

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Kristallstrukturuntersuchungen von
Hauptgruppen-Nitriden
mittels Pulverbeugung**

Elisabeth Irran

aus
Salzburg

2001

Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. Wolfgang Schnick betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 05. Oktober 2001

Dissertation eingereicht am 06. 11.2001

1. Gutachter Prof. Dr. Wolfgang Schnick

2. Gutachter Prof. Dr. Rainer Pöttgen

Mündliche Prüfung am 03.12.2001

meinen Eltern

Danksagung

Herrn Prof. W. Schnick danke ich für die freundliche Überlassung des interessanten Themas, für seine Unterstützung, seine Geduld und die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen, zu denen auch spannende Reisen zu den Großgeräten zählen.

Herrn Prof. Dr. R. Pöttgen möchte ich für die Übernahme des Koreferats danken.

Für die ausgezeichnete Zusammenarbeit danke ich allen, die die hier untersuchten Verbindungen synthetisierten und zur Verfügung stellten: Herrn Dr. S. Horstmann, Frau B. Jürgens, Herrn Dr. K. Köllisch, Herrn Dr. K. Landskron, Herrn Dr. R. Lauterbach, Frau Dr. V. Schultz-Coulon und Herrn Dr. N. Stock.

Herrn S. Correll und Frau S. Schmid danke ich für ihre Hilfe bei der Betreuung der Pulverdiffraktometer. Für die Unterstützung bei Computerproblemen danke ich Herrn M. Orth, Herrn Dr. S. Roth, Herrn S. Rannabauer, Herrn Dr. F. Wester und Herrn W. Wünschheim. Herrn Dr. J. Schneider, Institut für Kristallographie und Angewandte Mineralogie der LMU München, möchte ich für die Durchführung von Heizaufnahmen am Pulverdiffraktometer danken. Für die Hilfe bei der Bedienung des Programms GSAS danke ich Herrn Dr. R. Dinnebier, Max-Planck-Institut, Stuttgart.

Allen anderen Mitarbeitern des Arbeitskreises in Bayreuth und München gilt mein Dank für das angenehme Arbeitsklima und für die Hilfe im Institutsalltag: Frau T. Bachfischer, Frau A. Barra, Frau Dr. R. Bettenhausen, Herrn H. Dengler, Herrn Dr. S. Esmailzadeh, Frau Dr. B. Goetze, Frau K. Helmrich, Frau E. Hermanns, Herrn H. Höppe, Herrn Dr. H. Huppertz, Herrn Dr. R.-D. Hoffmann, Herrn F. Karau, Herrn M. Kidik, Frau E. Kiesewetter, Frau A. Lieb, Frau K. Matussek, Herrn Dr. W. Milius, Frau M. Peters, Herrn B. Putz, Herrn Dr. T. Schlieper, Herrn Dr. J. Senker, Herrn D. Will und Frau S. Zeuschel.

Für die Betreuung während der Messungen an den Großgeräten danke ich Herrn Dr. D. E. Cox und Herrn Dr. Q. Zhu (NSLS, Brookhaven), Herrn Dr. P. Pattison, Herrn Dr. H. Emerich, Herrn Dr. K. Knudsen und Herrn Dr. W. van Beek (ESRF, Grenoble), Frau Dr. E. Suard und Herrn Dr. T. Hansen (ILL, Grenoble), sowie Herrn Prof. Dr. M. T. Weller und Herrn Dr. P. F. Henry (University of Southampton).

Meinen Eltern danke ich ganz herzlich für ihre moralische und finanzielle Unterstützung, die meine Ausbildung und damit diese Arbeit erst ermöglichte.

Diese Arbeit wurde durch die Projekte 03-SC4BAY-8 und 03-SC5LMU-5 des Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft und Forschung finanziell gefördert. Für die finanzielle Unterstützung bei den Messungen an den Großgeräten danke ich außerdem ESRF, Grenoble, NSLS, Brookhaven, ILL, Grenoble und ISIS, Didcot.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung	1
2 Pulverbeugungsmethoden	4
2.1 Einleitung	4
2.2 Historisches	4
2.3 Grundlagen zur Beugung an Kristallen	4
2.4 Strahlungsquellen für Pulverbeugungsexperimente	6
2.5 Aufnahmemethoden für die Beugung an Pulvern	10
2.6 Strukturaufklärung aus Pulverbeugungsdaten	12
3 Spezieller Teil	20
3.1 Ab-initio-Strukturlösungen aus Pulvern	20
3.1.1 Nitridophosphate	20
3.1.1.1. Einführung	20
3.1.1.2 Phosphor(V)-nitrid α - P_3N_5	22
3.1.1.3 Nitridoimidophosphat HP_4N_7	35
3.1.1.4 Alkalinitridophosphate MP_4N_7 (M = Na, K, Rb, Cs)	46
3.1.1.5 Allgemeine Diskussion zu den hochkondensierten Nitridophosphaten	58
3.1.2 Ternäre Nitridocarbonate	61
3.1.2.1 Einführung	61
3.1.2.2 Alkalidicyanamide $M[N(CN)_2]$ und Alkalitricyanomelamine $M_3[C_6N_9]$ (M = Na, K, Rb)	64
3.1.2.3 Erdalkalidicyanamide $M[N(CN)_2]_2$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba)	102

3.2 Neutronenbeugung an Pulvern	114
3.2.1 Strontiumimide β-SrNH und β-SrND	114
3.2.2 Oxonitridophosphate $M_{8-m}H_m[P_{12}N_{18}O_6]X_2$ (M = Cu, Li; X = Cl, Br, I)	127
3.2.3. Oxonitridosilicate und Sialone	139
3.2.3.1 Einführung	139
3.2.3.2 Ceroxonitridosilicat $Ce_4[Si_4O_4N_6]O$	141
3.2.3.3 Strontiumpraseodymsialon $Sr_3Pr_{10}[Si_{18}Al_{12}O_{12}N_{24}]O_6$	151
4 Abschließende Diskussion und Ausblick	161
5 Zusammenfassung	165
6 Literaturverzeichnis	173
7 Anhang	185
8 Lebenslauf	246

1 Einleitung

Diese Arbeit befaßt sich mit Verbindungen, die neben Hauptgruppenelementen Stickstoff in der Oxidationsstufe –III enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse zählen unter anderem Nitride, Imide, Amide und Ammino-Komplexe.

Die Atmosphäre der Erde besteht zu 75,51 Gew.-% aus Stickstoff,^[1] trotzdem tritt dieses Element in der Erdkruste nur zu 0,017 Gew.-% auf. Bezüglich seiner Reaktivität steht Stickstoff in Konkurrenz zu Sauerstoff (48,9 Gew.-%).^[2] Durch die höhere Reaktivität von Sauerstoff, die sich vor allem in der geringeren Dissoziationsenergie des O₂-Moleküls (499 kJ/mol) gegenüber der von N₂ (946 kJ/mol) und der höheren Bindungsenergie der Element-Sauerstoff-Bindungen ausdrückt, werden bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff und Stickstoff bevorzugt Oxide gebildet.^[3] Durch die geringere Elektronegativität von Stickstoff gegenüber Sauerstoff kommt Stickstoff in der Erdkruste in positiven Oxidationsstufen vor, etwa in Form von Nitraten, die Atmosphäre besteht aus neutralem Stickstoff in Form von N₂-Molekülen. Im Gegensatz dazu finden sich natürlich entstandene Verbindungen mit Stickstoff in der Oxidationsstufe –III in Meteoriten, in denen sie sich unter stark reduzierenden Bedingungen bilden konnten. Zu diesen Mineralen gehören neben den Übergangsmetallnitriden Osbornit (TiN),^[4] Carlsbergit (CrN)^[5] und Roaldit (Fe₄N)^[6] das Siliciumnitrid Nierit (α -Si₃N₄)^[7] und das Siliciumoxidnitrid Sinoit (Si₂N₂O).^[8] Daneben wurde für in Meteoriten gefundene β -Si₃N₄-Körner aufgrund ihrer Isotopenzusammensetzung eine Entstehung durch Supernova-Ausbrüchen nachgewiesen.^[9,10]

Durch die bevorzugte Bildung von Oxiden gegenüber Nitriden kann auch die Mehrzahl der künstlichen Verbindungen mit N in der Oxidationsstufe –III nur unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasser hergestellt werden. Trotz der damit verbundenen Schwierigkeiten bei ihrer Produktion haben nitridische Verbindungen eine große technische Bedeutung.

Von den beiden Bornitrid-Modifikation besitzt das hexagonale BN einen hohen Sublimationspunkt und ist resistent gegen aggressive Schmelzen, weshalb es für Sinterkörper und Tiegel verwendet wird. Die kubische Form wird wegen seiner hohen Härte als Schneidwerkstoff eingesetzt.^[11] AlN findet wegen seiner hohen Wärmeleitfähigkeit als Substratmaterial im Halbleiterbau Verwendung,^[12] aus Verbindungen im System GaN-InN werden hocheffiziente Licht-emittierende Dioden (LED) für grünes bis blaues Licht hergestellt.^[13,14] Si₃N₄ wird wegen seiner Härte, seiner Oxidationsbeständigkeit und seines Isoliervermögens z. B. als Substrat im Halbleiterbau und als Werkstoff für Ventilstößel und Turbolader angewendet.^[15,16] Für P₃N₅ wird eine Verwendung als Flammschutzmittel^[17] oder als Sperrisolator in der Halbleitertechnik diskutiert.^[18,19]

Während binäre Nitride in der Vergangenheit ausführlich untersucht wurden, waren bis vor kurzem nur wenige ternäre und höhere Nitride bekannt. Die meisten bisher bekannten ternären Nitride enthalten ein elektropositives Element neben einem Übergangsmetall oder Element der späteren Hauptgruppen, da der induktive Effekt des elektropositiven Elements zur Stabilität der Verbindungen beiträgt.^[20]

Bei Nitridosilicaten und Nitridophosphaten sind Oxosilicat-analoge Strukturen zu erwarten, daneben aber auch Strukturen mit höherem Vernetzungsgrad als diese, da N in Gegensatz zu O an mehr als zwei Tetraederzentren gebunden sein kann. Durch die hohe Vernetzung sind Nitride für die Anwendung als Hochleistungskeramiken vorstellbar. Oxonitridoaluminosilicate (Sialone) werden bereits in großen Mengen für diesen Zweck hergestellt.^[21] Manche ternäre Übergangsmetallnitride zeigen interessante magnetische Eigenschaften, wie etwa $\text{Sr}_{39}\text{Co}_{12}\text{N}_{31}$,^[22] oder ungewöhnliches metallisches Verhalten, wie Sr_2NiN_2 .^[23] Kürzlich wurde Supraleitung bei den Nitriden $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ und Li_xZrNCl festgestellt.^[24,25]

Ein Problem bei der Synthese vieler Nitride ist ihre geringe thermische Stabilität, weshalb sie bei nicht zu hohen Temperaturen synthetisiert werden müssen. Bei diesen Bedingungen entstehen aber meist nur mikrokristalline Proben. Diese Verbindungen, zu denen etwa die Nitridophosphate gehören, können daher nur mit Pulverbeugungsmethoden untersucht werden. Amide und Imide entstehen ebenfalls häufig nur als Pulver. Es hat sich gezeigt, daß die leichten Wasserstoffatome nur mit Neutronenbeugung an deuterierten Pulvern in der Kristallstruktur lokalisiert werden können.

Oxonitridosilicate und Sialone können so wie Nitridosilicate bei hohen Temperaturen synthetisiert werden, dabei bilden sich häufig Einkristalle, die mit Einkristall-Röntgenbeugung strukturell untersucht werden können. Bei der Charakterisierung dieser Verbindungen ergibt sich aber das Problem, daß Sauerstoff und Stickstoff mit Röntgenstrahlung schwer zu unterscheiden sind, da sie fast die gleiche Anzahl an Elektronen besitzen. Mit Neutronenbeugung können im Periodensystem benachbarte Elemente häufig besser unterschieden werden, weshalb sich diese Methode zur Untersuchung anbietet. Da aber selten ausreichend große Einkristalle für Neutronenbeugung zur Verfügung stehen, muß man auch hier auf Pulverbeugungsmethoden zurückgreifen.

Während bis in die achtziger Jahre des 20. Jahrhunderts Pulvermethoden fast nur zur Identifizierung verwendet wurden, ermöglichte die Entwicklung der Pulverdiffraktometer, Aufnahmemethoden und der Rechenleistung von Computern in letzter Zeit auch die Verfeinerung und sogar ab-initio-Strukturlösung aus Pulverbeugungsdaten. Am Beginn dieser Entwicklung stand ein von *Rietveld* entwickeltes Programm zur Verfeinerung von Atomkoordinaten mit Neutronenpulverbeugungsdaten, das später auch auf die

Verwendung von Röntgenbeugungsdaten erweitert wurde.^[26,27] Außerdem wurden Programme entwickelt, die es ermöglichten, integrierte Intensitäten aus Pulverdiffraktogrammen ohne Strukturmodell zu extrahieren und diese Intensitäten für die Strukturlösung zu verwenden. Für die ab-initio-Strukturlösung aus Pulverdaten hat sich auch die Verfügbarkeit von hochaufgelösten Synchrotrondaten als wichtig erwiesen.

Obwohl heute leistungsstarke Programme zur Verfügung stehen, zeigt sich, daß die Kristallstrukturbestimmung aus Pulvern noch keine Routinemethode ist. In dieser Arbeit soll versucht werden, die Kristallstruktur neuer Nitride mit Pulverbeugungsmethoden aufzuklären und so das Wissen über die Strukturchemie der Nitride und anderer Verbindungen mit N in der Oxidationsstufe –III zu erweitern. Daneben sollen auch die Stärken und Grenzen der Pulverbeugungsmethoden aufgezeigt werden.

2 Pulverbeugungsmethoden

2.1 Einleitung

In diesem Kapitel sollen die wichtigsten Punkte der Pulverbeugung kurz zusammengefaßt werden. Ausführliche Beschreibungen der Pulverbeugung in Büchern und Übersichtsartikeln finden sich in den Literaturzitate[n] [28] bis [32].

2.2 Historisches

Die ersten Versuche zur Röntgenbeugung wurden 1912 in München auf Anregung von *Laue* durch seine Assistenten *Friedrich* und *Knipping* durchgeführt.^[33] Sie bestrahlten einen Kristall mit Röntgenstrahlen und konnten Beugungsreflexe auf einer fotografischen Platte beobachten, wodurch sowohl die Wellennatur der Röntgenstrahlung als auch der regelmäßige Aufbau der Kristalle bewiesen werden konnte. In der Folge wurden unter anderem von *Ewald*, sowie *W. H. Bragg* und *W. L. Bragg* die ersten Formeln zur Röntgenbeugung aufgestellt und die ersten Kristallstrukturen bestimmt. Die ersten Experimente mit Beugung an Pulvern wurden bereits 1916 von *Debye* und *Scherrer* durchgeführt, doch wurde lange Zeit die Pulverbeugung hauptsächlich zur qualitativen und quantitativen Phasenanalyse verwendet. Erst durch die Entwicklung einer Strukturverfeinerungsmethode durch *Rietveld* ab 1967,^[26,27] bei der die Kristallstruktur mit Hilfe des ganzen Diffraktogramms und nicht nur mit den extrahierten Intensitäten verfeinert wird, kam es zur anspruchsvolleren Anwendung der Pulvermethoden. Die anfangs für Neutronenbeugung konzipierte Methode fand auch wegen der gleichzeitigen Entwicklung von Computerprogrammen schnell Verbreitung.^[34] Die Entwicklung der Rechenleistung der Computer und die instrumentellen Verbesserungen, wie die Anwendung von Synchrotronstrahlung führte ab den siebziger Jahren der 20. Jh. zu einer zunehmenden Anwendung der ab-initio-Strukturlösungen aus Pulvern.

2.3 Grundlagen zur Beugung an Kristallen

Von den verschiedenen Wechselwirkungen der Strahlung mit kristalliner Materie wird zur Kristallstrukturbestimmung die kohärente Strahlung verwendet. Bei Röntgenstrahlung, die eine elektromagnetische Strahlung darstellt, werden die Elektronen zum Schwingen angeregt und damit selbst zur Quelle von Strahlen der gleichen Wellenlänge. Bei Neutronenstrahlung erfolgt die Streuung an den Atomkernen. Da die Elektronen bzw.

Atomkerne im Kristall regelmäßig angeordnet sind, kommt es zur Überlagerung der ausgesandten Strahlung aller Atome im Kristall und damit zur Interferenz.

Die Geometrie der Beugung lässt sich vereinfacht mit der Bragg'schen Gleichung darstellen (Abb. 2-1). Werden Wellen an parallelen Netzebenen gestreut, erfolgt konstruktive Interferenz nur, wenn sie einen Gangunterschied $2x = 2d_{hkl}\sin\theta$ von einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge besitzen. Aus dem Einfallswinkel θ , dem Netzebenenabstand d und der Wellenlänge λ ergibt sich dadurch nach Abb. 2-1 die Gleichung 2-1.

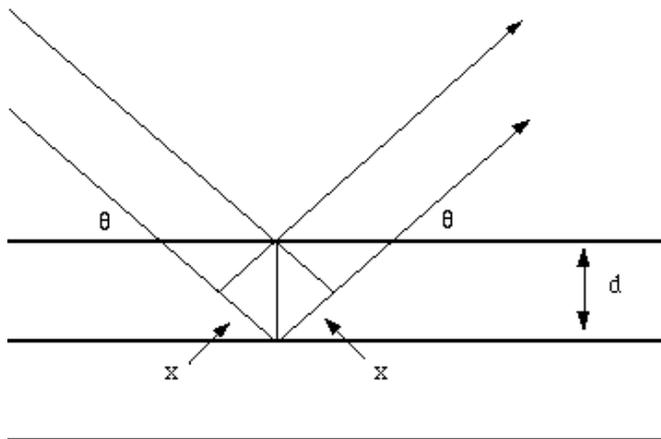


Abb. 2-1: Beugung von parallelen Strahlen an Netzebenen.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

Gl. 2-1

Um die Bragg'sche Gleichung zu erfüllen, ist entweder eine konstante Wellenlänge oder ein konstanter Beugungswinkel 2θ nötig. Für den ersten Fall wird für die Beugung monochromatische Strahlung verwendet. Für den zweiten Fall wird bei konstantem Beugungswinkel 2θ ein Diffraktogramm registriert, das durch die unterschiedliche Flugzeit von Elementarteilchen unterschiedlicher Energie entsteht (time-of-flight-Messungen TOF).

Aus den θ -Werten bzw. Flugzeiten der Beugungsreflexe können die Netzebenenabstände und bei bekannten Miller'schen Indizes hkl der Netzebenen auch die Gitterparameter der Elementarzelle berechnet werden. Dagegen enthält die Intensität der Beugungsreflexe die Information über die Art und Lage der Atome in der Elementarzelle. Die Intensität I ist proportional zum Quadrat des Strukturfaktors F , der wiederum durch Gl. 2-2 vereinfacht charakterisiert ist.

$$F = \sum_N f_N e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

Gl. 2-2

F :	Strukturfaktor
f_N :	Atomformfaktor des Atoms N
hkl:	Miller'scher Index
x, y, z :	Atomkoordinaten

Da nicht der Strukturfaktor F sondern die Intensität I gemessen wird, geht die Information über die Phase von F verloren. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, direkt aus der Intensität der Beugungsreflexe die Kristallstruktur zu berechnen.

Mit Einkristallen erhält man Beugungsmuster mit punktförmigen Beugungsreflexen, in einem Kristallpulver dagegen erfüllen immer mehrere Kristallite die Bragg'sche Gleichung bei demselben Winkel 2θ . Da sie aber verschiedene Winkel senkrecht zur Beugungsebene besitzen, bilden sich Beugungskegel aus vielen Einzelreflexen. Bei der Pulverbeugung wird dadurch das dreidimensionale Beugungsbild der Einkristallaufnahmen zu einem eindimensionalen Pulverdiffraktogramm reduziert.

2.4 Strahlungsquellen für Pulverbeugungsexperimente

Bei Beugung am Kristall muß die verwendete Strahlung eine Wellenlänge besitzen, die im Bereich der Gitterabstände (Größenordnung 100 pm) liegt. Im Spektrum der elektromagnetischen Wellen ist dies der Bereich der Röntgenstrahlen, aber auch Teilchenstrahlen wie Neutronen oder Elektronen können zur Beugung herangezogen werden, wenn sie geeignete Wellenlängen besitzen. Auf die Elektronenbeugung wird hier nicht näher eingegangen, da Elektronen stark absorbiert werden und daher hauptsächlich für die Untersuchung von Oberflächen bzw. sehr kleinen Kristalliten verwendet werden.

Konventionelle Röntgenstrahlung: Die klassische Methode, Strahlung kleiner Wellenlängen zu erzeugen, ist die Verwendung einer Röntgenröhre. In dieser werden im Vakuum durch ein Potential von etwa 40 kV Elektronen beschleunigt, welche auf eine Anode aus Metall auftreffen. Beim Auftreffen entsteht einerseits weißes Röntgenlicht der Bremsstrahlung und andererseits die charakteristische Strahlung, deren Wellenlängen vom verwendeten Anodenmaterial abhängig sind. Da für die Beugung monochromatische Röntgenstrahlung nötig ist, wird aus diesem Spektrum die $K\alpha_1$ -Wellenlänge der charakteristischen Strahlung durch Absorption an einer Metallscheibe oder durch Beugung an einem Monochromator-Kristall herausgefiltert.

Synchrotronstrahlung:^[35,36] Synchrotronstrahlung entsteht bei der Ablenkung von Elementarteilchen in Beschleunigern und Speicherringen der Hochenergiephysik. Anfang der sechziger Jahre des 20. Jahrhunderts wurde die Synchrotronstrahlung im Röntgenbereich erstmals zur Untersuchung von Materie im sogenannten parasitären Modus der Hochenergiephysik verwendet, moderne Synchrotronquellen der zweiten und dritten Generation arbeiten dagegen mit Elektronen- oder Positronenspeicherringen und sind auf die Produktion von Synchrotronstrahlung optimiert. Abb. 2-2 zeigt den Grundriß der National Synchrotron Light Source (NSLS, Brookhaven National Laboratories, New York), ein Synchrotron der dritten Generation. In solchen Anlagen werden Elektronen in einem Linearbeschleuniger und einem Kreisbeschleuniger (booster) beschleunigt und danach in einen Speicherring geleitet. Dort werden die Elektronen durch Ablenkmagnete in eine Kreisbahn gezwungen, dabei wird tangential zur Kreisbahn Energie in Form der Synchrotronstrahlung abgegeben. Diese besteht aus einem breiten Spektrum, deren kritische Wellenlänge von der Energie der umlaufenden Teilchen und vom Radius des Ablenkmagneten abhängig ist. Aus dem Spektrum wird mit einem Doppelmonochromator die gewünschte Wellenlänge ausgewählt. Die Synchrotronstrahlung besitzt eine durch relativistische Effekte hervorgerufene intrinsische Kollimation in vertikaler Richtung. Durch lange Strahlrohre (beamlines) gelangt die Strahlung zu den Meßgeräten. Während des Betriebs werden die Wände des Speicherringes einem intensiven Photonenfluß ausgesetzt, dabei werden Ionen freigesetzt, die zu einem Abfall des Stromes führt. Aus diesem Grund muß der Speicherring alle zwölf Stunden neu mit Elektronen aufgefüllt werden (refill).

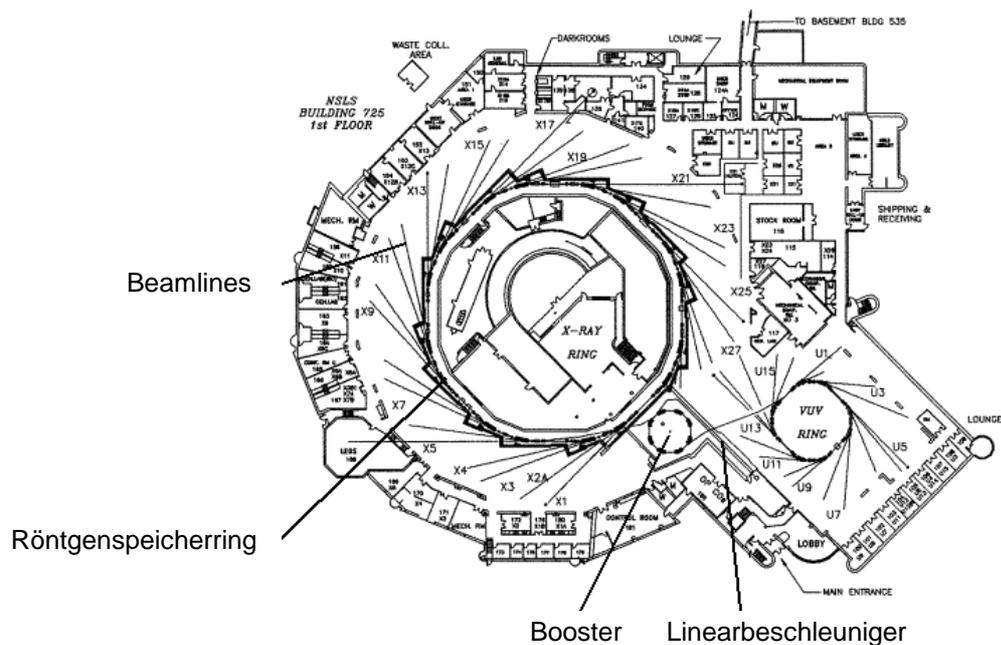


Abb. 2-2: Grundriß des NSLS, Brookhaven (nach nslsweb.nsls.bnl.gov/nsls/tour).

Die hohe Intensität und die intrinsische Kollimation der Synchrotronstrahlung erlaubt die Aufnahme hochaufgelöster Pulverdiffraktogramme bei gleichzeitigen sinnvollen Zählraten. Durch die Monochromatoren kann aus dem erzeugten Röntgenspektrum jede beliebige Wellenlänge ausgewählt werden. So kann man nicht nur durch Wahl einer kleinen Wellenlänge die Absorption bei Verbindungen mit schweren Elementen vermeiden, sondern man kann auch die anomale Dispersion ausnutzen.^[37] Hier wird mit einer Wellenlänge an der Absorptionskante eines schweren Elements gemessen, wodurch dessen Streukraft so vermindert wird, daß die Positionen leichter Elemente neben denen der schweren gefunden bzw. verfeinert werden können. Mit dieser Methode ist es auch möglich, im Periodensystem benachbarte Elemente durch Einstrahlung an der Absorptionskante eines der Elemente zu unterscheiden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen an Geräten folgender Synchrotronquellen durchgeführt:

- 1) Swiss Norwegian Beamline BM01 an der European Synchrotron Radiation Facility ESRF in Grenoble / Frankreich;
- 2) Beamline X7A am National Synchrotron Light Source NSLS, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York, USA.

Neutronenstrahlung:^[38] Da sich nach *DeBroglie* Teilchenstrahlen wie Wellen der Wellenlänge $\lambda = \hbar/mv$ (mit Planck'sches Wirkungsquantum \hbar , Teilchenmasse m , Geschwindigkeit v) verhalten, können auch Strahlen aus Neutronen für die Beugung an Kristallen herangezogen werden.

Das erste Beugungsexperiment mit Neutronen wurde 1936 von *Mitchel* und *Powers* mit einer Radium-Beryllium-Quelle an MgO durchgeführt. Kurz nachdem ab 1945 Kernspaltungsreaktoren einen höheren Fluß lieferten, wurde das erste Neutronendiffraktometer am Argonne National Laboratory gebaut. Die Bedeutung der Neutronenstrahlung für die Kristallstrukturuntersuchung ergibt sich dadurch, daß Röntgen- und Neutronenstrahlen auf unterschiedliche Weise an Kristallen gestreut werden. Röntgenstrahlung wird durch Wechselwirkung mit der Elektronenhülle eines Atoms gestreut, dagegen werden Neutronen an den Atomkernen gebeugt. Da der Durchmesser der Atomkerne etwa $1/1000$ der Neutronenwellenlängen beträgt, handelt es sich um Punktstreuung, und die Streufaktoren sind unabhängig vom Beugungswinkel. Die Streufaktoren der Kerne variieren von Isotop zu Isotop und damit von Element zu Element, manche nehmen auch negative Werte an.^[39] Aus diesem Grund können im Periodensystem benachbarte Elemente, die fast die gleiche Elektronenanzahl besitzen, unterschieden werden. Außerdem können leichte Elemente auch dann in der

Elementarzelle lokalisiert werden, wenn daneben schwere Elemente eingebaut sind. Nachdem *Rietveld* ^[25,26] ein neues Verfahren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (least-squares) zur Analyse von Neutronendiffraktogrammen einführte, wurde die Anwendung der Neutronenbeugung an Pulvern zur Strukturverfeinerung interessant.

Ein typischer Neutronenreaktor besteht aus Brennstäben, Kontrollstäben, Moderatoren und einer Abschirmung. Öffnungen in der Abschirmung erlauben das Hinführen der Neutronen zu den Instrumenten. Das Spektrum jedes dieser Strahlen hängt von der Temperatur der Moderatoren ab. Für Strahlung für Pulverbeugungsexperimente werden normalerweise Moderatoren aus leichtem oder schwerem Wasser bei Raumtemperatur verwendet, da hier die maximale Intensität des Spektrums bei etwa 150 pm liegt. Für Experimente mit konstanter Wellenlänge wird aus der gesamten Wellenlängenverteilung durch einen Monochromator (meist Ge(*hh*)) ein schmales Band von Wellenlängen gewählt. Die Optimierung der Auflösung erfolgt über den Beugungswinkel des Monochromators. Normalerweise ist das ein hoher Winkel $2\theta > 90^\circ$, da hier die Auflösung unabhängig von der Mosaikverbreiterung des Monochromatorkristalles ist.

In jüngerer Zeit werden auch Spallationsquellen zur Produktion von Neutronen verwendet. Dazu wird durch einen Beschleuniger ein Strahl hochenergetischer Protonen ($E > 500$ MeV) produziert, der auf ein Schwermetalltarget (z.B. W oder ^{238}U) trifft. Die Wechselwirkung zwischen den Protonen und den schweren Kernen führt zur Abspaltung von hochenergetischen Neutronen ($E > 20$ MeV). Dieser Spallationsprozeß erzeugt 20 bis 30 Neutronen pro Proton. Der Protonenbeschleuniger arbeitet im Pulsmodus mit Pulsen $< 1\mu\text{s}$ und einer Wiederholungsfrequenz von 10-120 Hz. Die engen Protonenpulse ermöglichen Flugzeitmessungen (time-of-flight, TOF) bei den Neutronenbeugungsexperimenten. Wenn Neutronen den Moderator verlassen, sind sie entsprechend ihrer Geschwindigkeit und damit ihrer Wellenlänge verschieden, daher ist die Flugzeit T vom Moderator zum Detektor proportional der Wellenlänge (Gl. 2-3).

$$T = \lambda L m / \hbar$$

Gl. 2-3

L : Flugweg

\hbar : Plancksches Wirkungsquantum

Durch einen langen Flugweg erhält man für die Messungen eine hohe Auflösung. Da außerdem das ganze Spektrum bei der Messung verwendet werden kann, ist es möglich, kleinere Probenmengen als bei Neutronenmessungen mit konstanter Wellenlänge zu messen.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden Neutronen-Pulverbeugungsexperimente sowohl mit konstanter Wellenlänge als auch mit TOF durchgeführt:

- 1) Pulverdiffraktometer D2B am Neutronenreaktor des Institut Laue-Langevin (ILL) Grenoble;
- 2) TOF-Pulverdiffraktometer POLARIS an der Spallationsquelle ISIS, Didcot, Großbritannien.

2.5 Aufnahmemethoden für die Beugung an Pulvern

Bei der Meßgeometrie von Pulverdiffraktometern unterscheidet man zwischen Transmission und Reflexion. Bei Transmission geht die Röntgenstrahlung durch die Probe durch, wobei die Probe sich in einer Glaskapillare oder als Fläche zwischen zwei Mylarfolien befindet. Die Anordnung mit einer Kapillare nennt man Debye-Scherrer-Geometrie und wurde ursprünglich mit einem Film in einer Kamera verwendet. Heute dagegen wird das Diffraktogramm normalerweise mit einem computergesteuerten Detektor aufgenommen, der den Streuwinkelbereich schrittweise abtastet. Als Detektoren werden ortsempfindliche Detektoren (OED bzw. position sensitive detector PSD) mit Zählgas oder Szintillationsdetektoren verwendet. Bei Reflexionsgeometrie wird der Strahl gebündelt auf die flache Probe reflektiert und gelangt wiederum gebündelt in den Detektor. Bei Reflexionsdiffraktometern wird hauptsächlich die Bragg-Brentano-Geometrie angewandt.

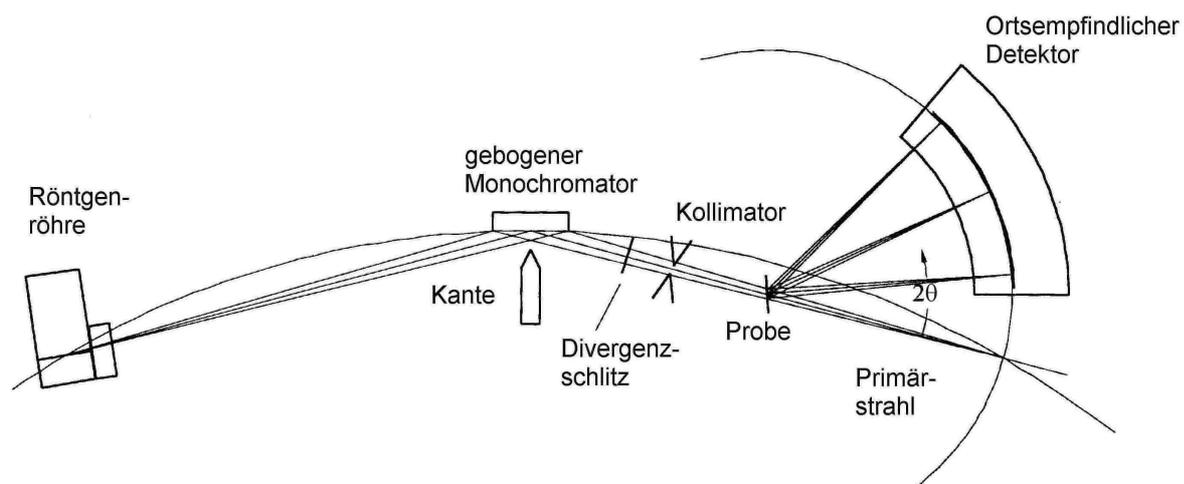


Abb. 2-3: Schema eines Pulverdiffraktometers mit Debye-Scherrer-Geometrie.

Zur Strukturaufklärung aus Pulverbeugungsdaten haben sich vor allem Messungen mit Kapillaren in Debye-Scherrer-Geometrie als günstig erwiesen. Bei dieser Methode wird normalerweise eine bevorzugte Orientierung der Kristallite und damit eine Verfälschung

der Intensitäten vermieden. Ein Nachteil bei dieser Meßmethode ist allerdings die Absorption bei Elementen hoher Ordnungszahl in der Probe, die jedoch durch Verwendung von Strahlung kleiner Wellenlänge vermieden werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für konventionelle Pulverbeugung folgende automatische Pulverdiffraktometer mit Debye-Scherrer Geometrie verwendet.

- 1) Universität Bayreuth: D5000 (Siemens, Karlsruhe):
 - a) $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung, Ge(111)-Monochromator, PSD mit Argon/Methan-Gemisch (MBraun, Garching),
 - b) $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung, Quarz-Monochromator, Szintillationsdetektor (Siemens);
- 2) Ludwig-Maximilians-Universität München: Stadi P (STOE, Darmstadt):
 - a) $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung, gebogener Ge(111)-Monochromator, PSD mit Argon/Methan-Gemisch (STOE),
 - b) $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung, gebogener Ge(111)-Monochromator, PSD mit Krypton/Methan-Gemisch (STOE).

Bei allen Geräten stand eine Steuersoftware zu Verfügung, die auch die Reflexsuche, Indizierung und search/match-Routine mit der JCPDS-ICDD-Datenbank ermöglichte. Die Proben waren in Glaskapillaren der Fa. Hilgenberg, Malsfeld, eingeschlossen, der Durchmesser der Kapillaren betrug stets 0,3 mm.

Pulverdiffraktometer für Synchrotron- oder Neutronenstrahlung haben prinzipiell die gleiche Meßgeometrie wie Geräte mit Röntgenröhren, doch durch die besonderen Eigenschaften der Strahlungsarten gibt es auch Unterschiede.

Wegen der intrinsischen Kollimation der Synchrotronstrahlung in vertikaler Richtung sind die Instrumente mit vertikaler Beugungsgeometrie entworfen. Für Pulverdiffraktometer in Debye-Scherrer-Geometrie bedeutet das, daß die Probe horizontal liegt und der Detektor sich vertikal bewegt.

Da der Elektronenstrahl im Speicherring mit der Zeit abnimmt und normalerweise nach zwölf Stunden erneuert wird, ändert sich auch die Intensität der Synchrotronstrahlung ständig. Aus diesem Grund wird die Intensität der Primärstrahlung, bevor sie auf die Probe trifft, in einem Monitor gemessen und die gebeugte Intensität gegen die Monitorintensität korrigiert.

Bei Neutronenreaktoren ist die Produktion an Neutronen bei der Kernspaltung sehr gering, weshalb bei der Messung eine möglichst hohe Ausbeute an gebeugten Neutronen erzielt werden muß. Aus diesem Grund wird bei Messungen mit konstanter Wellenlänge mit einem Multidetektor gemessen. Am Gerät D2B des ILL etwa wird ein Diffraktogramm mit 64 Detektoren, die im Abstand von $\Delta 2\theta = 2,5^\circ$ angeordnet sind, aufgenommen. Aus dem selben Grund muß mit einer großen Probenmenge gemessen werden, normalerweise sind das 1 bis 3 g.

Im Gegensatz dazu werden bei TOF-Messungen Neutronen aller Wellenlängen für die Messung herangezogen, daher ist die Ausbeute in Intensität höher als bei den Neutronenreaktoren, weshalb auch kleine Probenmengen gemessen werden können (50 bis 150 mg). Auch bei TOF-Messungen werden häufig Diffraktogramme gleichzeitig bei verschiedenen 2θ -Winkel (banks) aufgenommen und kombiniert verfeinert.

Bei beiden Methoden befindet sich die Probe in einem Vanadiumzylinder, da Vanadium einen Streufaktor für Neutronen von fast null besitzt.^[39]

Neutronen werden von Detektoren erfaßt, indem sie eine Kernreaktion mit stark absorbierenden Isotopen (^3He , ^{10}B) hervorrufen und die entstehende Ionisierung des Detektorgases gemessen wird. Übliche Neutronendetektoren sind Proportionalitätszähler, die mit ^3He oder $^{10}\text{BF}_3$ -Gas gefüllt sind.

Für jedes Problem in der Pulverdiffraktometrie, wie Strukturbestimmung, Rietveld-Verfeinerung oder genaue Gitterparameterbestimmung, muß eine geeignete Meßstrategie gefunden werden.^[40,41] Dazu gehört etwa die Auswahl der Strahlungsart, Wellenlänge, Schrittweite oder Meßzeit.

2.6 Strukturaufklärung aus Pulverbeugungsdaten^[42,43]

Im Idealfall werden neue Kristallstrukturen aus Einkristallbeugungsdaten bestimmt. Viele Verbindungen können aber nicht als Einkristalle erhalten werden, weshalb ihre Kristallstruktur aus Pulverbeugungsdaten berechnet werden muß. Das Hauptproblem bei dieser Methode ist, daß das dreidimensionale Beugungsbild der Einkristallbeugung auf eine Dimension reduziert wird, was in der Regel zu einer Überlagerung von Reflexen und damit zu einer geringeren Genauigkeit bei der Bestimmung der Intensitäten führt. Damit können Kristallstrukturen aus Pulverdaten nicht mit der gleichen Routine bestimmte werden wie mit Einkristalldaten.

Zu den ersten aus Pulverdaten gelösten Kristallstrukturen gehören die von $(\text{NH}_4)_4[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3](\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, in dem die Position von Molybdän mit der Patterson-Methode und die restlichen Atome mit Fourier-Synthesen gefunden wurden,^[44] und triklines MnO , dessen Struktur mit Direkten Methoden gelöst wurde.^[45] Heute werden pro Jahr etwa 70 Strukturen, die mit Pulverdaten gelöst wurden, veröffentlicht,^[32] im Gegensatz zu etwa 7000 Einkristallstrukturbestimmungen pro Jahr.

Zur Strukturlösung sind folgende Schritte durchzuführen:^[42]

- 1) Indizierung des Diffraktogramms
- 2) Feststellung der möglichen Raumgruppen
- 3) Bestimmung der ungefähren Kristallstruktur
- 4) Verfeinerung der Struktur mit der Rietveld-Methode.

Indizierung von Diffraktogrammen und Bestimmung der Zellmetrik: Bei der Indizierung eines Diffraktogramms werden aus der Position der Beugungsreflexe die Größe der Elementarzelle bestimmt und den Reflexen die Miller'schen Indizes hkl zugeordnet. Für die Indizierung genügen normalerweise die Positionen der Reflexmaxima, die durch die in der Steuersoftware vorhandenen Programme bestimmt werden. Schwierigkeiten entstehen, wenn die Reflexe vor allem im vorderen 2θ -Bereich eine große Asymmetrie besitzen, da dadurch die Maxima der Reflexe in Richtung zu kleineren 2θ -Werten verschoben werden. In diesem Fall empfiehlt es sich, die Reflexe einzeln mit einer Profilfunktion anzupassen, da dadurch der Schwerpunkt der Profilfläche und damit die eigentliche Reflexposition bestimmt wird. Bei hochaufgelösten Pulverdaten kann eine Einzelreflex-Profilanpassung auch Hinweise auf ein Gemisch von zwei Phasen geben, wenn sich dabei zwei Populationen von Reflexen mit unterschiedlichem Verlauf der Halbwertsbreite mit dem Beugungswinkel 2θ ergeben. Auf diese Weise konnten etwa zwei Modifikationen von Rubidiumcyclopentadienyl im selben Diffraktogramm unterschieden werden.^[46]

Das Hauptproblem bei der Auffindung der Gitterparameter und -winkel einer Elementarzelle aus Pulverdaten ist, daß das dreidimensionale reziproke Gitter der Beugung am Einkristall auf eine Dimension reduziert ist. Mit der quadratischen Form der Bragg'schen Gleichung ist es möglich, für kubische Phasen die Indizierung „per Hand“ zu bestimmen, für niedrigsymmetrische Kristallstrukturen haben sich aber verschiedene Indizierungsprogramme bewährt. Am häufigsten verwendet werden die Programme TREOR,^[47,48] das mit trial-and-error die Miller'schen Indizes der Reflexe permutiert, und ITO,^[49] das mit spezifischen Verhältnissen im reziproken Raum rechnet.

Um die Verlässlichkeit einer Indizierung beurteilen zu können, werden Gütefaktoren (figure-of-merit) berechnet. Am häufigsten werden dabei der de-Wolff-figure-of-merit M_N ^[50] und der F_N verwendet (Gl. 2-4 und 2-5).^[51]

$$M_N = Q_N / 2 \langle \Delta Q \rangle N_{\text{calc}} \quad \text{Gl. 2-4}$$

$$F_N = N / \langle \Delta(2\theta) \rangle N_{\text{calc}}, \quad \text{Gl. 2-5}$$

Q_N : d^2 des n-ten Reflexes

$\langle \Delta Q \rangle$: durchschnittliche Differenz von beobachteten Q

N_{calc} : die bis zum n-ten beobachteten Reflex mögliche Anzahl von Reflexen

Meist werden die Werte für M_{20} und F_{30} angegeben. Dabei ist M_{20} besser geeignet, die Verlässlichkeit einer Indizierung anzugeben, F_{30} dagegen zeigt mehr die Güte der Beugungsdaten an. Um eine Indizierung als zuverlässig anzusehen, sollte M_{20} einen Wert

von über 10 annehmen, bei Werten über 20 ist die Indizierung mit großer Wahrscheinlichkeit korrekt.

Anhand der Tab. 3.2. in den *International Tables of Crystallography* können aus den Auslöschungsbedingungen die möglichen Raumgruppen bestimmt werden.^[52]

Strukturbestimmung aus Pulverdaten: Für die Bestimmung eines Strukturmodells für eine unbekannte Kristallstruktur aus Pulverdaten unterscheidet man die klassischen Methoden, welche auch für Strukturbestimmungen aus Einkristallen verwendet werden und die im reziproken Raum rechnen, und neue Methoden, welche speziell für Pulverdaten entwickelt wurden und im Direkten Raum arbeiten.

Für die Strukturlösung mit Direkten Methoden oder mit der Patterson-Analyse müssen die Intensitäten aller Reflexe genau bestimmt werden. Da die Intensität eines Reflexes durch seine Fläche gegeben ist, muß das Reflexprofil mathematisch so beschrieben werden, daß eine Integration der Fläche möglich ist. In Programmen zur Extraktion der Intensitäten wird die Lage der erlaubten Reflexe, die durch Zelle und Symmetrie gegeben sind, berechnet und die Intensitäten und Profilparameter für das gesamte Diffraktogramm bestimmt (whole-pattern-fitting).^[53] Bei starker Überlappung der Reflexe wird die Intensität zu gleichen Teilen auf die beteiligten Reflexe verteilt. Eine Verbesserung dieses Prinzip ist die LeBail-Anpassung, die eine Eingliederung einer iterativen Anpassung in das Rietveld-Programm darstellt, bei der kein Strukturmodell bekannt sein muß.^[54] Der LeBail-Modus ist daher in einigen Rietveld-Programmen integriert, etwa in GSAS^[55] oder Fullprof,^[56] aber auch in dem Programm EXTRA.^[57] Bei diesen Programmen werden gleichzeitig Gitterparameter, Untergrund und Profilparameter verfeinert. Die Liste der so erhaltenen integrierten Intensitäten kann innerhalb des Programmpaketes GSAS für die Berechnung einer Patterson-Karte verwendet werden, oder wird aus GSAS und EXTRA exportiert und vom Programm SIRPOW^[58] für die Strukturlösung mit Direkten Methoden eingelesen. Im Programmpaket EXPO sind die Programme EXTRA und SIRPOW zu einem zusammengefaßt.^[59]

Bei der Strukturbestimmung mit Direkten Methoden versucht man, auf statistischem Weg Zusammenhänge zwischen den Intensitäten von Reflexgruppen und den Phasen zu finden. Bei der Patterson-Methode wiederum werden die gemessenen F^2 -Werten in eine Fourier-Gleichung eingesetzt, wodurch sämtliche Atomabstände vom Nullpunkt einer Patterson-Karte aus aufgetragen werden. Daraus kann die Position eines in der Elementarzelle vorhandenes Schweratoms abgelesen werden, unter anderem auch mit Hilfe der Patterson-Bildsuchmethode.

Zu den neuen Methoden, die im Direkten Raum arbeiten,^[43] gehören die Raster-Suchmethode (grid search), bei der ein Molekülfragment in der Elementarzelle

schrittweise verschoben und der R -Wert für jeden Schritt berechnet wird. Weitere Methoden im Direkten Raum sind die Monte-Carlo-Methode, die Methode des simulierten Temperns (simulated annealing) und Methoden des genetischen Algorithmus.^[43]

Rietveld-Verfeinerung:^[29,31,40] Ist ein grobes Strukturmodell bekannt, ist der nächste Schritt die Strukturverfeinerung mit der Rietveld-Methode. Als grobes Strukturmodell können die Atomkoordinaten aus einer ab-initio-Strukturlösung, eine isotype Verbindung oder Koordinaten, die man durch ein Abstandsminimierung-Verfahren (distance least squares) erhalten hat, verwendet werden. Während man vor Einführung der Rietveld-Verfeinerung normalerweise die integrierten Intensitäten bestimmte und mit diesen die Struktur verfeinerte, wird in der Rietveld-Methode die Intensität jedes Punktes des Diffraktogramms berechnet und mit der beobachteten Intensität verglichen. Dadurch ist es möglich, mit der Verfeinerung der Gitterparameter gleichzeitig die Profilparameter mit zu verfeinern.

Bei der Rechnung wird der Restwert S_y in jedem Punkt durch ein least-squares-Verfahren minimiert (Gl. 2-6).

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad \text{Gl. 2-6}$$

- w_i : Wichtungsfaktor $1/y_i$
- y_i : beobachtete Intensität am i -ten Punkt
- y_{ci} : berechnete Intensität am i -ten Punkt

Die berechnete Intensität setzt sich dabei aus einer Reihe von Parametern zusammen, die verfeinert werden können (Gl. 2.7).

$$y_{ci} = s \sum_k LP_k m_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) A(2\theta_i - 2\theta_k) + y_{bi} \quad \text{Gl. 2-7}$$

- s : Skalenfaktor
- LP_k : Lorentz-Polarisationsfaktor
- m_k : Flächenhäufigkeit
- F_k : Strukturfaktor
- ϕ : Profillfunktion
- A : Asymmetriefunktion
- y_{bi} : Untergrundintensität am i -ten Punkt.

Eine Reihe von Programmen zur Rietveld-Verfeinerung sind in Verwendung, von denen hier nur einige erwähnt werden sollen. Eines der ältesten ist DBWS,^[60] das relativ schwierig zu bedienen ist, weshalb es eine Reihe von Programmen gibt, in der DBWS mit einer benutzerfreundlichen Oberfläche versehen ist.^[61,62] Andere Programme, die auf DBWS basieren, stellen eine Erweiterung davon dar, etwa das Programm Fullprof,^[56] mit dem etwa neue Profildfunktionen oder die Verfeinerung von Neutronendaten möglich ist. Ein eigenständiges Programm stellt das Programmpaket GSAS dar, mit dem ebenfalls Diffraktogramme aller Strahlungsarten einschließlich TOF-Messungen berechnet werden können und eine große Auswahl an Profil- und Untergrundfunktionen vorhanden ist.^[55] Außerdem besteht die Möglichkeit mit „rigid bodies“ und „soft constraints“ zu arbeiten. Das Programm wird laufend erweitert und ist frei zugänglich.^[63] Auf Grund dieser Vorteile wurden im Rahmen dieser Arbeit sämtliche Rietveld-Verfeinerungen mit GSAS durchgeführt.

Da bei der Rietveld-Verfeinerung das Verhältnis der beobachteten integrierten Intensitäten zu den verfeinerten Strukturparametern meist viel schlechter ist als in der Einkristallstrukturverfeinerung, ist es nötig, die Verfeinerung sehr viel vorsichtiger durchzuführen. Empfehlungen zur Verfeinerungsstrategie wurden von der International Union of Crystallography, Commission on Powder Diffraction herausgegeben.^[64]

Zu Beginn einer Rietveld-Verfeinerung werden im Regelfall zuerst die Gitterparameter, Nullpunktverschiebung und die Profilparameter angepaßt. Es hat sich als günstig erwiesen, diese anfängliche Anpassung im LeBail-Modus zu machen, vor allem wenn das Strukturmodell noch unvollständig ist.

Zur mathematischen Beschreibung der Profilform werden vor allem die Mischfunktionen der Gauß- (Gl. 2-8) und der Lorentz-Verteilung (Gl. 2-9) verwendet.^[65] Der Gauß-Anteil stammt vor allem vom Instrument, der Lorentz-Anteil ergibt sich durch die Defekte in den Kristalliten der Probe. Die Gauß-Funktion genügt deshalb häufig, um Profildfunktionen von Neutronendiffraktogrammen geringer Auflösung zu beschreiben, hochaufgelöste Synchrotrondaten dagegen können häufig allein mit der Lorentz-Funktion angepaßt werden. Eine wichtige Mischfunktion aus beiden ist die Pseudo-Voigt-Funktion (Gl. 2-10), daneben wird auch häufig die Pearson-(VII)-Funktion verwendet.

Gauß-Funktion $G_{i,k}$:

$$I_{i,k} = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}H_k} \exp\left(\frac{-4\ln 2}{H_k^2} \left(2\theta_i - 2\theta_k\right)^2\right) \quad \text{Gl. 2-8}$$

$$\text{Lorentz-Funktion } L_{i,k}: \quad I_{i,k} = \frac{2}{\pi H_k} \left(1 + \frac{4}{H_k^2} \left(2\theta_i - 2\theta_k \right)^2 \right)^{-1} \quad \text{Gl. 2-9}$$

$$\text{Pseudo-Voigt-Funktion:} \quad I_{i,k} = \eta L_{i,k} + (1-\eta)G_{i,k} \quad \text{Gl. 2-10}$$

H_k : Halbwertsbreite

η : Mischungsfaktor

In der Beschreibung des Profils von Pulverbeugungsreflexen muß außerdem die Asymmetrie der Reflexe berücksichtigt werden. Diese kommt dadurch zustande, daß die Reflexe eigentlich Beugungskegel darstellen, durch die Höhe des Detektors daher ein Teil der Krümmung des Kegels mit erfaßt wird. Neben einer von *Rietveld*^[27] eingeführten empirischen Anpassung der Asymmetrie berücksichtigt die Asymmetrie nach *Finger et al.*^[66] die tatsächliche Höhe der Probe und die des Detektors.

In manchen Pulverdiffraktogrammen, vor allem aber in hochaufgelösten Synchrotronmessungen, macht sich eine Änderung der Halbwertsbreite bemerkbar, die nicht von Beugungswinkel abhängt, sondern von der kristallographischen Orientierung der Reflexe. Diese anisotrope Halbwertsbreite entsteht durch richtungsabhängige Spannungen in den Kristalliten oder durch Stapelfehlordnung. Beispiele in dieser Arbeit sind etwa β -SrNH (Abb. 3.2-2) oder die Tricyanomelamine der Alkalimetalle Na, K und Rb (Kapitel 3.1.2.2). Da es sich hier um eine Materialeigenschaft handelt, wird sie durch die Modifikation der Lorentz-Funktion angepaßt, die z. B. in dem Programm GSAS integriert ist.

Als Funktion zur Anpassung der Profilparameter der Messungen mit konstanter Wellenlänge bewährte sich in dieser Arbeit die nach *Thompson et al.* modifizierte Pseudo-Voigt,^[67] in der die Asymmetrieanpassung nach *Finger et al.* integriert ist. Für die TOF-Neutronenexperimente wurde eine speziell für TOF-Daten modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion verwendet.^[68]

Neben den Profilparametern wird in der Rietveld-Verfeinerung der Untergrund angepaßt, da dieser von der Intensität der Reflexe abgezogen werden muß. Zur Verfeinerung des Untergrundes hat es sich in dieser Arbeit bewährt, zu Beginn eine lineare Interpolation zwischen per Hand gesetzten Punkten berechnen zu lassen. Gegen Ende der Verfeinerung wird der Untergrund zusätzlich durch eine Cosinus-Reihe rechnerisch angepaßt.

Sind die Profilparameter und Untergrund mit LeBail-Anpassung berechnet, werden Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter nach der Rietveld-Methode verfeinert. Die

in den meisten Rietveld-Programmen integrierte Fourier-Berechnung erlaubt es, fehlende Atome in der Elektronendichtekarte aufzufinden.

Da bei Pulverbeugungsdaten das Verhältnis zwischen der Anzahl der beobachteten Reflexe und der verfeinerten Atomparameter schlechter ist als bei Einkristalldaten, ist es sinnvoll, bei der Rietveld-Verfeinerung komplizierter Kristallstrukturen kristallchemische Informationen als Pseudobeobachtung vorzugeben. Dazu gehören „soft constraints“, bei denen bekannte Abstände und/oder Winkel zwischen den Atomen vorgegeben werden. Diese sind aber nicht starr, sondern können innerhalb einer Grenze vom Idealwert abweichen. Mit dieser Methode war es etwa möglich, die komplizierte Kristallstruktur eines Proteins zu verfeinern.^[69] Nicht nur bei der Strukturbestimmung, sondern auch bei der Verfeinerung kann man „rigid bodies“ verwenden. Hier werden die orthogonalen Koordinaten des Moleküls bezogen auf den Schwerpunkt vorgegeben und das Molekül kann während der Anpassung als starrer Körper rotieren oder verschoben werden. Das Gewicht dieser Vorgaben wird zu Beginn der Verfeinerung eher größer gewählt, und man versucht, das Gewicht im Laufe der Anpassung zu verkleinern. Im Idealfall kann man am Ende der Verfeinerung „soft constraints“ oder „rigid bodies“ weglassen, was aber nicht immer der Fall ist.

Bei Röntgen-Pulverbeugung sind die Auslenkungsparameter nicht genau bestimmbar, normalerweise werden sie daher nur isotrop verfeinert. Ist das Verhältnis zwischen Anzahl der Reflexe und Atomparameter schlecht, müssen die Auslenkungsparameter für jede Atomsorte abhängig voneinander verfeinert werden. Da die Intensität bei Neutronenbeugungsdaten nicht so stark mit dem Beugungswinkel (bzw. Flugzeit) abnimmt, können hier die Auslenkungsparameter in der Regel genauer bestimmt werden, bei einfachen Strukturen ist auch die Berechnung von anisotropen Auslenkungsparametern möglich. Durch Berechnung der anharmonischen Auslenkungsparameter, etwa mit dem Programm PROMETHEUS,^[70] kann sogar die Ionenleitfähigkeit auf entsprechenden Hyperflächen graphisch dargestellt werden.

Zur Angabe, wie zuverlässig eine Rietveld-Anpassung ist, dienen die Rest- oder R -Werte, diese sind aber teilweise anders definiert als in der Einkristalldiffraktometrie (Gl. 2-11 bis 2-14). Der Bragg- R -Wert (R_F^2) und der Strukturfaktor- R -Wert (R_F) vergleichen die beobachteten und berechneten integrierten Intensitäten F^2 , und kommen damit den R -Werten der Einkristallstrukturverfeinerung am nächsten. Dagegen vergleichen der Diffraktogramm- R -Wert (R_p) und der gewichtete Diffraktogramm- R -Wert (wR_p) die Intensität an jedem einzelnen Punkt y des Diffraktogramms.

$$R_F = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_o|} \quad \text{Gl. 2-11}$$

$$R_{F^2} = \frac{\sum |F_o^2 - F_c^2|}{\sum F_o^2} \quad \text{Gl. 2-12}$$

$$R_p = \frac{\sum |y_i - y_{ic}|}{\sum y_i} \quad \text{Gl. 2-13}$$

$$wR_p = \sqrt{\frac{\sum w(y_i - y_{ic})^2}{\sum w(y_i)^2}} \quad \text{Gl. 2-14}$$

- F_o : beobachteter Strukturfaktor
- F_c : berechneter Strukturfaktor
- w_i : Wichtungsfaktor $1/y_i$
- y_i : beobachtete Intensität am i-ten Punkt
- y_{ci} : berechnete Intensität am i-ten Punkt

Stärker als in der Einkristallstrukturbestimmung müssen in der Einschätzung der Güte einer Rietveld-Verfeinerung auch kristallchemische Aspekte, wie sinnvolle Atomabstände und –winkel berücksichtigt werden. Auch die optische Übereinstimmung von verfeinertem und berechneten Diffraktogramm und die Glätte der Differenzkurve sind ein wichtiges Gütekriterium in der Rietveld-Verfeinerung, weshalb Abbildungen des verfeinerten Diffraktogramms normalerweise publiziert werden.

3 Spezieller Teil

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden die Pulverbeugungs-Methoden, die im allgemeinen Teil beschrieben wurden, zur Strukturuntersuchung neuer nitridischer Verbindungen angewandt, die im Arbeitskreis Schnick synthetisiert wurden.

Ein Teil dieser Verbindungen kann nur als Pulver synthetisiert werden (Nitridophosphate und -carbonate). Andere wiederum bilden zwar Kristalle, die für Röntgen-Einkristallbeugung zur Strukturlösung geeignet sind, die aber nicht groß genug sind, um mit Neutronen-Einkristallbeugung untersucht werden zu können (Oxonitridosilicate).

Die Beschreibung der Untersuchung dieser Verbindungen wurde nach der angewandten Methode unterteilt in ab-initio-Strukturlösung und Untersuchung mit Neutronenbeugung an Pulvern.

3.1 Ab-initio-Strukturlösung aus Pulverdaten

3.1.1 Nitridophosphate

3.1.1.1 Einführung

Nitrido- und Nitridoimidophosphate sind aus PN_4 - bzw. $\text{PN}_{4-x}(\text{NH})_x$ -Tetraedern aufgebaut, die in den bisher bekannten Verbindungen isoliert oder über gemeinsame Ecken mit anderen Tetraedern zu größeren Verbänden verknüpft sind.^[15] Die Anzahl der in der Literatur bekannten Nitrido- bzw Nitridoimidophosphate ist kleiner als etwa die der bekannten Oxophosphate. Wie diese kristallisieren sie aber in einem großen Bereich bezüglich des Kondensationsgrades der Tetraeder.

Li_7PN_4 enthält isolierte $[\text{PN}_4]^{7-}$ -Tetraeder,^[71] so wie auch das Cäsium-tetraimidophosphatdiamid $\text{Cs}_5(\text{P}(\text{NH})_4)(\text{NH}_2)_2$, das $[\text{P}(\text{NH})_4]^{3-}$ -Tetraeder enthält.^[72] In $\text{Li}_{12}\text{P}_3\text{N}_9$ ^[73] bilden je drei Tetraeder $[\text{P}_3\text{N}_9]^{12-}$ -Dreieringe, ähnliche Ringe aus drei Tetraedern sind auch von vielen anderen Stoffgruppen bekannt (z. B. Silicate,^[74] Phosphate^[75]). In $\text{Li}_{10}\text{P}_4\text{N}_{10}$ sind vier Tetraeder zu einer Adamantan-Gruppe zusammengesetzt,^[76] diese Gruppe kommt auch in den beiden Nitridoimidophosphaten $\text{Na}_{10}[\text{P}_4(\text{NH})_6\text{N}_4](\text{NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{0,5}$ und $\text{Rb}_8[\text{P}_4(\text{NH})_4\text{N}_6](\text{NH}_2)_2$ vor.^[77,78] Das gleiche Motiv kennt man auch von Verbindungen anderer Substanzklassen, wie etwa von P_4O_{10} ^[79] oder $\text{Na}_2[\text{Be}_4(\text{OH})_{10}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,^[80] nicht aber in Oxosilicaten. Mit der Verbindung Ca_2PN_3 wurde erstmals ein Kettensilicat-analoges Nitridophosphat beschrieben.^[81] Mg_2PN_3 , das in einem Wurtzit-ähnlichen Strukturtyp kristallisiert^[82] konnte nach einer genaueren Strukturverfeinerung ebenfalls als Ketten-

Nitridophosphat eingeordnet werden.^[81] Schichtsilicat-analoge Nitridophosphate wurden bisher noch nicht beschrieben.

Der maximale Kondensationsgrad bei Oxosilicaten (Verhältnis Si:O = 0,5) wird auch bei Nitrido- und Nitridoimidophosphaten erreicht, wobei die bisher bekannten Verbindungen zu Oxosilicaten isotype dreidimensionale Gerüststrukturen bilden. Die Existenz des Nitridoimidophosphats HPN₂ ist seit dem 19. Jahrhundert bekannt, eine erste Strukturbestimmung erfolgte 1992, wobei die Analogie mit dem Cristobalit-Typ festgestellt wurde.^[83] Später wurde eine Strukturverfeinerung mit Neutronendaten an DPN₂ durchgeführt, bei der eine Reduktion der ursprünglich angenommenen Raumgruppe $\bar{4}2d$ auf $P2_12_12_1$ nötig war, um die Lage der Deuteriumatome sinnvoll beschreiben zu können.^[84] Ebenfalls analog zum Cristobalit-Typ kristallisiert LiPN₂.^[85]

Eine zweite Gruppe mit dem gleichen P:N-Verhältnis aber zusätzlichen Anionen außerhalb des dreidimensionalen Tetraedergerüsts bilden die Nitrido-Sodalithe der allgemeinen Formeln M_{7-x}H_{2x}[P₁₂N₂₄]X₂ (mit M = Mg, Fe, Co, Ni, Mn, Zn und X = Cl, Br, I) und M₆[P₁₂N₂₄]Y₂ (M = Zn²⁺, Co²⁺, Cd²⁺; Y = O²⁻, S²⁻, Se²⁻, Te²⁻).^[86-90]

Da Nitridophosphate und Phosphor(V)-nitride ausschließlich in Form kondensierter, ungeladener Gerüste (P₃N₅) oder komplexer Anionen bekannt sind, wird hier im Vergleich zu den Oxosilicaten ein größerer möglicher Bereich für den Kondensationsgrad beobachtet (0,25 ≤ P:N ≤ 0,6 bzw. 0,25 ≤ Si:O ≤ 0,5). Bei den P-N-Verbindungen müssen auch Stickstoffatome auftreten, die an mehr als zwei Phosphoratome gebunden sind, was einen höheren Kondensationsgrad der PN₄-Tetraederverknüpfung bewirkt. Das maximale molare Verhältnis P:N von 0,6 ist durch die stöchiometrische Zusammensetzung der binären Verbindung P₃N₅ gegeben. P-N-Phasen mit einem Verhältnis 0,5 < P:N ≤ 0,6 werden als hochkondensierte Phosphornitride bezeichnet.

Die Verbindungen Na₃P₆N₁₁ und K₃P₆N₁₁ besitzen einen Kondensationsgrad von 0,55, erstere wurde ursprünglich als tetragonal beschrieben,^[91] ist aber isotyp zum kubischen K₃P₆N₁₁.^[92] In dem dreidimensionalen Tetraedergerüst verknüpfen zwei der elf Stickstoffatome gemäß der Formel ${}^3_{\infty}[(P_6^{[4]}N_9^{[2]}N_2^{[3]})^{3-}]$ jeweils drei PN₄-Tetraeder, die Verknüpfung erfolgt nur über gemeinsame Ecken. Von *Lücke* wurde 1993 erstmals ein Nitridoimidophosphat der Formel HP₄N₇ beschrieben, in dem gemäß ${}^3_{\infty}[(P_4^{[4]}N_5^{[2]}N_2^{[3]})]$ zwei der sieben Stickstoffatome drei PN₄-Tetraeder verknüpfen und das einen Kondensationsgrad von 0,57 besitzen sollte.^[93] Eine Strukturbestimmung der nur als Pulver erhältlichen Phase war noch nicht möglich. In Phosphor(V)-nitrid P₃N₅ schließlich wird der maximale Kondensationsgrad von 0,6 erreicht, damit sollten zwei der fünf Stickstoffatome an drei Phosphor gebunden sein (${}^3_{\infty}[P_3^{[4]}N_3^{[2]}N_2^{[3]}]$). Trotz intensiver Anstrengungen war auch hier lange Zeit keine Strukturlösung möglich.

3.1.1.2 Phosphor(V)-nitrid α - P_3N_5

Einführung

Von den binären Nichtmetall-nitriden haben BN und Si_3N_4 ein großes Anwendungspotential als Substrate im Halbleiterbau, als Ventilstößel und Turbolader (Si_3N_4), aber auch als Tiegelmateriale (hexagonales BN) oder Schleifmittel (kubisches BN).^[15] Für das schon seit Ende des 19. Jahrhunderts bekannte binäre Phosphor(V)-nitrid P_3N_5 wurde eine strukturelle Verwandtschaft mit Si_3N_4 und kubischen BN vermutet, die aus einer polymeren Raumnetzstruktur verknüpfter PN_4 -Tetraeder aufgebaut sind. Mögliche Anwendungen für P_3N_5 sind seine Verwendung als Flammschutzmittel^[17] oder als Sperrisolator in der Halbleitertechnik.^[18,19]

Die Strukturen der verschiedenen Modifikationen von BN und Si_3N_4 sind schon länger bekannt,^[15] zusätzlich wurde vor kurzem eine neue Hochdruckphase von Si_3N_4 entdeckt.^[94,95] Dagegen konnte die Kristallstruktur von P_3N_5 trotz intensiver Anstrengung nicht geklärt werden.^[96-101] Die Ursache für diesen Kenntnismangel bestand insbesondere darin, daß bislang nur mikrokristalline, meist stapelfehlgeordnete Präparate von P_3N_5 zugänglich waren. Bei ersten Syntheseversuchen erhielten *Stock* und *Hoffmann* durch Reaktion von Phosphorpentasulfid P_4S_{10} mit Ammoniak neben $(NH_4)_2S$ auch eine Verbindung der molaren Zusammensetzung P:N von etwa 3:5.^[102] Weitere Syntheseversuche gingen von verschiedenen Verbindungen wie $[PNCl_2]_3$,^[103] PCl_5 ^[104] oder $SP(NH_2)_3$ ^[105] aus, dabei entstanden meist amorphe Produkte.

Bei einer neuerlichen Synthese durch Reaktion von $(PNCl_2)_3$ und NH_4Cl konnten kürzlich in unserem Arbeitskreis kleine Kristalle von P_3N_5 hergestellt werden, die eine Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) erlaubten.^[101] Dabei wurde die Existenz von zwei verschiedenen Phasen (α - und β - P_3N_5) festgestellt.

Synthese

Erst *Horstmann* gelang in Rahmen seiner Doktorarbeit in unserem Arbeitskreis die Herstellung von phasenreinem α - P_3N_5 .^[106] Zum Erfolg führte die Verwendung von Tetraaminophosphoniumiodid als molekularer Precursor.

Die Reindarstellung, Charakterisierung und Strukturaufklärung von Tetraaminophosphoniumiodid gelang ebenfalls in diesem Arbeitskreis.^[107,108] Zuerst wird Thiophosphorsäuretriamid $SP(NH_2)_3$ mit CH_3I methyliert, wodurch die Schwefelfunktion für die nachfolgende Abspaltung aktiviert wird. Das dabei entstandene Methylthiotriaminophosphoniumiodid $[(CH_3S)P(NH_2)_3]I$ spaltet bei der Ammonolyse Methylmercaptan CH_3SH ab und liefert feinkristallines Tetraaminophosphoniumiodid $[P(NH_2)_4]I$.

Durch thermische Kondensation von Tetraaminophosphoniumiodid gemäß Gl. 3.1-1 erhält man einphasiges α - P_3N_5 . Dazu wird $[P(NH_2)_4]I$ in einer Quarzampulle mit paraffingefülltem Blasenähler in einem Röhrenofen 3 Tage auf 825 °C erhitzt. Die geringe Produktausbeute von 24,5 % erklärt sich durch die schon bei 825 °C beginnende thermische Zersetzung von P_3N_5 zu flüchtigem PN.



Elementaranalyse (Fa. Mikroanalytisches Labor Pascher, Remagen) α - P_3N_5 : 163,0 amu; P 56,8 (ber. 57,0), N 42,7 (43,0) %.

Erhitzt man $[P(NH_2)_4]Cl$, das man durch Ammonolyse von Phosphorpentachlorid in flüssigem Ammoniak erhält,^[109] statt $[P(NH_2)_4]I$ bei gleichen Bedingungen in einer Quarzampulle, entsteht dagegen stapelfehlgeordnetes P_3N_5 .^[106]

α - P_3N_5 ist bei Raumtemperatur hydrolyseunempfindlich und in gängigen Lösungsmitteln sowie heißen Säuren und Laugen unlöslich. Unter Stickstoffatmosphäre beginnt die thermische Zersetzung von P_3N_5 unter Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte (PN, N_2) bei 1000 °C. Gegenüber reiner Sauerstoffatmosphäre ist P_3N_5 auch bei hohen Temperaturen auffallend stabil, selbst bei Temperaturen über 700 °C zeigt sich nur ein geringer Gewichtsverlust. An Luft beginnt die Zersetzung von α - P_3N_5 aufgrund von Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit bereits oberhalb von 300 °C.

Röntgenographische Untersuchungen

Die Aufklärung und Verfeinerung der Kristallstruktur von α - P_3N_5 wurde auf der Basis von Pulver-Röntgenbeugungsdaten vorgenommen. Im Röntgen-Pulverdiffraktogramm von α - P_3N_5 kommt es bereits bei kleinen Beugungswinkeln zu starken Überlappungen der Reflexe, die mit einem konventionellen Pulverdiffraktometer (Siemens D5000, $CuK\alpha_1$ -Strahlung, Quarz-Primärmonochromator, typische Halbwertsbreite der Reflexe: $\Delta 2\theta = 0,09^\circ$) nicht aufgelöst werden können. Aus diesem Grund wurden entsprechende Untersuchungen mit höherer Auflösung unter Verwendung von Synchrotronstrahlung an der European Synchrotron Radiation Facility in Grenoble durchgeführt (ESRF, Beamline BM01, typische Halbwertsbreite der Reflexe: $\Delta 2\theta = 0,03^\circ$).

Die Beugungsuntersuchungen erfolgten in Debye-Scherrer-Geometrie. Dabei war die Probe in einer Glaskapillare (Durchmesser 0,3 mm) eingeschlossen. Mit einem Si(111)-Kristall-Monochromator wurde eine Wellenlänge von 99,963(4) pm eingestellt, als Analysator diente ebenfalls ein Si(111)-Kristall. Es wurde ein Szintillationszähler verwendet, und die gemessenen Beugungsintensitäten wurden gegenüber dem Abfall

des Speicherringstromes mit Hilfe einer Ionisierungskammer korrigiert. In Abb. 3.1-1 ist ein Ausschnitt der beiden am konventionellen und am Synchrotron-Diffraktometer erhaltenen Messungen gegenübergestellt. Die deutlich höhere Auflösung des am Synchrotron aufgenommenen Diffraktogrammes wird beim Vergleich der Profile der dargestellten Reflexgruppe deutlich.

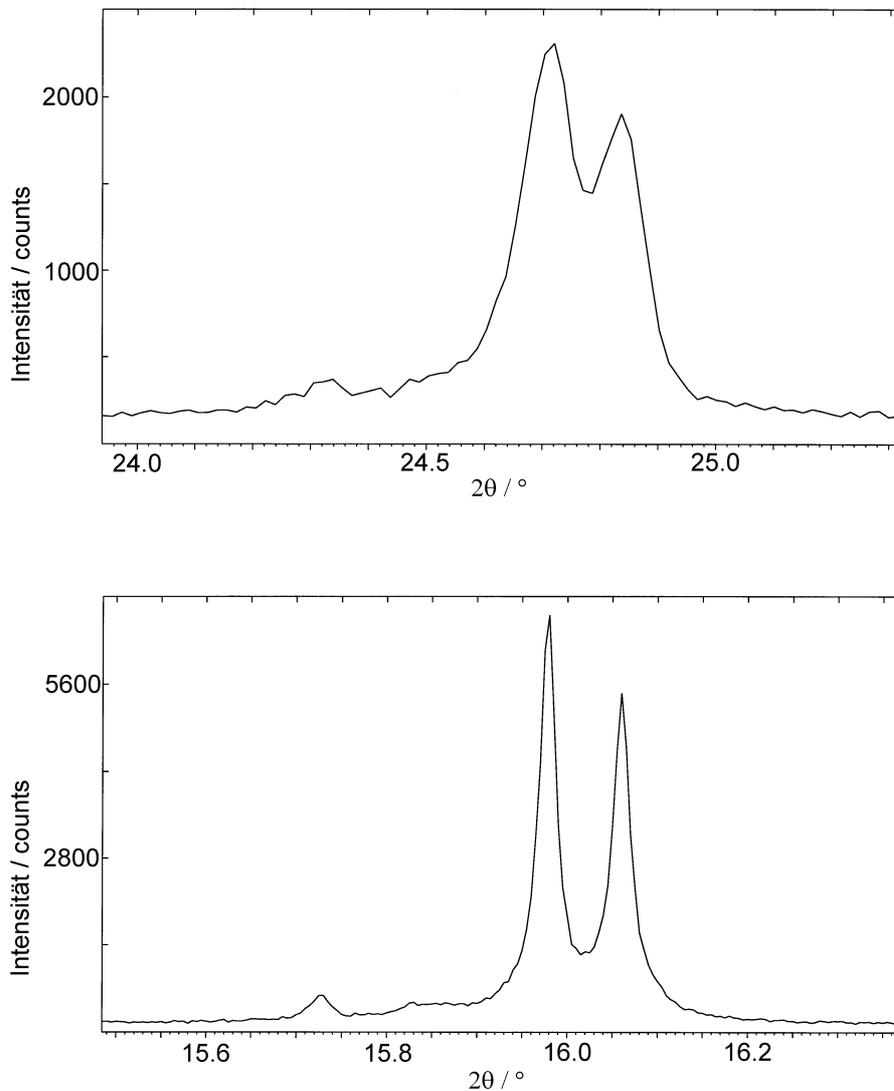


Abb. 3.1-1: Vergleich der Pulverröntgenbeugungsmessungen von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ am konventionellen Labordiffraktometer (Siemens, D5000, $\lambda = 154,06$ pm, oben) und am Synchrotron (Beamline BM01, ESRF, Grenoble, $\lambda = 99,963(4)$ pm). Abgebildet sind die Beugungsreflexe (200), $(20\bar{2})$, (111) und $(11\bar{2})$.

Ausgehend von der Messung am Synchrotron gelang die eindeutige und vollständige Indizierung des Diffraktogrammes mit den Programmen ITO^[49] und TREOR-90^[47] (*de Wolff* figure of merit $M_{20} = 131$). Die gefundenen Gitterparameter ähneln unter

Vertauschung der *a*- und *c*-Gitterparameter denen von *Ronis* et al. 1986 für P_3N_5 veröffentlichten:^[110]

$$c = 793,6(13) \quad b = 588,6(9) \quad a = 926,3(19) \text{ pm} \quad \beta = 113,36(12)^\circ \quad \text{Ronis et al.}^{[110]}$$

$$a = 812,077(4) \quad b = 583,433(4) \quad c = 916,005(5) \text{ pm} \quad \beta = 115,809(1)^\circ \quad (\text{diese Arbeit})$$

Aufgrund der systematischen Auslöschungen kamen die Raumgruppen *Cc* oder *C2/c* in Frage. Die mit dem Programm EXTRA^[57] ermittelten 184 integrierten Intensitäten wurden als Eingabe zur Strukturlösung mit Direkten Methoden verwendet (Programm SIRPOW^[58]). Dabei konnten auf Anhieb alle P- und N-Atome lokalisiert werden. Es wurden in beiden Raumgruppen Lösungen für die Kristallstruktur von α - P_3N_5 gefunden, die die gleiche Topologie verknüpfter PN_4 -Tetraeder aufweisen, sich aber darin unterscheiden, daß in *C2/c* ein strukturchemisch ungewöhnlicher Winkel P-N-P von 180° auftritt, während in *Cc* der Wert dieses Winkels $170,5(8)^\circ$ beträgt. Es wurden Rietveld-Verfeinerungen mit dem Programm GSAS^[55] in beiden Raumgruppen durchgeführt.

Im Diffraktogramm von α - P_3N_5 traten aufgrund eines geringen amorphen Anteils in der Probe intensitätsschwache und breite Buckel im Untergrund von Reflexen hoher Intensität auf. Deshalb wurde der Untergrund des gesamten Diffraktogrammes durch lineare Regression zwischen manuell gesetzten Punkten angepaßt und während der Rietveld-Verfeinerung durch eine Cosinus-Fourierreihe mit vier Termen angeglichen. Durch die Parallelstrahlgeometrie der Synchrotronstrahlung ergab sich bei der Anpassung der Profilparameter für die Reflexform ein annähernd reiner Lorentz-Anteil, die Asymmetrie der Reflexe war nur gering.

Bei der Verfeinerung in der Raumgruppe *Cc* war es nötig, „soft constraints“ für die P-N-Abstände einzuführen. Dabei wurden die für HP_4N_7 ermittelten Durchschnittswerte (siehe Kapitel 3.1.1.3) von P-N^[2] (155 pm) und P-N^[3] (170 pm) benutzt. Die „soft constraints“ konnten auch am Ende der Rietveld-Verfeinerung nicht vollständig aufgegeben werden. Die isotropen thermischen Auslenkungsparameter U_{iso} wurden für P bzw. N gemeinsam verfeinert.

Die Atomkoordinaten von α - P_3N_5 in der Raumgruppe *C2/c* ergeben sich durch Translation in *Cc* um $[0 \ 0 \ \frac{1}{4}]$ unter Berücksichtigung der in *C2/c* zu P1, P3, N2 bzw. N4 symmetrieäquivalenten Atompositionen P2, P4, N3 bzw. N5. Bei dieser Transformation kommt N1 auf der speziellen Wyckoff-Position 2a zu liegen.

Durch die geringere Anzahl der zu verfeinernden Ortsparameter in der Raumgruppe *C2/c* war es möglich, auf die „soft-constraints“ für die P-N-Abstände zu verzichten. Außerdem konnten die Auslenkungsparameter aller Atome unabhängig voneinander freigegeben werden, ohne die Verfeinerung zu destabilisieren. Dabei zeigte sich, daß der isotrope

thermische Auslenkungsparameter für das Stickstoffatom N1, das auf der speziellen Position 2a mit einem Winkel P-N^[2]-P von 180° liegt, mit 114 pm² einen bedeutend größeren Wert zeigt als die Stickstoffatome auf den beiden anderen Positionen. Wie Liebau^[73] ausführlich für die Winkel Si-O-Si in Oxosilicaten diskutiert, kann dies ein Zeichen für statische oder dynamische Unordnung sein, mit der das Brückenatom dem 180°-Winkel entgegenwirkt.

Ebenfalls in der Raumgruppe C2/c wurde in einem dritten Modell N1 von der speziellen Position entfernt, auf eine allgemeine Position der doppelten Zähligkeit gesetzt und diese halb besetzt. Bei der Verfeinerung ergab sich für N1 ein Winkel P-N-P von 169,7(9)°, der etwa dem in der Raumgruppe Cc ermittelten Wert (170,5(8)°) entspricht. Die R-Werte für beide Modelle in C2/c sind nahezu identisch mit denen für die Verfeinerung in der Raumgruppe Cc.

Die Parameter der Messung, der Strukturbestimmung und -verfeinerungen sind in Tab. 3.1-1 aufgelistet, die verfeinerten Atomlagen sind in Tab. 3.1-2 und 3.1-3 angegeben. Die Übereinstimmung zwischen gemessenem Diffraktogramm und der Rietveld-Verfeinerung in Cc zeigt Abb. 3.1-2.

Tab. 3.1-1: Parameter der Kristallstrukturbestimmung und Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von α -P₃N₅.

Formel	P ₃ N ₅		
M_r [g mol ⁻¹]	163,0		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppen	Cc (Nr. 9)	C2/c (Nr.15) Modell 1	C2/c (Nr.15) Modell 2
Strahlenquelle	BM01, ESRF/Grenoble		
Monochromator, λ [pm]	Si(111)-Kristall, $\lambda = 99,963(4)$ pm		
Meßtemperatur [°C]	25(2)		
Gitterparameter [pm, °]	$a = 812,077(4)$ $b = 583,433(4)$ $c = 916,005(5)$ $\beta = 115,809(1)$		
V [10 ⁶ pm ³]	390,7		
Z	4		
ρ (berechn.) [g cm ⁻³]	2,773		
Beugungswinkelbereich	$10^\circ \leq 2\theta \leq 97,4^\circ$		
Anzahl Datenpunkte	17203		
Beobachtete Reflexe	699	675	675

Fortsetzung Tab. 3.1-1.

