussten (Resultate in Tabelle 1; endgültiger R -Wert für die 546 beobachteten Reflexe 10,2%). Auf eine an sich denkbare Verbesserung des Strukturmodells durch Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für die 'schweren' Se-Atome konnte verzichtet werden, da sowohl bei einer Fourierprojektion längs $[001]$ als auch bei einer Teilprojektion der Elementarzelle längs $[010]$ zwischen $y = -0,05$ und $+0,45$ nahezu kreisförmige Konturen der Elektronendichte um die Se-Schwerpunkte auftraten.

In Tabelle 2 sind die experimentell ermittelten Strukturformfaktoren F_o den berechneten Werten F_c gegenübergestellt. Den Berechnungen liegen die strukturellen Daten von Tabelle 1 und die Atomformfaktoren der neutralen Atome Se und N (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962) zugrunde. Bei den Funktionswerten des Se-Atomformfaktors wurde noch der Realteil der Dispersionskorrektur (Dauben & Templeton, 1955) berücksichtigt.

Tabelle 1. Atomkoordinaten von N_4Se_4 in der Raumgruppe $C2/c$ und individuelle isotrope Temperaturparameter

Se(1), Se(2) und N(3) in $8(f)$: x, y, z . N(1) und N(2) in $4(e)$: $0, y, \frac{1}{4}$.

Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich jeweils auf die letzte Stelle der Zahlenwerte.

	x	y	z	B
Se(1)	0,1377 (3)	0,1012 (3)	0,4168 (4)	1,75 (6) \AA^2
Se(2)	0,0585 (3)	0,3012 (3)	0,0593 (5)	2,25 (6)
N(1)	0	-0,004 (4)	0,25	2,3 (5)
N(2)	0	0,405 (5)	0,25	4,4 (8)
N(3)	0,196 (2)	0,201 (3)	0,225 (4)	2,7 (4)

Diskussion der Struktur

Die Kristallstruktur von Stickstoffselenid, die in Fig. 2 schematisch dargestellt ist, baut sich aus diskreten Molekülen N_4Se_4 auf. Letztere besitzen die gleiche, käfigartige Gestalt mit der idealisierten Symmetrie $\bar{4}2m$ (vgl. Fig. 1), wie sie schon für N_4S_4 (Clark, 1952; Sharma & Donohue, 1963) gefunden wurde. Der einzige Unterschied besteht darin, dass bei N_4S_4 keines der Symmetrieelemente ($\bar{4}, 2$ und m) in kristallographisch strengem Sinne vorhanden ist, während bei N_4Se_4 eine zweizählige Achse (nicht $\bar{4}$) des Moleküls mit der zweizähligen Achse der Raumgruppe $C2/c$ zusammenfällt, also exakt gilt. Aus der geometrischen Analogie von N_4S_4 und N_4Se_4 , die insbesondere durch einen Vergleich der Bindungslängen und -winkel noch unterstrichen wird (vgl. Tabelle 4), kann man auf einen weitgehende Ähnlichkeit der chemischen Bindungsverhältnisse schliessen. Allerdings sind gerade diese

Tabelle 2. Vergleich der berechneten Strukturformfaktoren F_c mit den experimentell ermittelten Werten F_o .
 Wenn in der Spalte F_o die Zahlenangabe fehlt, so liegt der betreffende Reflex unterhalb der Wahrnehmbarkeitsgrenze.

