

**Neue ternäre und quaternäre Nitridverbindungen:
Darstellung, Kristallstrukturen,
Chemische Bindung und Eigenschaften**

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Oliver Hochrein

aus Viernheim

Berichterstatter:	Prof. Dr. R. Kniep
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H.-F. Klein
Tag der Einreichung:	26.03.2001
Tag der mündlichen Prüfung:	07.05.2001

Darmstadt 2001

D17

Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. R. Kniep im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt (Oktober 1996 bis August 1998) und am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden (September 1998 bis Dezember 2000) durchgeführt.

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Kniep für die interessante Themenstellung, die von ihm gewährte Freiheit in der Bearbeitung sowie seinem Interesse und seiner Gesprächsbereitschaft.

Den Herren Dr. F. R. Wagner, Dr. M. Kohout und Dr. Y. Grin (MPI-CPfS, Dresden) danke ich für die Durchführung von quantenmechanischen Rechnungen und deren Interpretation.

Herrn Dr. W. Schnelle (MPI-CPfS, Dresden) möchte ich für die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen und deren Auswertung danken. Herrn Prof. Dr. K. Hiebl (Institut für physikalische Chemie, Universität Wien) danke ich für die Durchführung von magnetischen Suszeptibilitätsmessungen bei hohen Temperaturen.

Den Herren Dr. H. Borrmann und Dr. R. Cardoso (MPI-CPfS, Dresden) danke ich für die Röntgenmessungen von Einkristallen und Pulvern.

Ich danke Frau Dipl.-Ing. M. Eckert, Herrn Dr. R. Ramlau (MPI-CPfS, Dresden) und Herrn H. Schneider (Eduard-Zintl-Institut, TU Darmstadt) für die Durchführung von EDX-Analysen.

Frau S. Müller, Herrn Dr. R. Niewa (MPI-CPfS, Dresden) und Frau H. Wolf (Eduard-Zintl-Institut, TU Darmstadt) gilt mein Dank für die Messungen thermischer Eigenschaften.

Frau Dipl.-Chem. U. Schmidt (MPI-CPfS, Dresden) danke ich für angefertigte chemische Analysen.

Allen Mitarbeitern des MPI-CPfS (Dresden) sowie des Eduard-Zintl-Instituts (TU Darmstadt) gilt mein Dank für die mir entgegengebrachte Unterstützung und das gute Arbeitsklima.

Ich danke Frau Dr. S. Busch, Herrn Dr. P. Höhn, Frau. Dipl.-Ing. G. Nowack (MPI-CPfS, Dresden) und meinen Eltern für die Durchsicht meiner Dissertation.

Frau Dr. S. Busch, Herrn Dr. J. Klatyk und Herrn Dr. G. Schäfer (MPI-CPfS, Dresden) danke ich für die gute und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern danken, die mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen.

Folgende Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

O. HOCHREIN, Y. GRIN, R. KNIEP

Das Hexanitridodimanganat(IV) $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$: Herstellung, Kristallstruktur und chemische Bindung

Angew. Chem. **1998**, *110*, 1667-1670.

Angew. Chem. Int. Ed. **1998**, *37*, 1582-1585.

O. HOCHREIN, H. BORRMANN, R. KNIEP

$\text{LiSr}_2[\text{ReN}_4]$ und $\text{LiBa}_2[\text{ReN}_4]$: Nitridorhenate(VII)

Z. Anorg. Allg. Chem. **2001**, *627*, 37-42.

O. HOCHREIN, R. KNIEP

$(\text{OLi}_2\text{Ca}_4)_3[\text{ReN}_4]_4$, ein Nitridorhenat(VI)-Oxid

Z. Anorg. Allg. Chem. **2001**, *627*, 301-303.

O. HOCHREIN, W. SCHNELLE, Y. GRIN, R. KNIEP

Solid Solution Series $\text{Li}_6\{(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]\}$: Stretching a Mn(IV)-Mn(IV)-Bond

VIIth European Conference On Solid State Chemistry, 15.-18. September 1999, Madrid (Spanien); Book of Abstracts, Poster P295.

O. HOCHREIN, J. KLATYK, R. KNIEP

Ungewöhnliche Oxidationsstufen und Bindungszustände von Übergangsmetallen (Mn, Fe) in ternären und quaternären Nitridverbindungen

9. Vortragstagung der GDCh Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung 23.-25. September 1998, Saarbrücken; Book of Abstracts, Poster A27.

O. HOCHREIN, P. HÖHN, R. KNIEP

Nitridometallat-Oxide und -Halogenide von Elementen der 6. Gruppe

9. Vortragstagung der GDCh Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung 23.-25. September 1998, Saarbrücken; Book of Abstracts, Poster A28.

O. HOCHREIN, H. BORRMANN, R. KNIEP

$\text{LiSr}_2[\text{ReN}_4]$ und $\text{LiBa}_2[\text{ReN}_4]$: Nitridorhenate(VII)

10. Vortragstagung der GDCh Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung 26.-29. September 2000, Münster; Book of Abstracts, Poster A47

O. HOCHREIN, W. SCHNELLE, F. WAGNER, Y. GRIN, R. KNIEP

$\text{Li}_6(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$: Stretching a Mn(IV)-Mn(IV)-Bond

Scientific Report des Max-Planck-Instituts für Chemische Physik fester Stoffe, 2000.

Co-Autorschaft bei folgenden Veröffentlichung zum Themengebiet Biomineralisation/Biomimetik:

S. BUSCH, H. DOLHAINE, A. DUCHESNE, S. HEINZ, O. HOCHREIN, F. LAERI, O. PODEBRAD, U. FIETZE, T. WEILAND, R. KNIEP

Biomimetic Morphogenesis of Fluorapatite-Gelatin Composites: Fractal Growth, the Question of Intrinsic Electric Fields, Core/Shell Assemblies, Hollow Spheres and Reorganization of Denatured Collagen

Eur. J. Inorg. Chem. **1999**, 1643-1653.

S. BUSCH, H. DOLHAINE, A. DUCHESNE, S. HEINZ, O. HOCHREIN, R. KNIEP

Fractal Growth of Apatite-Gelatine-Composites: Control by Intrinsic Electric Fields ? VIth European Conference On Solid State Chemistry, 17.-20. September 1997, Zürich (Schweiz); Book of Abstracts, Poster PB68.

S. BUSCH, O. HOCHREIN, R. KNIEP

Structural Reorganization of Macromolecular Organic Matrices during Biomimetic Growth of Inorganic-Organic-Composites: The System Fluorapatite-Gelatin

VIIth European Conference On Solid State Chemistry, 15.-18. September, Madrid (Spanien); Book of Abstracts, Poster P18.

S. BUSCH, J.GRIN, M. HANFLAND, O. HOCHREIN, U. SCHWARZ, H. RENZ, R. KNIEP

Fluorapatit-Gelatine-Komposite: Untersuchungen zum strukturellen Aufbau der hexagonal-prismatischen Keimer fraktaler Kugelaggregate

10. Vortragstagung der GDCh Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung 26.-29. September 2000, Münster; Book of Abstracts, Poster A16.

S. BUSCH, O. HOCHREIN, R. KNIEP

Film:“Fraktale Morphogenese von Apatit-Gelatine-Kompositen“

“Sciencetunnel“ der Max-Planck-Gesellschaft, EXPO 2000, Hannover.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Literaturübersicht	3
3	Präparation und Untersuchungsmethoden	14
3.1	Probenpräparation	14
3.1.1	Spezifikation und Handhabung der Edukte	14
3.1.2	Darstellung von Nitridverbindungen	14
3.1.3	Darstellung binärer Reaktionskomponenten	17
3.1.3.1	Lithiumnitrid	17
3.1.3.2	Magnesium- und Calciumnitrid	17
3.1.3.3	Chromnitride (CrN/Cr ₂ N)	17
3.2	Untersuchungsmethoden	17
3.2.1	Röntgenographische Untersuchungen an Pulvern	17
3.2.2	Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen	18
3.2.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)	19
3.2.4	UV/VIS-Spektroskopie	19
3.2.5	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (OES-ICP)	20
3.2.6	Quantitative Stickstoff- und Sauerstoffbestimmung	22
3.2.7	Differenz-Thermoanalyse (DTA), Thermogravimetrie (TG) und Difference-Scanning-Calorimetrie (DSC)	22
3.2.8	Messungen der magnetischen Suszeptibilität	23
3.2.9	Quantenchemische Rechnungen, Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)	23
4	Ergebnisse und Diskussion	25
4.1	Quaternäre Verbindungen im System Li-EA-Mn-N	25

4.1.1	$\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ und $\text{Li}_6\text{Sr}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$	33
4.1.1.1	Darstellung	33
4.1.1.2	Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur	33
4.1.1.3	Chemische Bindung im komplexen Anion $[\text{Mn}_2\text{N}_6]^{10-}$	39
4.1.1.4	Messungen der magnetischen Suszeptibilität	41
4.1.1.5	Bestimmung der Bandlücke	49
4.1.1.6	Thermische Stabilität	51
4.1.2	Die Mischkristallreihe $\text{Li}_6(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$	54
4.1.2.1	Darstellung von Mischkristallen	54
4.1.2.2	Untersuchung der Mischkristalle mit Einkristallmethoden	54
4.2	$\text{Li}_7[\text{MnN}_4]$	57
4.2.1	Darstellung von Einkristallen	57
4.2.2	Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur	57
4.3	Quaternäre Verbindungen im System Li–EA–Re–N	64
4.3.1	$\text{LiSr}_2[\text{ReN}_4]$ und $\text{LiBa}_2[\text{ReN}_4]$	64
4.3.1.1	Darstellung	64
4.3.1.2	Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur	64
4.3.2	$(\text{OLi}_2\text{Ca}_4)_3[\text{ReN}_4]_4$	76
4.3.2.1	Darstellung	76
4.3.2.2	Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur	76
4.4	Quaternäre Verbindungen im System Li–EA–Cr–N	82
4.4.1	$\text{Li}_4\text{Sr}_2[\text{Cr}_2\text{N}_6]$	82
4.4.1.1	Darstellung	82
4.4.1.2	Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur	83
4.4.1.3	Chemische Bindung im komplexen Anion $[\text{Cr}_2\text{N}_6]^{8-}$	90
4.4.1.4	Messungen der magnetischen Suszeptibilität	92
4.4.2	$(\text{OLi}_2\text{Sr}_4)\text{Sr}_2[\text{CrN}_4]_2$	94
4.4.2.1	Darstellung	94
4.4.2.2	Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur	95
4.5	Zur Polymorphie von LiMgN	102
4.5.1	β - LiMgN	103
4.5.1.1	Darstellung	103
4.5.1.2	Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur	103
4.5.2	Phasenumwandlung von LiMgN	106
4.5.2.1	Untersuchung mit thermischen Methoden	107
4.5.2.2	Untersuchung mit Röntgenpulvermethoden	112

4.5.2.3	Gruppe-Untergruppe-Beziehung zur Phasenumwandlung von LiMgN	117
5	Zusammenfassung und Ausblick	119
6	Anhang	124
6.1	Untersuchungen zur Verbindungsbildung in den Systemen (Li-)Mg-M-N	124
6.2	Untersuchungen zur Löslichkeit komplexer Nitridoanionen in Lösungsmitteln	125
6.3	Kristallographische Daten zur Mischkristallreihe $\text{Li}_6(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$	127
6.4	Theoretische Grundlagen der Kristallstrukturbestimmung mit Röntgenbeugung	134
6.5	Verwendete Computerprogramme	136
6.6	$F_o - F_c$ -Tabellen	137
	Literaturverzeichnis	138

1 Einleitung und Problemstellung

Im letzten Jahrzehnt wurden Bildung, Kristallstrukturen sowie physikalische Eigenschaften multinärer Nitridometallate [1] und Nitride [2] der Haupt- und Nebengruppenelemente verstärkt untersucht. Im Schwerpunkt der Untersuchungen liegen vor allem die Synthese, die Charakterisierung durch Röntgenstrukturanalyse am Einkristall und an Pulvern sowie die strukturelle Klassifizierung der Verbindungen. Obwohl das Verhältnis von Stickstoff zu Sauerstoff in der Erdatmosphäre etwa 4:1 beträgt¹, sind im Vergleich zu den schon länger untersuchten Verbindungen des Sauerstoffs (multinäre Oxometallate und Oxide) bisher deutlich weniger Nitridverbindungen bekannt. Die Ursache hierfür ist wohl hauptsächlich auf die höhere Dissoziationsenergie des N₂-Moleküls (941.7 kJ/mol) im Vergleich zu O₂ (493.5 kJ/mol) [3], aber auch auf rein praktische Aspekte bei der Synthese von Nitridverbindungen zurückzuführen. Im Gegensatz zu diversen binären Übergangsmetall- (z.B. TiN, VN, CrN, etc.) und Hauptgruppen-Nitriden (z.B. Si₃N₄, BN) sind die meisten multinären Nitridverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit empfindlich. Die Präparation und Lagerung dieser Verbindungen muß deshalb unter Inertgasbedingungen erfolgen. Bei der Synthese sind selbst kleine Spuren von Feuchtigkeit und Sauerstoff auszuschließen, da es sonst zu oxidisch verunreinigten (Neben-) Produkten kommen kann. Zur Darstellung von Nitridverbindungen werden oftmals relativ hohe Temperaturen benötigt. Jedoch zersetzen sich auch viele der Verbindungen bei diesen Temperaturen wieder. Somit ist die Reaktionsführung ein wichtiger Aspekt bei der Synthese. Die recht hohen präparativen Ansprüche mögen ein weiterer Grund dafür sein, daß diese Substanzklasse erst in den letzten Jahren verstärkt untersucht wird. Trotzdem sei hier vermerkt, daß von der Existenz des ersten ternären Nitrids im System Li–Fe–N bereits 1895 von GUNTZ [4] berichtet wurde. Die Summenformel dieser Phase wurde 1928 von FRANKENBURGER ET AL. als Li₃FeN₂ ermittelt [5], 1990 schließlich konnten GUDAT ET AL. die Kristallstruktur bestimmen [6]. In den 40er bis 60er Jahren des 20. Jahrhunderts wurden von JUZA ET AL. ternäre Nitridverbindungen im System Lithium–Übergangsmetall–Stickstoff untersucht und anhand von Röntgenpulvermethoden charakterisiert [7–10].

Trotz aller Probleme bei der Darstellung und Handhabung von Nitridverbindungen ist diese Substanzgruppe aus mehreren Gründen interessant. Bedingt durch die Stellung des Stickstoffs im Periodensystem bilden die Nitride und Nitridometallate das Bindeglied zwischen den Oxiden und Oxometallaten auf der einen Seite und den Carbiden auf der anderen. Diese besondere Position des Stickstoffs im Periodensystem äußert sich unter anderem in außergewöhnlichen Eigenschaften der Nitridverbindungen. Binäre Nitride wie Si₃N₄ [11] oder einige Übergangsmetallnitride wie z.B. TiN [12–15] finden als keramische Werkstoffe technische Anwendung. GaN und InN werden in der Halb-

¹In der Erdkruste liegt Sauerstoff mit über 45 Gew.-% weit vor Stickstoff mit < 0.02 Gew.-%.

leiterindustrie beispielsweise zur Herstellung von Laserdioden eingesetzt. Li_3N wurde Anfang der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts in seinen Eigenschaften als Lithiumionenleiter untersucht [16–18]. In neuerer Zeit werden Substitutionsvarianten des Li_3N -Typs als Anodenmaterialien für wiederaufladbare Lithiumionenbatterien getestet [19,20]. Im Vergleich zum Anion O^{2-} trägt N^{3-} eine höhere Ladung und die Polarisierbarkeit der Nitrid-Spezies im Kristallverband ist, im Vergleich zum Oxidion², mehr als dreimal so groß [21]. Dies rechtfertigt die Untersuchung von Nitridverbindungen hinsichtlich ihrer supraleitenden Eigenschaften, da bei den bekannten oxidischen Hochtemperatursupraleitern vermutlich die hohe (anisotrope) Polarisierbarkeit der Oxidionen in den Kristallgittern ein entscheidender Faktor für deren Supraleitung ist [22]. Diese besonderen Merkmale der Nitridspezies machen sowohl die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften als auch die Kristallchemie der Nitridverbindungen besonders interessant. So werden in Nitridverbindungen häufig außergewöhnliche Kristallstrukturen und Bindungssituationen realisiert.