Atomparameter	22	10	13
Temperaturparameter	2	5	5
Profilparameter	15	15	15
R -Werte	$wR_p = 0,113$	$wR_p = 0,113$	$wR_p = 0,113$
	$R_p = 0,091$	$R_p = 0,091$	$R_p = 0,091$
	$R_F = 0,060$	$R_F = 0,061$	$R_F = 0,062$

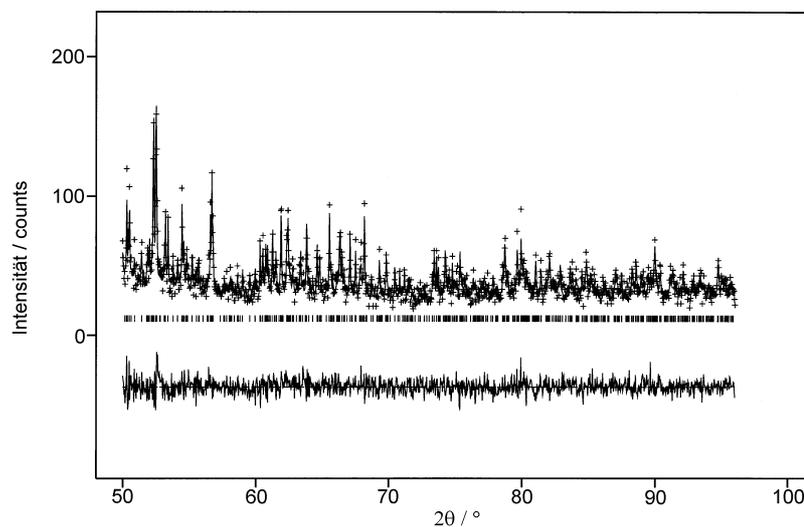
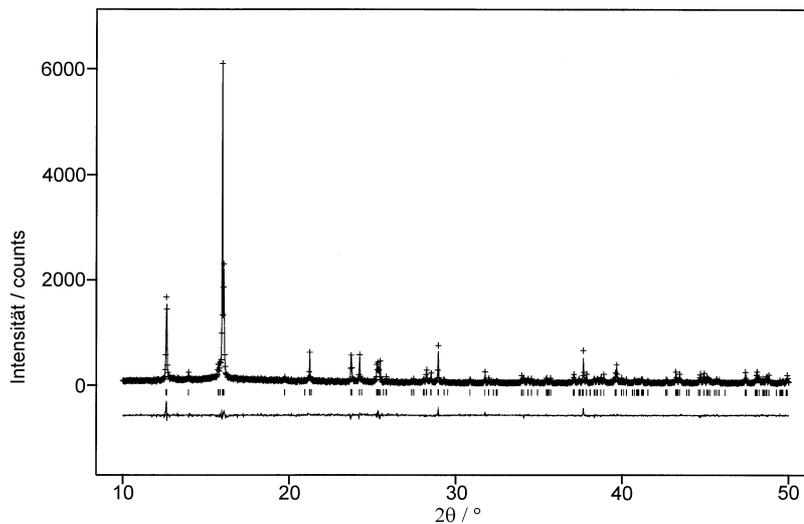


Abb. 3.1- 2: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenz-Profil der Rietveld-Verfeinerung von α - P_3N_5 , Verfeinerung in der Raumgruppe Cc (oben: $10^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$; unten: $50^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, Intensitätsskala vergrößert). Erlaubte Positionen der Reflexe sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet. Das Diffraktogramm wurde an der Beamline BM01, ESRF/Grenoble erhalten ($\lambda = 99,963(4)$ pm).

Tab. 3.1-2: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter [pm^2] von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ (Raumgruppe Cc). U_{iso} ist definiert als $\exp(-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2)$, die Auslenkungsparameter für P und N wurden jeweils gemeinsam verfeinert.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{iso}
P1	4a	0,0 *	0,5182(3)	0,0 *	36(4)
P2	4a	0,136(1)	0,2000(8)	0,309(1)	36(4)
P3	4a	0,365(2)	0,2924(8)	0,196(1)	36(4)
N1	4a	0,009(2)	-0,003(2)	0,269(1)	17(7)
N2	4a	0,129(1)	0,341(1)	0,450(1)	17(7)
N3	4a	0,370(1)	0,119(1)	0,066(1)	17(7)
N4	4a	0,142(2)	0,351(2)	0,147(1)	17(7)
N5	4a	0,356(2)	0,135(2)	0,348(1)	17(7)

* Atomkoordinaten bei der Verfeinerung festgehalten

Tab. 3.1-3: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter [pm^2] von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$, Raumgruppe C2/c, Modell 1, Ergebnisse für Modell 2 in Klammern. U_{iso} ist definiert als $\exp(-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2)$.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{iso}
P1	4e	0	0,5180(3)	$\frac{3}{4}$	28(4)
	4e	(0)	(0,5179(3))	($\frac{3}{4}$)	(27(4))
P2	8f	0,1358(2)	0,2037(2)	0,0565(1)	46(2)
	8f	(0,1358(2))	(0,2037(2))	(0,0565(1))	(46(2))
N1*	4a	0	0	0	114(11)
	8f	(0,000(2))	(0,007(3))	(0,015(2))	(42(16))
N2	8f	0,1289(4)	0,3616(5)	0,1922(4)	65(8)
	8f	(0,1289(4))	(0,3615(5))	(0,1920(4))	(64(8))
N3	8f	0,1428(4)	0,3574(5)	-0,1012(3)	18(8)
	8f	(0,1427(4))	(0,3578(5))	(-0,1013(3))	(19(8))

* Lage in Modell 2 nur halb besetzt.

Diskussion der Ergebnisse und Strukturbeschreibung

Die Qualität der vorhandenen Daten (Pulver-Röntgenbeugung am Synchrotron) entspricht naturgemäß nicht der erreichbaren Genauigkeit einer Einkristall-Strukturuntersuchung. Obwohl die Topologie des P-N-Netzwerkes in α - P_3N_5 eindeutig bestimmt werden konnte, kann gegenwärtig nicht entschieden werden, welches der drei Modelle die Struktur von α - P_3N_5 im Detail zutreffend beschreibt. Da die R -Werte in Cc und $C2/c$ annähernd gleich sind, und da die Abstände in $C2/c$ weniger stark streuen, erscheint die zentrosymmetrische Raumgruppe $C2/c$ ebenfalls akzeptabel (siehe ähnliche Diskussionen in [113,114]), wenn in diesem Fall eine Unordnung der N1 anzunehmen ist. Die Frage, ob die Unordnung allein durch den großen Auslenkungsparameter (Modell 1) oder durch eine Splitlage (Modell 2) beschrieben werden muß, kann auf der Basis der vorliegenden Daten nicht eindeutig geklärt werden.

Ähnlich der Situation bei den Oxosilicaten und Oxophosphaten erscheint ein Brückenwinkel P-N-P von 180° in α - P_3N_5 ($C2/c$, Modell 1) eher unwahrscheinlich. In Oxosilicaten wird zwar über Winkel Si-O-Si von 180° berichtet, doch sehr genaue Strukturanalysen haben gezeigt, daß O in solchen Brücken stets ein sehr großes Schwingungsellipsoid senkrecht zu den Bindungen Si-O aufweist. Im zeitlichen Mittel ist der Winkel Si-O-Si also immer kleiner als 180° .^[74] Wie von *Khosrovani et al.*^[113] am Beispiel des Pyrophosphates ZrP_2O_7 diskutiert wurde, sind diese Winkel bei Phosphaten ebenfalls strukturell nicht sinnvoll. Für P_4O_{10} , das α - P_3N_5 strukturell ähnlich ist, wurde zwar ein Winkel P-O-P von 180° verfeinert,^[114] jedoch weist Sauerstoff hier ebenfalls einen im Verhältnis zu den anderen Atomen stark vergrößerten thermischen Auslenkungsparameter auf. Auch hier liegt vermutlich eine statische oder dynamische Unordnung vor.

Die mit den Pulver-Beugungsdaten gefundene Kristallstruktur von α - P_3N_5 wurde zusätzlich mit der Dichtefunktional-Methode (DFT)^[115,116] durch *Kroll* optimiert.^[117] Dabei ergaben sich bei der optimierten Struktur im Wesentlichen zwei wichtige Ergebnisse:

1) Der Unterschied in den P-N-Bindungsabständen der 2- und 3-fach koordinierten N-Atome ist deutlich, außerdem zeigen die P-N-Einzelabstände eines Tetraeders eine geringere Abweichung zu den durchschnittlichen Abständen. 2) Die ideale Struktur von α - P_3N_5 entspricht der Raumgruppe $C2/c$, Rechnungen in Cc kamen der höheren Symmetrie so nahe, daß sich die beiden Strukturen nicht mehr unterscheiden ließen.

Basierend auf transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde bereits ein Indizierungsvorschlag für α - P_3N_5 gemacht.^[101] Die aus den Elektronenbeugungsaufnahmen als orthorhombisch ermittelte Zelle $(abc)_{ED}$ besitzt etwa das doppelte Volumen der hier gefundenen monoklinen Elementarzelle $(abc)_\alpha$. Der Zusammenhang zwischen

beiden wird annähernd durch die Transformation gemäß Gl. 3.1-2 beschrieben. Allerdings führt die Rücktransformation der monoklinen Zelle zu $a = 1649,33$, $b = 583,43$, $c = 812,08$ pm und $\beta = 89,50^\circ$. Die geringe Abweichung von der orthorhombischen Symmetrie war mit den im Vergleich zur Röntgenbeugung ungenaueren Methoden der Elektronenbeugung am TEM nicht nachweisbar, ist aber in der Synchrotron-Messung deutlich erkennbar.

$$(abc)_\alpha = (abc)_{ED} \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 3.1-2}$$

Im Folgenden werden der Strukturdiskussion die Ergebnisse der Rechnungen in der Raumgruppe Cc zu Grunde gelegt. Im Festkörper ist Phosphor(V)-nitrid $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ aus einer Raumnetzstruktur verknüpfter PN_4 -Tetraeder aufgebaut (Abb. 3.1-3). Entsprechend dem molaren Verhältnis $\text{P} : \text{N} = 3 : 5$ sind gemäß ${}^3[\text{P}_3^{[4]} \text{N}_3^{[2]} \text{N}_2^{[3]}]$ zwei Fünftel der Stickstoffatome ($\text{N}^{[3]}$) jeweils an drei benachbarte P-Atome und die restlichen $\text{N}^{[2]}$ an zwei P-Atome gebunden.

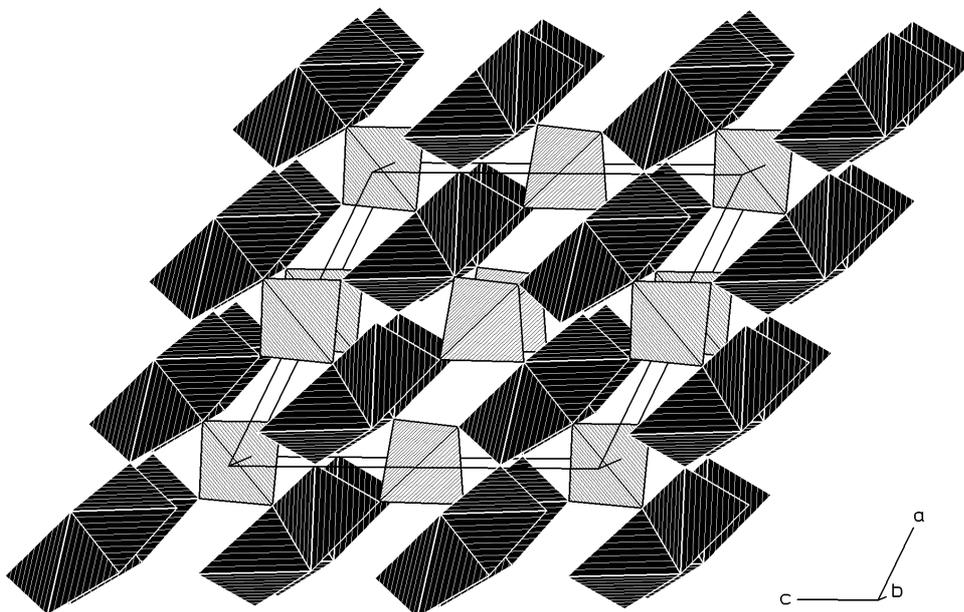


Abb. 3.1-3: Kristallstruktur von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$, Blick entlang $[010]$. Sich kreuzende Zweier-Einfachketten (schwarz), in denen die PN_4 -Tetraeder abwechselnd über gemeinsame Ecken und Kanten verknüpft sind, werden durch weitere PN_4 -Tetraeder (grau) verbunden.

In $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ sind die PN_4 -Tetraeder über gemeinsame Ecken und Kanten verknüpft. Erste Hinweise auf diese Kantenverknüpfung traten bereits bei der Analyse des EXAFS-

Spektrums von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ auf. Es ergaben sich Abstände $\text{P}\cdots\text{P}$ von 252 pm und 311 pm (Fehler etwa 5 %).^[101] In der hier verfeinerten Struktur von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ betragen die transannularen Abstände $\text{P}\cdots\text{P}$ in den P_2N_2 -Ringen 255 pm, die nächsten Abstände benachbarter Phosphoratome in den größeren Ringen liegen im Bereich von 294 bis 310 pm. Somit bestätigen die Ergebnisse der Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS) innerhalb der Meßgenauigkeit auch die kristallographischen Befunde der Strukturverfeinerung.

Die Tetraederdoppel aus kantenverknüpften Tetraedern sind in $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ über Ecken zu Zweier-Einfachketten verknüpft (Abb. 3.1-4). Über weitere PN_4 -Tetraeder werden die Zweier-Einfachketten durch Eckenverknüpfung miteinander verbunden (Abb. 3.1-5). Dabei verknüpft jedes Tetraeder je zwei parallele Ketten (parallel $[110]$) mit zwei anderen quer dazu verlaufenden Ketten (parallel $[1\bar{1}0]$).

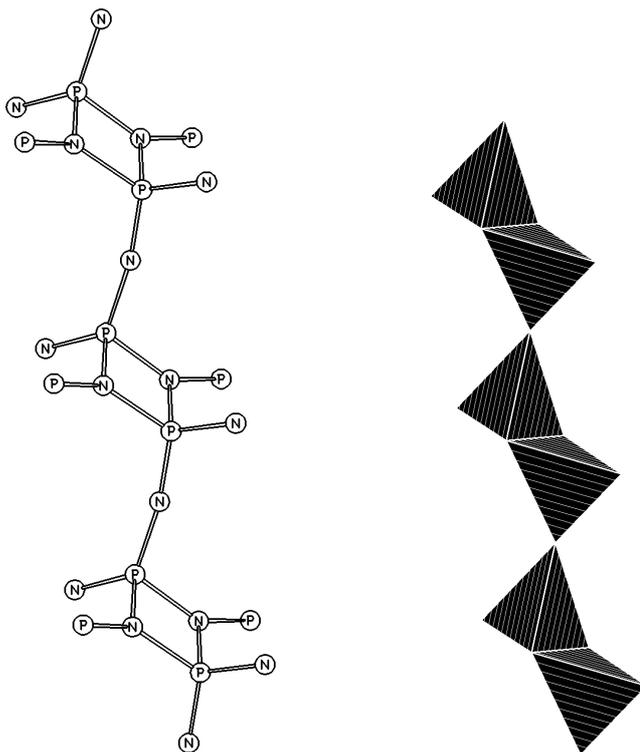


Abb. 3.1-4: Zweier-Einfachketten in $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ entstehen durch abwechselnde Ecken- und Kantenverknüpfung von PN_4 -Tetraedern, Kugel-Stab-Modell (links) und Polyederdarstellung (rechts).

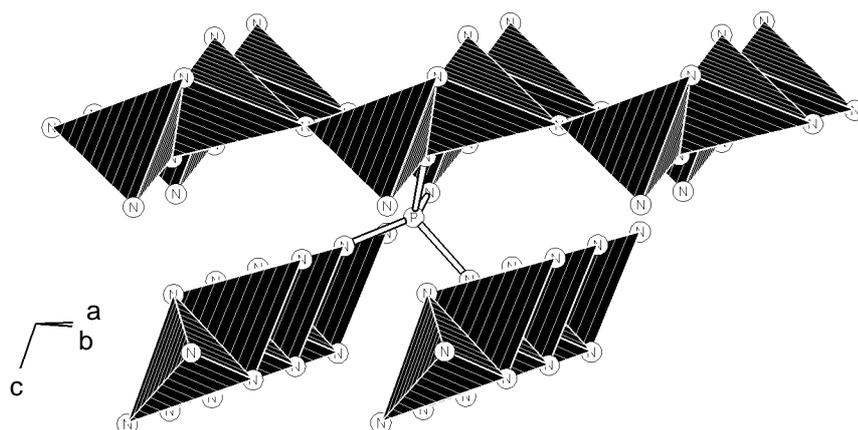


Abb. 3.1-5: Die Raumnetzstruktur von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ wird durch Verknüpfung der Zweier-Einfachketten über weitere Tetraeder verwirklicht.

Die Bindungslängen P-N (151 - 174 pm) und Bindungswinkel P-N^[2]-P (142 - 170°) in $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ variieren in einem recht großen Bereich (Tab. 3.1-3). Bedingt durch die in $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ vorliegende Kantenverknüpfung sind die PN₄-Tetraeder stark deformiert. Die Winkel N-P-N variieren von 82,9 - 125,4°. Mit Ausnahme der Winkel in den vieratomigen Ringen und dem Winkel P-N^[2]-P von 170° innerhalb der Zweier-Einfachketten liegen jedoch alle Abstände und Winkel in dem für Nitridophosphate typischen Bereich.^[81] Die Winkelsummen an den N^[3]-Brücken betragen etwa 360°, so daß diese N-Atome als sp²-hybridisiert anzusehen sind. Die Abstände P-N^[2] (151 - 160 pm) sind signifikant kürzer als die Werte für P-N^[3] (164 - 174 pm). Ähnlich sind auch in Nitridosilicaten die Abstände Si-N^[2] stets kürzer als die entsprechenden Abstände Si-N^[3].^[118]

Tab. 3.1-3a: Abstände [pm] und Winkel [°] in $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$, Raumgruppe Cc, Standardabweichungen in Klammern.

P1 - N2 ^[2]	154,9(5)	N2 ^[2] - P1 - N3 ^[2]	125,4(3)
P1 - N3 ^[2]	154,3(5)	N2 ^[2] - P1 - N4 ^[3]	103,4(5)
P1 - N4 ^[3]	166(1)	N2 ^[2] - P1 - N5 ^[3]	111,2(5)
P1 - N5 ^[3]	164(1)	N3 ^[2] - P1 - N4 ^[3]	105,0(5)
		N3 ^[2] - P1 - N5 ^[3]	100,6(5)
		N4 ^[3] - P1 - N5 ^[3]	110,9(6)
P2 - N1 ^[2]	151(1)	N1 ^[2] - P2 - N2 ^[2]	110,5(5)
P2 - N2 ^[2]	155(1)	N1 ^[2] - P2 - N4 ^[3]	117,4(7)
P2 - N4 ^[3]	174(1)	N1 ^[2] - P2 - N5 ^[3]	114,8(7)
P2 - N5 ^[3]	171(1)	N2 ^[2] - P2 - N4 ^[3]	117,7(5)
		N2 ^[2] - P2 - N5 ^[3]	111,0(6)
		N4 ^[3] - P2 - N5 ^[3]	82,9(6)

Fortsetzung Tab. 3.1-3a.

P3 – N1 ^[2]	160(1)	N1 ^[2] – P3 – N3 ^[2]	122,7(9)
P3 - N3 ^[2]	158(1)	N1 ^[2] - P3 - N4 ^[3]	117,5(7)
P3 - N4 ^[3]	170(2)	N1 ^[2] - P3 - N5 ^[3]	110,2(7)
P3 - N5 ^[3]	170(1)	N3 ^[2] - P3 - N4 ^[3]	107,7(6)
		N3 ^[2] - P3 - N5 ^[3]	107,3(5)
		N4 ^[3] - P3 - N5 ^[3]	84,5(7)
P2 - N1 ^[2] - P3	170,5(8)	P1 - N2 ^[2] - P2	143,2(5)
P1 - N3 ^[2] - P3	142,0(6)		
P1 - N5 ^[3] - P2	126,5(7)	P1 - N4 ^[3] - P2	136,2(8)
P1 - N5 ^[3] - P3	136,3(9)	P1 - N4 ^[3] - P3	128,2(7)
P2 - N5 ^[3] - P3	97,1(7)	P2 - N4 ^[3] - P3	95,5(6)

Tab. 3.1-3b: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in α -P₃N₅, Raumgruppe C2/c, Standardabweichungen in Klammern.

	Modell 1	Modell 2*
P1 - N2 ^[2]	153,3(3) 2x	153,5(3) 2x
P1 - N3 ^[3]	164,4(3) 2x	164,2(3) 2x
P2 - N1 ^[2]	154,9(1)	159(2)
P2 - N2 ^[2]	156,8(3)	156,6(3)
P2 - N3 ^[3]	172,3(3)	172,3(3)
P2 - N3 ^[3]	169,9(3)	170,1(3)
P2 - N1 ^[2] - P2	180	169,7(9)
P1 - N2 ^[2] - P2	144,0(3)	144,0(3)
P1 - N3 ^[3] - P2	127,6(2)	127,6(2)
P1 - N3 ^[3] - P3	136,3(2)	136,4(2)
P2 - N3 ^[3] - P3	96,1(2)	96,0(2)

* N1 bei Modell 2 auf einer halb besetzten Splitlage

Als binäres Nitrid stellt α -P₃N₅ eine Grundstruktur für die Substanzklasse multinärer Phosphor(V)-nitride dar. Für die beiden anderen polymeren und aus TN₄-Tetraedern (T = B, Si) aufgebauten Nichtmetallnitride, kubisches BN und Si₃N₄, gibt es isotype Verbindungen. So entspricht die Kristallstruktur von kubischem Bornitrid^[119] dem

Zinkblende-Typ, β - Si_3N_4 ^[120] kristallisiert analog Phenakit Be_2SiO_4 und γ - Si_3N_4 im Spinell-Typ. ^[94,95] Isovalenzelektronisch mit P_3N_5 wäre BeSi_2O_5 . Im Phasendiagramm des quasi-binären Systems BeO-SiO_2 findet sich jedoch im entsprechenden Bereich keine kristalline Verbindung BeSi_2O_5 . ^[121] Stattdessen wurden nur glasartige Phasen erhalten. Isostrukturell zu α - P_3N_5 könnten andere binäre Verbindungen des Formeltyps A_3X_5 sein. Das Nitrid Ta_3N_5 ^[122] kristallisiert wie V_3O_5 ^[123] im Ti_3O_5 -Typ ^[124] mit oktaedrischer Koordination der Metallatome. Auch in den intermetallischen Phasen Si_3Mn_5 und Si_3W_5 liegen mit Koordinationszahlen von sechs und acht strukturell andere Verhältnisse vor als in α - P_3N_5 . ^[125,126] In Cr_5Br_3 wird für Br eine quadratisch-antiprismatische Umgebung gefunden. ^[127] Das Anionengerüst ${}^3[(\text{Si}_3^{[4]}\text{N}_3^{[2]}\text{N}_2^{[3]})^3]$ der Nitridosilicate MSi_3N_5 ($\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) ^[128,129] könnte ebenfalls isostrukturell zu P_3N_5 sein. In diesen Verbindungen liegen jedoch keine kantenverknüpften Tetraeder vor. Die $\text{N}^{[3]}$ verknüpfen hier ähnlich $\text{K}_3\text{P}_6\text{N}_{11}$ ^[92] jeweils drei Dreier-Ringe miteinander.

Deutlich wird der topologische Unterschied der Netzwerke beim Vergleich ihrer Kreisklassespektren. Diese Kreisklassespektren oder -reihen wurden von Klee et al. zur Beschreibung vernetzter Festkörperstrukturen entwickelt. ^[130,131] Sie geben die Häufigkeit bestimmter Ringgrößen pro Elementarzelle an. Ein Vergleich verschiedener Strukturen wird durch die relative Häufigkeit der auftretenden Ringgrößen ermöglicht. Nur wenn die relativen Häufigkeiten für alle Ringgrößen identisch sind, können Strukturen topologisch ähnlich oder isotyp sein.

Bereits das Auftreten von Zweier-Ringen in α - P_3N_5 und von Dreier-Ringen in CeSi_3N_5 beweist, daß diese beiden Verbindungen topologisch verschiedenartig sind (Tab. 3.1-4). Auch das Anionengerüst von $\text{Sr}_3\text{Ga}_3\text{N}_5$ hat eine andere Topologie als α - P_3N_5 . ^[132] Hier werden zwar die gleichen Ringtypen gefunden, die relativen Häufigkeiten, in denen die Ringe auftreten, unterscheiden sich jedoch deutlich. Nach bisherigem Kenntnisstand kristallisiert α - P_3N_5 somit in einem neuen Strukturtyp.

Tab. 3.1-4: Kreisklassespektren von $\text{K}_3\text{P}_6\text{N}_{11}$, ^[92] CeSi_3N_5 , ^[128] $\text{Sr}_3\text{Ga}_3\text{N}_5$ ^[132] und α - P_3N_5 ($\text{T} = \text{Ga}, \text{Si}, \text{P}$).

T_nN_n -Ringe	n = 2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{K}_3\text{P}_6\text{N}_{11}$	—	24	12	24	56	48	72	152	204
CeSi_3N_5	—	8	4	24	40	128	388	1084	3316
α - P_3N_5	4	—	4	16	52	104	336	832	2604
$\text{Sr}_3\text{Ga}_3\text{N}_5$	4	—	5	10	6	12	62	208	742

3.1.1.3 Nitridoimidophosphat HP_4N_7

Einführung

Das schon lange bekannte Imidophosphat HPN_2 kann durch vollständige Druckammonolyse von P_3N_5 phasenrein synthetisiert werden.^[83] Bei unvollständiger Ammonolyse in dickwandigen Quarzampullen entstehen weitere Verbindungen mit Kondensationsgraden zwischen HPN_2 und P_3N_5 , dabei werden aber keine einphasigen Produkte erhalten. Erst durch den Einsatz von Ammoniumchlorid statt Ammoniak konnte in diesem Arbeitskreis durch *Lücke* ein neues feinkristallines Nitridoimidophosphat hergestellt werden.^[93] Eine naßchemische Analyse dieser Verbindung ergab das Verhältnis $\text{P} : \text{N} = 1 : 1,73$, woraus sich die chemische Formel HP_4N_7 ableiten ließ. Die farblose Verbindung ist an Luft beständig und thermisch bis $700\text{ }^\circ\text{C}$ stabil.

Das Pulverdiffraktogramm des nur feinkristallin erhältlichen HP_4N_7 wurde bereits von *Lücke* indiziert (monoklin, $a = 1508,2(3)$, $b = 480,2(2)$, $c = 710,9(2)$ pm, $\beta = 92,15(2)^\circ$),^[93] aber aufgrund der starken Überlappung der Beugungsreflexe konnten weder die Raumgruppe noch die Kristallstruktur bestimmt werden.

Im Rahmen systematischer Untersuchungen molekularer Precursoren, deren Pyrolyse zu definierten, kristallinen Nichtmetallnitriden führt, synthetisierte *Horstmann* in diesem Arbeitskreis $(\text{NH}_2)_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{NH}_2)_3$.^[133] Durch Pyrolyse von $(\text{NH}_2)_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{NH}_2)_3$ in geschossenen Druckampullen wurde bei $750\text{ }^\circ\text{C}$ phasenreines HP_4N_7 erhalten (Gl. 3.1-3). Dieses fällt dabei als mikrokristallines farbloses Pulver an.



Die Verbindung ist unempfindlich gegen Hydrolyse und ist in nichtoxidierender Atmosphäre (Argon, Stickstoff) bis etwa $800\text{ }^\circ\text{C}$ stabil. Bei weiterer Temperaturerhöhung wird NH_3 abgespalten, und es entsteht P_3N_5 . HP_4N_7 ist unlöslich in allen Lösungsmitteln sowie in heißen Säuren und Basen.

Röntgenographische Untersuchungen

Die Aufklärung und Verfeinerung der Kristallstruktur von HP_4N_7 wurde auf der Basis von Pulver-Röntgenbeugungsdaten vorgenommen. Da die erreichbare Auflösung konventioneller Diffraktometer (typische Halbwertsbreite der Reflexe: $\Delta 2\theta = 0,09^\circ$) nicht zur Entfaltung des Beugungsdiagrammes ausreichte, wurden entsprechende Untersuchungen mit höherer Auflösung unter Verwendung von Synchrotronstrahlung an der National Synchrotron Light Source (NSLS) in Brookhaven / USA (Beamline X7A, typische Halbwertsbreite der Reflexe: $\Delta 2\theta = 0,04^\circ$) durchgeführt. Die Untersuchungen

erfolgten in Debye-Scherrer-Geometrie, die Parameter der Messung und Strukturbestimmung sind in Tab. 3.1-5 angegeben. Die Indizierung des gemessenen Pulverdiffraktogrammes gelang mit den Programmen ITO^[49] und TREOR-90.^[47] Aufgrund der systematischen Auslöschungen wurde eindeutig die Raumgruppe $P2_1/a$ bestimmt. Mit Hilfe des Programmes EXTRA^[57] wurden 1574 integrierte Intensitäten erhalten und diese als Eingabe für das Programm SIRPOW.92^[58] zur Strukturlösung mit Direkten Methoden verwendet. Dabei ließen sich auf Anhieb alle P- und N-Lagen lokalisieren. Die Rietveld-Verfeinerung der so ermittelten Atomkoordinaten wurde mit dem Programmsystem GSAS^[55] durchgeführt.

Tab. 3.1-5: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von HP_4N_7 .

Formel	HP_4N_7
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	223,0
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/a$ (Nr. 14)
Strahlungsquelle	National Synchrotron Light Source Brookhaven/USA (Beamline X7A)
Monochromator	Ge(111)-Doppelkristall-Monochromator
Wellenlänge	$\lambda = 69,906\ \text{pm}$
Analysator	Ge(220)
Meßtemperatur [$^{\circ}C$]	25(2)
Gitterparameter [pm, $^{\circ}$]	$a = 1507,95(2)$ $b = 480,304(6)$ $c = 710,722(8)$ $\beta = 92,191(1)$
Volumen der Elementarzelle [$10^6\ \text{pm}^3$]	514,38(1)
Formeleinheiten / Zelle	$Z = 4$
ρ (berechn.) [$g\ cm^{-3}$]	2,879
$F(000)$	440
Beugungswinkelbereich	$5^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$
Datenpunkte	5500
Beobachtete Reflexe	1689
Verfeinerte Parameter	33 Atom-, 5 Auslenkungsparameter
Verfeinerte Profilparameter	15

Fortsetzung Tab. 3.1-5.

R-Werte	$wR_p = 0,082$ $R_p = 0,063$ $R_F = 0,038$
---------	--

Die verfeinerten Atomkoordinaten und die Auslenkungsparameter sind in Tab. 3.1-6 aufgeführt. Die isotropen thermischen Auslenkungsparameter der P-Atome wurden einzeln freigegeben, die der N-Atome abhängig voneinander verfeinert. Die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen Diffraktogramm und der Rietveld-Verfeinerung zeigt Abb. 3.1-6.

Tab. 3.1-6: Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter U_{iso} [pm^2] von HP_4N_7 (Standardabweichungen in Klammern). U_{iso} ist definiert als $\exp(-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2)$, die Auslenkungsparameter für N wurden gemeinsam verfeinert.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{iso}
P1	4e	0,4498(2)	0,1980(6)	0,7596(3)	47(7)
P2	4e	0,7007(2)	-0,1256(5)	0,9532(4)	152(8)
P3	4e	0,3038(2)	0,1912(5)	0,4821(4)	94(8)
P4	4e	0,5567(2)	-0,3050(6)	0,8066(4)	81(7)
N1	4e	0,6569(5)	-0,222(1)	0,7413(9)	34(6)
N2	4e	0,5378(4)	0,374(1)	0,784(1)	34(6)
N3	4e	0,4743(4)	-0,127(1)	0,722(1)	34(6)
N4	4e	0,3816(5)	0,307(1)	0,609(1)	34(6)
N5	4e	0,2840(5)	-0,144(1)	0,521(1)	34(6)
N6	4e	0,7818(5)	-0,283(1)	0,032(1)	34(6)
N7	4e	0,4024(4)	0,212(1)	0,9762(9)	34(6)

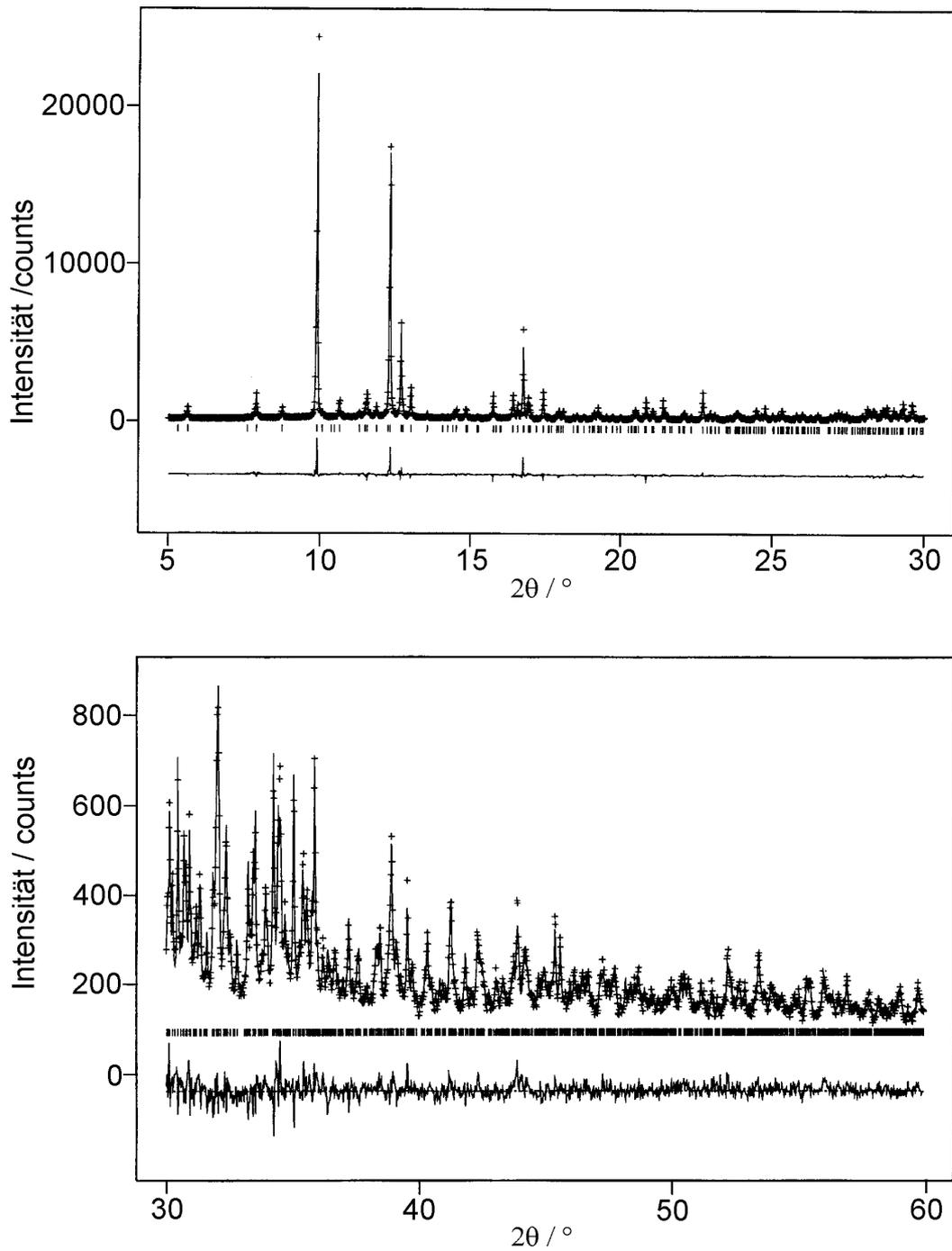


Abb. 3.1-6: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von HP_4N_7 (oben: $5^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$; unten: $30^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, Intensitätsskala vergrößert). Erlaubte Positionen der Reflexe sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet. Das Diffraktogramm wurde an der NSLS/ Brookhaven, Beamline X7A, $\lambda = 69,906$ pm) erhalten.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Gemäß ${}^3_{\infty}[(P^{[4]}_4N^{[2]}_5N^{[3]}_2)]$ ist das Nitridoimidophosphat HP_4N_7 im Festkörper aus einem polymeren Anionenverband allseitig verknüpfter PN_4 -Tetraeder aufgebaut (Abb. 3.1-7).

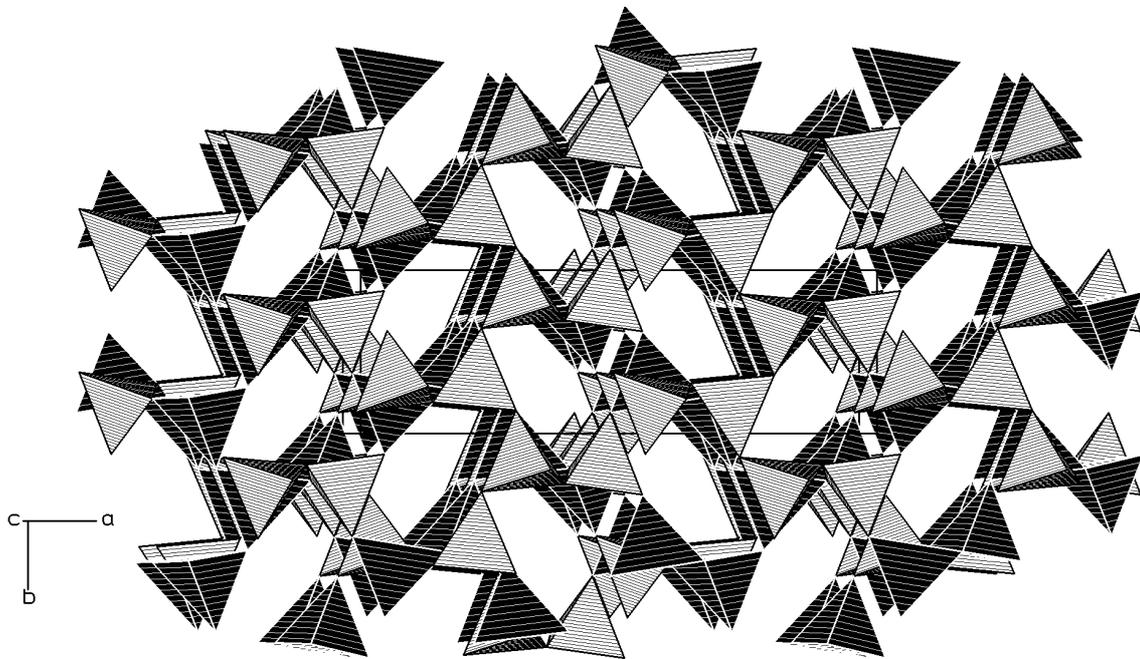


Abb. 3.1-7: Raumnetzstruktur von HP_4N_7 . Blick entlang $[001]$. Die durch Kantenverknüpfung entstehenden Tetraederdoppel sind schwarz gezeichnet, ausschließlich eckenverknüpfte Tetraeder sind grau.

Während in β -Cristobalit-analogenem HPN_2 ^[84,85] alle N-Atome je zwei benachbarte P miteinander verknüpfen ($N^{[2]}$), finden sich in HP_4N_7 auch $N^{[3]}$ -Atome, die jeweils drei P miteinander verbinden. Die Situation ähnelt also derjenigen in α - P_3N_5 . Die bislang bekannten hochkondensierten Nitridophosphate (molares Verhältnis $P : N > 0,5$) haben somit topologisch geschlossene Raumnetzstrukturen ${}^3_{\infty}[(P^{[4]}_xN^{[2]}_yN^{[3]}_z)^{(5x-3(y+z))}]$ aus verknüpften PN_4 -Tetraedern, in denen P- und N-Atome alternieren, und für die gilt: $P : N = x/(y+z)$ und $4x = 2y + 3z$.

Wie bereits in α - P_3N_5 sind in HP_4N_7 die PN_4 -Tetraeder sowohl über gemeinsame Ecken als auch über Kanten verknüpft. Das $[P_4N_7]$ -Raumnetz von HP_4N_7 ist separierbar in zwei unterschiedliche, offen-verzweigte Zweier-Einfachketten. Die Hauptstränge beider Anordnungen werden durch eckenverknüpfte PN_4 -Tetraeder gebildet; die Verzweigung erfolgt in einem Fall durch Kanten-, im anderen Fall durch Eckenverknüpfung (Abb. 3.1-8). Die Ketten verlaufen entlang $[010]$. Durch alternierende Anordnung und gegenseitige Eckenverknüpfung dieser Stränge ergibt sich die Gesamtstruktur (Abb. 3.1-9).

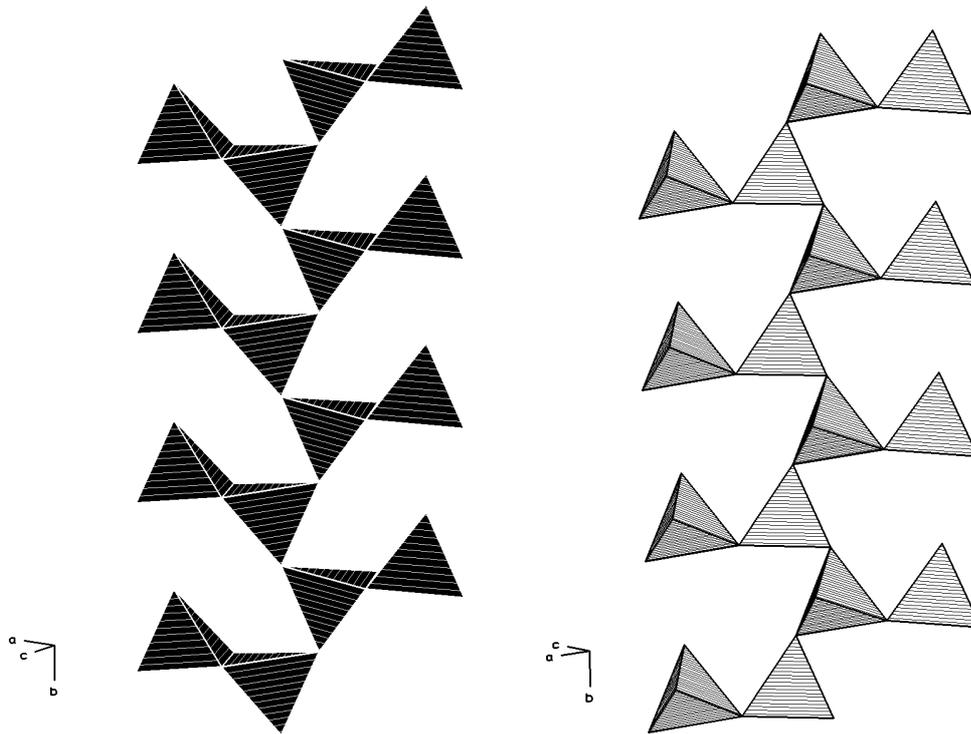


Abb. 3.1-8: Offen-verzweigte Zweier-Einfachketten in HP_4N_7 . Links: Verzweigung durch Kantenverknüpfung, rechts: Verzweigung durch Eckenverknüpfung.

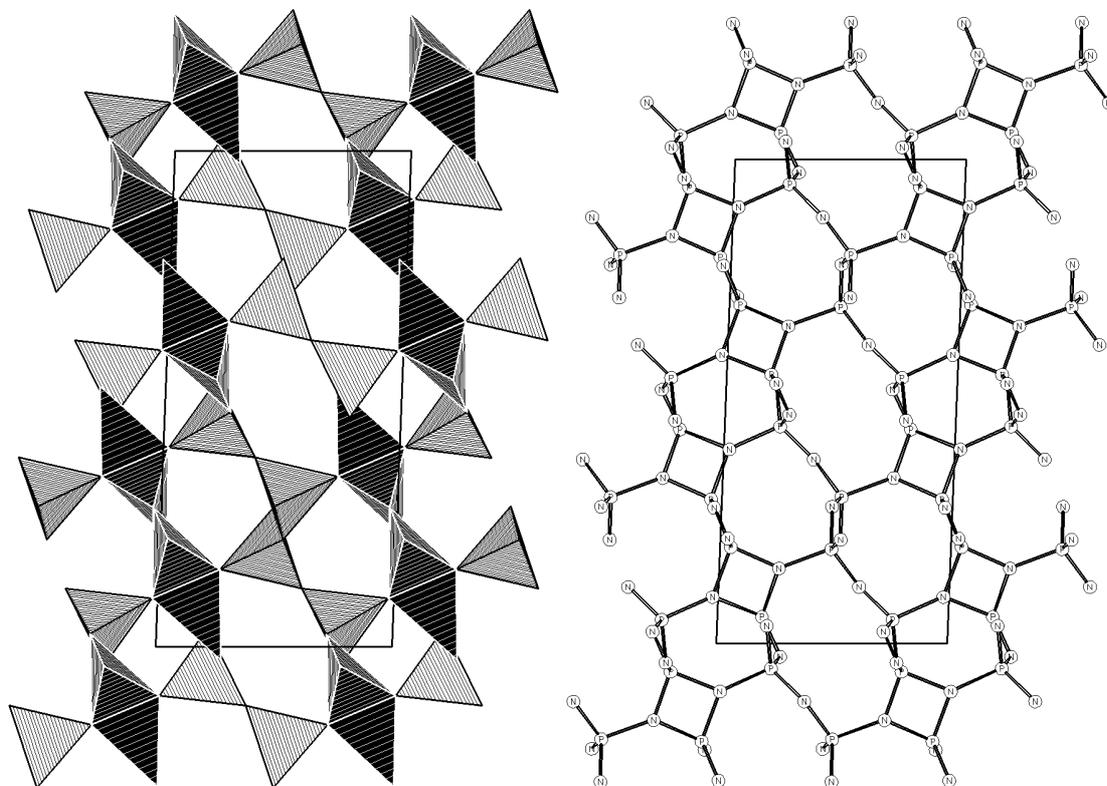


Abb. 3.1-9: Raumnetzstruktur von HP_4N_7 . Blick entlang $[010]$. Polyederdarstellung (links) und Kugel-Stab-Darstellung (rechts).

Offen-verzweigte Zweier-Einfachketten sind als Strukturmotiv auch von anderen Verbindungen bekannt. So finden sich im Kettensilicat Astrophyllit $\text{NaK}_2\text{Mg}_2(\text{Fe},\text{Mn})_5\text{Ti}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{O},\text{OH},\text{F})_7$ ^[134] vergleichbare Zweier-Einfachketten eckenverknüpfter Tetraeder. Die offen-verzweigten Zweier-Einfachketten kantenverknüpfter Tetraeder lassen sich als Strukturmotiv aus den Schichten $\infty^2[(\text{Ga}_2^{[4]}\text{N}_4^{[2]})^3]$ des Nitrodogallates $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{N}_4$ separieren.^[132]

Im Gegensatz zu Silicium-nitridimid $\text{Si}_2(\text{NH})\text{N}_2$, das homöotyp zu Si_2ON_2 kristallisiert,^[135,136] haben die isoelektronischen Verbindungen HP_4N_7 und P_4ON_6 ^[114] topologisch deutlich unterscheidbare Strukturen. Während die durch Kantenverknüpfung entstandenen P_2N_6 -Tetraederdoppel in P_4ON_6 über Vierer-Ringe verknüpft sind, werden sie in HP_4N_7 direkt zu Strängen verbunden. Auch in den Kreisklassespektren, die nach Klee^[130,131] die relative Verteilung der pro Elementarzelle auftretenden P_nX_n -Ringgrößen (für $n = 1,2,3,\dots$) angeben, dokumentiert sich der topologische Unterschied zwischen den beiden Netzwerken (HP_4N_7 : $\{-,4,0,4,16,60,72,252,\dots\}$, P_4ON_6 : $\{-,2,0,2,8,16,40,132,\dots\}$).

Die Bindungslängen P-N sowie die Bindungswinkel ähneln den entsprechenden Werten in $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ (Tab. 3.1-7). Dabei sind die jeweiligen Abstände $\text{P-N}^{[2]}$ (152,6(7) - 166,9(6) pm) im Mittel signifikant kürzer als die Werte für $\text{P-N}^{[3]}$ (164,7(8) - 172,2(7) pm).

Im Verlauf der Röntgenstrukturanalyse auf der Basis von Pulverdaten ließen sich die H-Positionen in HP_4N_7 naturgemäß nicht lokalisieren. Dennoch lassen sich aus der genauen Analyse von Bindungslängen und -winkeln des P-N-Gerüsts Rückschlüsse auf die wahrscheinlichen H-Positionen ziehen.^[106] Hierzu können die effektiven Koordinationszahlen^[137] und die nach dem MAPLE-Konzept berechnete Ladungsverteilung im Festkörper herangezogen werden.^[138]

Die Winkelsummen an den $\text{N}^{[3]}$ -Atomen betragen etwa 360° , so daß diese Atome als sp^2 -hybridisiert angesehen werden können. Dieser Sachverhalt sowie die Analyse von Valenzsummen, effektiven Koordinationszahlen^[137] und nach dem MAPLE-Konzept^[138] berechneten Ladungen an den Atomen weisen darauf hin, daß die $\text{N}^{[3]}$ vollständig durch P abgesättigte Bindungswalenzen haben und kaum weiteren Koordinationsbedarf durch H aufweisen.

Zwei der fünf kristallographisch unabhängigen $\text{N}^{[2]}$ haben weitgehend abgesättigte Bindungswalenzen, so daß vor allem die an jeweils zwei P gebundenen Atome N3 und N5 für Bindungen zu H in Frage kommen. Diese Stickstoffatome sind strukturchemisch ähnlich und ragen in die entlang [001] verlaufenden Kanäle aus P_6N_6 -Ringen hinein. Die Wasserstoffatome könnten also unter Fehlordnung an diese N-Atome gebunden sein.

Tab. 3.1-7: Abstände [pm] und Winkel [°] in HP_4N_7 , Standardabweichungen in Klammern.

P1 - N4 ^[2]	154,7(7)	N4 ^[2] - P1 - N2 ^[2]	115,4(4)
P1 - N2 ^[2]	157,7(6)	N4 ^[2] - P1 - N3 ^[2]	111,1(3)
P1 - N3 ^[2]	162,9(6)	N4 ^[2] - P1 - N7 ^[3]	108,5(4)
P1 - N7 ^[3]	172,3(7)	N2 ^[2] - P1 - N3 ^[2]	109,7(3)
		N2 ^[2] - P1 - N7 ^[3]	104,9(3)
		N3 ^[2] - P1 - N7 ^[3]	106,8(3)
P2 - N6 ^[2]	152,6(7)	N6 ^[2] - P2 - N6 ^[2]	110,0(4)
P2 - N6 ^[2]	166,9(6)	N6 ^[2] - P2 - N1 ^[3]	118,2(4)
P2 - N1 ^[3]	168,6(7)	N6 ^[2] - P2 - N7 ^[3]	119,9(4)
P2 - N7 ^[3]	170,3(7)	N6 ^[2] - P2 - N1 ^[3]	112,5(3)
		N6 ^[2] - P2 - N7 ^[3]	111,4(3)
		N1 ^[3] - P2 - N7 ^[3]	82,3(3)
P3 - N5 ^[2]	154,2(7)	N5 ^[2] - P3 - N4 ^[2]	116,9(4)
P3 - N4 ^[2]	155,5(8)	N5 ^[2] - P3 - N5 ^[2]	109,9(4)
P3 - N5 ^[2]	166,3(6)	N5 ^[2] - P3 - N1 ^[3]	105,6(4)
P3 - N1 ^[3]	172,2(7)	N4 ^[2] - P3 - N5 ^[2]	112,7(4)
		N4 ^[2] - P3 - N1 ^[3]	103,0(4)
		N5 ^[2] - P3 - N1 ^[3]	107,9(3)
P4 - N2 ^[2]	157,5(6)	N2 ^[2] - P4 - N3 ^[2]	110,4(3)
P4 - N3 ^[2]	160,6(6)	N2 ^[2] - P4 - N1 ^[3]	111,9(3)
P4 - N1 ^[3]	164,7(8)	N2 ^[2] - P4 - N7 ^[3]	114,1(4)
P4 - N7 ^[3]	170,0(7)	N3 ^[2] - P4 - N1 ^[3]	118,1(3)
		N3 ^[2] - P4 - N7 ^[3]	116,7(3)
		N1 ^[3] - P4 - N7 ^[3]	83,5(3)
P4 - N1 ^[3] - P2	98,5(4)	P4 - N7 ^[3] - P2	95,7(3)
P4 - N1 ^[3] - P3	129,2(4)	P4 - N7 ^[3] - P1	132,3(4)
P2 - N1 ^[3] - P3	131,5(4)	P2 - N7 ^[3] - P1	131,9(4)
P4 - N2 ^[2] - P1	133,2(4)	P1 - N4 ^[2] - P3	138,3(4)
P4 - N3 ^[2] - P1	128,8(4)	P3 - N5 ^[2] - P3	130,9(5)
		P2 - N6 ^[2] - P2	129,4(4)

Die Lokalisierung der Wasserstoffatome in den Kanälen läßt vermuten, daß sich das Nitridoimidophosphat HP_4N_7 als Protonenleiter eignet. Im Falle von HPN_2 haben orientierende Messungen^[139] bereits eine nennenswerte thermisch aktivierbare Protonenleitfähigkeit gezeigt. Gegenüber herkömmlichen Protonenleitern könnte der besondere Vorteil von Nitridoimidophosphaten in ihrer beachtlichen chemischen und thermischen Stabilität liegen.

Genaue Informationen über die Wasserstoffpositionen, ihre Ordnung und Dynamik werden erst mittels Neutronenstreuung an DP_4N_7 erhältlich sein. Im Falle von DPN_2 wurde kürzlich eine entsprechende Ausordnung der Wasserstoffatome nachgewiesen.^[84]

Formal läßt sich die Umwandlung von HPN_2 zu HP_4N_7 durch Abspaltung von Ammoniak beschreiben (Gl. 3.1-4). Praktisch läßt sich diese Reaktion jedoch nicht auf der Stufe von HP_4N_7 anhalten, so daß bei weiterer thermischer Kondensation unter NH_3 -Abspaltung P_3N_5 entsteht.



Ein Vergleich der Gitterparameter von HPN_2 und HP_4N_7 (Tab. 3.1-8) gab jedoch bereits Hinweise auf einen strukturellen Zusammenhang zwischen beiden Verbindungen.^[93]

Tab. 3.1-8: Vergleich der Gitterparameter [pm] bzw. [°] von HPN_2 und HP_4N_7 .

	HPN_2	HP_4N_7
<i>a</i>	461,82(2)	1507,95(2)
<i>b</i>	461,82(2)	480,304(6)
<i>c</i>	702,04(3)	710,722(8)
β	90	92,19(1)
$V[10^6 \text{ pm}^3]$	149,7	514,38(1)
<i>b/c</i>	0,66	0,67

Demnach lassen sich die Elementarzellen durch eine Transformation nach Gl. 3.1-5 annähernd ineinander überführen:

$$\begin{pmatrix} a & b & c \end{pmatrix}_{\text{HP}_4\text{N}_7} = \begin{pmatrix} a & b & c \end{pmatrix}_{\text{HPN}_2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 3.1-5}$$

In HPN_2 wird beim Blick entlang $[100]$ ein wabenförmiges Muster aus kondensierten P_6N_6 -Sechser-Ringen beobachtet (Abb. 3.1-10). Eine nur leicht verzerrte Variante dieses Musters erkennt man bei Blickrichtung $[001]$ in HP_4N_7 . Die in beiden Verbindungen annähernd gleichen b -Gitterparameter (Tab. 3.1-8) entsprechen somit den transannularen Abständen P-P-P. Deutliche topologische Unterschiede zwischen HPN_2 und HP_4N_7 werden in der um 90° gedrehten Ansicht deutlich (Abb. 3.1-11). Demnach können die Kristallstrukturen von HPN_2 und HP_4N_7 durch Abspaltung von NH_3 nach Gl. 3.1-4 topotaktisch ineinander übergeführt werden. Dabei nähern sich die in Abb. 3.1-11 und 3.1-12 durch gestrichelte Linien miteinander verbundenen P-Atome, und es bilden sich durch Kondensation neue Bindungen P-N-P unter Ausbildung kantenverknüpfter PN_4 -Tetraeder in HP_4N_7 . Gegenüber der ursprünglichen Struktur von HPN_2 ergibt sich durch diese Kantenverknüpfung eine deutliche Verzerrung. So resultiert der c -Gitterparameter von HP_4N_7 durch Verdopplung des a -Gitterparameters von HPN_2 und anschließende Stauchung um den Faktor 0,74 (Abb. 3.1-11 und 3.1-12, Tab. 3.1-8), die geschilderte Verzerrung bewirkt einen monoklinen Winkel $\beta = 92,2^\circ$.

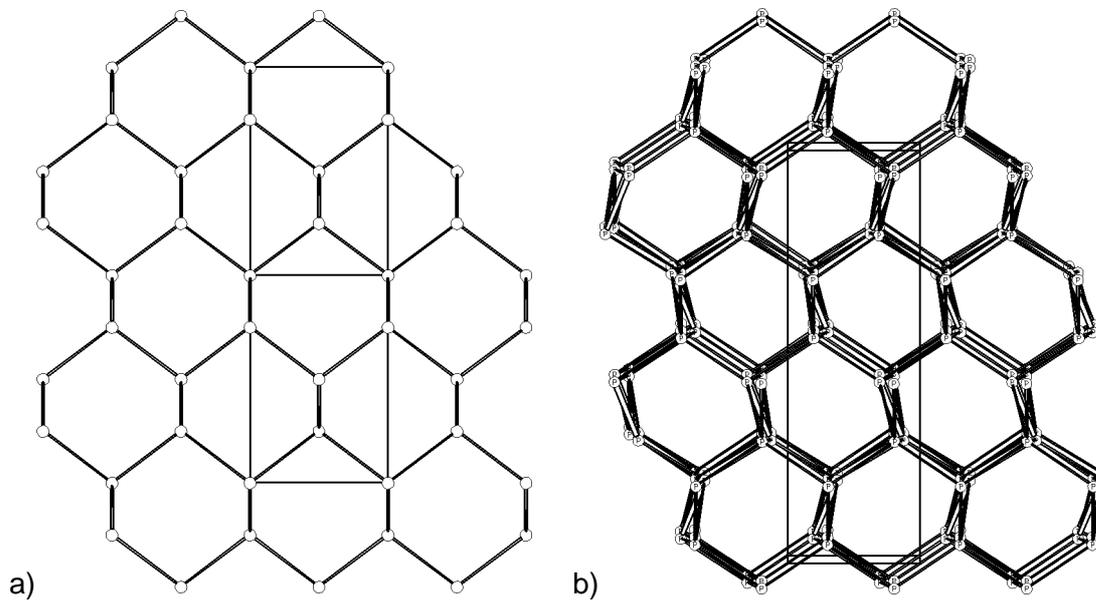


Abb. 3.1-10: Vergleich der Strukturen von HPN_2 und HP_4N_7 . Es sind nur die Tetraederzentren dargestellt. a) Blick entlang $[100]$ in HPN_2 , b) Blick entlang $[001]$ in HP_4N_7 .

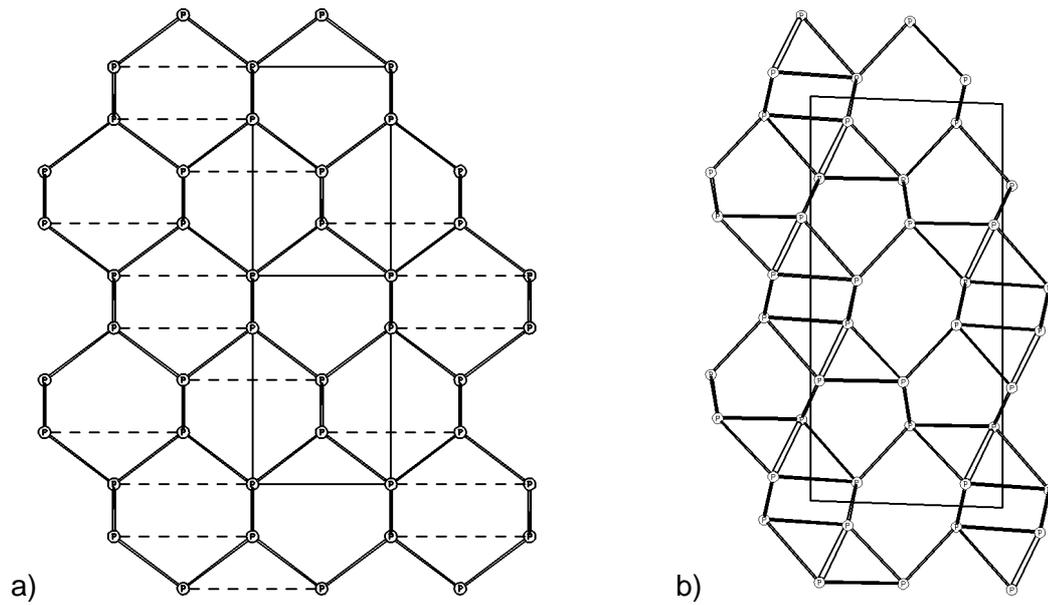


Abb. 3.1-11: Vergleich der Strukturen von HPN₂ und HP₄N₇. Es sind nur die Tetraederzentren dargestellt. a) Blick entlang [010] in HPN₂. Die Stellen, an denen in HP₄N₇ neue Verknüpfungen P-P entstehen sind durch gestrichelte Linien markiert, b) Blick entlang [010] in HP₄N₇.

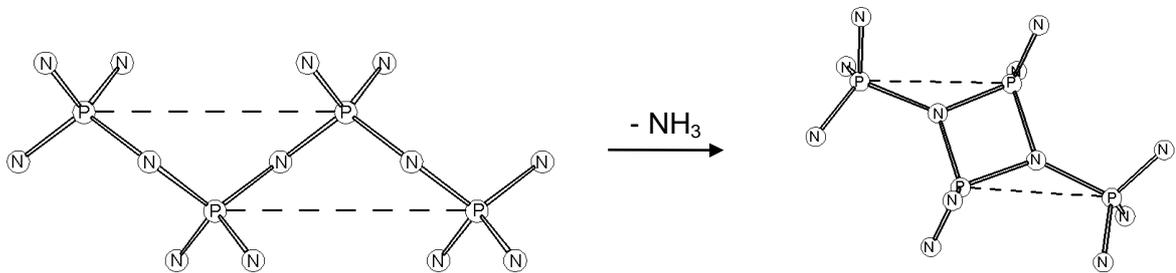


Abb. 3.1-12: Die Kantenverknüpfung in HP₄N₇ (rechts) entsteht durch Abspaltung von NH₃, während gleichzeitig die durch gestrichelte Linien miteinander verbundenen P-Atome in HPN₂ aufeinander zuwandern.

3.1.1.4 Alkalinitridophosphate MP_4N_7 (M = Na, K, Rb, Cs)

Einführung

Die thermische Stabilität der Nitridophosphate scheint auf eine Maximaltemperatur von 900 °C beschränkt zu sein. Daher wurden bisher vor allem niedrigkondensierte P-N-Verbindungen (molares Verhältnis P : N \leq 0,5) untersucht, die bei Temperaturen zwischen 600 - 800 °C synthetisiert werden können. Um trotzdem höherkondensierte Nitridophosphate herstellen zu können, gibt es zum einen die Möglichkeit, molekulare Precusoren zu verwenden, in denen die Verknüpfung der PN_4 -Tetraeder bereits vororganisiert ist (siehe α - P_3N_5 , HP_4N_7). Die zweite Möglichkeit ist die Anwendung von hohen Drücken. Dies gelang bereits bei der Synthese von $K_3P_6N_{11}$, das aus Phosphor(V)-nitrid und Kaliumamid bei 150 °C in Autoklaven unter ammonothermalen Bedingungen hergestellt wurde.^[92] Im Rahmen der Doktorarbeit von *Landskron* in diesem Arbeitskreis gelang es, durch Synthesen in einer Belt-Apparatur neue Nitridophosphate unter hohem Druck herzustellen,^[140] die hier kristallographisch untersucht werden sollen.

Synthesen

Alle Synthesen wurden von *Landskron* an diesem Arbeitskreis durchgeführt und sind Bestandteil seiner Doktorarbeit.^[140]

Zur Synthese der Alkalinitridophosphate MP_4N_7 (M = Na, K, Rb, Cs) wurden eine Mischung von P_3N_5 und des jeweiligen Azides MN_3 im molaren Verhältnis 4 : 3 in einen h-BN-Tiegel unter Argon eingefüllt. Der verschlossene Tiegel wurde für 15 min in einer Belt-Apparatur Bedingungen von 40 kbar und 1800 - 2000 °C ausgesetzt (Gl. 3.1-6).



Nach dem Abschrecken auf Raumtemperatur entstehen die Nitridophosphate MP_4N_7 in Form von mikrokristallinen, an Luft stabilen Pulvern.

Röntgenographische Untersuchungen

Im Gegensatz zu α - P_3N_5 und HP_4N_7 konnten die Kristallstrukturen der Alkalinitridophosphate MP_4N_7 (M = Na, K, Rb, Cs) mit konventioneller Pulverdiffraktometrie aufgeklärt werden. Die Messungen wurden in Debye-Scherrer-Geometrie in Kapillar-Technik auf einem STOE Stadi P Pulverdiffraktometer ausgeführt. Wegen der höheren Absorption erfolgte die Untersuchung der Cäsium-Verbindung mit $MoK\alpha_1$ -Strahlung, die der übrigen Verbindungen mit $CuK\alpha_1$ -Strahlung. Anhand der Pulverdiffraktogramme zeigte sich, daß

KP_4N_7 , RbP_4N_7 und CsP_4N_7 isotyp sind, NaP_4N_7 dagegen einen anderen Strukturtyp besitzt (Abb. 3.1-13 bis 3.1-16).

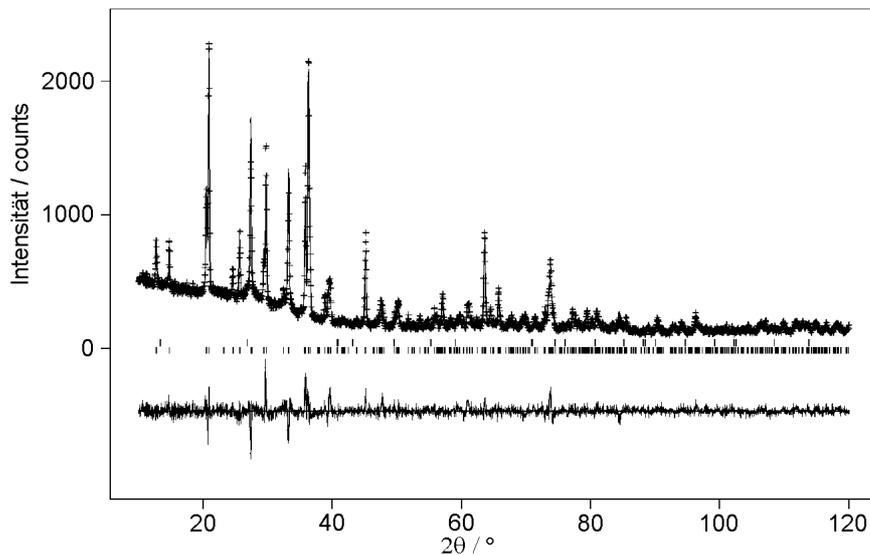


Abb. 3.1-13: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von NaP_4N_7 . Die untere Reihe vertikaler Striche kennzeichnet die erlaubten Reflexpositionen von NaP_4N_7 (obere Reihe: h-BN; STOE Stadi P, $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 154,06$ pm).

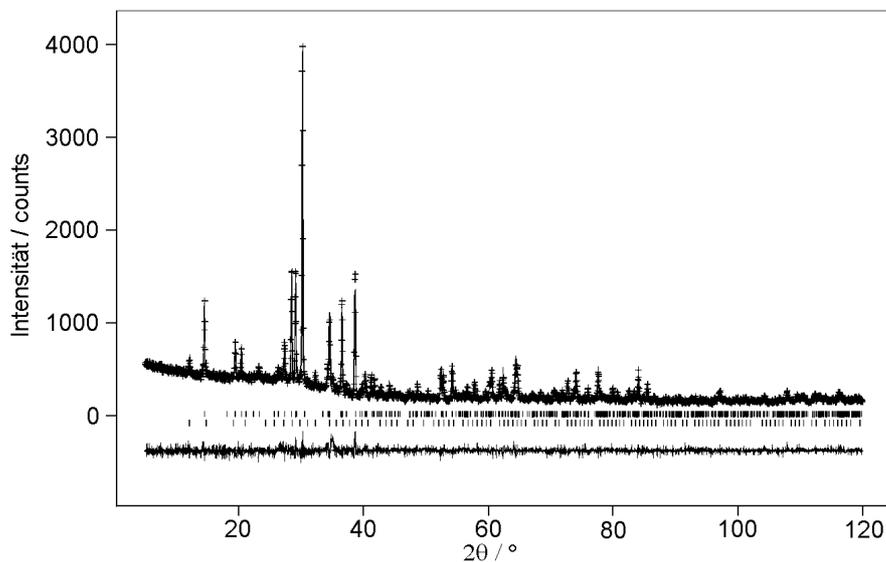


Abb. 3.1-14: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von KP_4N_7 . Die obere Reihe vertikaler Striche kennzeichnet die erlaubten Reflexpositionen von KP_4N_7 (untere Reihe: $\text{K}_3\text{P}_6\text{N}_{11}$; STOE Stadi P, $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 154,06$ pm).

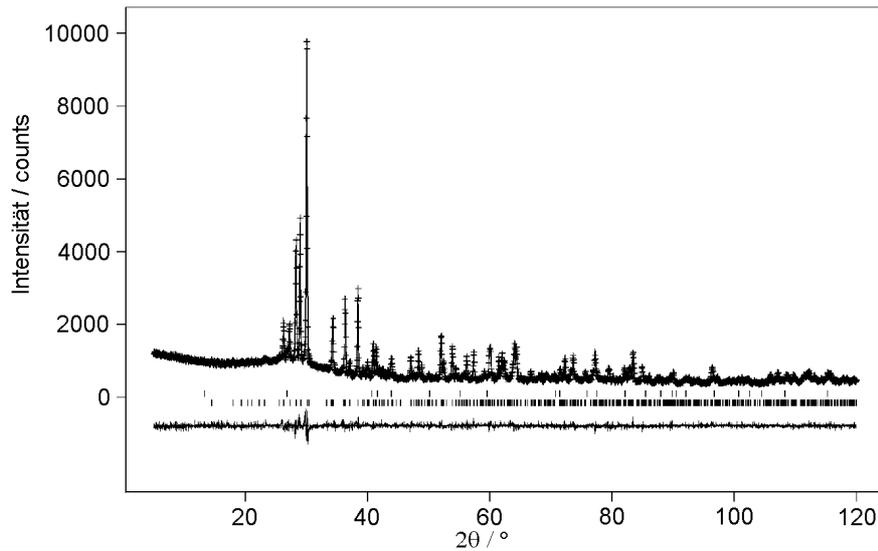


Abb. 3.1-15: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von RbP_4N_7 . Die untere Reihe vertikaler Striche kennzeichnet die erlaubten Reflexpositionen von RbP_4N_7 (obere Reihe: h-BN; STOE Stadi P, $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 154,06$ pm).

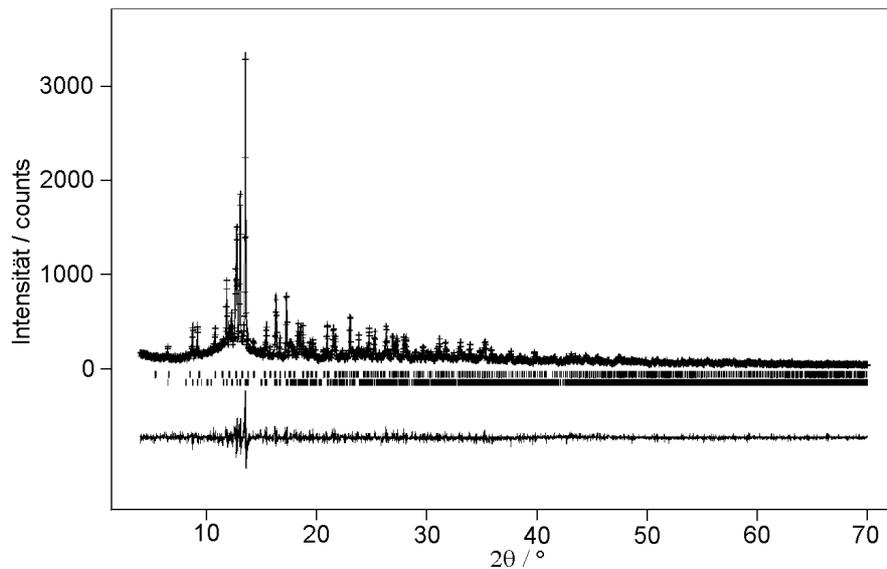


Abb. 3.1-16: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von CsP_4N_7 . Die untere Reihe vertikaler Striche kennzeichnet die erlaubten Reflexpositionen von CsP_4N_7 (obere Reihe: $\text{Cs}_3\text{P}_6\text{N}_{11}$; STOE Stadi P, $\text{MoK}\alpha_1$, $\lambda = 70,926$ pm).

Die Indizierung der Diffraktogramme gelang mit dem Programm ITO.^[49] Aus den Systematischen Auslöschungen kamen für NaP_4N_7 die Raumgruppen Cc oder $C2/c$ in Frage, für die anderen drei Verbindungen ergaben sich als mögliche Raumgruppen $Pn2_1a$ oder $Pnma$. Die Strukturen von NaP_4N_7 und RbP_4N_7 wurden mit den Programmen

EXTRA^[57] und SIRPOW^[58] mit Direkten Methoden gelöst, wobei die Lösung der beiden Strukturen in den höhersymmetrischen Raumgruppen gelang. Die Rietveld-Verfeinerungen erfolgten für alle vier Verbindungen mit dem Programm GSAS,^[55] dabei wurden für die Verfeinerung der Kristallstrukturen von KP_4N_7 und CsP_4N_7 die Atomkoordinaten von RbP_4N_7 als Startwerte verwendet. Bei der Indizierung und Verfeinerung von KP_4N_7 und CsP_4N_7 wurden etwa 5 Gewichtsprozent von kubischem $K_3P_6N_{11}$ ^[92] beziehungsweise das erst kürzlich beschriebene isotype $Cs_3P_6N_{11}$ als Nebenprodukte festgestellt.^[141] Von diesen beiden Verbindungen wurden nur die Profil- und Gitterparameter verfeinert. In den Diffraktogrammen von NaP_4N_7 und RbP_4N_7 waren außerdem kleine Mengen an hexagonalem BN des Tiegels vorhanden. Die Daten zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind in Tab. 3.1-9 zusammengefaßt, die Atomkoordinaten in Tab. 3.1-10 und 3.1-11 aufgelistet.

Während der Strukturverfeinerung von NaP_4N_7 mußte der Abstand P1-N4 mit einem „soft-constraint“ festgehalten werden, dessen Wert von 170 pm mit den in HP_4N_7 (siehe Kapitel 3.1.1.3) gefundenen Abständen für P-N^[3] übereinstimmt. In allen vier Rietveld-Verfeinerungen wurden die Auslenkungsparameter für die N-Atome abhängig voneinander verfeinert.

Tab. 3.1-9: Parameter der Kristallstrukturbestimmung und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen von MP_4N_7 (M = Na, K, Rb, Cs).

Formel	NaP_4N_7	KP_4N_7	RbP_4N_7	CsP_4N_7
M_r [g mol ⁻¹]	244,88	261,04	307,42	354,79
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>C2/c</i> (Nr. 15)	<i>Pnma</i> (Nr. 62)	<i>Pnma</i> (Nr. 62)	<i>Pnma</i> (Nr. 62)
Diffraktometer	STOE Stadi P	STOE Stadi P	STOE Stadi P	Siemens D5000
Strahlung, λ [pm]	CuK α_1 , 154,06	CuK α_1 , 154,06	CuK α_1 , 154,06	MoK α_1 , 70,926
T [°C]	25(2)	25(2)	25(2)	25(2)
Gitterparameter [pm, °]	$a = 1233,45(4)$ $b = 852,30(3)$ $c = 513,97(1)$ $\beta = 102,572(2)$	$a = 1223,87(2)$ $b = 984,85(2)$ $c = 466,51(1)$	$a = 1231,07(2)$ $b = 989,46(1)$ $c = 468,44(1)$	$a = 1242,05(6)$ $b = 997,82(5)$ $c = 471,62(3)$
V [10 ⁶ pm ³]	527,37(3)	562,31(2)	570,60(1)	584,50(2)

Fortsetzung Tab. 3.1-9.

Z	4	4	4	4
ρ (berechn.) [g cm ⁻³]	3,084	3,083	3,578	4,031
Profilbereich	$10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$	$5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$	$5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$	$4^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$
Datenpunkte	11000	11500	11500	3300
beobacht. Reflexe	389	443	452	1340
Positionsparameter	17	19	19	19
Profilparameter	12	10	10	11
R-Werte	$wR_p = 0,1077$ $R_p = 0,0772$ $R_F = 0,0718$	$wR_p = 0,0667$ $R_p = 0,0508$ $R_F = 0,0749$	$wR_p = 0,0462$ $R_p = 0,0350$ $R_F = 0,0589$	$wR_p = 0,1197$ $R_p = 0,0910$ $R_F = 0,0867$

Tab. 3.1-10: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter [pm²] von NaP₄N₇ (Standardabweichungen in Klammern). U_{iso} ist definiert als $\exp(-8\pi^2 U_{iso} \sin^2 \theta / \lambda^2)$, die Auslenkungsparameter für N wurden jeweils gemeinsam verfeinert.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{iso}
Na	4e	0	0,2112(7)	¼	435(23)
P1	8f	0,3301(2)	0,4261(4)	0,1972(6)	83(10)
P2	8f	0,3759(2)	0,0781(4)	0,2048(6)	59(9)
N1	4e	0	0,5218(2)	¼	64(13)
N2	8f	0,1351(5)	0,0503(8)	0,073(2)	64(13)
N3	8f	0,3600(5)	0,247(1)	0,329(2)	64(13)
N4	8f	0,1852(4)	0,4485(8)	0,116(2)	64(13)

Tab. 3.1-11: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter [pm^2] von KP_4N_7 , RbP_4N_7 und CsP_4N_7 (erste, zweite bzw. dritte Zeile; Standardabweichungen in Klammern). U_{iso} ist definiert als $\exp(-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2)$, die Auslenkungsparameter für N wurden jeweils gemeinsam verfeinert.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{iso}
M	4c	0,3507(3)	¼	0,7590(8)	156(7)
		0,3598(2)	¼	0,7707(4)	88(3)
		0,3562(3)	¼	0,7735(10)	110(9)
P1	8d	0,0890(3)	0,1315(2)	0,2877(6)	122(6)
		0,0887(2)	0,1300(2)	0,2858(5)	56(5)
		0,0897(10)	0,1286(5)	0,2870(27)	63(23)
P2	8d	0,3467(3)	0,0010(2)	0,2755(6)	120(6)
		0,3442(2)	0,0005(2)	0,2769(6)	110(5)
		0,3449(10)	-0,0008(7)	0,2819(26)	56(22)
N1	4c	0,1300(8)	¼	0,2322(26)	162(10)
		0,1289(2)	¼	0,2111(2)	70(8)
		0,1208(37)	¼	0,213(9)	100(40)
N2	8d	0,1122(7)	0,1081(4)	0,6268(11)	162(10)
		0,1120(5)	0,1096(5)	0,6203(2)	70(8)
		0,1102(27)	0,1098(17)	0,617(4)	100(40)
N3	8d	0,4382(6)	0,1057(4)	0,3218(14)	162(10)
		0,4361(5)	0,1048(5)	0,3124(2)	70(8)
		0,4393(24)	0,0976(17)	0,311(6)	100(40)
N4	8d	0,2000(6)	0,0489(4)	0,1228(13)	162(10)
		0,2021(5)	0,0465(5)	0,1223(9)	70(8)
		0,2062(24)	0,0488(22)	0,105(5)	100(40)

Strukturbeschreibung und Diskussion

Im Festkörper bilden NaP_4N_7 , KP_4N_7 , RbP_4N_7 und CsP_4N_7 dreidimensionale P-N-Netzwerkstrukturen mit Kanälen, die die Alkalimetall-Ionen enthalten (Abb. 3.1-17 bis 3.1-21). NaP_4N_7 ist isotyp zu den Oxiden $\text{MM}'_4\text{O}_7$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}; M' = \text{Al}, \text{Ga}$),^[142-145] von denen CaAl_4O_7 als Mineral Grossit auch natürlich vorkommt.^[146] KP_4N_7 , RbP_4N_7 und CsP_4N_7 dagegen stellen eine Besetzungsvariante des Mineral Barylith, $\text{BaBe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ dar.^[147-149]

Gemäß $^3[(\text{P}_4^{[4]}\text{N}_5^{[2]}\text{N}_2^{[3]})]$ sind in NaP_4N_7 , KP_4N_7 , RbP_4N_7 und CsP_4N_7 wie in HP_4N_7 die Stickstoffatome im Verhältnis 5 : 2 an jeweils zwei oder drei benachbarte P-Atome gebunden ($\text{N}^{[2]}$ bzw. $\text{N}^{[3]}$). Im Gegensatz zu HP_4N_7 , das formal die korrespondierende Säure darstellt, sind die PN_4 -Tetraeder nun ausschließlich über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft. Innerhalb der Gruppe der hochkondensierten Nitridophosphate (molares Verhältnis $\text{P} : \text{N} > 0,5$) findet sich diese Situation nur in den Verbindungen $\text{M}_3\text{P}_6\text{N}_{11}$ ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).^[91,92,141]

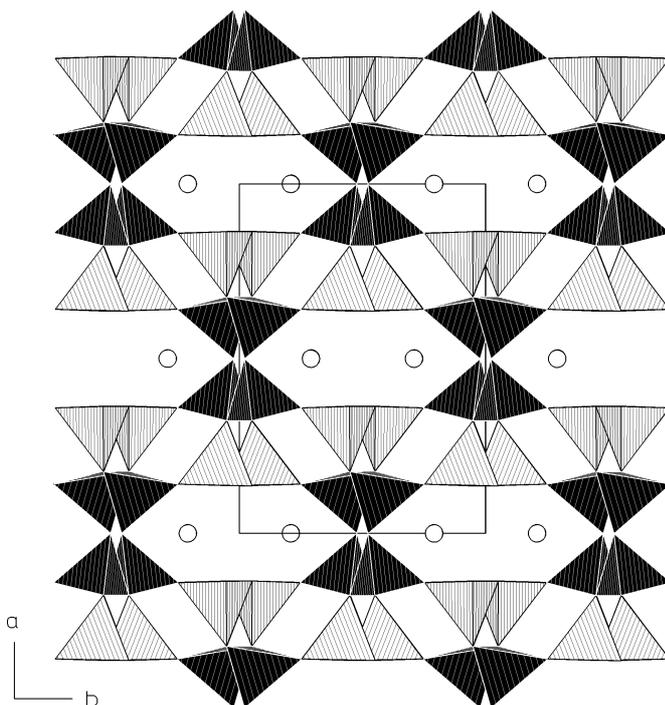


Abb. 3.1-17: Kristallstruktur von NaP_4N_7 , Blick entlang $[001]$. Kanäle aus Vierer- und Achterringen verlaufen entlang $[001]$. Alle Na^+ -Ionen (weiße Kreise) liegen in den Achterring-Kanälen.