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c		
0	0	0		670	5	9	0	20	-15	8	4	1	10	13	-2	10	1			5	3	2		43	-38	-6	8	2	11	19	
2	4	0	144	146	7	9	0	49	62	-8	4	1		-9	-4	10	1		-5	3	2		24	-56	-8	8	2	16	18		
4	0	0	118	-122	0	10	0	160	166	10	4	1	69	77	-4	10	1	9	8	7	3	2		94	-86	-1	9	2	57	59	
6	0	0	23	10	2	10	0	45	39	-10	4	1	20	-12	6	10	1		-7	3	2		79	-65	-1	9	2	44	-46		
8	0	0		-10	4	10	0	59	-54	-1	5	1	7	2	-6	10	1		9	3	2		53	-54	3	9	2	6	6		
10	0	0	100	-98	6	10	0	0	4	-1	5	1		6	1	11	1	21	-22	-9	3	2		33	-32	-3	9	2	86	-81	
12	0	0	35	-41	1	11	0	11	14	3	5	1		1	-1	11	1	39	-44	-11	3	2		28	-36	5	9	2	53	-47	
1	1	0	59	57	3	11	0	41	-50	-3	5	1		-3	3	11	1		0	4	2		47	-48	-5	9	2	23	27		
3	1	0	177	-177	0	11	0	174	174	3	5	1	14	-3	-3	11	1		3	4	2		92	-94	-1	9	2	35	39		
5	1	0	24	-26	5	12	0	24	-23	-5	5	1		14	5	11	1	46	-55	-2	4	2		161	175	0	10	2	73	73	
7	1	0	139	127	2	12	0	19	-21	-7	5	1		-10	-5	11	1	60	73	4	4	2		75	56	0	10	2	49	58	
9	1	0	33	32	-7	5	1		-1	-7	5	1		-1	0	12	1	13	-17	-4	4	2		56	47	-2	10	2	49	-5	
11	1	0	37	-37	9	5	1		-3	9	5	1		-3	2	12	1	62	77	6	4	2		17	15	4	10	2	73	-80	
11	2	0	118	-126	-1	1	1	149	-162	-9	5	1		0	-2	12	1	32	-48	-6	4	2		105	-102	-4	10	2	23	22	
2	2	0	85	-85	1	1	1	58	-57	-1	1	1		0	0	2	2		0	2	2		177	-184	-8	4	2	50	59		
4	2	0	57	-50	-3	1	1	174	174	-1	1	1		72	72	0	2		0	2	2		155	148	10	4	2	21	17		
6	2	0	92	86	5	1	1	184	-187	2	6	1		37	37	-2	0		18	9	-10	4	2		29	35	3	11	2	16	5
8	2	0	120	112	-5	1	1	205	220	-2	6	1		37	37	-2	0		18	9	-10	4	2		29	35	3	11	2	16	5
10	2	0	20	27	7	1	1	72	-61	-4	6	1		86	81	-4	0		212	-219	1	5	2		223	-234	-3	11	2	47	-59
1	3	0	119	127	-7	1	1	92	77	-4	6	1		160	-162	-4	0		50	52	-1	5	2		112	-104	-5	11	2	19	15
1	3	0	143	156	9	1	1	82	75	6	6	1		98	96	-6	0		191	-191	3	5	2		37	31	0	12	2	23	-17
3	3	0	56	-16	-9	1	1	38	-38	-6	6	1		119	-124	-6	0		132	139	-3	5	2		21	-17	-2	12	2	34	-49
3	3	0	106	-96	8	1	1	40	-53	-8	6	1		16	-10	-8	0		39	39	-5	5	2		164	168	-1	1	3	189	-192
3	3	0	57	-57	-11	1	1		-7	-10	6	1		15	12	-10	0		79	-74	-7	5	2		44	43	-1	1	3	168	-176
11	3	0		-5	0	2	1	59	-63	-10	6	1		12	-87	-10	0		172	-160	-7	5	2		29	-46	3	1	3	39	-43
2	4	0	85	-89	-2	2	1	281	317	-1	7	1		99	-87	-12	0		16	-16	-9	5	2		34	-26	-3	1	3	78	77
2	4	0	60	57	-2	2	1	146	-164	-1	7	1		127	125	-12	0		16	-16	-9	5	2		34	-26	-3	1	3	24	19
4	4	0	138	129	4	2	1	139	133	3	7	1		146	-150	-1	1		128	119	-9	5	2		103	110	5	1	3	78	77
4	4	0	65	-60	-4	2	1	42	41	-3	7	1		63	59	-1	1		123	-122	-11	5	2		45	62	-5	1	3	132	141