In dieser Arbeit sollte das Spektrum der bekannten Nitridometallate um neue quaternäre Verbindungen in den Systemen Li-EA-M-N ($\text{EA} = \text{Ca, Sr, Ba}$; $\text{M} = \text{Mn, Re, Cr}$) erweitert werden. Die Kristallstrukturen der neu dargestellten Phasen wurden durch röntgenographische Einkristallstrukturbestimmungen aufgeklärt. Im Verlauf dieser Arbeit wurden unter anderem Nitridometallate dargestellt, welche komplexe Anionen mit homonuclearen Metall–Metall-Bindungen enthalten. An diesen Verbindungen wurden quantenchemische Rechnungen und magnetische Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt, um die Bindungssituationen in diesen Baueinheiten näher zu untersuchen.

Weiterhin erfolgten neue Untersuchungen zu dem schon 1948 von JUZA ET AL. [8] beschriebenen salzartigen ternären Nitrid LiMgN .

Aufbauend auf Untersuchungen im Rahmen meiner Diplomarbeit [23] und Arbeiten von TENNSTEDT [24] war die Synthese von ternären und quaternären Verbindungen in den Systemen $(\text{Li-})\text{Mg-M-N}$ ($\text{M} = \text{Ti, V, Mn, Ni, Cu, W}$) ein weiteres Ziel dieser Dissertation. Außer einigen gemischtvalenten Verbindungen im System Mg-Ta-N [25] sind bis heute keine Übergangsnitridometallate des Magnesiums bekannt. Der Grund dafür ist noch nicht hinreichend geklärt, konnten doch von den höheren Erdalkalimetallen in den letzten Jahren viele Verbindungen dargestellt und charakterisiert werden. Ziel war es daher, die Verbindungsbildung mit Magnesium eingehender zu untersuchen.

²Der Vergleich bezieht sich auf N^{3-} in Li_3N und O^{2-} in MgO .

2 Literaturübersicht

In diesem Abschnitt wird eine kurze Übersicht über die wichtigsten Strukturmerkmale von Nitridometallaten und Nitriden gegeben. Da eine komplette Zusammenfassung dieses Themengebiets den Rahmen dieser Arbeit bei weitem überschreiten würde, werden lediglich einige Nitridverbindungen hervorgehoben, welche engeren Bezug zu den in dieser Dissertation beschriebenen Verbindungen aufweisen. Für eine weitergehende Übersicht zur Strukturchemie und den Eigenschaften dieser Verbindungsklasse sei auf folgende Übersichtsartikel verwiesen: Nitride und Nitridometallate [1, 2, 26, 27], Subnitride [28, 29], Nichtmetallnitride [30], Nitridosilicate [31] sowie chemische Bindung in Nitridverbindungen [32].

Obwohl die Strukturchemie der Nitridometallate der Übergangsmetalle sich als sehr vielfältig zeigt, lassen sich die meisten dieser Verbindungen grob zwei unterschiedlichen Klassen zuordnen (Tab. 2.1). Die Übergangsmetalle der 4.–8. Gruppe liegen bevorzugt in hohen, teilweise auch in den höchstmöglichen Oxidationsstufen vor. Bis auf wenige Ausnahmen liegen die Koordinationszahlen dieser Metalle durch Stickstoff zwischen 3 und 6. Als wichtigste Strukturelemente in den Nitridometallaten dieser Elemente sind komplexe Tetraederanionen $[\text{MN}_4]^{n-}$ und trigonal-planare Anionen $[\text{MN}_3]^{6-}$ zu nennen.

Die Tetraederanionen liegen in den Kristallstrukturen entweder als isolierte Einheiten vor oder sind über gemeinsame Ecken oder Kanten zu Dimeren, Ringen und Ketten verknüpft (Tab. 2.2). Durch weitergehende Tetraederverknüpfung werden auch dreidimensionale Netzwerke realisiert (CsNbN_2 [34], ATaN_2 [35] ($A = \text{Na, K, Rb, Cs}$) und $\text{Cs}_5[\text{Na}\{\text{W}_4\text{N}_{10}\}]$ [36]). Viele Nitridometallate, welche isolierte Tetraederanionen $[\text{MN}_4]^{n-}$ enthalten, leiten sich vom *anti*-Fluorit-Strukturtyp ab (z.B.: $\text{Li}_7[\text{M}^{\text{V}}\text{N}_4]$ ($M = \text{V, Nb, Ta, Mn}$) [37–39]; $\text{Li}_6[\text{M}^{\text{VI}}\text{N}_4]$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$) [40]; $\text{Li}_{15}[\text{Cr}^{\text{VI}}\text{N}_4]_2\text{N}$ [40]; $\text{Li}_5[\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}_4]$ [41]).

Trigonal-planare Anionen $[\text{M}^{\text{III}}\text{N}_3]^{6-}$ liegen in den Kristallstrukturen als isolierte Einheiten sowohl mit D_{3h} - ($\text{EA}_3[\text{MN}_3]$ ($\text{EA} = \text{Sr, Ba; M} = \text{Cr}$ [24, 57], Mn [24, 58], Fe [59]) bzw. $(\text{Ca}_3\text{N})_2[\text{MN}_3]$ ($M = \text{Mn}$ [60] und Fe [61])) als auch mit C_{2v} -Symmetrie (Ca_3MN_3 ($M = \text{V}$ [62], Cr [63], Mn [64])) vor. Die Symmetrie des komplexen Anions $[\text{CoN}_3]^{6-}$ in $\text{Ca}_3[\text{CoN}_3]$ [65] ist bisher noch nicht geklärt, da von diesen Verbindungen keine Einkristalle erhalten wurden. Anhand des Röntgenpulverdiagrammes liegt keine Isotypie zu den anderen Verbindungen der Summenformel $\text{EA}_3[\text{MN}_3]$ ($\text{EA} = \text{Ca, Sr, Ba; M} = \text{V, Cr, Mn, Fe}$) vor. Aus den komplexen Anionen $[\text{MN}_3]^{6-}$ werden unter anderem auch oligomere Einheiten durch Verknüpfung über gemeinsame Kanten zu $[\text{M}_2\text{N}_4]^{8-}$ (Ca_2FeN_2 [66]) bzw. gemeinsame Ecken und Kanten zu ${}_{\infty}[(\text{MN}_{3/2})_2]^{5-}$ ($\text{LiEA}_2[\text{Fe}_2\text{N}_3]$ ($\text{EA} = \text{Sr, Ba}$) [67]) gebildet. Bei ersterer Verbindung werden, gestützt durch quantenmechanische Rechnungen [68], Fe–Fe–Wechselwirkungen innerhalb der

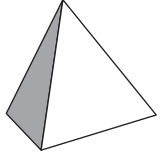
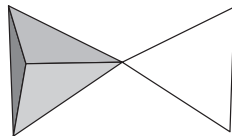
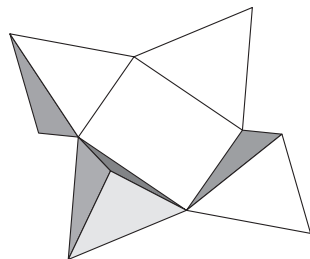
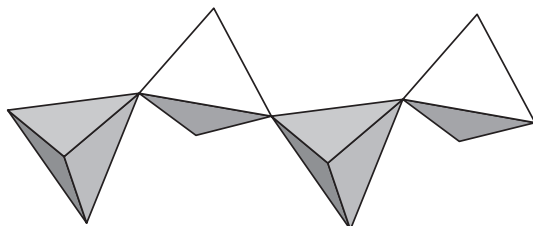
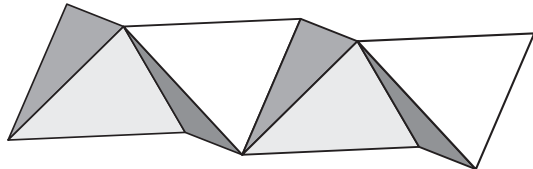
Tab. 2.1: Oxidationsstufen (OS) und Koordinationszahlen (CN) von Nebengruppenmetallen in multinären Nitridometallaten mit komplexen Anionen (Ausnahme: Verbindungen in den Gruppen 4–6 mit $CN \geq 5$ ohne komplexe Anionen)

Kenntnisstand vor Beginn dieser Arbeit, ergänzt durch Nitridometallate, die zeitgleich zu dieser Dissertation publiziert wurden. Die Ergebnisse der hier vorgelegten Arbeit sind in Tabelle 5.2, S. 120 aufgeführt.

		Gruppennummer															
4		5		6		7		8		9		10		11		12	
Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn	
OS	CN	OS	CN	OS	CN	OS	CN	OS	CN	OS	CN	OS	CN	OS	CN	OS	CN
		+5	4	+6	4	+5	4										
+4	5			+5	4												
+4	4																
		+3	3	+3	3	+3	3	+3	4	+3	3						
								+3	3								
								+2	3			+2	2				+2
						+1...2	3	+2	2								
				+1	4	+1	4	+1	2	+1	2	+1	2	+1	2		
						+1	2					<+1	2				
Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd	
OS	CN	OS	CN	OS	CN	OS	CN	OS	CN	OS	CN	OS	CN	OS	CN	OS	CN
		+5	6	+6	4												
+4	6	+5	4	+5	6												
+4	5																
														-1...0?	2? ¹		
Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg	
OS	CN	OS	CN	OS	CN	OS	CN	OS	CN	OS	CN	OS	CN	OS	CN	OS	CN
				+6	4	+7	4										
		+5	6	+5	6	+5	3										
+4	6	+5	4														

¹ Ag_{1.36}[Ca₇N₄] [33]: Die Kristallstruktur dieser Verbindung ist noch nicht vollständig geklärt. Sie enthält einen von Kanälen durchzogenen, dreidimensionalen Strukturverband aus über gemeinsame Ecken und Kanten verknüpften NCa₆-Oktaedern. In den Kanälen sind Ag–Ag-Ketten eingelagert, wobei die Lagen der Silberatome nicht genau lokalisiert werden konnten (Fehlordnung).

Tab. 2.2: Verknüpfungsmuster von Tetraederanionen in Nitridometallaten.

Verknüpfung	Summenformel	Literaturstellen
	$[\text{MN}_4]^{n-}$	[37–45]
	$[\text{M}_2^{\text{VI}}\text{N}_7]^{9-}$	[46, 47]
	$[\text{M}_4^{\text{IV}}\text{N}_{12}]^{20-}$	[48]
	$\frac{1}{\infty} [\text{M}^{\text{VI}}\text{N}_2\text{N}_{2/2}^{3-}]$ $\frac{1}{\infty} [\text{M}^{\text{V}}\text{N}_2\text{N}_{2/2}^{4-}]$	[49–52] [53–55]
	$\frac{1}{\infty} [\text{M}^{\text{III}}\text{N}_{4/2}^{3-}]$	[56]

dimeren Anionen $[\text{Fe}_2\text{N}_4]^{8-}$ diskutiert.

Vergleichsweise selten ist die fünf- (quadratisch pyramidale) und sechsfache (oktaedrische bzw. trigonal-primatische) Koordination des Übergangsmetalls durch Stickstoff. Diese hohen Koordinationszahlen treten nur in den Gruppen 4 – 6 und hauptsächlich bei 4d- und 5d-Übergangsmetallen auf [25, 69–74]. Lediglich im SrTiN_2 [75] wird Titan quadratisch-pyramidal von Stickstoff koordiniert¹.

Die Übergangsmetalle der 9. – 12. Gruppe bevorzugen in ihren Nitridverbindungen tendenziell eher niedrige Oxidationsstufen (+1 bis +2) und kleinere Koordinationszah-

¹Diese Verbindungen sind eher den Nitriden und nicht den Nitridometallaten zuzuordnen, da keine komplexen Anionen ausgebildet werden.

len durch Stickstoff². Die Metalle werden hier von zwei Stickstoffatomen koordiniert, so daß sich $[\text{MN}_2]^{n-}$ -Hanteln ausbilden. Diese liegen isoliert [66, 76–79] und zu ${}^1_\infty[\text{MN}_{2/2}]$ Ketten verknüpft in den Kristallstrukturen vor. Die Ketten sind linear [33, 80–83] oder gewinkelt zu Zickzack-Ketten mit unterschiedlichen Mustern [33, 84–88] angeordnet, auch helicale Verknüpfungen sind bekannt [88, 89]. Die Laufrichtung der Zickzack-Ketten ändert sich prinzipiell an den Stickstoffatomen, wodurch kurze Metall–Metall-Abstände in Nachbarschaft zu diesen ausgebildet werden; hier werden bindende Metall–Metall-Wechselwirkungen diskutiert [24, 68, 87, 90]. Eine Gruppe von niedervalenten Nitridometallaten leitet sich als Mischkristallreihe $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{M}_x)\text{N}]$ ($\text{M} = \text{Mn}$ [91, 92], Fe [91, 93], Ni , Co , Cu [10]) vom Li_3N ($=\text{Li}_2[\text{LiN}]$) [94] ab (Abb. 2.1). Hier werden die Lithiumpositionen, welche die hexagonalen Schichten ${}^2_\infty[\text{Li}_{6/3}\text{N}^{2-}]$ verknüpfen, teilweise durch Übergangsmetall(I)-Ionen ersetzt, so daß sich ${}^1_\infty[\text{Li}_{1-x}\text{M}_x^{\text{I}}\text{N}_{2/2}]$ -Ketten ergeben.

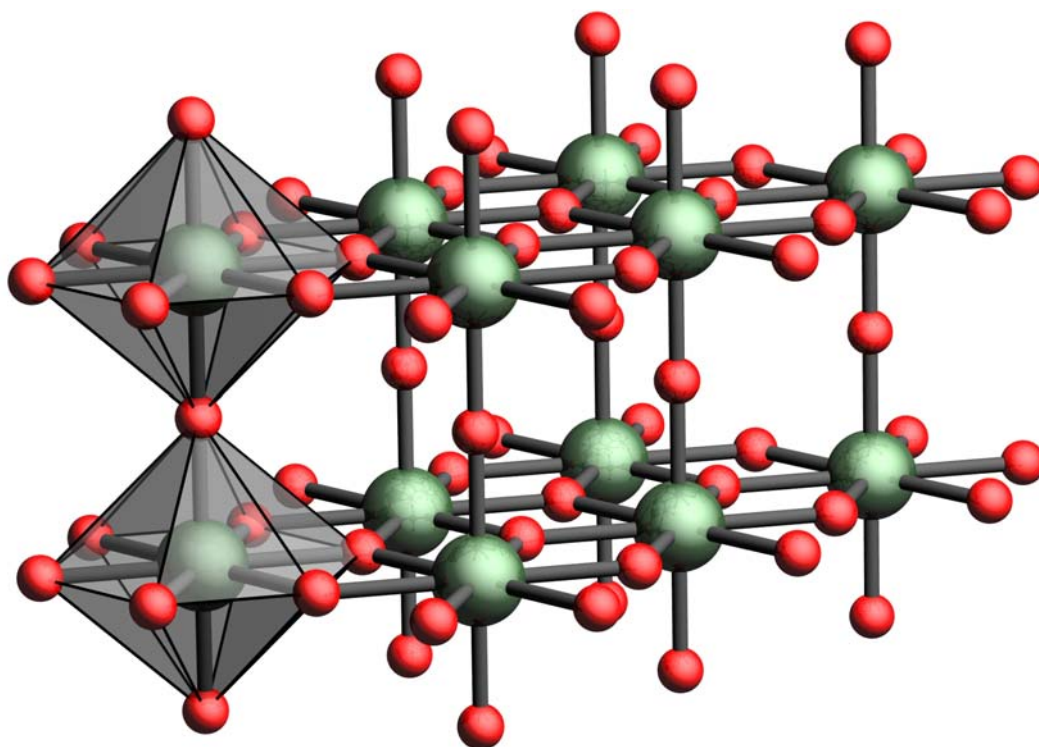


Abb. 2.1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Li_3N

Im folgenden werden die Kristallstrukturen von Nitridometallaten mit isolierten trigonalen Anionen $[\text{M}^{\text{III}}\text{N}_3]^{6-}$ näher beschrieben. Wie bereits erwähnt, liegen die trigonal