In NaP_4N_7 kann das dreidimensionale Netzwerk in Schichten aus kondensierten Sechser-Ringen senkrecht auf $[100]$ aufgetrennt werden. Die Schichten wiederum setzen sich aus Tetraederketten zusammen, deren Tetraederspitzen abwechselnd nach $[100]$ und $[\bar{1}00]$ zeigen (Abb. 3.1-18). Zwei dieser Schichten werden über $\text{N}_4^{[3]}$ zu Doppelschichten verknüpft, wobei sich zwischen den Schichten Dreier- und Vierer-Ringe bilden. Schließlich

werden die Doppelschichten über $N1^{[2]}$ zu einem dreidimensionalen Netzwerk aus PN_4 -Tetraedern verbunden. Innerhalb des Netzwerkes bilden sich große Kanäle aus Achter-Ringen, die entlang $[001]$ verlaufen. In diesen Kanälen befinden sich die Na^+ -Ionen, die von sieben N-Atomen benachbart ist. Diese koordinierenden N-Atome sind nur an zwei P-Atome gebunden.

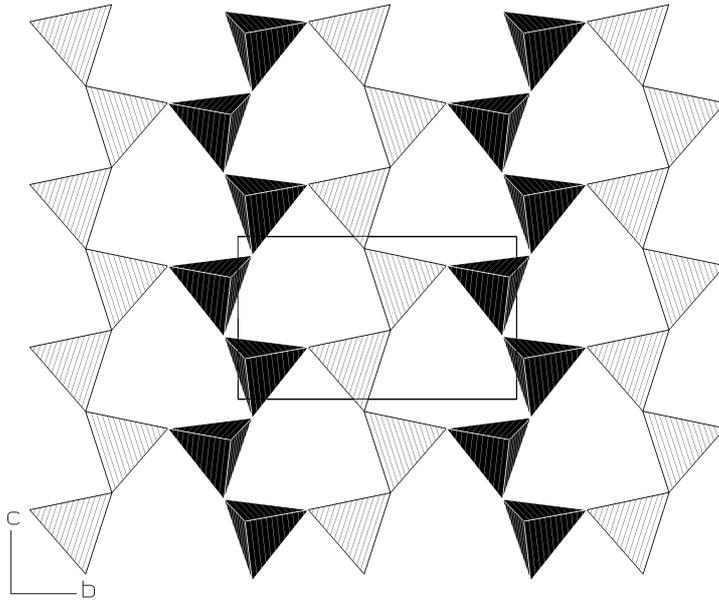


Abb. 3.1-18: Schicht aus P_6N_6 -Sechseringen in NaP_4N_7 , Blick entlang $[100]$. $P1N_4$ -Tetraeder (hell) und $P2N_4$ -Tetraeder (schwarz) sind zu Ketten entlang $[001]$ über $N2$ bzw. $N4$ verbunden. Die Ketten sind über $N3^{[2]}$ verbrückt, die Verknüpfung der Schichten erfolgt über $N4^{[3]}$ und $N1^{[2]}$.

Die Kristallstruktur der isotypen Verbindungen KP_4N_7 , RbP_4N_7 und CsP_4N_7 kann als Aristotyp der Struktur des Minerals Barylith, $BaBe_2Si_2O_7$, beschrieben werden. Wiederum kann das dreidimensionale Tetraedergerüst in Schichten aus Tetraedern mit $P2$ als Zentralatom senkrecht auf $[010]$ getrennt werden, die aber aus Dreier- und Vierer-Ringe bestehen (Abb. 3.1-19). Über die $N2$ werden die Schichten miteinander zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden, wobei sich P_2N_7 -Tetraederpaare ergeben, die $P1$ als Zentralatome besitzen. Diese P_2N_7 -Tetraederpaare entsprechen den Si_2O_7 -Einheiten in Barylith, während die $P2N_4$ -Tetraeder Ketten bilden, die in Barylith den Tetraederketten mit Be als Zentralatom entsprechen. In den Kanälen zwischen den Schichten befinden sich die Kationen K^+ , Rb^+ bzw. Cs^+ . Die Anzahl der N-Atome, die an die Kationen gebunden sind, ist schwer einzugrenzen, MAPLE-Berechnungen machen eine Koordinationszahl von 16 wahrscheinlich.^[140] Zu den koordinierenden N-Atomen gehören auch welche, die an drei P-Atome gebunden sind (Abb. 3.1-20 und 3.1-21).

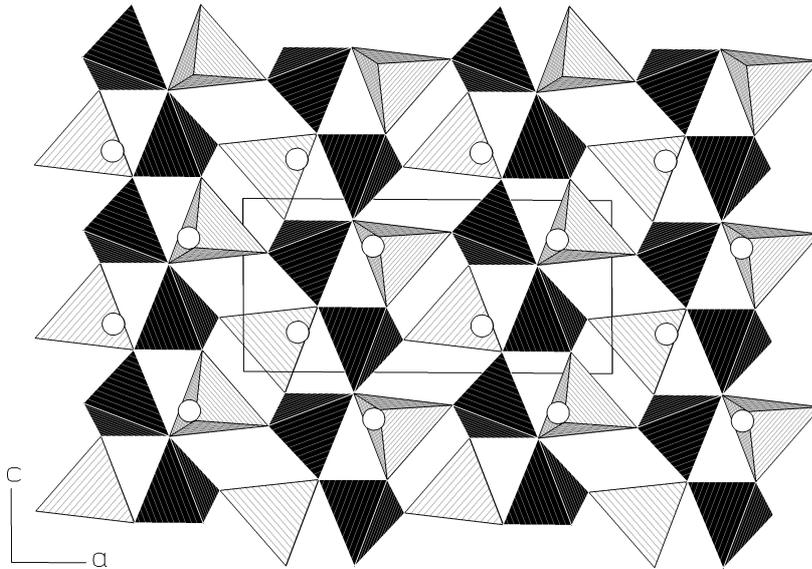


Abb. 3.1-19: Kristallstruktur von KP_4N_7 , Blick entlang $[010]$. Die Kristallstrukturen von RbP_4N_7 und CsP_4N_7 sind analog. Ketten aus P_2N_4 -Tetraeder (schwarz) werden über P_1N_4 -Tetraeder (hell) zu Schichten von hochkondensierten Dreier- und Viererringen verbunden. Diese Schichten alternieren mit Ebenen mit K^+ -Ionen (weiße Kreise) und sind über $\text{N}_1^{[2]}$ -Brücken verbunden

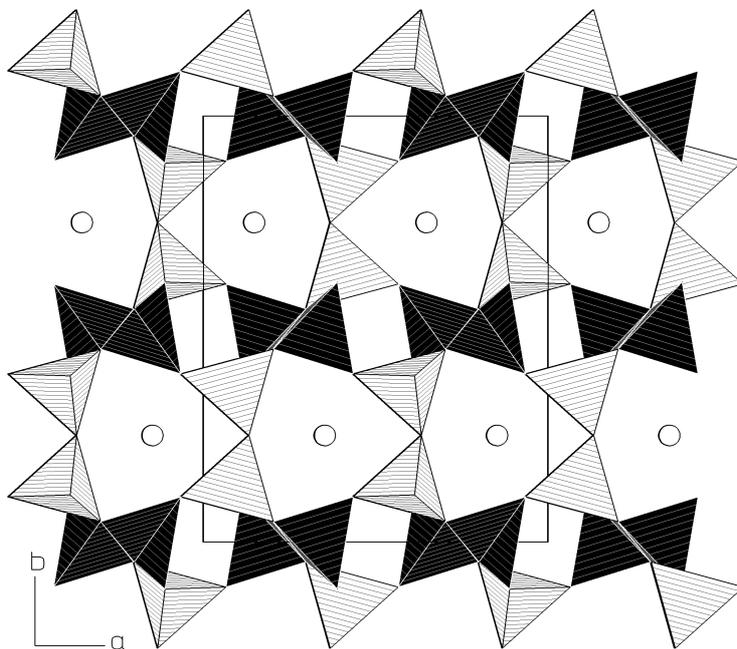


Abb. 3.1-20: Kristallstruktur von KP_4N_7 , Blick entlang $[001]$. Kanäle aus Vier- und Sechseringen verlaufen entlang $[100]$. Die K^+ -Ionen (weiße Kreise) befinden sich in den großen Sechsering-Kanälen.

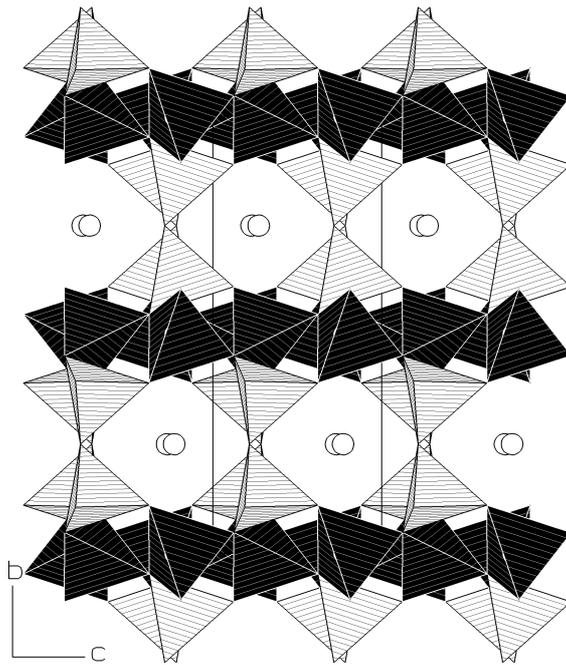


Abb. 3.1-21: Kristallstruktur von KP_4N_7 , Blick entlang $[100]$. Paare aus $P1N_4$ -Tetraeder (hell) verbinden Ketten aus $P2N_4$ -Tetraedern (schwarz) zu einem dreidimensionalen P-N-Netzwerk.

Die Raumgruppe des Baryliths wird in der Literatur kontrovers diskutiert.^[147-149] Nichtlineares optisches Verhalten, das durch den second harmonic generation (SHG)-Test an Einkristallen von Barylith nachgewiesen werden konnte, unterstützt die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe $Pn2_1a$. Dagegen ergaben sich bei der Einkristallstrukturverfeinerung in den beiden Raumgruppen keine signifikanten Unterschiede der kristallographischen Werte innerhalb der Standardabweichung.^[149] In analoger Weise konnte für KP_4N_7 , RbP_4N_7 und CsP_4N_7 keine Unterscheidung zwischen $Pn2_1a$ und $Pnma$ getroffen werden. Dies wäre erst durch SHG-Untersuchungen möglich.

Die Bindungslängen P-N in MP_4N_7 ($M = Na, K, Rb, Cs$) liegen im typischen Bereich für $P-N^{[2]}$ (NaP_4N_7 : 155 - 168 pm; $(K, Rb, Cs)P_4N_7$: 153 - 162 pm) und $P-N^{[3]}$ (NaP_4N_7 : 167 - 175 pm; $(K, Rb, Cs)P_4N_7$: 167 - 179 pm) (Tab. 3.1-12 und 3.1-13). Wie in α - P_3N_5 , HP_4N_7 und $K_3P_6N_{11}$ ^[92] sind die durchschnittlichen $P-N^{[2]}$ deutlich kürzer als die $P-N^{[3]}$. Die Bindungswinkel N-P-N variieren zwischen 102° und 120° in NaP_4N_7 (100° bis 145° in $(K, Rb, Cs)P_4N_7$). Die Bindungswinkel $P-N^{[2]}-P$ reichen von 132° bis 144° (130° - 145° in $(K, Rb, Cs)P_4N_7$), und sind damit typisch für Nitridophosphate.^[81] Für $(K, Rb, Cs)P_4N_7$ beträgt die Winkelsumme an den $N^{[3]}$ -Atomen beinahe 360° , weshalb diese N-Atome als sp^2 -hybridisiert angesehen werden können. In NaP_4N_7 dagegen konnte eine gewisse Abweichung von der idealen Winkelsumme von 360° festgestellt werden.

Tab. 3.1-12: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in NaP_4N_7 , Standardabweichungen in Klammern.

Na - N1 ^[2]	264,7(13)	P2 - N1 ^[2] - P2	144,4(7)
Na - N2 ^[2]	247,9(8) 2x	P1 - N2 ^[2] - P1	132,4(5)
Na - N2 ^[2]	304,9(7) 2x	P1 - N3 ^[2] - P2	133,5(4)
Na - N3 ^[2]	248,1(6) 2x	P1 - N4 ^[3] - P2	119,1(4)
		P1 - N4 ^[3] - P2	115,8(4)
		P2 - N4 ^[3] - P2	117,4(3)
P1 - N2 ^[2]	157,4(6)	N2 ^[2] - P1 - N2 ^[2]	120,0(3)
P1 - N2 ^[2]	155,3(7)	N2 ^[2] - P1 - N3 ^[2]	107,9(3)
P1 - N3 ^[2]	167,8(8)	N2 ^[2] - P1 - N4 ^[3]	101,7(4)
P1 - N4 ^[3]	175,6(4)	N2 ^[2] - P1 - N3 ^[2]	113,7(3)
		N2 ^[2] - P1 - N4 ^[3]	103,8(4)
		N3 ^[2] - P1 - N4 ^[3]	108,5(3)
P2 - N1 ^[2]	157,3(4)	N1 ^[2] - P2 - N3 ^[2]	114,5(4)
P2 - N3 ^[2]	160,6(9)	N1 ^[2] - P2 - N4 ^[3]	104,5(4)
P2 - N4 ^[3]	171,4(6)	N1 ^[2] - P2 - N4 ^[3]	108,6(3)
P2 - N4 ^[3]	167,3(7)	N3 ^[2] - P2 - N4 ^[3]	104,9(4)
		N3 ^[2] - P2 - N4 ^[3]	116,6(4)
		N4 ^[3] - P2 - N4 ^[3]	106,6(3)
		N4 ^[3] - P2 - N4 ^[3]	106,6(3)

Tab. 3.1-13: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in MP_4N_7 (M = K, Rb, Cs), Standardabweichungen in Klammern.

	KP_4N_7	RbP_4N_7	CsP_4N_7
M - N1 ^[2]	309,9(2)	302,9(8)	313(4)
M - N3 ^[2]	327,7(7) 2x	291,6(6) 2x	300(3) 2x
M - N3 ^[2]	283,1(7) 2x	321,1(2) 2x	327(3) 2x
M - N2 ^[3]	298,7(7) 2x	302,8(5) 2x	310(3) 2x
M - N2 ^[3]	314,8(7) 2x	313,3(5) 2x	312(3) 2x
M - N4 ^[3]	335,5(6) 2x	334,9(5) 2x	331(3) 2x
M - N1 ^[2]	329(1)	343,3(5)	347(4)
M - N1 ^[2]	359(1)	354,2(5)	351(4)
M - N1 ^[2]	365(1)	365,3(5)	355(4)
M - N4 ^[3]	376,8(6) 2x	375,5(5) 2x	380(3) 2x

Fortsetzung Tab. 3.1 - 13.

P1 - N1 ^[2]	153,2(4)	156,9(1)	157(2)
P1 - N2 ^[2]	162,2(5)	160,3(4)	159(3)
P1 - N3 ^[2]	160,0(6)	160,8(5)	162(3)
P1 - N4 ^[3]	167,2(6)	170,4(5)	175(3)
P2 - N2 ^[2]	155,9(5)	160,1(4)	162(3)
P2 - N3 ^[2]	158,1(5)	158,2(5)	155(2)
P2 - N4 ^[3]	179,5(6)	177,9(6)	173(3)
P2 - N4 ^[3]	171,5(6)	168,0(5)	171(3)
N1 ^[2] - P1 - N2 ^[2]	106,9(6)	109,2(4)	109(2)
N1 ^[2] - P1 - N3 ^[2]	112,0(4)	110,8(4)	110(2)
N1 ^[2] - P1 - N4 ^[3]	108,6(5)	107,5(3)	107(2)
N2 ^[2] - P1 - N2 ^[2]	104,7(4)	104,5(3)	108(2)
N2 ^[2] - P1 - N3 ^[2]	114,0(4)	112,6(3)	111(2)
N3 ^[2] - P1 - N4 ^[3]	110,2(4)	111,9(3)	110(2)
N3 ^[2] - P2 - N2 ^[2]	127,5(4)	125,4(3)	122(2)
N4 ^[3] - P2 - N2 ^[2]	109,2(3)	108,4(3)	106(2)
N4 ^[3] - P2 - N2 ^[2]	100,1(3)	102,2(3)	102(6)
N4 ^[3] - P2 - N3 ^[2]	107,5(4)	108,5(4)	112(2)
N4 ^[3] - P2 - N3 ^[2]	104,9(3)	104,6(3)	104(2)
N4 ^[3] - P2 - N4 ^[3]	105,9(3)	106,6(2)	108(9)
P1 - N1 ^[2] - P1	143,5(8)	140,5(6)	145(3)
P1 - N2 ^[2] - P2	128,1(3)	131,8(4)	129(2)
P1 - N3 ^[2] - P2	129,8(4)	128,3(3)	137(2)
P1 - N4 ^[3] - P2	116,8(4)	115,8(3)	116(2)
P1 - N4 ^[3] - P2	124,6(4)	124,1(4)	120(2)
P2 - N4 ^[3] - P2	118,3(4)	119,9(4)	123(2)

3.1.1.5 Allgemeine Diskussion zu den hochkondensierten Nitridophosphaten

In allen bislang bekannten, geringer kondensierten Nitridophosphaten (molares Verhältnis $P : N \leq 0,5$) treten ausschließlich terminal an P gebundene $N^{[1]}$ und einfach verbrückende $N^{[2]}$ auf. In den höher kondensierten Nitridophosphaten, zu denen die hier beschriebenen gehören, treten neben zweifach auch dreifach verbrückende $N^{[3]}$ hinzu. Die einzigen bekannten Beispiele einer reinen P-N-Festkörperverbindung mit sowohl $N^{[2]}$ als auch $N^{[3]}$ waren bisher $M_3P_6N_{11}$ ($M = Na, K, Rb, Cs$),^[91,92,141] daneben wurde auch für das Phosphor(V)-nitridoxid P_4ON_6 zweifach und dreifach an P gebundene N beschrieben.^[114] In höher kondensierten Nitridosilicaten (molares Verhältnis $Si : N > 0,5$) sind dagegen zahlreiche Beispiele für $N^{[3]}$ -Verknüpfungen zwischen Si-Tetraederzentren bekannt (z. B. $Ca_2Si_5N_8$, $Ce_3Si_6N_{11}$),^[118] außerdem wurden in Nitridosilicaten auch $N^{[4]}$ -Verknüpfungen gefunden ($MYbSi_4N_7$, $M = Sr, Ba, Eu$).^[151,152] Mit $N^{[3]}$ -Brücken und Kantenverknüpfungen ergeben sich bei den hochkondensierten Nitridophosphaten im Vergleich zu den Oxophosphaten erweiterte strukturelle Möglichkeiten. Ähnlich ist die Beziehung zwischen Oxosilicaten^[74] und Nitridosilicaten.

In allen bekannten Nitridophosphaten gibt es genau zwei $N^{[3]}$ pro Formeleinheit (α - P_3N_5 : $\infty [(P_3^{[4]}N_3^{[2]}N_2^{[3]})]$, HP_4N_7 und MP_4N_7 ($M = Na, K, Rb, Cs$): $\infty [(P_4^{[4]}N_5^{[2]}N_2^{[3]})]$, $M_3P_6N_{11}$ ($M = Na, K, Rb, Cs$): $\infty [(P_6^{[4]}N_9^{[2]}N_2^{[3]})^3]$). Im Unterschied dazu treten in den Nitridosilicaten auch andere Verhältnisse auf (z. B. $BaSi_7N_{10}$: $\infty [(Si_7^{[4]}N_2^{[2]}N_8^{[3]})]$,^[150] in $MYb[Si_4N_7]$ ($M = Sr, Ba, Eu$), die das gleiche Verhältnis Tetraederzentren zu Stickstoff wie HP_4N_7 besitzen, sind sogar $N^{[4]}$ vorhanden.^[151,152]

Wie in $M_3P_6N_{11}$ ($M = Na, K, Rb, Cs$)^[91,92,141] sind in MP_4N_7 ($M = Na, K, Rb, Cs$) alle PN_4 -Tetraeder nur über gemeinsame Ecken verknüpft. Im Gegensatz dazu erfolgt in α - P_3N_5 und HP_4N_7 die Verknüpfung der Tetraeder nicht nur über gemeinsame Ecken, sondern auch über Kanten. Durch die Kantenverknüpfung verzerren sich die Winkel innerhalb der PN_4 -Tetraeder, die Winkel N-P-N in P_3N_5 (HP_4N_7) betragen $82,9(6)$ bzw. $84,5(7)^\circ$ ($82,3(3)$ bzw. $83,5(3)^\circ$) statt der idealen $109,5^\circ$. Auch die Winkel P-N-P um die verbrückenden N-Atome verzerren sich zu $97,1(7)$ bzw. $95,5(6)^\circ$ ($98,5(4)$ bzw. $95,7(3)^\circ$).

Kantenverknüpfte PN_4 -Tetraeder wurden in Nitridophosphaten bislang nicht beobachtet. Lediglich in dem Phosphor(V)-nitridoxid P_4ON_6 wurden kantenverknüpfte Tetraederdoppel (PON_2)₂ nachgewiesen.^[114] Aus der Molekülchemie ist die Verknüpfung zweier PN_4 -Tetraeder über eine gemeinsame Kanten bereits bekannt. So liegen in 1,3-Diethyl-2,2,4,4-tetrakis(diethylamino)-1,3-diaza-2,4-diphosphetidin-2,4-ium-dibromid ebenfalls kantenverknüpfte PN_4 -Tetraeder vor.^[153] Wie auch in α - P_3N_5 sind die Bindungswinkel im

P_2N_2 -Ring am Phosphor kleiner als 90° und am Stickstoff größer als 90° . Analog α - P_3N_5 sind auch hier die Abstände im P_2N_2 -Ring größer als die exocyclischen P-N-Bindungen.

In einigen Verbindungsklassen der Festkörperchemie sind kantenverknüpfte Tetraeder ein häufiges Strukturmotiv.^[154] In vielen Halogeniden, Chalcogeniden und Pnictiden findet man kantenverknüpfte Tetraederpaare, die mit Al_2Cl_6 isostrukturell sind. Ketten von kantenverknüpften Tetraedern finden sich in $BeCl_2$, SiS_2 sowie einigen ternären Sulfiden und Seleniden. Nach älteren Arbeiten soll auch „faseriges“ SiO_2 kantenverknüpfte SiO_4 -Tetraeder enthalten,^[155] dieses Ergebnis konnte aber bislang nicht zweifelsfrei bestätigt werden.

In den eher kovalenten Nitriden ist die Kantenverknüpfung von Tetraedern ebenso wie in den genannten Halogeniden und Chalkogeniden bekannt. Ein entsprechendes Beispiel bei Nitridosilicaten ist $Ba_5Si_2N_6$ ^[156] mit isolierten Tetraeder-doppeln $[Si_2N_6]^{10-}$. In $Ca_3Ga_2N_4$ ^[133] und γ - $Ca_3Al_2N_4$ ^[157] existieren Tetraederdoppel kantenverknüpfter Tetraeder, die über Ecken miteinander zu Schichten verknüpft sind. In $Sr_3Ga_2N_4$ ^[133] und Li_3FeN_2 ^[158] liegen Ketten ${}^1[TN_{4/2}^3]$ vor (T = Ga bzw. Fe), die ausschließlich durch Kantenverknüpfung gebildet werden und isoster zu den $[FeS_2]^-$ -Ketten in $K[FeS_2]$ sind.

In allen diesen Verbindungen verknüpfen die Tetraederkanten jeweils nur zwei Tetraeder miteinander. Im Gegensatz dazu sind in α - P_3N_5 und HP_4N_7 die an der Kantenverknüpfung beteiligten N-Atome zusätzlich an einer Eckenverknüpfung mit einem dritten Tetraeder beteiligt. Dieses Strukturmotiv tritt in der Klasse der Nitride auch in P_4ON_6 ,^[114] $BaSi_7N_{10}$ ^[150] und $Ca_3Ga_3N_5$ ^[132] auf. In $Ba_4[Al_4ON_6]$ wiederum ist das dreifach gebundene N-Atom an zwei Kantenverknüpfungen gleichzeitig beteiligt.^[159]

In Tab. 3.1-14 sind die relativen Kreisklassespektren (Anzahl der Ringe pro Zelle durch Anzahl der Formeleinheiten) aller hochkondensierten Nitridophosphate aufgelistet. Die drei Verbindungen mit den kantenverknüpften Tetraedern haben sehr ähnliche Spektren, sie unterscheiden sich erst in der relativen Anzahl der Sechser-Ringe. Keine der drei besitzt Dreier-Ringe, im Gegensatz zu den anderen vier Verbindungen. Außerdem fällt auf, wie sehr sich die Kreisklassespektren von HP_4N_7 und P_4ON_6 von denen der MP_4N_7 unterscheiden, obwohl sie das gleiche P : N (bzw. O/N)-Verhältnis besitzen.

Tab. 3.1-14: Relative Kreisklassespektren der hochkondensierten Nitridophosphate.

P_nN_n -Ringe	n = 2	3	4	5	6	7	8
α - P_3N_5	1	0	1	4	13	26	84
HP_4N_7	1	0	1	4	15	18	63
P_4ON_6	1	0	1	4	8	20	66
NaP_4N_7	0	1	1	2	7	12	37
$K/Rb/CsP_4N_7$	0	1	1	2	5,5	9	34
$Na/K/Rb/Cs_3P_6N_{11}$	0	2	1	2	4,6667	4	6

3.1.2 Ternäre Nitridocarbonate

3.1.2.1 Einleitung

Während Nitridosilicate meist hochkondensierte dreidimensionale Netzwerke aus verknüpften SiN_4 -Tetraedern bilden,^[118] bevorzugt das leichtere Homologe C in ternären Stickstoffverbindungen kleinere molekulare Strukturen.^[15] In unserem Arbeitskreis interessieren wir uns für Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen, in denen C in seiner höchsten Oxidationsstufe +IV vorliegt und in denen Kohlenstoff und Stickstoff alternieren. Während das binäre Kohlenstoff(IV)-nitrid C_3N_4 bisher noch nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte,^[160] können einige Salze einfacher Anionen mit zweifach oder dreifach an N gebundenes C als ternäre Nitridocarbonate(IV) aufgefaßt werden.

Die einfachsten Verbindungen dieser Art sind die Cyanamide. Sie enthalten das Cyanamid-Ion $[\text{NCN}]^{2-}$, das eine 16-Elektronen-Spezies darstellt. Dieses Anion besitzt meist zwei etwa gleich lange Abstände C-N, die durchschnittlich 122 pm betragen, der Winkel N-C-N ist nahe oder exakt 180° . Von den Cyanamiden ist CaCN_2 , das eine wirtschaftlich Bedeutung als Stickstoffdüngemittel besitzt, am längsten bekannt und auch kristallographisch gut charakterisiert.^[161] Die Kristallstrukturen der Erdalkalimetallcyanamide MCN_2 (M = Mg, Sr, Ba), die als Sinterhilfsstoffe bei der Herstellung von Siliciumkeramiken diskutiert werden, wurden von *Berger* in unserem Arbeitskreis beschrieben.^[162] Die Kristallstrukturen der Verbindungen ZnCN_2 ,^[163] HgCN_2 ^[164] und PbCN_2 ,^[165] die ebenfalls zweiwertige Metalle enthalten, wurden erst kürzlich veröffentlicht. Strukturdaten von Cyanamiden mit einwertigen Metallen sind bisher von Li_2CN_2 ,^[166,167] Na_2CN_2 ,^[168] K_2CN_2 ^[169] und Ag_2CN_2 ^[170] vorhanden. Daneben konnten von den Alkalimetallen die Hydrogencyanamide NaHCN_2 ,^[171] KHCN_2 ^[172] und RbHCN_2 ,^[173] sowie $\text{Na}_5\text{H}(\text{CN}_2)_3$ ^[174] und $\text{K}_5\text{H}(\text{CN}_2)_3$ ^[175] synthetisiert und kristallographisch charakterisiert werden. Zu erwähnen sind schließlich die Cyanamid-nitride $\text{Ca}_{11}\text{N}_6(\text{CN}_2)_2$, $\text{Ca}_4\text{N}_2(\text{CN}_2)$ ^[176] und $\text{Ca}_{3,2}\text{Sr}_{0,8}\text{N}_2(\text{CN}_2)$,^[177] sowie die Cyanamid-cyanide $\text{Ba}_2(\text{CN}_2)(\text{CN})_2$, $\text{Sr}_2(\text{CN}_2)(\text{CN})_2$ ^[178] und $\text{Ba}_2\text{Na}(\text{CN}_2)(\text{CN})_3$.^[179]

Die Dicyanamide enthalten das fünfatomige gewinkelte Dicyanamid-Ion $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$. Das planare Ion hat einen Winkel von etwa 120° am verbrückenden Stickstoff, während die Winkel N-C-N etwa 170° betragen. Entsprechend einer Dreifachbindung zum terminalen N sind diese kürzer als die zum verbrückenden N. Das wichtigste Dicyanamid ist $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$, das kommerziell erhältlich ist und als Ausgangsmaterial für die Synthese von heterocyclischen Verbindungen in großen Mengen verwendet wird.^[180] Die Kristallstruktur von $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ war bis zu dieser Arbeit nicht bekannt. Von Dicyanamiden anderer einwertiger Metalle sind bisher $\text{Cs}[\text{N}(\text{CN})_2]$,^[181] $\text{NaCs}_2[\text{N}(\text{CN})_2]_3$ ^[182] und zwei

Modifikationen von $\text{Ag}[\text{N}(\text{CN})_2]$ ^[183,184] kristallographisch charakterisiert worden. Zahlreiche Publikationen existieren zu den Dicyanamiden der zweiwertigen Übergangsmetalle $\text{M}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$), von denen einige interessante magnetische Eigenschaften besitzen. ^[185-189] Von Mangandicyanamid sind auch die Hydrate $\text{Mn}[\text{N}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[190] und $\text{Mn}[\text{N}(\text{CN})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[191] bekannt. Ebenfalls wegen ihrer magnetischen Eigenschaften wurden zahlreiche Komplexe mit Dicyanamid-Ionen und organischen Liganden untersucht, etwa $[\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]_2(\text{pyz})]_n$ ^[192] oder $[\text{Fe}[\text{N}(\text{CN})_2]_2(\text{MeOH})_2]$. ^[193] Schließlich existieren Supraleiter mit Dicyanamid-Liganden, darunter $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$, das mit $T_c = 11,6 \text{ K}$ die höchste Sprungtemperatur für organische Supraleiter bei Normaldruck besitzt. ^[194]

Verbindungen mit dem Nitridocarbonat-Anions $[\text{CN}_3]^{5-}$, das isoelektronisch mit CO_3^{2-} wäre, konnten bisher noch nicht hergestellt werden. Allerdings existiert die $[\text{CN}_3]^{5-}$ -Baueinheit in ihrer protonierten Form als Guanidin H_5CN_3 bzw. als Guanidinium-Kation $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$.

In Gegensatz dazu kennt man Verbindungen des Tricyanoguanidinat-Ions $[\text{C}_4\text{N}_6]^{2-}$, einerseits Natriumtricyanoguanidinat, das als Hydrat $\text{Na}_2[\text{C}_4\text{N}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ isoliert wurde, ^[195] und andererseits (BEDO-TTF) $_4[\text{C}_4\text{N}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$. ^[196]

Ähnlich wie das Nitridocarbonat-Ion existiert das Cyclotrinidocarbonat-Ion $[\text{C}_3\text{N}_6]^{6-}$ nicht als solches, dafür aber in seiner protonierten Form als Melamin $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$. Außerdem wurde Kaliumtrihydrogenmelaminat $\text{K}_3\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH})_3$ beschrieben, dessen Kristallstruktur aber noch nicht bekannt ist. ^[172]

Das bisher größte Nitridocarbonat-Anion stellt das ringförmige Tricyanomelaminat-Ion $[\text{C}_6\text{N}_9]^{3-}$ dar. Die erste bekannte Kristallstruktur eines Tricyanomelaminates war die des $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, die von *Hoard* 1938 ^[197] aufgeklärt und später verfeinert wurde. ^[182] Von einigen Übergangsmetallen sind die Hydrogentricyanomelaminat $\text{M}[\text{HC}_6\text{N}_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Cd}$) bekannt ^[198] und von Cobalt außerdem Dihydrogentricyanomelaminat $\text{Co}[\text{H}_2\text{C}_6\text{N}_9]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. ^[199]

Von der hypothetischen Verbindung C_3N_4 wurden bisher eine Reihe von möglichen Kristallstrukturen postuliert. ^[200] Dazu gehören zu $\alpha\text{-}$ bzw. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ isotype Phasen, zwei Modifikationen mit graphitähnlichen Schichten mit Fehlstellen ($g_1\text{-}$ und $g_2\text{-C}_3\text{N}_4$), eine kubische mit Zinkblende-Struktur mit Fehlstellen ($c\text{-C}_3\text{N}_4$), und eine pseudokubische, die sich von der Hochdruckform von Zn_2SiO_4 ableitet ($p\text{-C}_3\text{N}_4$). Das große wissenschaftliche Interesse an C_3N_4 beruht darauf, daß für die zu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ analoge Modifikation eine Härte größer als die für Diamant theoretisch vorausgesagt wurde. ^[201] Wie erwähnt wurde aber trotz großer Anstrengungen noch keine der postulierten Modifikationen zweifelsfrei nachgewiesen. ^[160] Mit Ausnahme der graphitähnlichen Modifikationen wäre C in den postulierten Modifikationen von C_3N_4 vierfach von N koordiniert.

Trimerisierung von Dicyanamiden zu Tricyanomelaminaten

Ein Problem bei der Synthese von β - C_3N_4 scheint die Verwendung von hohen Temperaturen zu sein, weshalb es naheliegend erschien, zuerst graphitartiges C_3N_4 bei niedrigen Temperaturen aus molekularen Precursoren herzustellen, und dieses durch Anwendung von hohem Druck in β - C_3N_4 umzuwandeln. Eine Möglichkeit, graphitartiges C_3N_4 herzustellen, könnte die Kondensation von Triazin-Derivaten sein, da diese bereits abwechselnd C und N im Ring besitzen, wie es auch im graphitartigen C_3N_4 der Fall wäre.^[202] Der erste Schritt dazu ist die Kondensation von einfachen C-N-haltigen Molekülen oder Molekülanionen mit zweifach koordiniertem C zu den Triazin-Derivaten, in denen C an drei N gebunden ist. Beispiel dafür sind etwa die Trimerisierung von Chlorcyan $ClCN$ zu 2,4,6-Trichloro-s-triazin (Cyanurchlorid) $C_3N_3Cl_3$ oder von Cyanamid (H_2CN_2) zu 2,4,6-Triamino-s-triazin (Melamin) $C_3N_3(NH_2)_3$.^[203] In dieser Arbeit soll die Trimerisierung von Dicyanamiden zu Tricyanomelaminaten untersucht werden.

Die Trimerisierung von Natriumdicyanamid $Na[N(CN)_2]$ zu Natriumtricyanomelaminat wurde bereits von *Madelung* und *Kern* (1922) beschrieben.^[204] Dazu wurde $Na[N(CN)_2]$ über freier Flamme auf dunkle Rotglut erhitzt, aus wässriger Lösung wurde danach Natriumtricyanomelaminat als Trihydrat $Na_3[C_6N_9] \cdot 3H_2O$ erhalten. Wie bereits erwähnt, bestimmte *Hoard*^[197] die Kristallstruktur des Trihydrats, allerdings nur anhand von Filmaufnahmen. Das Experiment von *Madelung* und *Kern* wurde kürzlich in unserem Arbeitskreis IR-spektroskopisch und thermoanalytisch neu untersucht, und die Kristallstruktur von $Na_3[C_6N_9] \cdot 3H_2O$ verfeinert.^[182] Die Kristallstrukturen von $Na[N(CN)_2]$ und kristallwasserfreiem $Na_3[C_6N_9]$, die beide nur als mikrokristalline Pulver erhalten werden, konnten dabei nicht bestimmt werden.

Von *Purdy* et al. wurde die Trimerisierung von $Li[N(CN)_2]$ beschrieben und thermoanalytisch untersucht.^[205] Reines $Li[N(CN)_2]$ wurde IR- und NMR-spektroskopisch charakterisiert, Einkristalle konnten nur von dem Acetonitril-Addukt $Li[N(CN)_2] \cdot 2MeCN$ erhalten werden. Vermutetes Lithiumtricyanomelaminat wurde nur spektroskopisch charakterisiert.

Um zu untersuchen, ob und auf welche Weise die Dicyanamide der Alkali- und Erdalkalidicyanamide trimerisieren, soll in dieser Arbeit versucht werden, die Kristallstrukturen dieser Dicyanamide und ihrer wasserfreien Tricyanomelaminat mit Röntgen-Pulverbeugungsmethoden zu untersuchen. Um den Mechanismus der Trimerisierung besser verstehen zu können, wurde außerdem in-situ-Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt.

3.1.2.2 Alkalidicyanamide $M[N(CN)_2]$ und Alkalitricyanomelamine $M_3[C_6N_9]$ ($M = Na, K, Rb$)

Synthesen und kalorimetrische Messungen

Alle Synthesen der Dicyanamide und Tricyanomelamine wurden von *Jürgens* in diesem Arbeitskreis durchgeführt und sind Bestandteil ihrer geplanten Dissertation.^[206] Die präparativen Arbeiten sollen deshalb hier nur kurz behandelt werden.

$Na[N(CN)_2]$ ist kommerziell erhältlich (Fluka, $\geq 96\%$) und wurde ohne weitere Reinigung verwendet, enthält aber geringe Mengen an NaCl. Alle anderen Dicyanamide wurden durch Ionenaustausch ausgehend von $Na[N(CN)_2]$ erhalten. Es wurde jeweils eine Säule mit dem Ionentauscher-Harz (Merck, Ionenaustauscher I, Art 4765) mit einer Lösung des entsprechenden Alkali-Salzes aufgefüllt. Als leicht lösliche Salze wurden KCl (Merck, p. a.) und RbCl (Alfa Aesar, 99%) verwendet. Ein Überschuß dieser Salze wurde mit Wasser entfernt, eine $Na[N(CN)_2]$ -Lösung auf die Säule gegeben und das Eluat gesammelt. Das Wasser dieser Lösungen wurde bei unterschiedlichen Bedingungen verdampft, wobei stets feinkristalline farblose Pulver erhalten wurden. Auf diese Weise wurden von Kalium- und Rubidiumdicyanamid jeweils zwei verschiedene Modifikationen gefunden (α - und β - $K[N(CN)_2]$ bzw. α - und β - $Rb[N(CN)_2]$). Durch Erwärmen der Pulver entstanden eine weitere Modifikation von Natriumdicyanamid (β - $Na[N(CN)_2]$) und eine von Kaliumdicyanamid (γ - $K[N(CN)_2]$). Auf Details wird bei den einzelnen Verbindungen näher eingegangen.

Zur Herstellung der Alkalitricyanomelamine wurden die Dicyanamide in abgeschmolzenen Ampullen unter Argon im Röhrenofen erhitzt. Die Reaktion erfolgt ab etwa 350 °C, die Kristallinität konnte für die meisten Verbindungen durch Erhöhung der Temperatur verbessert werden. Daneben wurden $K_3[C_6N_9]$ und $Rb_3[C_6N_9]$ durch Ionenaustausch ausgehend von $Na_3[C_6N_9]$ synthetisiert. Aus dem erhaltenen Eluat wurden durch Verdunstung von H_2O die isotypen triklinen Monohydrate $K_3[C_6N_9] \cdot H_2O$ bzw. $Rb_3[C_6N_9] \cdot H_2O$ erhalten, wie die vorläufige Kristallstrukturbestimmung der Rubidiumverbindung aus Synchrotron-Pulverdaten ergab. Durch Wasserabgabe beim Erwärmen entstanden aus den Hydraten gut kristallisierte Pulver von $K_3[C_6N_9]$ bzw. $Rb_3[C_6N_9]$. Auch die wasserfreien Alkalitricyanomelamine entstehen stets als mikrokristalline farblose bis hellgraue Pulver.

Im Rahmen der Diplomarbeit von *Jürgens* wurde $Na[N(CN)_2]$ mit einer DSC 141 (Setaram) kalorimetrisch untersucht.^[207] An $K[N(CN)_2]$ und $Rb[N(CN)_2]$ wurden DSC-Messungen an einem Mettler DSC 25 durchgeführt, die Ergebnisse der Messungen werden Teil der geplanten Doktorarbeit von *Jürgens* sein.^[206]

Röntgenographische Untersuchungen

Alkalidicyanamide: Alle Alkalidicyanamide wurden mit konventioneller Röntgenbeugung an Pulvern untersucht. Die Messungen erfolgten in Debye-Scherrer-Geometrie in Kapillaren auf einem STOE Stadi P Pulverdiffraktometer mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung (Abb. 3.1-20, 3.1-22 bis 3.1-26). Da sich $\beta\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ beim Abkühlen wieder reversibel in $\alpha\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ umwandelt, wurde das Pulverdiffraktogramm von $\beta\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ unter Verwendung eines Heizaufsatzes auf einem STOE Stadi P Pulverdiffraktometer mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung aufgenommen (Abb. 3.1-21). Die Indizierung gelang in allen Fällen mit dem Programm ITO.^[49] $\alpha\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ und $\beta\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ bzw. $\alpha\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ und $\alpha\text{-Rb}[\text{N}(\text{CN})_2]$ zeigen ähnliche Gitterparameter und Pulverdiffraktogramme, weshalb Isotypie angenommen wurde, die sich bei $\beta\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ aber nicht bestätigte. Die Kristallstrukturen wurden mit Direkten Methoden unter der Verwendung der Programme EXTRA^[57] und SIRPOW^[58] gelöst. Die Rietveld-Verfeinerung erfolgte für alle Verbindungen mit dem Programm GSAS.^[55] Zur Verfeinerung der Kristallstrukturen von $\beta\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ und $\beta\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ wurden die Koordinaten von $\alpha\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ als Startwerte verwendet, auch wenn in beiden Fällen keine strenge Isotypie vorlag. Bei der Verfeinerung von $\alpha\text{-Rb}[\text{N}(\text{CN})_2]$ wurde von den Atomkoordinaten von $\alpha\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ ausgegangen. Angaben zu den kristallographischen Daten und zu den Rietveld-Verfeinerungen sowie die Atomkoordinaten sind in den Tab. 3.1-15 bis 3.1-22 aufgelistet.

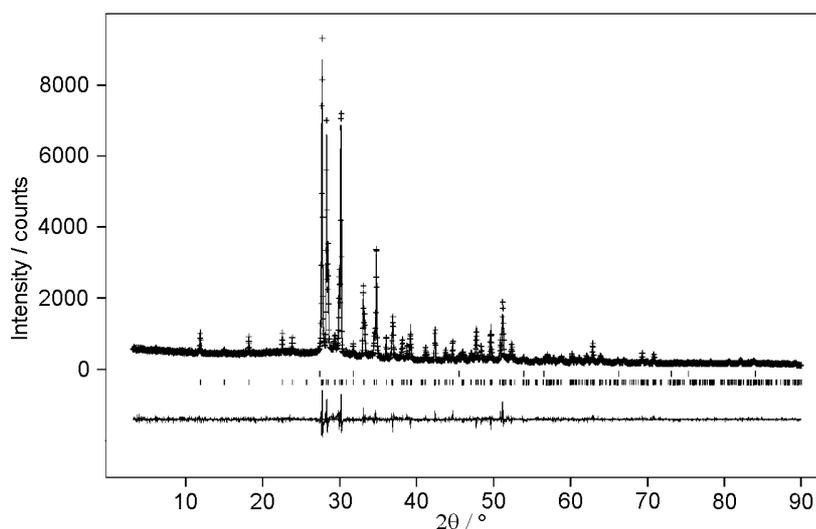


Abb. 3.1-20: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von $\alpha\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$. Die untere Reihe vertikaler Striche kennzeichnet die erlaubten Reflexpositionen von $\alpha\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ (obere Reihe: NaCl; STOE Stadi P, $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 154,06\text{ pm}$).

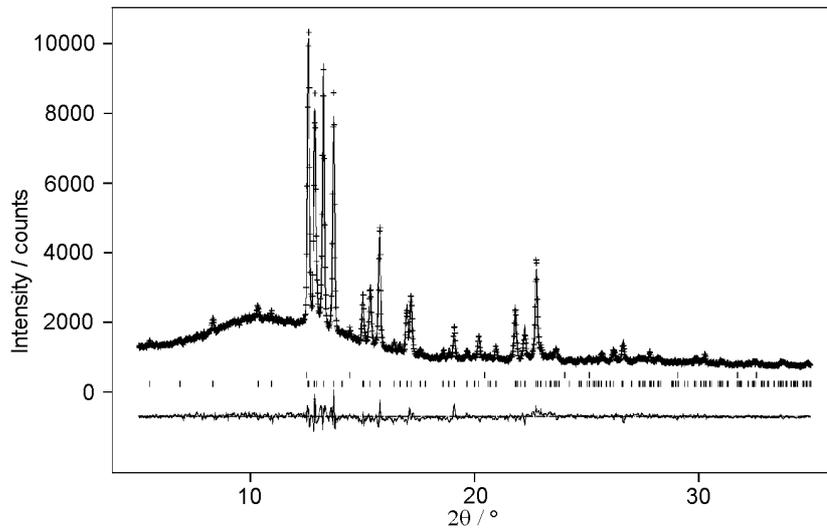


Abb. 3.1-21: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von β -Na[N(CN)₂] bei 150 °C. Die untere Reihe vertikaler Striche kennzeichnet die erlaubten Reflexpositionen von β -Na[N(CN)₂] (obere Reihe: NaCl; STOEC Stadi P, MoK α_1 -Strahlung, $\lambda = 70,93$ pm).

Tab. 3.1-15: Kristallographische Daten und Angaben zu den Rietveld-Verfeinerungen von α -Na[N(CN)₂] und β -Na[N(CN)₂].

Formel	α -Na[N(CN) ₂]	β -Na[N(CN) ₂]
M_r [g mol ⁻¹]	89,03	89,03
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$Pbnm$ (Nr. 62)
Pulverdiffraktometer	STOE Stadi P	STOE Stadi P
Strahlung, λ [pm]	CuK α_1 , 154,06	MoK α_1 , 70,93
T [°C]	22	150
Gitterparameter [pm, °]	$a = 647,7(1)$ $b = 1494,8(3)$ $c = 357,25(7)$ $\beta = 93,496(1)$	$a = 650,15(5)$ $b = 1495,1(2)$ $c = 360,50(3)$
V [10 ⁶ pm ³]	345,27(1)	350,42(5)
Z	4	4
ρ (berechnet) [g cm ⁻³]	1,713	1,687

Fortsetzung Tab. 3.1-15.

Meßbereich	$3^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$	$5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$
Datenpunkte	8700	1500
Beobachtete Reflexe	277	137
Atomparameter	18	12
Auslenkungsparameter	6	6
Profilparameter	21	19
Verunreinigung [Gew. %]	NaCl: 1	NaCl: 0,3
R -Werte	$wR_p = 0,072$ $R_p = 0,053$ $R_F = 0,074$	$wR_p = 0,044$ $R_p = 0,034$ $R_F = 0,140$

Tab. 3.1-16: Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [pm^2] von α -Na[N(CN)₂] ($P2_1/n$, jeweils obere Zeilen), und β -Na[N(CN)₂] ($Pbnm$, jeweils untere Zeile). U_{iso} ist definiert als $\exp(-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2)$.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{iso}
Na	4e	0,6437(3)	0,0878(1)	0,2606(8)	37(1)
	4c	0,648(1)	0,0867(3)	$\frac{1}{4}$	80(2)
C1	4e	0,1558(8)	0,0832(4)	0,2593(17)	31(2)
	4c	0,134(2)	0,0883(9)	$\frac{1}{4}$	30(4)
C2	4e	0,0468(7)	0,2269(4)	0,2623(19)	53(2)
	4c	0,054(3)	0,2323(10)	$\frac{1}{4}$	23(5)
N1	4e	0,2747(5)	0,0269(2)	0,2267(14)	31(2)
	4c	0,268(1)	0,0286(7)	$\frac{1}{4}$	17(4)
N2	4e	0,0056(5)	0,1410(3)	0,2840(13)	40(2)
	4c	0,007(2)	0,1493(10)	$\frac{1}{4}$	54(5)
N3	4e	0,0570(6)	0,3030(2)	0,2573(15)	44(2)
	4c	0,057(2)	0,3076(8)	$\frac{1}{4}$	43(5)

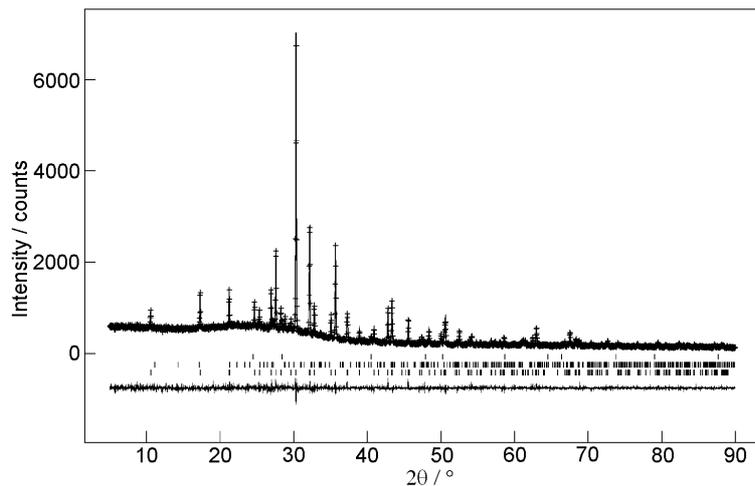


Abb. 3.1-22: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von α -K[N(CN)₂]. Die untere Reihe vertikaler Striche kennzeichnet die erlaubten Reflexpositionen von α -K[N(CN)₂] (mittlere Reihe: β -K[N(CN)₂], obere Reihe KCl; STOE Stadi P, CuK α ₁-Strahlung, $\lambda = 154,06$ pm).

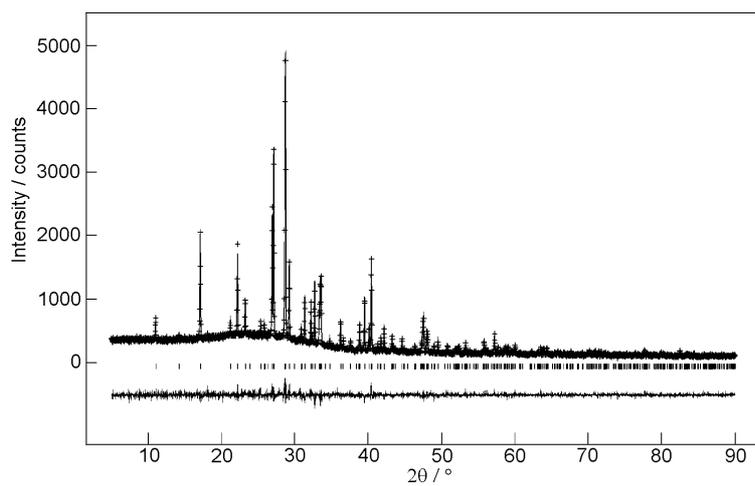


Abb. 3.1-23: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von β -K[N(CN)₂]. Die Reihe vertikaler Striche kennzeichnet die erlaubten Reflexpositionen von β -K[N(CN)₂] (STOE Stadi P, CuK α ₁-Strahlung, $\lambda = 154,06$ pm).

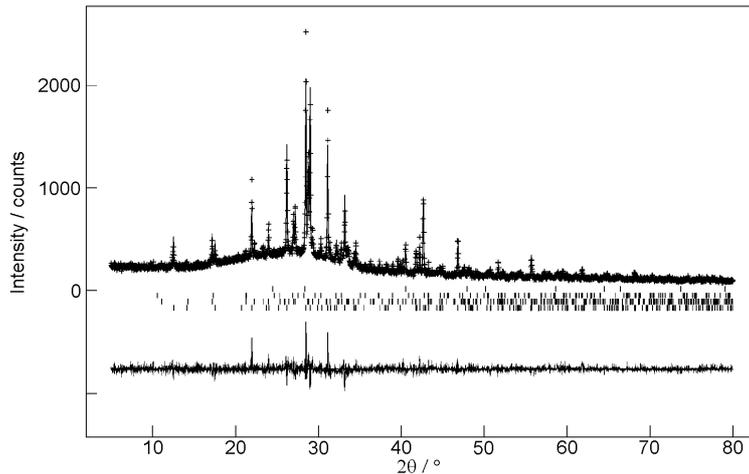


Abb. 3.1-24: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von γ -K[N(CN)₂]. Die untere Reihe vertikaler Striche kennzeichnet die erlaubten Reflexpositionen von γ -K[N(CN)₂] (mittlere Reihen: α -K[N(CN)₂] und β -K[N(CN)₂], obere Reihe KCl; STOE Stadi P, CuK α ₁-Strahlung, $\lambda = 154,06$ pm).

Tab. 3.1-17: Kristallographische Daten und Angaben zur Rietveld-Verfeinerung von α -K[N(CN)₂], β -K[N(CN)₂] und γ -K[N(CN)₂].

Formel	α -K[N(CN) ₂]	β -K[N(CN) ₂]	γ -K[N(CN) ₂]
M_r [g mol ⁻¹]	105,15	105,15	105,15
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcm</i> (Nr. 57)	<i>P2₁/n</i> (Nr. 14)	<i>Pnma</i> (Nr. 62)
Diffraktometer	STOE Stadi P	STOE Stadi P	STOE Stadi P
Strahlung	CuK α ₁	CuK α ₁	CuK α ₁
Gitterparameter [pm, °]	$a = 836,52(1)$ $b = 646,90(1)$ $c = 721,27(1)$	$a = 726,92(1)$ $b = 1596,34(2)$ $c = 387,037(5)$ $\beta = 111,8782(6)$	$a = 855,40(3)$ $b = 387,80(1)$ $c = 1252,76(4)$
V [10 ⁶ pm ³]	390,31(1)	416,78(1)	415,57(3)
Z	4	4	4
ρ (berechn.) [g cm ⁻³]	1,789	1,676	1,680
Meßbereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$	$5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$	$5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$
Datenpunkte	8500	8500	7500
Beugungsreflexe	176	342	155
Atomparameter	11	18	12

Fortsetzung Tab. 3.1-17.

Auslenkungsparam.	6	6	3
Profilparameter	16	17	17
Verunreinigungen [Gew.%]	β -K[N(CN) ₂]: 6 KCl: 2	-	α -K[N(CN) ₂]: 32 β -K[N(CN) ₂]: 2 KCl: 1
<i>R</i> -Werte	$wR_p = 0,053$ $R_p = 0,041$ $R_F = 0,064$	$wR_p = 0,065$ $R_p = 0,051$ $R_F = 0,082$	$wR_p = 0,082$ $R_p = 0,061$ $R_F = 0,081$

Tab. 3.1-18: Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [pm²] für α -K[N(CN)₂] (obere Zeilen) und α -Rb[N(CN)₂] (untere Zeilen), beide Verbindungen *Pbcm*. U_{iso} ist definiert als $\exp(-8\pi^2 U_{iso} \sin^2 \theta / \lambda^2)$.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{iso}
K	4c	0,6825(2)	¼	0	479(5)
Rb	4c	0,6863(2)	¼	0	565(4)
C1	4d	0,066(1)	0,137(1)	¼	624(33)
	4d	0,073(2)	0,155(2)	¼	310(50)
C2	4d	0,319(1)	0,269(2)	¼	489(24)
	4d	0,319(2)	0,268(3)	¼	520(40)
N1	4d	-0,0694(8)	0,1467(8)	¼	581(28)
	4d	-0,055(1)	0,146(1)	¼	650(50)
N2	4d	0,2187(8)	0,1079(9)	¼	503(25)
	4d	0,218(1)	0,116(2)	¼	400(440)
N3	4d	0,4193(9)	0,3871(9)	¼	415(25)
	4d	0,418(1)	0,384(2)	¼	370(40)

Tab. 3.1-19: Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [pm²] für β -K[N(CN)₂], Raumgruppe $P2_1/n$. U_{iso} ist definiert als $\exp(-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2)$.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{iso}
K	4e	0,6766(3)	0,09599(9)	0,3330(5)	587(6)
C1	4e	0,164(1)	0,0879(5)	0,127(2)	731(30)
C2	4e	0,0410(9)	0,2125(4)	0,180(2)	537(27)
N1	4e	0,267(1)	0,0392(4)	0,112(2)	807(26)
N2	4e	0,0097(7)	0,1370(3)	0,027(1)	596(24)
N3	4e	0,0564(7)	0,2843(3)	0,244(1)	490(23)

Tab. 3.1-20: Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [pm²] für γ -K[N(CN)₂], Raumgruppe $Pnma$. U_{iso} ist definiert als $\exp(-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2)$, die Auslenkungsparameter von C und N wurden jeweils abhängig voneinander verfeinert.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{iso}
K	4c	0,1245(4)	¼	0,6292(4)	657(18)
C1	4c	0,514(2)	¼	0,372(2)	750(50)
C2	4c	0,234(2)	¼	0,387(2)	750(50)
N1	4c	0,637(3)	¼	0,396(1)	534(27)
N2	4c	0,372(3)	¼	0,324(1)	534(27)
N3	4c	0,117(3)	¼	0,399(1)	534(27)

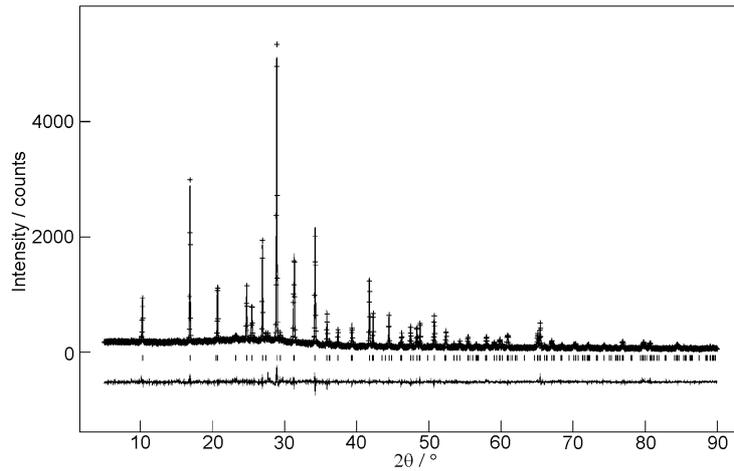


Abb. 3.1-25: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von α -Rb[N(CN)₂]. Die Reihe vertikaler Striche kennzeichnet die erlaubten Reflexpositionen von α -Rb[N(CN)₂] (STOE Stadi P, CuK α ₁-Strahlung, $\lambda = 154,06$ pm).

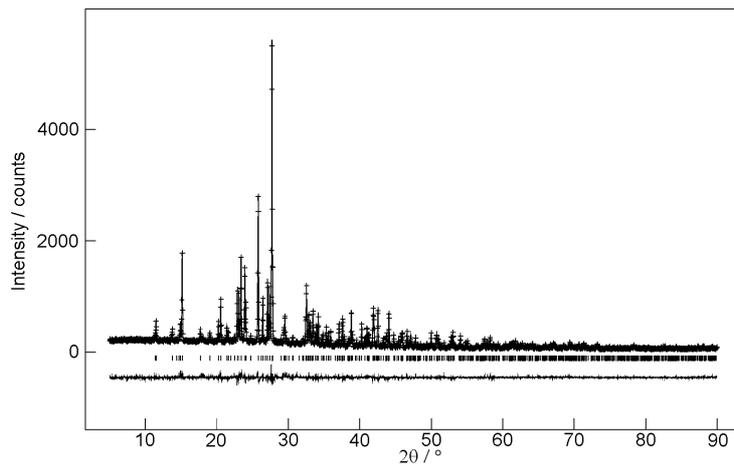


Abb. 3.1-26: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von β -Rb[N(CN)₂]. Die Reihe vertikaler Striche kennzeichnet die erlaubten Reflexpositionen von β -Rb[N(CN)₂] (STOE Stadi P, CuK α ₁-Strahlung, $\lambda = 154,06$ pm).

Tab. 3.1-21: Kristallographische Daten und Angaben zur Rietveld-Verfeinerung von α -Rb[N(CN)₂] und β -Rb[N(CN)₂].

Formel	α -Rb[N(CN) ₂]	β -Rb[N(CN) ₂]
M_r [g mol ⁻¹]	151,51	151,51
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbcm</i> (Nr. 57)	<i>C2/c</i> (Nr. 15)
Pulverdiffraktometer	STOE Stadi P	STOE Stadi P
Strahlung	CuK α ₁	CuK α ₁

Fortsetzung Tab. 3.1-21.

Gitterparameter	$a = 856,09(1)$	$a = 1381,56(2)$
[pm, °]	$b = 661,711(7)$	$b = 1000,02(1)$
	$c = 765,067(9)$	$c = 1443,28(2)$
		$\beta = 116,8963(6)$
$V [10^6 \text{ pm}^3]$	433,399(8)	1778,31(4)
Z	4	16
$\rho(\text{berechn.}) [\text{g cm}^{-3}]$	2,320	2,263
Meßbereich	$3^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$	$5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$
Datenpunkte	8700	8500
Beugungsreflexe	191	542
Atomparameter	11	36
Auslenkungsparam.	6	12
Profilparameter	18	7
R-Werte	$wR_p = 0,084$	$wR_p = 0,084$
	$R_p = 0,067$	$R_p = 0,066$
	$R_F = 0,080$	$R_F = 0,064$

Tab. 3.1-22: Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [pm²] für β -Rb[N(CN)₂], Raumgruppe *Pbcm*. U_{iso} ist definiert als $\exp(-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2)$.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{iso}
Rb1	8f	0,1654(1)	0,0078(2)	0,3709(1)	608(6)
Rb2	8f	0,5190(2)	0,1816(2)	0,0856(1)	707(7)
C1	8f	0,112(1)	0,046(2)	0,109(1)	430(60)
C2	8f	0,261(2)	0,153(2)	0,125(1)	710(70)
C3	8f	0,141(2)	0,333(2)	0,381(2)	1080(90)
C4	8f	0,151(2)	0,366(2)	0,226(2)	1010(90)
N1	8f	0,0604(9)	-0,014(1)	0,1415(9)	580(50)
N2	8f	0,165(1)	0,108(1)	0,0633(8)	260(50)
N3	8f	0,349(1)	0,201(1)	0,1664(9)	500(50)
N4	8f	0,139(1)	0,369(1)	0,455(1)	1020(70)
N5	8f	0,165(2)	0,302(2)	0,307(2)	2090(110)
N6	8f	0,139(1)	0,424(1)	0,152(1)	650(60)

Tricyanomelaminat: Da die Tricyanomelaminat bedeutend mehr Atome in der asymmetrischen Einheit besitzen, konnten deren Strukturen nicht mehr mit konventionellen Pulverbeugungs-Methoden gelöst werden. Das Diffraktogramm von $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$, das auf einem Siemens D5000 Pulverdiffraktometer mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung aufgenommen wurde, wurde mit einer monoklinen Zelle der Raumgruppe $P2_1/c$ indiziert. Die Kristallstruktur jedoch konnte nicht mit Direkten Methoden gelöst werden, da sich die Beugungsreflexe zu stark überlappten. Daher wurden an der Swiss Norwegian Beamline (BM01) am ESRF/Grenoble Pulverbeugung mit Synchrotronstrahlung durchgeführt (Abb. 3.1-27). Das dabei erhaltene Diffraktogramm zeigte eine deutlich bessere Auflösung mit Halbwertsbreiten der Reflexe im vorderen Winkelbereich von $\Delta(2\theta) < 0,02^\circ$. Die Indizierung wurde bestätigt und die Kristallstruktur konnte mit Direkten Methoden gelöst werden, wobei alle Atome der asymmetrischen Einheit lokalisiert wurden. Die Beugungsreflexe des Diffraktogramms zeigten eine anisotrope Reflexverbreiterung mit $[100]$ als Verbreiterungsachse. Durch die modifizierte Lorentz-Komponente des Programmpaketes GSAS^[55] wurde dieser Effekt korrigiert. Zu Beginn der Rietveld-Verfeinerung wurden alle Bindungslängen C-N mit „soft constraints“ festgehalten, wobei als theoretische Werte die Abstände C-N von $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[182] genommen wurden. Das Gewicht der „soft constraints“ wurde bei der Verfeinerung der Atomkoordinaten sukzessive verringert und konnte schließlich unter Beibehaltung kristallchemisch sinnvoller Abstände entfernt werden. Die Auslenkungsparameter der C- und N-Atome wurden jeweils gleichgesetzt.

Das Pulverdiffraktogramm von $\text{K}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ sieht dem von $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ ähnlich (Abb. 3.1-28) und kann ebenfalls mit einer monoklinen Zelle und der Raumgruppe $P2_1/c$ indiziert werden, doch sind die b - und c -Gitterparameter gegenüber der Zelle von $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ vertauscht. Damit ist ausgeschlossen, daß die beiden Verbindungen isotyp sind. Die Ähnlichkeit der Gitterparameter und der Diffraktogramme weist jedoch auf eine Beziehung zwischen den Strukturen hin. Bei dem Versuch, die Kristallstruktur von $\text{K}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ mit Direkten Methoden zu lösen, wurden nur die Positionen der K^+ -Ionen gefunden. Da diese aber bei Vertauschung der y - und der z -Koordinaten fast dieselbe Position wie die Na^+ in $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ einnehmen, wurde unter Vertauschung der y - und z -Koordinaten auch der C- und N-Atome die Atomkoordinaten von $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ als Startparameter für die Verfeinerung von $\text{K}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ genommen. Da die Reflexe des Diffraktogramms von $\text{K}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ durchwegs relativ breit sind, konnte die Rietveld-Verfeinerung der Atomlagen nur mit „soft constraints“ der Bindungslängen C-N und Winkel N-C-N bzw. C-N-C durchgeführt werden.

Das Diffraktogramm von $\text{Rb}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ (Abb. 3.1-29) wurde mit ähnlichen Gitterparameter wie das von $\text{K}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ indiziert, und eine Rietveld-Verfeinerung wurde mit den

Atomkoordinaten von $K_3[C_6N_9]$ als Startwerte durchgeführt, bei der die Isotypie zwischen den beiden Verbindungen bestätigt wurde. Obwohl die Reflexe von $Rb_3[C_6N_9]$ relativ schmal sind, konnte bei der Verfeinerung der Koordinaten von C und N nicht auf „soft constraints“ verzichtet werden. Die monokline Zelle von $Rb_3[C_6N_9]$ kann in eine pseudo-orthorhombische Elementarzelle mit den Gitterparameter $a = 389,93(2)$, $b = 1226,02(6)$, $c = 2517,84(2)$ pm, $\beta = 90,067(6)^\circ$ transformiert werden. Wie die Rietveld-Verfeinerung aber zeigte, ist die Kristallstruktur tatsächlich monoklin und der Winkel β beträgt in dieser Aufstellung nur zufällig 90° . Bei $K_3[C_6N_9]$ in der gleichen Aufstellung weicht der entsprechende Winkel um 2° von einem rechten Winkel ab. Kristallographische Daten und Atomkoordinaten der Alkalitricyanomelamine sind in Tab. 3.1-23 bis 3.1-25 angegeben.

Tab. 3.1-23: Kristallographische Daten und Angaben zur Rietveld-Verfeinerung von $Na_3[C_6N_9]$, $K_3[C_6N_9]$ und $Rb_3[C_6N_9]$.

Formel	$Na_3[C_6N_9]$	$K_3[C_6N_9]$	$Rb_3[C_6N_9]$
M_r [g mol ⁻¹]	267,10	315,44	454,54
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Pulverdiffraktometer	BM01/ESRF	STOE Stadi P	STOE Stadi P
Strahlung, λ [pm]	Synchrotron, 59,733	CuK α_1 , 154,06	CuK α_1 , 154,06
Temperatur [°C]	22	22	22
Gitterparameter [pm, °]	$a = 351,610(3)$ $b = 2338,06(3)$ $c = 1112,32(1)$ $\beta = 100,332(9)$	$a = 373,82(1)$ $b = 1192,48(5)$ $c = 2500,4(1)$ $\beta = 101,406(3)$	$a = 389,93(2)$ $b = 1226,06(6)$ $c = 2547,5(1)$ $\beta = 98,741(5)$
V [10 ⁶ pm ³]	899,60(2)	1092,63(9)	1203,7(1)
Z	4	4	4
ρ (berechnet) [g cm ⁻³]	1,972	1,918	2,508
Profilbereich	$2,5^\circ \leq 2\theta \leq 36^\circ$	$3^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$	$5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$
Datenpunkte	6700	7700	7500
Beobachtete Reflexe	1059	658	737
Atomparameter	54	54	54
Auslenkungsparameter	5	5	5
Profilparameter	19	16	17

Fortsetzung Tab. 3.1-23.

<i>R</i> -Werte	$wR_p = 0,080$	$wR_p = 0,065$	$wR_p = 0,082$
	$R_p = 0,059$	$R_p = 0,051$	$R_p = 0,061$
	$R_F = 0,080$	$R_F = 0,082$	$R_F = 0,081$

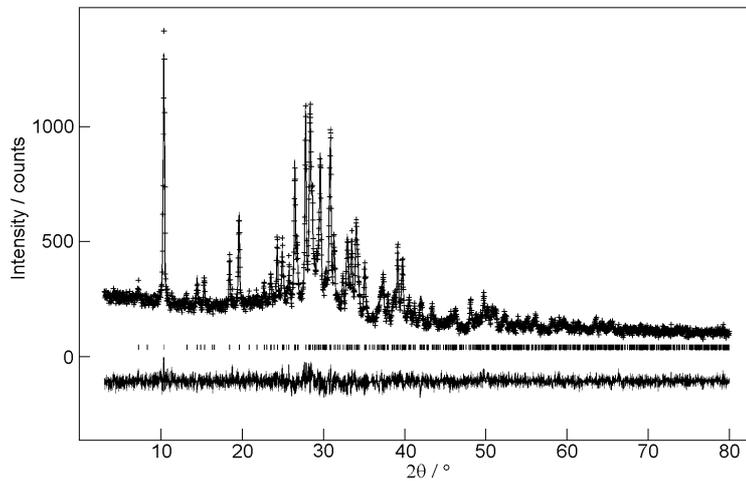
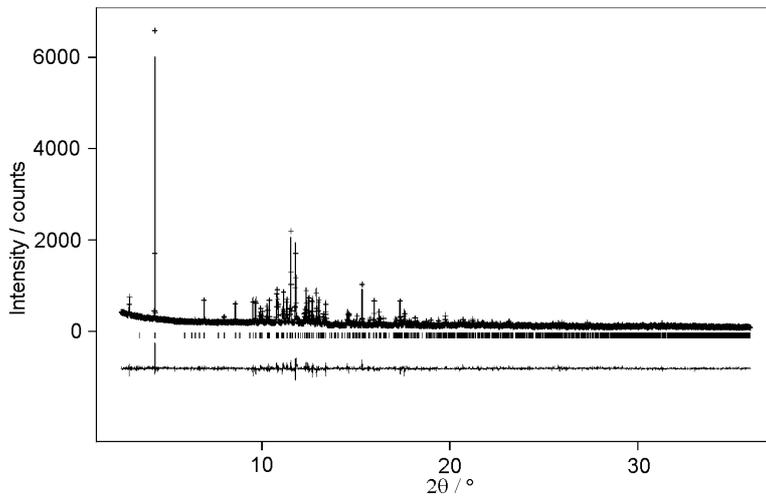


Abb. 3.1- 27 und 28: Beobachtete (Kreuze) und berechnete (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramme sowie Differenz-Profile der Rietveld-Verfeinerungen von $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ und $\text{K}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$. Erlaubte Positionen der Reflexe sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet. Das Diffraktogramm von $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ wurde an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble an der Beamline BM1 erhalten ($\lambda = 59,733 \text{ pm}$), das Diffraktogramm von $\text{K}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ an einem STOE Stadi P mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 154,06 \text{ pm}$).

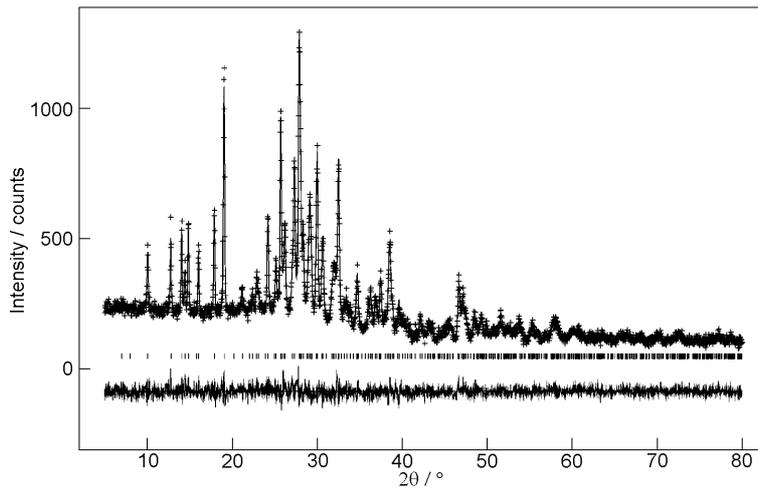


Abb. 3.1- 29: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenz-Profil der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Rb}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$. Erlaubte Positionen der Reflexe sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet (STOE Stadi P, $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 154,06 \text{ pm}$)).

Tab. 3.1-24: Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [pm^2] für $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$, $P2_1/c$. U_{iso} ist definiert als $\exp(-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2)$, die Auslenkungsparameter von C bzw. N wurden abhängig voneinander verfeinert.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{iso}
Na1	4e	0,235(2)	0,1114(3)	0,4255(5)	399(24)
Na2	4e	-0,433(2)	0,4901(3)	0,3478(5)	357(23)
Na3	4e	0,802(2)	0,2600(3)	0,5092(5)	343(22)
C1	4e	0,112(4)	0,3557(5)	0,3770(9)	86(20)
C2	4e	0,025(4)	0,3827(5)	0,170(1)	86(20)
C3	4e	0,270(4)	0,2945(5)	0,225(1)	86(20)
C4	4e	-0,015(4)	0,4072(5)	0,530(1)	86(20)
C5	4e	-0,207(4)	0,4753(4)	0,121(1)	86(20)
C6	4e	0,554(4)	0,2060(5)	0,263(1)	86(20)
N1	4e	0,027(3)	0,3958(4)	0,289(3)	139(13)
N2	4e	0,143(3)	0,3318(5)	0,1329(9)	139(13)
N3	4e	0,248(3)	0,3051(5)	0,3429(9)	139(13)
N4	4e	0,106(3)	0,3572(4)	0,499(1)	139(13)
N5	4e	-0,108(3)	0,4244(4)	0,0857(9)	139(13)
N6	4e	0,416(3)	0,2454(4)	0,1822(8)	139(13)
N7	4e	-0,171(3)	0,4458(4)	0,5649(9)	139(13)
N8	4e	-0,299(3)	0,5199(4)	0,1550(9)	139(13)
N9	4e	0,693(3)	0,1729(4)	0,3342(9)	139(13)

Tab. 3.1-25: Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [pm^2] für $\text{K}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ und $\text{Rb}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$, beide Verbindungen $P2_1/c$. U_{iso} ist definiert als $\exp(-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2)$, die Auslenkungsparameter von C bzw. N wurden abhängig voneinander verfeinert.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{iso}
K1	4e	0,560(1)	0,4149(4)	0,1013(2)	567(22)
Rb1	4e	0,553(2)	0,4109(3)	0,1019(2)	577(16)
K2	4e	0,546(1)	0,3512(4)	0,4863(2)	534(20)
Rb2	4e	0,518(2)	0,3481(3)	0,4850(1)	585(19)
K3	4e	0,397(1)	0,4961(4)	0,2584(2)	363(17)
Rb3	4e	0,427(1)	0,4870(4)	0,2579(2)	596(18)
C1	4e	0,037(3)	0,3607(8)	0,3523(5)	487(31)
	4e	0,038(4)	0,3500(9)	0,3511(6)	80(40)
C2	4e	0,003(3)	0,1740(9)	0,3823(5)	487(31)
	4e	0,031(4)	0,1700(9)	0,3811(6)	80(40)
C3	4e	0,078(3)	0,2116(7)	0,2951(5)	487(31)
	4e	0,052(5)	0,2053(9)	0,2919(6)	80(40)
C4	4e	-0,093(3)	0,513(1)	0,4025(5)	487(31)
	4e	-0,041(8)	0,502(1)	0,4051(6)	80(40)
C5	4e	-0,043(5)	0,131(1)	0,4720(5)	487(31)
	4e	0,016(4)	0,144(1)	0,4696(5)	80(40)
C6	4e	0,141(3)	0,254(1)	0,2076(4)	487(31)
	4e	0,122(3)	0,241(1)	0,2047(5)	80(40)
N1	4e	-0,012(3)	0,2867(9)	0,3923(5)	205(18)
	4e	-0,019(5)	0,2774(9)	0,3888(6)	247(28)
N2	4e	0,026(3)	0,1367(8)	0,3322(4)	205(18)
	4e	0,025(5)	0,134(1)	0,3311(6)	247(28)
N3	4e	0,002(3)	0,3184(8)	0,3017(5)	205(18)
	4e	0,036(5)	0,3131(9)	0,3012(6)	247(28)
N4	4e	-0,079(3)	0,4677(8)	0,3544(4)	205(18)
	4e	-0,031(5)	0,4570(9)	0,3570(6)	247(28)
N5	4e	-0,054(4)	0,0991(8)	0,4198(5)	205(18)
	4e	-0,043(5)	0,098(1)	0,4177(5)	247(28)
N6	4e	0,071(4)	0,1777(7)	0,2444(5)	205(18)
	4e	0,058(5)	0,169(1)	0,2421(6)	247(28)
N7	4e	-0,147(3)	0,546(1)	0,4424(4)	205(18)
	4e	-0,061(8)	0,551(1)	0,4419(6)	247(28)
N8	4e	-0,061(4)	0,147(1)	0,5161(5)	205(18)
	4e	0,032(8)	0,155(1)	0,5117(5)	247(28)
N9	4e	0,152(4)	0,315(1)	0,1738(5)	205(18)
	4e	0,137(7)	0,299(2)	0,1707(6)	247(28)

Röntgenographische Untersuchungen mit Hochtemperaturaufsatz

Das temperaturabhängige Verhalten der Alkalidicyanamide wurde in-situ mit temperaturabhängigen Pulverbeugungs-Experimenten auf einem STOE Stadi P Pulverdiffraktometer (MoK α_1 -Strahlung) mit einem computergesteuerten Graphit-Heizaufsatz untersucht. Die Proben wurden dazu in Quarz-Kapillaren in unterschiedlichen Temperaturschritten erhitzt, die Heizrampe betrug 50 °C/min.

Ergebnisse

Natriumdicyanamide und Natriumtricyanomelaminat

Synthesen und thermisches Verhalten

$\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ wurde durch Erhitzen von $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ (Fluka, >96%) auf über 340 °C in Quarzampullen, die unter Ar abgeschmolzen waren, erhalten. Die Kristallinität des erhaltenen weißen Pulvers erhöhte sich stark mit steigender Temperatur, allerdings zersetzt es sich über 650 °C. Die besten Proben, die auch für die Messung mit Synchrotronstrahlung verwendet wurden, wurden bei 600 °C erhalten.^[206]

Die DSC-Kurve von $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ bis etwa 100 °C zeigt beim Aufheizen bei 33 °C einen endothermen Effekt und beim Abkühlen mit einer gewissen Hysterese einen exothermen Effekt.^[207] Wie die temperaturabhängige Pulverbeugung zeigt, entspricht dieser Effekt einer reversiblen Phasenumwandlung von $\alpha\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ in $\beta\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ (Abb. 3.1-30). Bei DSC-Kurven zu höheren Temperaturen erscheint ein breiter exothermer Effekt mit einem Maximum bei 380 °C (Onset 320 °C), bei Abkühlen einer über diese Temperatur erhitzten Probe wurde kein Effekt beobachtet, dieser Übergang ist nicht reversibel.^[206] Die in-situ-Pulverbeugung zeigte, daß der Übergang der Trimerisierung von $\beta\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ zu $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ entspricht (Abb. 3.1-31).

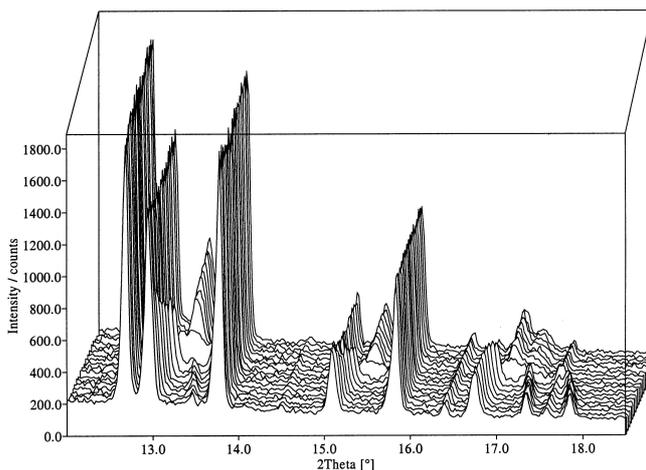


Abb. 3.1-30: Temperaturabhängige Röntgenpulverbeugung des Phasenübergangs von $\alpha\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ zu $\beta\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ (16 - 50 °C von vorne nach hinten, Schrittweite 2 °C).

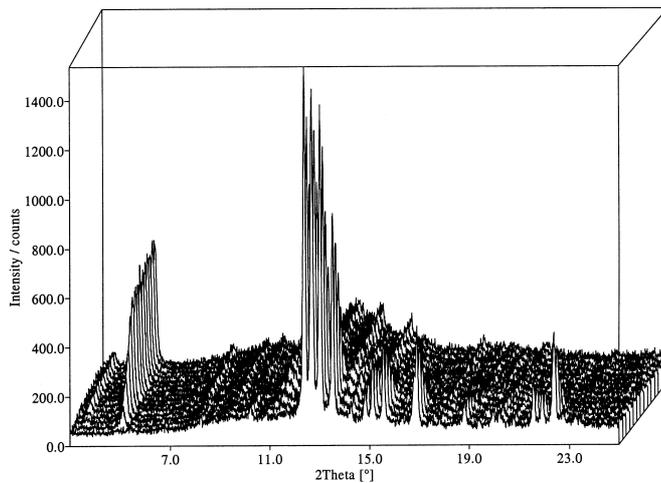


Abb. 3.1-31: Temperaturabhängige Röntgenpulverbeugung des Phasenübergangs von β - $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ zu $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ (300 - 450 °C von vorne nach hinten, Schrittweite 10 °C).