6	4	0	29	-84	-4	2	1	102	-83	-3	7	1		42	42	-3	1		123	-122	-11	5	2		45	62	-5	1	3	132	141
10	4	0	69	29	-6	2	1		-1	-5	7	1		42	42	-3	1		123	-122	-11	5	2		45	62	-5	1	3	132	141
1	5	0	207	-226	8	2	1	15	10	-7	7	1		55	46	-5	1		94	-80	-2	6	2		152	143	9	1	3	78	77
3	5	0	75	66	-8	2	1	122	-117	-7	7	1		68	66	-5	1		51	46	-4	6	2		35	40	-9	1	3	37	64
5	5	0	113	105	10	2	1	40	33	9	7	1		18	-28	-7	1		63	51	-4	6	2		44	45	-11	1	3	58	51
5	5	0	13	-19	-10	2	1	27	-13	-9	7	1		49	62	-7	1		85	79	6	6	2		6	6	0	2	3	76	-71
0	9	0	53	63	-12	2	1	124	133	0	8	1		39	35	-9	1		67	63	-6	6	2		67	-79	-2	2	3	95	92
0	9	0	65	-58	-12	2	1	154	-201	-2	8	1		145	-143	-9	1		39	-44	-8	6	2		50	-62	-2	2	3	98	36
4	6	0	62	-51	-1	3	1	94	-83	-2	8	1		94	83	-11	1		39	-44	-8	6	2		50	-62	-2	2	3	149	142
4	6	0	99	100	3	3	1	194	211	-4	8	1		58	-61	0	2		87	-81	-10	6	2		17	25	4	2	3	111	107
6	6	0	56	53	-3	3	1	96	-97	-4	8	1		30	-26	0	2		7	-3	-1	7	2		4	4	6	2	3	70	-52
6	6	0	68	-72	5	3	1	22	-17	6	8	1		45	52	-2	2		227	-254	-1	7	2		94	81	-6	2	3	126	-127
10	6	0	21	20	-5	3	1	70	64	-6	8	1		10	-4	-2	2		13	20	-3	7	2		34	-36	8	2	3	98	-90
1	7	0	83	72	-7	3	1	71	-65	-8	8	1		10	-5	-4	2		105	-115	-3	7	2		91	87	-8	2	3	142	-138
3	7	0	91	-85	7	3	1	105	-93	-8	8	1		71	66	-5	2		93	95	-5	7	2		20	-27	-10	2	3	24	31
5	7	0		-10	1	3	1	53	-39	-1	8	1		15	10	-8	2		63	62	-7	7	2		49	-55	-1	1	3	20	29
9	7	0	54	-57	-9	3	1	87	-84	-1	9	1		54	55	-8	2		63	62	-7	7	2		49	-55	-1	1	3	9	-11
9	7	0	31	-36	-11	3	1	37	48	-3	9	1		24	29	-8	2		21	28	-7	7	2		34	-39	-1	1	3	34	-28
0	8	0	49	-49	0	4	1	75	-76	-3	9	1		64	-52	-10	2		14	16	-9	7	2		12	-23	3	3	3	182	176
2	8	0	59	-55	2	4	1	60	-59	5	9	1		69	80	-10	2		34	31	0	8	2		34	-37	-3	3	3	134	139
4	8	0	35	-37	-2	4	1	33	-32	-5	9	1		100	-97	-12	2		21	31	-2	8	2		19	11	-5	3	3	62	46
6	8	0	55	-50	-2	4	1	104	-94	-7	9	1		28	-25	-12	2		21	31	-2	8	2		132	-126	-5	3	3	100	-92
8	8	0	74	67	-4	4	1	198	206	-7	9	1		34	-34	-1	3		132	140	-4	8	2		10	10	-7	3	3	146	-148
1	9	0	42	37	-6	4	1	117	-108	0	10	1		1	-1	3	3		172	-62	-4	8	2		76	-61	-9	3	3	24	-24
3	9	0	75	-72	-6	4	1	157	155	2	10	1		1	1	3	3		146	149	-3	8	2		45	34	7	3	3		
-9	3	3	37	-40	-7	0	9	3	-14	-2	4	4	108	103	-3	1	5	12	-10	0	8	5		4	4	-7	5	6	12	12	
-11	3	3	38	-52	-7	0	10	3	-9	-4	4	4	27	-37	-3	1	5	72	-72	0	8	5		18	28	0	0	6	6	29	37
-2	4	4	214	-224	-2	10	3	13	-9	-4	4	4	30	-37	-3	1	5	69	-72	0	8	5		96	28	0	0	6	6	24	-27
-2	4	4	107	-102	-2	10	3	11	-2	-6	4	4	50	49	-7	1	5	30	32	-4	8	5		8	-22	-2	6	6	17	-7	
-2	4	4	36	-26	-6	4	4	23	-24	-6	4	4	23	-24	-7	1	5</														