²Mangan, Eisen und Cobalt (7. – 9. Gruppe) nehmen eine Zwischenstellung in dieser groben Klassifizierung der Nitridometallate ein. Diese bilden sowohl niedervalente Nitridometallate als auch solche mit mittlerer (Fe, Co; OS = +3; CN = 3–4) oder auch hoher Oxidationsstufe (Mn; OS = +5; CN = 4).

planaren Anionen in den orthorhombisch kristallisierenden Phasen $\text{Ca}_3[\text{MN}_3]$ (Raumgruppe: $Cmcm$; $M = \text{V}$ [62], Cr [63], Mn [64]) T-förmig verzerrt (C_{2v} -Symmetrie) in den Kristallstrukturen vor. In den hexagonalen Varianten $\text{EA}_3[\text{MN}_3]$ (Raumgruppe: $P6_3/m$; $\text{EA} = \text{Sr}, \text{Ba}$; $M = \text{Cr}$ [24, 57], Mn [24, 58], Fe [59, 95]) liegen hingegen, wie auch in den Nitridometallat-Nitriden $(\text{Ca}_3\text{N})_2[\text{MN}_3]$ ($M = \text{Mn}$ [60], Fe [61]), planare Anionen mit perfekter D_{3h} -Symmetrie vor. Abbildung 2.2 zeigt Ausschnitte der Kristallstrukturen aller drei Verbindungstypen mit isolierten trigonalen Anionen. Die C_{2v} -symmetrischen Anionen in $\text{Ca}_3[\text{MN}_3]$ ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$) werden von sieben Calciumionen in Form eines dreifach überbrückten Vierecks umgeben (Abb. 2.2, oben links). Durch Stapelung der Schichten (...ABAB...) wird die Koordination der trigonalen Anionen durch jeweils drei zusätzliche Ca-Ionen ober- und unterhalb der Schichten auf 13 erhöht (Abb. 2.2, oben rechts). Dahingegen werden die Anionen $[\text{MN}_3]^{6-}$ mit D_{3h} -Symmetrie in den Verbindungen $\text{EA}_3[\text{MN}_3]$ in einer Ebene nur durch sechs Ca-Ionen in Form eines dreifach überbrückten, gleichseitigen Dreiecks koordiniert (Abb. 2.2, Mitte links). Durch jeweils drei Ca-Ionen aus benachbarten Schichten wird die Koordination der komplexen Anionen auf zwölf erhöht (Abb. 2.2, Mitte rechts). In den Nitridometallat-Nitriden $(\text{Ca}_3\text{N})_2[\text{MN}_3]$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}$), welche ebenfalls D_{3h} -symmetrische Anionen enthalten, werden diese in den von ihnen aufgespannten Ebenen überhaupt nicht durch Calcium koordiniert (Abb. 2.2, unten links). Ober- und unterhalb der Schichten werden die trigonalen Anionen durch jeweils sechs Ca-Ionen koordiniert, so daß sich Prismen mit dreifach überbrückten Dreiecken als Grundfläche ergeben. Die in der Kristallstruktur enthaltenen isolierten Nitridspezies werden verzerrt oktaedrisch durch Calcium koordiniert und verknüpfen somit die Prismenschichten (Abb. 2.2, unten rechts). Nach quantenmechanischen Rechnungen von STAHL an den Verbindungen $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$ und $(\text{Ca}_3\text{N})_2[\text{FeN}_3]$ [96] weisen die nichtbindenden $3dz^2$ -Orbitale der Übergangsmetallionen in die freien Hohlräume ober- und unterhalb der $[\text{FeN}_3]^{6-}$ -Ionen. Diese Ergebnisse sind vermutlich auf die isotypen Nitridometallate der anderen Übergangsmetalle übertragbar. Die Ursache für die unterschiedlichen Formen der trigonalen Anionen in den Kristallstrukturen der Verbindungen $\text{EA}_3[\text{MN}_3]$ ($\text{EA} = \text{Ca}$: C_{2v} ; $\text{EA} = \text{Sr}, \text{Ba}$: D_{3h}) ist noch nicht eindeutig geklärt. Zum einen werden die Unterschiede auf die verschiedene „Härte“ (Polarisierbarkeit, Ionenradius) der Erdalkalitionen zurückgeführt. Ca^{2+} bewirkt dabei als „härteres“ (geringer polarisierbar und kleinerer Ionenradius) Kation die T-förmige Verzerrung der komplexen Anionen durch seinen stärkeren Einfluß auf die leicht polarisierbaren Nitridspezies. Zum anderen werden Jahn-Teller-Verzerrungen der komplexen Anionen diskutiert. *Extended-Hückel-Rechnungen* an einer hypothetischen „molekularen“ $\text{Li}_6[\text{M}^{\text{III}}\text{N}_3]$ -Spezies ergeben geringere Energien für Anionen mit Jahn-Teller-Verzerrung [97]. Die Energieunterschiede zu den unverzerrten Spezies sind jedoch nur gering. Warum in den Strontium- und Bariumverbindungen des Typs $\text{EA}_3[\text{MN}_3]$ D_{3h} -symmetrische Anionen vorliegen, läßt sich durch diese Rechnungen nicht eindeutig

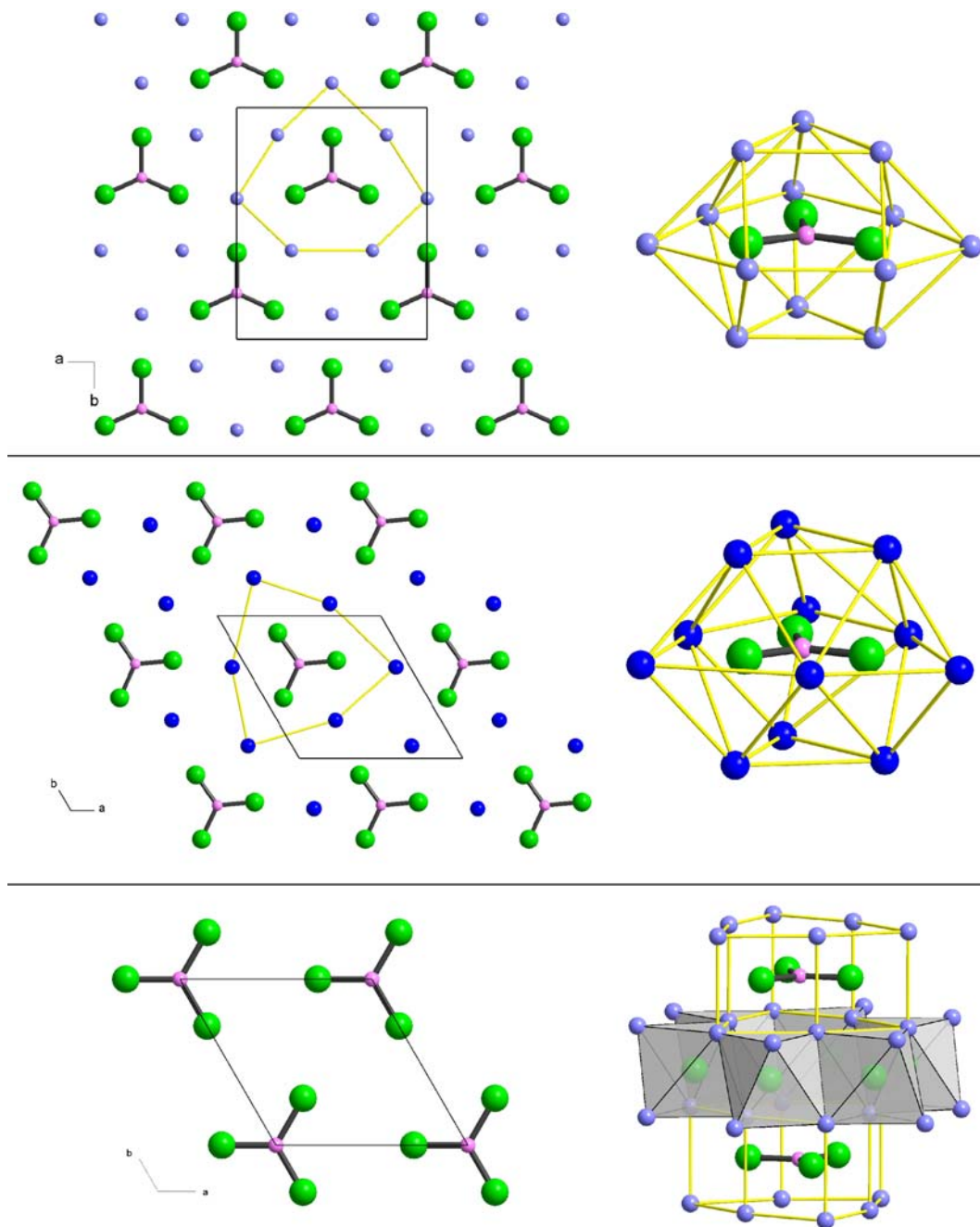


Abb. 2.2: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von $\text{Ca}_3[\text{MN}_3]$ ($M = \text{V, Cr, Mn}$; oben); $\text{EA}_3[\text{MN}_3]$ ($\text{EA} = \text{Sr, Ba}$; $M = \text{Cr, Mn, Fe}$; Mitte); $(\text{Ca}_3\text{N})_2[\text{MN}_3]$ ($M = \text{Mn, Fe}$; unten)

In der linken Hälfte der Abbildungen sind die Ebenen der komplexen Anionen, in den rechten deren vollständige Umgebungen gezeigt.

klären. Möglicherweise sind sowohl die „Härte“ der Kationen als auch die Jahn-Teller-Verzerrung für die unterschiedlichen Symmetrien der Anionen verantwortlich. Durch die stärkere Wechselwirkung von Ca–N, im Vergleich zu Sr–N und Ba–N, wird die Jahn-Teller-Verzerrung „eingefroren“. Bei den Sr- und Ba-Verbindungen sind dynamische Konformationsänderungen der trigonal-planaren Anionen diskutiert worden (Oszillation der C_{2v} -symmetrischen T- und Y-Formen ineinander) [97]. Da diese Konformationsänderung sehr schnell erfolgt, liefert die Röntgenstrukturanalyse nur ein mittleres Bild mit D_{3h} -symmetrischen Anionen und hexagonaler Kristallsymmetrie. Durch Einkristallstrukturbestimmungen bei tiefen Temperaturen ließe sich diese These eventuell bestätigen, da hier die Oszillation „eingefroren“ werden könnte.

Die ebenfalls in dieser Arbeit untersuchte Verbindung LiMgN , welche bereits 1948 von JUZA ET AL. beschrieben wurde [8], kristallisiert in einer Variante des *anti*-Fluorit-Strukturtyps. Stickstoff bildet das Motiv einer kubisch dichteste Kugelpackung. Magnesium und Lithium besetzen im Verhältnis 1:1 in statistischer Weise alle Tetraederlücken (Abb. 2.3; siehe hierzu auch Abschnitt 4.5, S. 102 ff).

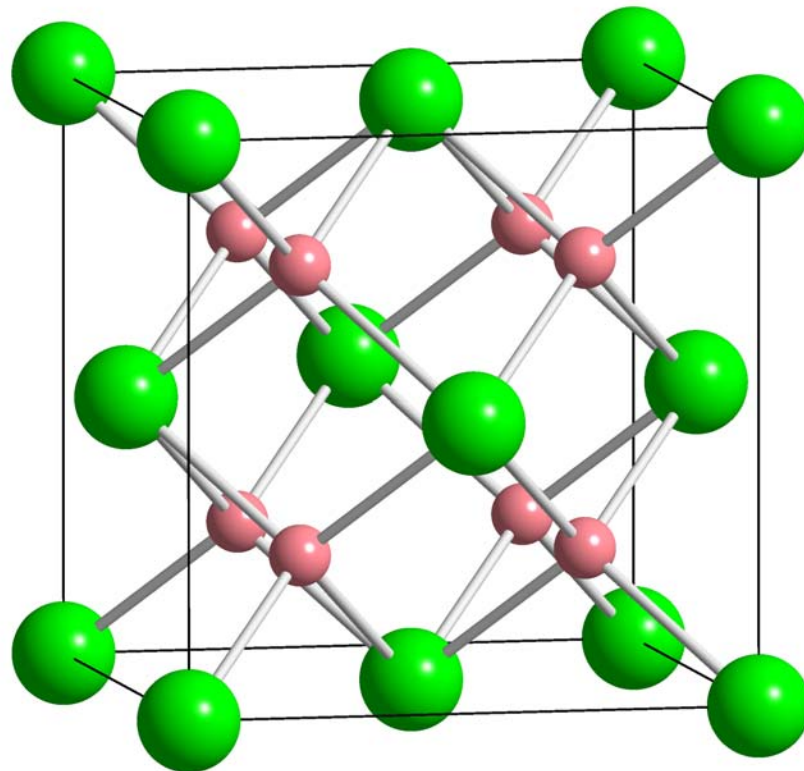


Abb. 2.3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von LiMgN
Li und Mg besetzen in statistischer Art und Weise jeweils die Hälfte der Tetraederlücken in dem von Stickstoff gebildeten fcc-Gitter.

Neben LiMgN sind in den Systemen Li–EA–N (EA = Be, Mg, Ca, Sr und Ba) die Verbindungen LiBeN [98], LiCaN [99], LiSrN [100] und Li₄SrN₂ [99] bekannt und hinsichtlich ihrer Kristallstrukturen geklärt. Über die Existenz von LiBaN wurde berichtet [101], eine Aufklärung der Kristallstruktur steht jedoch noch aus. In der Struktur von LiBeN sind die Lithiumionen tetraedrisch, die Berylliumionen hingegen trigonal von Stickstoff koordiniert. Die nahezu planaren BeN₃-Einheiten sind über gemeinsame Ecken und Kanten zu gewellten Schichten aus Acht- und Vierringen (4.8²-Netze) verknüpft (${}^2_{\infty}$ [BeN_{3/3}]⁻-Teilstruktur). Diese Schichten werden über Lithiumionen zu einem dreidimensionalen Verband verknüpft (Abb. 2.4).

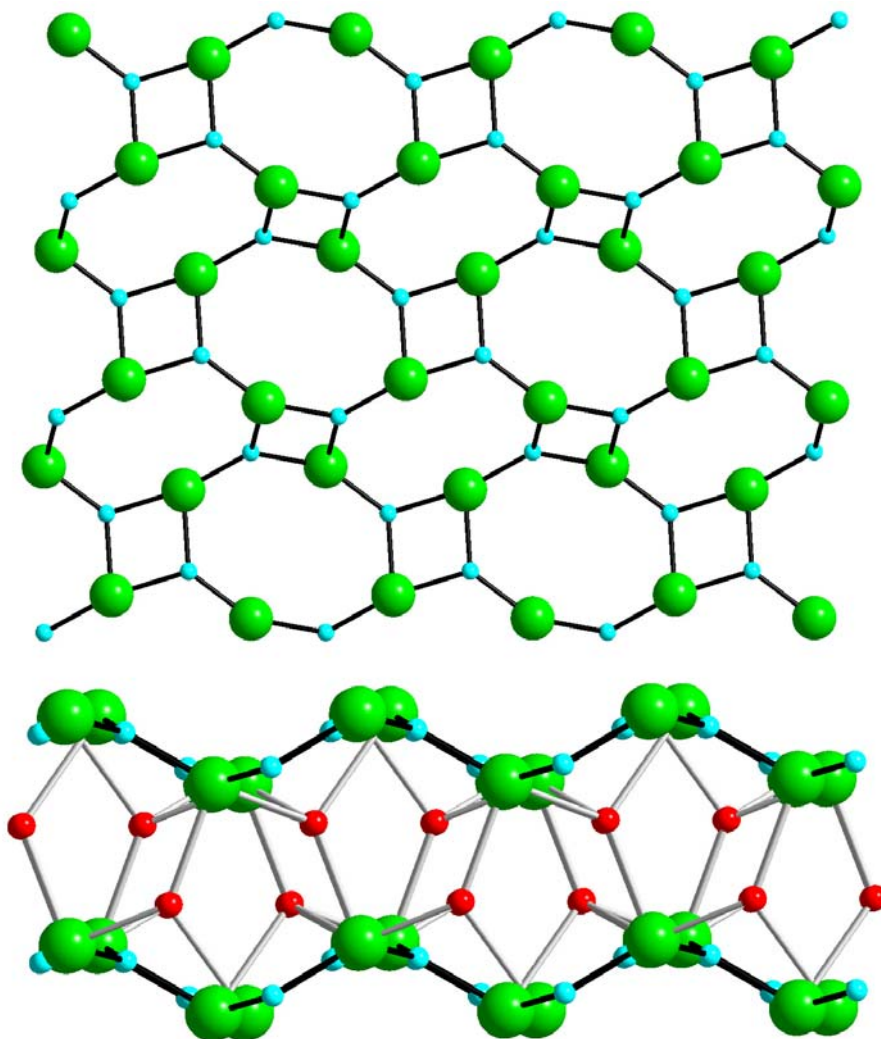


Abb. 2.4: Ausschnitte aus der Kristallstruktur von LiBeN
Oben: Aufsicht auf eine ${}^2_{\infty}$ [BeN_{3/3}]⁻-Schicht; unten: Verknüpfung der gewellten Schichten durch Lithium

Wie bei LiMgN leitet sich die Kristallstruktur von LiCaN vom *anti*-Fluorit-Strukturtyp ab. Im LiCaN sind die Lithium- und Calciumionen jedoch geordnet auf die Tetraederlücken verteilt. Die Lithiumionen sind deutlich aus den Zentren der Tetraederlücken auf eine Tetraederfläche herausgerückt und befinden sich in trigonaler Koordination durch Stickstoff (Abb. 2.5; siehe hierzu auch Abschnitt 4.5, S. 102 ff.).