Kristallstrukturen

α - $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$: Bei Raumtemperatur ist $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ monoklin und kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Standardaufstellung $P2_1/c$). Die Kristallstruktur wird aus $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ -Ionen, die über Na^+ miteinander verbunden sind, aufgebaut. Die $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ -Ionen sind planar und liegen gemeinsam mit Na^+ auf Schichten bei ungefähr $y = \frac{1}{4}$ bzw. $\frac{3}{4}$, dabei sind die Ebenen der Anionen gegen die (010)-Ebene leicht gekippt (Abb. 3.1-32 und 3.1-33). Die interatomaren Abstände und Winkel sind mit denen anderer Dicyanamide vergleichbar.^[182] Die Abstände zwischen C und dem verbrückenden N sind länger (131 pm) als die zwischen C und den terminalen N (114 bzw. 115 pm) (Tab. 3.1-26). Sie entsprechen jeweils Einfach- bzw. Dreifachbindungen. Die Winkel N-C-N sind beinahe linear (171°, 174°), während der Winkel C-N-C 119° beträgt. Das Anion ist daher abgewinkelt und besitzt annähernd die Punktsymmetrie C_{2v} .

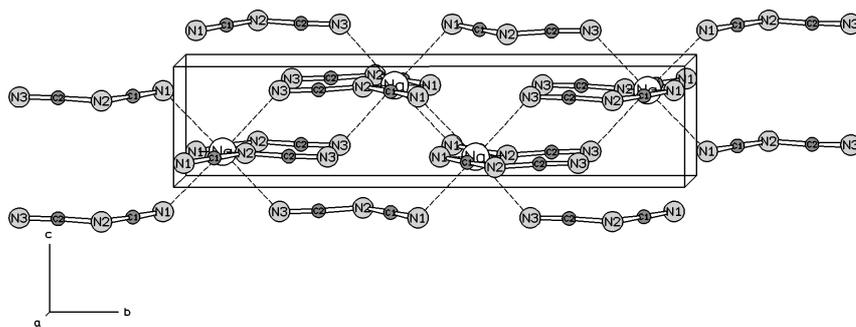


Abb. 3.1-32: Kristallstruktur von α - $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$, Blick entlang [100].

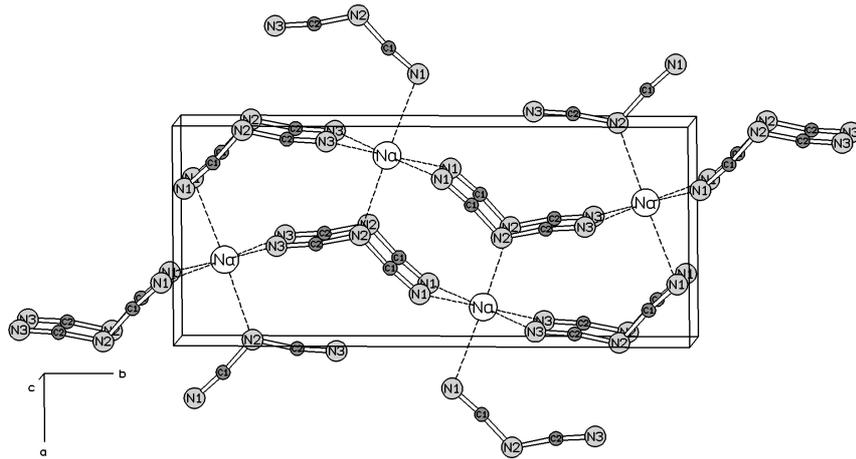


Abb. 3.1-33: Kristallstruktur von α -Na[N(CN)₂], Blick entlang [001].

Na⁺ ist von sechs N in Form eines verzerrten Oktaeders umgeben. Fünf der N sind terminal und nur ein N verbrückend. Na⁺ ist an zwei N der selben Schicht gebunden und an jeweils zwei der Schicht darunter und darüber, wodurch die einzelnen Schichten miteinander verbunden werden.

Tab. 3.1-26: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für α -Na[N(CN)₂] (*P2₁/n*) und β -Na[N(CN)₂] (*Pbnm*).

	α -Na[N(CN) ₂] (22 °C)	β -Na[N(CN) ₂] (150 °C)
Na - N1	255,2(3)	261,8(9)
Na - N1	252,4(5)	255,3(8) 2x
Na - N1	254,3(5)	
Na - N2	247,0(4)	251,8(12)
Na - N3	246,9(5)	246,9(9) 2x
Na - N3	250,2(5)	
C1 - N1	115,1(6)	124,8(12)
C1 - N2	130,7(6)	122,8(13)
C2 - N2	131,4(6)	127,8(15)
C2 - N3	113,9(5)	112,6(13)
C1 - N2 - C2	119,2(5)	124(2)
N1 - C1 - N2	173,9(7)	178(21)
N2 - C2 - N3	171,1(6)	167(16)

β -**Na[N(CN)₂]**: Die Raumgruppe von β -Na[N(CN)₂] *Pbnm* (Standardaufstellung *Pnma*) ist eine maximale isomorphe Obergruppe von *P2₁/n*, der Raumgruppe von α -Na[N(CN)₂]. Die Kristallstrukturen der beiden Phasen sind sehr ähnlich, der Unterschied besteht darin, daß in β -Na[N(CN)₂] alle Atome auf einer speziellen Wyckoff-Position mit $y = \frac{1}{4}$ liegen, und daher die Dicyanamid-Ionen exakt parallel der Ebene (010) angeordnet sind (Abb. 3.1-34). Die interatomaren Abstände und Winkel zeigen eine größere Abweichung von den erwarteten Werten, was vor allem an der geringeren Genauigkeit der Hochtemperaturmessung bei 150 °C liegt.

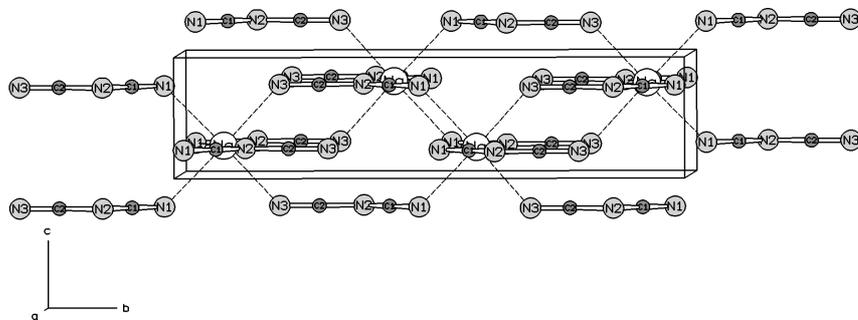


Abb. 3.1-34: β -Na[N(CN)₂] bei 150 °C, Blick entlang [100].

Ähnliche Gitterparameter und die gleiche Raumgruppe wie β -Na[N(CN)₂] zeigt die orthorhombische Modifikation von Ag[N(CN)₂], ein genauer Vergleich zeigt aber, daß diese beiden Verbindungen nicht isotyp sind. In Ag[N(CN)₂] sind die [N(CN)₂]⁻-Ionen in einer Weise über Ag⁺ verknüpft, daß sich Ag⁺-[N(CN)₂]⁻-Ketten bilden, was in β -Na[N(CN)₂] nicht der Fall ist. Außerdem ist das Ag⁺ von vier terminalen und zwei verbrückenden N-Atomen umgeben.

Die temperaturabhängigen Pulverbeugungsexperimente dokumentieren den Phasenübergang von α - in β -Na[N(CN)₂] (Abb. 3.1-30). Zwischen 32 und 34 °C tritt der Wechsel von der monoklinen in die orthorhombische Phase auf. Dabei nähern sich die hkl- und hk \bar{l} -Reflexe der monoklinen Phase und vereinigen sich bei 33 °C. Die 0kl- und hk0-Reflexe verändern sich während des Phasenüberganges nicht. Der Phasenübergang ist translationengleich mit dem Index 2 (t₂). Etwas über dem Phasenübergang sind die Reflexe außer den 0kl- und hk0-Reflexen sehr breit, was auf Spannungen innerhalb der Kristallite hinweist, werden aber mit steigender Temperatur immer schmaler. Der Phasenübergang von α - in β -Na[N(CN)₂] ist displaziv und reversibel, da nur eine kleine Verschiebung der Atomkoordinaten nötig ist, um die Hochtemperaturphase zu erhalten.

Na₃[C₆N₉]: Trotz der komplexen Kristallstruktur von Na₃[C₆N₉] (54 Atomkoordinaten) war die Strukturbestimmung aus Pulver-Beugungsdaten mit Direkten Methoden erfolgreich. Die Gitterparameter konnten mit konventioneller Röntgenbeugung bestimmt werden, die Strukturlösung war aber nur mit den Synchrotron-Beugungsdaten möglich. Na₃[C₆N₉] wird aus ringförmigen [C₆N₉]³⁻-Ionen aufgebaut, die über Na⁺ miteinander verbunden werden (Abb. 3.1-35). Die Anionen bestehen aus einem Triazin-Ring mit drei NCN-Seitenarmen, die an jedes C-Atom des Ringes gebunden sind. Es existiert keine dreizählige Symmetrie des Anions wie in Na₃[C₆N₉] \cdot 3H₂O^[182] oder in dem isoelektronischen 2,4,6-Triazido-1,3,5-Triazin C₃N₁₂^[208] da einer der Seitenarme verdreht ist, wodurch sich die Punktsymmetrie C_s ergibt. Diese Anordnung der Arme findet sich auch in den Hydrogentricyanomelaminaten M[HC₆N₉] \cdot 3H₂O (M = Co, Ni, Cu, Cd)^[198] und in Co[H₂C₆N₉]₂ \cdot 10H₂O.^[199] Die Molekularanionen sind planar und liegen zueinander gekippt (Abb. 3.1-36). Die Ebenen durch die [C₆N₉]³⁻-Ionen liegen parallel der kristallographischen Ebenen (310) bzw. ($\bar{3}$ 10).

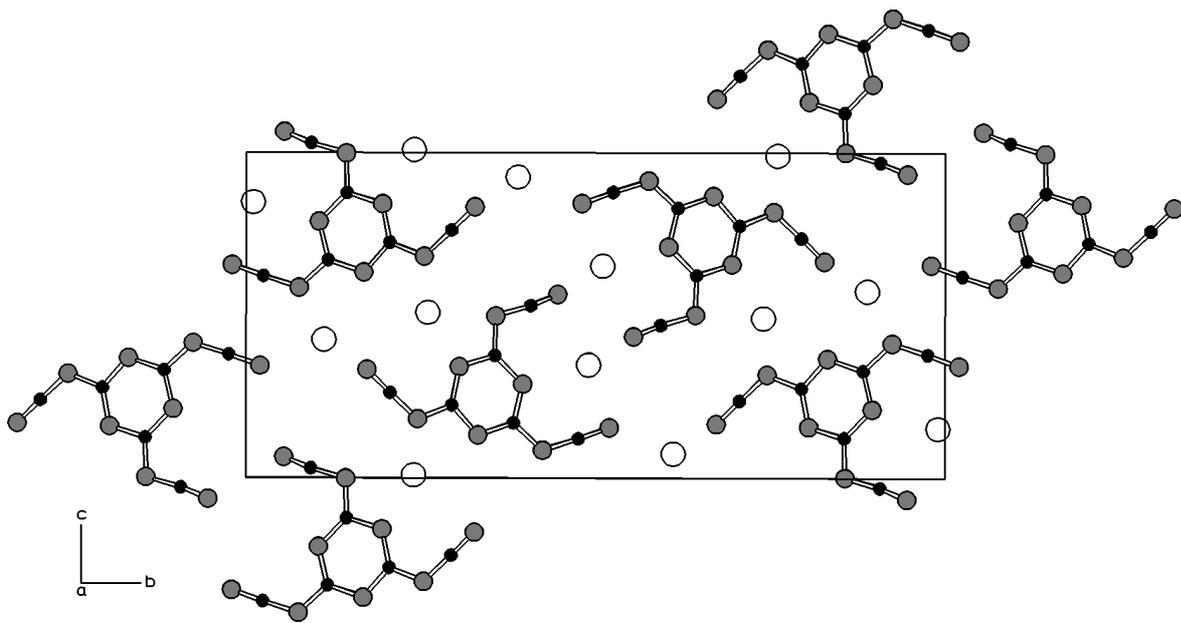


Abb. 3.1-35: Kristallstruktur von Na₃[C₆N₉], Blick entlang [100] (Na: weiß, C: schwarz, N: grau).

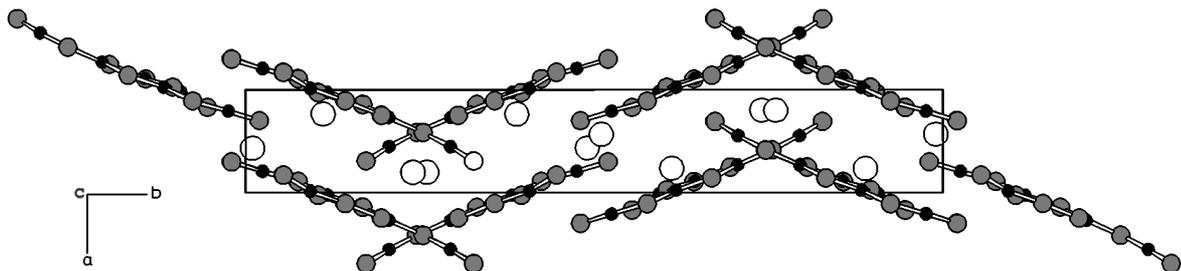


Abb. 3.1-36: Kristallstruktur von Na₃[C₆N₉], Blick entlang [001] (Na: weiß, C: schwarz, N: grau).

Es gibt drei Sorten von unterschiedlich koordinierten Na^+ -Ionen: Na1 und Na2 sind an sechs N-Atome gebunden, während Na3 von sieben N umgeben ist. Die Abstände Na-N variieren von 237 bis 289 pm (Tab. 3.1-27). Während in $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ die N-Atome innerhalb der Triazinringe nur Wasserstoffbrücken zu den H_2O bilden, gehören in $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ auch die N-Atome der Triazinringe zur Koordinationssphäre von Na^+ .

Tab. 3.1-27: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$. C1 - C3 und N1 - N3 gehören zum Triazinring, N4 - N6 und C4 - C6 bilden die Seitenarme und N7 - N9 sind terminal.

Na1 - N2	270,9(12)	Na3 - N2	268,2(11)
Na1 - N5	244,6(11)	Na3 - N3	284,5(13)
Na1 - N5	276,2(11)	Na3 - N3	265,4(12)
Na1 - N8	232,8(11)	Na3 - N4	253,3(11)
Na1 - N9	243,5(11)	Na3 - N6	260,9(11)
Na1 - N9	250,8(11)	Na3 - N6	253,9(11)
		Na3 - N9	279,9(12)
Na2 - N1	284,4(12)		
Na2 - N1	288,5(12)		
Na2 - N7	260,3(10)		
Na2 - N7	261,9(12)		
Na2 - N7	237,4(11)	N1 - C1 - N3	117,4(12)
Na2 - N8	239,9(10)	N1 - C1 - N4	131,0(14)
		N3 - C1 - N4	111,4(11)
C1 - N1	135,0(9)	N1 - C2 - N2	129,2(12)
C1 - N3	137,0(10)	N1 - C2 - N5	115,2(12)
C1 - N4	135,8(10)	N2 - C2 - N5	115,5(13)
C2 - N1	136,2(9)	N2 - C3 - N3	124,0(11)
C2 - N2	134,5(10)	N2 - C3 - N6	111,7(12)
C2 - N5	141,7(10)	N3 - C3 - N6	124,3(13)
C3 - N2	136,1(10)	N4 - C4 - N7	170,2(19)
C3 - N3	136,4(10)	N5 - C5 - N8	178,8(14)
C3 - N6	141,0(10)	N6 - C6 - N9	172,9(17)
C4 - N4	131,4(9)	C1 - N1 - C2	116,9(12)
C4 - N7	115,5(10)	C2 - N2 - C3	110,6(10)
C5 - N5	133,9(9)	C1 - N3 - C3	120,9(11)
C5 - N8	120,6(9)	C1 - N4 - C4	111,0(12)
C6 - N6	133,7(9)	C2 - N5 - C5	118,0(12)
C6 - N9	112,9(10)	C3 - N6 - C6	114,8(13)

Die Abstände C-N reichen von 113 bis 121 pm für die terminalen N, die einer Dreifachbindung entsprechen, und von 131 bis 142 pm für alle anderen Abstände. Bindungslängen und Winkel entsprechen denen in $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, zeigen aber eine größere Streuung aufgrund der geringeren Genauigkeit der Pulver-Beugungsdaten gegenüber den Einkristalldaten von $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Im Gegensatz zum Phasenübergang von α - zu β - $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ ist der Übergang von monomerem β - $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ zu trimerem $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ rekonstruktiv, weil dabei neue Bindungen gebildet werden, um das zyklische Anion zu bilden. Wird $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ nach seiner Bildung auf Raumtemperatur abgekühlt, bleibt die Struktur erhalten, der Übergang ist irreversibel. Wie die in-situ Heizaufnahmen am Pulverdiffraktometer zeigen, sind beim Phasenübergang nur Reflexe vorhanden, die entweder zu β - $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ oder zu $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ gehören. Bei keiner Temperatur ist die Probe röntgenamorph. Dies zeigt, daß die Trimerisation im Festkörper, ohne Durchlaufen einer Schmelze, stattfindet, und sich auch keine anderen Ionen, wie zum Beispiel das $[\text{C}_4\text{N}_6]^{2-}$ -Ion, bilden. Vergleicht man die Strukturen von β - $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ und $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ zeigt sich, daß keine Vororientierung der Dicyanamid-Ionen im Festkörper vorhanden ist, bevor sich die Tricyanomelaminat-Ionen bilden.

Kaliumdicyanamide und Kaliumtricyanomelaminat

Synthesen und thermisches Verhalten

Beim Vakuumtrocknen (Raumtemperatur, 10^{-1} mbar) einer wässrigen Lösung von $\text{K}[\text{N}(\text{CN})_2]$, die durch Ionenaustausch von $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ mit KCl erhalten wurde, ergab sich stets ein Gemisch aus α - und β - $\text{K}[\text{N}(\text{CN})_2]$. Durch langsames Eindampfen von wässrigen $\text{K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ -Lösungen bei 8 °C wurde die Tieftemperaturphase α - $\text{K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ einphasig erhalten, β - $\text{K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ entstand bei langsamer Verdunstung der Lösungen bei Raumtemperatur einphasig. Um γ - $\text{K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ herzustellen, wurden Proben von α - oder β - $\text{K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ im Becherglas im Trockenschrank auf 200 °C aufgeheizt und langsam abgekühlt. Wird $\text{K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ in geschlossenen Quarzampullen auf mehr als 350 °C erhitzt, entsteht das trimere $\text{K}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$, dessen Proben im Gegensatz zu $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ nach der Reaktion das Aussehen einer erstarrten Schmelze besitzen.

Wie in der geplanten Doktorarbeit von *Jürgens* gezeigt wird, treten beim Erhitzen von α - $\text{K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ in der DSC zwei schwache endotherme Effekte bei 136 °C (Onset = 115 °C) und 187 °C (Onset = 170 °C) auf, die nicht reversibel sind.^[206] Aufgrund der temperaturabhängigen Pulverbeugungsaufnahmen kann man diese Effekte den Phasenübergängen von α - zu β - $\text{K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ bzw. β - zu γ - $\text{K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ zuordnen (Abb. 3.1-37). Da beide

Übergänge endotherm sind, muß α -K[N(CN)₂] die bei Raumtemperatur stabile Modifikation von K[N(CN)₂] sein, während β -K[N(CN)₂] unterhalb 115 °C metastabil vorliegt. γ -K[N(CN)₂] kann nach der Bildung über 200 °C abgekühlt werden, ohne daß es sich merklich in α - oder β -K[N(CN)₂] umwandelt, allerdings bildet es sich nie aus wässrigen Lösungen bei Raumtemperatur oder darunter.

Bei 230 °C erscheint in der DSC-Kurve ein großer endothermer Effekt (Onset = 210 °C). Die temperaturabhängigen Diffraktogramme zeigen, daß die Probe ab dieser Temperatur röntgenamorph wird, es bildet sich eine Schmelze (Abb. 3.1-37). Danach folgt ein breiter exothermer Effekt mit einem Maximum bei 400 °C (Onset = 310 °C). Dieser wird durch die Trimerisierung der [N(CN)₂]⁻-Ionen zu [C₆N₉]³⁻-Ionen, und damit der Bildung von K₃[C₆N₉] aus der Schmelze hervorgerufen, wie die temperaturabhängigen Pulverbeugungsexperimente zeigen (Abb. 3.1-37).

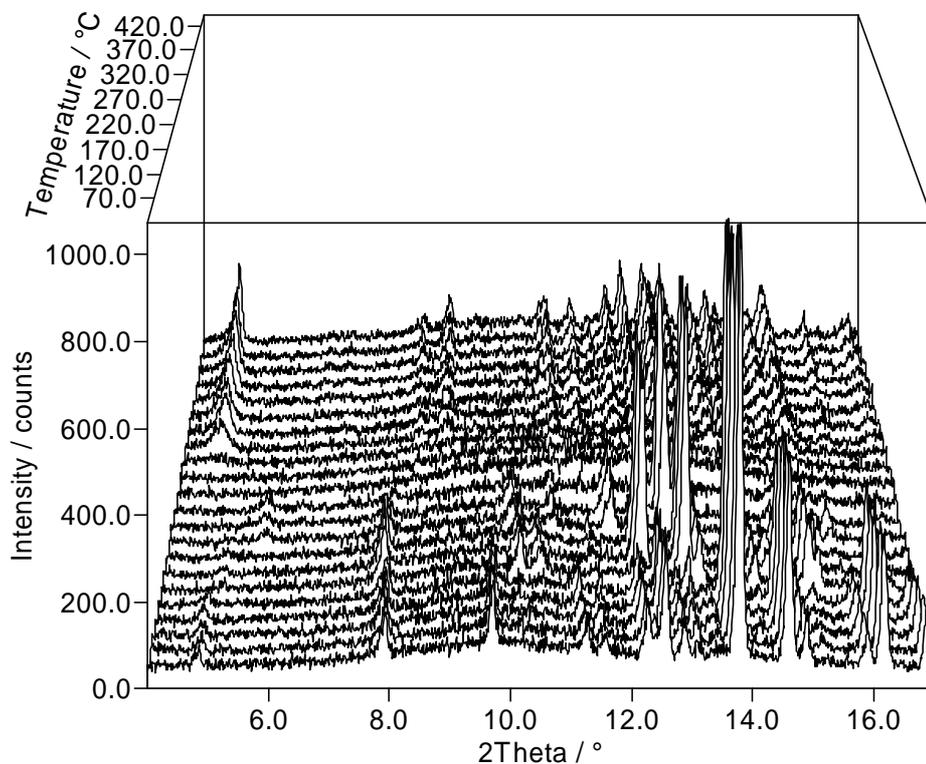


Abb. 3.1-37: Temperaturabhängige Röntgenpulverbeugung der Phasenübergänge von K[N(CN)₂].

Kristallstrukturen

α -K[N(CN)₂]: Die Kristallstruktur des orthorhombischen α -K[N(CN)₂] wird aus Schichten von [N(CN)₂]⁻-Ionen parallel zur Ebene (001) aufgebaut, die mit Schichten aus K⁺-Ionen abwechseln (Abb. 3.1-38). Jedes K⁺-Ion ist von jeweils vier N-Atomen der Schicht darüber und darunter umgeben, wodurch es in Form eines quadratischen Antiprismas von N-Atomen umgeben ist (Abb. 3.1-39). Zwei dieser N sind terminal, alle anderen verbrückend, der durchschnittliche Abstand K-N ist 299 pm (Tab. 3.1-28). Die [N(CN)₂]⁻-Ionen sind flach und gewinkelt, und die horizontale Spiegelebene des Molekülanions fällt mit der kristallographischen Spiegelebene zusammen. Wie in den anderen Dicyanamiden ist aber auch hier die Punktsymmetrie des Anions höher, nämlich C_{2v}. Senkrecht auf (001) gesehen überkreuzen sich die [N(CN)₂]⁻-Anionen von zwei aufeinanderfolgenden Schichten.

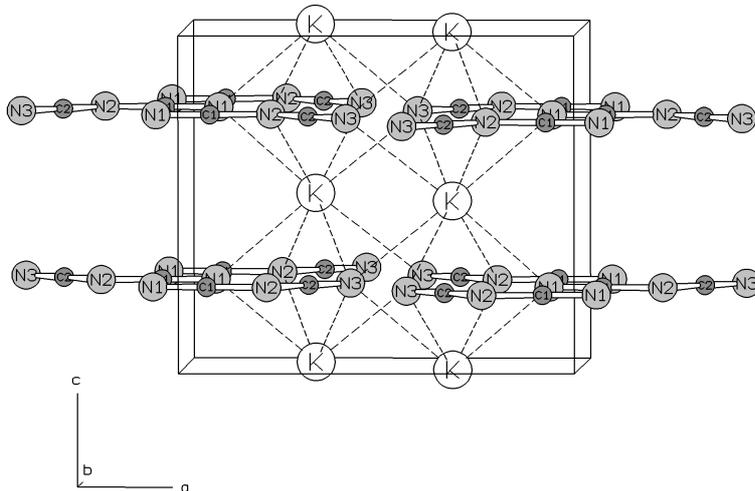


Abb. 3.1-38: Struktur von α -K[N(CN)₂], Blick entlang [010]. Die Struktur von α -Rb[N(CN)₂] ist isotyp.

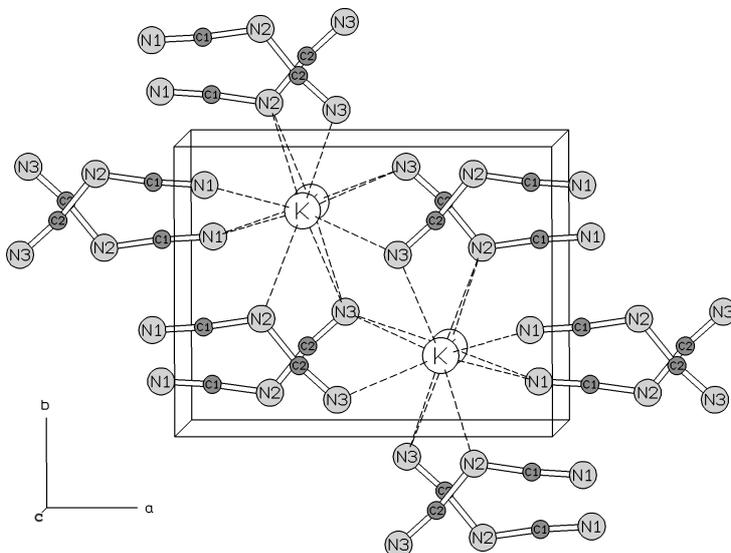


Abb. 3.1-39: Struktur von α -K[N(CN)₂], Blick entlang [001]. Die Struktur von α -Rb[N(CN)₂] ist isotyp.

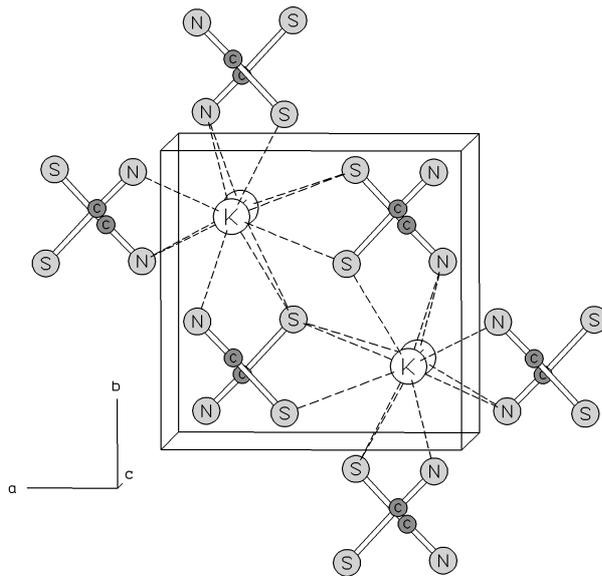


Abb. 3.1-40: Struktur von KSCN, Blick entlang [001].

Tab. 3.1-28: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in α -K[N(CN)₂] und α -Rb[N(CN)₂].

	α -K[N(CN) ₂]	α -Rb[N(CN) ₂]
M - N1	282,9(5) 2x	300,4(7) 2x
M - N2	304,9(5) 2x	319,4(9) 2x
M - N3	298,1(6) 2x	311,7(9) 2x
M - N3	308,0(5) 2x	321,5(9) 2x
C1 - N1	114(1)	110(2)
C1 - N2	129(1)	127(2)
C2 - N2	134(1)	133(2)
C2 - N3	114(1)	114(2)
C1 - N2 - C2	120,5(8)	119(1)
N1 - C1 - N2	175(1)	165(2)
N2 - C2 - N3	171(2)	173(2)

Der Strukturtyp von α -K[N(CN)₂] ist bei Dicyanamiden bisher noch nicht bekannt, doch zeigt er eine große Ähnlichkeit mit der Struktur von KSCN bei Raumtemperatur (Abb. 3.1-40). KSCN kristallisiert in der gleichen Raumgruppe und besitzt ähnliche *b*- und *c*-Gitterparameter.^[209] K⁺ und [SCN]⁻ sind ebenfalls in alternierenden Schichten angeordnet und N- und S-Atome bilden ein quadratisches Antiprisma um K⁺. Wird die Atomgruppe N1-C1-N2 in α -K[N(CN)₂] durch ein einzelnes N ersetzt, ist die Struktur fast die gleiche

wie in KSCN. In beiden Strukturen scheinen sich die Anionen zweier aufeinanderfolgenden Schichten zu überkreuzen.

β -K[N(CN)₂]: Die Kristallstruktur von β -K[N(CN)₂] ist der von α -Na[N(CN)₂] sehr ähnlich (Abb. 3.1-41). Wie in den beiden Modifikationen von Na[N(CN)₂] liegen die K⁺- und [N(CN)₂]⁻-Ionen gemeinsam in Schichten parallel (001), aber die Ebenen durch die [N(CN)₂]⁻-Ionen bilden hier einen größeren Winkel zu (001) (Abb. 3.1-42). Dieses Kippen ermöglicht es den K⁺, eine Bindung zu einem weiteren N-Atom zu bilden, weshalb K⁺ siebenfach koordiniert ist (Tab. 3.1-29), während das Na⁺ sowohl in α - als auch in β -Na[N(CN)₂] von sechs N-Atomen umgeben ist. Das zusätzliche N ist ein weiteres verbrückendes N-Atom. Der durchschnittliche Abstand K-N in β -K[N(CN)₂] beträgt 292 pm. Aufgrund der höheren Koordinationszahl des K⁺-Ions können die Strukturen von β -K[N(CN)₂] und α -Na[N(CN)₂] nicht mehr als isotyp bezeichnet werden. Das zeigt sich auch in den Atomkoordinaten: Im Gegensatz zu α -Na[N(CN)₂] weichen die z-Koordinaten der Atome in β -K[N(CN)₂] teilweise sehr stark von $\frac{1}{4}$ ab. Kristallographisch besitzen die [N(CN)₂]⁻-Ionen die Punktsymmetrie C_i, das Molekülanion an sich besitzt aber fast die Symmetrie C_{2v}.

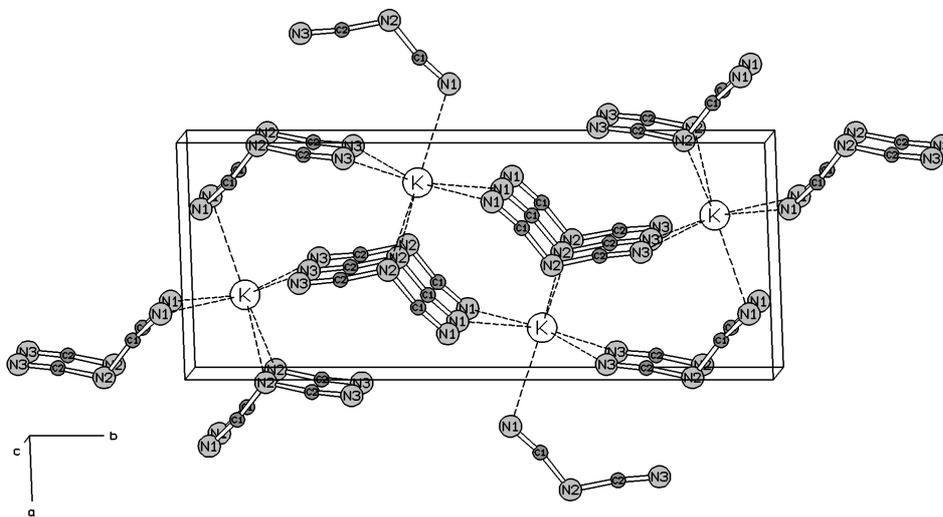
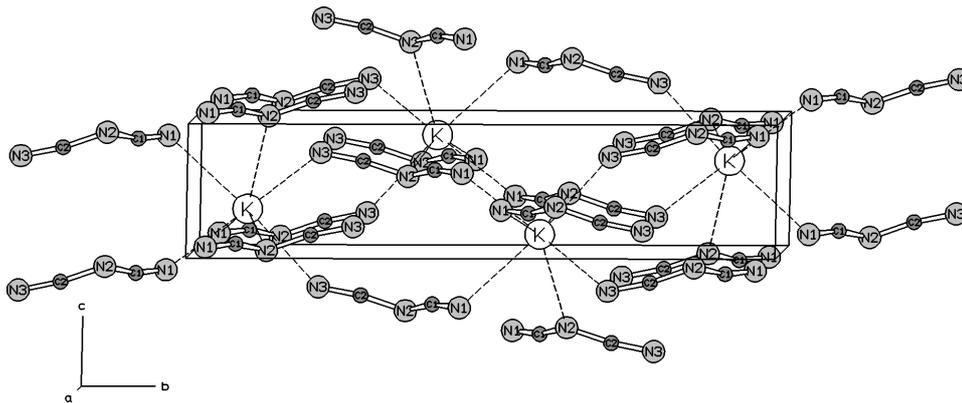


Abb. 3.1-41: β - K[N(CN)₂], Blick entlang [001].

Abb. 3.1-42: β -K[N(CN)₂], Blick entlang [100]Tab. 3.1-29: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in β -K[N(CN)₂]

K - N1	291,9(7)	K - N2	302,8(5)
K - N1	288,5(6)	K - N3	285,1(5)
K - N1	296,3(6)	K - N3	282,5(5)
K - N2	304,5(5)		
C1 - N1	109,5(8)		
C1 - N2	131,4(8)	C1 - N2 - C2	118,0(7)
C2 - N2	127,7(7)	N1 - C1 - N2	165(1)
C2 - N3	116,9(6)	N2 - C2 - N3	172,0(9)

γ -K[N(CN)₂]: Wie in β -Na[N(CN)₂] liegen alle Atome von γ -K[N(CN)₂] in Schichten auf den Spiegelebenen der Raumgruppe *Pnma* (Abb. 3.1-43 und 3.1-44), beide Strukturen besitzen aber völlig unterschiedliche Topologien. Folgt man der Abfolge der [N(CN)₂]⁻ entlang ihrer Längsrichtung dreht sich deren Orientierung in β -Na[N(CN)₂] (kristallographische Richtung [010]) immer um 180° gegenüber dem vorhergehenden Ion, in γ -K[N(CN)₂] dagegen bleibt die Orientierung der Ionen in dieser Richtung (kristallographische Richtung [100]) gleich.

Die K⁺-Ionen sind von sieben N-Atomen umgeben, davon liegen jeweils drei in der Schicht darüber und darunter und ein N-Atom in der gleichen Schicht (Abb. 3.1-43 und 3.1-44). Dadurch ergibt sich ein einfach überkapptes trigonales Prisma aus N-Atomen, die damit ein ähnliches Koordinationspolyeder um die K-Atome bilden wie in β -K[N(CN)₂]. Wie dort sind auch in γ -K[N(CN)₂] zwei der N-Atome verbrückend. Der durchschnittliche Abstand K-N beträgt 293 pm (Tab. 3.1-30). Die kristallographische Punktsymmetrie der [N(CN)₂]⁻-Ionen ist C_s, während die Symmetrie des Moleküls wiederum beinahe C_{2v} ist.

Während die b - und c -Gitterparameter von γ -K[N(CN)₂] normale Ausdehnungskoeffizienten zeigen, besitzt der a -Gitterparameter einen negativen. Nach einer vorläufigen Rietveld-Verfeinerung einer Messung von γ -K[N(CN)₂] bei 190 °C ist dieses Verhalten durch die unterschiedliche Verzerrung des Polyeders aus N-Atomen um das K⁺-Ion bei verschiedenen Temperaturen zu erklären. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Kristalle von M[N(CN)₂] (M = Mn, Co, Ni), hier ist die negative thermische Ausdehnung einer der Gitterparameter auf unterschiedliche Verzerrung und Verkippung der Oktaeder aus N-Atome um die Kationen verursacht.^[210,211]

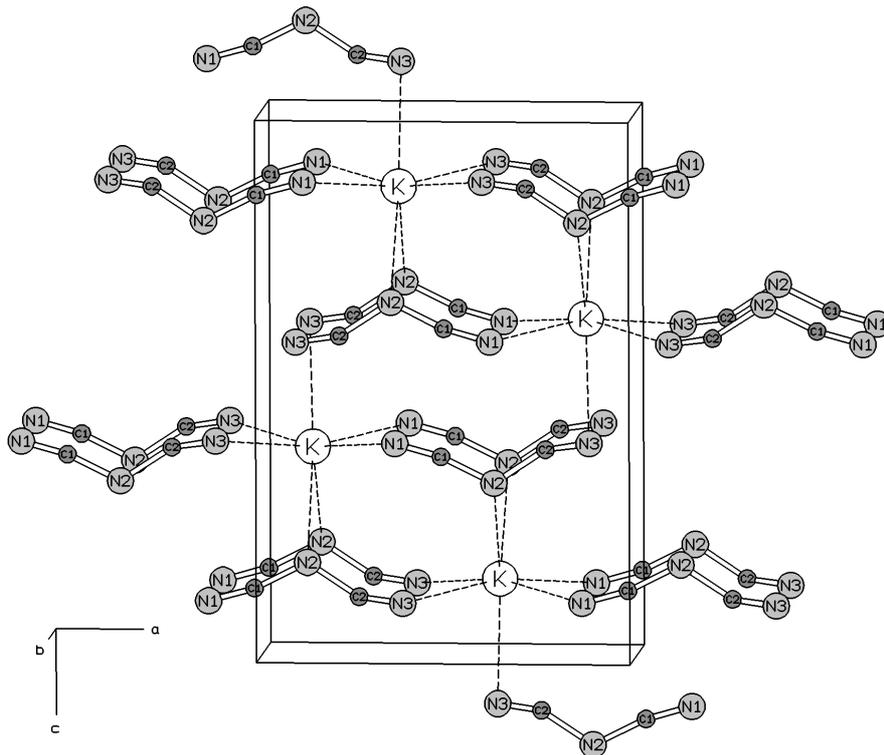


Abb. 3.1-43: γ -K[N(CN)₂], Blick entlang [010]

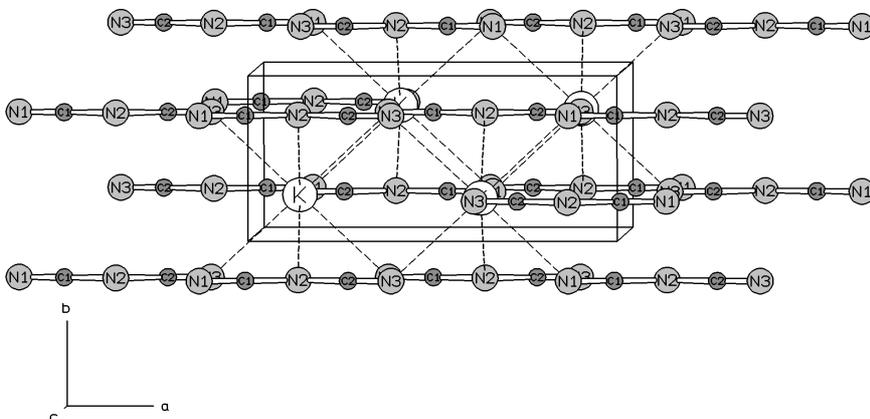


Abb. 3.1-44: γ -K[N(CN)₂], Blick entlang [001].

Tab. 3.1-30: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in γ -K[N(CN)₂].

K - N1	283(3) 2x	K - N1	285(3) 2x
K - N2	312(1) 2x	K - N2	289(1)
C1 - N1	110(4)		
C1 - N2	135(2)	C1 - N2 - C2	120(1)
C2 - N2	142(2)	N1 - C1 - N2	169(3)
C2 - N3	101(4)	N2 - C2 - N3	155(3)

Im Gegensatz zu den Na[N(CN)₂]-Phasen besteht keine Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen den Kristallstrukturen der drei K[N(CN)₂]-Modifikationen. Die Phasenübergänge müssen daher alle als erster Ordnung angesehen werden. Die berechnete Dichte von α -K[N(CN)₂] ist ungefähr 6 % größer als die von β -K[N(CN)₂], während β - und γ -K[N(CN)₂] fast die gleiche Dichte besitzen. Die Ursache dafür liegt darin, daß die Ionen in α -K[N(CN)₂] dichter gepackt sind, weshalb K⁺ in α -K[N(CN)₂] an acht N-Atome gebunden ist, in den beiden Hochtemperaturphasen dagegen nur an sieben. Der durchschnittliche Abstand K-N ist in α -K[N(CN)₂] mit 299 pm länger als in β - und γ -K[N(CN)₂] (292 bzw. 293 pm).

Da es von KSCN eine Hochtemperaturphase über 140 °C gibt, stellt sich die Frage, ob eine vergleichbare Struktur auch für K[N(CN)₂] existieren könnte. Wie Strukturuntersuchungen zeigen,^[209] beruht der Phasenübergang von KSCN auf einer Unordnung der [SCN]⁻-Ionen in der Hochtemperaturphase, S und N sind statistisch auf eine Atomlage verteilt. Da das Dicyanamid-Ion bedeutend größer ist als das Thiocyanat-Ion, ist eine vergleichbare Struktur mit ungeordneten Anionen nicht möglich.

K₃[C₆N₉]: Die Kristallstruktur besteht aus zyklischen [C₆N₉]³⁻-Ionen, die über K⁺-Ionen verknüpft sind (Abb. 3.1-45). Wie in Na₃[C₆N₉] ist einer der Seitenarme der Anionen umgeklappt, weshalb die Symmetrie des Anions von C_{3h}, wie in Na₃[C₆N₉]·3H₂O, zu C_s reduziert wird. In der asymmetrischen Einheit gibt es drei verschiedene K⁺-Ionen, die von sieben (K1) oder acht (K2, K3) N-Atomen umgeben sind (Tab. 3.1-31). Die mittleren Abstände K-N betragen jeweils 295, 307 und 299 pm. Während die Topologie der Kristallstruktur von K₃[C₆N₉] zuverlässig ist, können die Abstände innerhalb des Molekularanions wegen der Verwendung von „soft constraints“ nicht diskutiert werden.

Tab. 3.1-31: Bindungslängen K⁺-N [pm] für K₃[C₆N₉].

K1 - N2	334(1)	K2 - N1	292(1)	K3 - N2	301(1)
K1 - N5	288(1)	K2 - N1	322(1)	K3 - N3	291(1)
K1 - N5	298(1)	K2 - N7	349(1)	K3 - N3	313(1)
K1 - N8	292(2)	K2 - N7	290(1)	K3 - N4	328(1)
K1 - N8	288(1)	K2 - N7	282(1)	K3 - N4	280(1)
K1 - N9	285(1)	K2 - N7	286(1)	K3 - N6	278(1)
K1 - N9	283(1)	K2 - N8	351(1)	K3 - N6	295(1)
		K2 - N8	287(2)	K3 - N9	303(1)

In der Projektion entlang der Richtung [100] (Abb. 3.1-45) sieht man in etwa senkrecht auf die Ebene der [C₆N₉]³⁻-Ionen, die Struktur ähnelt dabei der von Na₃[C₆N₉] in Richtung [100] (Abb. 3.1-35). In Blickrichtung [010] (Abb. 3.1-46) erkennt man aber, daß die Ionen tatsächlich anders als in Na₃[C₆N₉] angeordnet sind. K⁺- und [C₆N₉]³⁻-Ionen bilden abwechselnd Schichten, die parallel der kristallographischen Ebene (100) verlaufen. Die Ebenen durch die [C₆N₉]³⁻-Ionen sind gegenüber diesen Schichten leicht gekippt. Eine ähnliche Anordnung der Ionen findet sich in M[HC₆N₉]·3H₂O (M = Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺) und Na₃[C₆N₉]·3H₂O, allerdings sind in diesen Strukturen zusätzliche H₂O-Moleküle zwischen den Schichten eingebaut.

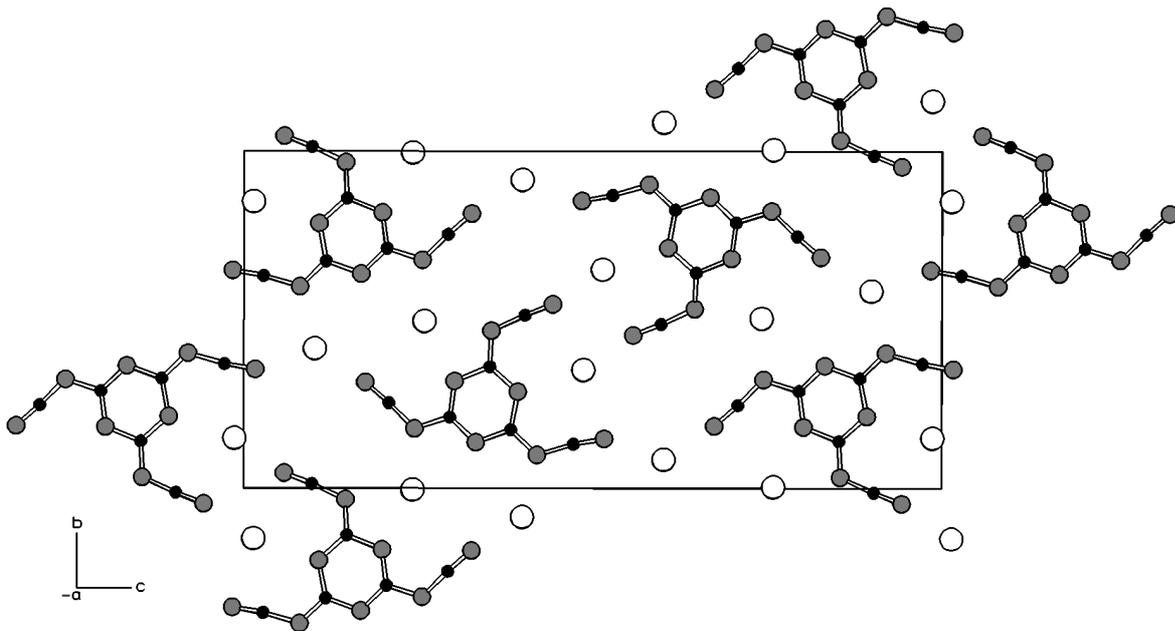


Abb. 3.1-45: Kristallstruktur von K₃[C₆N₉], Blick entlang [100] (K: weiß, C: schwarz, N: grau). Die Struktur von Rb₃[C₆N₉] ist isotyp.

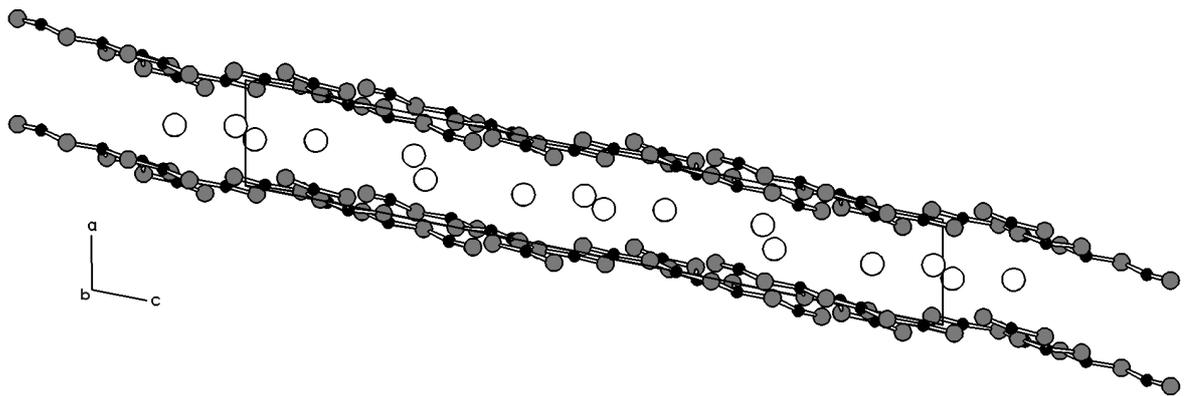


Abb. 3.1-46: Kristallstruktur von $K_3[C_6N_9]$, Blick entlang $[010]$ (K: weiß, C: schwarz, N: grau).

In der Tabelle mit den kristallographischen Daten der Tricyanomelaminat (Tab. 3.1-23) fällt auf, daß $K_3[C_6N_9]$ eine geringer berechnete Dichte besitzt als $Na_3[C_6N_9]$, obwohl es das schwerere Kation besitzt. Dies zeigt, daß die Packung der Ionen in $K_3[C_6N_9]$ bedeutend lockerer ist als in $Na_3[C_6N_9]$.

Rubidiumdicyanamide und Rubidiumtricyanomelaminat

Synthesen und thermisches Verhalten

Läßt man eine wässrige $Rb[N(CN)_2]$ -Lösung, die man durch Ionentausch erhalten hat, bei Raumtemperatur verdunsten, entsteht phasenreines β - $Rb[N(CN)_2]$. Wird das Wasser der Lösung dagegen an der Vakuumpumpe verdunstet, entsteht ein Gemisch aus α - und β - $Rb[N(CN)_2]$. α - $Rb[N(CN)_2]$ wurde durch Abschrecken der Schmelze auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. In den Diffraktogrammen der Gemische verschwinden die Reflexe von α - $Rb[N(CN)_2]$ nach einigen Tagen, die Phase scheint bei Raumtemperatur nicht stabil zu sein.

Da sich α - $Rb[N(CN)_2]$ selbst bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ in wenigen Tagen in β - $Rb[N(CN)_2]$ umwandelt, konnten bisher DSC-Untersuchungen und temperaturabhängige Pulverbeugungsexperimente nur mit β - $Rb[N(CN)_2]$ durchgeführt werden. Daher sind die Stabilitätsbereiche der beiden Phasen noch nicht geklärt. In der DSC-Kurve von $Rb[N(CN)_2]$ zeigt sich ein großer endothermer Effekt bei $190\text{ }^\circ\text{C}$ (onset = $160\text{ }^\circ\text{C}$), der durch das Aufschmelzen von β - $Rb[N(CN)_2]$ hervorgerufen wird.^[206] In den in-situ entstandenen Diffraktogrammen verschwinden bei dieser Temperatur die Reflexe von β - $Rb[N(CN)_2]$ und die Verbindung wird röntgenamorph. Das breite DSC-Signal bei etwa $400\text{ }^\circ\text{C}$ (onset = $310\text{ }^\circ\text{C}$) entspricht der Trimerisierung der Dicyanamid-Ionen zu $[C_6N_9]^{3-}$ und der Bildung von $Rb_3[C_6N_9]$.

Kristallstrukturen

α -Rb[N(CN)₂]: α -Rb[N(CN)₂] ist isotyp zu α -K[N(CN)₂], die Isotypie zeigt, daß die Koordination des Kations mit acht N auch für das größere Rb geeignet ist. Der durchschnittliche Abstand Rb-N beträgt 312 pm, die Abstände und Winkel des Dicyanamid-Ions entsprechen denen in α -K[N(CN)₂] (Tab 3.1-28).

β -Rb[N(CN)₂]: Obwohl α -K[N(CN)₂] und α -Rb[N(CN)₂] isotyp sind, kristallisiert β -Rb[N(CN)₂] in keiner der anderen Modifikationen von K[N(CN)₂]. Es hat eine für Dicyanamide relativ komplexe Kristallstruktur mit zwölf Atomen in der asymmetrischen Einheit. Es sind zwei verschiedene Rb⁺- und zwei verschiedene [N(CN)₂]⁻-Ionen in der Zelle vorhanden. Beide Rb⁺ sind von sieben N-Atomen umgeben, die durchschnittlichen Abstände betragen 302 pm (Rb1-N) und 314 pm (Rb2-N) (Tab. 3.1-32). Die Anordnung der [N(CN)₂]⁻-Ionen zeigt keine Schichtstruktur (Abb. 3.1-47 und 3.1-48). Die Ebenen der N1-C1-N2-C2-N3-Gruppen sind ungefähr parallel zur (010)-Ebene angeordnet, während die N4-C3-N5-C4-N6-Gruppe fast parallel zu (100) liegen. Die Koordination der beiden [N(CN)₂]⁻ durch Rb⁺ ist in etwa gleich, weshalb im IR-Spektrum keine Aufspaltung der Banden zu sehen ist.^[206]

Wie bei den Phasen von K[N(CN)₂] ist die berechnete Dichte der Tieftemperaturphase von Rb[N(CN)₂] größer als die der Hochtemperaturphase, allerdings ist der Unterschied nicht so groß (ca. 2 %). Es wurde ebenfalls keine Gruppe-Untergruppe-Beziehung der Strukturen der einzelnen Modifikationen festgestellt.

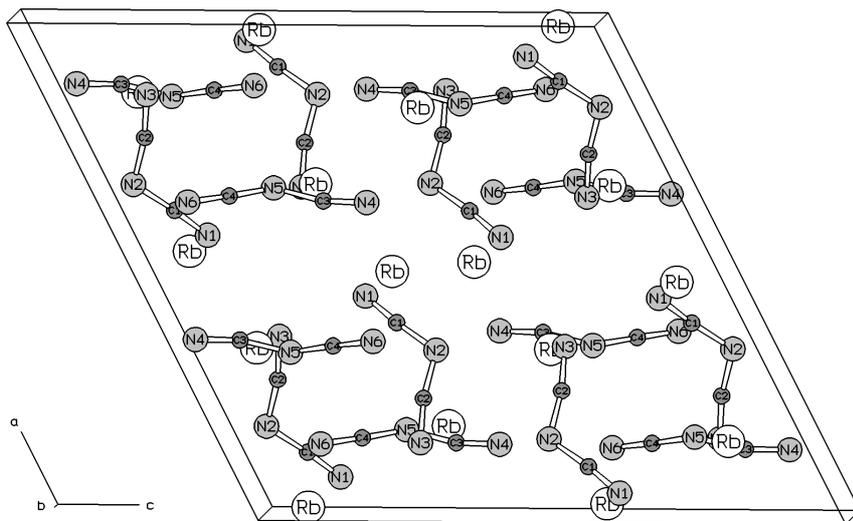
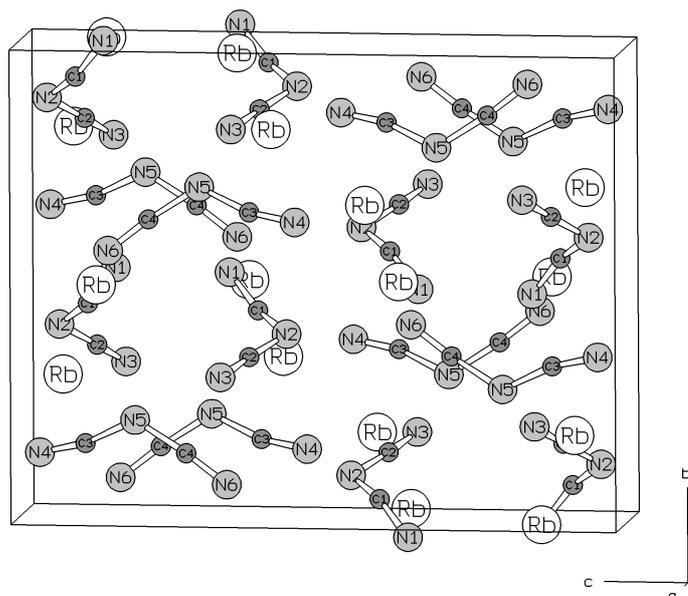


Abb. 3.1-47: β -Rb[N(CN)₂], Blick entlang [010].

Abb. 3.1-48: β -Rb[N(CN)₂], Blick entlang [100].Tab. 3.1-32: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in β -Rb[N(CN)₂].

Rb1 - N1	296(1)	Rb2 - N1	314(1)
Rb1 - N1	305(1)	Rb2 - N2	325(1)
Rb1 - N2	301(1)	Rb2 - N3	306(1)
Rb1 - N3	311(1)	Rb2 - N3	320(1)
Rb1 - N4	300(1)	Rb2 - N4	306(2)
Rb1 - N5	308(2)	Rb2 - N6	298(1)
Rb1 - N6	298(1)	Rb2 - N6	330(1)
C1 - N1	117(2)	C3 - N4	114(2)
C1 - N2	135(2)	C3 - N5	131(2)
C2 - N2	130(2)	C4 - N5	126(3)
C2 - N3	118(2)	C4 - N6	117(2)
C1 - N2 - C2	116(2)	C3 - N5 - C4	130(3)
N1 - C1 - N2	175(2)	N4 - C3 - N5	167(3)
N2 - C2 - N3	169(2)	N5 - C4 - N6	178(3)

Rb₃[C₆N₉]: Rb₃[C₆N₉] ist isotyp zu K₃[C₆N₉], die Rb⁺- und die [C₆N₉]³⁻-Ionen sind in Schichten angeordnet. Die Ebenen durch die [C₆N₉]³⁻-Ionen sind in Rb₃[C₆N₉] gegen diese Schichten etwas weniger gekippte als in K₃[C₆N₉]. Rb⁺ ist in der gleichen Weise wie K⁺ in K₃[C₆N₉] von N-Atomen umgeben, die durchschnittlichen Bindungslängen Rb⁺-N betragen 310 (Rb1), 317 (Rb2) bzw. 312 pm (Rb3), was mit den Abständen in den Rubidiumdicyanamiden vergleichbar ist (Tab. 3.1-33).

Tab. 3.1-33: Bindungslängen Rb⁺-N [pm] für Rb₃[C₆N₉].

Rb1 - N2	344(4)	Rb2 - N1	308(3)	Rb3 - N2	324(4)
Rb1 - N5	309(3)	Rb2 - N1	351(3)	Rb3 - N3	295(3)
Rb1 - N5	282(4)	Rb2 - N7	329(3)	Rb3 - N3	332(3)
Rb1 - N8	307(4)	Rb2 - N7	311(3)	Rb3 - N4	343(3)
Rb1 - N8	321(4)	Rb2 - N7	314(3)	Rb3 - N4	320(3)
Rb1 - N9	307(3)	Rb2 - N7	295(4)	Rb3 - N6	310(3)
Rb1 - N9	308(4)	Rb2 - N8	320(3)	Rb3 - N6	308(4)
		Rb2 - N8	293(4)	Rb3 - N9	322(3)

Allgemeine Diskussion zu den Alkalidicyanamiden $M[N(CN)_2]$ und Alkalitricyanomelaminaten $M_3[C_6N_9]$ ($M = Na, K, Rb$)

Alle Dicyanamide der Alkalimetalle, deren Struktur hier bestimmt wurden, besitzen ebene und gewinkelte $[N(CN)_2]^-$ -Anionen. Die Punktsymmetrie der Anionen ist annähernd C_{2v} , obwohl die kristallographische Punktsymmetrie niedriger ist (siehe Tab. 3.1-34). In Tab. 3.1-32 sind auch die durchschnittlichen Abstände und Winkel der Dicyanamid-Ionen aufgelistet. Die Abstände zwischen C und den verbrückenden N liegen um die 132 pm und sind länger als die zwischen C und den endständigen N mit ca. 114 pm. Letztere entsprechen Dreifachbindungen, während die anderen eine Einfachbindung darstellen. Die N-C-N-Winkel sind mit rund 170° fast gerade, die C-N-C-Winkel sind mit durchschnittlich 122° deutlich gewinkelt. Ähnliche Werte findet man für Dicyanamide einwertiger Metalle, deren Kristallstruktur mit Einkristalldaten bestimmt wurden, und daher eine größere Genauigkeit besitzen.^[182]

Tab. 3.1-34: Punktsymmetrien, durchschnittliche Bindungslängen und Winkel der Dicyanamid-Ionen der Alkalidicyanamide $M[N(CN)_2]$ ($M = Na, K, Rb$).

Formel	Punkt- symmetrie	$\langle C-N_{\text{terminal}} \rangle$ [pm]	$\langle C-N_{\text{verbrück.}} \rangle$ [pm]	$\langle C-N-C \rangle$ [°]	$\langle N-C-N \rangle$ [°]
$\alpha\text{-Na}[N(CN)_2]$	C_1	114	131	119	173
$\beta\text{-Na}[N(CN)_2]$	C_s	119	125	124	173
$\alpha\text{-K}[N(CN)_2]$	C_s	114	132	121	173
$\beta\text{-K}[N(CN)_2]$	C_1	113	130	118	169
$\gamma\text{-K}[N(CN)_2]$	C_s	106	139	120	162
$\alpha\text{-Rb}[N(CN)_2]$	C_s	112	130	119	169
$\beta\text{-Rb}[N(CN)_2]$	C_1	118	133	116	172
	C_1	116	129	130	173
durchschnittliche Werte:		$\langle 114 \rangle$	$\langle 132 \rangle$	$\langle 122 \rangle$	$\langle 170 \rangle$

Ähnliche geometrische Verhältnisse im Molekülanion zeigen auch die zu dem Dicyanamid-Ion isoelektronische Molekülen und Ionen. Für das Kation $[N(CO)_2]^+$ in der mit Einkristall-Strukturbestimmung charakterisierte Verbindung $[OCNCO]^+[Sb_3F_{16}]^-$ wurde ebenfalls die Punktsymmetrie C_{2v} gefunden.^[213] Die Abstände von C zum verbrückenden N sind mit 125 pm etwas kürzer als die des $[N(CN)_2]^-$ -Ions, die O-C-N-Winkel betragen gleichfalls um die 170° ($173,1(4)^\circ$ bzw. $173,1(4)^\circ$), der Winkel um das verbrückende N ist

mit $130,7(3)^\circ$ größer als für das $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ -Ion. Für das Kation $[\text{N}_5]^+$ in der Verbindung $[\text{N}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$ konnte aus spektroskopische Daten ebenfalls die C_{2v} -Symmetrie abgeleitet werden.^[214] Es wurde zum terminalen N-Atom eine kürzere N-N-Bindung (111 pm) als zum verbrückenden N-Atom (131,5 pm) bestimmt, als Winkel wurden $166,6^\circ$ bzw. $110,3^\circ$ aus den Meßdaten berechnet. Diese Werte wurden durch die Einkristallstrukturbestimmung von $[\text{N}_5]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ in etwa bestätigt.^[215] Kohlenstoffsuboxid C_3O_2 dagegen besitzt auch im Festkörper lineare Moleküle OCCCCO , wie Berechnungen und spektroskopische Untersuchungen vor der Kristallstrukturbestimmung zeigten.^[216]

Wie die strukturelle Ähnlichkeit zwischen $\alpha\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ und KSCN andeutet, gibt es auch eine Beziehung des Dicyanamid-Ions zum Thiocyanat-Ion SCN^- , die zueinander isolobal sind.

Im Festkörper bilden die terminalen N-Atome der Dicyanamid-Ionen meist mehr Bindungen zu den Kationen als die verbrückenden. Dies liegt vor allem daran, daß die verbrückenden N-Atome an zwei C-Atome gebunden sind und daher ihre negative Ladung stärker abgesättigt wird.

Wie die Bestimmung der Kristallstrukturen zeigt, kristallisieren die Dicyanamide der kleineren Alkalimetalle vor allem in Schichtstrukturen oder weichen nur wenig davon ab ($\alpha\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ und $\beta\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$). Die Dicyanamid-Ionen orientieren sich dabei bevorzugt so, daß die horizontalen Spiegelebenen der Ionen in einer kristallographischen Spiegelebene liegen. Die Kristallstrukturen von $\beta\text{-Rb}[\text{N}(\text{CN})_2]$, $\text{Cs}[\text{N}(\text{CN})_2]$ ^[181] und $\text{NaCs}_2[\text{N}(\text{CN})_2]_3$ ^[182] zeigen dagegen keinen schichtartigen Aufbau.

Sowohl Natrium-, Kalium- als auch Rubidiumdicyanamid durchlaufen Phasenübergänge. Der Phasenübergang von $\alpha\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ in $\beta\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ ist displaziv, die Übergänge zwischen den Modifikationen von Kalium- und Rubidiumdicyanamid sind rekonstruktiv. Bei allen Übergängen einschließlich des Schmelzens bleiben die Dicyanamid-Ionen erhalten. Phasenübergänge von ionischen Kristallen, die durch Umorientierung von länglichen Anionen hervorgerufen werden, treten relativ häufig auf, während man von Kristallen mit kleinen sphärischen Ionen kaum Phasenübergänge unterhalb der Schmelztemperatur kennt.^[209] Die geringe Ladung und die großen Ionenradien der Alkalimetalle spielen bei der Fähigkeit zu Phasenübergängen ebenfalls eine wichtige Rolle, wie der Vergleich mit den Dicyanamiden der Erdalkalimetalle (Kapitel 3.1.2.3) zeigt, die keine Phasenübergänge durchlaufen.

Von den Dicyanamiden der Erdalkalimetalle unterscheiden sich die Alkalidicyanamide von Natrium, Kalium und Rubidium auch in der Eigenschaft, bei höheren Temperaturen zu den Tricyanomelaminaten zu trimerisieren. Im Gegensatz zu $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$, das im Festkörper zu $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ trimerisiert, bilden sowohl $\text{K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ als auch $\text{Rb}[\text{N}(\text{CN})_2]$ vor der Trimerisierung eine Schmelze. Dieser Unterschied ist vor allem auf die abnehmende

Stabilität der kristallinen Dicyanamide mit zunehmenden Radius der Kationen zurückzuführen. Bei allen drei Verbindungen beginnt die Trimerisierung bei etwa 330 °C. Bei dieser Temperatur ist Natriumdicyanamid noch immer als Festkörper vorhanden, Kalium- und Rubidiumdicyanamid schmelzen dagegen weit unterhalb dieser Temperatur (210 bzw. 160 °C).

Wie bei der Bildung von $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ erwähnt wurde, spielt bei der Trimerisierung zu den Tricyanomelaminaten eine mögliche Vororientierung der Dicyanamide keine Rolle. Daraus läßt sich auch erklären, warum $\text{K}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ und $\text{Rb}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ ähnliche Kristallstrukturen bilden wie $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$, obwohl sie aus der Schmelze entstehen, in der eine Vororientierung unwahrscheinlich ist.

Die Stapelung der Tricyanomelaminat-Ionen im Kristall wird im Detail von der Größe der Kationen bestimmt. In $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ sind die Tricyanomelaminat-Ionen stark zueinander gekippt, damit auch die N-Atome im Triazin-Ring die kleineren Natrium-Ionen koordinieren können. In $\text{K}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ und $\text{Rb}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ dagegen sind die Ionenradien der Kationen groß genug, so daß sich die Tricyanomelaminat-Ionen in ebenen Schichten anordnen können und trotzdem alle Ionen ausreichend koordiniert sind. In $\text{K}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ sind die $[\text{C}_6\text{N}_9]^{3-}$ -Ionen gegenüber diesen Schichten stärker gekippt, und der Winkel β weicht mehr von 90° ab als in $\text{Rb}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$. Eine idealisierte Struktur mit allen Atomen in den Schichten auf Spiegelebenen wäre orthorhombisch und hätte die Raumgruppe *Pmcn*. Wird diese Symmetrie durch Wegnahme der Spiegelebene reduziert, sind zwei verschiedene monokline Untergruppen mit Gleitspiegelebenen möglich. Behält man die Gleitspiegelebene *c* kommt man zur Kristallstruktur von $\text{K}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ und $\text{Rb}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$, behält man dagegen die Gleitspiegelebene *n* gelangt man zum Strukturtyp des $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$. Aus diesem Grund kann die Ähnlichkeit zwischen den Strukturen dieser Verbindungen durch Symmetriereduktion eines gemeinsamen Aristotyps erklärt werden.

Das Bestreben der Tricyanomelaminat-Ionen, mit größer werdenden Kationen die Anionen eher in ebenen Schichten anzuordnen, ist genau gegenläufig zum Verhalten der Dicyanamide. Hier bilden bevorzugt die Verbindungen mit kleinen Kationen ebene Schichten aus. Dies ist verständlich, wenn man annimmt, daß sowohl bei den Dicyanamiden als auch bei den Tricyanomelaminaten eine Schichtstruktur angestrebt wird, gleichzeitig aber die gegenseitige Koordination von Kationen und N-Atomen energetisch günstig sein soll. Bei den kleineren Dicyanamiden ist dies leichter in Kombination mit den kleineren Kationen erreichbar, bei den größeren Tricyanomelaminat-Ionen dagegen eher mit großen.

3.1.2.3 Erdalkalidicyanamide $M[N(CN)_2]_2$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba)

Synthesen und temperaturabhängige Messungen

Die Synthesen der Erdalkalidicyanamide wurde ebenfalls von *Jürgens* in diesem Arbeitskreis durchgeführt und sind Gegenstand ihrer geplanten Dissertation.^[206] Wie die Alkalidicyanamide werden die Erdalkalidicyanamide durch Ionenaustausch mit $Na[N(CN)_2]$ (Fluka, $\geq 96\%$) hergestellt. Als leicht lösliche Erdalkali-Salze, mit denen die Säulen mit Ionentauscher-Harz (Merck, Ionenaustaucher I, Art 4765) aufgefüllt wurden, wurden $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Fluka, p. a., $> 98\%$), $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Merck, p. a.), $SrBr_2 \cdot 6H_2O$ (Alfa Aesar, 95%) und $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ (Riedel-deHaën, $> 98\%$) verwendet. Die Erdalkalidicyanamide wurden durch Eindampfen der wässrigen Lösung als farblose Pulver erhalten. Aus der Lösung von $Mg[N(CN)_2]_2$ bildet sich nach Verdunsten des Lösungsmittels $Mg[N(CN)_2]_2 \cdot 3H_2O$, dessen Kristallstruktur bislang noch nicht aufgeklärt werden konnte und aus dem erst nach thermischer Entwässerung $Mg[N(CN)_2]_2$ entsteht. Auf einem Mettler DSC 25 (Heizrate 10 °C/min) wurden von den Erdalkalidicyanamiden DSC-Kurven von Raumtemperatur bis etwa 500 °C aufgenommen.

Röntgenographische Untersuchungen

Die röntgenographischen Untersuchungen der Erdalkalidicyanamide erfolgten wie bei den Alkalidicyanamiden mit konventioneller Röntgenbeugung an Pulvern. Die Proben wurden in Debye-Scherrer-Geometrie mit Kapillare auf einem STOE Stadi P Pulverdiffraktometer gemessen, $Mg[N(CN)_2]_2$, $Ca[N(CN)_2]_2$ und $Sr[N(CN)_2]_2$ mit $CuK\alpha_1$ -Strahlung, $Ba[N(CN)_2]_2$ dagegen wurde wegen der höheren Absorption für Röntgenstrahlung mit $MoK\alpha_1$ -Strahlung gemessen. Die Indizierung wurde wiederum mit dem Programm ITO durchgeführt.^[48]

$Mg[N(CN)_2]_2$ wurde mit ähnlichen Gitterparameter und der gleichen Raumgruppe (*Pnmm*) wie die Dicyanamide der Übergangsmetalle $M[N(CN)_2]_2$, (M = Cr, Mn, Co, Ni, Cu)^[185-189] indiziert, die isotyp sind. Die Atomkoordinaten von $Ni[N(CN)_2]_2$ ^[186] wurden als Startparameter für die Rietveld-Verfeinerung von $Mg[N(CN)_2]_2$ verwendet. $Ca[N(CN)_2]_2$ und $Sr[N(CN)_2]_2$ kristallisieren in der Raumgruppe *C2/c* und besitzen ähnliche Gitterparameter, weshalb Isotypie zwischen den beiden Verbindungen angenommen wurde. Die Kristallstruktur von $Sr[N(CN)_2]_2$ wurden ab-initio aus den Pulverdaten mit Direkten Methoden unter der Verwendung der Programme EXTRA^[57] und SIRPOW^[58] gelöst. Die Atompositionen von $Sr[N(CN)_2]_2$ wurde auch als Startwerte für die Rietveld-Verfeinerung von $Ca[N(CN)_2]_2$ benutzt. $Ba[N(CN)_2]_2$ kristallisiert in der Raumgruppe *Pnma*, die Kristallstruktur wurde ebenfalls mit Direkten Methoden (Programme EXTRA und SIRPOW) gelöst.

Die Rietveld-Verfeinerung erfolgte für alle Verbindungen mit dem Programm GSAS.^[55] In den Diffraktogrammen von $\text{Mg}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$, $\text{Ca}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ und $\text{Sr}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ wurden schwache Beugungsreflexe des Eduktes $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ festgestellt. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen sind in Abb. 3.1-49 bis 3.1-52 dargestellt und die kristallographischen Daten in Tab. 3.1-35 bis 3.1-38 aufgelistet.

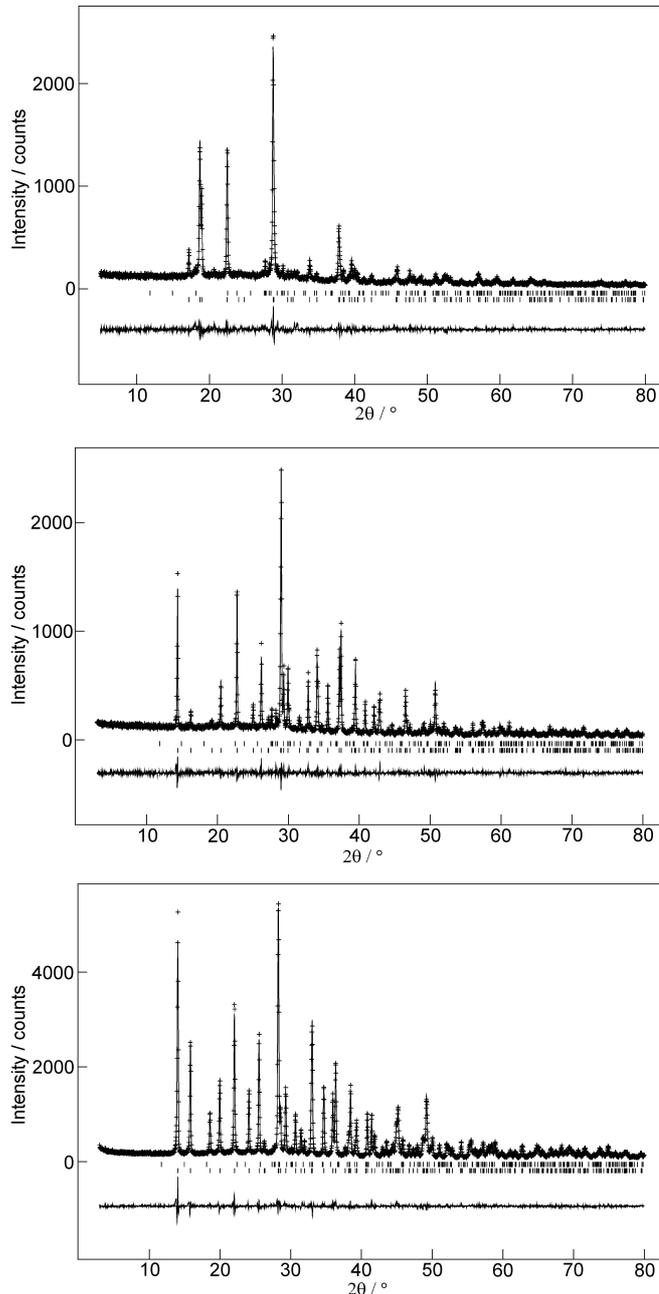


Abb. 3.1-49 bis 3.1-51: Beobachtete (Kreuze) und berechnete (Linie) Röntgenpulverdiffraktogramme sowie Differenzprofile der Rietveld-Verfeinerungen von $\text{Mg}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$, $\text{Ca}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ und $\text{Sr}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung). Die unteren Reihen vertikaler Striche geben die möglichen Reflexpositionen von $\text{Mg}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$, $\text{Ca}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ bzw. $\text{Sr}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ an, die oberen Reihen $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$.

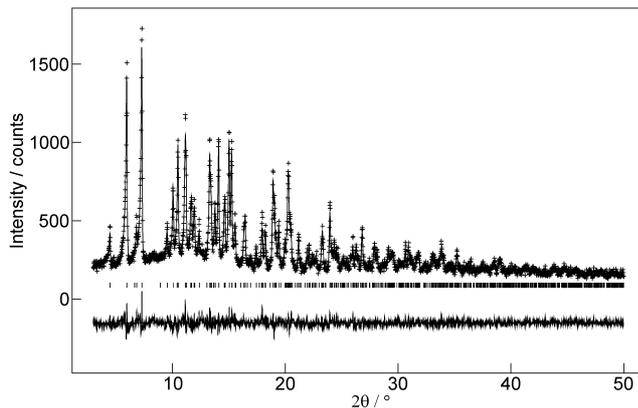


Abb. 3.1-52: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ba}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung). Die Reihe vertikaler Striche gibt die möglichen Reflexpositionen von $\text{Ba}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ an.

Tab. 3.1-35: Kristallographische Daten und Angaben zur Rietveld-Verfeinerung der Erdalkalidicyanamide.

Formel	$\text{Mg}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$	$\text{Ca}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$	$\text{Sr}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$	$\text{Ba}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$
M_r [g mol^{-1}]	156,40	172,17	219,71	269,43
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pn</i> nm (Nr. 58)	<i>C2/c</i> (Nr. 15)	<i>C2/c</i> (Nr. 15)	<i>Pn</i> ma (Nr. 62)
Diffraktometer	STOE Stadi P	STOE Stadi P	STOE Stadi P	STOE Stadi P
Strahlung, λ [μm]	$\text{CuK}\alpha_1, 154,06$	$\text{CuK}\alpha_1, 154,06$	$\text{CuK}\alpha_1, 154,06$	$\text{MoK}\alpha_1, 70,93$
Gitterparameter [μm , °]	$a = 617,14(3)$ $b = 716,97(3)$ $c = 740,35(5)$	$a = 1244,55(3)$ $b = 607,97(1)$ $c = 789,81(1)$ $\beta = 98,864(2)$	$a = 1279,63(2)$ $b = 624,756(8)$ $c = 817,56(1)$ $\beta = 99,787(1)$	$a = 1368,68(7)$ $b = 429,07(7)$ $c = 1226,26(2)$
V [$10^6 \mu\text{m}^3$]	327,58(3)	590,48(2)	644,10(2)	720,14(7)
Z	2	4	4	4
ρ (berechn.) [g cm^{-3}]	1,585	1,936	2,265	2,485
Profilbereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$	$3^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$	$3^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$	$3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$
Datenpunkte	7500	7700	7700	4700
Beugungsreflexe	110	183	194	725
Strukturparameter	13	22	22	25
Profilparameter	17	16	19	16
Verunreinigung [Gew.%]	$\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]: 4,0$	$\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]: 11,4$	$\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]: 7,0$	-
R -Werte	$wR_p = 0,109$ $R_p = 0,086$ $R_F = 0,071$	$wR_p = 0,097$ $R_p = 0,077$ $R_F = 0,045$	$wR_p = 0,073$ $R_p = 0,057$ $R_F = 0,020$	$wR_p = 0,066$ $R_p = 0,053$ $R_F = 0,038$

Tab. 3.1-36: Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [pm^2] von $\text{Mg}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$, Raumgruppe $Pn\bar{m}$. U_{iso} ist definiert als $\exp(-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2)$.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{iso}
Mg	2a	0	0	0	572(15)
C	8h	-0,2647(9)	0,1531(8)	0,3448(9)	558(29)
N1	8h	-0,2057(7)	0,0974(6)	0,2112(4)	478(23)
N2	4g	-0,3334(9)	0,2257(7)	½	427(28)

Tab. 3.1-37: Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [pm^2] von $\text{Ca}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ (obere Zeilen) und $\text{Sr}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ (untere Zeilen), Raumgruppe von beiden $C2/c$. U_{iso} ist definiert als $\exp(-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2)$.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{iso}
Ca	4e	0	0,0982(3)	¼	429(7)
Sr	4e	0	0,0965(1)	¼	334(3)
C1	8f	0,2263(5)	0,4709(9)	0,3050(8)	475(23)
	8f	0,2280(4)	0,4676(8)	0,3146(6)	349(20)
C2	8f	0,0845(4)	0,6216(10)	0,4085(7)	349(22)
	8f	0,0878(4)	0,6152(9)	0,4099(6)	357(19)
N1	8f	0,3126(4)	0,4779(7)	0,2698(6)	428(20)
	8f	0,3082(4)	0,4691(6)	0,2754(6)	464(19)
N2	8f	0,1259(3)	0,4472(9)	0,3424(5)	398(23)
	8f	0,1295(3)	0,4456(7)	0,3460(4)	285(16)
N3	8f	0,0384(3)	0,7650(7)	0,4627(5)	396(20)
	8f	0,0436(3)	0,7543(6)	0,4598(4)	265(16)

Tab. 3.1-38: Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [pm^2] von $\text{Ba}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$, Raumgruppe $Pnma$. U_{iso} ist definiert als $\exp(-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2)$, die Auslenkungsparameter von C und N wurden jeweils abhängig voneinander verfeinert.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{iso}
Ba	4c	0,2124(2)	$\frac{1}{4}$	0,3771(2)	212(3)
C1	4c	0,012(2)	$\frac{1}{4}$	0,614(4)	160(40)
C2	4c	0,175(2)	$\frac{1}{4}$	0,671(2)	160(40)
C3	4c	0,167(2)	$\frac{1}{4}$	0,066(2)	160(40)
C4	4c	0,007(2)	$\frac{1}{4}$	0,152(3)	160(40)
N1	4c	-0,074(2)	$\frac{1}{4}$	0,612(3)	317(26)
N2	4c	0,113(2)	$\frac{1}{4}$	0,591(2)	317(26)
N3	4c	0,235(2)	$\frac{1}{4}$	0,746(2)	317(26)
N4	4c	0,213(2)	$\frac{1}{4}$	0,009(2)	317(26)
N5	4c	0,103(2)	$\frac{1}{4}$	0,161(2)	317(26)
N6	4c	-0,075(2)	$\frac{1}{4}$	0,151(3)	317(26)

Wie bei den Alkalidicyanamiden wurde das temperaturabhängige Verhalten auch bei den Erdalkalidicyanamiden in-situ mit temperaturabhängigen Pulverbeugungs-Experimenten untersucht. Die Messungen wurden auf einem STOE Stadi P Pulverdiffraktometer ($\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung) mit einem computergesteuerten Graphit-Heizaufsatz durchgeführt. Die Proben wurden dazu in Quarz-Kapillaren in 10 °C-Schritten auf etwa 500 °C erhitzt, die Heizrampe betrug 50 °C/min.