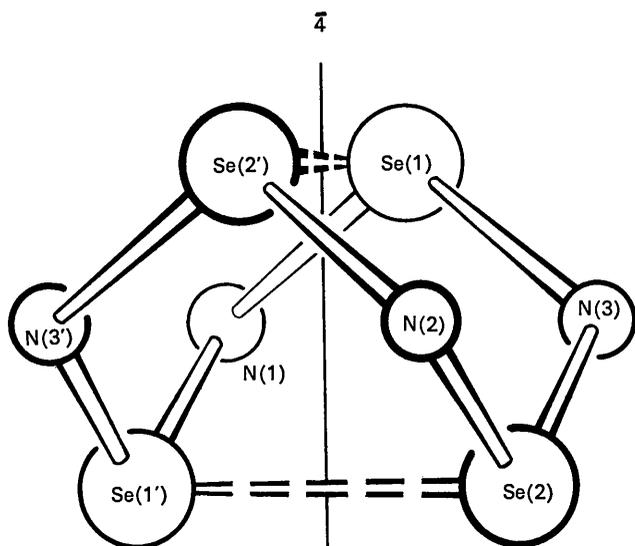


Fig. 1. Die Molekülgestalt von N_4Se_4 mit der idealisierten Symmetrie $4\bar{2}m$. Die Lage der vierzähligen Drehinversionsachse ist in der Zeichnung angedeutet. Von den beiden zweizähligen Achsen verläuft die eine durch $N(3')$ und $N(3)$, die andere durch $N(1)$ und $N(2)$. Letztere stellt das einzige raumgruppenbedingte und daher 'echte' Symmetrieelement dar. Die beiden Spiegelebenen des Moleküls, von denen die eine $Se(1)$ und $Se(2')$, die andere $Se(1')$ und $Se(2)$ enthält, stehen senkrecht aufeinander und schneiden sich in der $\bar{4}$ -Achse. Zusammenstellung der nichtäquivalenten intramolekularen Atomabstände und Bindungswinkel in Tabelle 3.

Bindungsverhältnisse noch nicht restlos geklärt; denn die über N_4S_4 erschienenen theoretischen Arbeiten der letzten Jahre (Lindqvist, 1958; Chapman & Waddington, 1962; Braterman, 1965; Turner & Mortimer, 1966) führten zu keiner einheitlichen Auffassung. Soviel scheint jedoch festzustehen, dass

- (1) eine beträchtliche Delokalisierung von π -Elektronen vorliegt, wofür auch die gegenüber der Einfachbindung verkürzten, innerhalb der Fehlergrenze gleichen S-N- bzw. Se-N-Abstände des 'quasi-aromatischen' Achtringsystems sprechen (vgl. hierzu die Tabellen 3 und 4), und
- (2) schwache Bindungen zwischen den im Achtring einander gegenüberstehenden S- bzw. Se-Atomen auftreten, wofür die relativ kurzen Abstände zwischen diesen Atomen als struktureller Beleg angesehen werden können (vgl. Tabelle 4).