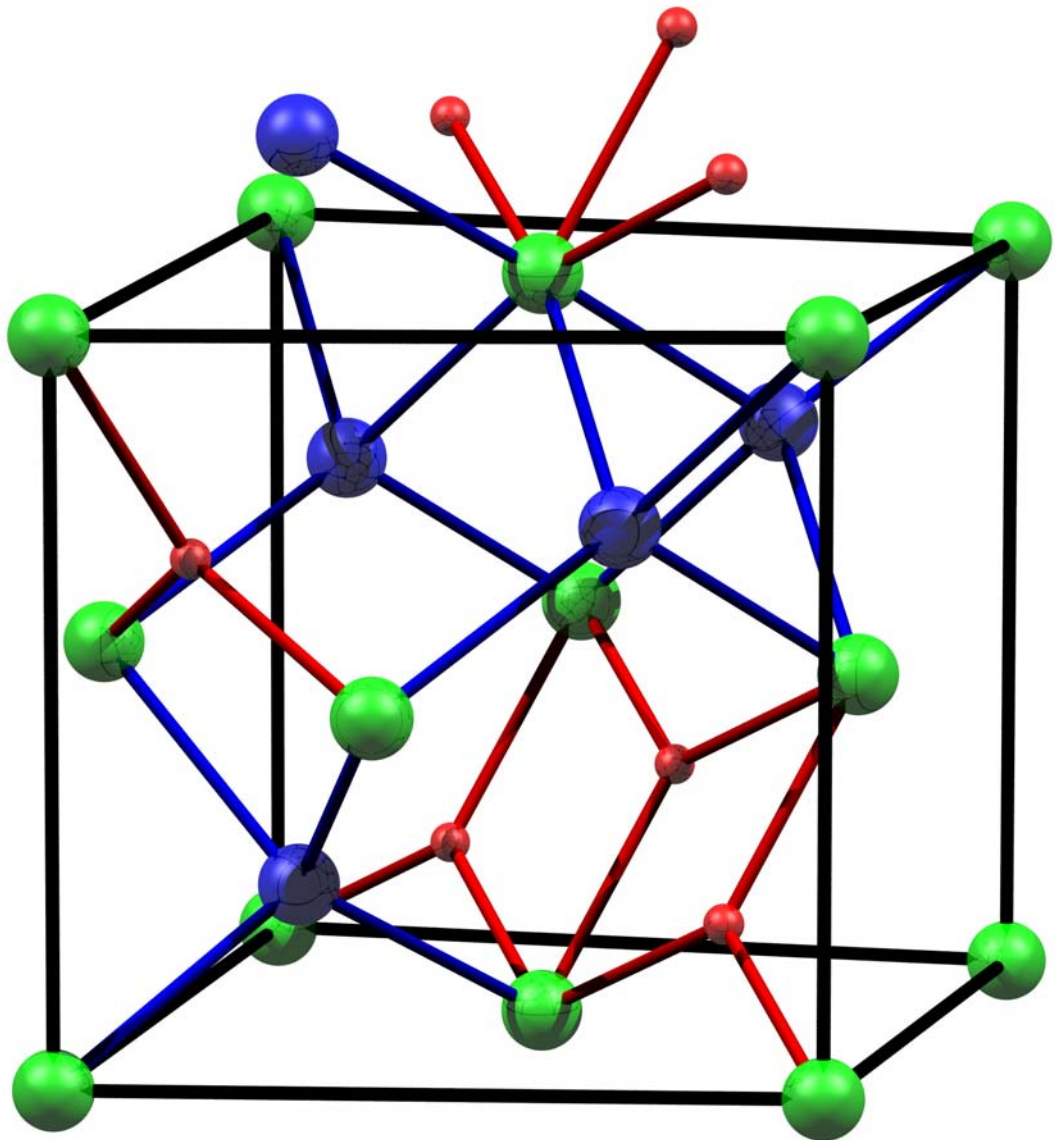


Abb. 2.5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von LiCaN in Form der pseudokubischen „Elementarzelle“
Lithium befindet sich in trigonal-planarer und Calcium in tetraedrischer Koordination durch Stickstoff.

LiSrN kristallisiert im YCoC-Strukturtyp [102]. Die Kristallstruktur enthält über gemeinsame Kanten und Ecken verknüpfte orthorhombische Bipyramiden ${}^3_{\infty}(\text{NLi}_{2/2}\text{Sr}_{4/4})$ und zeichnet sich durch die Ausbildung von ${}^1_{\infty}[\text{LiN}_{2/2}^-]$ -Ketten aus (Abb. 2.6).

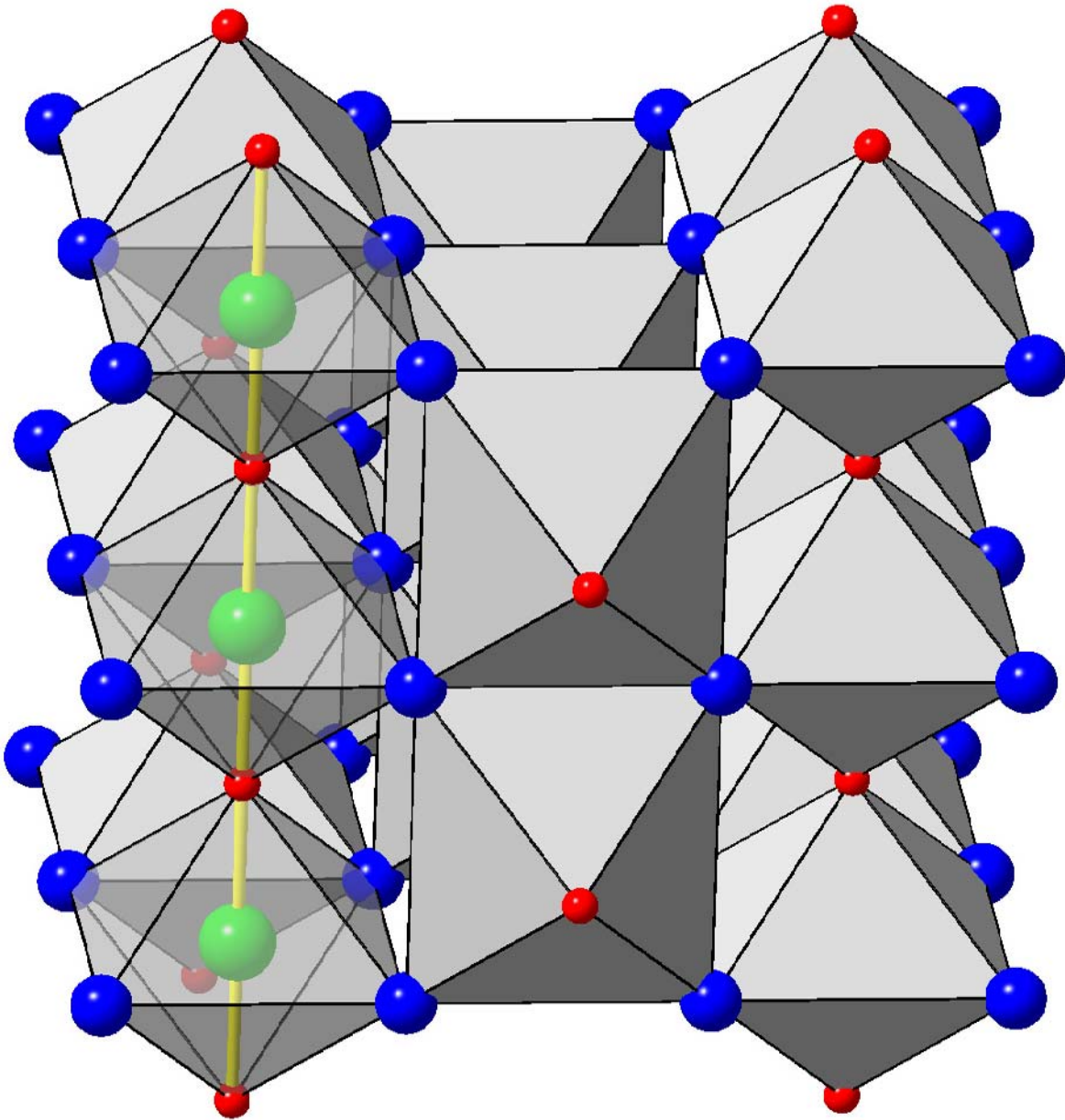


Abb. 2.6: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **LiSrN**
 Durch die Verknüpfung von orthorhombischen Bipyramiden (NSr_4Li_2) über gemeinsame Ecken und Kanten werden ${}^1_{\infty}[\text{LiN}_{2/2}^-]$ -Ketten ausgebildet (exemplarisch in halbdurchsichtigen Polyedern dargestellt).

In der Kristallstruktur von Li_4SrN_2 ist Stickstoff pentagonal-bipyramidal ($\text{Sr}_{\text{äq}} (2\times)$, $\text{Li}_{\text{äq}} (3\times)$ sowie $\text{Li}_{\text{ax}} (2\times)$) koordiniert. Durch Verknüpfung dieser pentagonalen Bipyramiden über gemeinsame Ecken und Kanten werden Doppelschichten ausgebildet, welche sich vom Li_3N -Strukturtyp ableiten. Diese Doppelschichten sind über gemeinsame Ecken mit den Nachbarschichten, jeweils um 90° zueinander verdreht, zu einem dreidimensionalen Verband verknüpft. Auch diese Kristallstruktur enthält ${}^1_\infty[\text{LiN}_{2/2}^{2-}]$ -Ketten (Abb. 2.7).

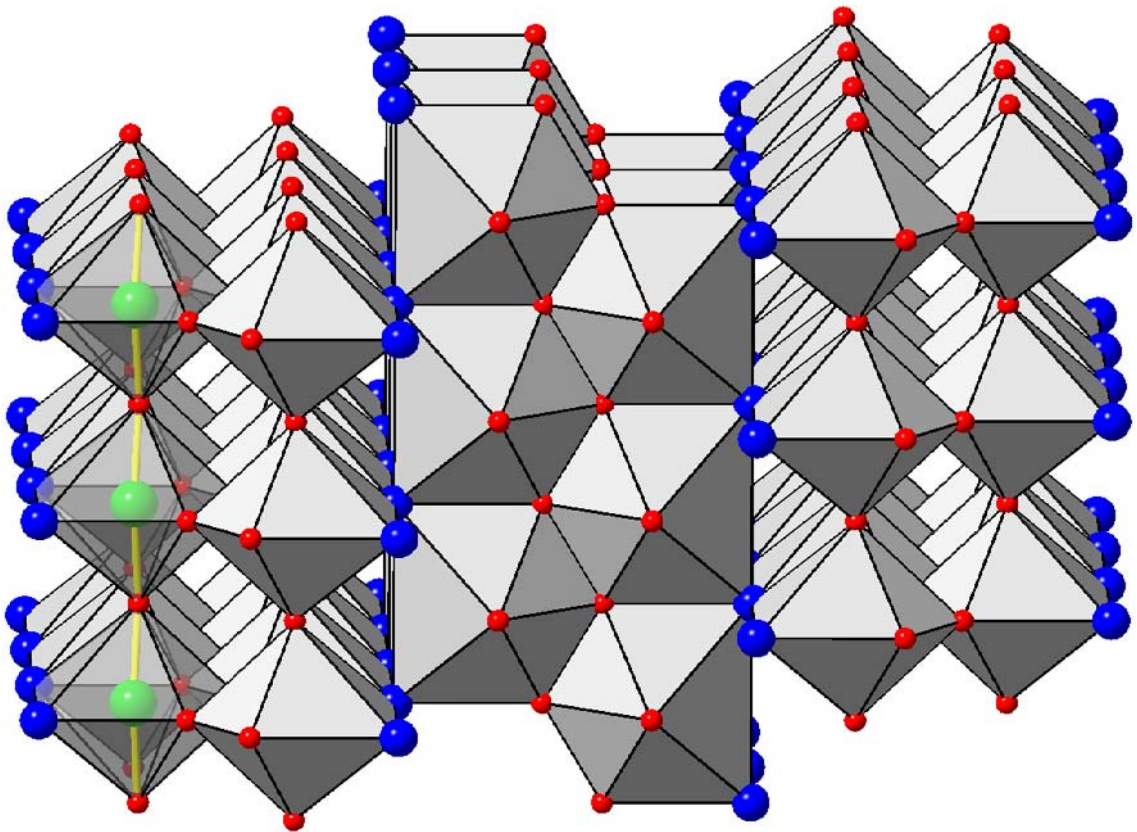


Abb. 2.7: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Li_4SrN_2 . Pentagonale Bipyramiden ($\text{NSr}_2\text{Li}_3\text{Li}_2$) sind über gemeinsame Ecken und Kanten zu Doppelschichtpaketen verknüpft, welche alternierend mit den Nachbarschichten über gemeinsame Ecken verknüpft sind. Exemplarisch ist eine ${}^1_\infty[\text{LiN}_{2/2}^{2-}]$ -Kette in den halbdurchsichtigen Polyedern dargestellt.

3 Präparation und Untersuchungsmethoden

3.1 Probenpräparation

3.1.1 Spezifikation und Handhabung der Edukte

In Tabelle 3.1.1 sind die Elemente aufgeführt, die zur Darstellung der in dieser Arbeit synthetisierten Nitridverbindungen Verwendung fanden. Das eingesetzte Mangan wurde vor der Synthese zunächst mit verdünnter Salpetersäure von der anhaftenden Oxidschicht befreit. Die zur Synthese eingesetzten Gase wurden über einem Molekularsieb (Merck) getrocknet und mit einem BTS-Katalysator (Merck) von Sauerstoffresten befreit.

Alle Präparationsschritte wurden zum Schutz der Edukte und Produkte vor Luft und Feuchtigkeit, sofern nicht anders vermerkt, in einer Handschuhbox unter Schutzgasatmosphäre (Argon, Fa. Braun bzw. Stickstoff, Eigenbau TU Darmstadt) durchgeführt.