Ergebnisse und Diskussion

Thermisches Verhalten der Verbindungen $\text{M}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba)

Alle DSC-Kurven der Dicyanamide der Erdalkalimetalle zeigen einen exothermen Effekt zwischen 300 und 500 °C ($\text{Mg}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$: 440 - 500 °C, $\text{Ca}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$: 350 - 450 °C, $\text{Sr}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$: 320 - 350 °C, $\text{Ba}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$: 320 - 340 und 350 - 440 °C).^[206] Bei den temperaturabhängigen in-situ Untersuchungen am Pulverdiffraktometer verschwinden etwa bei diesen Temperaturen die Reflexe der Erdalkalidicyanamide ($\text{Mg}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$: > 440 °C, $\text{Ca}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$: > 400 °C, $\text{Sr}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$: > 280 °C, $\text{Ba}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$: > 360 °C) und die Proben werden röntgenamorph. Nach dem Abkühlen bleiben alle Proben amorph, der Phasenübergang ist irreversibel. Eine weitere Charakterisierung mit Röntgenbeugung war

daher nicht möglich. Wie IR-Untersuchungen zeigen, handelt es sich bei den amorphen Phasen um keine Verbindungen mit isolierten $[\text{C}_6\text{N}_9]^{3-}$ -Ionen.^[206]

Kristallstrukturen

Mg[N(CN)₂]₂: Mg[N(CN)₂]₂ ist isotyp zu den Übergangsmetall-dicyanamiden M[N(CN)₂]₂ (M = Cr²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺).^[185-189] Die Kristallstrukturen dieser Verbindungen lassen sich vom Rutil-Typ ableiten (Abb. 3.1-53 und 3.1-54). Die Kationen sind von sechs N-Atomen in Form eines tetragonal verzerrten Oktaeders umgeben, die vier äquatorialen Abstände Mg-N (213 pm) sind etwas kürzer als die beiden apikalen (222 pm) (Tab. 3.1-39). Die [N(CN)₂]⁻-Gruppen sind, so wie die O-Atome in Rutil, von drei Kationen umgeben. Im Gegensatz zu den Alkali- und den anderen Erdalkalidicyanamiden besitzt das Dicyanamid-Ion von Mg[N(CN)₂]₂ eine vertikale Spiegelebene. Ebenfalls eine vertikale Spiegelebene besitzt jeweils eines der beiden Dicyanamid-Ionen der beiden Modifikationen von Zn[N(CN)₂]₂.^[212]

Der Ionenradius von Mg²⁺ (72 pm) läßt sich gut mit den Ionenradien der erwähnten zweiwertigen Übergangsmetalle vergleichen (Cr²⁺: 80, Mn²⁺: 83, Co²⁺: 75, Ni²⁺: 69, Cu²⁺: 73 pm),^[217] weshalb Mg-Salze häufig isotyp zu Salzen der zweiwertigen Übergangsmetalle kristallisieren.

Tab. 3.1-39: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in Mg[N(CN)₂]₂

Mg - N1	213,1(4)	4x
Mg - N2	221,9(5)	2x
C - N1	112,8(7)	
C - N2	133,0(6)	
N1 - C - N2	177,7(7)	
C - N2 - C	119,4(8)	

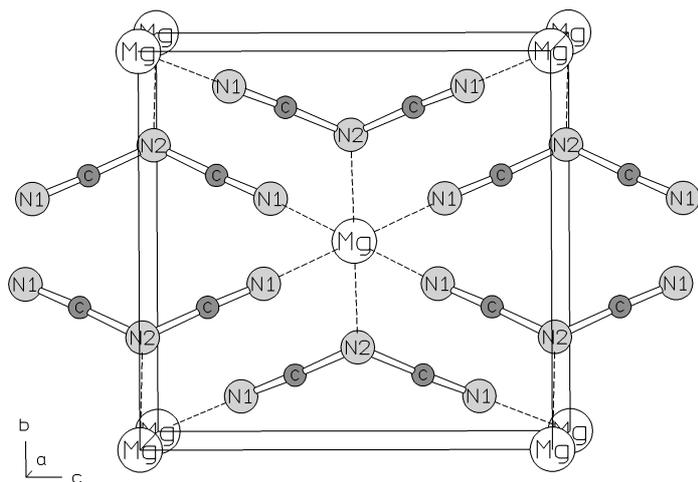


Abb. 3.1-53: Kristallstruktur von $\text{Mg}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$, Blick entlang $[100]$.

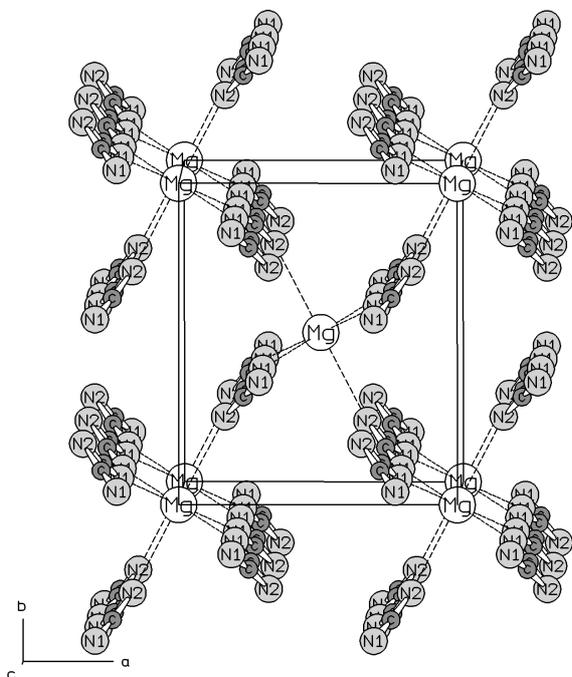


Abb. 3.1-54: Kristallstruktur von $\text{Mg}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$, Blick entlang $[001]$.

$\text{Ca}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ und $\text{Sr}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$: $\text{Ca}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ und $\text{Sr}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ sind zueinander isotyp. Ihre Strukturen bestehen aus M^{2+} -Ionen, die in Schichten angeordnet sind, die wiederum durch die $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ -Ionen miteinander verbunden werden (Abb. 3.1-55 und 3.1-56). Die Kationen sind von acht N-Atomen aus verschiedenen $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ -Ionen umgeben, die ein unregelmäßiges quadratisches Antiprisma bilden. Zwei der N sind verbrückend (N2) die anderen sechs sind terminal. Der durchschnittliche Abstand Ca-N (Sr-N) beträgt 258 pm (271 pm) (Tab. 3.1-40). Im Kristall haben die $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ -Ionen die kristallographische

Symmetrie C_1 , aber wie in den anderen Dicyanamiden sind die Anionen gewinkelt und planar mit der annähernden Punktsymmetrie C_{2v} .

Die Kristallstruktur von $\text{Ca}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ und $\text{Sr}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ ähnelt der von $\text{Pb}(\text{SCN})_2$,^[218] in der die Umgebung von Pb^{2+} und die Anordnung der Anionen vergleichbar ist. Der Ersatz des S-Atoms im Thiocyanat-Ion durch eine NCN-Gruppe führt die Struktur von $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ in die von $\text{Ca}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ über. Eine ähnliche Beziehung wurde für $\alpha\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ und $\alpha\text{-Rb}[\text{N}(\text{CN})_2]$ im Vergleich mit KSCN festgestellt (Kapitel 3.1.2.2).

Tab. 3.1-40: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in $\text{Ca}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ und $\text{Sr}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$.

	Ca	Sr
M - N1	247,2(5) 2x	262,2(4) 2x
M - N2	267,2(5) 2x	277,1(4) 2x
M - N3	262,8(4) 2x	273,8(4) 2x
M - N3	253,1(4) 2x	269,5(4) 2x
C1 - N1	115,2(7)	112,6(5)
C1 - N2	133,5(6)	133,5(5)
C2 - N2	132,1(7)	133,3(5)
C2 - N3	116,1(7)	114,9(5)
N1 - C1 - N2	175,8(7)	172,4(7)
N2 - C2 - N3	173,3(7)	174,2(6)
C1 - N2 - C2	115,8(6)	116,6(5)

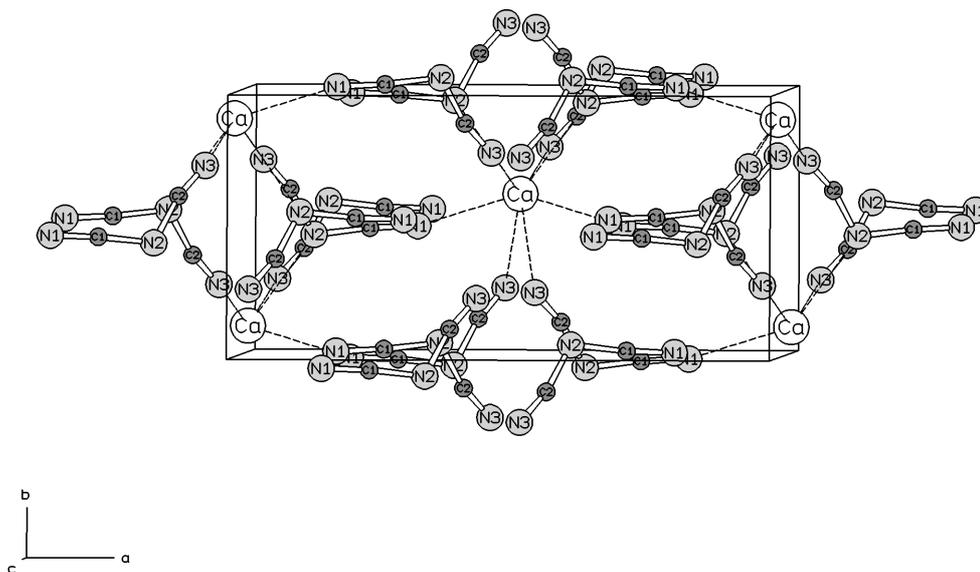


Abb. 3.1-55: Kristallstruktur von $\text{Ca}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$, Blick entlang $[001]$; die Kristallstruktur von $\text{Sr}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ ist isotyp.

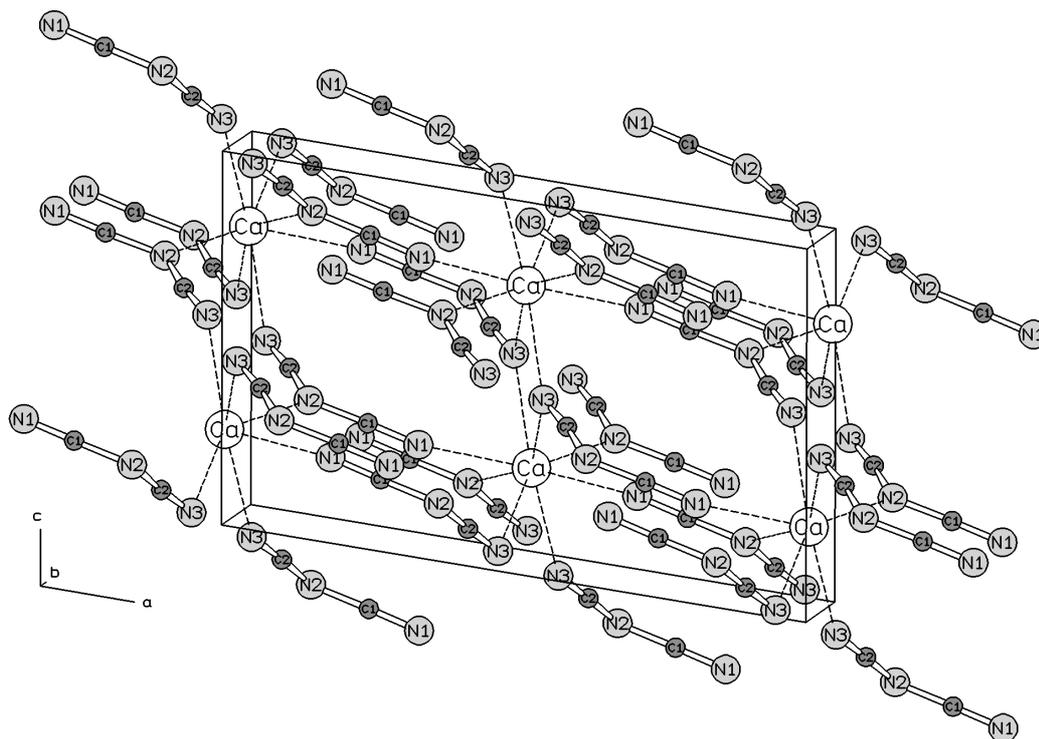


Abb. 3.1-56: Kristallstruktur von $\text{Ca}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$, Blick entlang $[010]$.

$\text{Ba}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$: So wie sich die Kristallstruktur von $\text{Mg}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ vom Rutil-Typ, einem AB_2 -Strukturtyp, ableitet, kann man die Struktur von $\text{Ba}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ von einem anderen AB_2 -Typ, dem Cotunnit-Typ (PbCl_2), ableiten. In diesem Strukturtyp kristallisieren viele Halogenide und Chalkogenide, die Koordinationszahl der Kationen in diesem Typ ist die höchste für ionischen Verbindungen der Formel AB_2 .

In $\text{Ba}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ liegen alle Atome in Schichten parallel (010) auf der Höhe $y = \frac{1}{4}$ bzw. $\frac{3}{4}$. Ba^{2+} ist von jeweils drei N-Atomen der Schicht darüber und darunter umgeben, wodurch sich ein trigonales Prisma bildet (Abb. 3.1-57). Mit drei zusätzlichen N-Atomen der gleichen Schicht wie das jeweilige Ba^{2+} ergibt sich als Koordinationspolyeder ein dreifach überkappedes trigonales Prisma aus neun N-Atomen (Abb. 3.1-58). Zwei der N-Atome, die die Prismenflächen überkappen, sind verbrückend (N2, N5), alle anderen sind terminal. Die interatomaren Abstände Ba-N zu den N-Atomen des trigonalen Prismas sind etwas kürzer (278 - 288 pm) als die zu den überkappenden N-Atomen (293 - 304 pm) (Tab. 3.1-41).

In $\text{Ba}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ existieren zwei kristallographisch unterschiedliche $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ -Ionen, deren N-Atome auf unterschiedliche Weise von Ba^{2+} koordiniert sind. In einem Anion (N4-C3-N5-N4-N5) bildet nur ein terminales N-Atom zwei Bindungen zu Ba^{2+} , im anderen Anion sind zwei N-Atome vorhanden, die zu zwei Ba^{2+} benachbart sind. Die Existenz zweier unterschiedlich koordinierter $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ -Ionen ist auch im IR-Spektrum zu sehen, wo die

meisten Banden eine deutliche Aufspaltung zeigen.^[206] Beide Anionen haben die Punktsymmetrie C_s die sich aber C_{2v} annähert. Die interatomaren Abstände sind mit denen anderer Dicyanamide vergleichbar, konnten aber aufgrund der komplexen Struktur nicht genauer bestimmt werden.

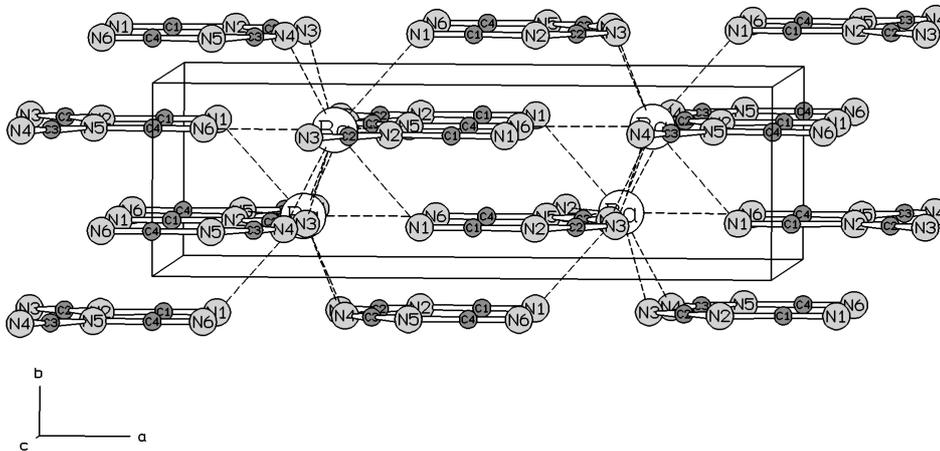


Abb. 3.1-57: Kristallstruktur von $Ba[N(CN)_2]_2$, Blick entlang $[001]$.

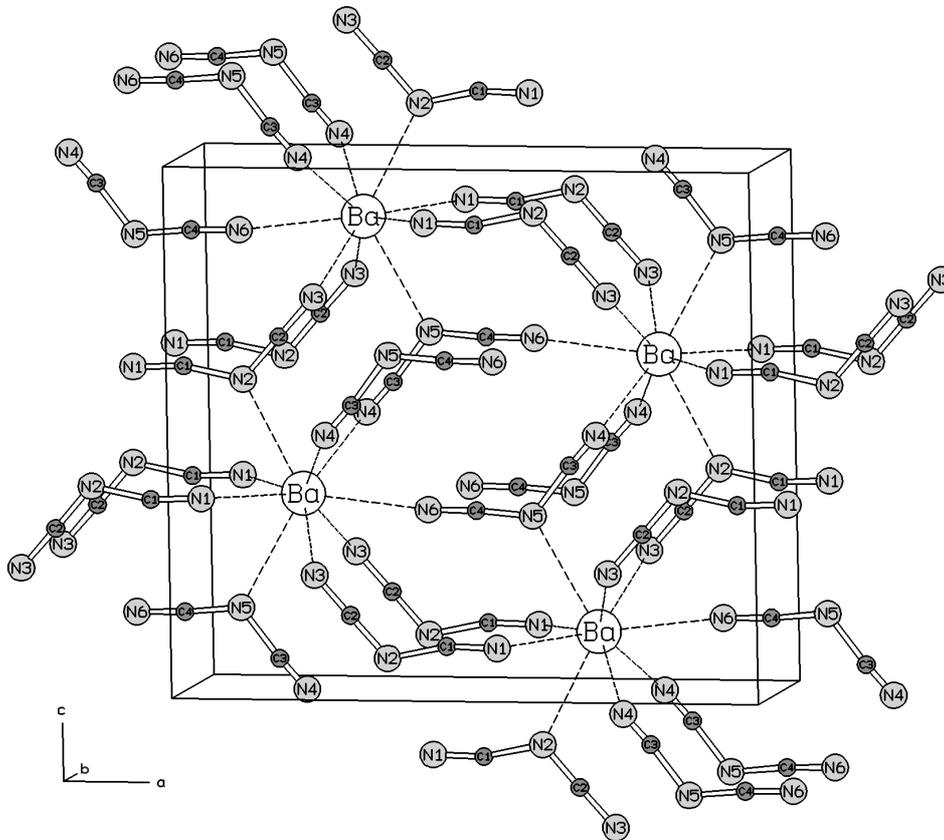


Abb. 3.1-58: Kristallstruktur von $Ba[N(CN)_2]_2$, Blick entlang $[010]$.

Tab. 3.1-41: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in Ba[N(CN)₂]₂.

Ba - N1	287(1)	2x	Ba - N2	295(3)
Ba - N3	278(2)	2x	Ba - N5	304(3)
Ba - N4	288(2)	2x	Ba - N6	293(2)
C1 - N1	117(3)		C3 - N4	93(4)
C1 - N2	142(3)		C3 - N5	146(3)
C2 - N2	129(3)		C4 - N5	132(3)
C2 - N3	123(3)		C4 - N6	113(3)
N1 - C1 - N2	167(5)		N4 - C3 - N5	176(4)
N2 - C2 - N3	178(3)		N5 - C4 - N6	176(5)
C1 - N2 - C2	119(3)		C3 - N5 - C4	122(3)

Allgemeine Diskussion zu den Erdalkalidicyanamiden M[N(CN)₂]₂ (M = Mg, Ca, Sr, Ba)

Für die Geometrie der Dicyanamid-Ionen der Erdalkalidicyanamide gilt in etwa das, was bereits für die Alkalidicyanamide diskutiert wurde. Punktsymmetrien und durchschnittliche Bindungslängen und Winkel sind in Tab. 3.1-42 aufgelistet. Auch hier gilt, daß die kristallographische Punktgruppe niedriger ist als die Punktgruppe der Molekülionen. Wie in den Alkalidicyanamiden sind die terminalen Abstände C-N mit durchschnittlich 113 pm kürzer als die verbrückenden mit 135 pm, und auch die durchschnittlichen Winkel C-N-C und N-C-N (119° bzw. 175°) sind vergleichbar. Die Ähnlichkeit der Strukturen von Ca[N(CN)₂]₂ und Sr[N(CN)₂]₂ mit der von Pb(SCN)₂ zeigt wiederum die Beziehung zwischen den isolobalen Anionen [N(CN)₂]⁻ und [SCN]⁻.

Tab. 3.1-42: Punktsymmetrien, Bindungslängen und Winkel der Dicyanamid-Ionen der Erdalkalidicyanamide.

Formel	Punkt- symmetrie	<C-N _{terminal} > [pm]	<C-N _{verbrück.} > [pm]	<C-N-C> [°]	<N-C-N> [°]
Mg[N(CN) ₂] ₂	C _s	113	133	119	178
Ca[N(CN) ₂] ₂	C ₁	116	133	116	175
Sr[N(CN) ₂] ₂	C ₁	114	133	117	173
Ba[N(CN) ₂] ₂	C _s	120	136	119	173
	C _s	103	139	122	176
durchschnittliche Werte:		<113>	<135>	<119>	<175>

Im Gegensatz zu den Alkalidicyanamiden $M[N(CN)_2]$ ($M = Na, K, Rb$) durchlaufen die Erdalkalidicyanamide $M[N(CN)_2]_2$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) keine Phasenübergänge und trimerisieren nicht zu kristallinen Tricyanomelaminaten. Dies liegt vermutlich an der höheren Ladungsdichte der Erdalkalimetalle und der damit verbundenen geringeren Beweglichkeit der Ionen im Kristall.

3.2 Neutronenbeugung an Pulvern

Einleitung

Wie im allgemeinen Teil dieser Arbeit aufgeführt, gibt es zwei wichtige Anwendungsgebiete der Neutronenbeugung in der Strukturbestimmung: erstens die Auffindung leichter Atome neben schweren und zweitens die Unterscheidung von Elementen, die im Periodensystem benachbart sind. In diesem Kapitel sollen die Strukturaufklärung eines Imides als Beispiel für die Auffindung des leichten Wasserstoffatoms, sowie ein Oxonitridophosphat und zwei Oxonitridosilicate als Fälle für die Unterscheidung von Sauerstoff und Stickstoff mit Hilfe von Neutronen-Pulverbeugung beschrieben werden.

3.2.1 Strontiumimide β -SrNH und β -SrND

Einleitung

Wie andere Salze mit ladungsasymmetrischen Anionen (z.B. Amide oder Hydroxide) zeigen Imide häufig interessante Phasenumwandlungen und strukturelle Veränderungen mit der Temperatur. Mehrere Hochtemperaturphasen der Erdalkaliimide kristallisieren im kubischen NaCl-Strukturtyp mit rotationsfehlgeordneten Anionen.^[219-222]

Für SrNH wurden zwei Strukturmodelle mit Fehlordnung der Anionen beschrieben.^[219,220]

In der Strukturverfeinerung aus Neutronenpulverdaten von kubischem SrND wurden die ND^{2-} -Ionen als „rigid body“ auf der allgemeinen Position der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit einem Besetzungsfaktor von $1/48$ verfeinert.^[219] Dieses Modell zeigt einen großen Anteil an rotatorischer Fehlordnung des Dipols, doch überwiegt die Orientierung der Anionen in Richtung der Sr_6 -Oktaederflächen. Die Verfeinerung von Neutronenbeugungsdaten mit einem Zweiphasenmodell $\text{Sr}_2(\text{D})\text{N}/\text{SrND}$ ^[220] ergab eine leicht verzerrte, kubisch dichte Anordnung von Sr^{2+} , in der schichtweise in Domänen Hydrid- und Nitridionen bzw. Imidionen Oktaederlücken vollständig und geordnet jeweils zu einem Drittel einnehmen. Die D-Atome besetzen hier die Wyckoff-Position $32f$ der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit einem Besetzungsfaktor $1/8$. Die fehlgeordneten ND^{2-} -Ionen zeigen auf die Mitten der Sr_6 -Oktaederflächen.

Ein analoges Fehlordnungsmodell wurde zur Beschreibung der Hochtemperaturphase von BaND benutzt.^[221] Unterhalb 192 K kristallisiert BaND tetragonal, wobei der vergrößerte c -Gitterparameter auf eine Orientierung der ND^{2-} -Ionen ungefähr in Richtung $[001]$ hinweist. Es wurden zwei verschiedene Modelle in den Raumgruppen $I4/mmm$ und $\bar{4}m2$ vorgeschlagen, in denen die N-Positionen zweifach aufgespalten sind, und die D auf acht- bzw. vierfachen Splitlagen liegen.

Einkristallröntgenbeugungs-Untersuchungen an CaNH bei Zimmertemperatur zeigten eine ungewöhnliche, elektrostatisch ungünstige Anordnung der H-Atome, die in Richtung der Oktaederecken (also auf die Ca²⁺-Ionen) ausgerichtet sind.^[222] Bis 100 K wurde bei CaNH keine Phasenumwandlung festgestellt.

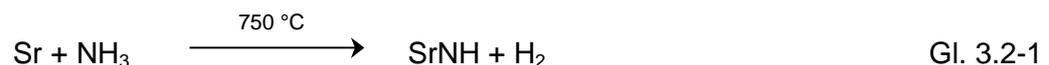
Vor diesem Hintergrund ergänzen die Synthese, Struktur und Eigenschaften des bislang unbekanntes β -SrNH die unvollständigen Kenntnisse über die Substanzklasse der Erdalkaliimide.

Zur Darstellung von zitronengelbem SrNH sowie der deuterierte Verbindung SrND wurden verschiedene Synthesewege mitgeteilt, wie die thermische Zersetzung von Sr(NH₂)₂,^[223] die Umsetzung von Sr₂N mit Wasserstoff bzw. Deuterium^[219] oder die Reaktion von Natriumamid mit Sr(NH₂)₂.^[224] Bei Versuchen zur Synthese von bislang unvollständig charakterisiertem Strontiumnitrid Sr₃N₂ durch Umsetzung von elementarem Strontium mit strömendem NH₃ erhielt *Schultz-Coulon* im Rahmen ihrer Doktorarbeit in diesem Arbeitskreis eine neue dunkelgelbe Modifikation von Strontiumimid, β -SrNH, die orthorhombisch kristallisiert.^[89]

Synthese und Eigenschaften

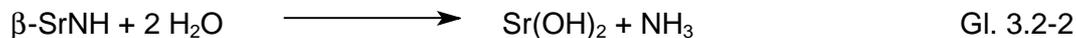
Synthese und Eigenschaften von β -SrNH bzw. β -SrND wurden bereits ausführlich von *Schultz-Coulon* in ihrer Dissertation beschrieben,^[89] sie sollen hier nur kurz wiedergegeben werden.

β -SrNH bzw. β -SrND wurden durch Umsetzung von Sr-Metall mit NH₃ bzw. Deuteroammoniak ND₃ im Strömungsrohr gemäß Gl. 3.1-1 synthetisiert.



Zur Darstellung wurden zerkleinerte Brocken Strontium (Fa. ABCR, 99,95 %, 0,5 mmol pro Ansatz) in einem Quarzröhrchen (Durchmesser: 15 mm), das mit Wolfram-Folie (Fa. Plansee) ausgekleidet war, im Argon-Gegenstrom in ein Strömungsrohr eingebracht. Innerhalb von 3 h wurde das Metall unter strömendem NH₃ (Fa. Linde, 3.8, über KOH getrocknet) bzw. ND₃ (Fa. Isocom, 99 Atom % D, über KOH getrocknet) langsam auf 750 °C erhitzt, 3 h bei dieser Temperatur belassen und anschließend unter getrocknetem N₂-Strom auf Raumtemperatur abgekühlt. Phasenreine Proben von β -SrNH bzw. β -SrND in präparativen Mengen wurden erst nach genauer Optimierung der Reaktionsbedingungen durch *Putz* in diesem Arbeitskreis erhalten. So sollte das Imid im NH₃-Strom lediglich bis 600 °C abgekühlt werden, da andernfalls deutlich mit Strontiumamid Sr(NH₂)₂ verunreinigte Produkte erhalten werden. Außerdem erwies sich eine eher geringe Strömungsgeschwindigkeit des NH₃ als günstig.

Phasenreines β -SrNH (bzw. β -SrND) entsteht unter diesen Bedingungen als eidottergelbes und feinkristallines Pulver. Die Verbindung ist pyrophor und reagiert in heftiger Reaktion mit Wasser unter Feuererscheinung und Bildung von Ammoniak (Gl. 3.2-2).



Bereits beim vorsichtigen Zerreiben im Achatmörser unter Argon-Schutzgas verändert sich β -SrNH. Dabei wechselt die Farbe der Verbindung von gelb nach braun und im Röntgen-Pulverdiffraktogramm sind nur stark verbreiterte Reflexe zu beobachten. Einkristalle von β -SrNH konnten bislang auch bei unterschiedlicher Variation aller Versuchsparameter nicht erhalten werden.

Zur chemischen Analyse wurde β -SrNH in einem Rundkolben unter Argon-Schutzgas mit 10 %iger H_2SO_4 hydrolysiert. Strontium wurde komplexometrisch und Stickstoff photometrisch bestimmt, die Ermittlung des Wasserstoff-Gehaltes wurde von der Fa. Mikroanalytisches Labor Pascher, Remagen, durchgeführt. Elementaranalyse: β -SrNH; 102,64 amu; Sr 84,7 (ber. 85,4), N 12,9 (13,6), H 1,02 (0,98) Gew.-%.^[89]

Das IR-Spektrum von β -SrNH zeigt eine scharfe, intensitätsstarke Bande bei 3145 cm^{-1} , deren Lage und Form typisch für N-H-Valenzschwingungen von Imiden ist. Die entsprechende N-D-Valenzschwingungsbande von β -SrND ist erwartungsgemäß zu deutlich geringeren Wellenzahlen verschoben und liegt bei 2325 cm^{-1} .^[89]

Röntgenographische Untersuchungen

Röntgen-Pulverdiffraktogramme von β -SrNH und β -SrND wurden mit einem Pulverdiffraktometer D5000 (Fa. Siemens) unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung (Ge-Monochromator) und einem linearen, ortsempfindlichen Detektor (Fa. MBraun, Garching) in Debye-Scherrer-Geometrie (Glaskapillare, Durchmesser 0,3 mm) erhalten. Die Indizierung der Diffraktogramme von β -SrNH und β -SrND (Tab. 3.2-1) gelang mit den Programmen ITO^[49] und TREOR-90^[47,48] (de Wolff-Gütekriterium $M_{20} = 42$ (β -SrNH) bzw. 39 (β -SrND)). Aus den beobachteten Bedingungen für das systematische Auftreten von Reflexen ergaben sich als mögliche Raumgruppen $Pn2_1a$ oder $Pnma$, wobei letztere durch die erfolgreiche Strukturbestimmung und -verfeinerung bestätigt wurde. Ausgehend vom Volumen der Elementarzelle von β -SrNH und der Summe der Biltzschen Rauminkremente^[225] ergaben sich vier Formeleinheiten SrNH pro Elementarzelle. Mit dem Programm EXTRA^[57] wurden 51 integrierte Reflex-Intensitäten aus dem Diffraktogramm

von SrND entfaltet und als Eingabe für das Programm SIRPOW.92^[58] zur Strukturlösung mit Direkten Methoden verwendet. Auf Anhieb ließen sich die Sr- und N-Atome lokalisieren.

Die Rietveld-Verfeinerung der Pulver-Beugungsdaten wurde mit dem Programmsystem GSAS^[55] durchgeführt. Die Profilform der Beugungsreflexe wurde durch eine Pseudo-Voigt-Funktion^[67] angeglichen und ihre Asymmetrie durch eine Funktion nach *Finger et al.*^[66] korrigiert.

Die Abhängigkeit der Halbwertsbreiten vom Beugungswinkel 2θ einiger gut aufgelöster, einzeln angepaßter Beugungsreflexe von β -SrND ist in Abb. 3.2-2 dargestellt. Man erkennt eine deutliche Anisotropie der Halbwertsbreiten; als anisotrope Verbreiterungsachse läßt sich die kristallographische Richtung [101] bestimmen. Dieser Effekt wurde bei der Rietveld-Verfeinerung mit dem Programm GSAS durch Anwendung einer modifizierten Lorentz-Komponente der Reflexform zufriedenstellend approximiert.

Die Strukturverfeinerung (4 Ortsparameter, 2 Auslenkungsparameter) von β -SrNH (β -SrND) konvergierte mit $wR_p = 0,098$ (0,098), $R_p = 0,075$ (0,063) und $R_f = 0,044$ (0,050). Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung für β -SrNH und β -SrND sind in Abb. 3.2-3 dargestellt, die wichtigsten Daten zu den Verfeinerungen, die Atomkoordinaten und ausgewählte interatomaren Abstände sind in den Tab. 3.2-1, 3.2-2 und 3.2-3 aufgelistet. Die Positionen der H-Atome ließen sich mittels Röntgenbeugung nicht ermitteln.

Tab. 3.2-1: Kristallographische Daten und Angaben zu den Messungen von β -SrNH und β -SrND mit Röntgen- und Neutronenstrahlung

Formel	β -SrNH (Röntgendaten)	β -SrND (Röntgendaten)	β -SrND (Neutronendaten)
M_r [g mol ⁻¹]	102,64	103,64	103,64
Kristallsystem		orthorhombisch	
Raumgruppe		<i>Pnma</i> (Nr. 62)	
Pulverdiffraktometer	Siemens D5000	Siemens D5000	D2B (ILL)
Strahlung, λ [pm]	CuK α_1 , 154,06	CuK α_1 , 154,06	Neutronen, 159,38
Temperatur [K]	293	293	300
Gitterparameter [pm]	$a = 757,70(1)$ $b = 392,260(4)$ $c = 569,652(9)$	$a = 756,54(2)$ $b = 392,654(9)$ $c = 565,28(2)$	$a = 757,43(4)$ $b = 392,86(2)$ $c = 565,47(3)$
V [10 ⁶ pm ³]	169,310(4)	167,923(8)	168,26(2)
Z		4	

Fortsetzung Tab. 3.2-1.

ρ (berechnet) [g cm ⁻³]	4,026	4,099	4,091
Profilbereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 105^\circ$	$5^\circ \leq 2\theta \leq 105^\circ$	$10^\circ \leq 2\theta \leq 150^\circ$
Beobachtete Reflexe	113	113	180
Atomparameter	6	6	9
Profilparameter	18	18	18
R -Werte	$wR_p = 0,098$ $R_p = 0,075$ $R_F = 0,044$	$wR_p = 0,098$ $R_p = 0,063$ $R_F = 0,050$	$wR_p = 0,073$ $R_p = 0,054$ $R_F = 0,069$

Tab. 3.2-2: Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [pm²] von β -SrNH und β -SrND (Röntgendaten).

	Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{iso}
β -SrNH	Sr	4c	0,1452(1)	$\frac{1}{4}$	0,6962(1)	60(3)
	N	4c	0,1105(8)	$\frac{1}{4}$	0,2439(9)	53(1)
β -SrND	Sr	4c	0,1456(2)	$\frac{1}{4}$	0,7008(2)	150(4)
	N	4c	0,115(1)	$\frac{1}{4}$	0,246(2)	166(21)

Tab. 3.2-3: Ausgewählte Abstände [pm] in β -SrNH und β -SrND (Röntgendaten).

	β -SrNH	β -SrND
Sr - N	259,0(5)	258,1(11)
Sr - N	271,1(4) 2x	268,3(5) 2x
Sr - N	277,8(4) 2x	279,9(6) 2x
Sr - N	313,1(5)	309,1(11)
<Sr - N>	278,3	277,3

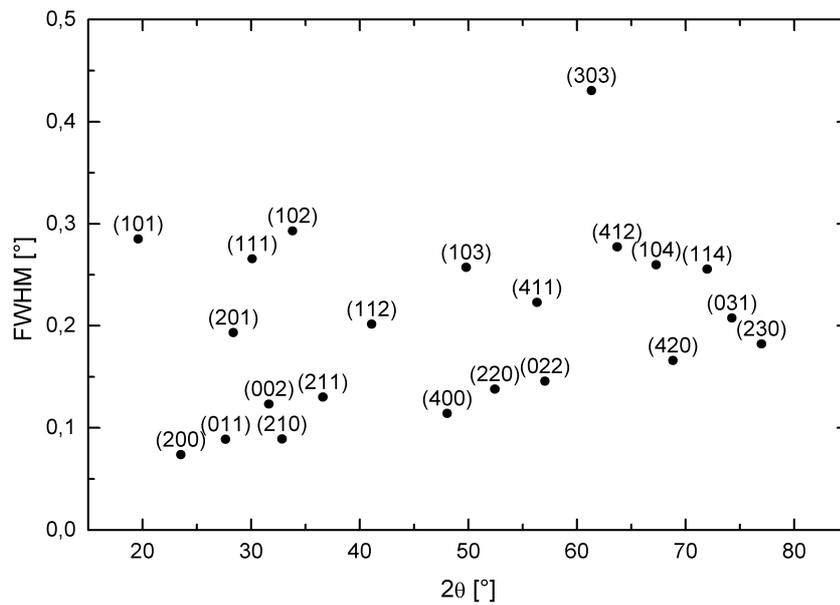


Abb. 3.2-1 Verteilung von ausgewählten Halbwertsbreiten (FWHM) des Röntgenbeugungs-diffraktogramms von β -SrND. Die Richtung [101] ist als anisotrope Verbreiterungsachse zu erkennen.

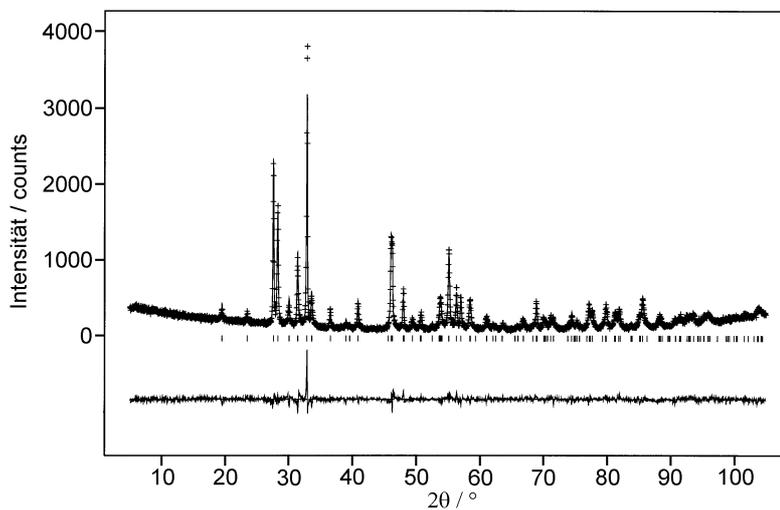


Abb. 3.2-2 Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm ($\lambda = 154,06$ pm) sowie Differenz-Profil der Rietveld-Verfeinerung von β -SrNH. Erlaubte Positionen der Reflexe sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet.

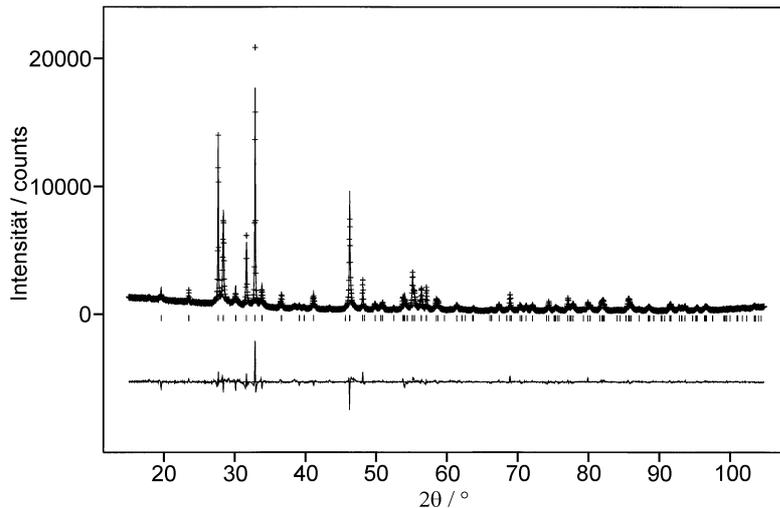


Abb. 3.2-3: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm ($\lambda = 154,06$ pm) sowie Differenz-Profil der Rietveld-Verfeinerung β -SrND. Erlaubte Positionen der Reflexe sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet.

Neutronenbeugung-Untersuchungen

Für die Neutronenbeugungs-Untersuchungen wurden etwa 2 g β -SrND unter Argon-Schutzgas in eine Vanadium-Küvette (Durchmesser: 8 mm, Länge: 40 mm) gefüllt und diese luftdicht verschlossen. Die Beugungsexperimente wurden am Hochflußreaktor des Institute Laue Langevin (ILL) in Grenoble/Frankreich unter Verwendung des hochauflösenden Pulverdiffraktometers D2B durchgeführt. Mit einem Ge(335)-Monochromator wurde eine Wellenlänge von 159,38 pm eingestellt, die Vanadium-Küvette mit der Probe befand sich während der Messungen in einem Kryostaten.

Nach temperaturabhängigen Neutronenbeugungs-Untersuchungen zwischen 10 und 300 K ($\Delta T = 50$ K) zeigt sich keine wesentliche Veränderung des Diffraktogramms von β -SrNH in diesem Temperaturbereich. Allerdings trat in den Diffraktogrammen bei 10 und 50 K ein zusätzlicher Reflex mit $d = 328$ bzw. 332 pm auf, der keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden konnte. Weitere kurze Messungen zwischen 50 und 80 K ($\Delta T = 10$ K) zeigten, daß dieser Reflex über 60 K wieder verschwindet.

Die bei den röntgenographischen Untersuchungen beobachtete Anisotropie der Halbwertsbreiten für die Beugungsreflexe von β -SrNH wurde auch bei den Neutronenbeugungs-Untersuchungen gefunden. Der a - und der c -Gitterparameter nehmen im Bereich $10 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ exponentiell und der b -Gitterparameter annähernd linear mit der Temperatur zu (Abb. 3.2-4).

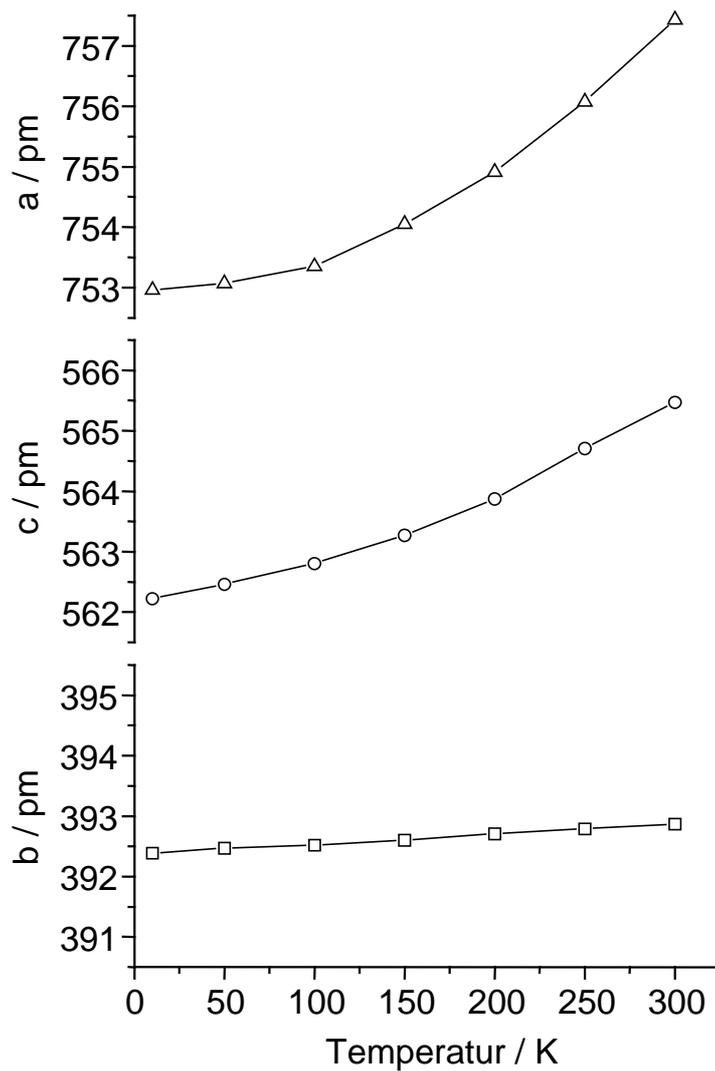


Abb. 3.2-4: Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter von β -SrND.

Ausgehend von den mittels Röntgenbeugung ermittelten Atomkoordinaten von Sr und N wurde die Position von Deuterium in β -SrND durch Auswertung einer Fourier-Synthese ermittelt. Als Beispiel für die Ergebnisse der Neutronenbeugungsuntersuchungen sind für β -SrND bei 300 K die kristallographischen Daten in Tab. 3.2-1 und die endgültigen Atomkoordinaten und thermischen Auslenkungsparameter in Tab. 3.2-4 angegeben. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind in Abb. 3.2-5 dargestellt.

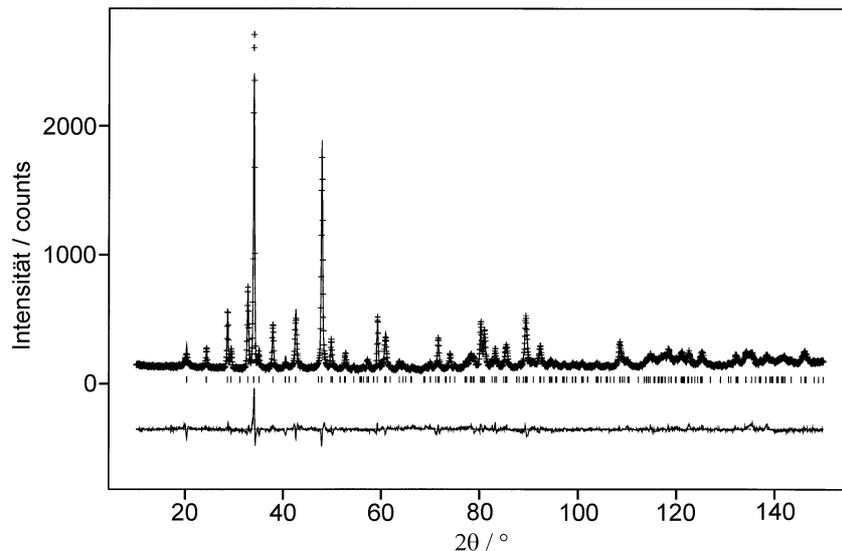


Abb. 3.2-5: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Neutronen-Pulverdiffraktogramm ($\lambda = 159,38$ pm) sowie Differenz-Profil der Rietveld-Verfeinerung von β -SrND bei 300 K. Erlaubte Positionen der Reflexe sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet.

Tab. 3.2-4: Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [pm^2] von β -SrND, $T = 300$ K (Neutronendaten).

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U_{iso}
Sr	4c	0,1457(5)	$\frac{1}{4}$	0,6953(4)	65(6)
N	4c	0,1176(4)	$\frac{1}{4}$	0,2462(5)	90(5)
D	4c	0,0395(6)	$\frac{1}{4}$	0,1199(9)	550(19)*

* anisotrope Verfeinerung bei $T = 300$ K: $U_{11} = 740(40)$, $U_{22} = 424(32)$, $U_{33} = 510(40)$, $U_{12} = 0$, $U_{13} = 82(28)$, $U_{23} = 0$.

Strukturdiskussion

In β -SrNH bzw. β -SrND sind die Sr^{2+} - und die NH^{2-} - (bzw. ND^{2-} -)Ionen in einer deutlich verzerrten Variante des NaCl-Typs angeordnet (Abb. 3.2-6, 3.2-7). Die Imid-Ionen sind dabei in einer der acht Splitpositionen, die in α -SrND^[220] und HT-BaND^[221] angenommen wurden, ausgeordnet. Sie zeigen mit Deuterium jeweils auf eine Fläche des umgebenden Sr_6 -Oktaeders. Dadurch wird die elektrostatische Abstoßung zwischen partiell positiv

polarisiertem Deuterium und den benachbarten Sr^{2+} -Ionen minimiert. Die Ausordnungsvariante von β -SrND unterscheidet sich deutlich von der in TT-BaND. Im ersten Fall sind die ND-Dipole auf die Sr_6 -Oktaederflächen gerichtet und geordnet, bei letzterem in Richtung der Ba_6 -Oktaederecken orientiert und fehlgeordnet.

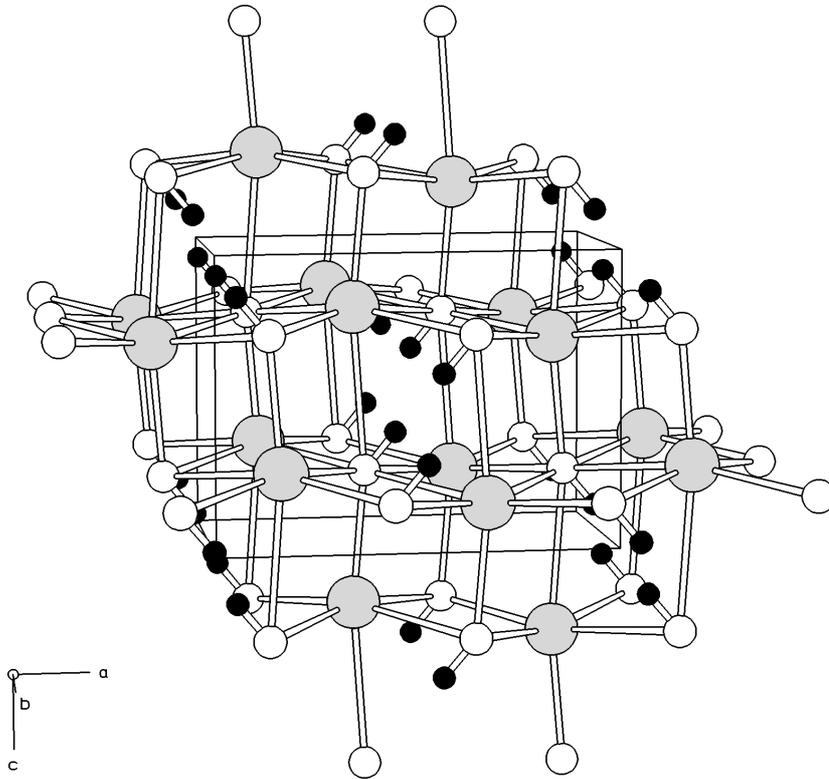


Abb. 3.2-6: Ausschnitt der Kristallstruktur von β -SrND (300 K); Sr: grau, N: weiß, D: schwarz.

Die Abstände Sr-N variieren von 255 bis 312 pm (Mittelwert: 278 pm (300 K), Tab. 3.2-5). Sie entsprechen etwa denjenigen in α -SrND (Mittelwert: 273 pm), allerdings streuen die Abstände dort nur zwischen 261 und 284 pm.^[219] In der Mischphase $\text{Sr}_2(\text{D})\text{N}/\text{SrND}$ beträgt der Abstand Sr-N für den SrND-Anteil 275 pm (300 K).^[220] Etwas kleinere Abstände Sr-N eines von sechs N koordinierten Sr^{2+} finden sich im $\text{Sr}_2(\text{D})\text{N}$ -Anteil dieser Mischphase mit 267 pm (300 K)^[2] und in $\text{Sr}(\text{NH}_2)_2$, wo der durchschnittliche Abstand Sr-N 269 pm beträgt.^[226] Offensichtlich bewirkt der geordnete Einbau der Imid-Ionen die Verzerrung der NSr_6 -Oktaeder in β -SrND.

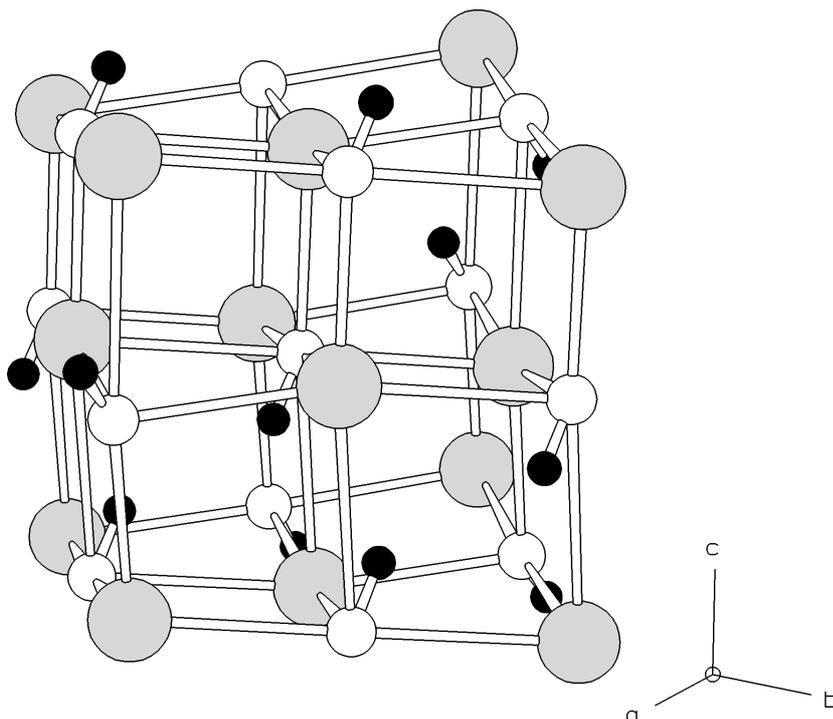


Abb. 3.2-7: Ausschnitt der Kristallstruktur von β -SrND (300 K) analog der Elementarzelle von NaCl. Es handelt sich um eine stark verzerrte Variante des NaCl-Typs, die Verzerrung ist durch die Ausordnung der D-Atome bedingt.

Tab. 3.2-5: Abstände [pm] und Winkel [°] in β -SrND bei $T = 300$ K (Neutronendaten).

Sr - N ^a	254,8(4)	N ^a - Sr - N ^b	99,39(11)	2x	
Sr - N ^b	267,5(3)	2x	N ^a - Sr - N ^c	93,32(11)	2x
Sr - N ^c	281,9(4)	2x	N ^b - Sr - N ^b	94,50(14)	
Sr - N ^d	312,2(4)		N ^b - Sr - N ^c	87,12(7)	2x
<Sr - N>	277,6		N ^b - Sr - N ^d	86,46(10)	2x
			N ^c - Sr - N ^c	88,35(12)	
N - D	92,7(6)		N ^c - Sr - N ^d	80,48(9)	2x
			N ^a - Sr - N ^d	171,3(2)	
			N ^b - Sr - N ^c	166,7(1)	2x

Während in der α -Modifikation eine deutliche Fehlordnung der Anionen auftritt,^[219,220,224] scheint in β -SrND eine geordnete Struktur vorzuliegen. Allerdings sind hier die Auslenkungsparameter von Deuterium gegenüber denen von Sr und N signifikant erhöht. Und die Werte für Deuterium streben auch bei sehr niedrigen Temperaturen nicht gegen Null (Abb. 3.2-8). Ihre anisotrope Verfeinerung führte zu einer Elongation der

Schwingungsellipsoide von Deuterium (Tab. 3.2-4), jedoch deutet auch die entsprechende Fourier-Synthese mit Vorzeichengebung von $|F|$ durch Sr und N nicht auf eine auflösbare Splitposition von Deuterium hin (Abb. 3.2-9). Auch die Annahme niedriger symmetrischer Raumgruppen verbesserte die Anpassung der Verfeinerung nicht. Nach den vorliegenden Ergebnissen kann das Vorliegen dynamischer Fehlordnung der ND^{2-} -Ionen ähnlich der Situation in KNH_2 ^[227] nicht ausgeschlossen werden.

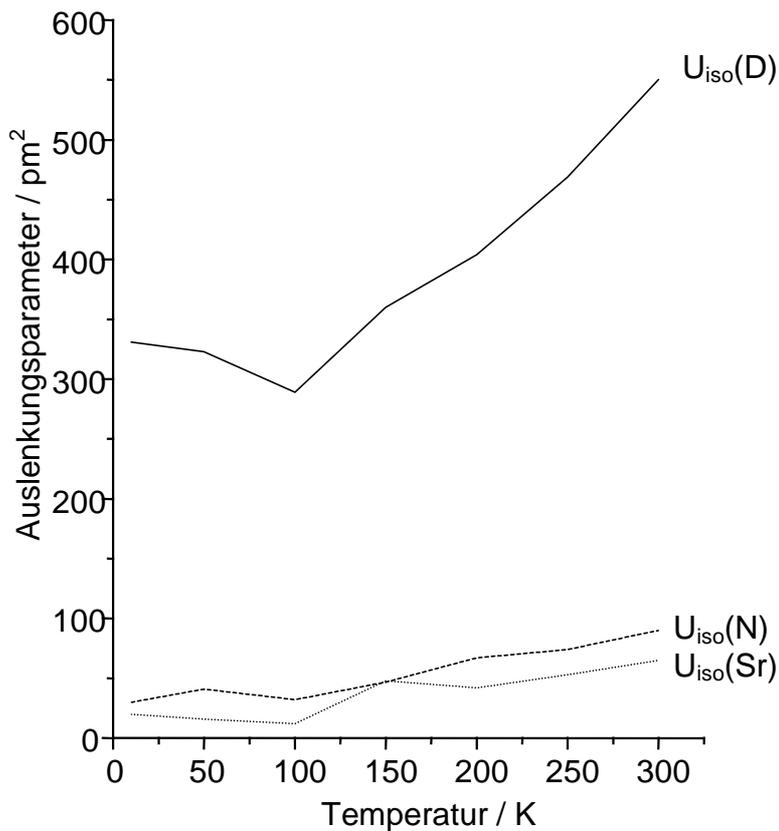


Abb. 3.2-8: Verlauf der isotropen Auslenkungsparameter von Sr, N und D in β -SrND mit der Temperatur. Unterhalb 100 K ist ein Anstieg der Werte für die D-Atome zu erkennen.

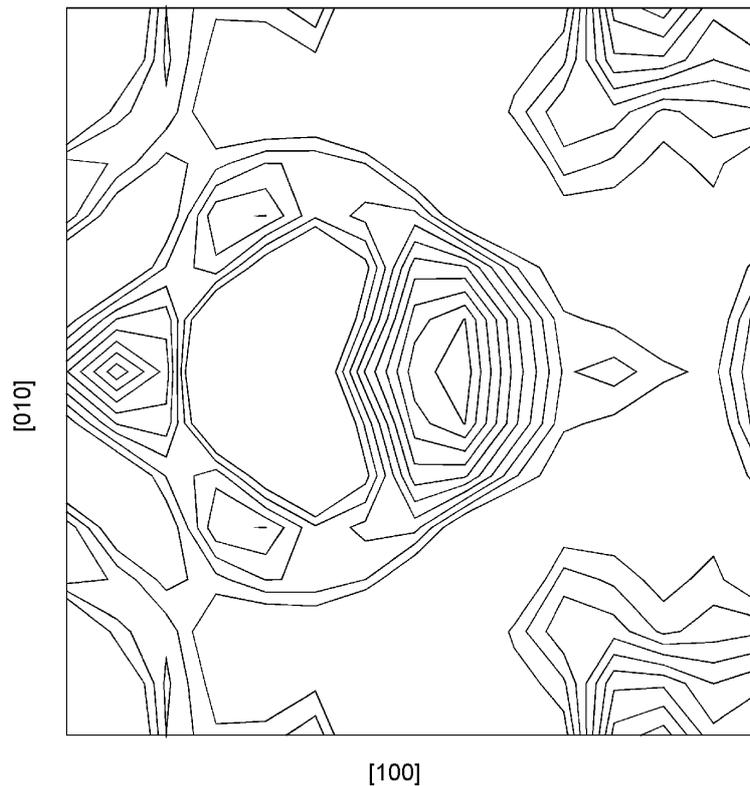


Abb. 3.2-9: Fourier-Plot um die Deuterium-Position (Mitte) berechnet mit Vorzeichengebung von $|F|$ durch Sr und N, Blick entlang [001]. Abgebildet ist ein Ausschnitt $400 \times 400 \text{ pm}^2$, Schrittweite 0,05, Minimum 0, Maximum 0,45.

Während bei BaND der Phasenübergang von der Hochtemperatur- zur Tieftemperaturphase reversibel verläuft,^[221] ist dies bei SrNH bislang nicht beobachtet worden. Mit der Mischphase $\text{Sr}_2(\text{D})\text{N}/\text{SrND}$ wurden temperaturabhängige Messungen zwischen 505 und 2 K durchgeführt. Dabei wurde keine Umwandlung des SrND-Anteils beobachtet.^[2] Durch einfaches Erhitzen von β -SrNH konnten wir bei Temperaturen über $750 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Umwandlung in kubisches α -SrNH feststellen.

Genauere Erkenntnisse zu Struktur und Dynamik in β -SrNH sollen kalorimetrische sowie temperaturabhängige Festkörper-NMR-Untersuchungen liefern.

3.2.2. Oxonitridophosphate $M_{8-m}H_m[P_{12}N_{18}O_6]X_2$ ($M = Cu, Li; X = Cl, Br, I$)

Einleitung

Während es über die Kristallchemie der Oxophosphate zahlreiche Untersuchungen gibt,^[75] sind aus der Klasse der Oxonitridophosphate, ähnlich wie bei den Nitridophosphaten (siehe Kapitel 3.1.1), nur wenige Verbindungen kristallographisch gut charakterisiert.

An molekularen P-O-N-Verbindungen sind bisher $OP(NH_2)_3$ ^[228] und $(NH_2)_2OPNP(NH_2)_3$ ^[229] kristallographisch untersucht. Während von den azyklischen Amidophosphaten nur wenige durch eine Kristallstrukturbestimmung charakterisiert sind, ist die Gruppe der ringförmige Tri- und Tetraphosphimate, die Molekülanionen der allgemeinen Formel $(PO_2NH)_n^{n-}$ mit $n = 3, 4$ enthalten, strukturell gut untersucht.^[230] Sowohl molekulare als auch molekularanionische P-O-N-Verbindungen sind potentielle Edukte oder Precursoren für P-O-N-Festkörperverbindungen.

Von Phosphor(V)-oxidnitrid gibt es neben röntgenamorphen Glasphasen im Bereich der Festkörper Verbindungen der Formeln PON und P_4ON_6 .^[231-234,114] PON bildet je nach Druck- und Temperaturverhältnisse verschiedene SiO_2 -analoge Modifikationen. Bei Normalbedingungen kristallisiert es im β -Cristobalit-Typ,^[231] bei 4,5 GPa und 750 °C wandelt es sich in eine dem α -Quarz analoge Struktur um,^[232] und bei 2,5 GPa und 800 °C geht es in den Moganit-Typ über.^[233,234] In allen drei Modifikationen sind die O- und N-Atome statistisch auf die gleichen Positionen verteilt, wie Neutronen-Pulverbeugungsexperimente bestätigten. P_4ON_6 wurde bereits in Kapitel 3.1.1 erwähnt, es enthält so wie α - P_3N_5 und HP_4N_7 kantenverknüpfte Tetraeder, ohne aber mit dem isoelektronischen HP_4N_7 isotyp zu sein.^[116] Neutronenbeugungs-Untersuchungen an Pulvern zeigten, daß die O- und N-Atome auf verschiedenen kristallographischen Positionen liegen.

Von den Oxonitridophosphaten sind nur zwei Gruppen von Verbindungen strukturell charakterisiert. Das sind einmal die kubischen Festkörper der Formeln $M^I_3M^{III}[P_3O_9N]$ ($M^I = Na, K; M^{III} = Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe$) und $M^I_2M^{II}_2[P_3O_9N]$ ($M^I = Na; M^{II} = Mg, Mn, Fe, Co$). Durch die Strukturbestimmung von $Na_3Al[P_3O_9N]$ wurde gezeigt, daß drei PO_3N -Tetraeder über ein gemeinsames N als Ecke zu einem Anion der Formel $[N(PO_3)_3]^{4-}$ verknüpft sind.^[235] Die andere Gruppe bilden die ebenfalls kubischen Verbindungen der Formel $Cs_3M^{II}_2[P_6O_{17}N]$ ($M^{II} = Mg, Fe, Co$), die $[P_6O_{17}N]^{7-}$ -Sechser-Ringe enthalten, wie die Strukturbestimmung an $Cs_3Mg_2[P_6O_{17}N]$ zeigte.^[236] In der ersten Gruppe liegen die O- und N-Atome auf getrennten Positionen, auf der zweiten sind sie statistisch verteilt.

Oxonitridophosphate im Sodalith-Typ

Im Rahmen der Doktorarbeit von *Stock* in diesem Arbeitskreis wurden erstmals Oxonitridophosphate im Sodalith-Typ hergestellt^[230] und im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit Röntgen- und Neutronen-Pulverbeugung charakterisiert.

Der Strukturtyp von Sodalith, dessen Kristallstruktur erstmals von *Pauling* bestimmt wurde,^[237] wird von einer Reihe von Aluminosilicaten, Aluminaten und anderen Oxiden angenommen. Die Kristallstruktur besteht aus einem Gerüst eckenverknüpfter TO_4 -Tetraeder ($T = \text{Be, Al, Ga, Si, Ge, Zn, P}$), die β -Käfige bilden. In diesen Käfigen befinden sich Metall-Kationen, die in den meisten Sodalithen ein großes Anion umgeben (Cl^- , Br^- , S^{2-} , Se^{2-} , $(\text{MnO}_4)^-$, $(\text{CrO}_4)^-$, $(\text{SCN})^-$, $(\text{NO}_3)^-$, ...), darunter auch Anionen-Spezies, die außerhalb des Gerüsten nicht stabil sind, wie das S_2^- und das S_3^- -Anion.^[238] Obwohl der β -Käfig relativ groß ist, besitzen die Sodalithe nur geringe zeolithische Eigenschaften, da die Verbindung der Käfige untereinander sehr eng ist.

Wie bereits in dem Kapitel über die Nitridophosphate erwähnt, wurde kürzlich ein Nitridosodalith der Formel $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ gefunden, der den ersten nichtoxidischen Sodalith darstellt.^[86,87] Durch Ersatz der Ionen im β -Käfig bei gleichem Tetraedergerüst wurde eine Reihe von Nitrido-Sodalithen der Formeln $\text{M}_{6+(n/2)-m}\text{H}_{2m}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{X}_n$ ($0 \leq m \leq 4$, $n \leq 2$), $M = \text{Zn}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Mg ; $X = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-)^[88,89] und $\text{M}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Y}_2$ ($M = \text{Zn}^{2+}$, Co^{2+} , Cd^{2+} ; $Y = \text{O}^{2-}$, S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-})^[90] gefunden.

Für mögliche Ionenaustauschreaktionen erschien es interessant, in den Nitrido-Sodalithen die zweiwertigen Kationen durch einwertige zu ersetzen, was durch gleichzeitigen partiellen Ersatz der N- durch O-Atome im Tetraedergerüst möglich wäre. Wegen der strukturellen Ähnlichkeit der Oxonitridophosphate zu den Oxosilicaten (PON mit SiO_2 -analogen Kristallstrukturen) erschien dieser Ersatz im Sodalith-Gerüst möglich. Deshalb wurde von *Stock* versucht, neue Sodalithe zu synthetisieren, die durch teilweisen Ersatz des N^{3-} durch O^{2-} aus dem $[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]^{12-}$ ein $[\text{P}_{12}\text{O}_6\text{N}_{18}]^{6-}$ -Gerüst bilden.

Synthesen

Es gelang, P-O-N-Sodalithe mit einwertigen Kationen der Zusammensetzung $\text{M}_{8-x}\text{H}_x[\text{P}_{12}\text{O}_6\text{N}_{18}]\text{X}_2$ mit ($M = \text{Cu}^I$, Li ; $X = \text{Cl}$, Br , I) mit Ausnahme der entsprechenden Kupfer-Iod-Verbindung herzustellen. Die Synthesen dieser Verbindungen ist in der Doktorarbeit von *Stock* genauer beschrieben,^[230] hier soll nur ein kurzer Überblick gegeben werden.

Je nach Verbindung waren unterschiedliche Edukte für die Synthese am günstigsten. Mit der Umsetzung von LiCl mit $(\text{NH}_2)_2(\text{O})\text{PNP}(\text{NH}_2)_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ konnte $\text{Li}_{5,5}\text{H}_{2,5}[\text{P}_{12}\text{O}_6\text{N}_{18}]\text{Cl}_2$ hergestellt werden. Bei dieser Synthese wurde, wie auch bei der Herstellung von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$

und HP_4N_7 , das Precursor-Konzept verwendet, bei dem man molekulare Vorstufen einsetzt, in denen das gewünschte Elementverhältnis oder spezielle strukturelle Elemente vorgegeben sind. Um große Mengen für die vorgesehenen Neutronenbeugungsexperimente herzustellen, wurde $\text{Cu}_{4,8}\text{H}_{3,2}[\text{P}_{12}\text{O}_6\text{N}_{18}]\text{Cl}_2$ durch die Reaktion der Edukte CuCl , HPN_2 und $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ synthetisiert. Da HPN_2 aus $(\text{PNCl}_2)_3$ hergestellt wird, ist dieses fast immer mit Chlor verunreinigt, weshalb sich diese Reaktion nicht zur Herstellung von Brom- und Iod-haltigen Sodalithen eignet. Für diese hat sich die Reaktion mit $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$ statt HPN_2 als günstig erwiesen, der vorhandene Schwefel wird nicht in die Sodalithe eingebaut, wie es bei den P-N-Sodalithen mit zweiwertigen Kationen der Fall ist. Auf diese Weise konnte $\text{Li}_{5,8}\text{H}_{2,2}[\text{P}_{12}\text{O}_6\text{N}_{18}]\text{I}_2$ hergestellt werden. Eine vierte Möglichkeit, P-O-N-Sodalithe zu synthetisieren, ist, statt Li-Halogenide, die schwer wasserfrei herzustellen sind, Li_2S zu verwenden. Mit den Edukten Li_2S , $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$, $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ und NH_4Br konnte so $\text{Li}_{6,2}\text{H}_{1,8}[\text{P}_{12}\text{O}_6\text{N}_{18}]\text{Br}_2$ synthetisiert werden.

Die Edukte wurden im richtigen molaren Verhältnis in geschlossenen, evakuierten Quarzampullen zuerst auf 200 °C und dann auf 700 °C erwärmt. Nach 48 Stunden wurden die Ampullen abgekühlt. Die dabei entstandenen Produkte waren stets feinkristallin, Einkristalle konnten nicht hergestellt werden.

Röntgenographische Untersuchungen

Von allen Verbindungen wurden Pulverdiffraktogramme an einem Siemens D5000 Pulverdiffraktometer mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung in Debye-Scherrer-Geometrie angefertigt. Alle Diffraktogramme konnten mit einer kubischen, innenzentrierten Zelle indiziert werden (Indizierungsprogramme ITO^[49] und TREOR^[47,48]). Die erhaltenen Gitterparameter sind gut mit denen der P-N-Sodalithe vergleichbar und auch in der Intensitätsverteilung ist die Ähnlichkeit zwischen den P-N- und P-O-N-Sodalithen groß. Da die Ionenradien von Li^+ und Cu^+ fast gleich groß sind (73 bzw. 74 pm bei Koordinationszahl 4),^[217] besteht kaum Unterschied zwischen den Gitterparametern von $\text{Li}_{5,5}\text{H}_{2,5}[\text{P}_{12}\text{O}_6\text{N}_{18}]\text{Cl}_2$ und $\text{Cu}_{4,8}\text{H}_{3,2}[\text{P}_{12}\text{O}_6\text{N}_{18}]\text{Cl}_2$. Der Anstieg im Ionenradius der Anionen $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ bewirkt eine Vergrößerung der Gitterparameter von $\text{Li}_{5,5}\text{H}_{2,5}[\text{P}_{12}\text{O}_6\text{N}_{18}]\text{Cl}_2$ (820 pm) über $\text{Li}_{6,2}\text{H}_{1,8}[\text{P}_{12}\text{O}_6\text{N}_{18}]\text{Br}_2$ (825 pm) zu $\text{Li}_{5,8}\text{H}_{2,2}[\text{P}_{12}\text{O}_6\text{N}_{18}]\text{I}_2$ (831 pm).

Ausgehend von den Atomkoordinaten von $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ ^[87] wurden Rietveld-Verfeinerungen der vier Verbindungen mit dem Programm GSAS^[55] durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.2-10 und 3.2-11 dargestellt, kristallographische Daten und verfeinerte Atomkoordinaten in den Tab. 3.2-6 bis 3.2-9 aufgelistet. Mit den Röntgenbeugungsdaten war es nicht möglich, O und N im Tetraedergerüst zu unterscheiden. Entsprechend der chemischen Analysen und der Neutronenbeugungsergebnisse (siehe unten) wurde das Verhältnis N : O auf 3 : 1 fixiert.

Tab. 3.2-6: Kristallographische Daten und Angaben zu den Pulverbeugungsexperimenten an $\text{Cu}_{4,8}\text{H}_{3,2}[\text{P}_{12}\text{M}_{18}\text{O}_6]\text{Cl}_2$ mit Röntgen- und Neutronenstrahlung.

Formel	$\text{Cu}_{4,8}\text{H}_{3,2}[\text{P}_{12}\text{O}_6\text{N}_{18}]\text{Cl}_2$ (Röntgendaten)	$\text{Cu}_{4,8}\text{H}_{3,2}[\text{P}_{12}\text{O}_6\text{N}_{18}]\text{Cl}_2$ (Neutronendaten)
M_r [g mol ⁻¹]		1098,98
Kristallsystem		kubisch
Raumgruppe		$\bar{4}3m$ (Nr. 217)
Pulverdiffraktometer	Siemens D5000	D2B (ILL)
Strahlung, λ [pm]	MoK α_1 , 70,926	Neutronen, 127,63
Temperatur [K]	293(2)	293(2)
Gitterparameter [pm]	$a = 820,25(1)$	$a = 820,13(1)$
V [10 ⁶ pm ³]	551,88(4)	551,62(1)
Z	1	1
ρ (berechnet) [g cm ⁻³]	3,306	3,308
Profilbereich	$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$	$8^\circ \leq 2\theta \leq 151^\circ$
Datenpunkte	2725	2860
Beobachtete Reflexe	108	129
Atomparameter	8	14
Profilparameter	13	15
R -Werte	$wR_p = 0,0932$ $R_p = 0,0704$ $R_F = 0,1271$	$wR_p = 0,0333$ $R_p = 0,0251$ $R_F = 0,0461$

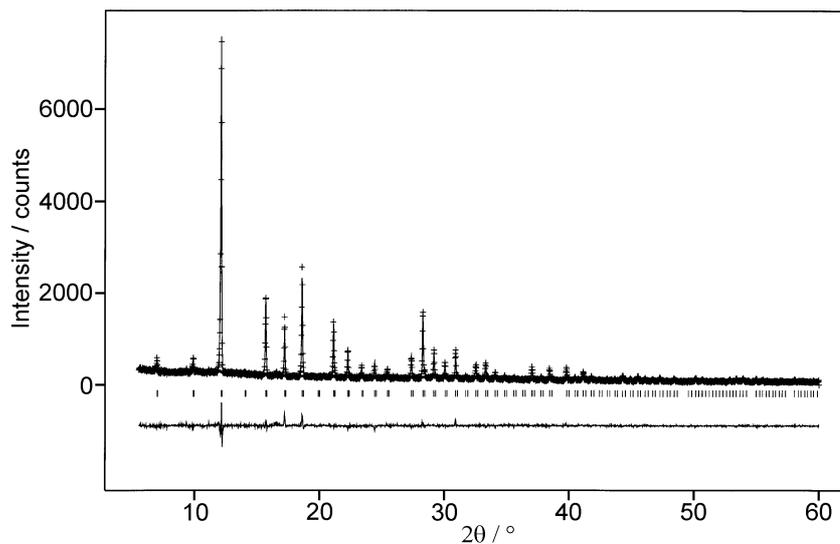


Abb. 3.2-10: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenz-Profil der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Cu}_{4,8}\text{H}_{3,2}[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]\text{Cl}_2$ (Siemens D5000, $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung $\lambda = 70,93$ pm). Erlaubte Positionen der Reflexe sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet.

Tab. 3.2-7: Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter U_{iso} [pm^2] und relativer Besetzungsfaktoren F für $\text{Cu}_{4,8}\text{H}_{3,2}[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]\text{Cl}_2$, Röntgen- (obere Zeilen) und Neutronendaten (untere Zeilen). U_{iso} ist definiert als $\exp(-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2)$.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{iso}	F
Cu	8c	0,1529(3)	x	x	360(10)	0,590(5)
		0,1518(2)	x	x	390(10)	0,573(3)
P	12d	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0	8(5)	1
		$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0	68(4)	1
O	24g	0,1407(4)	x	0,4175(6)	80(2))	0,25
		0,1418(1)	x	0,4191(1)	97(1)	0,23(1)
N	24g	0,1407(4)	x	0,4175(6)	80(2))	0,75
		0,1418(1)	x	0,4191(1)	97(1)	0,77(1)
Cl	2a	0	0	0	650(30)	1
		0	0	0	640(20)	1

Tab. 3.2-8: Kristallographische Daten und Angaben zu den Pulverbeugungsexperimenten an $\text{Li}_{5,5}\text{H}_{2,5}[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]\text{Cl}_2$, $\text{Li}_{6,2}\text{H}_{1,8}[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]\text{Br}_2$ und $\text{Li}_{5,8}\text{H}_{2,2}[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]_2$ mit Röntgenstrahlung.

Formel	$\text{Li}_{5,5}\text{H}_{2,5}[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]\text{Cl}_2$	$\text{Li}_{6,2}\text{H}_{1,8}[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]\text{Br}_2$	$\text{Li}_{5,8}\text{H}_{2,2}[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]_2$
M_r [g mol ⁻¹]	831,41	924,46	1016,08
Kristallsystem		kubisch	
Raumgruppe		$\bar{4}3m$ (Nr. 217)	
Pulverdiffraktometer	Siemens D5000	Siemens D5000	Siemens D5000
Strahlung, λ [pm]	MoK α_1 , 70,926	MoK α_1 , 70,926	MoK α_1 , 70,926
Temperatur [K]	293(2)	293(2)	293(2)
Gitterparameter [pm]	$a = 820,54(2)$	$a = 824,58(3)$	$a = 830,81(2)$
V [10 ⁶ pm ³]	552,44(3)	560,65(5)	573,46(4)
Z	1	1	1
ρ (berechnet) [g cm ⁻³]	2,499	2,738	2,942
Profilbereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 61^\circ$	$5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$	$6^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$
Datenpunkte	2800	2750	2700
Beobachtete Reflexe	111	108	110
Atomparameter	8	8	8
Profilparameter	13	13	13
R -Werte	$wR_p = 0,1144$ $R_p = 0,0851$ $R_F = 0,1325$	$wR_p = 0,0641$ $R_p = 0,0490$ $R_F = 0,2410$	$wR_p = 0,1294$ $R_p = 0,0928$ $R_F = 0,1187$

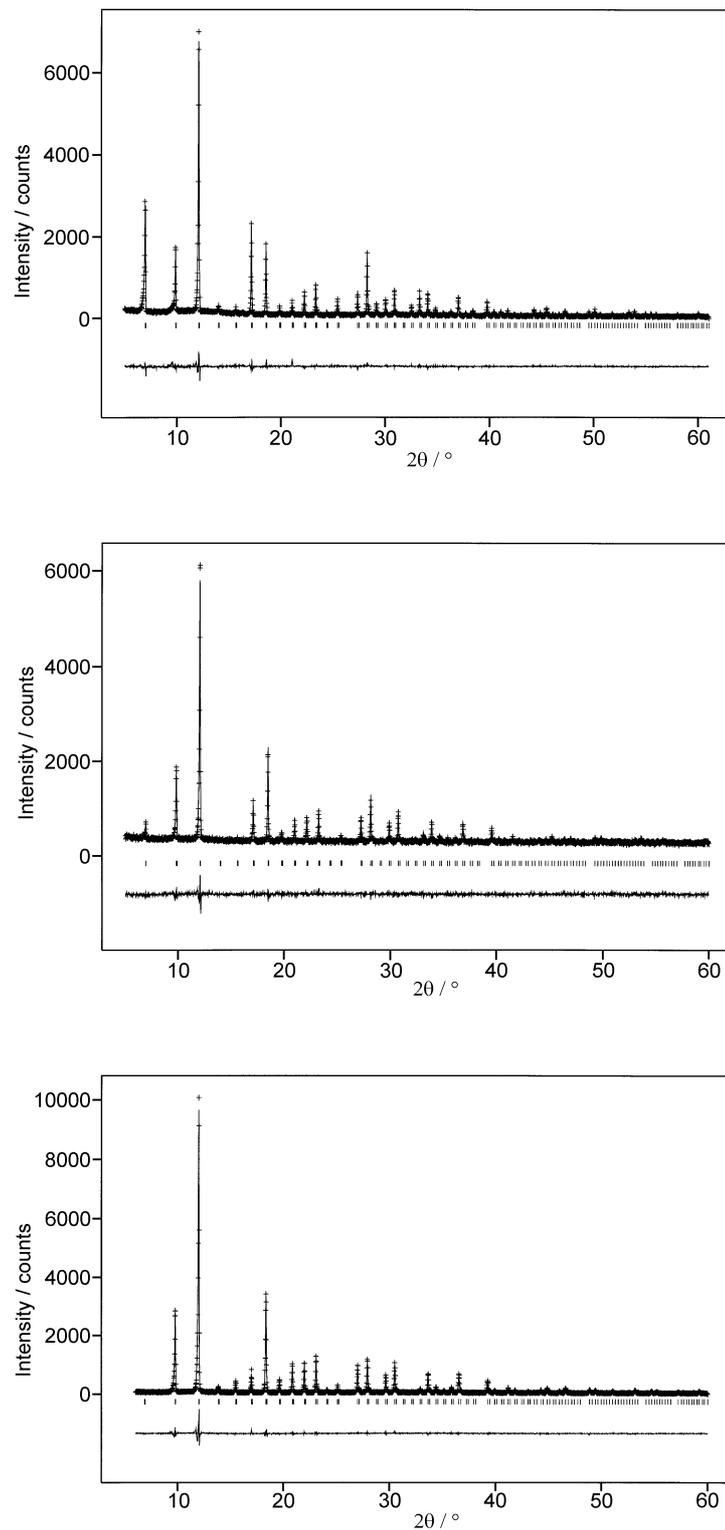


Abb. 3.2-11: Beobachtete (Kreuze) und berechnete (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramme sowie Differenzprofile der Rietveld-Verfeinerungen von $\text{Li}_{5,5}\text{H}_{2,5}[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]\text{Cl}_2$ (oben), $\text{Li}_{6,2}\text{H}_{1,8}[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]\text{Br}_2$ (Mitte) und $\text{Li}_{5,8}\text{H}_{2,2}[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]\text{I}_2$ (unten) (Siemens D5000, $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung $\lambda = 70,93$ pm). Erlaubte Positionen der Reflexe sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet.