Die Anordnung der N_4Se_4 -Moleküle im Kristall lässt sich in grober Näherung als kubisch-raumzentriertes Gitter auffassen. Zur anschaulichen Verdeutlichung dieses Packungsmodells ist die Struktur in Fig. 3 senkrecht zur Ebene (001) schematisch dargestellt. Die Basisvektoren a_i der pseudokubischen Zelle ergeben sich aus denjenigen der monoklinen Elementarzelle über die Vektorgleichungen

$$a_1 = \frac{a+b}{2}, \quad a_2 = \frac{a-b}{2}, \quad a_3 = c$$

und haben die Beträge $a_1 = a_2 = 6,85 \text{ \AA}$, $a_3 = 6,47 \text{ \AA}$.

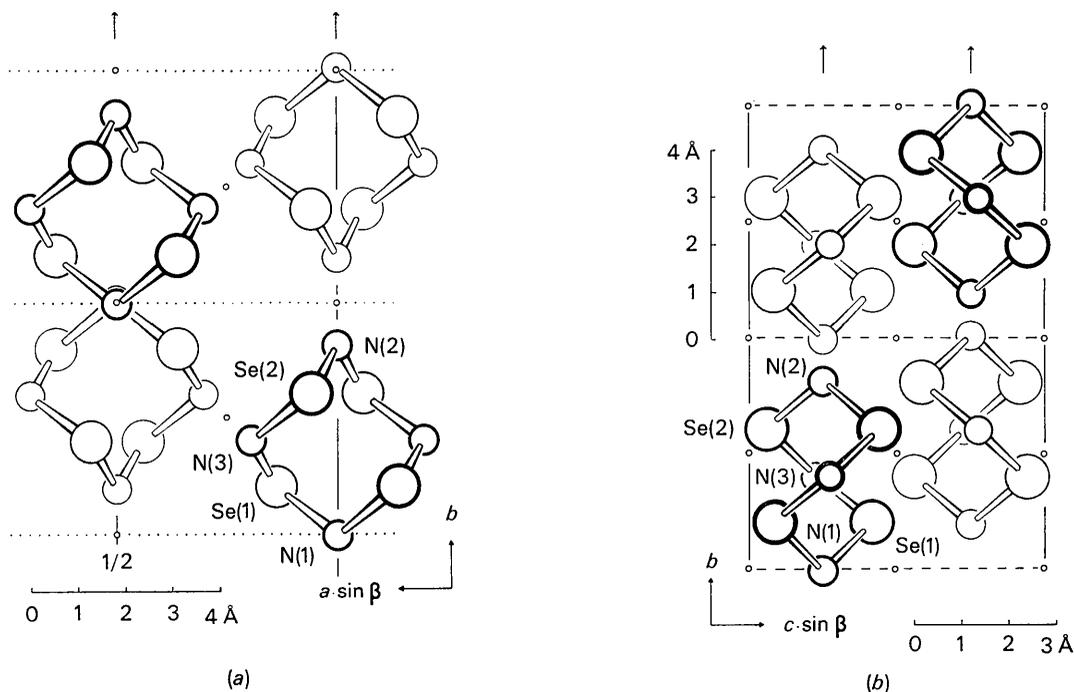


Fig. 2. Darstellung der vier in der Elementarzelle von Stickstoffselenid enthaltenen N_4Se_4 -Moleküle längs (a) [001] und (b) [100]. Von den Symmetrieelementen der Raumgruppe $C2/c$ sind die zweizähligen Achsen, auf denen die Moleküle liegen, und die Gleitspiegelebenen c schematisch angedeutet. Die eingezeichneten Symmetriezentren sollen das Auffinden der 'Parallelogramme' erleichtern, in denen gemäss Tabelle 5 die kürzesten intermolekularen Abstände auftreten.