Tab. 3.1.1: *Reinheit und Herkunft der Edukte*

Substanz	Form und Reinheit [%]	Hersteller
Lithium	Stäbe, 99.9	Alfa
Calcium	dentritische Stücke, 99.9	Alfa
Strontium	dentritische Stücke, 99.9	Alfa
Barium	dentritische Stücke, 99.9	Alfa
Magnesium	Chips, > 99.9	Strem Chemicals
Mangan	Stücke, 99.99	Chempur
Rhenium	Pulver, 99.9	ABCR
Chrom	Pulver, 99.99	Chempur
Titan	Pulver, 99.5	Chempur
Vanadium	Pulver, 99.7	Chempur
Eisen	Pulver, 99.5	Merck
Zink	Pulver, 99.9	Merck
Kupfer	Pulver, 99.95	Chempur
Nickel	Pulver, 99.8	Schuchard München
Stickstoff	Gas, 5.0	Messer Griesheim
Argon	Gas, 5.0	Messer Griesheim

3.1.2 Darstellung von Nitridverbindungen

Zur Darstellung multinärer Nitridverbindungen wurden die Metalle in einer Handschuhbox zerkleinert und in einen Tiegel eingewogen. In einigen Fällen kamen anstelle der Elemente die binären Nitride zur Synthese multinärer Nitridverbindungen zum Einsatz. Als Tiegelmaterial zeigte sich Tantal als besonders gut geeignet, da es bei

den gewählten Reaktionsbedingungen gegenüber Lithium und den Erdalkalimetallen inert ist. Im Vergleich hierzu erwies sich Wolfram als deutlich reaktiveres Tiegelmaterial. Die Beobachtung von GUDAT [80], daß eine dünne, passivierende Schicht aus $\text{Li}_6[\text{WN}_4]$ [40] die weitere Reaktion mit dem Wolframtiegel verhindert, konnte bei den in dieser Arbeit gewählten Versuchsbedingungen nicht bestätigt werden. Von der Verwendung oxidischer (Al_2O_3 , ZrO_2) und nitridischer (BN) Tiegelmaterialien bzw. Tiegeln aus Glas-Kohlenstoff wurde grundsätzlich abgesehen, da diese Materialien bei höheren Temperaturen mit Lithium- und Erdalkalimetallschmelzen bzw. deren Nitriden unerwünschte Reaktionsprodukte bilden können (z.B. Oxoverbindungen, Cyanide und Cyanamide) [33, 103, 104].

Die Darstellung der Nitride und Nitridometallate erfolgte in Reaktionsapparaturen aus Quarzglas (Abb. 3.1.1), die mit je einer verschließbaren Gaseinlaß- und -auslaßvorrichtung versehen waren. Da abdampfendes Lithium und Erdalkalimetall im Quarzglas Kristallisationen hervorrufen und dies zur raschen Zerstörung der Apparatur führt, wurden die Tiegel durch eine nach oben hin offene Schutzhülse aus Edelstahl vom Glas separiert. Nach Verschließen des Quarzrohrs mit einer Glaskappe und Ausschleusen aus der Handschuhbox wurde der Gaseinlaß an die Gaszuleitung angeschlossen und der Gasauslaß mit einem mit Paraffinöl befüllten Gasblasenzähler zur qualitativen Feststellung des Gasstroms versehen. Die Apparatur wurde anschließend senkrecht in einen Rohrofen mit Widerstandsheizung (Eigenbau TU Darmstadt; Fa. Reetz LOBA 1200-50-450, MPI-CPfS, Dresden) eingebracht. Die Steuerung erfolgte durch programmierbare Temperaturregler der Firma Eurotherm.

Die Reaktionsführung zur Darstellung von Nitriden und Nitridometallaten war vom untersuchten System abhängig. Günstig erwies sich die Vorgehensweise, die Metalle zunächst unter Argon aufzuheizen und anschließend bei erhöhter Temperatur mit Stickstoff umzusetzen. Hierbei entstanden, wie bereits von HÖHN [95] beschrieben, in den meisten Fällen Kristalle deutlich besserer Qualität als beim unmittelbaren Erhitzen der Metalle unter Stickstoff bzw. bei der Umsetzung binärer Nitride. Einige Verbindungen ließen sich nur nach ersterer Methode darstellen. Dies liegt zum einen an der besseren Durchmischung des Lithiums mit den Erdalkali- und Übergangsmetallen. Zum anderen entstehen beim Aufheizen der Metalle unter Stickstoff sofort die binären Nitride des Lithiums, der Erdalkali- und teilweise auch der Übergangsmetalle. Diese können anschließend nur in einer langsamen Fest-Fest-Reaktion miteinander zu Nitridverbindungen reagieren. Die gewählte Technik ermöglicht die Umsetzung einer Lithium-Erdalkali-Übergangsmetall-Schmelze¹ mit gasförmigem Stickstoff. Weiterhin

¹Lithium bildet bei erhöhter Temperatur mit den Erdalkalimetallen homogene Schmelzen. Die verwendeten Übergangsmetalle zeigen in den binären Phasendiagrammen mit Lithium bzw. den Erdalkalimetallen oftmals eine Randlöslichkeit, wodurch zumindest von einer Aktivierung des Übergangsmetalle durch die Lithium-Erdalkalimetall-Schmelze ausgegangen werden kann.

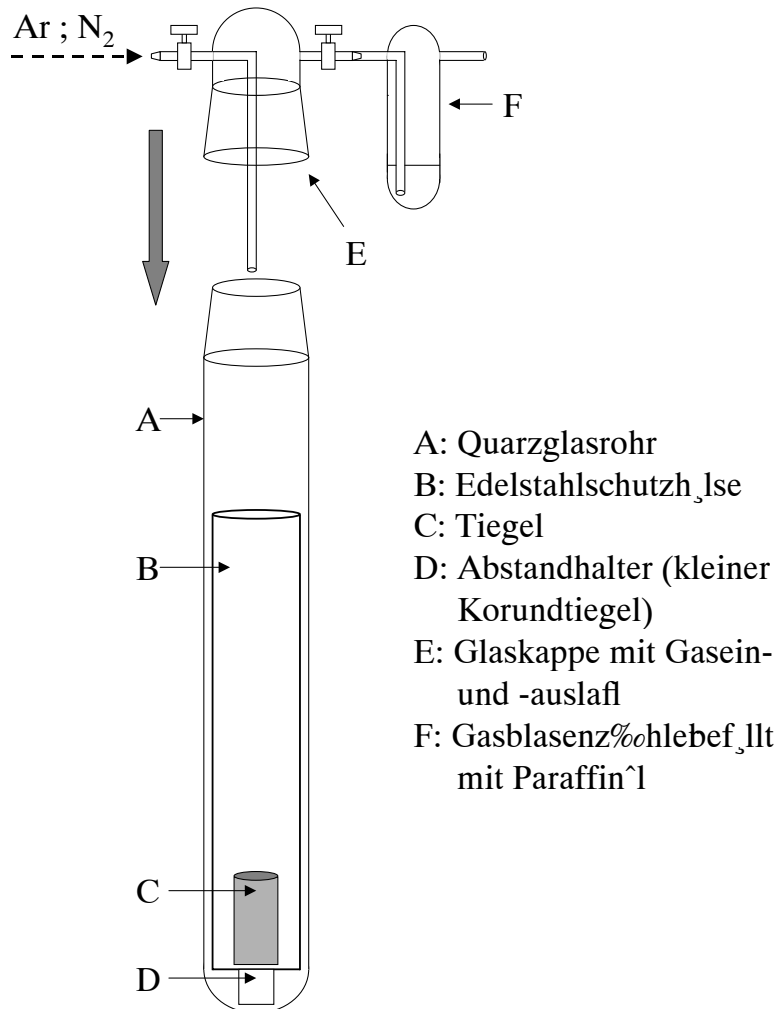


Abb. 3.1.1: Schematische Darstellung der Syntheseapparatur
 Diese wurde zur Reaktion senkrecht in einen Rohrofen eingebracht.

führt vermutlich die diffusionskontrollierte Verdrängung des Argons durch den molekularen Stickstoff und die damit verbundene zunächst langsame Reaktion mit der Metallschmelze zu einer höheren Kristallinität der Produkte.

Da die Reaktionsprodukte durch die hier angewendete Synthesemethode über Metallschmelzen teilweise sehr fest an den Tiegel anhafteten, wurden diese zur weiteren Untersuchung mechanisch abgelöst.

3.1.3 Darstellung binärer Reaktionskomponenten

3.1.3.1 Lithiumnitrid

Zur Darstellung von Li_3N wurde Lithium in einem Tantaliegel unter strömendem Stickstoff innerhalb von 10 h auf $500\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt, 10 h bei dieser Temperatur belassen und innerhalb von 5 h auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Nach Zerkleinern des Reaktionsproduktes im Achatmörser wurde es erneut mit strömendem Stickstoff bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktion gebracht, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen (Aufheizphase: 2 h, Haltezeit: 10 h, Abkühlphase: 5 h).

3.1.3.2 Magnesium- und Calciumnitrid

Zur Synthese von Magnesiumnitrid wurde Magnesium in einem Tantaliegel unter strömendem Stickstoff innerhalb von 10 h auf $600\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt, 10 h bei dieser Temperatur belassen und innerhalb von 5 h auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Nach Zerkleinern des Reaktionsproduktes im Achatmörser erfolgte eine nochmalige Umsetzung mit Stickstoff unter gleichen Reaktionsbedingungen.

Die Darstellung von Calciumnitrid erfolgte analog. Die Reaktion wurde jedoch bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

3.1.3.3 Chromnitride ($\text{CrN}/\text{Cr}_2\text{N}$)

Ein Gemisch von $\text{CrN}/\text{Cr}_2\text{N}$ (Verhältnis 1:1) wurde durch zweimaliges Nitridieren von Chrompulver im Stickstoffstrom bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ (12 h) in einem Tantaliegel erhalten. Zwischen den Nitridierungsschritten wurde das Reaktionsprodukt im Achatmörser zerkleinert.

3.2 Untersuchungsmethoden

In den folgenden Abschnitten soll eine kurze Beschreibung der verwendeten Untersuchungsmethoden, der Meßapparaturen sowie der jeweils angepaßten Probenpräparationen gegeben werden.

3.2.1 Röntgenographische Untersuchungen an Pulvern

Zur ersten Charakterisierung der Reaktionsprodukte wurden Röntgenpulverdiagramme angefertigt. Hierzu dienten Röntgenpulverdiffraktometer (Stoe STADI P2, CuK_α -Strahlung, Ge-Monochromator, linearer ortsempfindlicher Detektor mit einem Meßbereich von 5 ° ; TU Darmstadt und MPI-CPfS, Dresden) sowie Image-Plate Guinier-Kameras (Huber 670, CuK_α - und CoK_α -Strahlung, Quarz-Monochromator; MPI-CPfS,

Dresden). Die Verwendung von CoK_α -Strahlung schied in der Mehrzahl der Fälle aus, da diese entweder aufgrund störender Röntgenfluoreszenz bei den manganhaltigen Proben ungeeignet war oder durch ihre größere Wellenlänge stärker von der Probe absorbiert wurde. Die Proben wurden in Achatmörsern fein verrieben und in Lindemann-Kapillaren (Hilgenberg; $\varnothing_{\text{au\ss en}}$: 0.2 – 0.5 mm, Wandstärke: 0.01 mm) eingebracht, welche anschließend in der Handschuhbox mit einem glühenden Platindraht abgeschmolzen wurden. Für die Messung von Röntgenpulverdiagrammen bei erhöhten Temperaturen fanden Kapillaren aus Quarzglas (W. Müller; $\varnothing_{\text{au\ss en}}$: 0.5 mm, Wandstärke: 0.01 mm) Verwendung, die mit geschmolzenem Pycein verschlossen wurden. Zur Phasentidentifikation wurden die gemessenen Röntgenpulverdiagramme mit Strichdiagrammen verglichen, welche aus den Strukturdaten bekannter Verbindungen berechnet wurden [P1]. Bei ausgewählten Verbindungen wurden die Pulverdaten auch zur genauen Bestimmung der Gitterparameter [P1, P3] oder zur Kristallstrukturverfeinerung mit der Rietveldmethode [105], [P3] verwendet.

3.2.2 Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen

Die Kristallstrukturbestimmungen der in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen erfolgten durch röntgenographische Einkristallmethoden. Hierfür wurden Teile der Proben mit getrocknetem Paraffinöl übergossen und aus der Handschuhbox ausgeschleust. Sie konnten so mehrere Wochen an Luft gelagert werden, bevor merkliche Zersetzungserscheinungen zu erkennen waren. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden unter dem Binokular ausgelesen. Diese wurden in spitz ausgezogene Lindemann-Kapillaren (Hilgenberg; $\varnothing_{\text{au\ss en}}$: 0.1 – 0.3 mm, Wandstärke: 0.01 mm) mit Hilfe eines Glasfadens eingebracht, durch Verkeilen zwischen den Glaswänden der Kapillaren fixiert und eingeschmolzen. Zur Überprüfung der Kristallqualität, einer ersten Bestimmung der Gitterparameter sowie den systematischen Auslöschungsbedingungen wurden Filmaufnahmen nach Burger-Precession-, de Jong-Bouman- (MoK_α -Strahlung) und Weissenberg-Techniken (CuK_α -Strahlung) durchgeführt. Am MPI-CPfS wurden für diese Aufnahmen anstelle von Röntgenfilmen Image-Plates eingesetzt.

Die Messung der Reflexintensitäten zur Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstrukturen erfolgte sowohl mit automatischen Vierkreisdiffraktometern (Siemens P4, MoK_α -Strahlung, TU Darmstadt; Stoe STADI4, MoK_α -Strahlung und Rigaku AFC7-Mercury CCD², MoK_α -Strahlung, MPI-CPfS, Dresden) als auch mit einem Einkristalldiffraktometer mit Image-Plate (Stoe IPDS, AgK_α -Strahlung, MPI-CPfS, Dresden) bei Temperaturen zwischen 20 – 25 °C. Die Gitterparameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus mindesten 25 ausgesuchten Reflexen bestimmt.

²Dieses Diffraktometer kann sowohl mit Szintillationszähler als auch mit CCD-Flächendetektor betrieben werden.

Bei der anschließenden Datenreduktion erfolgten Lorentz- und Polarisationskorrekturen. Absorptionskorrekturen wurden semiempirisch mittels Ψ -Scan (Siemens P4, Stoe STADI4 und Rigaku AFC7 bei Verwendung des Szintillationszählers), über symmetrieäquivalente Reflexe (Rigaku AFC7 bei Verwendung des CCD-Flächendetektors) sowie numerisch über indizierte Kristallflächen (Stoe IPDS) durchgeführt. Die Kristallstrukturen der Verbindungen wurden in der Mehrzahl der Fälle durch Bestimmung der Phasenbeziehungen der Streuamplituden mit direkten Methoden und teilweise auch durch Patterson-Methoden gelöst [P2]. Das sich ergebende Strukturmodell, welches in der Regel nur die Elemente höherer Ordnungszahl enthielt, wurde anschließend nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Im Laufe der Kristallstrukturverfeinerung konnten die Positionen der Elemente niedriger Ordnungszahl (Lithium, Stickstoff und Sauerstoff) durch Fourier- und Differenzfourieranalysen aus dem bestehenden Kristallstrukturmodell ermittelt und ebenfalls verfeinert werden [P2].

Weitergehende Informationen zur Kristallstrukturbestimmung mit Röntgenmethoden am Einkristall sind beispielsweise den Lehrbüchern [106–108] zu entnehmen. Im Anhang (Abschnitt 6.4, S. 134 ff.) sind wichtige Definitionen zur Röntgenbeugung, die in dieser Arbeit verwendet wurden, angegeben.

3.2.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Zur semiquantitativen Bestimmung der Elementzusammensetzung erhaltener Kristalle oder Kristallagglomerate wurde die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) eingesetzt. Diese ist in den verwendeten Rasterelektronenmikroskopen (Joel JSM 6400 + Link QX 2000, TU Darmstadt; Philips XL 30, MPI-CPfS, Dresden) implementiert. Das zerstörungsfreie Verfahren erlaubt die Detektion der Elemente mit der Ordnungszahl ≥ 5 (bzw. ≥ 9 mit dem Joel JSM 6400 + Link QX 2000), wobei die quantitative Bestimmung der Elemente mit abnehmender Ordnungszahl zunehmend problematisch wird. Die Proben wurden zur rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung in einer Handschuhbox unter Schutzgasatmosphäre auf einem Probenträger aus Messing oder Aluminium fixiert. Hierzu diente ein elektrisch leitendes Klebeband. Um die Substanzen vor Reaktion mit feuchter Luft zu schützen, wurden diese mit einem „Shuttle-System“ aus der Handschuhbox in das Elektronenmikroskop überführt. Die Anregungsspannung für die Analysen betrug je nach Probe 15–30 kV.