Tab. 3.2-9: Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter U_{iso} [pm^2] und relative Besetzungsfaktoren F für $\text{Li}_{5,5}\text{H}_{2,5}[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]\text{Cl}_2$ (obere), $\text{Li}_{6,2}\text{H}_{1,8}[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]\text{Br}_2$ (mittlere) und $\text{Li}_{5,8}\text{H}_{2,2}[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]\text{I}_2$ (untere Zeilen). U_{iso} ist definiert als $\exp(-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2)$.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{iso}	F
Li	8c	0,164(2)	x	x	700(100)	0,69(6)
		0,181(3)	x	x	100(100)	0,78(4)
		0,193(2)	x	x	100(100)	0,73(6)
P	12d	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0	135(4)	1
		$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0	110(10)	1
		$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0	94(6)	1
O	24g	0,1439(3)	x	0,4184(5)	130(10)	0,25
		0,1425(4)	x	0,4190(7)	80(20)	0,25
		0,1430(5)	x	0,4230(6)	80(20)	0,25
N	24g	0,1439(3)	x	0,4184(5)	130(10)	0,75
		0,1425(4)	x	0,4190(7)	80(20)	0,75
		0,1430(5)	x	0,4230(6)	80(20)	0,75
Cl	2a	0	0	0	370(10)	1
Br		0	0	0	400(10)	1
I		0	0	0	344(6)	1

Neutronenbeugungs-Untersuchungen

Zur Untersuchung einer möglichen O/N-Ausordnung wurden Neutronenbeugungsexperimente an $\text{Cu}_{4,8}\text{H}_{3,2}[\text{P}_{12}\text{O}_6\text{N}_{18}]\text{Cl}_2$ am hochauflösenden Pulverdiffraktometer D2B des Institute Laue Langevin (ILL) in Grenoble (Frankreich) durchgeführt. Dazu wurden etwa 2 g der Verbindung in einen Vanadium-Zylinder (Durchmesser 8 mm, Länge 60 mm) eingeschlossen und in Debye-Scherrer-Geometrie mit einer Wellenlänge von 127,63 pm (Ge(337)-Monochromator) gemessen.

Durch den großen Unterschied in den Streulängen von Sauerstoff und Stickstoff für Neutronenstrahlen ($b(\text{N}) = 9,36 \times 10^{-15} \text{ m}$, $b(\text{O}) = 5,803 \times 10^{-15} \text{ m}$)^[39] war es möglich, die

relative Besetzung der $P(O/N)_4$ -Tetraederecken durch O und N zu verfeinern (Rietveld-Programm GSAS^[54]). In der Raumgruppe $\bar{I}43m$ ergab sich für die Besetzung der Wyckoff-Position 24g ein Verhältnis N : O = 0,77(1) : 0,23(1). Da in der Raumgruppe $\bar{I}43m$ die O- und N-Atome auf einer gemeinsamen Position zu liegen kommen, ist in dieser Raumgruppe nur eine statistische Verteilung der beiden Atomsorten möglich. Deshalb wurden Rietveld-Verfeinerungen in Untergruppen von $\bar{I}43m$ durchgeführt, die sich ergeben könnten, wenn die O- und N-Atome ausordnen, obwohl es dafür aus der Synchrotron-Beugung keine Hinweise gab. In den möglichen kubischen, tetragonalen, rhomboedrischen und orthorhombischen Untergruppen wurde ebenfalls nur statistische Verteilungen der O/N-Besetzung gefunden. Die *R*-Werte verbesserten sich durch die Symmetriereduktion nicht, weshalb $\bar{I}43m$ als richtige Raumgruppe angenommen wurde. Die endgültige Verfeinerung ist in Abb. 3.2-12 dargestellt, die kristallographischen Daten in Tab. 3.2-6 angegeben.

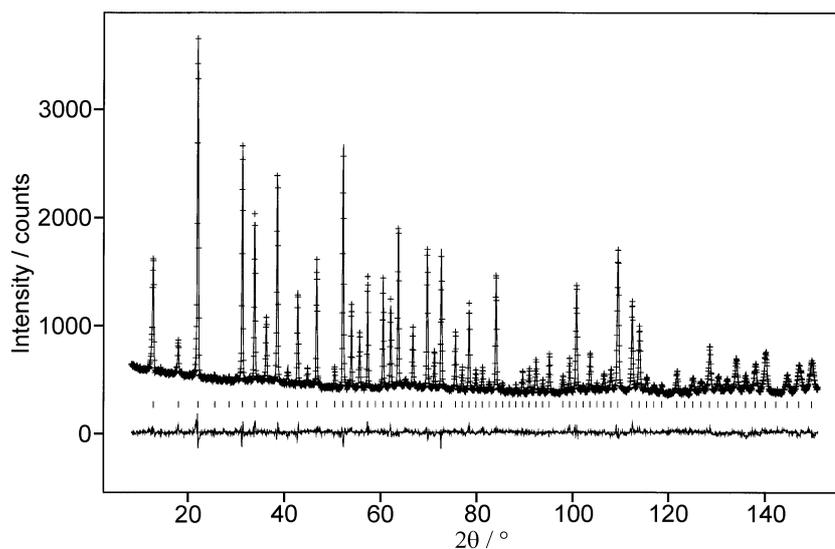


Abb. 3.2-12: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Neutronen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von $Cu_{4,8}H_{3,2}[P_{12}N_{18}O_6]Cl_2$. Das Diffraktogramm wurde am hochauflösenden Diffraktometer D2B des ILL/Grenoble aufgenommen ($\lambda = 127,63$ pm). Erlaubte Positionen der Reflexe sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet.

Das Neutronen-Diffraktogramm von $Cu_{4,8}H_{3,2}[P_{12}O_6N_{18}]Cl_2$ zeigt einen hohen Untergrund, was die Anwesenheit von Wasserstoff 1H in der Verbindung anzeigt. Da aufgrund der verfeinerten Besetzungsfaktoren die Metall-Position der Käfigmitte nicht vollständig mit den Kupfer aufgefüllt sein kann, muß ein Teil des Metalls durch Wasserstoff ersetzt sein. Dafür sprechen auch die chemischen Analysen und IR-spektroskopische Untersuchungen.^[230]

Ergebnisse und Diskussion

Sodalith (Abb. 3.2-13) kristallisiert idealerweise in der Raumgruppe $Im\bar{3}m$, durch Verdrehung der Tetraeder gegeneinander kommt es aber meist zu einer Symmetriereduktion in die Raumgruppe $\bar{I}43m$. In den Aluminosilicaten und anderen Sodalithen mit zwei verschiedenen Gerüsttetraederzentren im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 wechseln sich entsprechend der Loewenstein-Regel^[239] die beiden Elemente als Tetraederzentren ab, deshalb ist die Symmetrie der Raumgruppe zu $P\bar{4}3n$ erniedrigt. Andere Symmetriereduktionen oder Überstrukturen werden durch die Ordnung der Anionen oder Gastmoleküle im β -Käfig hervorgerufen. Da bisher nur Sodalithe rein oxidischer Zusammensetzung untersucht worden sind, wurde noch nicht festgestellt, ob es zu einer Symmetriereduktion durch Ausordnung der Atome an den Tetraederecken kommen kann.

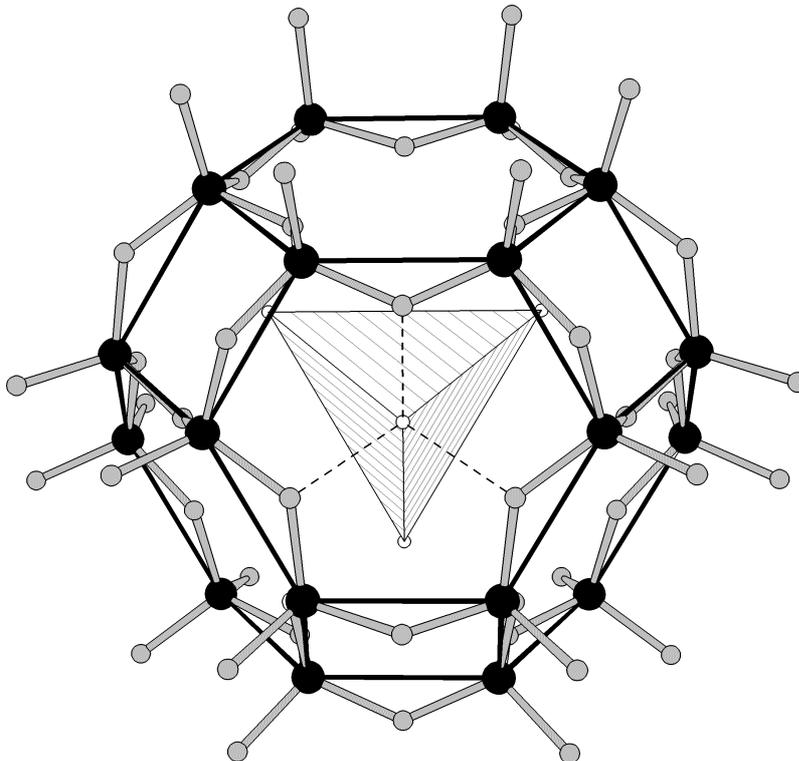


Abb. 3.2-13: Ausschnitt aus der Kristallstruktur des P-O-N-Sodaliths $M_{8-x}H_x[P_{12}N_{18}O_6]X_2$ ($M = Cu, Li$; $X = Cl, Br, I$) (P: schwarz, O/N: grau, M: kleine weiße Kugeln, Tetraeder: XM_4).

Wie die Neutronenbeugungsuntersuchungen dieser Arbeit zeigten, sind in den P-O-N-Sodalithen die O- und N-Atome statistisch auf eine Position verteilt, weshalb es zu keiner Symmetriereduktion kommt. Eine mögliche Erklärung, warum sie nicht ausordnen, ist, daß

sich bei einer Ordnung die Umgebung der O- bzw. N-Atome zu ähnlich wäre. So wie in den Sodalithen sind sie auch in den verschiedenen PON-Modifikationen und in $\text{CsMg}_2[\text{P}_6\text{O}_{17}\text{N}]$ statistisch verteilt. Diese Strukturen sind alle Silicat-analog und besitzen daher nur zweifach verbrückende oder terminale Tetraederecken. In P_4ON_6 und $\text{Na}_3\text{AlP}_3\text{O}_9\text{N}$ dagegen liegen die O- und N-Atome auf verschiedenen Positionen, die sich in der Koordination deutlich unterscheiden. In beiden Verbindungen verknüpfen die O-Atome zwei Tetraeder, die N-Atome zwei oder drei. Weder der Strukturtyp von P_4ON_6 noch das komplexe Anion von $\text{Na}_3\text{Al}[\text{P}_3\text{O}_9\text{N}]$ kommen in der Oxosilicatchemie vor.

Die Abstände P-(O,N) (160,6(4) - 161,6(3) pm) (Tab. 3.2-10 und 3.2-11) variieren zwischen den Werten, die für P-(O_{0,5}N_{0,5}) in Cristobalit-PON (158,2(1) - 159,2(1) pm) und für P-N in $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ (163,6(7) pm) gefunden wurden. Die Bindungswinkel P-(O,N)-P (128,0(3) - 130,7(4)°) ähneln den entsprechenden Werten in PON (131,59(0), 132,89(0)°) und $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ (125,8(4)°). Die Cl-Ionen im Mittelpunkt der β -Käfige (Abb. 3.3-13) sind von vier einwertigen Metallen umgeben (Abstände Cu-Cl: 215,6(4) (Neutronen) bzw. 217,3(4) (Röntgen), Li-Cl: 232,9(2), Li-Br: 258(4), Li-I: 278(3) pm). Die Metallionen bilden außer zu den Halogeniden drei weitere Bindungen zu den O/N-Atomen des P-O-N-Gerüsts, wodurch sich verzerrte Tetraeder ergeben (Abstände Cu-(O,N): 219,5(2) (Neutronen) bzw. 217,2(6) (Röntgen), Li-(O,N): 232,9(2), 202(2) und 200(1) pm). Etwa 0,25 - 0,4 der Metallionen pro Formeleinheit sind durch Wasserstoffatome ersetzt. Es war nicht möglich, deren Positionen kristallographisch zu lokalisieren. Die Anwesenheit von kovalent an das $[\text{P}_{12}\text{O}_6\text{N}_{18}]^{6-}$ -Gerüst gebundenem Wasserstoff wurde aber eindeutig IR-spektroskopisch bestätigt (beobachtete Werte bei 3150 und 1245 cm^{-1}).^[230]

Tab. 3.2-10: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in $\text{Cu}_{4,8}\text{H}_{3,2}[\text{P}_{12}\text{M}_{18}\text{O}_6]\text{Cl}_2$ (Röntgen- und Neutronendaten).

	$\text{Cu}_{4,8}\text{H}_{3,2}[\text{P}_{12}\text{M}_{18}\text{O}_6]\text{Cl}_2$	
	Röntgendaten	Neutronendaten
P - O/N	161,2(3)	160,6(4)
M - O/N	217,2(6)	219,5(2)
M - X	217,3(4)	215,6(4)
O/N – P - O/N	108,0(2)	107,7(1)
	112,4(2)	113,0(1)
P - O/N - P	128,3(3)	129,0(1)

Tab. 3.2-11: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in $\text{Li}_{5,5}\text{H}_{2,5}[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]\text{Cl}_2$, $\text{Li}_{6,2}\text{H}_{1,8}[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]\text{Br}_2$ und $\text{Li}_{5,8}\text{H}_{2,2}[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]\text{I}_2$ (Röntgendaten).

	$\text{Li}_{5,5}\text{H}_{2,5}[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]\text{Cl}_2$	$\text{Li}_{6,2}\text{H}_{1,8}[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]\text{Br}_2$	$\text{Li}_{5,8}\text{H}_{2,2}[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]\text{I}_2$
P - O/N	161,4(2)	161,6(3)	161,6(3)
M - O/N	232,9(2)	202(2)	200(1)
M - X	232,9(2)	258(4)	278(3)
O/N - P - O/N	106,9(2)	107,5(2)	107,6(2)
	114,7(3)	113,5(4)	113,3(4)
P - O/N - P	128,0(3)	128,9(4)	130,7(4)

Während die Abstände M-Cl in $\text{Li}_{5,5}\text{H}_{2,5}[\text{P}_{12}\text{O}_6\text{N}_{18}]\text{Cl}_2$ und $\text{Cu}_{4,8}\text{H}_{3,2}[\text{P}_{12}\text{O}_6\text{N}_{18}]\text{Cl}_2$ nur wenig kürzer sind als die Summe der Ionenradien (Cu-Cl 241 pm, Li-Cl 240 pm), sind die Abstände M-O/N bedeutend länger als die Summe der Ionenradien (Cu/N 206 pm, Cu/O 198 pm, Li/N 205 pm, Li/O 197 pm). Dies könnte auf eine lokale Verzerrung der Kristallstruktur, bei der die Metallionen aus ihrer idealen Position verschoben sind, zurückgeführt werden. Die Ursache für diese Verzerrung könnte sein, daß die achtfache Wyckoff-Position 8c nur zu 0,6 - 0,76 mit einem Metallion besetzt ist, und der restliche Anteil von 0,25 - 0,4 mit Wasserstoff. Ähnliche Anzeichen einer Fehlordnung innerhalb des β -Käfigs wurden auch im P-N-Sodalith $\text{Zn}_{7-m}\text{H}_{2m}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ beobachtet.^[87] Im Gegensatz dazu kommen die Abstände M-X (X = Br, I) und M-O/N der Verbindungen $\text{Li}_{6,2}\text{H}_{1,8}[\text{P}_{12}\text{O}_6\text{N}_{18}]\text{Br}_2$ und $\text{Li}_{5,8}\text{H}_{2,2}[\text{P}_{12}\text{O}_6\text{N}_{18}]\text{I}_2$ den Summen der Ionenradien sehr nahe (Li/Br 255 pm, Li/I 279 pm, Li/N 205 pm, Li/O 197 pm).

3.2.3. Oxonitridosilicate und Sialone

3.2.3.1 Einleitung

Die Verbindungsklasse der Oxosilicate bildet eine der mannigfaltigsten Gruppe innerhalb der anorganischen Festkörperchemie.^[74] In der Mineralogie spielen sie eine wichtige Rolle unter den gesteinsbildenden Mineralen, da sie ca. 90 Gewichtsprozent der Erdkruste ausmachen. Von wenigen Ausnahmen abgesehen werden die Kristallstrukturen der Oxosilicate aus isolierten oder eckenverknüpften SiO_4 -Tetraedern aufgebaut.

Von den Oxosilicaten leiten sich formal die Nitridosilicate durch den vollständigen Austausch von Sauerstoff durch Stickstoff ab. Durch diesen Austausch kommt es zu einer Erweiterung der strukturellen Möglichkeiten, da N im Gegensatz zu O nicht nur zwei, sondern auch drei oder vier Tetraeder mit Si als Zentralatom verknüpfen kann.^[240] Außerdem wurde in Nitridosilicaten auch die Verknüpfung von Tetraedern über Kanten beobachtet, was für Oxosilicate bisher noch nicht zweifelsfrei bewiesen werden konnte. Trotz dieser erweiterten Strukturmöglichkeiten ist bisher nur eine kleine Anzahl von Nitridosilicaten beschrieben worden.^[240]

Durch partiellen Austausch der Sauerstoffatome der Oxosilicate durch Stickstoff leiten sich die Oxonitridosilicate (Sione) ab, sie liegen daher zwischen der Verbindungsklasse der Oxo- und Nitridosilicate. Wird außerdem ein Teil des Si gegen Al ausgetauscht, erhält man Oxonitridoaluminosilicate (Sialone). Beide Verbindungsgruppen besitzen auf Grund ihrer besonderen thermischen, chemischen und mechanischen Stabilität erhebliche materialwissenschaftliche Bedeutung.^[21] Die Kristallstrukturen der kristallographisch gut untersuchten Sione und Sialone leiten sich häufig von Strukturen der Oxo- und Nitridosilicaten ab, daneben gibt es aber auch welche mit eigenem Strukturtyp.

Zu den Mineralen der Melilith-Gruppe der allgemeinen Formel $(\text{Ca}, \text{Na})_2[(\text{Al}, \text{Mg})(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_7]$ ist eine Reihe von Sionen bzw. Sialonen der chemischen Zusammensetzung $\text{Ln}_2[\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}$) bzw. $\text{Ln}_2[\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{2,5}\text{O}_{3,5}\text{N}_{3,5}]$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) isotyp.^[241-243] In diesen Verbindungen ist nur eine Lage vollständig mit O besetzt, auf die anderen verteilen sich N und O statistisch, Al und Si sind ebenfalls statistisch verteilt. Die Verbindungen $\text{Sm}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{N}_2$ und $\text{Sm}_8\text{Cr}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{N}_2$ kristallisieren im Apatit-Typ,^[244,245] den auch einige Oxosilicate annehmen. Isotyp zu dem Gruppensilicat Wöhlerit, $\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{ZrNb}[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{O}_3\text{F}$, kristallisiert $\text{Y}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$, hier sind die O- und N-Atome statistisch auf die Tetraederecken verteilt, die isolierten Anionenpositionen aber nur von O besetzt.^[241] $\text{Y}_3[\text{Si}_3\text{O}_6\text{N}_3]$ kristallisiert analog dem Mineral Pseudo-Wollastonit (Hochdruck- $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$) mit Dreier-Ringen, in denen die N verbrückend und die O terminal angeordnet sind.^[246,247]

Durch teilweisen Ersatz von Si durch Al und N durch O in den Tetraedergerüsten von α - bzw. β -Si₃N₄ leiten sich die α - bzw. β -Sialone ab. In den α -Sialonen sind zusätzlich größere Kationen (Li, Ca, Y, etc) in den Hohlräumen des Tetraedergerüsts eingebaut. Von Nitridosilicaten leiten sich weitere Verbindungen ab: Sr[SiAl₂O₃N₂] ist eine Ordnungsvariante von Ln[Si₃N₅] (Ln = La, Ce, Pr, Nd) ^[248] und SrEr[SiAl₃O₃N₄] besitzt den gleichen Strukturtyp wie MYb[Si₄N₇] (M = Sr, Ba, Eu²⁺), ^[249] beide Verbindungen zeigen eine geordnete Verteilung sowohl von O und N als auch von Al und Si. Nd₃Si₅AlON₁₀ ist isotyp zu La₃[Si₆N₁₁], auch hier sind O und N auf verschiedene Positionen verteilt, während Si und Al teilweise eine ungeordnete Verteilung zeigen. ^[250]

Eine weitere Gruppe von Sionen und Sialonen läßt sich vom Wurtzit-Typ und damit von der Kristallstruktur des AlN herleiten. Das sind etwa LiSiON ^[251] und das nur in Meteoriten auftretende Mineral Sinoit, Si₂ON₂, dessen Struktur eine Defekt-Wurtzit-Variante darstellt, ^[252] und von dem sich durch partiellen Ersatz des Si durch Al die sogenannten O-Sialone ableiten. ^[253] Nd₃Al[Si₃Al₂O₁₂N₂] und Nd₃Al[Si_{2,5}Al_{2,5}O_{12,5}N_{1,5}] (Nd-U-Phasen) schließlich kristallisieren im La₃Ga₅GeO₁₄-Typ, in beiden Verbindungen sind sowohl Si/Al als auch O/N statistisch auf die Wyckoff-Positionen verteilt. ^[254]

Daneben wurden auch Sialone und Sione synthetisiert, die eigene Strukturtypen bilden. Dazu gehört die Verbindung La[Si₅Al₂ON₉], die eine dreidimensionale Gerüststruktur besitzt, in der Al und Si teilweise und O und N vollständig statistisch verteilt sind. ^[255] Für die Verbindung Sr₁₀Sm₆[Si₃₀Al₆O₇N₅₄], die aus Doppelschichten von Tetraedern aufgebaut ist, wird eine geordnete Verteilung von O und N angenommen. ^[256] Eine außergewöhnliche Kristallstruktur wurde für die Verbindung Ce₁₆Si₁₅O₆N₃₂ festgestellt, die nicht nur Si(O,N)₄-Tetraeder enthält, sondern auch SiN₆-Oktaeder. ^[257] Diese Struktur stellt eine Perovskit-Überstruktur dar, in der einige der Oktaeder des Perovskits durch Tetraeder ersetzt sind. Während die oktaedrisch koordinierten Si-Atome nur von N-Atomen umgeben sind, ist die Verteilung von O und N in den Si(O,N)₄-Tetraeder noch nicht geklärt.

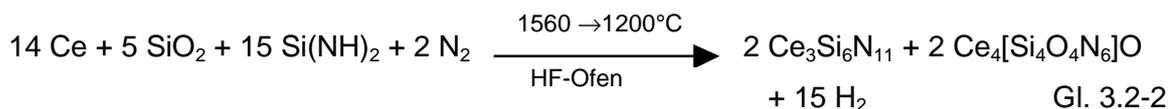
Wie bei den Oxonitridophosphaten ergibt sich bei der Untersuchung der Oxonitridosilicate die Frage nach der Ordnung oder Unordnung der O und N, bei den Sialonen zusätzlich die Ordnung von Al und Si. Durch die ähnlichen Röntgen-Streufaktoren von O²⁻ und N³⁻ bzw. Al³⁺ und Si⁴⁺ kann diese Frage mit Röntgenbeugung allein nicht immer eindeutig geklärt werden. Die Streufaktoren *b* von O und N für Neutronenstrahlen unterscheiden sich dagegen deutlich (*b*(N) = 9,36·10⁻¹⁵ m, *b*(O) = 5,803·10⁻¹⁵ m), die von Al und Si etwas weniger (*b*(Al) = 3,449·10⁻¹⁵ m, *b*(Si) = 4,149·10⁻¹⁵ m). ^[39] Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb ein neues Oxonitridosilicat und ein Sialon, deren Kristallstrukturen zuvor mit Röntgen-Einkristallbeugung aufgeklärt worden waren, mit Neutronen-Pulverbeugung untersucht, um in diesen beiden Fällen die Frage nach der Verteilung dieser Elemente zu klären.

3.2.3.2 Ceroxonitridosilicat $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$

Synthese und Eigenschaften

Die Synthese von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ wurde von *Köllisch* in diesem Arbeitskreis im Rahmen seiner Doktorarbeit durchgeführt^[258] und soll hier nur kurz beschrieben werden. Für die Synthese wurde eine Methode angewendet, mit der bereits eine Reihe von neuen Nitridosilicaten hergestellt wurde.^[118] Dabei läßt man nicht ein Metallnitrid mit Siliciumnitrid reagieren, sondern es wird das Metall als solches eingesetzt, und statt dem erst bei hohen Temperaturen reagierenden Si_3N_4 das bedeutend reaktionsfreudigere Siliciumdiimid $\text{Si}(\text{NH})_2$. In Hochfrequenzöfen konnten damit eine Reihe von hochkondensierten Nitridosilicate bei Temperaturen von 1500 - 1800 °C synthetisiert werden. Bei der Herstellung der Oxonitridosilicaten muß zusätzlich eine Sauerstoffquelle bereitgestellt werden, meist in Form von SiO_2 oder eines Metallcarbonats.

Zur Synthese von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ wurde ein Gemenge aus Ce (Alfa), $\text{Si}(\text{NH})_2$ und SiO_2 (Merck) unter Argon-Atmosphäre im stöchiometrischen Verhältnis in einen Wolfram-Tiegel gegeben und in einem wassergekühlten Quarzreaktor eines Hochfrequenzofens positioniert. Unter Stickstoffatmosphäre wurde das Reaktionsgemisch auf 1560 °C innerhalb einer Stunde erhitzt, bei dieser Temperatur zwei Stunden gelassen und dann in 62 Stunden langsam auf 1200 °C abgekühlt, bevor es rasch auf Zimmertemperatur abgeschreckt wurde. Neben gelb-orangen rundlichen Kristallen von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ (etwa 50 %) entstanden auch gelbe Kristalle von $\text{Ce}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$.^[259]



Eine Elementaranalyse bei der Fa. Pascher (Remagen) ergab ein Verhältnis Ce:Si:O:N = 4,0:4,04:5,08:6,08, was gut mit der Formel $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ übereinstimmt. EDX-Analysen zeigten außerdem ein Verhältnis Ce:Si = 4:(4,0-4,1). Wie die meisten Nitridosilicate zersetzt sich $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ bis 1600 °C nicht und ist gegen heiße Säuren und Laugen stabil.^[258]

Röntgenographische Untersuchungen

Von *Köllisch* wurden in Rahmen seiner Doktorarbeit die Röntgen-Einkristall-Untersuchungen an $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ durchgeführt.^[258] Die Beugungsdaten wurden auf einem Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer gesammelt, dabei wurde eine kubische Zelle der Raumgruppe $P2_13$ festgestellt. Gitterparameter und Raumgruppe wurden durch Buerger-Aufnahmen bestätigt. Die Kristallstruktur von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ wurde mit Direkten

Methoden aufgeklärt und die Atomkoordinaten und anisotropen Auslenkungsparameter verfeinert.

Neutronenbeugungs-Untersuchungen

Wie bereits bei den Oxonitridophosphaten wurde zur Unterscheidung von O und N Neutronen-Beugungsexperimente im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Durch die Synthese im Hochfrequenzofen war es nicht möglich, Einkristalle zu züchten, die für Neutronen-Einkristallbeugung groß genug sind, daher wurden die Beugungsexperimente an einem Pulver durchgeführt. Da außerdem nur kleine Mengen der Probe mit vernünftigen Aufwand hergestellt werden konnten, war eine Methode nötig, die auch kleine Mengen für Neutronenbeugung zulässt. Aus diesem Grund wurde ein time-of-flight (TOF) Experiment am POLARIS-Pulverdiffraktometer am ISIS/Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, Großbritannien durchgeführt, das aufgrund des hohen Neutronenflusses auch kleine Probenmengen zuließ. Die Messung wurde in Kooperation mit *Henry* und *Weller* (University of Southampton, Großbritannien) ausgeführt.

Für das Experiment wurden etwa 250 mg sortiertes und fein zerriebenes $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ in einen Vanadiumzylinder gefüllt. Wegen der guten Auflösung und des großen d -Wert-Bereiches wurden nur die Daten der Bank im Rückstreubereich bei $2\theta = 145,0^\circ$ ausgewertet. Die Intensitäten wurden gegen Monitorintensitäten normalisiert.

Die Rietveld-Verfeinerung wurde mit dem Programm GSAS^[55] durchgeführt, das auch die Verfeinerung von TOF-Beugungsdaten erlaubt. Als Ausgangswerte der Verfeinerung wurden die Atomkoordinaten der Einkristall-Strukturbestimmung von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ genommen. Bei der Anpassung zeigte sich, daß die Probe einphasig war, aber es wurden kleine Beugungsreflexe des Vanadium-Probenhalter festgestellt, die sich nicht vermeiden lassen, da der Streufaktor für Neutronen von Vanadium nicht exakt null ist. Vanadium konnte aber ohne Probleme als Nebenphase mitverfeinert werden. Bei der Rietveld-Verfeinerung der Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ ergaben sich ähnliche aber weniger genaue Werte als bei der Einkristall-Verfeinerung. Zur Anpassung der Besetzungsfaktoren von O und N wurden anfangs die Positionen zu gleichen Teilen mit den beiden Elementen besetzt, bevor die Besetzung abhängig verfeinert wurde.

In Tab. 3.2-12 sind die Daten zur Neutronenbeugung aufgelistet, Tab. 3.2-13 gibt die Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und isotropen Auslenkungsparameter der Neutronen-Rietveld-Verfeinerung. Abb. 3.2-14 zeigt die verfeinerten Daten der Neutronen-Pulverbeugung.

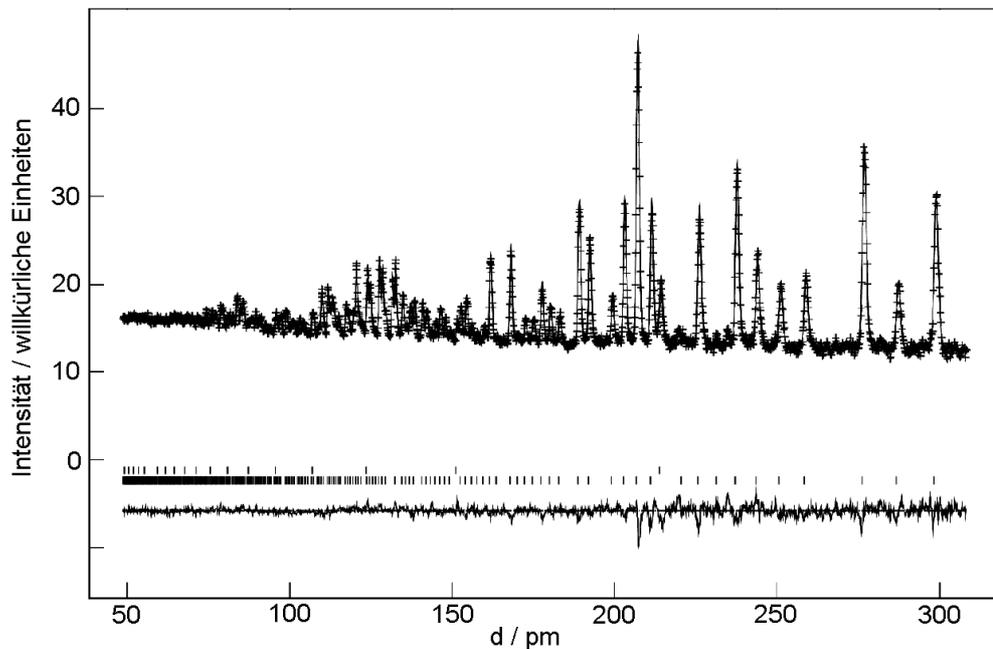


Abb. 3.2-14: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) TOF-Neutronenpulverdiffraktogramm und Differenzkurve der Rietveld-Verfeinerung, aufgenommen am Instrument POLARIS des ISIS/Rutherford Appleton Laboratory, Chilton/UK. Die untere Reihe mit vertikalen Strichen zeigt mögliche Reflexpositionen von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ (obere Reihe: Vanadium des Probenzylinders).

Tab. 3.1-12: Kristallparameter und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$.

Formel	$\text{Ce}_4\text{Si}_4\text{O}_5\text{N}_6$
M_r [g mol^{-1}]	836,8
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$P2_13$ (Nr. 198)
Pulverdiffraktometer	POLARIS/ISIS Rutherford Appleton Laboratory, Chilton/UK
Meßposition 2θ [$^\circ$]	145,0
Temperatur [K]	292(2)
Gitterparameter [pm]	$a = 1034,95(3)$
V [10^6 pm^3]	1108,54(8)
Z	4
ρ (berechnet) [g cm^{-3}]	5,013
Meßbereich [pm]	$48,5 \leq d \leq 308,5$
Anzahl der Datenpunkte	3695
Beobachtete Reflexe	1851
Atomparameter	39
Profilparameter	12

Fortsetzung Tab. 3.1-12.

χ^2	3,00
<i>R</i> -Werte	$wR_p = 0,022$
	$R_p = 0,014$
	$R_F = 0,038$

Tab. 3.2-13. Atomkoordinaten, isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} [pm²] und verfeinerte relative Besetzungsfaktoren F für Ce₄[Si₄O₄N₆]O (Neutronenpulverbeugung; Standardabweichungen in Klammern). U_{iso} ist definiert als $\exp(-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2)$.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	F	U_{iso}
Ce1	12b	0,8173(7)	0,7039(5)	0,0312(6)	1	127(9)
Ce2	4a	0,0282(10)	x	x	0,65(2)	206(37)
Ce3	4a	0,1144(13)	x	x	0,35(2)	51(47)
Si1	12b	0,0780(7)	0,7528(6)	0,1961(6)	1	76(10)
Si2	4a	0,4253(6)	x	x	1	54(16)
O1	4a	0,3331(4)	x	x	1,03(4)	53(12)
N1a					-0,03(4)	
O2	4a	0,9094(5)	x	x	1,08(4)	154(16)
N2a					-0,08(4)	
O3	12b	0,9318(5)	0,8147(5)	0,2132(4)	1,07(3)	127(10)
N3a					-0,07(3)	
N1	12b	0,1221(3)	0,6591(3)	0,3231(3)	0,98(3)	90(5)
O1a					0,02(3)	
N2	12b	0,0591(3)	0,6450(2)	0,0710(3)	0,95(3)	76(4)
O2a					0,05(3)	

Ergebnisse und Diskussion

Wie die Einkristall-Strukturbestimmung zeigt, ist Ce₄[Si₄O₄N₆]O aus einem polymeren Netzwerk [Si₄O₄N₆]¹⁰⁻ aufgebaut, das nur aus eckenverknüpften SiON₃-Tetraedern besteht. In diesem Netzwerk befinden sich die Ce und isolierte O-Atome, die zusammen komplexe Kationen [Ce₄O]¹⁰⁺ ergeben.

Wie aus den Ergebnissen der Neutronen-Pulverbeugung in Tab. 3.2-14 hervorgeht, sind O und N geordnet auf verschiedene kristallographische Lagen verteilt. Obwohl bei der Verfeinerung von einer Besetzung von O und N im Verhältnis 0,5 : 0,5 ausgegangen wurde, ergaben sich schließlich Besetzungen, die innerhalb zwei Standardabweichungen eins für eines der beiden Elemente betragen. Dabei zeigte sich, daß es sich bei den nur an ein Si gebundene Anionen um O handelt, die an zwei Si gebundene Anionen dagegen sind N. Diese Verteilung ist gut mit den Paulingschen Regeln vereinbar, die besagen, daß elektronektivere Ionen die gleiche oder höhere Koordination bevorzugen als elektropositivere.^[260]

Dieses Ergebnis wurde auch durch die interatomaren Abstände, die sich aus der Einkristallstrukturbestimmung ergaben, bestätigt (Tab. 3.2-14).^[258] Die Si-N^[2]-Abstände (169 - 171,5 pm) sind deutlich länger als die Si-O^[1]-Abstände (165 - 167 pm). Die Abstände und Si-N-Si-Winkel (124 - 163°) sind gut mit denen anderer Nitrido- und Oxonitridosilicaten vergleichbar.^[118,249]

Tab. 3.2-14: Abstände [pm] und Winkel [°] in Ce₄[Si₄O₄N₆]O aus der Röntgen-Einkristallstrukturbestimmung (Standardabweichungen in Klammern).^[258]

Ce1 - O3 ^[1]	237,6(5)	Si1 - O3 ^[1]	166,8(5)
Ce1 - O1 ^[1]	246,2(3)	Si1 - N2 ^[2]	170,3(5)
Ce1 - O3 ^[1]	250,6(5)	Si1 - N1 ^[2]	171,0(5)
Ce1 - O2 ^[0]	252,7(4)	Si1 - N1 ^[2]	171,5(5)
Ce1 - N1 ^[2]	262,0(6)		
Ce1 - N2 ^[2]	262,4(5)	Si2 - O1 ^[1]	165,4(8)
Ce1 - N2 ^[2]	265,6(5)	Si2 - N2 ^[2]	169,0(5) 3x
Ce2 - O2 ^[0]	237,2(14)	N1 ^[2] - Si1 - N2 ^[2]	112,0(3)
Ce2 - N1 ^[2]	254,6(5) 3x	N1 ^[2] - Si1 - N1 ^[2]	115,9(3)
Ce2 - O3 ^[1]	280,8(15) 3x	N1 ^[2] - Si1 - O3 ^[1]	103,5(3)
		N1 ^[2] - Si1 - O3 ^[1]	115,5(3)
Ce3 - N1 ^[2]	251,2(5) 3x	N1 ^[2] - Si1 - N2 ^[2]	103,7(3)
Ce3 - O3 ^[1]	277,7(16) 3x	N2 ^[2] - Si1 - O3 ^[1]	105,9(3)
Si1 - N1 ^[2] - Si1	123,7(3)	N2 ^[2] - Si2 - O1 ^[1]	107,8(2) 3x
Si1 - N2 ^[2] - Si2	163,4(4)	N2 ^[2] - Si2 - N2 ^[2]	111,7(2) 3x

Zur weiteren Bestätigung der O/N-Verteilung wurden, ausgehend von den Einkristalldaten, von *Köllisch* im Rahmen seiner Doktorarbeit Gitterenergie-Berechnungen unter Verwendung der Ewald-Prozedur (Madelung part of lattice energy, MAPLE) durchgeführt.^[137,138] Dabei ergaben sich für die partiellen MAPLE-Werte nur dann sinnvolle Größen (O^{2-} : 2100 - 2800 kJ mol⁻¹, N^{3-} : 5000 - 6000 kJ mol⁻¹), wenn bei der Berechnung die Anionen entsprechend der durch die Neutronenbeugung gefundenen Verteilung angeordnet waren.

Das $[Si_4O_4N_6]^{10-}$ Netzwerk setzt sich aus zwei verschiedene kristallographisch unterschiedliche $SiON_3$ -Tetraedern zusammen, deren Tetraederzentren von Si1 bzw. Si2 gebildet werden. Drei Si1 ON_3 -Tetraeder formen über gemeinsame Ecken Dreieringe, die wiederum durch die Si2 ON_3 -Tetraeder verknüpft werden (Abb. 3.2-15).

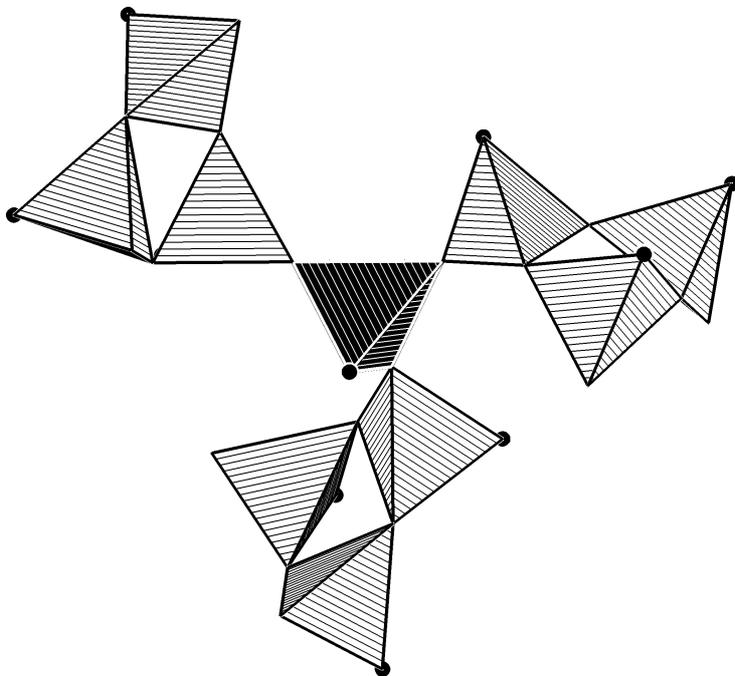


Abb. 3.2-15: Das Si-O-N-Gerüst in $Ce_4[Si_4O_4N_6]O$ setzt sich aus zwei kristallographisch unabhängigen $SiON_3$ -Tetraedern zusammen, mit Si1 bzw. Si2 im Zentrum (graue bzw. schwarze Tetraeder). Jedes N-Atom des $[Si_4O_4N_6]$ -Gerüstes verknüpft zwei Si ($N^{[2]}$), während die O (schwarze Kugeln) terminal an Si gebunden sind ($O^{[1]}$).^[258]

Bei allen Tetraedern handelt es sich Q^3 -Tetraeder (jedes Tetraeder ist an drei weitere gebunden), außerdem ist das Verhältnis Si : (O,N) = 2 : 5. Beide Tatsachen sind charakteristisch für einfache Schichtsilicate,^[74] weshalb man annehmen muß, daß es sich bei $Ce_4[Si_4O_4N_6]O$ ebenfalls um ein Schichtsilicat handelt. Normalerweise ist die kubische Symmetrie nicht mit einer klassischen Schichtsilicat vereinbar, da diese parallele Schichten von kondensierten Q^3 -Tetraedern senkrecht auf eine bevorzugte Richtung im

Raum besitzen. Im Gegensatz dazu sind die Schichten in $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ nicht eben, sondern hyperbolisch gewellt. Während die Schichten der klassischen Schichtsilicate nur aus Si_nN_n -Ringen bestehen, besteht das Si-O-N-Gerüst von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ nicht nur aus Ringen sondern auch aus unendlichen Schrauben entlang den zweizähligen Schraubenachsen, in denen sich Si und N abwechseln. Bei der Berechnung des Kreisklassenspektrums nach *Klee*^[130,131] ergeben sich als kleinste Si_nN_n -Ringe Dreier- und Fünfzehner-Ringe. Aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der SiO_4 -Tetraeder werden Dreier-Ringe in Schichtsilicaten nicht bevorzugt. In den weniger ionaren Nitridosilicaten treten Dreier-Ringe dagegen häufig auf.^[118]

Da nach den relativ kleinen Dreier-Ringen erst wieder Ringe mit fünfzehn Tetraedern vorkommen, ist es relativ schwierig, die hyperbolisch gekrümmten Schichten zu erkennen. Um die Schichten besser zu veranschaulichen, wurden von *Leoni* und *Nesper* (ETH Zürich) für die Kristallstruktur des $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ die Periodische Knotenfläche (periodic nodal surface, PNS) berechnet. In der PNS Näherung wird eine kurze Fourier-Reihe, die aus Koeffizienten mit den Indizes hkl , Amplituden $|S|$ und Phasen α bestehen,

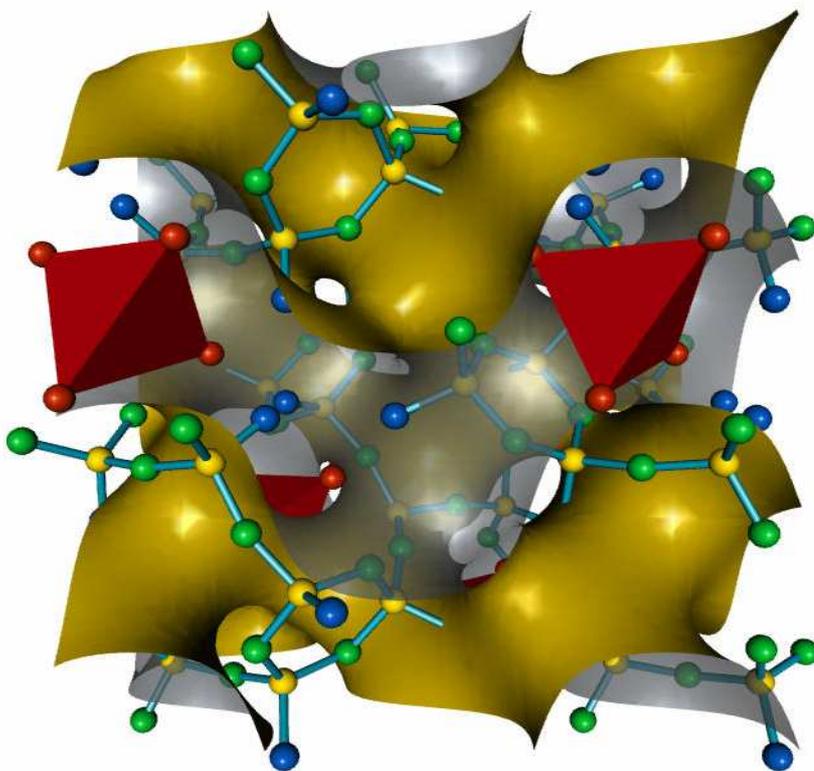


Abb. 3.2-16: Kristallstruktur von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$, Blick entlang $[001]$. Die gesamte Si-N Unterstruktur verläuft parallel zur Periodischen Knotenfläche (PNS) $FYxxx$ und liegt auf der gelben Seite der Fläche. Sowohl die $[\text{Ce}_4\text{O}]^{10+}$ -Kationen, als auch die terminalen O-Atome der SiON_3 -Tetraeder liegen auf der grauen Seite. Die Bindungen Si-O durchstoßen die Fläche (Si gelb, N grün, O blau, Ce rot).^[258]

verwendet, um eine symmetrieangepaßte topologische Darstellung der Charakteristika der Raumgruppe zu erzeugen.^[261,262] Im Falle der Raumgruppe $P2_13$ ist eine Kombination der Fourierkoeffizienten mit den Indizes 110 und 111 typisch. Die topologische Situation für $Ce_4[Si_4O_4N_6]O$ wurde daher am besten durch die Periodische Knotenfläche durch S_1 (hkl: 110 | $S_1=1$ | $\alpha_1=-\pi/2$) und S_2 (hkl: 111| $S_2 = 2$ | $\alpha_2 = -\pi/4$) erzeugt. Dabei folgt die Periodische Knotenfläche dem Verlauf der hyperbolisch gekrümmten Schichten. Sie teilt die ganze Struktur in zwei voneinander unabhängige Räume, es gibt keinen Weg zwischen der einen Seite der Fläche (in Abb. 3.2-16 gelb) zur anderen (grau). In $Ce_4[Si_4O_4N_6]O$ liegt die gesamte Si-N-Unterstruktur parallel zu dieser PNS auf deren gelben Seite, während die $[Ce_4O]^{10+}$ -Kationen und die terminalen O der $SiON_3$ -Tetraeder sich auf der grauen Seite befinden. Nur die Si-O-Bindungen durchstoßen die Knotenfläche.

Klassische Schichtsilicate bestehen aus unendlich viele Schichten, die durch Kationen oder Einlagerungen getrennt sind. In $Ce_4[Si_4O_4N_6]O$ dagegen tritt nur eine einzige hyperbolischen Schicht auf, die die großen $[Ce_4O]^{10+}$ -Kationen umschließt. Die Ursache dafür, daß sich hyperbolisch gekrümmte Schichten bilden, scheint an diesem Kation zu liegen. In Gegensatz zu anderen großen komplexen Kationen (etwa Tetraalkylammonium) ist $[Ce_4O]^{10+}$ stark positiv geladen, weshalb es die $[Si_4O_4N_6]$ -Schicht zwingt, es zu umhüllen und so an der Ausbildung von ebenen Schichten hindert.

Die kristallographisch unterschiedlichen Ce-Atome sind von sechs bzw. sieben O- oder N-Atomen umgeben. Die Ce-O-Abstände innerhalb des $[Ce_4O]^{10+}$ -Komplexes (237 pm) sind etwas kürzer als die Abstände von Ce zu den O (238 - 280 pm) bzw. N (251 - 266 pm) des $[Si_4O_4N_6]$ -Netzwerks. Diese Werte passen gut zu den Summen der Ionenradien.^[216]

Eine der Ecken der $[Ce_4O]^{10+}$ -Kationen ist zwischen den benachbarten Splitpositionen Ce2 und Ce3 aufgeteilt. Auch in der Rietveld-Verfeinerung der Neutronenbeugung wurde diese Splitposition festgestellt, allerdings ergab sich dabei ein etwas anderes Verhältnis der Besetzungsfaktoren der beiden Lagen (Ce2:Ce3 = 4/6:2/6, Röntgen-Einkristalldaten: 5/6:1/6). Beide Spit-Positionen lassen sich gut mit den umgebenden O-Atomen in Beziehung bringen. Wie die Einkristallstrukturverfeinerung (Abb. 3.2-17) zeigt, besitzen sowohl O2 als auch O3 in die Länge gezogene anisotrope Auslenkungs-Ellipsoide. Ist die Ce3-Lage besetzt, wird O3 sich dieser Lage nähern, ist Ce3 nicht besetzt, kann O3 sich der nun besetzten Ce2-Lage nähern. O2 dagegen bewegt sich in diesem Fall von der Ce2-Lage weg in Richtung der Ce1-Position, da sich sonst ein zu kurzer Ce2-O2-Abstand von 196 pm ergeben würden. Im Gegensatz zu den Ce-Atomen konnte für die Sauerstoff-Atome O2 und O3 kein befriedigendes Split-Modell berechnet werden, die besten Ergebnisse konnten nur durch die anisotropen Auslenkungsparameter erzielt werden. Die in Tab. 3.2-15 aufgelisteten Abstände beziehen sich auf die Verfeinerung mit gesplitteten O2- und O3-Positionen.

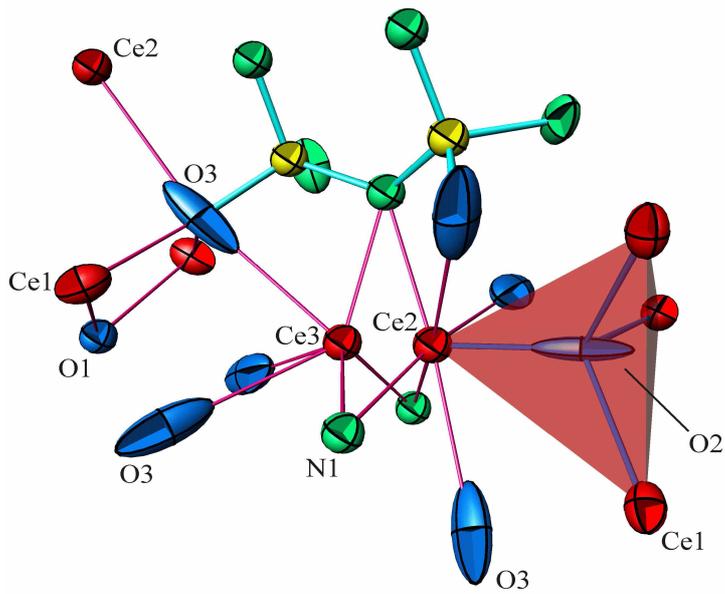


Abb. 3.2-17: Lokale Umgebung der teilweise besetzten Positionen Ce2 und Ce3. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide (90 %) von O2 und O3 zeigen das Springen dieser Atome in Abhängigkeit von der Besetzung der Ce2- und Ce3-Positionen, Blick entlang [100] (Si gelb, N grün, O blau, Ce rot).^[258]

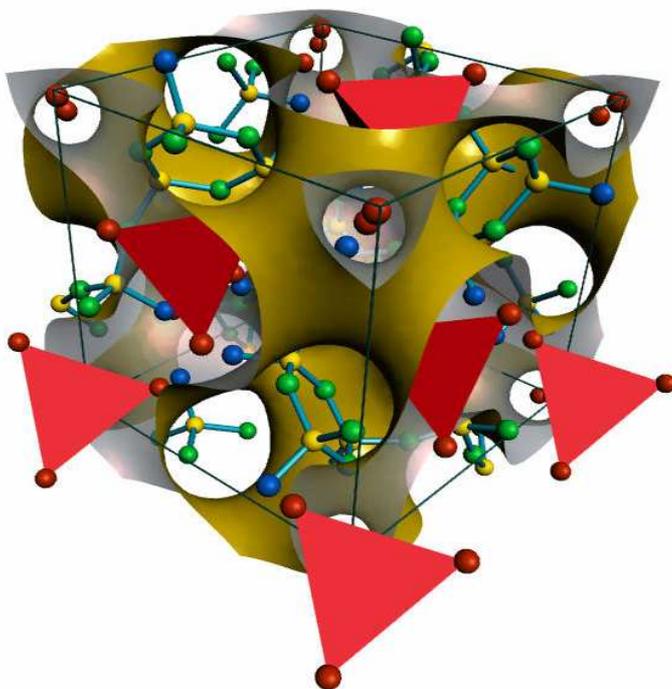


Abb. 3.2-18: Kristallstruktur von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$, Blick entlang [111]. Die Periodische Knotenfläche (PNS) FYxxx umgibt die großen $[\text{Ce}_4\text{O}]^{10+}$ -Komplexe (rote Tetraeder; Si gelb, N grün, O blau, Ce rot).^[258]

In Abb. 3.2-18 sind die benachbarten Splitpositionen Ce2/Ce3 in vier Ecken der Elementarzelle eingezeichnet (rote Kugeln). Dabei wird deutlich, daß sich die Split-Positionen entlang der Tunnelstruktur der Periodischen Knotenfläche und damit parallel zum Si-N-Netzwerk erstreckt. Dies bedeutet, daß das Springen zwischen diesen Positionen ohne Störung des Si-N-Netzwerkes möglich ist. Dies könnte auch der Grund sein, warum die Kristallstruktur keine Überstruktur aufgrund von Ausordnung dieser Splitposition zeigt.

3.2.3.3 Strontiumpraseodymsialon $\text{Sr}_3\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$

Von *Lauterbach* wurden in diesem Arbeitskreis die neuen Sialone der Formel $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ (Ln = Ce, Pr, Nd) synthetisiert und mit Röntgen-Einkristalldiffraktometrie kristallographisch charakterisiert.^[263] Die Verbindungen besitzen einen Strukturtyp, der bisher weder für Oxo- oder Nitridosilicate, noch für Sialone beschrieben wurde. An $\text{Sr}_3\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ wurde in Rahmen dieser Doktorarbeit Neutronenpulverbeugungsexperimente durchgeführt, um die O/N- bzw. Al/Si-Verteilung festzustellen.

Synthese und Eigenschaften von $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ (Ln = Ce, Pr, Nd)

Die Synthese dieser Verbindungen wurde von *Lauterbach* in Rahmen seiner Doktorarbeit durchgeführt.^[263] Wie $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ wurden die Verbindungen in einem Hochfrequenzofen mit Siliciumdiimid ($\text{Si}(\text{NH})_2$) als Ersatz für das stabile Si_3N_4 als Edukt hergestellt.^[118] Als weitere Ausgangsmaterialien wurden AlN, SrCO_3 (Merck, p.a.) und die gepulverten Metalle Ce, Pr oder Nd (ABCR, Reinheit 99,9%) verwendet.

Die Ausgangsverbindungen wurden im stöchiometrischen Verhältnis unter Argon in einem Wolfram-Tiegel gefüllt. Im Hochfrequenzofen wurden die Tiegel mit den Proben unter N_2 -Atmosphäre zuerst auf 1200 °C, dann auf Höchsttemperatur (1550 bzw. 1600 °C) aufgeheizt. Nach ca. 30 min wurde langsam auf eine Zwischentemperatur (900 - 1400 °C) und dann schnell auf Raumtemperatur abgekühlt.

Auf diese Weise konnten die Verbindungen $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ (Ln = Ce, Pr, Nd) grobkristallin erhalten werden, die Ausbeuten lagen bei 30 - 40 % (Ce, Pr) bzw. fast 75 % (Pr). Als Nebenprodukte wurden N-haltige Melilithe, AlN und röntgenamorphe Sr-reiche Sialone erhalten, aufgrund der Farben und der Kristallform konnten die gewünschten Sialone aber leicht von den Nebenprodukten getrennt werden. Jede der Verbindungen $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ (Ln = Ce, Pr, Nd) besitzt eine charakteristische Farbe: Ce: orange, Pr: dunkelgrün, Nd: blaviolett.

Die Zusammensetzung der Produkte wurde mit EDX-Mikroanalysen (JEOL, JSM 6400 am Institut für Materialforschung, Universität Bayreuth) durchgeführt, die Analysen ergaben molare Verhältnisse von Sr, Ln, Si, Al, O und N (Ln = Ce, Pr, Nd), die den theoretisch erwarteten entsprachen.

Die Verbindungen zeigen eine große chemische und mechanische Stabilität. Sie sind bis über 1700 °C stabil und stabil gegenüber den meisten Säuren und Basen. Da sich die drei Verbindungen als sehr hart erwiesen (Achat-Mörser wurde zerkratzt) führte *Lauterbach* Härte-Untersuchungen an Einkristallen von $\text{Sr}_3\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ mit der Vickers-Methode durch. Dabei wurde eine durchschnittliche Vickers-Härte von 22,0 GPa

festgestellt, was im Bereich von polykristallinen gesinterten α -Sialonen und von α - Al_2O_3 liegt.^[264-268]

Röntgenographische Untersuchungen: Alle Röntgen-Einkristalluntersuchungen und MAPLE-Berechnungen wurden von *Lauterbach* durchgeführt und in seiner Doktorarbeit beschrieben.^[263] Die Einkristall-Beugungsdaten wurden auf einem Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer gesammelt. Aus den Auslöschungsbedingungen ergaben sich als mögliche Raumgruppen $I23$, $I2_13$, $Im\bar{3}$, $I432$, $I\bar{4}3m$ und $Im\bar{3}m$, die Strukturaufklärung und -verfeinerung gelang aber nur in $I\bar{4}3m$ (Nr. 217). Die Kristallstrukturen von $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ (Ln = Ce, Pr, Nd) wurden mit Direkten Methoden gelöst und mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Atome verfeinert.

Neutronenbeugungs-Untersuchungen: Wie bei $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ ergab sich bei der Strukturverfeinerung von $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ (Ln = Ce, Pr, Nd) die Frage, ob O und N auf getrennten Positionen oder statistisch verteilt sind. Aufgrund der ähnlichen Streufaktoren dieser Elemente ließ sich die Verteilung aus den Röntgendaten nicht eindeutig bestimmen, weshalb auch hier Neutronenbeugung angebracht erschien. Zusätzlich kam das Problem der Unterscheidung von Al und Si hinzu, allerdings war aufgrund des kleineren Unterschieds der Neutronen-Streufaktors dieser Elemente ($b(\text{Al}) = 3,449 \cdot 10^{-15} \text{ m}$, $b(\text{Si}) = 4,149 \cdot 10^{-15} \text{ m}$)^[39] keine so klare Antwort zu erwarten.

Auch für diese Verbindungen konnten keine Einkristalle gezüchtet werden, die für eine Neutronen-Einkristall-Beugungsexperiment groß genug waren. Deshalb wurden ebenfalls Neutronen-Pulverbeugungsexperimente in Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Für die Verbindung $\text{Sr}_3\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ war es möglich, 250 mg einer durch AlN verunreinigten Probe herzustellen, was für Neutronen-Pulverbeugungen ausreichend war. Es wurden zwei unterschiedliche Beugungsexperimente durchgeführt, um die Stärken verschiedener Meßmethoden bei kleinen Probenmengen, wie es für diese Verbindung der Fall war, vergleichen zu können. Die erste Messung wurde am Gerät D2B des ILL/Grenoble mit konstanter Wellenlänge angefertigt, die andere als time-of-flight-Messung am Gerät POLARIS des ISIS/Rutherford Appleton Laboratory, Chilton. Die Rietveld-Verfeinerung beider Messungen erfolgte mit dem Programm GSAS,^[55] als Startwerte wurden der Gitterparameter und die Atomkoordinaten der Röntgen-Einkristall-Strukturverfeinerung von $\text{Sr}_3\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ verwendet. In beiden Messungen wurde AlN als Verunreinigung festgestellt, in der POLARIS-Messung erschienen außerdem schwache Reflexe des Vanadium-Behälters. Beide Verfeinerungen ergaben ähnliche Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für $\text{Sr}_3\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$. Wie in $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ wurden zuerst die O/N und die Al/Si-Positionen zu gleichen Teilen mit

den beiden Atomsorten besetzt und die Besetzung abhängig verfeinert. Dabei konnten in der TOF-Messung die Besetzungsfaktoren von O/N gut verfeinert werden, während in der D2B-Messung die Verfeinerung sehr instabil war und sich eine starke Abhängigkeit der Besetzungsfaktoren von den Auslenkungsparameter zeigte. Eine Verfeinerung der Al/Si-Besetzung war auch mit der TOF-Messung nicht möglich, da sich Streufaktoren für Si und Al für Neutronenstrahlen zu ähnlich sind. Trotzdem war zu erkennen, daß bei sehr kleinen Probenmengen die TOF-Methode aufgrund der höheren Intensität, die am POLARIS möglich war, der Messung bei konstanter Wellenlänge am D2B überlegen ist. Im Folgenden werden deshalb nur die Ergebnisse der TOF-Messung diskutiert. Die Ergebnisse der Verfeinerungen sind in der Tab. 3.2-15 aufgelistet und in den Abb. 3.2-19 und 3.2-20 dargestellt. Tab. 3.2-16 listet nur die Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter der TOF-Verfeinerung auf.

Tab. 3.1-15: Kristallparameter und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen mit Neutronenstrahlung von $\text{Sr}_3\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$.

Formel	$\text{Sr}_3\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$	
M_r [g mol ⁻¹]	3293,70	
Kristallsystem	kubisch	
Raumgruppe	$\bar{4}3m$ (Nr. 217)	
Pulverdiffraktometer	POLARIS, ISIS/Chilton	D2B, ILL/Grenoble
Meßposition / Wellenlänge	145,0 °2 θ	159,38 pm
Temperatur [K]	292(2)	292(2)
Gitterparameter [pm]	$a = 1335,63(1)$	$a = 1334,41(1)$
V [10 ⁶ pm ³]	2382,66(6)	2376,14(4)
Z	2	
ρ (berechnet) [g cm ⁻³]	4,590	4,603
Meßbereich	48 pm $\leq d \leq$ 309 pm	8° $\leq 2\theta \leq$ 146°
Anzahl der Datenpunkte	3196	2760
Beobachtete Reflexe	1092	246
Atomparameter	32	32
Profilparameter	16	18
χ^2	4,47	0,20
R -Werte	$wR_p = 0,030$	$wR_p = 0,050$
	$R_p = 0,017$	$R_p = 0,037$
	$R_F = 0,043$	$R_F = 0,076$

Tab. 3.2-16: Atomkoordinaten, isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} [pm^2] und verfeinerte relative Besetzungsfaktoren F für $\text{Sr}_3\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ (Neutronpulverbeugung, Standardabweichung in Klammern). U_{iso} ist definiert als $\exp(-8\pi^2 U_{iso} \sin^2 \theta / \lambda^2)$. Pr1 und Sr1, Si(n) und Al(n), O(n) und N(n) wurden jeweils auf die gleiche kristallographische Position gesetzt und die Besetzungsfaktoren wurden abhängig voneinander verfeinert. Für die mit a bezeichneten Atome ergab sich ein Besetzungsfaktor von annähernd null.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	F	U_{iso}
Pr1	24g	0,3734(4)	x	0,0531(6)	0,88(4)	137(15)
Sr1		0,3734(4)	x	0,0531(6)	0,12(4)	137(15)
Sr2	2a	0	0	0	1,0(1)	1203(208)
Si1	24g	0,1492(5)	x	0,3078(6)	1	41(14)
Si2	12e	0,2986(8)	0	0	1	17(20)
Al1	24g	0,2058(5)	x	0,9526(7)	1	23(15)
O1	24g	0,2126(3)	x	0,3982(4)	0,98(4)	31(10)
N1a					0,02(4)	
O2	12d	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0	1,08(8)	289(27)
N2a					-0,08(8)	
N1	24g	0,0715(2)	x	0,3749(2)	0,92(4)	52(6)
O1a					0,08(4)	
N2	24g	0,2331(2)	x	0,0840(3)	0,94(4)	52(6)
O2a					0,06(4)	
N3	24g	0,9217(3)	-x + 1	0,7298(3)	0,92(4)	133(6)
O3a					0,08(4)	

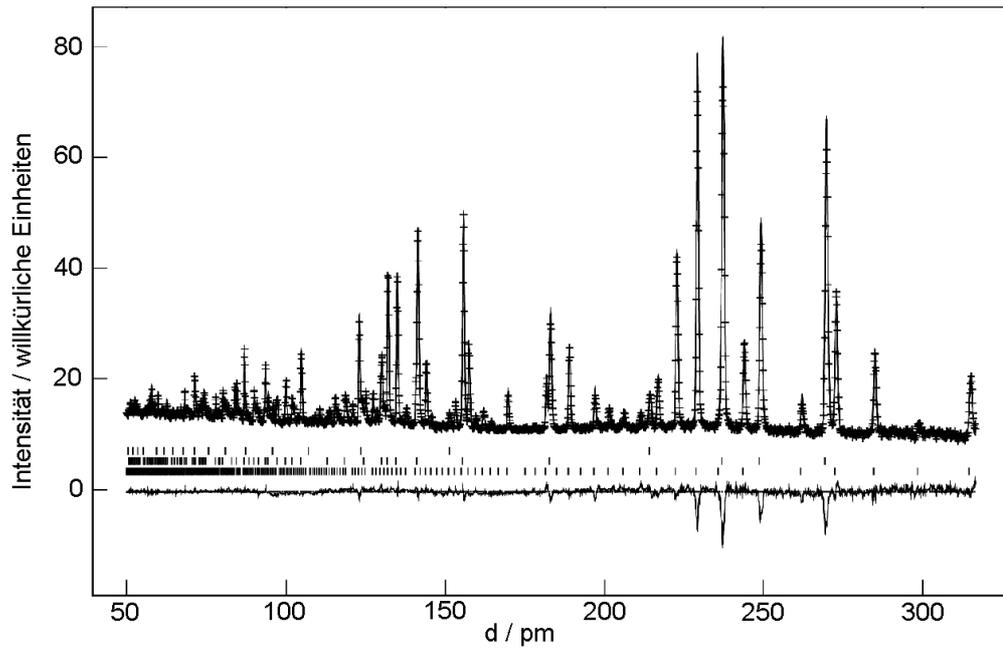


Abb. 3.2-19: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) TOF-Neutronenpulverdiffraktogramm sowie das Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung. Die untere Reihe vertikaler Linien zeigt mögliche Reflexpositionen von $\text{Sr}_3\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ an (obere Reihe: Vanadium des Probenzylinders; mittlere Reihe: AlN-Verunreinigung; POLARIS am ISIS, $2\theta = 145^\circ$).

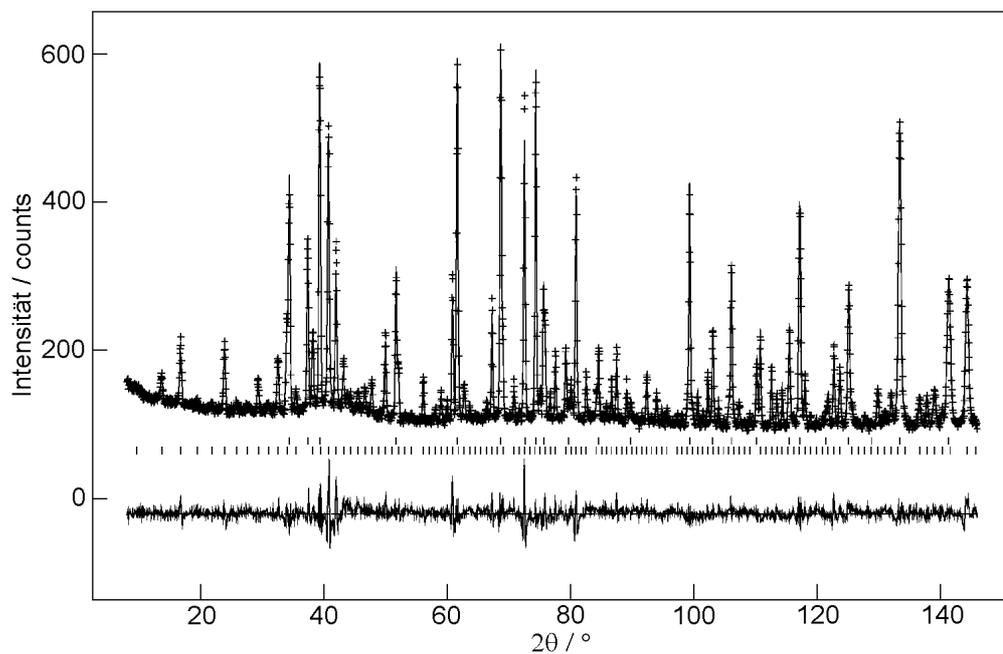


Abb. 3.2-20: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Neutronenpulverdiffraktogramm sowie das Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung. Die untere Reihe vertikaler Linien zeigt mögliche Reflexpositionen von $\text{Sr}_3\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ an (obere Reihe: AlN; D2B am ILL, $\lambda = 159,38$ pm).

Ergebnisse und Diskussion

Die Verbindungen $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) sind die ersten Vertreter eines neuen Strukturtypes. Ihre Kristallstruktur ist aus einem dreidimensionalen Netzwerk eckenverknüpfter SiON_3^- , AlON_3^- und SiN_4 -Tetraedern aufgebaut, die alle Q^4 -Typ-Tetraeder darstellen. In den Hohlräumen des Gerüsts befinden sich die Metallionen, die teilweise an isolierte Sauerstoffatome gebunden sind, wodurch sich M_4O -Tetraeder ergeben, wie es auch in $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ der Fall war.

Wie die Verfeinerung der Neutronen-Pulverbeugungsdaten zeigt, besetzen O und N verschiedene Positionen. N2 und N3 sind an jeweils drei Si gebunden, N1 und O1 an je zwei, und O2 ist isoliert. Diese Verteilung gehorcht der Pauling'schen Regel, nach der elektropositivere Anionen die höhere oder die gleiche Koordination bevorzugen.^[260] Entsprechend der sich daraus ergebenden Strukturformel $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}^{[2]}\text{N}_{12}^{[2]}\text{N}_{24}^{[3]}\text{O}_6^{[0]}]$ können die Verbindungen als Strontiumlanthanoidoxonitridoaluminosilicate bezeichnet werden. Auch die Gitterenergie-Berechnungen nach den MAPLE-Konzept,^[137,138] die *Lauterbach* durchführte, unterstützen die geordnete Verteilung von N und O.

Tab. 3.2-17: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] für $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) (Röntgen-Einkristalldaten, Standardabweichungen in Klammern).^[263]

	Ce	Pr	Nd
Ln1 - O2 ^[0]	245,8(1) 2x	244,78(3) 2x	244,14(6) 2x
Ln1 - N1 ^[2]	256,2(9)	253,4(4)	250,9(7)
Ln1 - O1 ^[2]	258,4(9)	255,7(4)	254,0(7)
Ln1 - N2 ^[3]	265,1(9)	264,6(4)	263,6(6)
Ln1 - N1 ^[2]	297,3(5) 2x	297,1(2) 2x	296,7(4) 2x
Ln1 - O1 ^[2]	306,0(3) 2x	306,04(9) 2x	306,6(2) 2x
Ln1 - N3 ^[3]	313(1)	313,1(6)	313,6(8)
Sr1 - O2 ^[0]	250(1) 2x	250,3(3) 2x	250,2(6) 2x
Sr1 - N2 ^[3]	263(3)	263(1)	261(1)
Sr1 - N1 ^[2]	268(3)	270(1)	269(2)
Sr1 - O1 ^[2]	269(3)	271(1)	271(2)
Sr1 - N1 ^[2]	293(3) 2x	290,5(9) 2x	290(1) 2x
Sr1 - O1 ^[2]	297(2) 2x	293,3(8) 2x	292(1) 2x
Sr1 - N3 ^[3]	301(3)	295(1)	294(2)
Sr2 - N3 ^[3]	339(1) 12x	338,6(6) 12x	338,3(8) 12x

Fortsetzung Tab. 3.2-17.

Si1 - O1 ^[2]	168,2(8)	167,3(4)	166,1(6)
Si1 - N1 ^[2]	172,5(7)	172,4(4)	172,9(6)
Si1 - N2 ^[3]	176,5(4) 2x	176,1(2) 2x	176,1(3) 2x
Si2 - N1 ^[2]	170,2(8) 2x	170,3(4) 2x	170,2(6) 2x
Si2 - N3 ^[3]	174,5(8) 2x	174,5(4) 2x	173,9(6) 2x
Al1 - O1 ^[2]	170,8(8)	170,5(4)	171,1(6)
Al1 - N2 ^[3]	178,4(8)	178,1(4)	177,8(6)
Al1 - N3 ^[3]	179,5(4) 2x	178,7(2) 2x	179,0(3) 2x
Si1 - O1 ^[2] - Al1	162,2(5)	161,8(3)	161,8(4)
Si1 - N1 ^[2] - Si2	112,2(5)	111,8(2)	111,6(4)
Si1 - N2 ^[3] - Al1	119,0(2) 2x	119,2(1) 2x	119,0(2) 2x
Si1 - N2 ^[3] - Si1	118,0(4)	118,0(2)	118,1(3)
	$\Sigma = 356,0$	$\Sigma = 356,4$	$\Sigma = 356,1$
Si2 - N3 ^[3] - Al1	121,4(2) 2x	121,4(1) 2x	121,4(2) 2x
Al1 - N3 ^[3] - Al1	115,1(5)	115,1(2)	115,0(3)
	$\Sigma = 357,9$	$\Sigma = 357,9$	$\Sigma = 357,8$

Wie sich aus der Strukturverfeinerung der Röntgen-Einkristallbeugungsdaten ergibt, zeigen die durchschnittlichen Bindungslängen (Tab. 3.2-17) der Tetraeder einen deutlichen Unterschied zwischen T-N und T-O (T = Si oder Al) und zwischen Si-N^[2] und Si-N^[3] (Si-N^[2]: 170,2(8) – 172,4(4) pm; Si-N^[3]: 173,9(6) – 176,5(4) pm; Al-N^[3]: 177,8(6) – 179,5(5) pm; Si-O^[2]: 166,1(6) – 168,2(8) pm; Al-O^[2]: 170,5(4) – 171,1(6) pm). Die Bindungswinkel an den N^[2] liegen im Bereich von 111,6(4) - 112,2(5)°, am O^[2] im Bereich von 161,8(3) - 162,2(5)°. Die Summe der Bindungswinkel am N^[3] betragen 356 - 358°, sie sind daher fast planar von Si umgeben.

Das molare Verhältnis T : X (T = Si, Al; X = O, N) liegt in Sr₃Ln₁₀[Si₁₈Al₁₂O₁₂N₃₆]O₆ (Ln = Ce, Pr, Nd) bei 0,625. Da dieser Wert über dem maximalen Kondensationsgrad für Oxosilicate (T : X = 0,5) liegt, handelt es sich um hochkondensierte Sialone.

Das dreidimensionale [Si₁₈Al₁₂O₁₂N₃₆]²⁴⁻-Gerüst lässt sich in Doppel-Dreieringe aus drei SiON₃- und drei AlON₃-Tetraeder zerlegen (Abb. 3.2-21). In diesen Einheiten ist jedes SiON₃-Tetraeder über ein O-Atom mit AlON₃-Tetraeder verknüpft. In den Doppel-Dreieringen ergeben sich daher Si-N-Si-, Al-N-Al- und Al-O-Si-Brücken. Die Si₃N₃- und Al₃N₃-Ringe liegen in Sessel-Konformation vor, die Al₂Si₂N₂O₂-Viererringe in Sattel-

Konformation. Durch weitere SiN_4 -Tetraeder werden die Doppel-Dreieringe zu einem dreidimensionalen Netzwerk ${}^3[(\text{Si}_{18}^{[4]} \text{Al}_{12}^{[4]} \text{O}_{12}^{[2]} \text{N}_{12}^{[2]} \text{N}_{24}^{[3]})^{24-}]$ verbunden (Abb. 3.2-22).

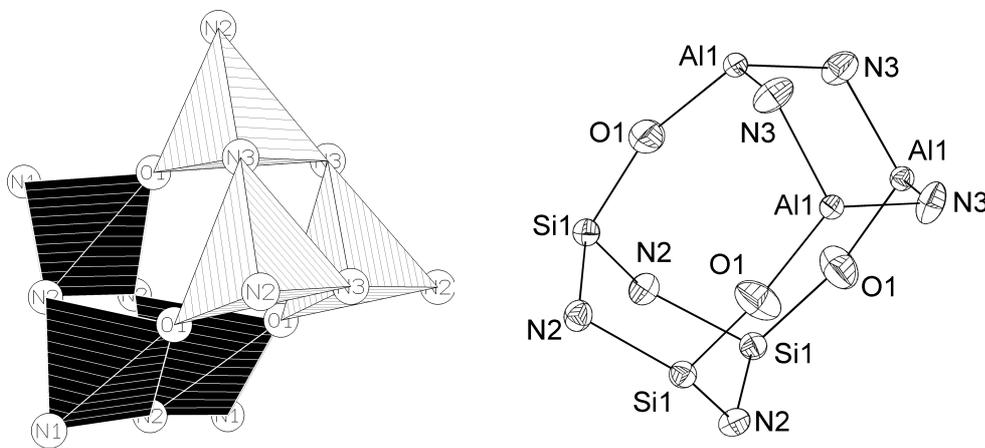


Abb. 3.2-21: Doppel-Dreieringe aus SiON_3 - (schwarz) und AlON_3 -Tetraedern (grau) sind die charakteristischen Baueinheiten des ${}^3[(\text{Si}_{18}^{[4]} \text{Al}_{12}^{[4]} \text{O}_{12}^{[2]} \text{N}_{12}^{[2]} \text{N}_{24}^{[3]})^{24-}]$ -Gerüsts in $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$).

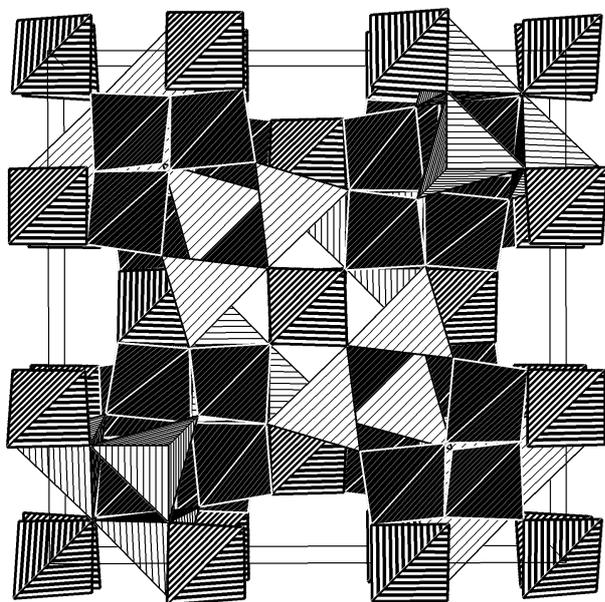


Abb. 3.2-22: ${}^3[(\text{Si}_{18}^{[4]} \text{Al}_{12}^{[4]} \text{O}_{12}^{[2]} \text{N}_{12}^{[2]} \text{N}_{24}^{[3]})^{24-}]$ -Gerüst der Sialone $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) (schwarz: SiON_3 -Tetraeder, grau: AlON_3 -Tetraeder, schraffiert: SiN_4 -Tetraeder).

Neben den $O^{[2]}$ -, $N^{[2]}$ - und $N^{[3]}$ -Atomen, welche die Tetraederzentren verbrücken, gibt es noch $(O^{[0]})^{2-}$ -Ionen, die nicht direkt an Si oder Al gebunden sind. Diese O2 sind tetraedrisch von vier Metall-Kationen koordiniert. Die Verfeinerung der Besetzungsfaktoren der entsprechenden Atompositionen ergab eine statistische Besetzung durch Ln^{3+} und Sr^{2+} im molaren Verhältnis von 5 : 1. Das exakte Verhältnis von 0,415(15) : 0,085 entspricht gut dem aus der idealisierten stöchiometrischen Zusammensetzung berechneten Verhältnis von 0,417 : 0,083. Trotzdem kann eine gewisse Phasenbreite nicht ausgeschlossen werden. Dabei wäre ein Ladungsausgleich nicht nur über das O/N-Verhältnis, sondern auch über das Al/Si-Verhältnis möglich.

Die $[Ln_{3,33}Sr_{0,67}O]$ -Tetraeder ($Ln = Ce, Pr, Nd$) sind nicht isoliert, wie die $[Ce_4O]$ -Tetraeder in $Ce_4[Si_4O_4N_6]O$, sondern sind über Ecken mit anderen verknüpft (Abb. 3.2-23). Die Bindungslängen $Ln-O^{[0]}$ variieren je nach Element im Bereich von 244 - 246 pm, die von $Sr-O^{[0]}$ liegen bei 250 pm. Die Position der $Ln1/Sr1$ ist von fünf O und fünf N umgeben ($Ln1-O$: 244 – 307 pm; $Sr1-O$: 250 – 297 pm; $Ln1-N$: 251 – 314 pm; $Sr1-N$: 261 – 301 pm). $Sr2$ ist von zwölf N in Form eines regelmäßigen abgeschnittenen Oktaeders benachbart, die Abstände liegen bei 338 - 339 pm. Die stark vergrößerten Auslenkungsparameter von $Sr2$ deuten eine gewisse Unordnung um die spezielle Wyckoff-Position 2a an, doch konnte bei der Strukturverfeinerung kein befriedigendes Unordnungsmodell mit einer Spit-Lage gefunden werden.