Tabelle 3. *Intramolekulare Abstände und Winkel in N_4Se_4*

Bei den in Klammern aufgeführten Standardabweichungen, die sich jeweils auf die letzte Stelle des zugehörigen Abstandswertes beziehen, wurde auch die Ungenauigkeit der Gitterkonstanten berücksichtigt. Die näherungsweise berechneten Standardabweichungen der Winkel betragen für die Gruppe $Se \cdots Se-N$ $0,9^\circ$ und für alle übrigen $1,2^\circ$. Wegen der Zuordnung der Zahlenwerte vgl. Fig. 1.

Abstände		Winkel	
Se(2)-N(3)	1,77 (3) Å	Se(1)-N(1)-Se(1')	110,7°
Se(1)-N(3)	1,78 (3)	Se(2)-N(2)-Se(2')	111,7
Se(2)-N(2)	1,79 (3)	Se(1)-N(3)-Se(2)	113,6
Se(1)-N(1)	1,80 (2)		
Se(1)···Se(2')	2,748 (9)	N(1)-Se(1)-N(3)	102,1
Se(1)···Se(1')	2,965 (10)	N(2)-Se(2)-N(3)	102,2
Se(2)···Se(2')	2,967 (10)	Se(2')···Se(1)-N(1)	88,7
Se(1)···Se(2)	2,970 (10)	Se(1)···Se(2)-N(2)	89,2
		Se(2')···Se(1)-N(3)	90,0
N(1)···N(3)	2,78 (4)	Se(1)···Se(2)-N(3')	90,2
N(2)···N(3)	2,78 (4)		
		N(3)···N(1)···N(3')	88,5
		N(3)···N(2)···N(3')	88,8
		N(1)···N(3)···N(2)	91,4

Zwei der zugehörigen Winkel α_i weichen erheblich von 90° ab ($\alpha_1 = \alpha_2 = 100,4^\circ$, $\alpha_3 = 90,5^\circ$). Dies ist auch aus Fig. 3, bei der es sich nicht etwa um eine parallelperspektivische Darstellung handelt, unmittelbar ersichtlich.

Im Gegensatz zu N_4S_4 liegt bei N_4Se_4 eine kubisch-dichteste Packung der Moleküle vor (Sharma & Donohue, 1963). Man kann vermuten, dass dieser kristallchemische Unterschied durch verschieden starke intermolekulare Wechselwirkungen verursacht wird; denn letztere sind bei N_4S_4 weit weniger ausgeprägt als bei N_4Se_4 . Dementsprechend dominieren in der Kristallstruktur von N_4S_4 die geometrischen Prinzipien, d.h. man findet für die bezüglich der Raumerfüllung angenähert kugelsymmetrischen Moleküle eine dichteste Kugelpackung. Dagegen sind bei N_4Se_4 offenbar relativ starke, gerichtete Kräfte zwischen den Molekülen ausschlaggebend für deren räumliche Anordnung. Dass solche Kräfte tatsächlich existieren müssen, zeigt die nachfolgende Auswertung der intermolekularen Abstände.

Tabelle 4. *Gegenüberstellung wichtiger Abmessungen der Moleküle N_4S_4 und N_4Se_4*

Neben den Messdaten sind zu Vergleichszwecken noch 'theoretische' Werte aufgeführt, die aus Tabellen von Pauling (1960) entweder unmittelbar hervorgehen oder auf der Basis dieser Tabellen leicht berechnet werden können. Die N-X-Abstände enthalten die Schomaker-Stevenson-Korrektur.