3.2.4 UV/VIS-Spektroskopie

Zur Bestimmung der optischen Bandlücke ausgewählter Verbindungen wurden Spektren im ultravioletten, visuellen und nahen infraroten Wellenlängenbereich mit der

Technik der diffusen Reflexion aufgenommen (Varian, CARY 500 Scan; MPI-CPfS, Dresden). Die untersuchten Verbindungen wurden unter dem Mikroskop in einer Handschuhbox unter Argon aus den Substanzgemischen aussortiert und in einen Kugelmühleneinsatz aus Achat überführt. Eine definierte Menge eines Weißstandards (BaSO_4) wurde hinzugegeben und das Gemisch mehrere Stunden lang gemahlen. Ein Verhältnis von 1:10 der zu untersuchenden Substanz zum Standard stellte sich für die Messungen als günstig heraus. Als Referenz diente der reine Weißstandard, der vorher genauso lange gemahlen wurde wie die Probe. Die Proben wurden in eine luftdicht verschließbare Meßkammer gefüllt, um sie vor Reaktion mit Luft und Feuchtigkeit zu schützen. Für reproduzierbare Meßergebnisse mußte die Oberfläche der Probe möglichst plan sein.

Zunächst wurde ein Spektrum des Weißstandards im Wellenlängenbereich von 190–2500 nm gemessen. Nach anschließender Messung des Substanz-Standard-Gemisches im gleichen Wellenlängenbereich wurden die Intensitäten des Probenspektrums durch die des Weißstandards dividiert. Durch diese Technik konnte ein Spektrum erhalten werden, welches dem Absorptionsspektrum der reinen Verbindung entsprach [109]. Zunächst wurden Spektren von Verbindungen mit bekannter optischer Bandlücke aufgenommen, um die Verdünnung der Probe mit Weißstandard sowie die Präparations- und Meßbedingungen zu optimieren. Als Testsubstanzen fanden ZnO und GaAs Verwendung (Abb. 3.2.1). Zur Bestimmung der optischen Bandlücken wurde die 1. Ableitung der diffusen Reflexion nach der Wellenlänge numerisch bestimmt³ [P9]. Die Wellenlänge am Punkt der maximalen Steigung im Bereich der Absorptionskante (= Maximum in der 1. Ableitung bzw. Wendepunkt der Kurve) wurde in die ihr entsprechende Photonenenergie (eV) umgerechnet. Somit konnten die Bandlücken mit guter Übereinstimmung zu den Literaturwerten ermittelt werden (**ZnO**: Literatur: 3.23 eV [110], diese Arbeit: 3.25 eV; **GaAs**: Literatur: 1.41 [111], diese Arbeit: 1.41 eV). Im Vergleich zum Spektrum des ZnO mit relativ scharfer (steiler) Absorptionskante im Bereich der Bandlücke weist das von GaAs einen deutlich flacheren Verlauf auf.

3.2.5 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (OES-ICP)

Zur quantitativen Bestimmung von Lithium, Erdalkali- und Übergangsmetallen in ausgewählten Proben wurde die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (OES-ICP) (Varian Vista RL; MPI-CPfS, Dresden) eingesetzt. Hierfür wurden drei Proben zu je 10 mg in Zinnkapseln eingewogen, welche im Anschluß daran durch Zusammendrücken und Falzen verschlossen und aus der Handschuhbox genom-

³Gleichzeitig wurde eine Glättung der Messung durchgeführt, um starke Spitzen in der 1. Ableitung zu reduzieren, die durch „Rauschen“ hervorgerufen wurden. Die Lage des Maximums wurde dadurch jedoch nicht verfälscht. Die eigentlichen Meßkurven sind in den Diagrammen ungeglättet abgebildet.

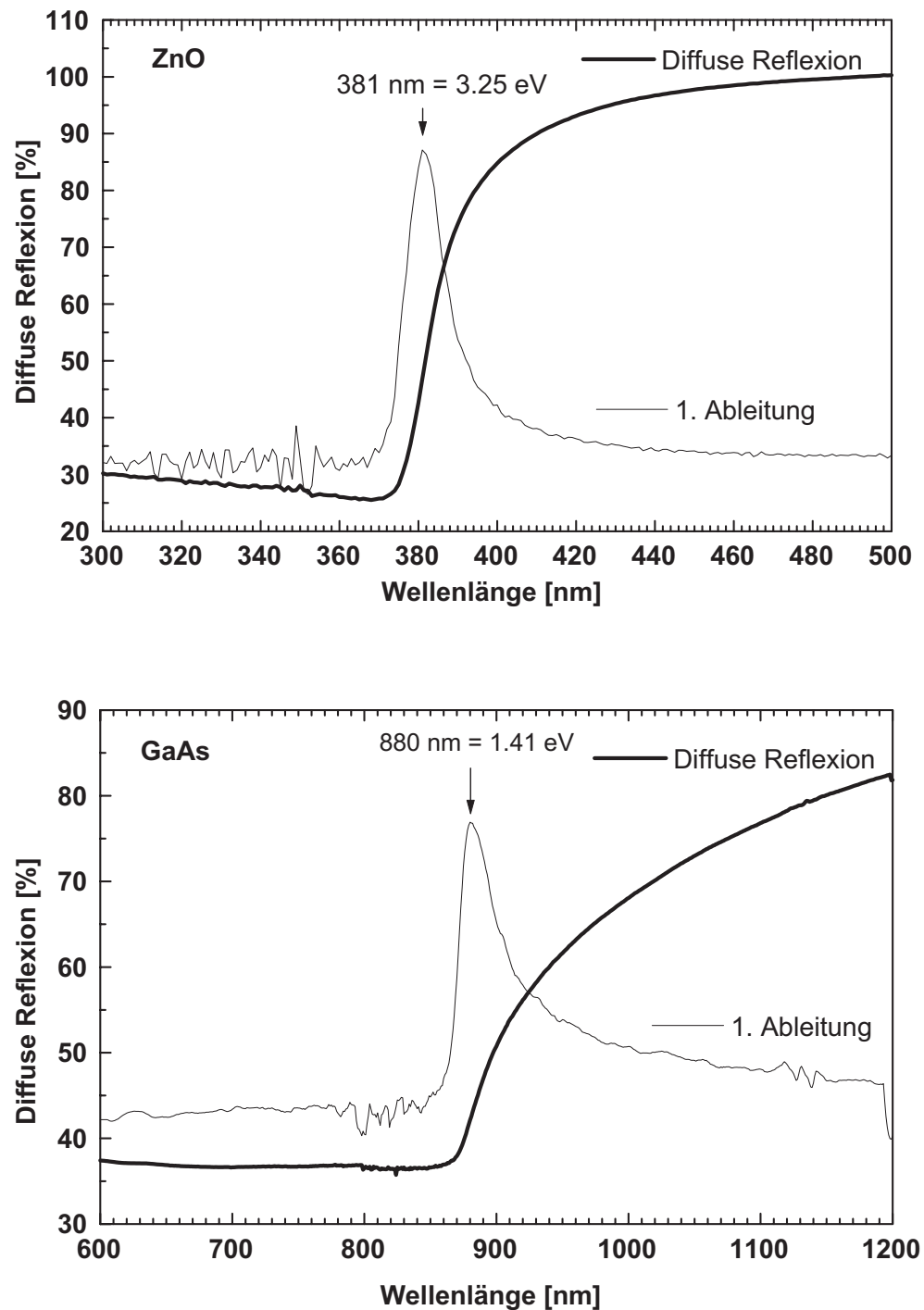


Abb. 3.2.1: Diffuse Reflexionsspektren von ZnO (oben) und GaAs (unten) im Bereich der Absorptionskante (dicke Linien) und 1. Ableitungen zur Bestimmung der optischen Bandlücken (dünne Linien)
Die Messung dieser Spektren diente zur Überprüfung des Spektrometers sowie der Präparationsbedingungen.

men wurden. Anschließend wurde die Kapsel in halbkonzentrierter Salzsäure aufgelöst und mit destilliertem Wasser auf ein definiertes Volumen aufgefüllt. Die so erhaltenen Proben konnten unmittelbar als Aerosol (Trägergas Ar) mit dem OES-ICP analysiert werden.

3.2.6 Quantitative Stickstoff- und Sauerstoffbestimmung

Zur Stickstoff- und Sauerstoffbestimmung wurden die Substanzen in Zinnkapseln eingewogen (ca. 20 mg), durch Zusammendrücken und Falzen verschlossen und aus der Handschuhbox geschleust. Die Bestimmung von Stickstoff und Sauerstoff erfolgte mittels einer Trägergas-Heißextraktion (Leco TC-436 DR, Ofen: EF 500) aus dem Feststoff.

3.2.7 Differenz-Thermoanalyse (DTA), Thermogravimetrie (TG) und Difference-Scanning-Calorimetrie (DSC)

Zur Untersuchung von Phasenumwandlungen und thermischer Stabilität der dargestellten Nitridverbindungen wurden DTA/TG-Analysen durchgeführt (Netzsch STA 409, Thermoelement Typ S, max. 1600 °C). Für die Messungen kamen als Proben- und Referenzbehältnisse Tiegel aus Korund und Nickel zum Einsatz. Die Tiegel wurden durch einen Deckel mit Loch (zum Gasausgleich) verschlossen. Die thermischen Untersuchungen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre. Das Gas wurde, wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, getrocknet und von Sauerstoffresten befreit. Die Substanzeinwaagen lagen zwischen 20 – 40 mg. Die Proben bestanden in den meisten Fällen aus Kristallen und Kristallaggregaten, die unter dem Binokular in einer Handschuhbox aus Substanzgemischen ausgelesen und in einem Achatmörser grob zerkleinert wurden. Bei phasenreinen Substanzen kamen auch pulverförmige Proben zum Einsatz. Die Substanzen wurden in die Tiegel eingebracht und verschlossen. Die Tiegel wurden in luftdichten Flaschen aus der Handschuhbox geschleust. Nach dem Einbringen in die DTA/TG-Apparatur wurde die Reaktionskammer sofort evakuiert und mit Stickstoff geflutet. Anzeichen auf Reaktionen der Substanzen mit Feuchtigkeit und Sauerstoff während der Überführung in die Apparatur konnten durch Röntgenpulveranalysen der Proben nach der DTA/TG-Messung ausgeschlossen werden. Die Aufheiz- und Abkühlraten lagen bei 5 °C/min. Bei Erreichen der Endtemperatur der Aufheizphase erfolgte sofortige Abkühlung ohne weitere Haltezeit. Während der Abkühlphase wurde die Messung bei 200 °C abgebrochen, da ab dieser Temperatur ein lineares Abkühlen gerätebedingt nicht mehr gewährleistet werden kann. Die Auswertung der Messungen erfolgte mit einer kommerziell erhältlichen Software der Firma Netzsch [P6]. Hiermit wurden die Start- (Onset) und Endtemperaturen sowie die Maxima der thermischen Effekte bestimmt.

Zur Enthalpiebestimmung von Phasenumwandlungen wurden DSC-Messungen (Netzsch; DSC 204 Phoenix) in kaltverschweißten Gold-Tiegeln (Eigenbau) unter Argon durchgeführt. Die Apparatur wurde vor den Messungen mit fünf Standardsubstanzen im Temperaturbereich 50 – 550 °C kalibriert.

3.2.8 Messungen der magnetischen Suszeptibilität

Zur Messung der magnetischen Suszeptibilität ausgewählter Nitridometallate kam ein Magnetometer mit SQUID-Detektor (**S**uperconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice) (Quantum Design, MPMS XL-7; MPI-CPfS, Dresden) zum Einsatz. Die Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich von 1.8 – 300 K. Die Probe konnte zusätzlich mit einem Ofen bis ca. 700 K aufgeheizt werden. Die angelegten Feldstärken lagen zwischen 0.2 – 70 kOe. Geeignete Kristalle wurden unter einem Binokular in einer Handschuhbox aus den Proben ausgewählt. Anschließend wurden sie in Röhrchen aus Suprasil-Glas (Länge: 120 mm, $\varnothing_{\text{innen}}$: 3.5 mm bzw. Länge: 180 mm, $\varnothing_{\text{innen}}$: 1.8 mm für Messungen im Ofen) eingebracht, welche in der Mitte mit einem Glasboden versehen waren. Die Röhrchen wurden mit einem Glasaufsatz mit Zwei-Wege-Hahn luftdicht verschlossen und aus der Handschuhbox geschleust. Das Quarzglas wurde anschließend durch mehrfaches Evakuieren und Spülen mit Helium⁴ (ca. 700 mbar Gesamtdruck) befüllt. Abschließend wurde das Quarzröhrchen in einer Knallgasflamme abgeschmolzen.

Zur Messung der magnetischen Suszeptibilität bei Temperaturen bis zu 1100 K wurde ein Anton-Paar SUS10 verwendet. Diese Messungen und Probenpräparationen wurden freundlicherweise von der Arbeitsgruppe Prof. Dr. K. Hiebl (Institut für physikalische Chemie, Universität Wien) durchgeführt.

3.2.9 Quantenchemische Rechnungen, Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)

Quantenchemische Berechnungen an ausgewählten Nitridometallaten wurden von DR. Y. GRIN, DR. M. KOHOUT und DR. F.R. WAGNER (MPI-CPfS, Dresden) durchgeführt und interpretiert. Elektronische Strukturen wurden nach dem TB-LMTO-Verfahren-ASA (**T**ight **B**inding - **L**inear **M**uffin-**T**in **O**rbital - **A**tomic **S**phere **A**pproximation) [P8] berechnet. Zur Berechnung der Partialwellen wurde die radiale skalar-relativistische Dirac-Gleichung gelöst. Um die Überlappung der im Rahmen der ASA (mit Korrekturen nach [112]) vergrößerten Atomsphären zu verringern, wurden in den Zwischenräumen Leerkugeln eingefügt. Zur Interpretation der Bindungsverhältnisse wurde die ELF (**E**lektron-**L**ocalization-**F**unction) [113, 114] herangezogen. Diese ist per Definition auf Werte zwischen 0 und 1 beschränkt. Hohe ELF-Werte zeigen Orte

⁴Argon eignet sich als Wärmeübertragsmedium nicht, da es bei tiefen Temperaturen ausfriert.

hoher Lokalisierung an, wie sie in freien Elektronenpaaren und Bindungen vorliegen. Zur genaueren Analyse der ELF wurden topologische Verfahren herangezogen, die auch zur Untersuchung von Elektronendichten verwendet werden [115]. Das Gesamtfeld der ELF wird in Einzugsbereiche der Rumpf- und Bindungsattraktoren sowie in Attraktoren der freien Elektronenpaare aufgeteilt. Integration der Elektronendichte in diesen Bereichen ergibt die Zahl der dazugehörigen Elektronen.

Ergänzend zu den ELF-Rechnungen wurden Bandstruktur- und COHP-Rechnungen (**C**ystal **O**verlap **H**amiltonian **P**opulation), teilweise unter Berücksichtigung von Spinpolarisation, durchgeführt. Dadurch wurden weitere Einblicke zu den Bindungssituationen und elektronischen Strukturen in den Verbindungen erhalten. Durch spinpolarisierte Rechnungen konnten magnetische Eigenschaften der Verbindungen näher charakterisiert werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Kapiteln werden die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen mit ihren Kristallstrukturen beschrieben und diskutiert. An einigen dieser Verbindungen wurden magnetische Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt, optische Spektren zur Bestimmung der Bandlücke aufgenommen und thermische Untersuchungsmethoden angewendet. Bei Verbindungen mit homonuclearen Metall–Metall-Bindungen konnten mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen weitergehende Informationen bezüglich der Art dieser Wechselwirkungen erhalten werden.

4.1 Quaternäre Verbindungen im System Li–EA–Mn–N

Im System Li–EA–Mn–N (EA = Ca, Sr, Ba) waren zu Beginn dieser Arbeit keine quaternären Phasen bekannt. Im Rahmen einer in etwa zeitgleich zu dieser Arbeit durchgeführten Dissertation wurde jedoch die Verbindung $\text{Li}_2\text{Ca}[(\text{Mn}_{1-x}\text{Li}_x)\text{N}]_2$ ($x = 0.06$) [91, 116] dargestellt und charakterisiert.