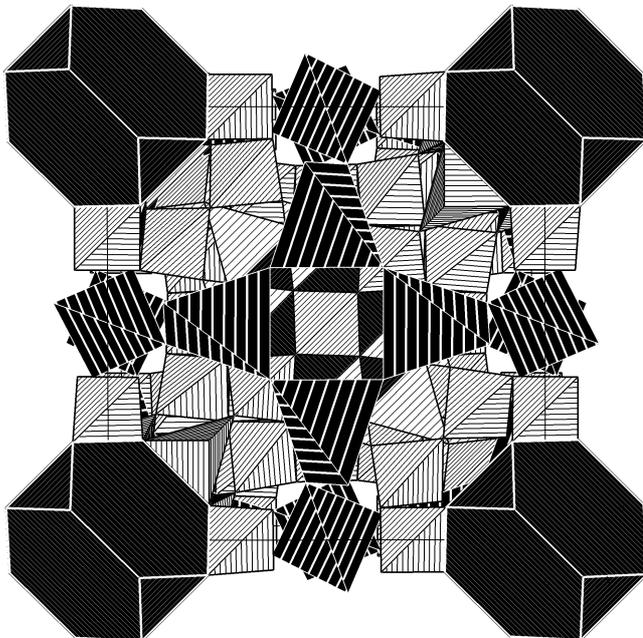


Abb. 3.2-23: Kristallstruktur von $Sr_3Ln_{10}[Si_{18}Al_{12}O_{12}N_{36}]O_6$ ($Ln = Ce, Pr, Nd$) in Polyederdarstellung; SrN_{12} -Polyeder (schwarz), $O(Ln_{3,33}Sr_{0,67})$ -Tetraeder (schraffiert), ${}^3_{\infty}[(Si_{18}^{[4]}Al_{12}^{[4]}O_{12}^{[2]}N_{12}^{[2]}N_{24}^{[3]})^{24-}]$ -Gerüst (grau).

3.2.3.4. Allgemeines zur O/N- und Al/Si-Verteilung in den Oxonitridosilicaten und Oxonitridoaluminosilicaten

Sowohl für $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ als auch für $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ konnte in dieser Arbeit durch die Neutronenbeugungsexperimente die geordnete Verteilung von O und N auf verschiedene Anionenpositionen nachgewiesen werden. Bezieht man auch die in der Einleitung erwähnten Sialone und Sione, die in der Literatur bekannt sind, ergibt sich folgendes Bild:

Gibt es in der Kristallstruktur verschieden von Tetraederzentren koordinierte Anionenplätze, kommt es meist zu einer Ordnung, wobei N die höher koordinierten Positionen besetzt und O die niedriger koordinierten, wie es der Paulingschen Regel entspricht. Dies trifft auf die beiden Verbindungen dieser Arbeit zu, aber auch auf $\text{Sr}[\text{SiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2]$ (Ln[Si_3N_5]-Typ),^[248] $\text{SrEr}[\text{SiAl}_3\text{O}_3\text{N}_4]$ ($\text{SrYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$ -Typ)^[249] und $\text{Nd}_3[\text{Si}_5\text{AlON}_{10}]$ ($\text{La}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$ -Typ).^[250] In den Sionen und Sialonen im Melilith-Typ,^[241-243] in $\text{Y}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$ (Wöhlerit-Typ)^[241] und in $\text{Nd}_3\text{Al}[\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}\text{N}_2]$ ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$ -Typ)^[254] dagegen sind O und N statistisch auf einfach und zweifach von Si oder Al koordinierte Positionen verteilt. Diese Unordnung scheint jedoch nur auf einfach und zweifach verbrückende Anionen beschränkt zu sein, denn Anionenpositionen, die an keine Tetraederzentren gebunden sind, sind in Sionen oder Sialonen immer mit O-Atomen besetzt, und an drei oder vier Tetraederzentren gebundene immer mit N-Atomen.

Umgekehrt kann es zur Ordnung der O- und N-Atome kommen, auch wenn sie gleich koordinierte Anionenpositionen besetzen. In $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ etwa sind N und O geordnet auf die Positionen N1, N2 und O1 verteilt, obwohl alle drei Lagen in gleicher Weise an zwei Tetraederzentren gebunden sind. Ähnliches gilt für die Verbindung $\text{SrEr}[\text{SiAl}_3\text{O}_3\text{N}_4]$ und $\text{Nd}_3[\text{Si}_5\text{AlON}_{10}]$, auch hier sind N und O geordnet auf zwei gleich koordinierte Positionen verteilt.^[249,250] In den Sialonen mit Melilith-Struktur sind dagegen O und N statistisch auf die zweifach koordinierten Anionenpositionen verteilt.

Die Verteilung von Al und Si auf die Tetraederzentren in $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ konnte mit Neutronen-Pulverbeugung in dieser Arbeit nicht bestimmt werden. Aufgrund der Einkristallstrukturbestimmung und den MAPLE-Berechnungen ist aber eine geordnete Verteilung wahrscheinlich. Aus der Literatur werden sowohl geordnete als auch ungeordnete Al/Si-Verteilungen beschrieben. Dabei hängt die Verteilung nicht von der Anzahl der Verknüpfung der betreffenden Tetraeder mit anderen ab. In den Sialonen mit Melilith-Struktur etwa sind Al und Si statistisch auf Q^3 und Q^4 verteilt, in anderen Sialonen dagegen sind nur Q^4 -Tetraeder vorhanden, trotzdem sind Si und Al geordnet in die Struktur eingebaut.

4 Abschließende Diskussion und Ausblick

Die große Anzahl von Strukturen, die in dieser Arbeit mit Hilfe der Pulverbeugung aufgeklärt wurden, zeigt die Bedeutung dieser Methode bei der Charakterisierung von neuen Nitriden.

Bei den meisten der untersuchten Verbindungen war die Pulverdiffraktometrie die einzige Möglichkeit, die Kristallstrukturen zu bestimmen. Wie bereits in der Einleitung erwähnt können Nitridophosphate nur bei niedrigen Temperaturen synthetisiert werden, wobei sie als Pulver erhalten werden. Durch die Anwendung von Druck konnte die Synthesetemperatur für diese Verbindungsklasse erhöht und dadurch neue Verbindungen hergestellt werden, diese waren aber ebenfalls pulverförmig. Anders ist die Situation bei den Nitridocarbonaten. Obwohl diese aus wässrigen Lösungen kristallisieren verhindern bei Natrium-, Kalium- und Rubidiumdicyanamid mit großer Wahrscheinlichkeit Phasenübergänge bei niedrigen Temperaturen die Bildung von Einkristallen. Bei den ebenfalls wasserlöslichen Dicyanamiden der Erdalkalimetallen und bei den Alkalitricyanomelaminaten kristallisieren aus den wässrigen Lösungen in der Regel zuerst Hydrate aus, die erst beim Erwärmen in wasserfreie Phasen übergehen, welche ebenfalls nur pulverförmig entstehen.

Da die hier untersuchten Nitridophosphate und Dicyanamide nur fünf bis zwölf Atome in der asymmetrischen Einheit besitzen, konnten diese meistens mit konventionellen Pulverbeugungsaufnahmen und Direkten Methoden gelöst werden. Eine Ausnahme bildet α - P_3N_5 , dessen Kristallstruktur nur wenige Atome in der asymmetrischen Einheit besitzt, durch die vorliegende pseudo-orthorhombische Symmetrie konnten die Reflexe aber nur durch Synchrotron-Beugungsdaten aufgelöst werden. Ebenfalls nur mit Synchrotrondaten konnte HP_4N_7 gelöst werden, da die Raumgruppe erst mit den gut aufgelösten Beugungsdaten korrekt bestimmt werden konnte.

Im Gegensatz zu den meisten Dicyanamiden ist die Struktur der Tricyanomelamine mit 18 Atomen in der asymmetrischen Einheit für die Strukturlösung aus konventionellen Pulverbeugungsdaten zu kompliziert. Die Kristallstrukturbestimmung von $Na_3[C_6N_9]$ war daher erst mit hochaufgelösten Synchrotrondaten möglich. Mit dem so gefundenen Strukturvorschlag konnten außerdem die Kristallstrukturen von $K_3[C_6N_9]$ und $Rb_3[C_6N_9]$ verfeinert werden, deren Strukturen zwar nicht isotyp aber verwandt mit der von $Na_3[C_6N_9]$ sind. Bei allen drei Tricyanomelaminaten war bei der Rietveld-Verfeinerung die Anwendung von Abstands- und Winkelrestraints nötig.

Bei der Untersuchung der Dicyanamide zeigten sich auch die Grenzen der Strukturbestimmung aus Pulvern. Die Struktur von Ammoniumdicyanamid, $NH_4[N(CN)_2]$, das ebenfalls lange Zeit nur als Pulver entstand, konnte weder mit Direkten Methoden

noch mit Versuch und Irrtum (trial and error) aus Pulverbeugungsdaten bestimmt werden, obwohl die Gitterparameter und die Raumgruppe eindeutig zu bestimmen waren. Dies gelang erst, nachdem nach langen Bemühungen doch für Röntgenbeugung geeignete Einkristalle gezüchtet wurden. Eine Strukturbestimmung aus Pulver scheint dann schwieriger zu sein, wenn die Struktur nur aus leichten und relativ ähnlichen Elementen besteht. Ist dagegen ein Element etwas schwerer als alle anderen, gelingt die Strukturbestimmung in den meisten Fällen. Aus dem selben Grund war bei isotypen Verbindungen normalerweise die Strukturbestimmung der Verbindung mit dem schwereren Homologen erfolgreicher.

Als wichtiges Instrument bei der Untersuchung vor allem der Nitridocarbonate hat sich die temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie erwiesen. Mit ihrer Hilfe konnte die bereits seit langem bekannte Trimerisierung von $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ zu $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ erstmals in-situ beobachtet werden. Überraschenderweise konnte dabei gezeigt werden, daß sich Natriumdicyanamid im Festkörper in das Tricyanomelaminat umwandelt, Kalium- und Rubidiumdicyanamid dagegen aus der Schmelze. Daneben konnten, ebenfalls unerwartet, sowohl von Natrium- als auch von Kaliumdicyanamid jeweils eine neue Hochtemperatur-Modifikation mit der temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie gefunden werden. Durch die in-situ-Pulverdiffraktometrie wurde außerdem die Stabilitätsbereiche der einzelnen Phasen festgestellt. Bei diesen Untersuchungen wurden die Pulvermethoden durch thermische Analysen wie DSC ausgezeichnet ergänzt.

Bei reversiblen Phasenübergängen, wie etwa zwischen α - und β - $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$, war es nötig, ein Pulverdiffraktogramm bei hohen Temperaturen aufzunehmen, um die Kristallstruktur der Hochtemperaturmodifikation zu verfeinern. Hier zeigte sich, daß der durch die experimentelle Anordnung bedingte hohe Untergrund die Verfeinerung der Struktur verschlechterte, was sich in den größeren Standardabweichungen der Atomkoordinaten zeigt.

Die Anwendung der Neutronenbeugung ist aufwendig, da große Probenmengen hergestellt werden müssen, und nur an einem Neutronenreaktor oder an einer Spallationsquelle gemessen werden kann. Trotzdem ist sie unersetzlich, wenn es darum geht, bestimmte Teilprobleme in der Kristallographie zu lösen. In dieser Arbeit wurden die Neutronenbeugung an Pulvern durchgeführt, da von den untersuchten Verbindungen nur Pulver bzw. Kristalle zu Verfügung standen, die nicht groß genug für Einkristall-Neutronenbeugung waren. In dieser Arbeit wurde die neu an diesem Arbeitskreis synthetisierte Verbindung β - SrNH sowohl röntgenographisch als auch mit Neutronenbeugung untersucht. Mit den Röntgendaten konnten Sr und N lokalisiert werden, aber nicht H, das erst an deuterierten Proben mit Neutronenbeugung lokalisiert wurde.

Auch die Unterscheidung von Sauerstoff und Stickstoff mit Neutronen-Pulverbeugung war erfolgreich. Damit konnten die Ergebnisse der Einkristallstrukturbestimmung und der MAPLE-Berechnungen für die Verbindungen $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ und $\text{Sr}_3\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ mit der Neutronenbeugung bestätigt werden. Obwohl in den hier beschriebenen Verbindungen die Pauling'sche Regel befolgt wurde, zeigen manche in der Literatur erwähnten Sialone, daß dies nicht immer der Fall ist. Im Gegensatz zur N/O-Unterscheidung war die Unterscheidung von Al und Si mit Neutronenpulverbeugung nicht möglich. Dies lag vor allem an den ähnlichen Streulängen, die außerdem für beide Elemente relativ klein sind.

Ausblick

In der Festkörperchemie der Nitride wird auch in Zukunft die Pulverbeugung weite Anwendung finden. Die erst am Anfang stehenden Hochdruckversuche mit der Multi-anvil-Pressen macht es wahrscheinlich, daß die Zahl der Nitridophosphate durch diese Methode deutlich erhöht werden kann. Wie auch die vor kurzem gelungene Synthese von $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$ gezeigt hat,^[269] sind bei Anwendung von Druck höherkondensierte Nitridophosphate zu erwarten, die bisher stets als Pulver entstanden. Ähnliches gilt auch für zukünftige Nitridoimidophosphate, hier würde außerdem die Bestimmung der Wasserstoffpositionen mit Neutronenbeugung an deuterierten Pulvern nötig sein.

Was für die Nitridophosphate gilt, ist in ähnlicher Weise auch auf die Oxonitridophosphate anwendbar. Die wenigen bisher bekannten höherkondensierten Verbindungen in diesem System sind häufig nur als Pulver synthetisierbar. Dazu gehört auch eine im System Na-P-O-N gefundene Phase, deren Struktur bisher noch nicht eindeutig aufgeklärt werden konnte.^[230] Aber auch bei den Tri- und Tetraphosphimaten, die eine Gruppe potentieller Vorläuferverbindungen für höherkondensierten P-O-N darstellen, ist Pulverbeugung nötig. Diese Verbindungen kristallisieren aus wäßriger Lösung meist in Form ihrer Hydrate, durch Erhitzen können daraus pulverförmige Proben mit wenig oder keinem Kristallwasser erhalten werden. Darüber hinaus ist aber auch die in-situ-Beobachtung der Umwandlung in höherkondensierte Oxonitridophosphate mit temperaturabhängigen Pulverbeugungsexperimenten vorstellbar. Von der Strukturbestimmung abgesehen wird auch weiterhin die Neutronenbeugung zur Unterscheidung von N und O für die Oxonitridophosphate nötig sein. Bei der Bemühung, höherkondensierte Nitridocarbonate und schließlich auch C_3N_4 zu synthetisieren, sind ebenfalls vor allem pulverförmige Syntheseprodukte zu erwarten. In dieser Arbeit wurden zur Strukturlösung vor allem direkte Methoden angewendet. Bei komplizierteren Molekülstrukturen, wie sie im C-N-Bereich zu erwarten sind, ist es vorstellbar, daß diese Methode nicht mehr zu

Strukturlösung ausreicht. In diesen Fall wird man auf andere Methoden, wie die Rigid-Body-Methode zurückgreifen müssen. Allerdings besteht bei dieser Methode die Gefahr, von einem falschen Molekülmodell auszugehen, was bei Direkten Methoden weniger wahrscheinlich ist.

Auch in der Chemie die Oxonitridosilicate und Sialone sind neue Strukturtypen zu erwarten, nachdem in diesen Verbindungsklassen in letzter Zeit einige neue interessante Strukturtypen gefunden wurde.^[258,263] Obwohl durch Einkristall-Röntgenbeugung und MAPLE-Berechnungen die Verteilung der O und N bzw. Al und Si in der Kristallstruktur relativ zuverlässig bestimmt werden können, wird zur endgültigen Bestätigung eines Verteilungsmodells die Neutronenbeugung nicht zu ersetzen sein.

Vor kurzem wurde zum ersten Mal bei einem Nitridosilicat der Ersatz von N durch Kohlenstoff beobachtet.^[271] Da N und C im Periodensystem benachbart sind und die Streulängen der beiden Elemente für Neutronenstrahlen sich deutlich unterscheiden ($b(\text{C}): 6,6460(12) \times 10^{-15} \text{ m}$, $b(\text{N}): 9,36(2) \times 10^{-15} \text{ m}$),^[39] ist auch hier der Einsatz der Neutronenbeugung zur Unterscheidung dieser Elemente bei zukünftigen Verbindungen in dieser Verbindungsklasse vorstellbar.

5.1. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden neue Nitride und Imide mit Pulverbeugungsmethoden untersucht. Die Kristallstrukturen einer Reihe von Nitridophosphaten und Nitridocarbonaten, die nur als Pulver vorlagen, wurden nach der Indizierung und dem Extrahieren der integrierten Intensitäten mit Direkten Methoden bestimmt. Mit Neutronenbeugung an Pulvern wurde einerseits Wasserstoff in einem Imid lokalisiert, andererseits die mit Röntgenbeugung schwer zu unterscheidenden Elemente N und O in Oxonitrophosphaten und Oxonitridosilicaten unterschieden. Damit konnte die Bedeutung der Pulverbeugung im Bereich der Nitride gezeigt werden.

α -P₃N₅: Die Kristallstruktur von pulverförmigem Phosphor(V)-nitrid α -P₃N₅ wurde aus Synchrotron-Röntgenpulverdaten (ESRF Grenoble, Beamline BM1) mit Direkten Methoden gelöst und nach dem Rietveld-Verfahren verfeinert (*Cc*, $Z = 4$, $a = 812,077(4)$, $b = 583,433(4)$, $c = 916,005(5)$ pm, $\beta = 115,809(1)^\circ$, $wR_p = 0,113$, $R_p = 0,091$, $R_F = 0,060$). Bei gleicher Topologie des P-N-Gerüsts und gleichen R -Werten kann die Kristallstruktur von α -P₃N₅ auch in der Raumgruppe *C2/c* beschrieben werden. α -P₃N₅ bildet eine dreidimensionale Raumnetzstruktur aus PN₄-Tetraedern, die nicht nur über Ecken, sondern auch über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft sind. Dabei verbrücken drei Fünftel aller N-Atome jeweils zwei, die restlichen N jeweils drei benachbarte P miteinander.

HP₄N₇: Von phasenreinem, feinkristallinem Nitridoimidophosphat HP₄N₇ wurde die Kristallstruktur auf der Basis von Synchrotron-Röntgen-Pulverdaten (NSLS Brookhaven, Beamline X7A) mit Direkten Methoden gelöst und nach dem Rietveld-Verfahren verfeinert (*P2₁/a*, $Z = 4$, $a = 1507,95(2)$, $b = 480,304(6)$, $c = 710,722(8)$ pm, $\beta = 92,191(1)^\circ$, $wR_p = 0,082$, $R_p = 0,063$, $R_F = 0,038$). Die Raumnetzstruktur zeigt ähnlich α -P₃N₅ Verknüpfung der Tetraeder über gemeinsame Kanten und Ecken. Dabei verbrücken fünf Siebtel aller N-Atome jeweils zwei, die restlichen N jeweils drei benachbarte P miteinander. Wasserstoff konnte auf Grund der Synchrotron-Pulver-Röntgenbeugung bislang noch nicht lokalisiert werden, doch wurden von uns Vorschläge für dessen Lage erarbeitet.

MP₄N₇ (M = Na, K, Rb, Cs): Die Kristallstrukturen der Nitridophosphate NaP₄N₇, KP₄N₇, RbP₄N₇ und CsP₄N₇, die durch Hochdrucksynthesen als Pulver erhalten worden waren, wurden mittels Direkter Methoden auf der Grundlage von konventionellen Pulver-Röntgenbeugungsdaten aufgeklärt und nach dem Rietveld-Verfahren verfeinert (NaP₄N₇: *C2/c*, $Z = 4$, $a = 1233,45(4)$, $b = 852,30(3)$, $c = 513,97(1)$ pm, $\beta = 102,572(2)^\circ$, $wR_p = 0,1077$, $R_p = 0,0772$, $R_F = 0,0718$; KP₄N₇: *Pnma*, $Z = 4$, $a = 1223,87(2)$, $b = 984,85(2)$, $c = 466,51(1)$ pm, $wR_p = 0,0667$, $R_p = 0,0508$, $R_F = 0,0749$; RbP₄N₇: $a = 1231,07(2)$, $b =$

989,46(1), $c = 468,44(1)$ pm, $wR_p = 0,0462$, $R_p = 0,0350$, $R_F = 0,0589$; CsP_4N_7 : $a = 1242,05(6)$, $b = 997,82(5)$, $c = 471,62(3)$ pm, $wR_p = 0,1197$, $R_p = 0,0910$, $R_F = 0,0867$). NaP_4N_7 ist isotyp mit den Oxiden $\text{M}(\text{M}')_4\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{M}' = \text{Al}, \text{Ga}$). KP_4N_7 , RbP_4N_7 und CsP_4N_7 sind zueinander isotyp, ihre Kristallstrukturen können als Aristotyp des Minerals Baryolith, $\text{BaBe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, beschrieben werden. Wie in HP_4N_7 verbrücken auch in diesen Strukturen zwei der sieben N-Atome pro Formeleinheit drei P, aber alle Tetraeder sind nur über gemeinsame Ecken verknüpft.

$\text{M}[\text{N}(\text{CN})_2]$ und $\text{M}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$): Die Dicyanamide $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$, $\text{K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ und $\text{Rb}[\text{N}(\text{CN})_2]$ können aus wässriger Lösung nur als Pulver erhalten werden. Wie die Strukturbestimmungen aus konventionellen Pulverbeugungsdaten mit Direkten Methoden und temperaturabhängigen Pulvermessungen zeigen, sind alle drei Verbindungen polymorph und zeigen Phasenübergänge. Das bei Raumtemperatur stabile $\alpha\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ ($P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 647,7(1)$, $b = 1494,8(3)$, $c = 357,25(7)$ pm, $\beta = 93,496(1)^\circ$, $wR_p = 0,072$, $R_p = 0,053$, $R_F = 0,074$) geht bei 33°C reversibel in $\beta\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ über ($Pbnm$, $Z = 4$, $a = 650,15(5)$, $b = 1495,1(2)$, $c = 360,50(3)$ pm, $wR_p = 0,044$, $R_p = 0,034$, $R_F = 0,140$). Die Kristallstruktur beider Modifikationen besteht aus Schichten aus Na^+ - und $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ -Ionen, die fast ($\alpha\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$) bzw. genau ($\beta\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$) parallel zueinander angeordnet sind. Die Tieftemperaturmodifikation von Kaliumdicyanamid, $\alpha\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$, geht bei 136°C in $\beta\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ über, bei 187°C wandelt sich $\beta\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ in die Hochtemperaturmodifikation $\gamma\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ um, welches bei 232°C schmilzt. Die Kristallstruktur von $\alpha\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ ($Pbcm$, $Z = 4$, $a = 836,52(1)$, $b = 646,90(1)$, $c = 721,27(1)$ pm, $wR_p = 0,053$, $R_p = 0,041$, $R_F = 0,064$) besteht aus abwechselnden Schichten von K^+ - und $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ -Ionen und ist mit KSCN homöotyp. Die Kristallstruktur von $\beta\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ ($P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 726,92(1)$, $b = 1596,34(2)$, $c = 387,037(5)$ pm, $\beta = 111,8782(6)^\circ$, $wR_p = 0,065$, $R_p = 0,051$, $R_F = 0,082$) ähnelt der Struktur von $\alpha\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$, aber in $\beta\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ sind die Ebenen der $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ -Ionen stärker gegeneinander gekippt. $\gamma\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ ($Pnma$, $Z = 4$, $a = 855,40(3)$, $b = 387,80(1)$, $c = 1252,73(4)$ pm, $wR_p = 0,082$, $R_p = 0,061$, $R_F = 0,081$) stellt einen neuen Strukturtyp mit schichtförmigem Aufbau dar. Die α -Form von $\text{Rb}[\text{N}(\text{CN})_2]$ wandelt sich selbst bei -25°C innerhalb von Wochen zu $\beta\text{-Rb}[\text{N}(\text{CN})_2]$ um, das bei 190°C schmilzt. $\alpha\text{-Rb}[\text{N}(\text{CN})_2]$ ($Pbcm$, $Z = 4$, $a = 856,09(1)$, $b = 661,711(7)$, $c = 765,067(9)$ pm, $wR_p = 0,084$, $R_p = 0,067$, $R_F = 0,080$) ist isotyp zu $\alpha\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$, während $\beta\text{-Rb}[\text{N}(\text{CN})_2]$ ($C2/c$, $Z = 16$, $a = 1381,56(2)$, $b = 1000,02(1)$, $c = 1443,28(2)$ pm, $\beta = 116,8963(6)^\circ$, $wR_p = 0,084$, $R_p = 0,066$, $R_F = 0,064$) einen neuen Strukturtyp darstellt, der keine schichtartige Anordnung der Ionen besitzt. Die Alkalidicyanamide enthalten das gewinkelte Anion $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ mit annähernder Punktsymmetrie C_{2v} (durchschnittliche Abstände $\text{C-N}_{\text{verbrückend}}$ 133 pm, $\text{C-N}_{\text{terminal}}$ 113 pm; durchschnittliche Winkel N-C-N 170° , C-N-C 120°).

Oberhalb 340 °C trimerisiert β -Na[N(CN)₂] im Festkörper zu Na₃[C₆N₉], K[N(CN)₂] und Rb[N(CN)₂] trimerisieren dagegen im geschmolzenen Zustand zu K₃[C₆N₉] bzw. Rb₃[C₆N₉] bei etwa 300 °C. Die Struktur von Na₃[C₆N₉] wurde mit Synchrotron-Röntgenpulverdaten (ESRF Grenoble, Beamline BM1) mit Direkten Methoden gelöst und nach dem Rietveld-Verfahren verfeinert ($P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 351,610(3)$, $b = 2338,06(3)$, $c = 1112,32(1)$, $\beta = 100,332(9)^\circ$, $wR_p = 0,053$, $R_p = 0,041$, $R_F = 0,064$). Die Struktur enthält Na⁺- und planare Tricyanomelaminat-Ionen [C₆N₉]³⁻. K₃[C₆N₉] ($P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 373,82(1)$, $b = 1192,48(5)$, $c = 2500,4(1)$ pm, $\beta = 101,406(3)^\circ$, $wR_p = 0,065$, $R_p = 0,051$, $R_F = 0,082$) und Rb₃[C₆N₉] ($P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 389,93(2)$, $b = 1226,06(6)$, $c = 2547,5(1)$ pm, $\beta = 98,741(5)^\circ$, $wR_p = 0,082$, $R_p = 0,061$, $R_F = 0,081$) sind isotyp. Ihre Kristallstrukturen sind mit der von Na₃[C₆N₉] verwandt, aber nicht isotyp dazu, trotzdem konnten ihre Kristallstrukturen ausgehend vom Strukturvorschlag für Na₃[C₆N₉] mit der Rietveld-Methode verfeinert werden.

M[N(CN)₂]₂ (M = Mg, Ca, Sr, Ba): Die Kristallstrukturen der Erdalkalidicyanamide Mg[N(CN)₂]₂, Ca[N(CN)₂]₂, Sr[N(CN)₂]₂ und Ba[N(CN)₂]₂ wurden aus konventionellen Röntgen-Pulverbeugungsdaten mit Direkten Methoden bestimmt (Mg[N(CN)₂]₂, $Pnmm$, $Z = 2$, $a = 617,14(3)$, $b = 716,97(3)$, $c = 740,35(5)$ pm, $wR_p = 0,109$, $R_p = 0,086$, $R_F = 0,071$; Ca[N(CN)₂]₂ und Sr[N(CN)₂]₂, $C2/c$, $Z = 4$; Ca[N(CN)₂]₂, $a = 1244,55(3)$, $b = 607,97(1)$, $c = 789,81(1)$ pm, $\beta = 98,864(2)^\circ$, $wR_p = 0,097$, $R_p = 0,077$, $R_F = 0,045$; Sr[N(CN)₂]₂, $a = 1279,63(2)$, $b = 624,756(8)$, $c = 817,56(1)$ pm, $\beta = 99,787(1)^\circ$, $wR_p = 0,073$, $R_p = 0,057$, $R_F = 0,020$; Ba[N(CN)₂]₂, $Pnma$, $Z = 4$, $a = 1368,68(7)$, $b = 429,07(7)$, $c = 1226,26(2)$ pm, $wR_p = 0,066$, $R_p = 0,053$, $R_F = 0,038$). Die Verbindungen enthalten die entsprechenden, unterschiedlich von N koordinierte Erdalkalimetall-Ionen und das gewinkelte planare Anion [N(CN)₂]⁻ mit annähernder Punktsymmetrie C_{2v}. Mg[N(CN)₂]₂ ist isotyp zu den Übergangsmetalldicyanamiden M[N(CN)₂]₂ (M = Cr, Mn, Co, Ni, Cu), die Kristallstruktur von Ba[N(CN)₂]₂ ist verwandt mit dem PbCl₂-Typ. Die Dicyanamide der Erdalkalimetalle trimerisieren nicht beim Erhitzen sondern zersetzen sich ab etwa 300 °C.

β -SrNH: Eine neue Modifikation von Strontiumimid, β -SrNH, kristallisiert laut Röntgenbeugung an Pulvern und Kristallstrukturbestimmung mit Direkten Methoden in einer stark verzerrten Variante des NaCl-Typs ($Pnma$, $Z = 4$, $a = 757,70(1)$, $b = 392,260(4)$, $c = 569,652(9)$ pm, $wR_p = 0,098$, $R_p = 0,075$, $R_F = 0,044$). Durch temperaturabhängige Neutronenbeugung an Pulvern von β -SrND wurde die Position der D-Atome bestimmt, die im Gegensatz zur Situation in α -SrND kristallographisch geordnet sind ($a = 757,43(4)$, $b = 392,86(2)$, $c = 565,47(3)$ pm, $wR_p = 0,073$, $R_p = 0,054$, $R_F = 0,069$ ($T = 300K$)). Der geordnete Einbau der Imid-Ionen bewirkt anscheinend die Verzerrung

der NSr₆-Oktaeder, und damit eine Symmetrierniedrigung vom kubischen α -SrNH zur gefundenen orthorhombischen Verzerrungsvariante

P-O-N-Sodalithe M_{8-m}H_m[P₁₂N₁₈O₆]X₂ (M = Cu, Li; X = Cl, Br, I): Die Kristallstrukturen der Sodalithe Cu_{4,8}H_{3,2}[P₁₂N₁₈O₆]Cl₂ ($\bar{I}43m$, $Z = 1$, $a = 820,25(1)$ pm, $wR_p = 0,0932$, $R_p = 0,0704$, $R_F = 0,1271$), Li_{5,5}H_{2,5}[P₁₂N₁₈O₆]Cl₂ ($a = 820,54(2)$ pm, $wR_p = 0,1144$, $R_p = 0,0851$, $R_F = 0,1325$), Li_{6,2}H_{1,8}[P₁₂N₁₈O₆]Br₂ ($a = 824,58(3)$, $wR_p = 0,0641$, $R_p = 0,0490$, $R_F = 0,2410$) und Li_{5,8}H_{2,2}[P₁₂N₁₈O₆]I₂ ($a = 830,81(2)$ pm, $wR_p = 0,1294$, $R_p = 0,0928$, $R_F = 0,1187$) wurden anhand von Röntgen-Pulverbeugungsdaten verfeinert. Aus den Daten der Pulver-Neutronenbeugung von Cu_{4,8}H_{3,2}[P₁₂N₁₈O₆]Cl₂ am D2B/ILL, Grenoble, Frankreich ($wR_p = 0,0333$, $R_p = 0,0251$, $R_F = 0,0461$) konnte aufgrund der unterschiedlichen Neutronen-Streulängen für N und O das molare N : O-Verhältnis zu 3 : 1 bestimmt werden. Strukturverfeinerungen in Untergruppen der kubischen Raumgruppe $\bar{I}43m$ einschließlich Raumgruppen mit rhomboedrischer, tetragonaler oder orthorhombischer Symmetrie brachten keine Hinweise auf eine Ordnung von N und O. Die Verfeinerung des Besetzungsfaktors von Cu ergab, daß ein Teil des Metalls durch Wasserstoff ersetzt sind.

Ce₄[Si₄O₄N₆]O: Das im Hochfrequenzofen synthetisierte Ce₄[Si₄O₄N₆]O besitzt eine dreidimensionale Struktur aus eckenverknüpften Si(O/N)₄-Tetraedern, wie Einkristalluntersuchungen mit Röntgenstrahlung gezeigt hatten. Durch TOF-Neutronenbeugungsexperimente an Pulvern am POLARIS/ISIS Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, konnte in dieser Arbeit die genaue Verteilung der Elemente N und O auf die Anionenpositionen bestimmt werden ($P2_13$, $Z = 4$, $a = 1034,95(3)$ pm, $wR_p = 0,022$, $R_p = 0,014$, $R_F = 0,038$). Die Kristallstruktur besteht aus komplexen Kationen [Ce₄O]¹⁰⁺, die von einer hyperbolisch gewellten Schichtstruktur [Si₄O₄N₆]¹⁰⁻ aus eckenverknüpften SiON₃-Tetraedern vom Q³-Typ eingehüllt sind. Die O-Atome der SiON₃-Tetraeder sind terminal an Si gebunden, während alle N-Atome jeweils zwei benachbarte Si verbrücken.

Sr₃Pr₁₀[Si₁₈Al₁₂O₁₂N₂₄]O₆: Die Kristallstrukturen der ebenfalls im Hochfrequenzofen synthetisierten isotypen Sialone Sr₃Ln₁₀Si₁₈Al₁₂O₁₈N₃₆ (Ln = Ce, Pr, Nd) waren durch Einkristallstrukturbestimmungen bekannt. An der Verbindung Sr₃Pr₁₀Si₁₈Al₁₂O₁₈N₃₆ ($\bar{I}43m$, $Z = 2$, $a = 1335,63(1)$ pm, $wR_p = 0,030$, $R_p = 0,017$, $R_F = 0,043$) wurde nun durch Neutronenbeugung an Pulvern mit TOF-Messungen (POLARIS/ISIS Rutherford Appleton Laboratory, Chilton) die Ordnung von O und N auf verschiedene Anionenpositionen festgestellt. Die Unterscheidung von Al und Si war dagegen nicht möglich. Die Verbindung setzt sich aus einem dreidimensionalen Netzwerk aus SiON₃-, SiN₄- und AlON₃-Tetraedern zusammen, in dessen Lücken sich isolierte O²⁻-Ionen befinden, die von Sr und Pr umgeben sind.

5.2. Summary

In this thesis new nitrides and imides were investigated by powder diffraction methods. The crystal structures of a series of nitridophosphates and nitridocarbonates which were available only as powder were solved by direct methods after indexing and extraction of the integrated intensities. By neutron powder diffraction on the one hand hydrogen was localized in an imide, on the other hand the elements nitrogen and oxygen, which are difficult to distinguish by X-ray diffraction, were discerned in oxonitridophosphates and oxonitridosilicates. Thus the importance of the powder diffraction for nitrides could be proved.

α -P₃N₅: The crystal structure of micro crystalline phosphorus(V)-nitride α -P₃N₅ was solved by direct methods using synchrotron powder diffraction data (ESRF, Grenoble, beamline BM1) and refined by the Rietveld method (*Cc*, $Z = 4$, $a = 812.077(4)$, $b = 583.433(4)$, $c = 916.005(5)$ pm, $\beta = 115.809(1)^\circ$, $wR_p = 0.113$, $R_p = 0.091$, $R_F = 0.060$). With the same topology of the P-N network structure and similar R values the crystal structure may also be described with space group *C2/c*. α -P₃N₅ forms a three-dimensional framework structure made of PN₄ tetrahedra, which are connected not only via common corners but also via common edges. Two out of five nitrogen each are bridging three and the remaining N are bridging two neighbouring P atoms.

HP₄N₇: The crystal structure of pure micro-crystalline nitridoimidophosphate HP₄N₇ was solved using synchrotron powder diffraction data (NSLS, Brookhaven, beamline X7A) by direct methods and was refined by the Rietveld method (*P2₁/a*, $Z = 4$, $a = 1507.95(2)$, $b = 480.304(6)$, $c = 710.722(8)$ pm, $\beta = 92.191(1)^\circ$, $wR_p = 0.082$, $R_p = 0.063$, $R_F = 0.038$). Similar to α -P₃N₅ its framework structure shows a connectivity of the PN₄ tetrahedra through common edges and corners. Two out of seven nitrogen atoms each are bridging two and the remaining N are bridging three neighbouring P atoms. The hydrogen has not yet been localised using synchrotron powder diffraction, but proposals for its position were given.

MP₄N₇ (M = Na, K, Rb, Cs): The crystal structure of the nitridophosphates NaP₄N₇, KP₄N₇, RbP₄N₇, and CsP₄N₇, which had been obtained as powders by high-pressure synthesis, were solved by direct methods using conventional powder X-ray diffraction data and refined by the Rietveld method (NaP₄N₇: *C2/c*, $Z = 4$, $a = 1233.45(4)$, $b = 852.30(3)$, $c = 513.97(1)$ pm, $\beta = 102.572(2)^\circ$, $wR_p = 0.1077$, $R_p = 0.0772$, $R_F = 0.0718$; KP₄N₇: *Pnma*, $Z = 4$, $a = 1223.87(2)$, $b = 984.85(2)$, $c = 466.51(1)$ pm, $wR_p = 0.0667$, $R_p = 0.0508$, $R_F = 0.0749$; RbP₄N₇: $a = 1231.07(2)$, $b = 989.46(1)$, $c = 468.44(1)$ pm, $wR_p = 0.0462$, $R_p = 0.0350$, $R_F = 0.0589$; CsP₄N₇: $a = 1242.05(6)$, $b = 997.82(5)$, $c = 471.62(3)$

pm, $wR_p = 0.1197$, $R_p = 0.0910$, $R_F = 0.0867$). NaP_4N_7 is isotypic with the oxides $\text{M}(\text{M}')_4\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{M}' = \text{Al}, \text{Ga}$). KP_4N_7 , RbP_4N_7 , and CsP_4N_7 are isotypic with each other, their crystal structure can be described as the aristotyp of the mineral barylite, $\text{BaBe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. As in HP_4N_7 in these structures two of the seven N atoms per formula unit connect three P atoms, but all tetrahedra are connected only through common corners.

$\text{M}[\text{N}(\text{CN})_2]$ and $\text{M}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$): The dicyanamides $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$, $\text{K}[\text{N}(\text{CN})_2]$, and $\text{Rb}[\text{N}(\text{CN})_2]$ could be obtained from an aqueous solution only as powder. As the crystal structure determination by direct methods and temperature dependent powder investigations using conventional powder diffraction data showed all three compounds are polymorphous and exhibit phase transitions. $\alpha\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ is stable at room temperature ($P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 647.7(1)$, $b = 1494.8(3)$, $c = 357.25(7)$ pm, $\beta = 93.496(1)^\circ$, $wR_p = 0.072$, $R_p = 0.053$, $R_F = 0.074$), at 33°C it reversibly transforms into $\beta\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ ($Pbnm$, $Z = 4$, $a = 650.15(5)$, $b = 1495.1(2)$, $c = 360.50(3)$ pm, $wR_p = 0.044$, $R_p = 0.034$, $R_F = 0.140$). The crystal structures of both modifications consist of layers of Na^+ and $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ ions, which are in $\alpha\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ nearly and in $\beta\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ exactly coplanar. The low-temperature modification of potassium dicyanamide, $\alpha\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$, transforms into $\beta\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ at 136°C , at 187°C $\beta\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ transforms into the high temperature modification $\gamma\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ which melts at 232°C . The crystal structure of $\alpha\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ ($Pbcm$, $Z = 4$, $a = 836.52(1)$, $b = 646.90(1)$, $c = 721.27(1)$ pm, $wR_p = 0.053$, $R_p = 0.041$, $R_F = 0.064$) consists of alternating layers of K^+ and $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ ions and is homeotypic with KSCN . The crystal structure of $\beta\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ ($P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 726.92(1)$, $b = 1596.34(2)$, $c = 387.037(5)$ pm, $\beta = 111.8782(6)^\circ$, $wR_p = 0.065$, $R_p = 0.051$, $R_F = 0.082$) is similar to the structure of $\alpha\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$, but in $\beta\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ the planes of the $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ ions are more tilt to each other. $\gamma\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ ($Pnma$, $Z = 4$, $a = 855.40(3)$, $b = 387.80(1)$, $c = 1252.73(4)$ pm, $wR_p = 0.082$, $R_p = 0.061$, $R_F = 0.081$) represents a new structure type with a layered structure. The α form of $\text{Rb}[\text{N}(\text{CN})_2]$ even at -25°C transforms within weeks into $\beta\text{-Rb}[\text{N}(\text{CN})_2]$ which melts at 190°C . $\alpha\text{-Rb}[\text{N}(\text{CN})_2]$ ($Pbcm$, $Z = 4$, $a = 856.09(1)$, $b = 661.711(7)$, $c = 765.067(9)$ pm, $wR_p = 0.084$, $R_p = 0.067$, $R_F = 0.080$) is isotypic with $\alpha\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$, while $\beta\text{-Rb}[\text{N}(\text{CN})_2]$ ($C2/c$, $Z = 16$, $a = 1381.56(2)$, $b = 1000.02(1)$, $c = 1443.28(2)$ pm, $\beta = 116.8963(6)^\circ$, $wR_p = 0.084$, $R_p = 0.066$, $R_F = 0.064$) forms a new structure type which have no layered arrangement of the ions. The alkali dicyanamides contain the bent planar anion $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ of approximate point symmetry C_{2v} (average distances $\text{C-N}_{\text{bridge}}$ 133 pm, C-N_{term} 113 pm; average angles N-C-N 170° , C-N-C 120°). Above 340°C $\beta\text{-Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ trimerizes in the solid to $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$, but $\text{K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ and $\text{Rb}[\text{N}(\text{CN})_2]$ trimerize in the melt to $\text{K}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ and $\text{Rb}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$, respectively, at about 300°C . The crystal structure of $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ was solved using synchrotron powder diffraction data

(ESRF Grenoble, beamline BM1) by direct methods and was refined by the Rietveld method ($P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 351.610(3)$, $b = 2338.06(3)$, $c = 1112.32(1)$, $\beta = 100.332(9)^\circ$, $wR_p = 0.053$, $R_p = 0.041$, $R_F = 0.064$). The structure consists of Na^+ and planar tricyanomelaminates ions $[\text{C}_6\text{N}_9]^{3-}$. $\text{K}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ ($P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 373.82(1)$, $b = 1192.48(5)$, $c = 2500.4(1)$ pm, $\beta = 101.406(3)^\circ$, $wR_p = 0.065$, $R_p = 0.051$, $R_F = 0.082$) and $\text{Rb}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ ($P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 389.93(2)$, $b = 1226.06(6)$, $c = 2547.5(1)$ pm, $\beta = 98.741(5)^\circ$, $wR_p = 0.082$, $R_p = 0.061$, $R_F = 0.081$) are isotypic. Their crystal structures are related to that of $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ but are not isotypic with it, although their crystal structures could be refined by the Rietveld method starting from the structure model of $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$.

$\text{M}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$): The crystal structures of the alkaline earth dicyanamides $\text{Mg}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$, $\text{Ca}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$, $\text{Sr}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$, and $\text{Ba}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ were determined using conventional X-ray powder diffraction data by direct methods ($\text{Mg}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$, $Pnmm$, $Z = 2$, $a = 617.14(3)$, $b = 716.97(3)$, $c = 740.35(5)$ pm, $wR_p = 0.109$, $R_p = 0.086$, $R_F = 0.071$; $\text{Ca}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ and $\text{Sr}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$, $C2/c$, $Z = 4$; $\text{Ca}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$, $a = 1244.55(3)$, $b = 607.97(1)$, $c = 789.81(1)$ pm, $\beta = 98.864(2)^\circ$, $wR_p = 0.097$, $R_p = 0.077$, $R_F = 0.045$; $\text{Sr}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$, $a = 1279.63(2)$, $b = 624.756(8)$, $c = 817.56(1)$ pm, $\beta = 99.787(1)^\circ$, $wR_p = 0.073$, $R_p = 0.057$, $R_F = 0.020$; $\text{Ba}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$, $Pnma$, $Z = 4$, $a = 1368.68(7)$, $b = 429.07(7)$, $c = 1226.26(2)$ pm, $wR_p = 0.066$, $R_p = 0.053$, $R_F = 0.038$). The compounds contain the respective alkaline earth ion coordinated differently by N and the bent planar $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ anion with approximate point symmetry C_{2v} . $\text{Mg}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ is isotypic with the transition metal dicyanamides $\text{M}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$), the crystal structure of $\text{Ba}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ is related to the PbCl_2 type. The dicyanamides of the alkaline earth metals do not trimerise when heated but decompose over about 300°C .

β -SrNH: A new modification of strontium imide, β -SrNH, crystallises in a highly distorted variant of the NaCl structure type as X-ray powder diffraction and crystal structure determination by direct methods showed ($Pnma$, $Z = 4$, $a = 757.70(1)$, $b = 392.260(4)$, $c = 569.652(9)$ pm, $wR_p = 0.098$, $R_p = 0.075$, $R_F = 0.044$). Temperature dependent neutron powder diffraction of β -SrND revealed the position of the D atoms which in contrast to α -SrND are crystallographically ordered. ($a = 757.43(4)$, $b = 392.86(2)$, $c = 565.47(3)$ pm, $wR_p = 0.073$, $R_p = 0.054$, $R_F = 0.069$ ($T = 300\text{K}$)). The ordered incorporation of the imide ions obviously causes the distortion of the NSr_6 octahedra and thus a symmetry reduction of cubic α -SrNH to the found orthorhombic ordered variant.

P-O-N Sodalites $\text{M}_{8-m}\text{H}_m[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Li}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$): The crystal structures of the sodalites $\text{Cu}_{4.8}\text{H}_{3.2}[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]\text{Cl}_2$ ($\sqrt{4}3m$, $Z = 1$, $a = 820.25(1)$ pm, $wR_p = 0.0932$, $R_p = 0.0704$, $R_F = 0.1271$), $\text{Li}_{5.5}\text{H}_{2.5}[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]\text{Cl}_2$ ($a = 820.54(2)$ pm, $wR_p = 0.1144$, $R_p = 0.0851$, $R_F = 0.1325$), $\text{Li}_{6.2}\text{H}_{1.8}[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]\text{Br}_2$ ($a = 824.58(3)$, $wR_p = 0.0641$, $R_p = 0.0490$, $R_F =$

0.2410), and $\text{Li}_{5.8}\text{H}_{2.2}[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]_2$ ($a = 830.81(2)$ pm, $wR_p = 0.1294$, $R_p = 0.0928$, $R_F = 0.1187$) was refined using X-ray powder diffraction data. Using neutron powder diffraction data of $\text{Cu}_{4.8}\text{H}_{3.2}[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]\text{Cl}_2$ obtained at the D2B/ILL, Grenoble, Frankreich ($wR_p = 0.0333$, $R_p = 0.0251$, $R_F = 0.0461$) the molar ratio N : O of 3 : 1 could be determined based on the different neutron scattering lengths of N and O. Structure refinements in subgroups of the cubic space group $\bar{4}3m$ including rhombohedral, tetragonal or orthorhombic space groups did not indicate any ordering of N and O. The refinement of the occupation factor of Cu showed that part of the metal is substituted by hydrogen.

$\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$: As single-crystal X-ray investigations had shown $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$, which is synthesised in high-frequency furnaces, has a three-dimensional structure consisting of corner-sharing $\text{Si}(\text{O}/\text{N})_4$ tetrahedra. The exact distribution of the elements O and N at the positions of anions could be determined in this thesis by TOF neutron powder diffraction experiments at the POLARIS/ISIS Rutherford Appleton Laboratory, Chilton ($P2_13$, $Z = 4$, $a = 1034.95(3)$ pm, $wR_p = 0.022$, $R_p = 0.014$, $R_F = 0.038$). The crystal structure consists of the complex cations $[\text{Ce}_4\text{O}]^{10+}$ which are surrounded by hyperbolically corrugated layers of $[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]^{10-}$ consisting of corner-sharing SiON_3 -tetrahedra of the Q^3 type. The O atoms of the SiON_3 tetrahedra are terminally bound to Si while all N atoms are bridging two neighbouring Si atoms.

$\text{Sr}_3\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_6$: The crystal structure of the sialones $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$), which were also synthesized in high-frequency furnaces, were known by single-crystal structure determination. Using the compound $\text{Sr}_3\text{Pr}_{10}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$ ($\bar{4}3m$, $Z = 2$, $a = 1335.63(1)$ pm, $wR_p = 0.030$, $R_p = 0.017$, $R_F = 0.043$) the ordering of N and O at different anion sites was determined by neutron powder diffraction with TOF measurements (POLARIS/ISIS Rutherford Appleton Laboratory, Chilton). In contrast, the differentiation between Al and Si was not possible. The compound is built up by a three-dimensional framework of SiON_3 , SiN_4 , and AlON_3 tetrahedra, in the voids isolated O^{2-} ions are located, which are surrounded by Sr^{2+} and Pr^{3+} .

6 Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, „*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*“, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**, S 637.
- [2] siehe Lit. [1], S 62.
- [3] siehe Lit. [1], S 84.
- [4] F. A. Bannister, *Mineral. Mag.* **1941**, 26, 36.
- [5] V. F. Buchwald, E. R. D. Scott, *Nature* **1971**, 233, 113.
- [6] H. P. Nielsen, V. F. Buchwald, *Geochim. Cosmochim. Acta, Suppl.* **1982**, 16, 1343.
- [7] M. R. Lee, S. S. Russell, J. W. Arden, C. T. Pillinger, *Meteoritics Planet. Sci.* **1995**, 30, 387.
- [8] C. A. Anderson, K. Keil, B. Mason, *Science* **1964**, 146, 256.
- [9] S. S. Russell, M. R. Lee, J. W. Arden, C. T. Pillinger, *Meteoritics Planet. Sci.* **1995**, 30, 399.
- [10] L. R. Nittler, P. Hoppe, C. M. O.´D. Alexander, S. Amari, P. Eberhardt, X. Gao, R. S. Lewis, R. Strebler, R. M. Walker, E. Zinner, *Astrophys. J.* **1995**, 453, L25-L28.
- [11] A. Petzold, „*Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe*“, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig, Stuttgart, **1992**, S 217.
- [12] G. A. Slack, *J. Phys. Chem. Solids* **1987**, 48, 641.
- [13] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 1687.
- [14] F. A. Ponce, D. P. Bour, *Nature* **1997**, 386, 351.
- [15] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993** 105, 846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 806.
- [16] siehe Lit. [11], S 218ff.
- [17] J. Cremer (Hoechst AG), DE-A 2 311 180, **1974**.
- [18] Y. H. Jeong, K. H. Choi, S. K. Jo, B. Kang, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, 34, 1176.
- [19] Y. Matsumoto, T. Hanajiri, T. Sugano, L. T. T. Tuyen, T. Katoda, *Thin Solid Films* **1995**, 269, 41.
- [20] F. J. DiSalvo, S. J. Clarke, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, 1, 241.
- [21] siehe Lit. [11], S 221.
- [22] G. R. Kowach, H. Y. Lin, F. J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* **1998**, 141, 1.
- [23] G. R. Kowach, N. E. Brese, U. M. Bolle, C. J. Warren, F. J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* **2000**, 154, 542.
- [24] R. J. Cava, H. W. Zandbergen, B. Batlogg, H. Eisaki, H. Takagi, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., E. M. Gyorgy, S. Uchida, *Nature* **1994**, 372, 245.
- [25] S. Yamanaka, H. Kawiji, K. Hotehama, M. Ohashi, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 771.

- [26] H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 151.
- [27] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65.
- [28] D. L. Bish, J. E. Post (Hrsg.), *Reviews on Mineralogy*, Vol. 20: „*Modern Powder Diffraction*“, The Mineralogical Society of America, Washington, **1989**.
- [29] R. A. Young (Hrsg.), „*The Rietveld Method*“, Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- [30] R. Allmann, „*Röntgen-Pulverdiffraktometrie*“, Verlag Sven von Loga, Köln, **1994**.
- [31] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, „*Röntgenstrukturanalyse und Rietveld-methode. Eine Einführung*“, 6. Aufl., Vieweg, Wiesbaden, **2000**.
- [32] J. I. Langford, D. Louër, *Rep. Prog. Phys.* **1996**, 59, 131.
- [33] G. Hildebrandt, *Cryst. Res. Technol.* **1993**, 28, 747.
- [34] R. A. Young in R. A. Young (Hrsg.), „*The Rietveld Method*“, Oxford University Press, Oxford, **1993**, S 1-38.
- [35] H. Baumgärtel, *Chem. unserer Zeit* **1994**, 28, 6.
- [36] L. W. Finger in D. L. Bish, J. E. Post (Hrsg.), *Reviews on Mineralogy*, Vol. 20: „*Modern Powder Diffraction*“, The Mineralogical Society of America, Washington, **1989**, S 309-331.
- [37] D. E. Cox, A. P. Wilkinson in G. Materlik, C. J. Sparks, K. Fischer (Hrsg.), „*Resonant Anomalous X-Ray Scattering, Theory and Applications*“, North Holland Publishing Company, Amsterdam **1994**, S 195-219.
- [38] R. B. von Dreele in D. L. Bish, J. E. Post (Hrsg.), *Reviews on Mineralogy*, Vol. 20: „*Modern Powder Diffraction*“, The Mineralogical Society of America, Washington, **1989**, S 333-369.
- [39] V. F. Sears, *Neutron News* **1992**, 3, 26.
- [40] J. E. Post, D. L. Bish in D. L. Bish, J. E. Post (Hrsg.), *Reviews on Mineralogy*, Vol. 20: „*Modern Powder Diffraction*“, The Mineralogical Society of America, Washington, **1989**, S 277-308.
- [41] R. J. Hill in R. A. Young (Hrsg.), „*The Rietveld Method*“, Oxford University Press, Oxford, **1993**, S 61-101.
- [42] A. K. Cheetham in R. A. Young (Hrsg.), „*The Rietveld Method*“, Oxford University Press, Oxford, **1993**, S 276-292.
- [43] K. D. M. Harris, M. Treymayne, B. M. Kariuki, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1674; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1626.
- [44] J. E. Berg, P.-E. Werner, *Z. Kristallogr.* **1977**, 145, 310.
- [45] B. I. Nöläng, L. E. Tergenius, *Acta Chem. Scand.* **1980**, A34, 311.
- [46] R. E. Dinnebier, F. Olbrich, S. van Smaalen, P. W. Stephens, *Acta Crystallogr.* **1997**, B53, 153.

- [47] P.-E. Werner, „*TREOR 90*“, *Trial and Error Program for Indexing of Unknown Powder Patterns*, University of Stockholm, **1990**.
- [48] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 367.
- [49] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 89.
- [50] P. M. deWolff, *J. Appl. Crystallogr.* **1968**, *1*, 108.
- [51] G. S. Smith, R. L. Snyder, *J. Appl. Crystallogr.* **1979**, *12*, 60.
- [52] T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A: „*Space Group Symmetry*“, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, Boston, London, **1995**, S 42-47.
- [53] G. A. Pawley, *J. Appl. Crystallogr.* **1981**, *14*, 357.
- [54] A. LeBail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 447.
- [55] A. C. Larson, R. B. von Dreele, *General Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, **1990**.
- [56] J. Rodriguez-Carvajal, *FULLPROF98*, Version 0.2, ILL Grenoble, **1998**, unveröffentlicht.
- [57] A. Altomare, M. C. Burla, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 842.
- [58] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.
- [59] A. Altomare, M. C. Burla, B. Carrozzini, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 339.
- [60] D. B. Wiles, R. A. Young, *J. Appl. Crystallogr.* **1981**, *14*, 149.
- [61] J. Schneider, Wyriet 3.3, Int. Workshop on the Rietveld Method, Petten, **1989**, S 48.
- [62] WIN-RIETVELD, Fa. SIGMA-C, *Crystal Structure Refinement and Determination*, V 1.01, Ottobrunn, **1994**.
- [63] <ftp://ftp.lanl.gov/public/gsas/>
- [64] L. B. McCusker, R. B. von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, D. P. Scardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 36.
- [65] S. A. Howard, K. D. Preston in D. L. Bish, J. E. Post (Hrsg.) *Reviews on Mineralogy*, Vol. 20: „*Modern Powder Diffraction*“, The Mineralogical Society of America, Washington, **1989**, S 217-275.
- [66] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 892.
- [67] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 79.
- [68] R. B. von Dreele, **1990**, unveröffentlicht.
- [69] R. B. von Dreele, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 1084.
- [70] U. H. Zucker, E. Perenthaler, W. F. Kuhs, R. Bachmann, H. Schulz, *J. Appl. Crystallogr.* **1983**, *16*, 358.

- [71] W. Schnick, J. Lücke, *J. Solid State Chem.* **1990**, *87*, 101.
- [72] H. Jacobs, F. Golinski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 531.
- [73] U. Berger, W. Schnick, unveröffentlicht.
- [74] F. Liebau, „*Structural Chemistry of Silicates*“, Springer, Berlin, **1985**.
- [75] A. Durif, „*Crystal Chemistry of Condensed Phosphates*“, Plenum Press, New York, **1995**.
- [76] W. Schnick, U. Berger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 857; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 830.
- [77] H. Jacobs, S. Pollok, F. Golinski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1213.
- [78] F. Golinski, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 29.
- [79] D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 677.
- [80] H. Schmidbauer, M. Schmidt, A. Schier, J. Riede, T. Tamm, P. Pyykkö, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2967.
- [81] V. Schultz-Coulon, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 69.
- [82] R. Marchand, Y. Laurent, *Mater. Res. Bull.* **1982**, *17*, 399.
- [83] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *610*, 121.
- [84] H. Jacobs, R. Nymwegen, S. Doyle, T. Wroblewski, W. Kockelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1467.
- [85] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *588*, 19.
- [86] W. Schnick, J. Lücke, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 213.
- [87] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 2014.
- [88] W. Schnick, N. Stock, J. Lücke, M. Volkmann, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 987.
- [89] V. Schultz-Coulon, Dissertation, Universität Bayreuth, **1996**.
- [90] F. Wester, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1281.
- [91] J. Ronis, B. Bondars, A. Vitola, T. Millers, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis., Kim. Ser.* **1990**, *90*, 299.
- [92] H. Jacobs, R. Nymwegen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 429.
- [93] J. Lücke, Dissertation, Universität Bonn, **1994**.
- [94] A. Zerr, G. Miehe, F. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fuess, P. Kroll, R. Boehler, *Nature* **1999**, *400*, 340.
- [95] M. Schwarz, G. Miehe, A. Zerr, E. Kroke, B. T. Poe, H. Fuess, R. Riedel, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 883.
- [96] A. A. Baltkaula, T. N. Miller, I. A. Puzinja, G. W. Ozolinsch, A. J. Wajwad, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis* **1968**, *6*, 761.

- [97] A. A. Baltkaula, T. N. Miller, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis* **1971**, 4, 389.
- [98] G. Boden, G. Sadowski, H.-A. Lehmann, *Z. Chem.* **1971**, 11, 114.
- [99] S. Veprek, Z. Iqbal, J. Brunner, M. Schärli, *Philos. Mag. B* **1981**, 43, 527.
- [100] T. N. Miller, A. A. Vitola, *Neorganicheskie Soedineniya Fosfora s Azotom*, Zinatne, Riga, **1986**.
- [101] W. Schnick, J. Lücke, F. Krumeich, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 281.
- [102] A. Stock, B. Hoffman, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, 36, 314.
- [103] H. Moureu, A. M. de Ficquelmont, *C. R. Acad. Sci.* **1934**, 198, 1417.
- [104] H. Moureu, G. Wettruff, *Bull. Soc. Chim.* **1937**, 4, 918.
- [105] W. Schnick, *Z. Kristallogr.* **1989**, 186, 268.
- [106] S. Horstmann, Dissertation, Universität Bayreuth, **1997**.
- [107] W. Schnick, S. Horstmann, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 785.
- [108] S. Horstmann, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49b, 1381.
- [109] S. Horstmann, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51b, 127.
- [110] J. V. Ronis, A. A. Kuzjukevics, B. J. Bondars, V. E. Avotins, A. A. Vitola, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis* **1986**, 3, 366.
- [111] W. H. Baur, M. Lerch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1729.
- [112] W. H. Baur, E. Tillmanns, *Acta Crystallogr.* **1986**, B42, 95.
- [113] N. Khosrovani, V. Korthuis, A. W. Sleight, T. Vogt, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 485.
- [114] J. Ronis, B. Bondars, A. Vitola, T. Millers, J. Schneider, F. Frey, *J. Solid State Chem.* **1995**, 115, 265.
- [115] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864.
- [116] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133.
- [117] P. Kroll, persönliche Mitteilung, **1999**.
- [118] W. Schnick, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 679.
- [119] R. T. Paine, C. K. Narula, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 73.
- [120] M. Billy, J.-C. Labbe, A. Selvaray, *Mat. Res. Bull.* **1983**, 18, 921.
- [121] R. A. Morgan, F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.* **1949**, 32, 250.
- [122] J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 402, 47.
- [123] S. H. Hong, S. Asbrink, *Acta Crystallogr.* **1982**, B38, 713.
- [124] S. H. Hong, S. Asbrink, *Acta Crystallogr.* **1982**, B38, 2570.
- [125] B. Aronsson, *Acta Chem. Scand.* **1960**, 14, 1414.
- [126] B. Aronsson, *Acta Chem. Scand.* **1955**, 9, 1107.
- [127] P. Böttcher, T. Doert, C. Druska, S. Bradtmöller, *J. Alloys Compd.* **1997**, 246, 209.
- [128] M. Woike, W. Jeitschko, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 813.

- [129] M. Woike, W. Jeitschko, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5105.
- [130] W. E. Klee, *Z. Kristallogr.* **1987**, *179*, 67.
- [131] A. Beukemann, W. E. Klee, *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 709.
- [132] S. J. Clarke, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1143.
- [133] S. Horstmann, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1997**, *52b*, 490.
- [134] P.J. Woodrow, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 673.
- [135] D. Peters, H. Jacobs, *J. Less-Common Met.* **1989**, *146*, 241.
- [136] I. Idrestedt, C. Brosset, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 1879.
- [137] R. Hoppe, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50a*, 555.
- [138] C. Weiß, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1019.
- [139] J. Lücke, W. Schnick, unveröffentlicht.
- [140] K. Landskron, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2001**.
- [141] K. Landskron, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2001**, *156*, 390.
- [142] D. W. Goodwin, A. J. Lindop, *Acta Crystallogr.* **1970**, *B26*, 1230.
- [143] A. J. Lindop, D. W. Goodwin, *Acta Crystallogr.* **1972**, *B28*, 2625.
- [144] H.-J. Deiseroth, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *382*, 149.
- [145] H.-J. Deiseroth, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *387*, 154.
- [146] D. Weber, A. Bischoff, *Eur. J. Mineral.* **1994**, *6*, 591.
- [147] K. K. Abrashev, V. V. Ilyukhin, N. V. Belov, *Kristallografiya* **1964**, *9*, 816.
- [148] E. Cannillo, A. Dal Negro, G. Rossi, *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol.* **1969**, *26*, 2.
- [149] P. D. Robinson, J. H. Fang, *Amer. Mineral.* **1977**, *62*, 167.
- [150] H. Huppertz, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 249.
- [151] H. Huppertz, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 212.
- [152] H. Huppertz, W. Schnick, *Acta Crystallogr.* **1997**, *C53*, 1751.
- [153] A. P. Marchenko, V. V. Miroshnichenko, V. A. Kovenya, A. M. Pinchuk, A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, *58*, 1758.
- [154] U. Müller, „*Anorganische Strukturchemie*“, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1992**, S. 224.
- [155] A. Weiss, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *276*, 95.
- [156] H. Yamane, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compd.* **1996**, *240*, 33.
- [157] J. Jäger, Dissertation, Universität Darmstadt, **1995**.
- [158] A. Gudat, S. Haag, P. Höhn, R. Kniep, W. Milius, A. Rabenau, *J. Alloys Compd.* **1991**, *177*, L17.
- [159] M. Ludwig, Dissertation, Universität Darmstadt, **1998**.
- [160] S. Matsumoto, E.-Q. Xie, F. Izumi, *Diamond and Related Materials* **1999**, *8*, 1175.
- [161] N.-G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* **1962**, *16*, 2263.
- [162] U. Berger, W. Schnick, *J. Alloys Compd.* **1994**, *206*, 179.

- [163] M. Becker, M. Jansen, *Acta Crystallogr.* **2001**, C57, 347.
- [164] M. Becker, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1639.
- [165] X. Liu, A. Decker, D. Schmitz, R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 103.
- [166] M. G. Down, M. J. Haley, P. Hubberstey, R. J. Pulham, A. E. Thunder, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 52.
- [167] M. G. Down, M. J. Haley, P. Hubberstey, R. J. Pulham, A. E. Thunder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1407.
- [168] M. Becker, J. Nuss, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2505.
- [169] M. Becker, M. Jansen, *Solid State Sci.* **2000**, 2 711.
- [170] M. Becker, J. Nuss, M. Jansen, *Z. Naturforsch.* **2000**, 55b, 383.
- [171] M. G. Barker, A. Harper, P. Hubberstey, *J. Chem Research (S)* **1978**, 432.
- [172] W. Schnick, H. Huppertz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1703.
- [173] M. Becker, M. Jansen, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 1375.
- [174] M. Becker, M. Jansen, *J. Chem. Research (S)* **1998**, 86.
- [175] M. Becker, M. Jansen, A. Lieb, W. Milius, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 113.
- [176] O. Reckeweg, F. DiSalvo, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 397; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 412.
- [177] P. Höhn, R. Niewa, R. Kniep, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2000**, 215, 323.
- [178] U. Berger, W. Milius, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 2075.
- [179] U. Berger, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51b, 1.
- [180] T. Chivers, D. Gates, X. Li, I. Manners, M. Parrez, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 70.
- [181] P. Starynowicz, *Acta Crystallogr.* **1991**, C47, 2198.
- [182] B. Jürgens, W. Milius, P. Morys, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 91.
- [183] D. Britton, Y. M. Chow, *Acta Crystallogr.* **1977**, B33, 697.
- [184] D. Britton, *Acta Crystallogr.* **1990**, C46, 2297.
- [185] M. Kurmoo C. J. Kepert, *J. New. Chem.* **1998**, 2, 1515.
- [186] J. L. Manson, C. R. Kmety, Q.-Z. 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.
- [187] S. R. Batten, P. Jensen, B. Moubaraki, K. S. Murray, R. Robson, *Chem. Commun.* **1998**, 439.
- [188] J. L. Manson, D. W. Lee, A. L. Rheingold, J. S. Miller, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5966.
- [189] J. L. Manson, C. R. Kmety, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2552.
- [190] P. Jensen, D. J. Price, S. R. Batten, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Chem. Eur. J.*

- 2000**, 6, 3186.
- [191] C. R. Kmetz, Q. Huang, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. L. Manson, S. McCall, J. E. Crow, K. L. Stevenson, J. S. Miller, A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 5576,
- [192] P. Jensen, S. R. Batten, G. D. Fallon, D. C. R. Hockless, B. Moubaraki, K. S. Murray, R. Robson, *J. Solid State Chem.* **1999**, 145, 387.
- [193] J. L. Manson, A. M. Arif, J. S. Miller, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 979.
- [194] A. M. Kini, U. Geiser, H. H. Wang, K. D. Carlson, J. M. Williams, W. K. Kwok, K. G. Vandervoort, J. E. Thompson, D. L. Stupka, D. Jung, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2555.
- [195] R. S. Subrayan, A. H. Francis, J. W. Kampf, P. G. Rasmussen, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2213.
- [196] B. H. Ward, G. E. Granroth, J. B. Walden, K. A. Abboud, M. W. Meisel, P. G. Rasmussen, D. R. Talham, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1373.
- [197] J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 80, 1194.
- [198] B. F. Abrahams, S. J. Egan, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem. Commun.* **1996**, 1099.
- [199] B. F. Abrahams, S. J. Egan, B. F. Hoskins, R. Robson, *Acta Crystallogr.* **1996**, C52, 2427.
- [200] D. M. Teter, R. J. Hemley, *Science* **1996**, 271, 53.
- [201] A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1990**, 41, 10727.
- [202] R. Riedel, E. Kroke, A. Greiner, A. O. Gabriel, L. Ruwisch, J. Nicolich, P. Kroll, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2964.
- [203] K. Huthmacher, F. Hübner, „1,3,5-Triazines“ in *Methods of Organic Chemistry* (Houben-Weyl) Vol. E 9 c, Hetarenes IV; E. Schaumann (Hrsg.), Thieme Verlag: Stuttgart, New York, **1998**.
- [204] W. Madelung, E. Kern, *Liebigs Ann. Chem.* **1922**, 427, 26.
- [205] A. Purdy, E. Houser, C. F. George, *Polyhedron* **1997**, 16, 3671.
- [206] B. Jürgens, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, in Vorbereitung.
- [207] B. Jürgens, Diplomarbeit, Universität Bayreuth, **1999**.
- [208] E. Keßenich, T. M. Klapötke, J. Knizek, H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2013.
- [209] Y. Yamada, T. Watanabe, *Acta Crystallogr.* **1963**, 36, 1032.
- [210] C. R. Kmetz, Q. Huang, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. L. Manson, S. McCall, J. E. Crow, K. L. Stevenson, J. S. Miller, A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 5576.
- [211] C. R. Kmetz, J. L. Manson, Q. Huang, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. S. Miller, A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 60.
- [212] P. Jensen, S. R. Batten, G. D. Fallon, B. Moubaraki, K. S. Murray, D. J. Price,

- Chem. Commun.* **1999**, 177.
- [213] I. Bernhardt, T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2370; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2232.
- [214] K. O. Christe, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2112; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2004.
- [215] A. Vij, W. W. Wilson, V. Vij, F. S. Tham, J. A. Sheehy, K. O. Christe, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6308.
- [216] A. Ellern, T. Drews, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 73.
- [217] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.
- [218] J. A. A. Mokuolu, J. C. Speakman, *Acta Crystallogr.* **1975**, *B31*, 172.
- [219] N. E. Brese, M. O'Keeffe, R. B. von Dreele, *J. Solid State Chem.* **1990**, *88*, 571.
- [220] T. Sichla, F. Altorfer, D. Hohlwein, K. Reimann, M. Steube, J. Wrzesinski, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 414.
- [221] B. Wegner, R. Essmann, H. Jacobs, P. Fischer, *J. Less-Comm. Met.* **1990**, *167*, 81.
- [222] T. Sichla, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 2079.
- [223] H. Hartmann, H. J. Fröhlich, F. Ebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1934**, *218*, 181.
- [224] T. Sichla, Dissertation, Universität Dortmund, **1995**.
- [225] W. Biltz, „*Raumchemie der festen Stoffe*“, Verlag von Leopold Voss, Leipzig, **1934**.
- [226] M. Nagib, H. Jacobs, H. Kistrup, *Atomkernenergie* **1979**, *33*, 38.
- [227] M. Müller, J. Senker, B. Asmussen, W. Press, H. Jacobs, W. Kockelmann, H. M. Mayer, R. M. Ibberson, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 2363.
- [228] A. Durif, „*Crystal Chemistry of Condensed Phosphates*“, Plenum Press, New York, **1995**.
- [229] G. J. Bullen, F. S. Stephens, R. J. Wade, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1804.
- [230] N. Stock, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51b*, 1079.
- [231] N. Stock, Dissertation, Universität Bayreuth, **1998**.
- [232] L. Boukbir, R. Marchand, Y. Laurent, P. Bacher, G. Rault, *Ann. Chim.* **1989**, *14*, 475.
- [233] J. M. Léger, J. Haines, L. S. de Oliveira, C. Chateau, A. Lesauze, R. Marchand, S. Hull, *J. Phys. Chem. Solids* **1999**, *60*, 145.
- [234] C. Chateau, J. Haines, J. M. Léger, A. Lesauze, R. Marchand, *Amer. Mineral.* **1999**, *84*, 207.
- [235] J. Haines, C. Chateau, J. M. Léger, N. Diot, A. Lesauze, R. Marchand, S. Hull, *Acta Crystallogr.* **1999**, *B55*, 677.
- [236] R. Conanec, P. L'Haridon, W. Feldmann, R. Marchand, Y. Laurent, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1994**, *31*, 13.

- [237] W. Feldmann, P. L'Haridon, R. Marchand, *J. Solid State Chem.* **2000**, 153, 185.
- [238] L. Pauling, *Z. Kristallograph.* **1930**, 74, 213.
- [239] F. Seel, G. Schäfer, H. J. Güttler, G. Simon, *Chem. unserer Zeit*, **1974**, 8, 65.
- [240] W. Loewenstein, *Amer. Mineral.* **1954**, 39, 92.
- [241] W. Schnick, T. Schlieper, H. Huppertz, K. Köllisch, M. Orth, R. Bettenhausen, B. Schwarze, R. Lauterbach, *Phosphorus Sulfur* **1997**, 124/125, 163.
- [242] K. J. D. MacKenzie, G. J. Gainsford, M. J. Ryan, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1996**, 16, 553.
- [243] P.-L. Wang, P.-E. Werner, L. Gao, R. K. Harris, D. P. Thompson, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2127.
- [244] R. Lauterbach, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 429.
- [245] J. Gaude, P. L'Haridon, C. Hamon, R. Marchand, Y. Laurent, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1975**, 98, 214.
- [246] M. Maunaye, C. Hamon, P. L'Haridon, Y. Laurent, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1976**, 99, 203.
- [247] P. E. D. Morgan, P. J. Carroll, F. F. Lange, *Mater. Res. Bull.* **1977**, 12, 251.
- [248] K. C. Mishra, B. G. DeBoer, P. C. Schmidt, I. Osterloh, M. Stephan, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**, 102, 1172.
- [249] R. Lauterbach, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1154.
- [250] W. Schnick, H. Huppertz, R. Lauterbach, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 289.
- [251] R. Lauterbach, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 56.
- [252] Y. Laurent, J. Guyader, G. Roullet, *Acta Crystallogr.* **1981**, B37, 911.
- [253] I. Idrestedt, C. Brosset, *Acta Chem. Scand.* **1964**, 18, 1879.
- [254] O. Lindqvist, J. Sjöberg, S. Hull, R. Pompe, *Acta Crystallogr.* **1991**, B47, 672.
- [255] P.-O. Kaell, J. Grins, P.-O. Olsson, K. Liddell, P. Korgul, D. P. Thompson, *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 239.
- [256] J. Grins, Z. Shen, M. Nygren, T. Ekstrom, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 2001.
- [257] R. Lauterbach, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2000**, 2, 463.
- [258] K. Köllisch, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 368; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 357.
- [259] K. Köllisch, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2001**.
- [260] T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1535.
- [261] L. Pauling, „*The Nature of the Chemical Bond*“, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, New York, **1960**.
- [262] H. G. von Schnering, R. Nesper, *Z. Phys. B – Condensed Matter*, **1991**, 83, 407.
- [263] S. Leoni, Dissertation, ETH Zürich, **1998**.
- [264] R. Lauterbach, Dissertation, Universität Bayreuth, **1999**.

-
- [265] A. Bartek, T. Ekström, H. Herbertsson, T. Johansson, *J. Amer. Ceram. Soc.* **1992**, 75, 432.
- [266] T.-Z. Sheu, *J. Amer. Ceram. Soc.* **1994**, 77, 2345.
- [267] S.-L. Hwang, H.-T. Lin, P. F. Becher, *J. Mater. Sci.* **1995**, 30, 6023.
- [268] L.-O. Nordberg, Z. Shen, M. Nygren, T. Ekström, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1997**, 17, 575.
- [269] I. J. McColm: „*Ceramic Hardness*“, Plenum Press, New York, London, **1990**.
- [270] K. Landskron, H. Huppertz, J. Senker, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2643.
- [271] B. Jürgens, H. A. Höpfe, E. Irran, W. Schnick, in Vorbereitung.
- [272] H. Höpfe, G. Kotzyba, R. Pöttgen, W. Schnick, *J. Mater. Chem.*, im Druck.