	X = S	X = Se
Mittelwert der gemessenen N-X-Abstände:	1,616 Å	1,785 Å
Berechneter N-X-Abstand		
(a) für eine Einfachbindung:	1,74	1,86
(b) für eine Doppelbindung:	1,52	1,64
Mittelwert der 'kurzen' X···X-Abstände:	2,581 Å	2,748 Å
Van der Waals-Durchmesser von X:	3,70	4,00
Berechnete Länge einer X-X-Einfachbindung:	2,08	2,34
Mittelwerte der gemessenen Winkel		
(a) N-X-N:	104,5°	102,2°
(b) X-N-X:	112,8	112,4
(c) X···X-N:	89,5	89,5

Die intermolekularen Kontakte zwischen einem N_4Se_4 -Molekül und seinen acht nächsten Nachbarn im angenähert kubisch-raumzentrierten Gitter lassen sich nach einem einheitlichen Schema beschreiben, und zwar liegen jeweils Se-N-Bindungen benachbarter Moleküle in der Weise einander gegenüber, dass relativ kurze Abstände zwischen ungleichen Atomen, also zwischen Se und N auftreten. Da die betreffenden intramolekularen Se-N-Bindungen stets über ein Symmetriezentrum verknüpft sind, bilden die vier beteiligten Atome exakt ein Parallelogramm. In Fig. 3 sind rings um das zentrale N_4Se_4 -Molekül die acht möglichen Parallelogramme als schraffierte Flächen eingezeichnet. Von diesen sind jedoch nur vier kristallographisch ungleichwertig, da die Moleküle auf den zweizähligen Achsen der Raumgruppe $C2/c$ liegen. Tabelle 5 enthält die Abmessungen der vier verschiedenen Parallelogramm-Typen und erfasst damit zugleich, das sei besonders hervorgehoben, sämtliche intermolekularen Abstände, die kleiner als die Summe der van der Waals-Radien sind. Zur Kennzeichnung und eindeutigen strukturellen Zuordnung der Parallelogramme ver-

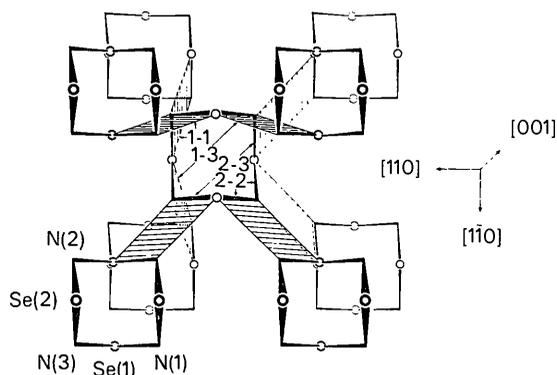


Fig. 3. Packung der N_4Se_4 -Moleküle im Kristall. In der gewählten Blickrichtung senkrecht zur Ebene (001) lässt sich gut erkennen, dass die Schwerpunkte der stark schematisierten Moleküle angenähert ein kubisch-raumzentriertes Gitter bilden. Die schraffierten Parallelogramme, deren Kennzahlen auf Tabelle 5 verweisen, markieren die Lage der kürzesten intermolekularen Abstände zwischen dem zentralen N_4Se_4 -Molekül und dessen acht nächsten Nachbarn.

Tabelle 5. *Intermolekulare Kontakte bei Stickstoffselenid*

Wie im Text näher erläutert ist, genügen zur vollständigen Beschreibung der intermolekularen Kontakte die Abmessungen von Parallelogrammen, die man sich zwischen intramolekularen Se-N-Bindungen benachbarter Moleküle aufgespannt denken kann (vgl. Fig. 3). Die Tabelle enthält jeweils die längere Seite, die beiden Diagonalen und den spitzen Winkel der vier kristallographisch ungleichwertigen Parallelogramme.