Für die Planung der Synthesen sowie die Auswertung der Ergebnisse ist eine genaue Kenntnis der in den untersuchten Systemen bekannten ternären und binären Verbindungen unbedingt erforderlich. Im folgenden soll eine kurze Übersicht der in der Literatur beschriebenen binären und ternären Phasen und Phasenbeziehungen gegeben werden. Weiterhin werden die für das jeweils untersuchte System relevanten binären Phasendiagramme vorgestellt, die für die Syntheseplanung von besonderer Bedeutung waren.

Im ternären System Li–Mn–N wurden bisher die Verbindungen $\text{Li}_7[\text{MnN}_4]$ [37] (s. auch Abschnitt 4.2, S. 57ff), Li_3MnN_2 [117] und LiMnN [117] mit Röntgenpulvermethoden charakterisiert. LiMnN ist nach neueren Untersuchungen als $(\text{Li}, \text{Mn})_2\text{N}$ zu beschreiben und kristallisiert im *anti*-Rutil-Strukturtyp [118]. Weiterhin konnte kürzlich die Phase $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}]$ als Variante des Li_3N -Strukturtyps dargestellt und charakterisiert werden [91, 119].

Im ternären System EA–Mn–N (EA = Ca, Sr, Ba) wurde über die Verbindungen $\text{Ca}_3[\text{MnN}_3]$ [64], $(\text{Ca}_3\text{N})_2[\text{MnN}_3]$ [60] sowie $\text{Sr}_3[\text{MnN}_3]$ und $\text{Ba}_3[\text{MnN}_3]$ [58] berichtet. Alle diese Verbindungen enthalten isolierte komplexe Anionen $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3]^{6-}$. Die trigonal planaren Anionen weisen in der Kristallstruktur von $\text{Ca}_3[\text{MnN}_3]$ [64] C_{2v} -Symmetrie, in den anderen hier zitierten Verbindungen hingegen D_{3h} -Symmetrie auf. In der Literaturübersicht (Kapitel 2, S. 3 ff.) wurden diese Verbindungen bereits vorgestellt und diskutiert.

Aus den ternären Systemen Li–EA–N (EA = Ca, Sr, Ba) wurden die Verbindungen LiCaN [99], LiSrN [100], Li_4SrN_2 [99] und LiBaN [101] in der Literatur beschrieben (s. Literaturübersicht in Kapitel 2, S. 3 ff.).

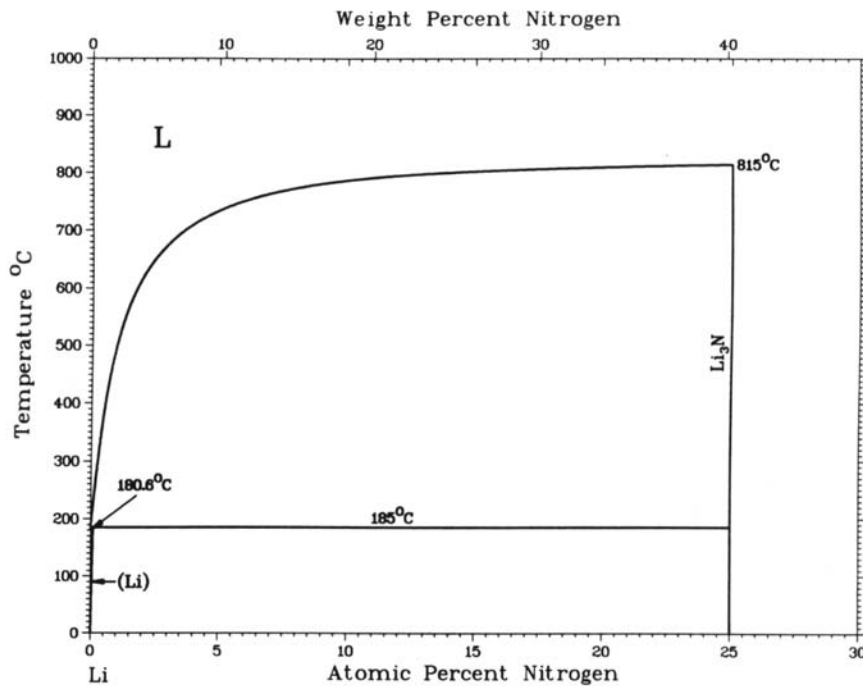


Abb. 4.1.1: Ausschnitt des binären Schmelzdiagramms Li–N im lithiumreichen Teil Li–Li₃N [123]

Zur Syntheseplanung sind die binären Phasendiagramme von Stickstoff mit den eingesetzten Metallen sowie letzterer untereinander von Interesse. Nach dem Ausschnitt des lithiumreichen Teils des Phasendiagramms von Li–N (Abb. 4.1.1) schmilzt das einzige bekannte binäre Nitrid¹ in diesem System Li₃N [16–18, 121, 122] kongruent bei 813 °C. Der Zersetzungsdruck am Schmelzpunkt liegt bei ca. 270 mbar [16]. Die Liquidustemperatur sinkt mit steigendem Lithiumgehalt, bis schließlich der Schmelzpunkt des reinen Lithiums (180.6 °C) als „entartetes Eutektikum“ erreicht wird. Li₃N kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $P6/mmm$ (s. Abb. 2.1, S. 6). Stickstoff ist planar von sechs Lithiumatomen koordiniert (Ausbildung von ∞^2 [Li₂N]-Schichten). Zwei weitere Lithiumatome ober- und unterhalb dieser Schichten umgeben Stickstoff linear, so daß sich die Koordination auf {6+2} (Ausbildung von hexagonalen Bipyramiden um Stickstoff) erhöht und die Schichten entlang [001] verknüpft werden. Die Li–N-Abstände in den Schichten sind mit 210.6 pm deutlich länger als die Li–N-Abstände zwischen den Schichten (193.8 pm).

Das deutlich komplexere binäre Phasendiagramm des Systems Mn–N (Abb. 4.1.2) enthält die binären Phasen ε -Mn₄N [124], ξ -Mn₂N [125, 126], η -Mn₂N₃ [127] und

¹Außer Li₃N ist noch ein Azid des Lithiums LiN₃ [120] bekannt, das jedoch unter den in dieser Arbeit gewählten Reaktionsbedingungen nicht stabil ist.

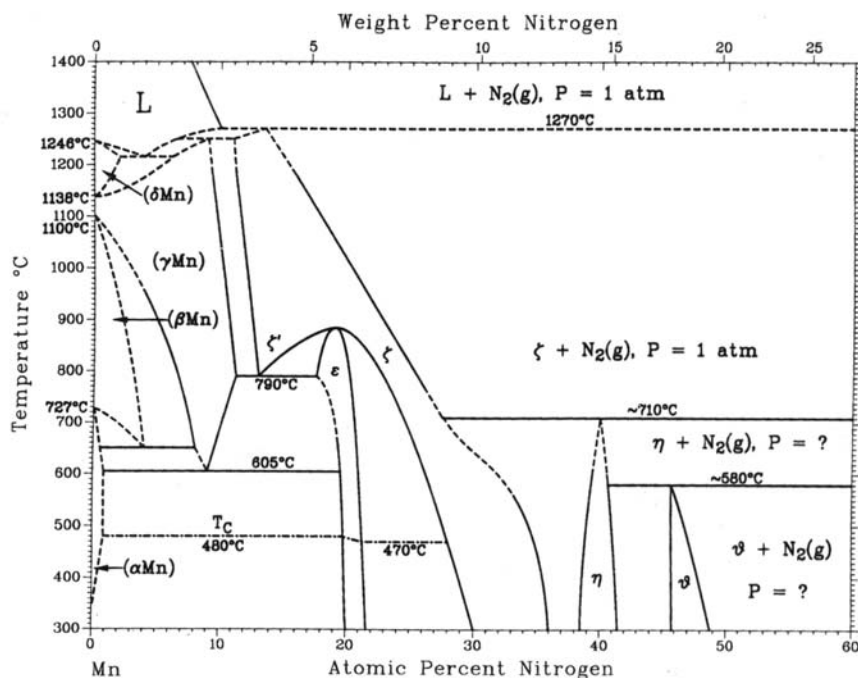


Abb. 4.1.2: Schmelzdiagramm des binären Systems Mn-N [123]

ϑ - Mn_6N_5 [128]. Die Phasen ξ , η , ϑ zeigen antiferromagnetische, die ε -Phase ferrimagnetische Eigenschaften [129]. Die Kristallstruktur des ε - Mn_4N leitet sich vom Perowskityp ab. Mangan besetzt hier die Ecken und Kantenmitten einer kubischen Elementarzelle, die von Stickstoff zentriert wird. ε - Mn_4N zeigt nur eine kleine Phasenbreite. In der Kristallstruktur von ξ - Mn_2N , welches wie ζ - Fe_2N im PbO_2 -Strukturtyp kristallisiert, bildet Mangan eine verzerrte hexagonal-dichteste Kugelpackung aus, in welcher Stickstoff die Hälfte der Oktaederlücken besetzt. Entlang [001] bilden sich *cis*-verknüpfte zickzackförmige Oktaederstränge aus, die über gemeinsame Ecken mit Oktaedern benachbarter Schichten zu einem dreidimensionalen Verband verknüpft sind. ξ - Mn_2N besitzt im Mn-N-Phasendiagramm einen großen Homogenitätsbereich. Die Kristallstruktur von η - Mn_3N_2 läßt sich als Defektvariante des NaCl-Strukturtyps beschreiben (Verdreifachung der Elementarzelle entlang der kristallographischen *c*-Achse). Mangan bildet eine kubisch dichteste Kugelpackung, in der zwei Drittel der Oktaederlücken mit Stickstoff besetzt sind (Stapelfolge: ... $A\gamma B\alpha C\Box A\gamma B$...). In der Kristallstruktur sind zwei durch Stickstoff unterschiedlich koordinierte Mn-Positionen vorhanden ($\text{CN} = \{2\}$ und $\text{CN} = \{1+4\}$). Die Kristallstruktur des bei Raumtemperatur tetragonalen ϑ - Mn_6N_5 ist bisher noch nicht geklärt, jedoch ist bekannt, daß die Phase ab ca. 410 °C ins kubische Kristallsystem übergeht [128].

In den binären Systemen EA-N sind eine Reihe von Verbindungen bekannt. Im

binären System Ca–N sind die Verbindungen Ca_3N_2 [130], Ca_2N [131, 132], Ca_3N_4 [133] sowie $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ [134] in der Literatur beschrieben worden. Die ursprünglich als Ca_{11}N_8 [135] veröffentlichte Phase konnte kürzlich als Cyanamid-Nitrid $\text{Ca}_{11}\text{N}_6(\text{CN}_2)_2$ identifiziert werden [136]. Von Ca_3N_2 sind drei Modifikationen [130] (α -, β - und eine Hochdruckmodifikation) bekannt. Wie durch Einkristalldaten gesichert ist [95], kristallisiert α - Ca_3N_2 , wie auch Mg_3N_2 [137, 138], im *anti*- Mn_2O_3 -Strukturtyp [139], der sich als geordnete Defektvariante des Fluorit-Strukturtyps interpretieren läßt. Von den anderen Modifikationen des Ca_3N_2 sind die Kristallstrukturen unbekannt. Die hexagonale Tieftemperaturmodifikation (β -) entsteht unterhalb von 600 °C. Die Hochdruckmodifikation bildet sich bei 1800 °C und 46 kbar Stickstoffdruck. Das Subnitrid Ca_2N kristallisiert wie das isotype Sr_2N im *anti*- CdCl_2 -Strukturtyp [140]. Sowohl die Kristallstrukturen als auch die elektronischen Zustände innerhalb der beiden Phasen wurden lange Zeit kontrovers diskutiert. Verunreinigungen der Verbindungen durch Sauerstoff und Wasserstoff wurden vermutet [132]. Allerdings konnte durch Neutronenbeugungsexperimente zumindest für Sr_2N die Anwesenheit von Wasserstoff in der Kristallstruktur ausgeschlossen werden [141]. Die Verbindung Ca_3N_4 wurde lediglich als röntgenamorphes Pulver erhalten.

Im binären System Sr–N sind die Verbindungen Sr_2N [132, 141], „ SrN “ [142], Sr_3N_4 [133] und das Azid $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ [134] publiziert. Die früher diskutierte Verbindung „ Sr_3N_2 “ [142] wurde inzwischen als Phasengemisch von „ SrN “ und Sr_2N identifiziert [141, 143]. Die Kristallstruktur von Sr_2N wurde schon im vorhergehenden Absatz zusammen mit Ca_2N beschrieben. Die Verbindung „ SrN “ die im NaCl-Strukturtyp kristallisiert, enthält nach späteren Untersuchungen stets Wasserstoff und/oder Kohlenstoff [132, 141]. Wie Ca_4N_3 ist Sr_3N_4 nur als röntgenamorphes Pulver bekannt. Kürzlich konnten durch Umsetzung von Sr_2N mit molekularem Stickstoff unter erhöhtem Druck sowohl das binäre Nitrid-Diazenid SrN , welches N^{3-} - neben N_2^{2-} -Spezies enthält, als auch das reine Diazenid SrN_2 erhalten werden [144].

Im binären System Ba–N sind die vier Verbindungen Ba_3N_2 [145], das Subnitrid Ba_2N [145], Ba_3N_4 [133, 146] und das Azid $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ [147, 148] bekannt. Ba_2N kristallisiert vermutlich isotyp zu Ca_2N und Sr_2N . Ba_3N_2 ist als Defektvariante des NaCl-Strukturtyps anzusehen. Ba_3N_4 liegt, wie die anderen Verbindungen der Summenformel EA_3N_4 ($\text{EA} = \text{Ca}, \text{Sr}$), als röntgenamorphes Pulver vor. Vor kurzem konnte durch Umsetzungen unter erhöhtem Stickstoffdruck die Verbindung BaN_2 hergestellt und die Kristallstruktur des Diazenids durch Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimente bestimmt werden [149].

Im folgenden werden die intermetallischen Phasenbeziehungen der verwendeten Metalle beschrieben. Im binären Phasendiagramm von Li–Mn (Abb. 4.1.3) sind keine intermetallischen Verbindungen bekannt. In geschmolzenem Lithium ist Mangan in geringem Maße (bis zu ~ 0.4 Atom-%) löslich. Lithium wird als „feste Lösung“ von

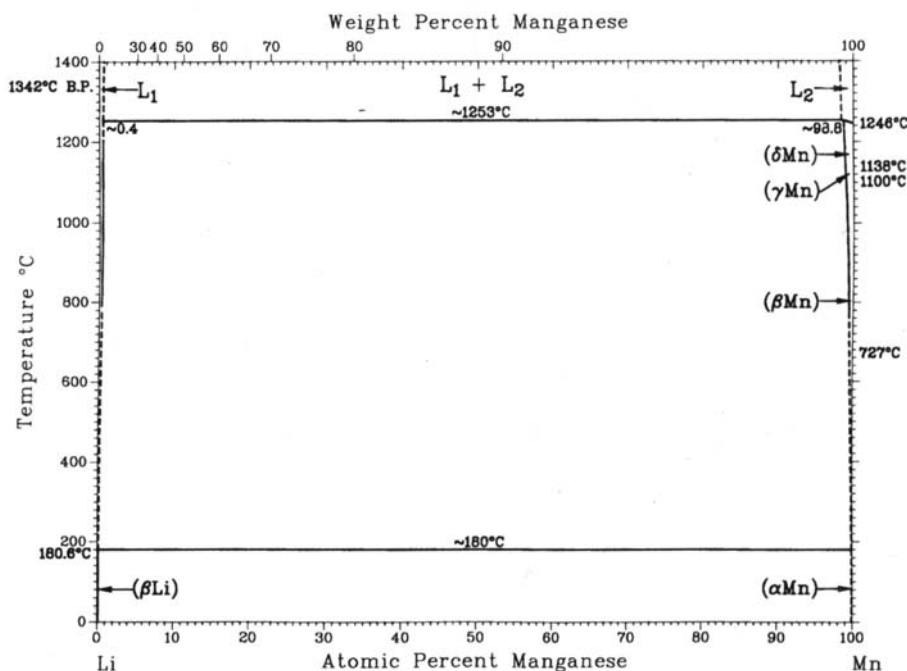


Abb. 4.1.3: Schmelzdiagramm des binären Systems Li-Mn [123].

Mangan gebunden.