1	7	4	82,828	108	101	2	2	10	88,586	835	877	3	1	-13	93,395	1916	1865
3	7	2	82,889	2460	2394	2	8	0	88,679	473	495	5	7	-7	93,47	753	730
1	7	-5	82,896	835	807	2	8	-2	88,709	444	456	4	8	-2	93,485	385	377
10	2	-2	83,036	305	213	8	4	2	88,748	80	75	6	6	3	93,504	89	89
3	7	-5	83,048	1	1	5	3	7	88,771	318	289	10	4	-8	93,597	857	817
7	5	1	83,283	254	168	2	2	-12	88,916	2223	1944	4	2	9	93,633	47	45
10	2	-8	83,489	4	2	6	6	2	88,917	68	59	11	3	-4	93,637	11	11
0	6	7	83,603	2939	2405	11	1	-8	88,92	8	7	9	3	-11	93,673	671	628
3	1	9	83,624	162	134	9	5	-4	88,973	530	450	9	5	-1	93,825	156	149
9	3	0	83,654	284	238	9	5	-5	89,041	158	124	4	8	-1	93,877	213	202
7	5	-8	83,759	3020	2535	6	4	-11	89,1	2030	1549	11	3	-7	93,885	6	6
8	2	3	84,058	1933	1710	6	6	-8	89,367	310	226	4	8	-3	93,937	657	633
3	1	-12	84,099	344	336	8	4	-10	89,468	1549	1323	6	6	-9	94,046	1407	1280
8	4	1	84,167	823	902	5	3	-12	89,484	1363	1217	8	4	3	94,164	920	881
9	3	-9	84,265	580	512	1	1	11	89,575	654	654	10	2	1	94,198	34	34
1	5	8	84,515	2591	2400	10	4	-5	89,581	29	29	11	1	-1	94,24	123	126
1	5	-9	84,643	573	482	10	2	0	89,639	1843	1795	6	2	-13	94,257	33	33
8	4	-9	84,77	981	887	1	1	-12	89,748	616	616	4	2	-13	94,295	70	66
7	1	5	84,788	1027	944	9	5	-3	89,748	433	433	9	5	-8	94,299	6	6
4	2	8	84,813	148	141	5	7	1	89,801	3	3	8	6	-1	94,386	447	377
7	3	4	84,833	1533	1483	2	4	9	89,853	750	788	5	5	6	94,693	2665	2614
5	7	-2	84,854	1589	1543	2	8	1	89,927	1779	1949	8	6	-7	94,747	2748	2861
5	7	-3	84,892	146	139	10	4	-4	89,927	1096	1200	4	4	8	94,918	384	419
8	2	-11	84,902	64	61	0	6	8	89,931	116	127	2	8	3	94,955	168	177
4	6	4	84,903	519	493	9	5	-6	89,95	2320	2520	11	1	-10	94,985	1696	1770
6	6	1	85,167	2427	2381	2	8	-3	89,987	467	499	8	4	-11	95,007	158	166
2	0	10	85,216	140	142	5	7	-6	90,063	1960	2039	2	8	-5	95,075	325	336
2	6	6	85,242	497	502	10	4	-6	90,077	124	128	10	2	-11	95,101	755	789
4	6	-8	85,264	527	518	2	4	-11	90,153	529	501	4	8	0	95,113	652	684
6	2	6	85,394	1339	1215	8	2	4	90,323	1048	991	4	8	-4	95,234	976	1036
4	2	-12	85,415	32	29	0	8	3	90,325	103	97	12	0	-6	95,234	985	1046
2	6	-8	85,453	741	674	4	6	5	90,352	1355	1274	11	3	-3	95,243	420	447
6	6	-7	85,528	78	79	3	3	9	90,365	347	329	7	7	-3	95,28	40	42
2	0	-12	85,548	231	246	10	2	-10	90,389	349	338	5	5	-11	95,333	427	446
7	3	-11	85,623	268	288	5	1	8	90,425	357	368	7	7	-4	95,333	18	19
10	2	-1	85,922	399	328	3	7	4	90,44	5	5	3	5	8	95,432	210	229
5	7	-1	85,662	658	697	3	7	-7	90,687	303	317	3	7	5	95,477	29	28
7	1	-12	85,684	241	260	4	6	-9	90,772	178	215	6	4	6	95,499	147	135
5	7	-4	85,774	112	108	8	6	-4	90,773	246	298	4	4	-12	95,521	597	533
9	1	2	86,062	407	351	3	3	-12	90,838	151	199	11	3	-8	95,657	1525	1243
11	1	-5	86,144	1449	1417	11	1	-2	90,951	53	64	3	7	-8	95,771	2007	1531
6	2	-12	86,206	15	16	10	4	-3	91,115	2074	1954	3	5	-11	95,862	50	30
11	1	-6	86,227	717	783	8	6	-3	91,134	602	577						
3	7	3	86,25	403	434	5	1	-13	91,213	44	42						
10	0	0	86,272	184	192	8	6	-5	91,254	574	555						
3	7	-6	86,453	624	535	8	2	-12	91,283	2255	2208						
10	2	-9	86,523	435	293	9	5	-2	91,364	2116	2033						
0	8	0	86,535	33	22	10	4	-7	91,415	20	19						
11	1	-4	86,905	424	278	7	3	5	91,523	423	425						
9	1	-11	86,942	152	107	11	1	-9	91,529	145	147						
4	4	7	86,942	314	221	2	6	7	91,548	686	724						
0	8	1	86,956	668	491	9	5	-7	91,702	200	197						
8	0	4	86,958	202	150	2	6	-9	91,788	312	273						
0	2	11	87,013	127	111	9	1	3	91,892	105	82						
10	0	-10	87,023	535	483	2	8	2	92,017	208	220						
1	7	5	87,048	488	466	1	7	6	92,094	3165	3281						
1	3	10	87,048	1953	1868	1	5	9	92,094	11	11						
1	7	-6	87,13	9	9	2	8	-4	92,107	172	180						
11	1	-7	87,153	1197	1207	1	7	-7	92,191	6	5						
1	3	-11	87,206	296	303	1	5	-10	92,236	307	263						
5	7	0	87,311	202	187	7	1	6	92,321	309	266						
7	5	2	87,455	3172	2794	8	6	-2	92,337	96	80						
4	4	-11	87,483	74	61	7	3	-12	92,416	227	198						
5	7	-5	87,499	57	46	7	5	3	92,455	8	7						
9	3	1	87,809	148	65	8	6	-6	92,578	206	232						
3	5	7	87,868	43	30	9	3	2	92,794	1038	1074						
8	0	-12	87,919	305	269	11	3	-5	92,876	581	581						
5	5	5	87,989	46	38	3	1	10	92,877	1282	1283						
7	5	-9	88,033	114	83	9	1	-12	92,905	368	387						
0	8	2	88,22	643	582	11	3	-6	92,959	97	113						
3	5	-10	88,251	1083	1038	5	7	2	93,132	182	170						
0	4	10	88,266	1929	1917	7	5	-10	93,139	5	5						
2	8	-1	88,273	322	325	10	4	-2	93,147	121	108						
6	4	5	88,379	690	678	0	8	4	93,274	71	69						
11	1	-3	88,508	361	349	7	1	-13	93,319	1806	1702						
9	3	-10	88,552	1159	1154	0	0	12	93,335	7	7						
5	5	-10	88,552	2142	2134	6	2	7	93,354	29	27						

3	2	2	71,806	18	25	4	7	1	80,442	132	129	1	3	3	86,196	17	29
3	9	0	71,738	38	27	1	0	-3	81,268	1	2	5	4	1	85,461	1	1
2	6	2	72,724	34	49	5	0	1	80,553	506	524	2	2	-3	86,326	0	0
0	8	2	73,316	12	27	1	1	-3	81,576	65	56	3	8	-2	86,055	0	0
3	3	2	73,401	8	15	1	9	2	81,038	0	0	2	9	2	86,68	136	202
4	5	1	72,93	59	78	5	1	1	80,862	15	12	1	13	0	85,792	48	56
3	8	1	73,04	5	5	2	11	-1	80,65	199	198	1	10	2	86,856	88	124
2	7	-2	73,852	143	196	0	2	3	81,942	369	338	2	3	-3	87,85	0	0
4	6	-1	73,422	2	4	3	7	-2	81,461	5	5	4	4	2	87,888	71	58
3	5	-2	73,979	28	40	2	8	2	81,476	7	6	1	4	3	88,329	55	45
1	8	-2	74,264	85	108	3	6	2	81,823	64	65	0	5	3	88,36	31	24
4	7	0	73,484	109	138	5	5	0	81,035	50	34	4	9	-1	87,349	3	2
5	1	0	73,541	6	8	1	2	-3	82,498	9	5	2	12	-1	87,691	269	200
2	10	-1	74,096	17	24	5	2	1	81,785	0	0	4	6	-2	88,222	292	279
0	11	1	74,712	0	0	4	4	-2	82,11	85	76	1	5	-3	88,911	55	27
5	2	0	74,491	88	67	5	4	-1	81,843	5	6	5	6	-1	87,957	27	21
3	4	2	75,612	17	25	0	12	1	81,866	7	7	5	5	1	88,205	25	25
1	8	2	75,753	123	224	2	11	1	82,105	108	100	3	11	-1	88,478	21	12
2	10	1	75,586	21	29	3	10	-1	82,061	2	2	5	7	0	88,376	0	0
1	11	-1	76,024	2	2	4	8	-1	82,151	445	410	2	1	3	89,73	87	163
3	9	-1	76,17	1	1	1	0	3	83,445	58	38	2	12	1	89,13	254	196
2	11	0	75,934	14	17	0	3	3	83,476	33	22	2	4	-3	89,981	3	9
2	7	2	76,826	68	92	4	0	2	83,001	10	4	2	10	-2	89,588	1	2
4	6	1	76,402	8	9	1	1	3	83,751	79	67	0	13	1	89,503	3	4
5	3	0	76,065	112	109	4	1	2	83,307	36	23	4	10	0	89,235	170	142
4	0	-2	77,157	18	17	1	3	-3	84,03	142	116						
1	11	1	76,764	5	9	5	3	1	83,32	22	14						
0	12	0	76,431	90	77	1	12	-1	83,147	103	60						
5	0	-1	76,886	347	431	2	9	-2	83,793	571	520						
3	6	-2	77,435	10	11	2	12	0	83,058	81	43						
4	1	-2	77,469	14	16	1	2	3	84,669	3	2						
5	1	-1	77,198	35	30	1	12	1	83,871	93	88						
4	7	-1	77,511	63	79	4	2	2	84,226	9	6						
4	2	-2	78,403	32	62	4	9	0	83,438	111	73						
3	5	2	78,424	36	74	3	10	1	84,234	0	0						
2	8	-2	78,555	1	1	0	10	2	84,5	141	103						
3	10	0	77,736	5	2	2	1	-3	85,41	49	56						
5	2	-1	78,133	1	1	4	5	-2	84,867	16	12						
0	9	2	78,652	3	4	0	4	3	85,617	229	281						
3	9	1	78,382	1	2	3	11	0	84,212	6	5						
1	12	0	78,102	1	0	5	5	-1	84,602	49	35						
4	8	0	78,194	114	102	5	6	0	84,411	1	1						
5	4	0	78,25	114	127	4	8	1	85,046	363	365						
1	9	-2	79,579	0	0	1	10	-2	85,414	42	49						
4	3	-2	79,953	118	122	4	3	2	85,754	140	170						
5	3	-1	79,684	21	15	3	7	2	85,804	0	0						
0	1	3	81,019	6	5	1	4	-3	86,169	48	80						

Tab. 7-6: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Röntgenbeugungsuntersuchungen von β -Na[N(CN) $_2$], berechnete (F^2_c) und beobachtete Strukturformfaktoren (F^2_o) (CuK α_1 -Strahlung).

h	k	l	2 θ	F^2_c	F^2_o													
0	2	0	5,476	17	17	0	6	1	19,963	10	10	4	1	0	25,393	158	178	
1	1	0	6,858	25	4	1	7	0	20,168	190	236	1	9	0	25,496	5	7	
1	2	0	8,329	70	51	2	4	1	20,18	200	250	1	8	1	25,525	6	8	
1	3	0	10,326	168	98	3	3	0	20,596	15	15	2	7	1	25,655	273	281	
0	4	0	10,927	162	130	2	6	0	20,698	46	69	4	2	0	25,841	33	22	
2	0	0	12,564	265	258	1	6	1	20,941	153	230	3	5	1	26,016	0	0	
0	2	1	12,578	3424	3356	2	5	1	21,803	901	970	2	0	2	26,039	31	30	
1	4	0	12,604	45	45	3	4	0	21,845	13	14	1	4	2	26,059	16	14	
2	1	0	12,858	2099	2111	0	8	0	21,915	60	72	2	1	2	26,186	480	448	
1	0	1	12,955	396	420	3	0	1	22,052	34	38	4	3	0	26,572	314	295	
1	1	1	13,24	1822	1766	2	1	1	22,223	563	575	2	2	2	26,621	598	596	
2	2	0	13,702	2536	2500	3	2	1	22,73	830	722	3	7	0	27	17	5	
1	2	1	14,062	5	5	0	0	2	22,731	5497	4810	2	3	2	27,333	249	129	
2	3	0	15,006	503	626	1	8	0	22,813	404	327	1	5	2	27,352	6	3	
1	5	0	15,04	12	15	2	7	0	22,956	413	297	0	10	0	27,48	126	65	
1	3	1	15,335	468	521	1	7	1	23,176	69	33	4	4	0	27,565	219	158	
0	4	1	15,748	1925	2088	3	5	0	23,357	167	65	3	6	1	27,591	24	18	
0	6	0	16,402	115	377	0	2	2	23,39	33	14	2	9	0	27,78	593	501	
2	4	0	16,664	68	86	3	3	1	23,551	78	51	2	8	1	27,808	4	3	
1	4	1	16,962	418	501	2	6	1	23,642	334	297	4	1	1	27,871	20	16	
2	1	1	17,152	647	643	1	1	2	23,76	6	4	1	9	1	27,964	26	16	
1	6	0	17,572	64	166	1	2	2	24,236	52	9	0	6	2	28,144	141	97	
2	2	1	17,798	0	21	3	4	1	24,658	6	2	1	10	0	28,211	316	268	
2	5	0	18,584	44	174	0	8	1	24,721	141	51	4	2	1	28,282	37	32	
2	3	1	18,826	0	1	1	3	2	25,011	15	15	2	4	2	28,301	25	20	
1	5	1	18,853	38	121	3	6	0	25,088	178	155	4	5	0	28,796	12	9	
3	1	0	19,073	520	444	4	0	0	25,242	2	1	1	6	2	28,859	43	57	
3	2	0	19,657	118	97	0	4	2	25,271	21	10	4	3	1	28,956	27	48	
						2	8	0	25,325	0	0	3	8	0	29,06	85	115	

1	1	10	35,034	11	8	2	13	-8	35,23	205	247	3	13	-1	36,013	50	31
2	17	3	34,671	119	113	3	6	-7	35,264	279	282	3	9	3	35,494	118	91
0	2	11	35,079	259	248	0	4	11	35,467	8	6	3	1	-8	35,837	116	90
0	10	10	35,083	572	549	3	4	4	35,274	21	21	3	13	-3	35,841	15	10
3	2	4	34,883	261	220	0	22	4	35,1	79	77	1	21	4	35,669	38	31
1	4	-11	35,102	3	3	3	8	3	35,29	37	36	3	12	1	35,855	379	259
3	5	-7	34,906	493	446	3	9	-6	35,303	46	46	2	19	-4	35,689	33	23
2	18	2	34,731	657	572	1	22	2	35,142	66	89	3	10	-6	35,691	81	69
2	19	-2	34,585	166	149	1	4	10	35,52	255	159	3	6	4	36,107	30	25
2	0	8	35,125	77	91	2	19	1	35,153	68	90	3	2	-8	35,913	323	262
1	2	10	35,131	12	16	0	20	6	35,337	1	2	1	23	-1	35,916	230	134
3	12	-2	34,62	0	0	1	18	6	35,362	550	518	0	19	7	35,937	11	12
1	16	-8	34,95	2	1	1	11	-10	35,565	6	2	1	23	0	36,158	25	17
0	23	2	34,781	1024	815	2	6	-10	35,573	3	1	3	13	0	36,161	93	73
2	1	8	35,157	908	1183	3	10	2	35,213	6	7	0	24	1	35,651	44	36
3	10	-5	34,792	274	222	2	4	8	35,642	22	13	0	24	0	35,99	13	11
2	10	-9	35,173	2	3	1	14	8	35,69	38	27	3	11	2	35,67	299	248
2	16	4	34,976	449	302	1	6	-11	35,747	30	23	2	20	-1	35,846	153	115
2	12	6	34,977	49	33	0	5	11	35,756	1002	786	1	22	-4	36,022	524	459
2	19	0	34,666	51	49	0	11	10	35,761	267	213	1	23	-2	35,858	122	108
2	9	7	35,195	17	22	3	5	4	35,564	37	16	2	19	2	35,712	50	42
3	12	-1	34,681	414	387	3	12	-4	35,393	66	58	2	20	0	36,039	151	127
2	5	-10	35,218	94	124	2	10	7	35,807	34	26	1	23	1	35,889	130	105
3	12	-3	34,859	30	24	1	5	10	35,808	0	0	2	20	-2	35,743	338	267
0	21	5	35,038	187	135	2	15	5	35,638	47	27						
0	3	11	35,241	81	90	2	17	-6	35,646	7	4						
3	3	4	35,046	69	56	2	11	-9	35,849	222	176						
1	16	7	35,25	368	388	3	11	-5	35,475	144	97						
2	2	8	35,255	3	3	2	18	-5	35,49	217	136						
1	10	9	35,264	253	253	0	17	8	35,878	988	831						
1	3	10	35,294	88	87	1	21	-5	35,678	5	3						
1	18	-7	35,103	75	75	3	7	-7	35,683	4	3						
3	11	1	34,945	109	90	0	23	3	35,522	46	32						
1	14	-9	35,353	126	121	2	5	8	35,929	119	99						
2	15	-7	35,161	6	8	1	11	9	35,939	24	20						
2	19	-3	34,993	83	58	3	13	-2	35,435	3	2						
0	14	9	35,383	44	45	2	13	6	35,784	48	38						
1	5	-11	35,393	530	526	2	7	-10	35,989	5	4						
3	12	0	35,04	4	3	2	18	3	35,806	17	13						
2	3	8	35,416	96	73	1	20	-6	35,807	20	15						
1	22	-3	35,042	693	523	3	0	-8	35,809	7	5						

Tab. 7-8: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Röntgenbeugungsuntersuchungen von α -K[N(CN)₂], berechnete (F^2_c) und beobachtete Strukturaktoren (F^2_o) ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung).

h	k	l	2θ	F^2_c	F^2_o	1	2	3	48,383	754	845	5	2	0	62,456	1156	959
1	0	0	10,582	180	150	2	3	1	49,158	58	44	5	1	2	62,854	139	157
1	1	0	17,329	399	435	3	2	2	50,019	572	551	2	4	1	62,906	83	80
2	0	0	21,239	1330	1203	4	0	2	50,413	9	10	0	4	2	62,944	2332	2096
1	1	1	21,286	32	34	1	3	2	50,475	556	613	3	1	4	63,009	40	35
0	0	2	24,68	1586	1377	0	0	4	50,591	5801	6500	2	2	4	63,027	379	341
2	1	0	25,351	454	432	1	0	4	51,838	91	85	4	3	1	63,227	7	6
1	0	2	26,914	1231	1182	4	2	0	52,044	46	45	5	2	1	63,921	35	28
0	2	0	27,569	5024	4956	3	1	3	52,154	180	226	1	4	2	64,03	16	18
2	1	1	28,251	355	323	2	2	3	52,174	5	7	4	2	3	65,811	23	43
1	2	0	29,6	424	395	4	1	2	52,491	869	780	3	4	0	66,829	780	804
0	2	1	30,272	713	722	4	2	1	53,683	109	81	6	0	0	67,088	5	36
1	1	2	30,309	5608	5778	3	3	0	53,702	47	35	2	4	2	67,231	45	73
3	0	0	32,087	3553	3583	1	1	4	53,876	256	218	3	3	3	67,252	35	53
1	2	1	32,148	2152	2160	2	3	2	54,16	679	640	1	1	5	67,405	2	2
2	0	2	32,776	1464	1397	5	0	0	54,84	791	637	4	3	2	67,541	1456	1392
3	1	0	35,027	110	94	3	3	1	55,308	119	104	5	2	2	68,212	164	162
2	2	0	35,055	1244	1151	2	0	4	55,458	340	344	3	4	1	68,244	0	0
2	1	2	35,666	2742	2781	5	1	0	56,804	466	293	3	2	4	68,36	816	804
3	1	1	37,244	567	511	0	4	0	56,9	69	46	4	0	4	68,685	10	14
2	2	1	37,271	11	11	2	1	4	57,408	227	164	1	3	4	68,736	551	630
0	2	2	37,327	1197	1190	1	4	0	58,052	505	388	6	1	0	68,841	197	175
1	2	2	38,902	427	395	3	2	3	58,098	4	3	5	1	3	69,989	0	0
3	0	2	40,889	1009	1035	5	1	1	58,353	0	0	0	4	3	70,075	1	2
1	1	3	41,476	11	11	4	2	2	58,412	2	2	4	1	4	70,419	457	624
3	2	0	42,795	2717	2635	0	4	1	58,447	3	3	6	1	1	70,236	26	25
4	0	0	43,238	38	41	1	3	3	58,51	3	3	2	1	5	70,528	26	34
1	3	0	43,309	1918	2038	0	2	4	58,573	1168	1222	1	4	3	71,105	3	5
3	1	2	43,313	222	235	1	4	1	59,58	13	11	5	3	0	71,299	5	8
2	2	2	43,336	585	625	1	2	4	59,705	129	117	0	2	5	71,572	7	52
3	2	1	44,686	5	6	3	3	2	59,952	135	128	2	3	4	71,833	209	237
1	3	1	45,182	4	6	4	1	3	60,342	0	0	3	4	2	72,409	199	248
4	1	0	45,561	2171	1948	5	0	2	61,013	655	612	1	2	5	72,593	210	218
2	1	3	45,705	90	125	3	0	4	61,17	900	948	6	0	2	72,659	939	866
0	2	3	47,07	192	251	2	4	0	61,428	741	698	5	3	1	72,673	0	0
4	1	1	47,365	0	0	4	3	0	61,754	93	115	6	2	0	73,985	478	421
2	3	0	47,407	605	676	2	3	3	61,87	21	23	4	4	0	74,052	11	10

0	7	2	66,192	298	321	3	11	-1	77,341	108	98	5	0	-3	86,132	175	172
5	3	-1	66,641	14	14	2	6	-2	77,651	66	86	1	10	2	86,154	0	0
3	6	1	66,673	424	395	1	3	-3	77,678	509	571	5	1	-3	86,399	0	0
4	5	-2	67,032	9	18	1	10	-2	77,696	2	2	3	5	2	86,463	9	14
3	7	-2	67,171	61	73	2	4	-3	77,756	233	228	5	9	-1	86,493	0	0
3	9	0	67,175	129	158	5	7	-1	77,866	0	0	1	14	0	86,503	76	86
2	0	2	67,571	82	136	4	8	-2	77,961	12	20	6	0	0	86,504	177	199
1	8	-2	67,62	1	1	2	10	-2	78,003	56	65	2	12	1	86,565	118	119
1	10	1	67,693	316	336	2	12	-1	78,116	11	7	2	7	-3	86,652	13	14
2	1	2	67,86	1	1	4	9	0	78,149	255	168	1	13	1	86,661	30	32
2	8	-2	67,943	8	11	3	11	0	78,367	30	55	6	4	-2	86,759	58	50
1	6	2	68,585	68	55	3	4	-3	78,978	305	470	6	1	0	86,771	106	91
5	4	-1	68,661	146	146	4	1	-3	79,164	5	5	0	5	3	86,821	249	228
2	2	2	68,721	196	196	1	13	0	79,238	1	1	5	2	1	86,864	10	10
1	11	-1	69,22	0	0	3	9	1	79,257	87	82	3	11	-2	86,98	78	104
4	7	0	69,244	418	432	6	1	-1	79,434	1	1	5	8	0	87,145	8	12
2	9	1	69,31	0	1	1	4	-3	79,584	-1	1	5	2	-3	87,201	4	4
0	11	1	69,857	264	245	5	6	0	79,618	0	16	5	8	-2	87,313	236	169
5	1	0	69,927	88	83	5	6	-2	79,789	155	152	4	8	1	87,334	0	0
5	1	-2	70,107	0	0	4	6	1	79,81	2	2	6	2	0	87,572	20	26
4	1	1	70,129	480	474	1	12	1	79,941	100	80	4	10	-2	87,654	56	75
2	3	2	70,146	2	2	4	2	-3	79,978	395	311	3	7	-3	87,85	6	5
4	6	-2	70,185	165	145	3	1	2	80,011	0	0	1	0	3	87,921	113	112
4	8	-1	70,211	275	233	4	10	-1	80,16	10	10	1	1	3	88,188	85	100
3	7	1	70,401	197	207	2	5	-3	80,203	45	41	5	3	1	88,199	132	156
0	8	2	70,499	12	12	6	2	-1	80,248	318	283	1	7	-3	88,446	107	126
2	11	0	70,607	60	81	0	1	3	80,374	80	99	5	3	-3	88,536	140	115
0	12	0	70,777	4	3	2	11	1	80,385	115	144	4	6	-3	88,567	14	10
5	2	0	70,778	178	148	0	10	2	80,435	144	199	6	6	-1	88,833	35	30
5	2	-2	70,956	421	386	3	2	2	80,823	167	116	4	11	0	88,907	4	2
4	2	1	70,978	59	54	1	9	2	81,051	1	6	6	3	0	88,907	2	1
5	5	-1	71,218	14	22	4	3	-3	81,33	11	5	1	2	3	88,988	26	10
3	8	-2	71,45	538	497	3	10	-2	81,346	80	38	6	5	-2	89,162	1	0
3	10	-1	71,521	21	19	2	7	2	81,18	16	17	3	6	2	89,4	96	52
2	11	-1	71,757	334	325	0	2	3	81,185	60	61	1	12	-2	89,531	10	4
2	4	2	72,12	343	420	3	5	-3	81,415	34	23	1	14	-1	89,685	127	78
5	3	0	72,185	14	15	6	3	-1	81,599	0	23	2	9	2	89,753	1	1
1	7	2	72,267	73	81	5	8	-1	81,933	-1	10	0	6	3	89,758	8	4
1	12	0	72,352	130	136	1	5	-3	82,017	0	2	2	12	-2	89,831	2	1
5	3	-2	72,361	1	1	3	3	2	82,172	0	5						
4	3	1	72,383	71	70	1	13	-1	82,458	513	414						
1	9	-2	72,448	213	209	6	0	-2	82,469	38	28						
3	10	0	72,576	25	21	0	3	3	82,532	20	14						
2	9	-2	72,762	335	224	4	9	-2	82,564	30	23						
4	8	0	73,469	25	3	6	1	-2	82,739	2	6						
2	1	-3	73,624	45	15	0	13	1	83,061	0	0						
1	11	1	73,634	177	63	5	7	0	83,127	33	38						
4	7	-2	73,833	155	59	2	6	-3	83,169	12	12						
5	4	0	74,136	88	77	4	4	-3	83,215	51	45						
5	6	-1	74,292	206	198	4	10	0	83,288	66	59						
5	4	-2	74,311	143	130	5	7	-2	83,297	31	28						
4	4	1	74,333	0	0	4	7	1	83,318	51	45						
2	2	-3	74,457	109	63	1	11	-2	83,379	101	74						
3	0	-3	74,591	128	111	6	4	-1	83,483	142	105						
3	8	1	74,599	7	6	6	2	-2	83,545	143	120						
2	5	2	74,627	70	65	3	12	-1	83,567	159	138						
2	10	1	74,643	8	8	2	11	-2	83,681	61	75						
3	1	-3	74,868	0	0	2	13	0	83,771	59	73						
4	9	-1	74,966	217	144	3	4	2	84,053	139	210						
1	0	-3	75,208	100	68	3	6	-3	84,373	185	146						
0	9	2	75,247	252	162	3	10	1	84,38	362	283						
1	1	-3	75,484	108	91	0	4	3	84,413	0	0						
1	12	-1	75,66	111	131	3	12	0	84,576	1	6						
3	2	-3	75,695	100	126	2	13	-1	84,865	7	8						
2	3	-3	75,837	1	2	6	3	-2	84,886	93	117						
3	9	-2	76,175	7	8	1	6	-3	84,971	29	47						
0	12	1	76,276	136	184	0	14	0	85,004	0	0						
1	2	-3	76,309	25	32	2	8	2	85,212	-1	28						
1	8	2	76,424	279	296	4	5	-3	85,628	10	21						
5	5	0	76,618	120	121	5	0	1	85,794	59	46						
5	5	-2	76,791	33	38	4	11	-1	85,808	329	248						
4	5	1	76,813	216	238	6	5	-1	85,895	4	3						
2	12	0	77,002	148	173	5	1	1	86,062	23	22						
3	3	-3	77,068	10	13	0	11	2	86,08	2	2						

Tab. 7-10: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Röntgenbeugungsuntersuchungen von $\gamma\text{-K}[\text{N}(\text{CN})_2]$, berechnete (F^2_c) und beobachtete Strukturfaktoren (F^2_o) ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung).

h	k	l	2θ	F^2_c	F^2_o
1	0	1	12,529	210	206
0	0	2	14,136	30	5
1	0	2	17,543	178	254
2	0	0	20,761	0	3
2	0	1	21,951	1439	1032
1	0	3	23,699	18	29
0	1	1	24,011	758	612
2	0	2	25,202	28	7
1	1	1	26,202	1957	1794
0	0	4	28,484	14811	13736
1	1	2	29,008	3193	3381
2	0	3	29,889	23	57
1	0	4	30,376	28	22
2	1	0	31,115	5505	5149
0	1	3	31,465	127	298
2	1	1	31,944	0	0
3	0	1	32,18	483	657
1	1	3	33,203	1534	1758
2	1	2	34,322	328	265
3	0	2	34,544	1159	1162
2	0	4	35,506	0	0
1	0	5	37,377	501	466
2	1	3	37,995	6	7
3	0	3	38,198	530	372
1	1	4	38,391	229	225
3	1	1	39,874	358	341
2	0	5	41,756	1322	1280
3	1	2	41,861	663	710
4	0	0	42,236	3870	3497
2	1	4	42,682	3410	3428
3	0	4	42,867	27	26
4	0	1	42,876	0	0
0	1	5	42,95	72	80
0	0	6	43,307	20	14
1	1	5	44,297	244	238
1	0	6	44,646	481	512
4	0	2	44,754	11	12
3	1	3	45,012	454	498
0	2	0	46,824	6662	6948
4	0	3	47,753	4	6
2	1	5	48,159	5	4
3	0	5	48,327	523	558
2	0	6	48,486	14	15
4	1	0	48,589	0	0
1	2	1	48,665	92	81
3	1	4	49,155	84	80
0	2	2	49,164	2	2
4	1	1	49,157	127	121
1	2	2	50,374	135	119
4	1	2	50,762	2	1
1	1	6	50,86	565	636
4	0	4	51,729	1449	1344
2	2	0	51,731	1	1
2	2	1	52,182	308	291
1	0	7	52,281	101	118
1	2	3	53,133	30	25
4	1	3	53,601	220	149
2	2	2	53,906	2	1
5	0	1	54,068	301	274
3	1	5	54,13	21	18
2	1	6	54,276	314	315
3	0	6	54,43	844	740
2	0	7	55,633	124	139
5	0	2	55,657	343	384
0	2	4	55,719	2926	3051
4	0	5	56,542	1	0
2	2	3	56,544	11	2
0	1	7	56,602	17	4
1	2	4	56,837	6	5
4	1	4	57,285	1	0
1	1	7	57,708	349	263
3	2	1	57,948	215	162
5	0	3	58,242	109	148
0	0	8	58,939	1555	1147
3	2	2	59,476	382	301
5	1	1	59,469	127	101
3	1	6	59,816	111	109
1	0	8	60,018	18	9
2	2	4	60,108	0	0
2	1	7	60,95	4	4
5	1	2	60,973	229	232
3	0	7	61,093	297	282
1	2	5	61,382	119	140
5	0	4	61,809	83	40
4	1	5	61,745	735	302
3	2	3	61,953	192	103
4	0	6	62,086	4	2
2	0	8	63,188	1	1
5	1	3	63,422	222	225
2	2	5	64,513	368	387
4	2	0	64,868	991	1075
1	1	8	65,115	42	54
3	2	4	65,339	8	6
4	2	1	65,346	0	0
6	0	0	65,421	4	3
0	2	6	65,669	3	3
6	0	1	65,896	386	275
5	0	5	66,088	247	245
3	1	7	66,142	86	99
1	2	6	66,685	107	171
5	1	4	66,767	27	41
4	2	2	66,768	2	3
4	1	6	67,094	1	3
6	0	2	67,312	1	1
2	1	8	68,152	753	932
1	0	9	68,212	67	84
3	0	8	68,287	0	0
4	0	7	68,294	3	4
4	2	3	69,106	1	2
6	0	3	69,562	19	17
3	2	5	69,641	168	167
2	2	6	69,689	4	4
6	1	0	70,303	574	379
6	1	1	70,763	1	3
5	1	5	70,948	0	0
5	0	6	71,185	275	287
2	0	9	71,207	278	294
6	1	2	72,033	18	24
0	1	9	72,134	260	386
4	2	4	72,319	346	466
1	2	7	72,694	36	44
6	0	4	72,844	1	1
1	1	9	73,007	19	29
3	1	8	73,08	12	14
4	1	7	73,087	84	95
0	3	1	73,615	0	10
5	2	1	74,267	86	92
6	1	3	74,396	0	0
3	2	6	74,572	242	242
1	3	1	74,582	134	132
4	0	8	75,143	120	112
2	2	7	75,592	39	41
5	2	2	75,613	125	131
0	0	10	75,894	53	53
2	1	9	75,901	5	5
5	1	6	75,922	60	55
1	3	2	75,926	289	266
3	0	9	76,03	141	103
4	2	5	76,37	0	0
1	0	10	76,85	196	161
6	0	5	76,885	354	279
2	3	0	77,011	618	451
5	0	7	77,064	127	95
0	3	3	77,197	7	6
2	3	1	77,455	0	0
6	1	4	77,523	395	330
5	2	3	77,839	54	52
1	3	3	78,149	129	153
0	2	8	78,447	708	392
7	0	1	78,608	2	0
2	3	2	78,783	30	20
1	2	8	79,394	6	3
2	0	10	79,698	12	6
4	1	8	79,776	0	0
7	0	2	79,931	4	3

Tab. 7-11: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Röntgenbeugungsuntersuchungen von $\text{K}_3\text{C}_6\text{N}_9$, berechnete (F^2_c) und beobachtete Strukturfaktoren (F^2_o) ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung).

h	k	l	2θ	F^2_c	F^2_o
0	0	2	7,257	135	134
0	1	1	8,288	7	0
0	1	2	10,392	3861	3676
0	1	3	13,175	206	181
0	0	4	14,493	1370	1331
0	2	0	14,895	182	190
0	2	1	15,331	767	794
0	1	4	16,3	42	31
0	2	2	16,57	111	21
0	2	3	18,456	2170	1935
0	1	5	19,613	4422	4188
0	2	4	20,819	476	237
0	0	6	21,787	1530	1014
0	3	1	22,693	1278	1236
0	1	6	23,044	40	34
0	2	5	23,524	1247	1275
0	3	2	23,559	918	966
1	0	-2	23,961	209	248
1	0	0	24,319	10965	10561
0	3	3	24,94	4069	4044
1	1	-1	25,02	134	136
1	1	-2	25,115	945	1003
1	1	0	25,457	193	268

5	2	2	66,047	1568	1696	1	3	5	76,247	1	2	6	0	4	84,453	294	279
2	1	5	66,323	98	62	2	5	1	76,503	8	13	3	5	2	84,49	256	248
3	4	1	66,382	1	1	1	1	6	76,823	2092	2385	7	2	0	84,655	106	100
4	1	4	67,027	3497	2960	6	2	2	76,867	791	863	6	3	2	84,692	864	801
6	1	0	67,061	1317	1214	4	4	2	76,906	0	0	5	4	2	85,36	656	591
5	1	3	67,298	0	0	1	4	4	76,93	382	434	7	2	1	85,506	205	242
0	2	5	67,354	170	95	1	5	2	76,968	1193	1351	2	5	3	85,664	1	9
0	4	3	67,407	38	23	4	1	5	78	0	0	6	1	4	86,213	413	552
1	2	5	68,282	382	319	2	0	6	78,032	908	907	5	1	5	86,343	0	0
1	4	3	68,355	36	31	6	1	3	78,054	5	10	0	4	5	86,463	6	10
2	3	4	68,408	1562	1286	7	0	0	78,126	25	31	4	5	0	86,564	654	852
6	1	1	68,455	18	14	2	3	5	79,348	2	43	1	4	5	87,492	0	13
5	3	0	69,415	529	176	2	1	6	79,636	1139	1008	4	5	1	87,506	0	2
3	4	2	70,133	2070	1659	2	4	4	79,708	1208	1051	5	3	4	88,583	158	74
6	0	2	70,347	3693	2395	2	5	2	79,771	1110	957	0	6	0	88,433	1488	1024
5	3	1	70,651	1	0	7	1	0	79,801	1701	1475	3	2	6	88,994	962	702
3	1	5	71,298	155	66	3	5	0	79,809	155	132	7	2	2	89,057	233	160
2	2	5	71,319	7	3	4	3	4	80,005	756	820	4	0	6	89,339	1	1
2	4	3	71,371	121	57	6	3	0	80,037	452	480	1	3	6	89,4	1078	728
4	3	3	71,647	0	0	5	3	3	80,258	1	1	1	6	0	89,511	588	394
6	1	2	71,987	1029	1008	0	2	6	80,63	1085	1139	0	6	1	89,744	84	32
4	2	4	72	8	7	5	2	4	80,67	1611	1647						
6	2	0	72,033	1304	1351	7	1	1	80,68	1	1						
5	2	3	72,085	13	12	5	4	0	80,814	1898	1918						
4	4	0	72,148	11	9	3	5	1	80,978	59	100						
1	5	0	72,262	2305	2043	6	3	1	81,182	0	6						
3	3	4	73,217	324	217	1	2	6	81,608	23	264						
6	2	1	73,301	37	14	5	4	1	81,855	0	1						
4	4	1	73,363	5	3	4	2	5	82,725	17	29						
1	5	1	73,364	24	17	3	0	6	82,757	553	997						
0	0	6	74,266	407	337	6	2	3	82,766	5	10						
5	0	4	74,307	1697	1453	7	0	2	82,829	271	387						
5	3	2	74,304	781	644	4	4	3	82,806	2	2						
1	0	6	75,049	91	404	1	5	3	82,867	6	11						
2	5	0	75,268	932	837	3	3	5	84,035	2	11						
5	1	4	75,872	355	394	3	1	6	84,328	146	139						
3	2	5	75,976	0	1	2	2	6	84,34	648	614						
0	4	4	76,15	692	764	3	4	4	84,391	1447	1368						
3	4	3	76,201	0	0	7	1	2	84,411	1156	1097						

Tab. 7-13: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Röntgenbeugungsuntersuchungen von β -Rb[N(CN)₂], berechnete (F^2_c) und beobachtete Strukturformfaktoren (F^2_o) (CuK α_1 -Strahlung).

h	k	l	2 θ	F^2_c	F^2_o	2	2	2	30,068	2393	299	4	2	-5	38,402	11848	10481
1	1	0	11,398	639	678	2	2	-4	30,603	10321	7903	5	1	-5	38,486	11873	10644
1	1	-1	11,512	3107	3474	4	2	-2	31,475	10936	2430	3	1	-6	38,588	6163	6399
0	0	2	13,76	5054	5847	3	1	2	31,962	7221	5836	0	4	2	38,615	2737	2900
2	0	0	14,377	919	886	4	2	-1	32,084	6150	5190	4	0	-6	38,792	146965	148167
2	0	-2	14,735	453	227	4	2	-3	32,421	34904	34161	2	4	0	38,855	3081	3001
1	1	1	14,91	5521	4646	1	3	2	32,533	81358	83077	2	4	-2	38,998	22844	23831
1	1	-2	15,17	30679	30299	1	3	-3	32,741	12260	12117	0	2	5	39,346	1705	1687
0	2	0	17,735	14337	8885	3	1	-5	32,844	41163	39311	6	0	-2	39,552	29069	25753
0	2	1	19,037	4315	4414	1	1	4	33,016	24033	22711	1	1	5	39,891	1661	1046
1	1	2	20,272	11344	10898	0	2	4	33,089	28691	28188	6	0	-4	39,974	15492	13754
1	1	-3	20,595	24269	22984	3	3	-1	33,292	6356	6332	1	1	-6	40,275	46834	46467
3	1	-1	21,432	8533	8832	1	1	-5	33,386	4094	4137	2	4	1	40,709	20410	20275
3	1	-2	21,616	5726	6144	3	3	-2	33,415	47836	48657	2	4	-3	40,984	42834	41748
2	2	-1	21,941	543	507	5	1	-2	33,732	15931	15850	3	3	2	41,111	545	579
0	2	2	22,511	3627	2732	5	1	-3	33,934	32077	32320	2	2	4	41,204	23273	21991
2	2	0	22,9	39817	39914	4	2	0	34,173	45924	49217	5	1	1	41,274	20046	18549
2	2	-2	23,13	34678	33043	3	3	0	34,641	10995	10038	0	4	3	41,795	15861	16668
3	1	0	23,408	64507	61291	4	2	-4	34,809	17363	17890	3	3	-5	41,824	3230	3307
3	1	-3	23,913	58254	55656	5	1	-1	34,987	3	2	4	2	2	41,883	24465	24486
2	0	2	24,088	59879	62637	3	3	-3	34,995	52	37	2	2	-6	41,883	51715	51762
2	0	-4	24,742	7162	6829	2	2	3	35,307	30149	29229	1	3	4	41,964	51930	54000
2	2	1	25,779	24277	24382	5	1	-4	35,572	20462	21962	0	0	6	42,098	11903	13986
4	0	-2	25,796	215623	220806	0	4	0	35,902	11411	10635	1	3	-5	42,266	378	509
2	2	-3	26,19	1484	1157	2	2	-5	35,926	21648	20367	5	1	-6	42,455	13094	15225
1	1	3	26,433	46585	43114	0	4	1	36,597	8413	6259	5	3	-2	42,55	98144	105480
1	1	-4	26,785	926	1337	1	3	3	36,823	7802	7413	5	3	-3	42,716	1008	1338
3	1	1	27,1	61633	60839	2	0	4	36,885	4812	5257	4	2	-6	42,95	5425	4441
0	2	3	27,38	53248	53178	1	3	-4	37,085	40583	40561	6	2	-3	43,249	22438	19053
0	0	4	27,711	220270	221489	3	3	1	37,321	901	1289	5	3	-1	43,587	0	0
1	3	0	27,713	191712	192852	4	2	1	37,524	18508	19058	6	2	-2	43,65	9427	10121
1	3	-1	27,761	3829	3866	5	1	0	37,572	226	234	2	4	2	43,698	18019	19733
3	1	-4	27,832	58379	59001	3	1	3	37,603	34860	35739	3	1	4	43,797	34304	37915
4	0	0	28,975	10631	9940	4	0	2	37,628	36519	37266	6	2	-4	44,04	22766	24495
1	3	1	29,384	19125	13155	2	0	-6	37,628	2911	2972	6	0	0	44,074	110382	119464
1	3	-2	29,521	34955	28848	3	3	-4	37,874	18526	19430	5	3	-4	44,075	5853	6332
4	0	-4	29,71	8130	2085	2	4	-1	38,268	2228	1745	2	4	-4	44,087	7445	8132

Table with 12 columns of numerical data, organized into three vertical sections separated by lines. Each entry contains integers representing coordinates and values.

0	1	20	75,928	580	646	1	9	-7	77,599	2178	2016	2	8	-2	79,494	4	4
3	1	2	75,933	5623	6212	1	2	-20	77,649	1103	1016	2	7	6	79,549	1511	1487
3	1	-8	75,981	2442	2632	0	10	0	77,857	144	130	2	7	-10	79,599	535	535
0	9	8	76,081	147	154	3	3	0	77,896	1425	1299	2	8	-1	79,599	722	723
1	1	18	76,196	4902	4916	3	3	-6	77,925	172	157	2	8	-3	79,606	1205	1208
1	1	-20	76,256	535	526	2	7	5	77,912	112	102	0	10	4	79,607	1551	1569
0	6	16	76,326	3613	3482	2	0	14	77,922	5132	4676	0	3	20	79,631	666	679
3	2	1	76,342	1382	1336	2	7	-9	77,956	4013	3655	3	3	2	79,637	663	667
3	2	-7	76,38	1606	1536	0	9	9	77,952	267	238	3	3	-8	79,684	174	177
1	9	4	76,371	1042	993	0	10	1	77,967	220	199	0	8	13	79,735	27	28
1	9	-6	76,387	2230	2114	2	0	-18	78,022	159	145	2	2	14	79,766	2283	2350
2	2	13	76,37	1493	1433	3	0	4	78,102	2444	2252	2	6	9	79,777	51	53
2	2	-17	76,465	138	130	3	0	-10	78,168	2968	2769	2	6	-13	79,846	423	439
2	7	4	76,485	55	51	0	10	2	78,295	4062	3917	2	2	-18	79,866	3	3
2	7	-8	76,523	1510	1407	2	1	14	78,384	498	491	1	3	18	79,895	2278	2368
1	8	9	76,728	3470	3177	2	1	-18	78,484	1604	1610	1	3	-20	79,955	602	628
1	8	-11	76,759	67	61	3	2	3	78,53	83	83	2	8	0	79,923	366	380
3	3	-3	76,921	9704	8694	3	2	-9	78,587	0	0	2	8	-4	79,936	198	205
0	8	12	76,997	1640	1444	3	1	4	78,563	1626	1632	0	6	17	79,944	26	27
3	3	-2	77,027	80	71	0	4	19	78,596	2842	2880	3	2	4	79,945	7	7
3	3	-4	77,036	2901	2596	3	1	-10	78,629	2182	2197	2	5	11	79,946	618	641
3	1	3	77,142	14193	12787	3	3	1	78,658	8171	8231						
3	1	-9	77,199	2122	1923	3	3	-7	78,696	5756	5807						
2	5	10	77,213	1792	1625	0	5	18	78,7	2	2						
2	5	-14	77,289	550	505	2	3	13	78,687	1497	1511						
0	2	20	77,323	2015	1855	2	3	-17	78,781	1720	1744						
3	2	2	77,328	745	687	2	4	12	78,747	151	153						
3	3	-1	77,352	112	102	2	4	-16	78,835	646	657						
3	2	-8	77,376	65	61	0	10	3	78,843	1859	1900						
3	3	-5	77,371	402	371	0	7	15	78,943	2470	2552						
1	7	12	77,355	2488	2298	1	9	6	79,003	88	90						
1	7	-14	77,396	8371	7773	1	9	-8	79,025	4610	4743						
1	6	14	77,48	1371	1275	1	8	10	79,03	1104	1131						
2	6	8	77,482	1320	1226	1	8	-12	79,064	18	19						
1	6	-16	77,528	2628	2450	1	4	17	79,081	1253	1269						
2	6	-12	77,545	277	257	1	4	-19	79,137	1831	1829						
1	9	5	77,58	22	20	1	5	16	79,405	1395	1302						
1	2	18	77,589	291	270	1	5	-18	79,458	644	605						

Tab. 7-15: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Röntgenbeugungsuntersuchungen von Mg[N(CN)₂]₂, berechnete (F²c) und beobachtete Strukturformfaktoren (F²o) (CuKα₁-Strahlung).

h	k	l	2θ	F ² c	F ² o	h	k	l	F ² c	F ² o	h	k	l	F ² c	F ² o		
0	1	1	17,201	190	180	3	2	1	52,725	350	387	1	5	0	66,935	2	2
1	0	1	18,701	1374	1340	1	4	0	53,164	6	5	4	2	1	67,197	40	41
1	1	0	18,956	666	696	1	1	4	53,173	186	159	1	5	1	68,276	10	2
1	1	1	22,464	821	842	0	3	3	53,314	23	22	3	4	0	69,495	0	0
0	0	2	24,019	193	108	2	2	3	53,969	26	38	3	1	4	69,502	13	8
0	2	0	24,814	0	0	2	3	2	54,475	0	1	1	2	5	70,408	26	24
1	2	0	28,775	4566	4441	1	4	1	54,698	121	155	3	4	1	70,814	16	19
2	0	0	28,909	2843	2895	1	3	3	55,509	0	1	4	2	2	71,179	64	86
1	1	2	30,776	36	63	0	2	4	55,854	37	59	2	3	4	71,26	54	74
1	2	1	31,254	76	58	0	4	2	57,037	1040	1043	3	3	3	71,516	4	9
2	1	0	31,537	207	75	3	2	2	57,269	190	191	2	4	3	71,867	13	22
2	1	1	33,834	342	356	1	2	4	57,984	6	6	2	1	5	71,874	0	0
0	2	2	34,807	42	54	2	0	4	58,061	40	34	1	5	2	72,23	32	55
1	2	2	37,821	766	764	3	0	3	58,346	151	151	2	5	0	72,643	1	3
2	0	2	37,927	1327	1361	1	4	2	59,14	92	106	4	3	0	72,915	106	192
2	2	0	38,459	391	406	3	3	0	59,211	25	28	4	1	3	73,523	84	72
0	1	3	38,547	61	63	2	4	0	59,598	653	624	0	4	4	73,482	141	122
1	0	3	39,284	227	188	2	1	4	59,606	10	10	3	2	4	73,685	3	2
0	3	1	39,591	919	891	4	0	0	59,898	447	520	2	5	1	73,938	149	124
2	1	2	40,029	353	345	3	1	3	59,887	21	24	4	3	1	74,208	71	79
2	2	1	40,411	76	82	3	3	1	60,645	0	1	3	4	2	74,71	5	5
1	3	0	40,438	247	269	2	4	1	61,026	4	12	1	4	4	75,335	49	22
1	1	3	41,328	37	31	4	1	0	61,415	3	5	0	3	5	75,46	102	51
1	3	1	42,315	170	185	2	3	3	61,783	280	223	2	2	5	76,004	25	44
3	0	1	45,736	78	52	4	1	1	62,819	41	48	0	5	3	76,815	98	97
3	1	0	45,85	6	5	2	2	4	64,107	55	45	0	0	6	77,251	343	292
2	2	2	45,856	595	473	0	1	5	64,169	354	292	1	3	5	77,296	202	166
1	2	3	47,024	26	28	3	2	3	64,377	300	274	2	5	2	77,777	20	18
3	1	1	47,555	34	29	1	0	5	64,681	316	240	4	2	3	77,621	48	48
1	3	2	47,583	270	228	3	3	2	64,832	15	11	4	3	2	78,042	12	11
2	3	0	48,114	399	385	2	4	2	65,199	36	36	5	0	1	78,492	175	158
2	1	3	48,892	196	183	4	0	2	65,484	24	21	5	1	0	78,576	146	130
0	0	4	49,183	661	521	1	3	4	65,497	77	67	1	5	3	78,641	132	120
2	3	1	49,76	2	2	4	2	0	65,845	103	98	3	0	5	79,722	65	45
0	4	0	50,9	67	62	1	4	3	66,128	220	175	5	1	1	79,839	4	3
3	2	0	51,15	659	705	1	1	5	66,136	0	0						
3	1	2	52,415	440	480	0	5	1	66,341	2	1						
						4	1	2	66,93	121	121						

Tab. 7-17: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Röntgenbeugungsuntersuchungen von $\text{Sr}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$, berechnete (F^2_c) und beobachtete Strukturformfaktoren (F^2_o) ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung).

h	k	l	2 θ	F^2_c	F^2_o	h	k	l	F^2_c	F^2_o	h	k	l	F^2_c	F^2_o		
2	0	0	14,061	14843	14598	5	1	3	56,043	736	750	9	1	1	71,898	1591	1840
1	1	0	15,844	4600	4496	7	1	1	56,118	5000	5122	9	1	-3	72,097	1473	1703
1	1	-1	18,616	2287	2146	4	2	3	56,877	5661	5553	2	4	3	72,845	2761	3575
1	1	1	19,995	4882	5062	1	3	3	57,173	2510	2375	4	4	2	73,21	2137	2406
0	0	2	22,074	24322	24268	5	3	-1	57,247	6760	6499	7	1	-5	73,413	886	931
2	0	-2	24,116	12033	11999	5	3	0	57,354	225	219	1	3	-5	73,66	5783	5793
3	1	0	25,546	12347	12490	6	0	-4	57,739	4828	4486	1	1	6	73,754	4214	4193
1	1	-2	26,266	1245	1313	3	3	-3	57,991	4161	4103	7	3	-3	73,789	1550	1525
3	1	-1	26,38	196	180	4	2	-4	58,018	2586	2542	4	4	-3	73,926	1315	1274
2	0	2	28,246	1295	1262	1	1	-5	58,36	689	714	6	2	-5	74,251	2978	2980
1	1	2	28,255	31309	30734	4	0	4	58,387	15264	15798	2	0	6	74,695	5056	5338
4	0	0	28,311	12375	12143	2	2	4	58,406	25	26	8	2	2	74,709	420	441
0	2	0	28,577	9880	9978	7	1	-3	58,505	1772	1798	3	3	-5	74,851	7702	7452
3	1	1	29,306	10660	9921	8	0	0	58,532	5022	4995	10	0	-2	74,952	9102	8472
0	2	1	30,697	6191	6330	6	2	-3	58,915	9184	8995	10	0	0	75,325	3304	3367
3	1	-2	31,472	4214	4158	0	4	0	59,123	774	721	6	4	-1	75,519	1852	1899
2	2	0	31,973	1801	1646	8	0	-2	59,174	6111	5707	6	4	0	75,847	1342	1284
4	0	-2	32,966	20712	20652	5	3	-2	59,6	3	2	5	1	-6	75,9	2908	2787
2	2	-1	33,075	18606	19141	3	1	-5	59,696	1705	1602	1	3	5	76,018	1826	1834
2	2	1	34,708	14606	14717	5	3	1	59,914	3683	3492	2	2	-6	76,252	71	81
1	1	-3	35,977	13477	13242	0	4	1	60,336	274	269	8	2	-4	76,412	186	213
3	1	2	36,369	8498	8307	6	2	2	60,753	2145	2343	1	5	0	76,58	2184	2167
0	2	2	36,39	14150	13827	1	1	5	60,997	108	100	7	3	2	76,61	245	250
2	2	-2	37,719	1585	1718	2	4	0	61,096	4364	4054	5	1	5	76,92	1102	1176
1	1	3	38,241	4992	5055	7	1	2	61,652	1211	1266	2	4	-4	77,14	1424	1422
5	1	-1	38,341	377	379	2	4	-1	61,771	3477	3632	4	2	5	77,166	2897	2892
5	1	0	38,487	17624	17704	3	3	3	62,706	6062	6219	6	2	4	77,202	343	341
4	0	2	39,157	5408	5678	2	4	1	62,799	5190	5194	0	4	4	77,253	749	739
3	1	-3	39,344	8620	8674	1	3	-4	63,774	1371	1446	9	1	2	77,284	1746	1717
2	2	2	40,603	90	105	0	4	2	63,893	2102	2170	0	2	6	77,3	142	140
4	2	0	40,65	281	311	5	3	-3	64,249	1115	1151	6	4	-2	77,348	1542	1502
4	2	-1	40,861	11848	11989	2	2	-5	64,48	3262	3199	1	5	-1	77,422	378	363
5	1	-2	41,468	10983	10379	5	3	2	64,749	91	90	6	0	-6	77,54	5604	5212
5	1	1	41,875	8031	8201	2	4	-2	64,781	6255	6215	9	1	-4	77,574	1998	1825
6	0	0	43,026	6246	6504	5	1	-5	64,857	1490	1475	1	5	1	77,888	5	5
4	2	1	43,571	5937	5918	7	1	-4	65,025	3307	3239	6	4	1	78,323	686	776
1	3	0	44,06	415	419	0	2	5	65,105	6114	5979	7	1	4	78,473	1802	2031
4	2	-2	44,166	1475	1528	3	3	-4	65,545	712	703	4	2	-6	78,712	239	279
0	2	3	44,476	4221	4055	8	2	-1	65,551	2294	2268	5	3	-5	79,534	5237	4668
2	0	-4	44,838	6243	5945	6	2	-4	65,66	1397	1475	4	4	3	79,539	1088	974
2	2	-3	44,967	6247	5895	5	1	4	65,75	2503	2717	7	3	-4	79,689	26	23
0	0	4	44,994	9621	9073	1	3	4	65,786	78	87						
6	0	-2	45,125	10629	10093	4	2	4	66,262	305	335						
1	3	-1	45,228	13738	13459	8	2	0	66,397	1387	1457						
3	1	3	45,425	3229	3171	2	4	2	66,777	5184	5056						
1	3	1	45,865	6954	7060	4	4	0	66,811	1077	1048						
1	1	-4	46,749	4579	4334	4	4	-1	66,96	2848	2889						
5	1	-3	47,333	3051	3116	8	2	-2	66,996	1	1						
5	1	2	47,943	6325	6696	3	1	5	67,329	1000	1076						
2	2	3	48,712	8801	9283	8	0	2	67,335	6116	6594						
3	3	0	48,785	598	617	9	1	-1	67,531	2014	1950						
3	1	-4	48,91	4580	4430	4	2	-5	67,606	1831	1734						
4	2	2	49,174	3291	3320	6	2	3	68,079	3933	4112						
1	3	-2	49,202	1745	1778	7	3	-1	68,295	8244	8098						
1	1	4	49,201	17726	17937	9	1	0	68,609	1060	1040						
3	3	-1	49,268	8465	8597	9	1	-2	68,71	1758	1686						
4	0	-4	49,361	8771	8657	7	3	0	68,88	690	658						
2	0	4	49,794	8475	8836	4	4	1	68,924	1953	1849						
4	2	-3	50,076	8007	8228	2	0	-6	68,945	4791	4545						
1	3	2	50,394	7	7	8	0	-4	69,111	1125	1098						
3	3	1	51,047	5864	5646	7	1	3	69,169	386	379						
6	2	-1	52,053	5415	5282	4	4	-2	69,365	3129	3111						
7	1	-1	52,186	1872	1809	2	2	5	69,428	5191	5150						
6	0	2	52,395	10591	11323	8	2	1	69,492	4145	4095						
3	3	-2	52,442	189	205	0	4	3	69,596	1051	1025						
6	2	0	52,455	1002	1080	6	0	4	69,932	8165	9005						
7	1	0	52,873	4101	4024	7	3	-2	69,953	231	259						
2	2	-4	54,024	673	678	2	4	-3	69,964	1077	1200						
7	1	-2	54,123	6344	5868	0	0	6	70,034	3297	3583						
0	2	4	54,159	311	295	8	2	-3	70,661	4887	4732						
6	2	-2	54,274	93	91	1	1	-6	70,888	2135	2277						
5	1	-4	55,278	5173	4948	5	3	-4	70,954	81	90						
6	2	1	55,44	4043	3934	3	3	4	71,418	833	955						
1	3	-3	55,533	8401	8071	4	0	-6	71,496	5941	6616						
3	3	2	55,812	1396	1298	5	3	3	71,62	3936	4297						
3	1	4	55,812	581	546	3	1	-6	71,617	2395	2607						
						7	3	1	71,685	2987	3257						

Tab. 7-19: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Röntgenbeugungsuntersuchungen von β -SrNH, berechnete (F^2_c) und beobachtete Strukturaktoren (F^2_o) ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung).

h	k	l	2θ	F^2_c	F^2_o
1	0	1	19,468	626	602
2	0	0	23,45	1000	688
0	1	1	27,575	8996	9311
2	0	1	28,254	8919	8748
1	1	1	30,032	1022	996
0	0	2	31,369	12656	13193
2	1	0	32,826	20423	18694
1	0	2	33,574	3722	3703
2	1	1	36,509	930	1024
3	0	1	38,964	1115	1258
2	0	2	39,539	458	375
1	1	2	40,88	2114	2075
3	1	1	45,537	129	169
2	1	2	46,045	9072	9126
0	2	0	46,237	15337	15166
3	0	2	48,097	722	769
4	0	0	47,975	11664	11016
1	0	3	49,429	2675	2737
4	0	1	50,736	2633	2764
1	2	1	50,621	361	394
2	2	0	52,482	491	496
0	1	3	53,562	1588	1691
2	0	3	53,957	1443	1535
3	1	2	53,789	3093	3308
4	1	0	53,676	1806	1889
1	1	3	55,021	4699	4298
2	2	1	55,078	6613	6099
4	1	1	56,235	4993	4885
0	2	2	56,946	7353	7741
4	0	2	58,452	5828	5857
1	2	2	58,347	2338	2345
2	1	3	59,25	141	204
3	0	3	60,983	5168	5351
3	2	1	62,022	804	816
2	2	2	62,434	321	264
5	0	1	63,454	23	19
4	1	2	63,506	1167	969
0	0	4	65,473	791	868
3	1	3	65,923	807	840
1	0	4	66,768	5440	4938
5	1	1	68,297	876	855
3	2	2	68,934	559	516
4	2	0	68,837	8314	7425
4	0	3	70,099	649	655

5	0	2	70,292	2902	2896
1	2	3	70,004	1985	1964
2	0	4	70,582	12	11
4	2	1	71,067	2096	1882
1	1	4	71,497	2720	2778
2	2	3	73,742	921	1192
4	1	3	74,734	814	919
2	1	4	75,206	683	691
5	1	2	74,923	65	72
6	0	0	75,159	2773	2830
0	3	1	74,361	4849	4947
3	0	4	76,754	1217	1095
1	3	1	75,587	449	470
6	0	1	77,316	2562	2417
4	2	2	77,598	4315	4154
2	3	0	77,087	8004	7923
3	2	3	79,827	4264	3964
2	3	1	79,228	479	442
6	1	0	79,687	4830	4343
5	0	3	81,118	95	89
3	1	4	81,256	5451	5287
6	1	1	81,809	3661	3178
5	2	1	82,041	16	14
1	3	2	81,998	1136	981
6	0	2	83,691	1124	1458
0	2	4	83,876	420	623
4	0	4	85,155	456	500
1	2	4	85,066	3387	3739
5	1	3	85,567	4135	4254
1	0	5	86,251	1872	2127
3	3	1	85,206	89	97
2	3	2	85,572	4337	4449
6	1	2	88,122	1971	2494
4	2	3	88,169	399	497
5	2	2	88,351	1877	2238
2	2	4	88,624	7	8
4	1	4	89,579	23	29
2	0	5	89,806	181	259
0	1	5	89,488	217	273
1	1	5	90,672	2930	3389
0	3	3	91,315	1160	1037
3	3	2	91,497	2074	1869
4	3	0	91,406	1230	1125
7	0	1	92,814	738	599
1	3	3	92,5	2858	2438

6	0	3	94,183	462	475
2	1	5	94,229	1	1
6	2	0	92,999	2898	2232
4	3	1	93,503	3419	2925
3	2	4	94,55	830	854
3	0	5	95,737	4992	4322
5	0	4	95,829	5843	4993
6	2	1	95,099	2110	1923
2	3	3	96,063	149	118
7	1	1	97,251	11	7
6	1	3	98,63	923	886
5	2	3	98,862	84	71
7	0	2	99,137	23	17
3	1	5	100,2	780	710
5	1	4	100,293	146	132
4	3	2	99,835	689	596
6	2	2	101,454	1367	1171
4	2	4	102,945	254	385
3	3	3	102,061	496	516
7	1	2	103,646	1750	1875
4	0	5	104,161	2	3
1	2	5	104,069	1493	1697
5	3	1	104,307	377	514
0	4	0	103,513	5156	5850

Tab. 7-20: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Röntgenbeugungsuntersuchungen von β -SrND, berechnete (F^2_c) und beobachtete Strukturaktoren (F^2_o) ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung).

h	k	l	2θ	F^2_c	F^2_o
1	0	1	19,594	577	495
2	0	0	23,505	821	769
2	0	1	28,372	9116	8580
0	1	1	27,644	9310	9212
1	1	1	30,104	783	815
0	0	2	31,635	12101	13479
1	0	2	33,833	2882	3001
2	1	0	32,855	19060	17811
2	1	1	36,591	964	960
3	0	1	39,085	948	1012
2	0	2	39,784	305	441
1	1	2	41,089	1495	1635
3	1	1	45,634	102	126
2	1	2	46,252	9291	8903
3	0	2	48,333	476	567
0	2	0	46,206	12295	13854
4	0	0	48,071	11318	9904
1	0	3	49,836	2535	2189
4	0	1	50,871	2598	2468
1	2	1	50,64	329	294
2	0	3	54,354	1646	1866
3	1	2	53,997	2115	2496
2	2	0	52,473	472	488

0	1	3	53,932	1802	2074
4	1	0	53,755	2010	1846
1	1	3	55,389	3729	3386
2	2	1	55,111	5817	5479
4	1	1	56,351	4523	4291
4	0	2	58,69	5602	5422
0	2	2	57,077	7043	7237
2	1	3	59,615	242	206
1	2	2	58,481	1888	1742
3	0	3	61,373	4899	4110
3	2	1	62,074	589	598
2	2	2	62,575	348	278
5	0	1	63,61	13	12
4	1	2	63,724	1020	1010
3	1	3	66,288	444	614
0	0	4	66,061	798	1270
1	0	4	67,355	4038	3792
5	1	1	68,438	481	605
3	2	2	69,088	366	348
4	0	3	70,489	579	635
5	0	2	70,545	1807	2027
4	2	0	68,879	6837	6076
2	0	4	71,166	36	35
1	2	3	70,299	1461	1434
1	1	4	72,058	2105	2049

4	2	1	71,143	1614	1546
2	2	3	74,043	886	1316
4	1	3	75,107	832	986
5	1	2	75,161	33	39
2	1	4	75,767	689	971
3	0	4	77,34	736	753
6	0	0	75,312	2423	2476
0	3	1	74,33	3784	4094
6	0	1	77,501	1808	1861
4	2	2	77,772	3411	3506
1	3	1	75,56	272	320
2	3	0	77,038	6362	6265
3	2	3	80,139	2955	2782
6	1	0	79,829	4012	3331
5	0	3	81,524	58	55
3	1	4	81,825	4179	3815
2	3	1	79,212	432	352
6	1	1	81,983	2692	2455
5	2	1	82,148	9	8
6	0	2	83,972	1071	1357
1	3	2	82,07	714	645
4	0	4	85,754	666	671
5	1	3	85,961	2885	2877
0	2	4	84,382	582	842
1	2	4	85,574	2661	2629

19	1	9	3,0336	5,313	4,652	17	4	12	3,0133	8,604	7,878	20	2	7	3,0000	1,431	1,352
21	1	1	3,0336	,400	,350	16	7	12	3,0133	2,984	2,733	20	7	2	3,0000	5,793	5,471
18	11	0	3,0268	2,050	1,838	18	10	5	3,0133	,441	,404	17	8	10	3,0000	5,836	5,512
18	0	11	3,0268	5,351	4,799	18	11	2	3,0133	3,527	3,229	17	10	8	3,0000	12,379	11,692
20	6	3	3,0268	3,208	2,877	21	2	2	3,0133	5,940	5,438	16	1	14	3,0000	2,124	2,006
20	3	6	3,0268	12,153	10,900	18	5	10	3,0133	13,298	12,175	16	14	1	3,0000	19,814	18,715
21	0	2	3,0268	5,655	5,072	20	1	7	3,0100	3,091	2,835	18	3	11	2,9967	1,082	1,039
21	2	0	3,0268	25,577	22,939	20	7	1	3,0100	1,722	1,580	18	11	3	2,9967	3,863	3,707
19	2	9	3,0234	1,525	1,379	15	12	9	3,0100	2,365	2,170	18	7	9	2,9967	13,642	13,091
21	2	1	3,0234	9,494	8,589	19	8	5	3,0100	1,065	,977	21	2	3	2,9967	5,981	5,739
15	11	10	3,0234	7,039	6,368	20	5	5	3,0100	,782	,718	18	9	7	2,9967	16,223	15,567
15	14	5	3,0234	1,446	1,308	21	0	3	3,0100	1,541	1,414	21	3	2	2,9967	22,234	21,336
17	11	6	3,0234	5,910	5,347	21	3	0	3,0100	3,081	2,827	15	15	2	2,9967	11,219	10,765
18	11	1	3,0234	,375	,339	15	15	0	3,0100	5,222	4,790	16	10	10	2,9901	,396	,388
15	5	14	3,0234	9,443	8,543	16	5	13	3,0100	2,092	1,920	14	14	8	2,9901	6,763	6,621
17	6	11	3,0234	6,813	6,164	19	5	8	3,0100	7,757	7,117	16	2	14	2,9901	,871	,853
14	9	13	3,0234	17,020	15,398	15	9	12	3,0100	,508	,466	16	14	2	2,9901	6,859	6,715
19	6	7	3,0234	6,029	5,455	16	13	5	3,0100	,991	,909						
21	1	2	3,0234	7,343	6,643	15	15	1	3,0066	12,170	11,214						
14	13	9	3,0234	3,534	3,197	21	3	1	3,0066	,957	,882						
15	10	11	3,0234	10,082	9,121	17	9	9	3,0066	1,783	1,643						
19	7	6	3,0234	8,251	7,465	19	9	3	3,0066	13,845	12,757						
19	9	2	3,0234	7,877	7,126	19	3	9	3,0066	27,270	25,126						
18	1	11	3,0234	2,588	2,341	21	1	3	3,0066	19,346	17,825						
20	7	0	3,0133	1,181	1,082	16	14	0	3,0033	27,635	25,714						
20	0	7	3,0133	2,693	2,466	18	8	8	3,0033	4,955	4,610						
16	12	7	3,0133	4,110	3,763	16	0	14	3,0033	13,187	12,271						
18	2	11	3,0133	1,601	1,465	20	6	4	3,0033	17,396	16,187						
17	12	4	3,0133	4,464	4,087	20	4	6	3,0033	35,182	32,737						

Tab. 7-23: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Neutronenbeugungsuntersuchungen von Sr₃Pr₁₀[Si₁₈Al₁₂O₁₂N₃₆]O₆, berechnete (F²c) und beobachtete Strukturfaktoren (F²o) (Flugzeit TOF in msec).

h	k	l	TOF	F ² c	F ² o												
6	2	0	10,0866	5,710	9,313	7	3	2	8,1031	94,932	95,987						
4	4	3	9,9629	45,457	48,540	6	1	5	8,1031	18,521	18,727						
5	0	4	9,9629	1,491	1,592	7	2	3	8,1031	5,910	5,975						
5	4	0	9,9629	26,734	28,547	6	5	1	8,1031	28,238	28,552						
6	2	1	9,9629	29,758	31,777	8	0	0	7,9756	216,505	211,171						
6	1	2	9,9629	12,336	13,173	8	1	0	7,9141	,017	,016						
5	4	1	9,8437	11,507	9,603	7	4	0	7,9141	84,747	83,389						
5	1	4	9,8437	7,831	6,535	6	2	5	7,9141	34,022	33,477						
5	3	3	9,7286	7,622	9,997	7	0	4	7,9141	3,852	3,790						
6	2	2	9,6175	20,422	17,172	6	5	2	7,9141	63,682	62,661						
5	4	2	9,5102	6,655	7,063	8	0	1	7,9141	57,045	56,131						
6	0	3	9,5102	24,016	25,487	8	1	1	7,8539	107,192	99,393						
5	2	4	9,5102	39,377	41,787	7	4	1	7,8539	25,530	23,672						
6	3	0	9,5102	4,438	4,709	7	1	4	7,8539	10,813	10,026						
6	1	3	9,4063	2,325	2,455	5	5	4	7,8539	65,073	60,338						
6	3	1	9,4063	44,761	47,275	7	3	3	7,7952	4,958	3,766						
4	4	4	9,2084	35,183	31,705	6	4	4	7,7377	15,960	14,448						
6	3	2	9,1141	14,178	14,107	8	0	2	7,7377	5,080	4,599						
6	2	3	9,1141	18,113	18,022	8	2	0	7,7377	,257	,233						
5	3	4	9,0225	14,065	15,403	7	4	2	7,6814	4,864	4,790						
5	4	3	9,0225	18,291	20,031	8	1	2	7,6814	9,537	9,392						
5	5	0	9,0225	2,157	2,362	8	2	1	7,6814	116,772	114,996						
7	1	0	9,0225	33,013	36,153	7	2	4	7,6814	5,617	5,531						
7	0	1	9,0225	,735	,805	6	5	3	7,6264	59,619	54,467						
7	1	1	8,9337	13,867	14,505	6	3	5	7,6264	72,977	66,670						
5	5	1	8,9337	16,845	17,620	8	2	2	7,5198	28,675	25,444						
6	4	0	8,8475	10,623	3,400	6	6	0	7,5198	40,182	35,655						
6	0	4	8,8475	,239	,076	8	0	3	7,4682	1,184	1,120						
6	4	1	8,7637	34,133	33,338	8	3	0	7,4682	1,903	1,800						
6	1	4	8,7637	10,353	10,112	6	6	1	7,4682	43,432	41,090						
7	2	0	8,7637	1,185	1,158	8	3	1	7,4176	53,690	51,576						
7	0	2	8,7637	18,047	17,627	8	1	3	7,4176	45,964	44,154						
5	5	2	8,6822	11,311	10,701	7	0	5	7,4176	33,244	31,935						
6	3	3	8,6822	13,524	12,794	7	4	3	7,4176	102,377	98,346						
7	2	1	8,6822	43,218	40,887	7	3	4	7,4176	7,201	6,917						
7	1	2	8,6822	2,321	2,196	7	5	0	7,4176	,058	,056						
6	4	2	8,5259	45,338	46,482	7	1	5	7,3680	15,219	13,317						
6	2	4	8,5259	34,135	34,997	7	5	1	7,3680	5,068	4,434						
7	2	2	8,4508	42,171	44,780	5	5	5	7,3680	189,882	166,147						
5	4	4	8,4508	28,135	29,875	6	6	2	7,3194	5,524	4,416						
7	0	3	8,3777	5,665	4,966	6	5	4	7,2718	16,431	15,938						
7	3	0	8,3777	37,286	32,686	6	4	5	7,2718	9,042	8,770						
7	3	1	8,3064	28,626	26,286	8	3	2	7,2718	32,597	31,618						
7	1	3	8,3064	15,606	14,330	8	2	3	7,2718	14,849	14,403						
5	5	3	8,3064	56,633	52,004	7	5	2	7,2250	109,105	105,016						
6	0	5	8,1692	21,424	19,618	7	2	5	7,2250	10,820	10,414						
6	5	0	8,1692	1,439	1,318	8	4	0	7,1342	2,179	1,280						
6	3	4	8,1692	26,824	24,563	8	0	4	7,1342	4,878	2,878						
6	4	3	8,1692	132,724	121,534	8	1	4	7,0901	27,445	21,900						

20	1	5	3,0935	,165	,163	18	4	10	3,0440	,015	,013	21	0	3	3,0100	1,541	1,414
19	1	8	3,0935	1,617	1,589	18	10	4	3,0440	9,906	8,673	21	3	0	3,0100	3,081	2,827
15	9	11	3,0899	18,953	18,770	14	12	10	3,0440	8,145	7,131	15	15	0	3,0100	5,222	4,790
15	11	9	3,0899	7,954	7,877	20	6	2	3,0440	6,450	5,647	16	5	13	3,0100	2,092	1,920
18	10	2	3,0863	2,210	2,209	14	10	12	3,0440	2,876	2,518	19	5	8	3,0100	7,757	7,117
14	14	6	3,0863	1,773	1,772	19	4	8	3,0405	,349	,303	15	9	12	3,0100	,508	,466
18	2	10	3,0863	29,538	29,520	18	6	9	3,0405	5,672	4,923	16	13	5	3,0100	,991	,909
16	2	13	3,0827	2,284	2,312	16	11	8	3,0405	15,719	13,643	15	15	1	3,0066	12,170	11,214
16	13	2	3,0827	3,052	3,089	16	13	4	3,0405	15,984	13,873	21	3	1	3,0066	,957	,882
20	2	5	3,0827	5,212	5,276	20	4	5	3,0405	6,089	5,285	17	9	9	3,0066	1,783	1,643
20	5	2	3,0827	,940	,951	14	14	7	3,0405	1,791	1,554	19	9	3	3,0066	13,845	12,757
19	8	2	3,0827	5,874	5,945	16	8	11	3,0405	19,838	17,218	19	3	9	3,0066	27,270	25,126
19	2	8	3,0827	7,467	7,558	18	9	6	3,0405	27,724	24,062	21	1	3	3,0066	19,346	17,825
14	8	13	3,0827	1,181	1,196	20	5	4	3,0405	5,355	4,648	16	14	0	3,0033	27,635	25,714
14	13	8	3,0827	15,968	16,163	16	4	13	3,0405	5,541	4,809	18	8	8	3,0033	4,955	4,610
15	14	3	3,0791	2,260	2,323	19	8	4	3,0405	13,940	12,099	16	0	14	3,0033	13,187	12,271
15	13	6	3,0791	28,087	28,877	19	0	9	3,0371	5,421	4,705	20	6	4	3,0033	17,396	16,187
18	9	5	3,0791	8,407	8,643	19	9	0	3,0371	10,346	8,980	20	4	6	3,0033	35,182	32,737
18	5	9	3,0791	4,256	4,375	17	3	12	3,0371	11,869	10,302	20	2	7	3,0000	1,431	1,352
15	3	14	3,0791	2,317	2,382	17	12	3	3,0371	1,769	1,535	20	7	2	3,0000	5,793	5,471
15	6	13	3,0791	,926	,952	21	1	0	3,0371	3,371	2,926	17	8	10	3,0000	5,836	5,512
12	12	12	3,0720	15,929	16,684	21	0	1	3,0371	,000	,000	17	10	8	3,0000	12,379	11,692
20	4	4	3,0720	13,568	14,210	15	13	7	3,0336	25,200	22,062	16	1	14	3,0000	2,124	2,006
19	6	6	3,0684	2,116	2,203	15	7	13	3,0336	2,900	2,539	16	14	1	3,0000	19,814	18,715
15	12	8	3,0684	,981	1,021	19	9	1	3,0336	30,447	26,656	18	3	11	2,9967	1,082	1,039
15	8	12	3,0684	2,033	2,115	19	1	9	3,0336	5,313	4,652	18	11	3	2,9967	3,863	3,707
17	12	0	3,0684	20,419	21,251	21	1	1	3,0336	,400	,350	18	7	9	2,9967	13,642	13,091
17	0	12	3,0684	,017	,017	18	11	0	3,0268	2,050	1,838	21	2	3	2,9967	5,981	5,739
18	10	3	3,0684	24,223	25,209	18	0	11	3,0268	5,351	4,799	18	9	7	2,9967	16,223	15,567
18	3	10	3,0684	1,352	1,407	20	6	3	3,0268	3,208	2,877	21	3	2	2,9967	22,234	21,336
20	5	3	3,0649	2,534	2,590	20	3	6	3,0268	12,153	10,900	15	15	2	2,9967	11,219	10,765
20	3	5	3,0649	4,816	4,923	21	0	2	3,0268	5,655	5,072	16	10	10	2,9901	,396	,388
17	8	9	3,0649	4,602	4,705	21	2	0	3,0268	25,577	22,939	14	14	8	2,9901	6,763	6,621
17	12	1	3,0649	1,187	1,214	19	2	9	3,0234	1,525	1,379	16	2	14	2,9901	,871	,853
17	9	8	3,0649	1,143	1,168	21	2	1	3,0234	9,494	8,589	16	14	2	2,9901	6,859	6,715
16	3	13	3,0649	20,429	20,884	15	11	10	3,0234	7,039	6,368						
16	13	3	3,0649	10,683	10,920	15	14	5	3,0234	1,446	1,308						
19	8	3	3,0649	2,168	2,216	17	11	6	3,0234	5,910	5,347						
13	12	11	3,0649	7,152	7,311	18	11	1	3,0234	,375	,339						
19	3	8	3,0649	15,927	16,281	15	5	14	3,0234	9,443	8,543						
17	1	12	3,0649	5,618	5,743	17	6	11	3,0234	6,813	6,164						
13	11	12	3,0649	27,004	27,605	14	9	13	3,0234	17,020	15,398						
17	11	5	3,0614	4,534	4,511	19	6	7	3,0234	6,029	5,455						
17	5	11	3,0614	11,938	11,879	21	1	2	3,0234	7,343	6,643						
19	7	5	3,0614	1,119	1,114	14	13	9	3,0234	3,534	3,197						
19	5	7	3,0614	6,131	6,101	15	10	11	3,0234	10,082	9,121						
16	12	6	3,0579	,596	,575	19	7	6	3,0234	8,251	7,465						
20	6	0	3,0579	,560	,539	19	9	2	3,0234	7,877	7,126						
20	0	6	3,0579	62,277	60,009	18	1	11	3,0234	2,588	2,341						
16	6	12	3,0579	9,290	8,952	20	7	0	3,0133	1,181	1,082						
20	6	1	3,0544	11,173	10,423	20	0	7	3,0133	2,693	2,466						
15	14	4	3,0544	17,320	16,159	16	12	7	3,0133	4,110	3,763						
17	2	12	3,0544	1,492	1,392	18	2	11	3,0133	1,601	1,465						
16	9	10	3,0544	2,140	1,997	17	12	4	3,0133	4,464	4,087						
16	10	9	3,0544	4,125	3,848	17	4	12	3,0133	8,604	7,878						
15	4	14	3,0544	2,364	2,205	16	7	12	3,0133	2,984	2,733						
17	12	2	3,0544	3,718	3,468	18	10	5	3,0133	,441	,404						
18	8	7	3,0544	4,015	3,746	18	11	2	3,0133	3,527	3,229						
18	7	8	3,0544	4,329	4,038	21	2	2	3,0133	5,940	5,438						
20	1	6	3,0544	2,430	2,267	18	5	10	3,0133	13,298	12,175						
13	13	10	3,0509	3,713	3,370	20	1	7	3,0100	3,091	2,835						
14	11	11	3,0509	4,398	3,990	20	7	1	3,0100	1,722	1,580						
17	10	7	3,0509	20,309	18,429	15	12	9	3,0100	2,365	2,170						
17	7	10	3,0509	8,931	8,104	19	8	5	3,0100	1,065	,977						
20	2	6	3,0440	3,113	2,725	20	5	5	3,0100	,782	,718						

Publikationen

Ein Teil des Inhalts der vorliegenden Arbeit ist in den nachfolgend aufgeführten Publikationen veröffentlicht worden:

1. Synthese und Kristallstruktur von Phosphor(V)-nitrid α - P_3N_5 .
S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Angew. Chem.* 1997, 109, 1938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1873.
2. Phosphor(V)-nitridimid HP_4N_7 : Synthese aus einem molekularen Precursor und Pulver-Röntgenstrukturanalyse mit Synchrotronstrahlung.
S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1992.
3. Phosphor(V)-nitrid α - P_3N_5 : Synthese ausgehend von Tetraaminophosphoniumiodid und Kristallstruktur-Aufklärung mittels Synchrotron-Röntgenbeugung.
S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 620.
4. Synthese, Kristallstruktur und Eigenschaften von Phosphor(V)-nitridimid HP_4N_7 .
S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 221.
5. Phosphorus Oxonitridosodalites - Synthesis Using a Molecular Precursor and Structural Investigation by X-ray and Neutron Powder Diffraction and ^{31}P MAS NMR Spectroscopy.
N. Stock, E. Irran, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1822.
6. Synthese und Kristallstruktur der Übergangsmetalltrimetaphosphimate $Zn_3[(PO_2NH)_3]_2 \cdot 14H_2O$ und $Co_3[(PO_2NH)_3]_2 \cdot 14H_2O$.
N. Stock, E. Irran, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 555.
7. High-Temperature High-Pressure Synthesis of the Highly Condensed Nitridophosphates NaP_4N_7 , KP_4N_7 , RbP_4N_7 , and CsP_4N_7 and Crystal-Structure Determination by X-ray Powder Diffraction.
K. Landskron, E. Irran, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2548.
8. β -SrNH und β -SrND - Synthese und Kristallstrukturbestimmung mittels Röntgen- und Neutronenbeugung an Pulvern.
V. Schultz-Coulon, E. Irran, B. Putz, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1086.

-
9. Trimerization of NaC_2N_3 to $\text{Na}_3\text{C}_6\text{N}_9$ in the Solid: Ab Initio Crystal Structure Determination of two polymorphs of NaC_2N_3 and of $\text{Na}_3\text{C}_6\text{N}_9$ from X-ray Powder Diffractometry.
B. Jürgens, E. Irran, J. Schneider, W. Schnick, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 665.
10. $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_5\text{N}_5]\text{O}$ – a hyperbolically layered oxonitridosilicate oxide with an ordered distribution of oxygen and nitrogen.
E. Irran, K. Köllisch, W. Schnick, S. Leoni, R. Nesper, P. F. Henry, M. T. Weller, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2714.
11. High-Temperature Synthesis, Single-Crystal X-ray and Neutron Powder Diffraction and Materials Properties of $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$ - Novel Sialons with a Crystallographically Ordered Distribution of Si, Al, O, and N.
R. Lauterbach, E. Irran, P. F. Henry, M. T. Weller, W. Schnick, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1357.
12. Synthesis, Vibrational Spectroscopy, and Crystal Structure Determination from X-ray Powder Diffraction Data of Alkaline Earth Dicyanamides $\text{M}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ with $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$.
B. Jürgens, E. Irran und W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2001**, 157, 241.
13. Trimerization of Alkali Dicyanamides $\text{M}[\text{N}(\text{CN})_2]$ and Formation of Tricyanomelaminates $\text{M}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) in the Melt: Crystal Structure Determination of Three Polymorphs of $\text{K}[\text{N}(\text{CN})_2]$, of Two Polymorphs of $\text{Rb}[\text{N}(\text{CN})_2]$, and of $\text{K}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ and $\text{Rb}_3[\text{C}_6\text{N}_9]$ from X-ray Powder Diffractometry.
E. Irran, B. Jürgens und W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7 (im Druck).

Die Ergebnisse der Strukturbestimmungen und Rietveld-Verfeinerungen wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe (D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, e-mail crysdata@fiz-karlsruhe.de, Fax 07247-808-666) oder unter den angegebenen Internet-Adressen hinterlegt.

α -P ₃ N ₅	CSD-406599
HP ₄ N ₇	CSD-406655
NaP ₄ N ₇	CSD-410629
KP ₄ N ₇	CSD-410630
RbP ₄ N ₇	CSD-410631
CsP ₄ N ₇	CSD-410632
α -Na[N(CN) ₂]	http://pubs.acs.org/cgi-bin/supinfo.pl?ic991044f
β -Na[N(CN) ₂]	http://pubs.acs.org/cgi-bin/supinfo.pl?ic991044f
Na ₃ [C ₆ N ₉]	http://pubs.acs.org/cgi-bin/supinfo.pl?ic991044f
α -K[N(CN) ₂]	CSD-411930
β -K[N(CN) ₂]	CSD-411931
γ -K[N(CN) ₂]	CSD-411932
K ₃ [C ₆ N ₉]	CSD-411933
α -Rb[N(CN) ₂]	CSD-411934
β -Rb[N(CN) ₂]	CSD-411935
Rb ₃ [C ₆ N ₉]	CSD-411936
Mg[N(CN) ₂] ₂	CSD-411361
Ca[N(CN) ₂] ₂	CSD-411362
Sr[N(CN) ₂] ₂	CSD-411363
Ba[N(CN) ₂] ₂	CSD-411364
β -SrNH	CSD-410656
β -SrND (Röntgen)	CSD-410657
β -SrND (Neutronen, 10 - 300 K)	CSD-410658 – CSD-410664
Cu _{4.8} H _{3.2} [P ₁₂ M ₁₈ O ₆]Cl ₂ (Neutronen)	CSD-408393
Cu _{4.8} H _{3.2} [P ₁₂ M ₁₈ O ₆]Cl ₂ (Röntgen)	CSD-408394
Li _{5.5} H _{2.5} [P ₁₂ N ₁₈ O ₆]Cl ₂	CSD-408395
Li _{6.2} H _{1.8} [P ₁₂ N ₁₈ O ₆]Br ₂	CSD-408396
Li _{5.8} H _{2.2} [P ₁₂ N ₁₈ O ₆]I ₂	CSD-408397
Ce ₄ [Si ₄ O ₄ N ₆]O	CSD-410925
Sr ₃ Pr ₁₀ [Si ₁₈ Al ₁₂ O ₁₂ N ₃₆]O ₆	http://www.rsc.org/suppdata/jm/a9/a908844j

8 Lebenslauf

Persönliche Angaben:

Familienname: Irran
Vorname: Elisabeth
Geburtsdatum, -ort: 10. Mai 1966, Salzburg/Österreich
Eltern: Rudolf Irran (Postbeamter), Friederike Irran, geb. Knoll (Hausfrau)
Staatsangehörigkeit: österreichisch
Familienstand: ledig

Schulbildung:

1972 - 1976 Alfred-Beck-Volksschule Salzburg
1976 - 1984 Akademisches Gymnasium Salzburg
Juni 1984 Reifeprüfung (Matura)

Universitärer Werdegang:

Oktober 1984 Immatrikulation an der Universität Wien
WS 1984/85 - WS 1985/86 Studium der Kunstgeschichte (kein Abschluß)
WS 1986/87 - SS 1989 Studium der Erdwissenschaften
30. Juni 1989 1. Diplomprüfung (Vordiplom)
SS 1989 - WS 1995/96 Studienzweig Mineralogie und Kristallographie
10/1993 - 12/1995 Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien unter Leitung von Prof. Dr. E. Tillmanns mit dem Thema "Ternesit, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$, ein neues Mineral vom Bellerberg/Eifel"
17. Januar 1996 Diplomprüfung
1. Februar 1996 Beginn der Dissertation am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Schnick, Forschungsgebiet: "Ab-initio Strukturaufklärung von Nitriden aus Pulvern"

15. April 1998 Umzug des Arbeitskreises Prof. Schnick an das chemische Institut (Meiserstraße) der Ludwig-Maximilians-Universität München

1. März 1999 Umzug an das neue Gebäude des Department Chemie (Butenandtstraße)

Berufliche Tätigkeiten:

01.06.1992 - 30.09.1992 Tutor am Institut für Mineralogie und Kristallographie/ Universität Wien:

01.10.1992 - 30.09.1993 Studienassistentenstelle am Institut für Mineralogie und Kristallographie

1.10.1993 - 31.01.1996 Werkverträge am Inst. f. Mineralogie und Kristallographie: Anfertigung und Indizierung von Pulverdiffraktogrammen für ICDD-JCPDS

seit 1. Februar 1996 Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Arbeitskreis Schnick

München, 05.11. 2001