Parallelogramm-Typ	Intermolekulare Abstände (Å)			der Winkel N-Se...N in Grad
	Se...N	Se...Se	N...N	
1-1	2,96	3,69	3,24	81,6
1-3	3,12	3,61	3,57	89,2
2-3	3,35	4,09	3,47	78,7
2-2	3,45	4,05	3,37	84,3
Van der Waals-Abstand (Pauling, 1960)	3,50	4,00	3,00	

wenden wir in der vorliegenden Arbeit eine spezielle Symbolik, und zwar wird jeder Parallelogramm-Typ durch zwei Kennzahlen charakterisiert: die erste kann 1 oder 2 sein und bezieht sich auf die Atome Se(1) oder Se(2) von Tabelle 1, die zweite verweist sinnentsprechend auf die Atome N(1), N(2) oder N(3). Das Symbol 1-3 charakterisiert zum Beispiel ein Parallelogramm, welches zwischen der intramolekularen Bindung Se(1)-N(3) des einen Moleküls und der über ein Symmetriezentrum erzeugten Bindung Se(1'')-N(3'') des Nachbarmoleküls aufgespannt ist.

Bei den Se...N-Distanzen in den Parallelogramm-Typen 1-1 und 1-3 überrascht die Grösse der Verkürzung um 0,5 bzw. 0,4 Å gegenüber dem van der Waals-Abstand von 3,5 Å. Die damit verbundenen starken Wechselwirkungen zwischen den Molekülen tragen wahrscheinlich zur Stabilisierung von N₄Se₄ bei; denn umfangreiche Versuche, Stickstoffselenid molekular in Lösung zu bringen (Jander & Doetsch, 1960), hatten gezeigt, dass sich die Verbindung entweder überhaupt nicht oder nur unter gleichzeitiger Zersetzung löst. Sicherlich sind auch die relativ niedrigen Temperaturparameter der Atome Se(1), N(1) und N(3) (vgl. Tabelle 1) eine unmittelbare Folge der engen intermolekularen Kontakte zwischen diesen Atomen.

Wir danken Herrn Albrecht von Plehwe für das Schreiben mehrerer Rechenprogramme, Herrn Prof. Dr G. Brauer für die Bereitstellung von Institutseinrichtungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die apparative Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogramms Kristallstrukturforschung.

Literatur

- BÄRNIGHAUSEN, H., VON VOLKMANN, T. & JANDER, J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1079.
 BÄRNIGHAUSEN, H., VON VOLKMANN, T. & JANDER, J. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 615.
 BÄRNIGHAUSEN, H., VON VOLKMANN, T. & JANDER, J. (1965). *Angew. Chem.* **77**, 96.
 BRATERMAN, P. S. (1965). *J. Chem. Soc.* p. 2297.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS, A Fortran Crystallographic Least Squares Program*. ORNL-TM-305. Oak Ridge, Tennessee, U.S.A.
 CHAPMAN, D. & WADDINGTON, T. C. (1962). *Trans. Faraday Soc.* **58**, 1679.
 CLARK, D. (1952). *J. Chem. Soc.* p. 1615.
 DAUBEN, C. H. & TEMPLETON, D. H. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 841.
 DONNAY, J. D. H. & DONNAY, G. (1959). In *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. II, 104. Birmingham: Kynoch Press.
 EVANS, H. T. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 689.
 HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, Table 3.3.1 A. Birmingham: Kynoch Press.
 JANDER, J. & DOETSCH, V. (1960). *Chem. Ber.* **93**, 561.
 JANDER, J. & DOETSCH, V. (1962). Dissertation V. Doetsch, Freiburg i. Br.
 LINDQVIST, J. (1958). *J. Inorg. Nuclear Chem.* **6**, 159.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, p. 224, 228, 260. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 SHARMA, B. D. & DONOHUE, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 891.
 TURNER, A. G. & MORTIMER, F. S. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 906.
 WÖHLER, F. & ESPENSCHIED, R. (1859). *Liebigs Ann.* **109**, 375.