In den binären Systemen EA-Mn (EA = Ca: Abb. 4.1.4; Sr: Abb. 4.1.5; Ba: Abb. 4.1.6) sind keine intermetallischen Verbindungen bekannt. Wie auch im Li-Mn-Schmelzdiagramm liegen in den erdalkalireichen Randbereichen der Phasendiagramme bei erhöhter Temperatur begrenzte Löslichkeiten von Mangan im geschmolzenen Erdalkalimetall vor.

Im binären System Li-Ca (Abb. 4.1.7) ist die bei 240 °C kongruent schmelzende Verbindung Li_2Ca [150] bekannt.

Im Li-Sr-System (Abb. 4.1.8) wurde von den intermetallischen Verbindungen $\text{Li}_{23}\text{Sr}_6$ und Li_2Sr_3 berichtet [151]. Die Existenz der im Phasendiagramm eingezeichneten Verbindung LiSr_8 ist unklar.

Das binäre System Li-Ba (Abb. 4.1.9) weist die intermediäre Verbindung Li_4Ba [152] auf.

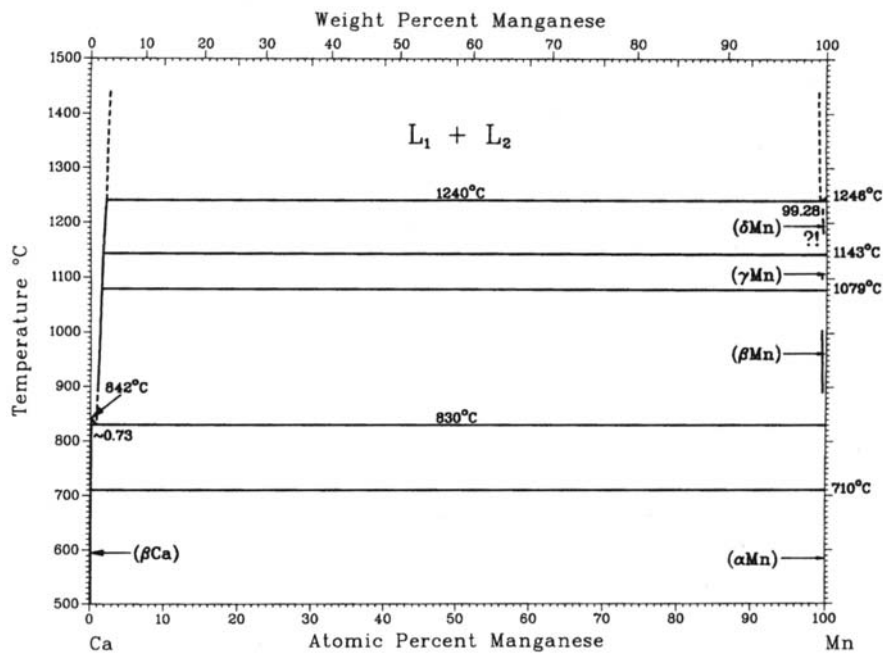


Abb. 4.1.4: Schmelzdiagramm des binären Systems Ca-Mn [123]

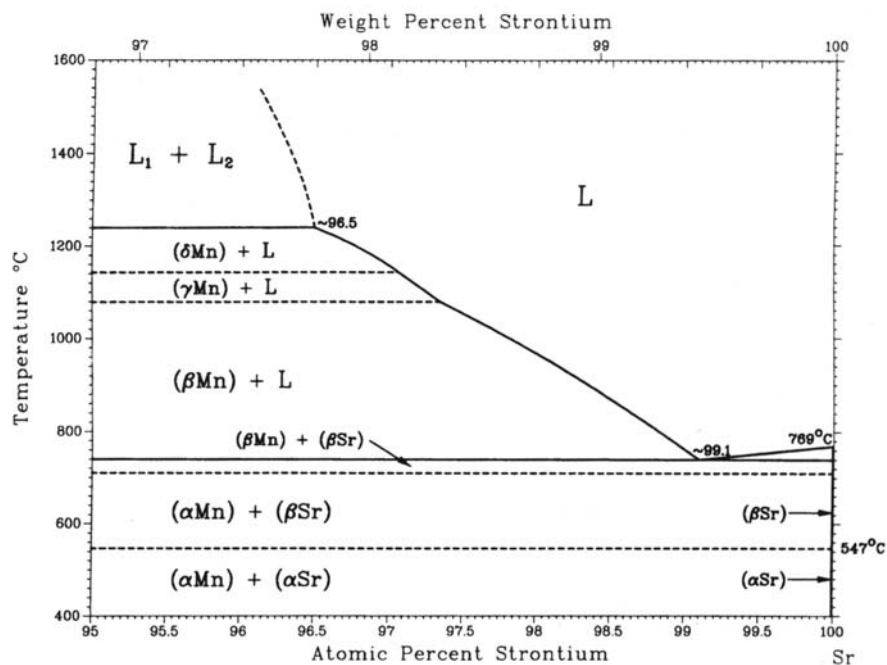


Abb. 4.1.5: Schmelzdiagramm des binären Systems Sr-Mn [123]

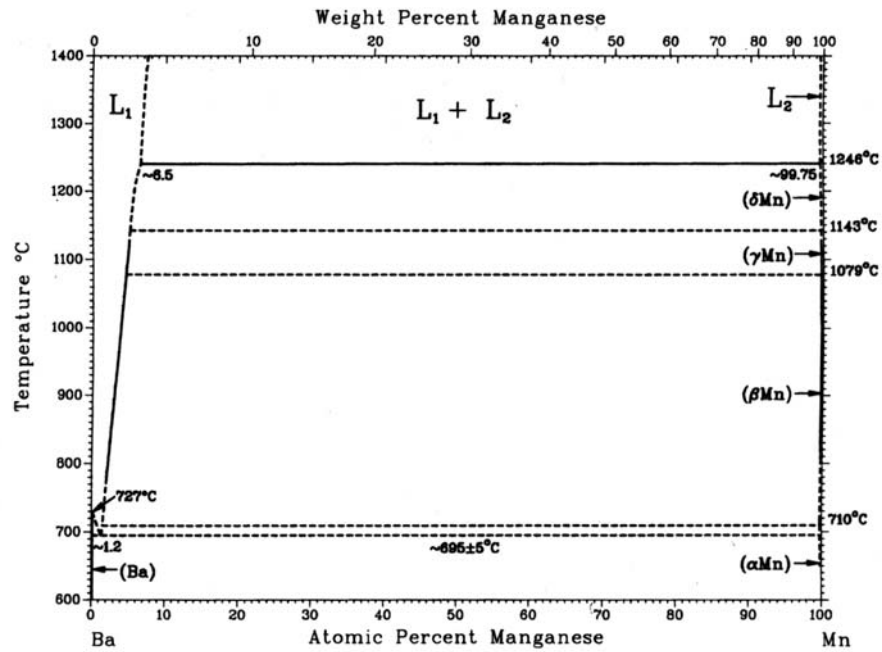


Abb. 4.1.6: Schmelzdiagramm des binären Systems Ba-Mn [123]

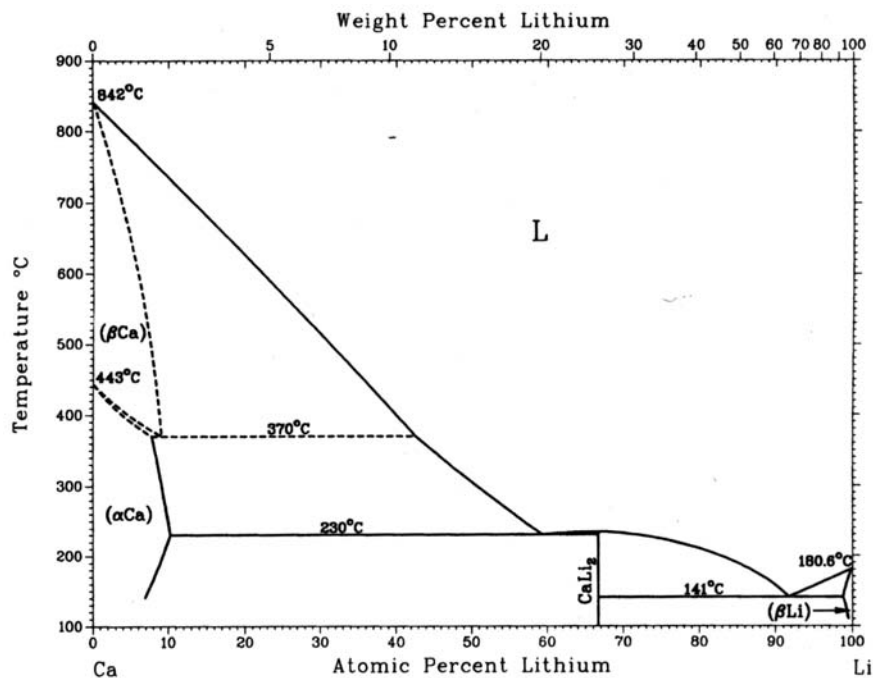


Abb. 4.1.7: Schmelzdiagramm des binären Systems Li-Ca [123]

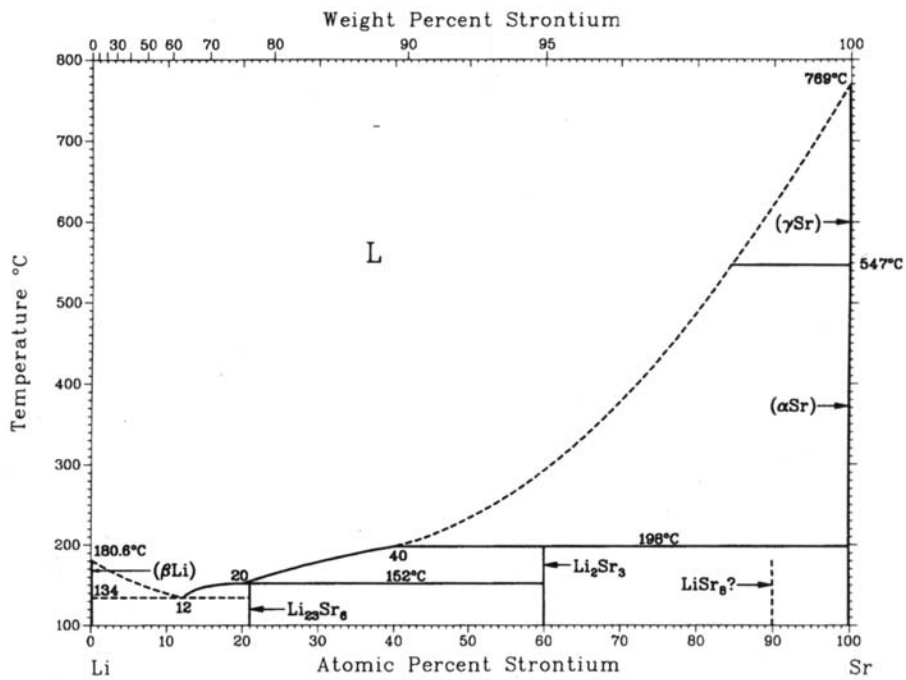


Abb. 4.1.8: Schmelzdiagramm des binären Systems Li-Sr [123]

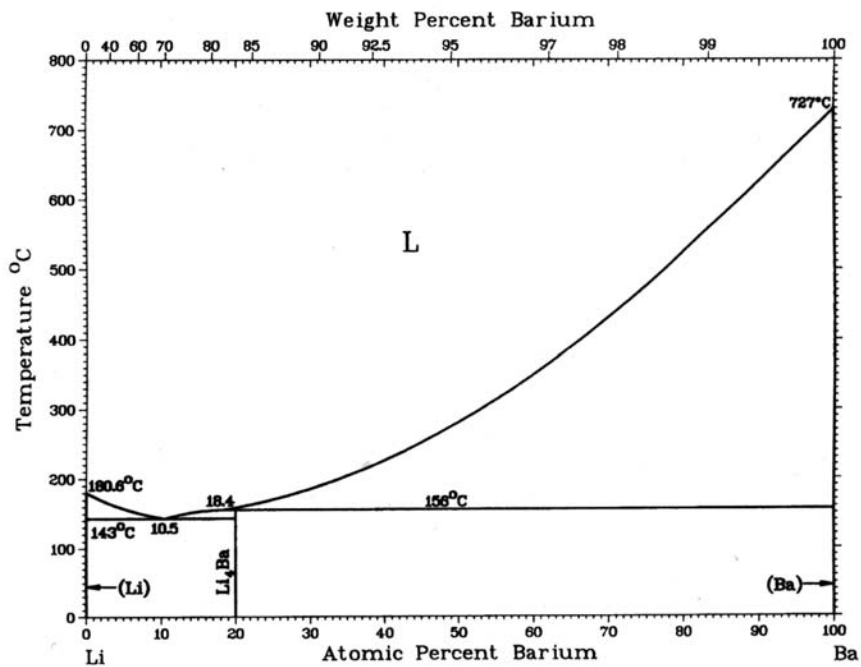


Abb. 4.1.9: Schmelzdiagramm des binären Systems Li-Ba [123]

4.1.1 $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ und $\text{Li}_6\text{Sr}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$

4.1.1.1 Darstellung

Zur Darstellung der isotypen und isomorphen Verbindungen $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ und $\text{Li}_6\text{Sr}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ wurden Lithium, Calcium bzw. Strontium und Mangan im molaren Verhältnis von 3:1:1 in einem Tantaltiegel vorgelegt. Nach Einbringen des Tiegels in eine Quarzglasapparatur (Abb. 3.1.2.1, S. 16) wurde die Reaktionsmischung unter strömendem Argon innerhalb von 2 h auf 700 °C erhitzt und 1 h bei dieser Temperatur belassen. Im Anschluß daran erfolgte die Umschaltung des Gasstroms von Argon auf Stickstoff und weitere Erhöhung der Temperatur auf 900 °C (bei Ca) bzw. 850 °C (bei Sr) innerhalb von 30 Minuten. Die Reaktionsdauer betrug 60 – 80 h, worauf eine Abkühlung auf 25 °C innerhalb 5 h folgte. Die Verbindungen wurden als Hauptprodukte in Form von silbrig-glänzenden Einkristallen mit plattigem Habitus erhalten. Als Nebenprodukte konnten $\text{EA}_3[\text{MnN}_3]$ [58, 64], Li_3N [16] und $\text{Li}_7[\text{MnN}_4]$ [37] charakterisiert werden. EDX-Analysen (Joel JSM 6400 + Link QX 2000, TU Darmstadt) an ausgewählten Kristallen der isotypen Verbindungen ergaben im Rahmen der Standardabweichungen ein molares Verhältnis von 1:1 für Ca:Mn bzw. Sr:Mn. An aussortierten Kristallen der Verbindung $\text{Li}_6\text{Sr}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ wurde eine vollständige Elementaranalyse durchgeführt. Der Gehalt an Li, Sr und Mn wurde mit einem OES-ICP (weitere Angaben in Abschnitt 3.2.5, S. 20), der Stickstoff- und Sauerstoffgehalt über eine Trägergas-Heißextraktion bestimmt (s. Abschnitt 3.2.6, S. 22). Weiterhin wurde die Probe auf Verunreinigung durch Tantal (Tiegelmaterial) untersucht. Die Chemische Analyse ergab, bis auf den Lithiumgehalt, eine gute Übereinstimmung mit der idealen Summenformel (**Analyse/theoretisch** in Gew.-%: Li: **8.7(5)/10.14**; Sr: **43.1(9)/42.66**; Mn: **26.9(3)/26.75**; N **19.6(7)/20.46**). Der Sauerstoffanteil lag unterhalb der Nachweisgrenze (< 0.05 Gew.-%). Tantal konnte nur in Spuren (< 0.2 Gew.-%) mit sehr verschiedenen Gehalten in den drei unterschiedlichen Proben nachgewiesen werden. Daher wird davon ausgegangen, daß es sich hierbei um vereinzelt an den Kristallen anhaftendes Tantal handelte.

4.1.1.2 Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur

Die Kristallstrukturen von $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ und $\text{Li}_6\text{Sr}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ wurden mit röntgenographischen Einkristallmethoden bestimmt. Burger-Precession- und de Jong-Bouman-Aufnahmen von Einkristallen beider Verbindungen ergaben reziproke Gitter mit trigonal rhomboedrischer Symmetrie ohne weitere systematische Auslöschungsbedingungen. Die Messung der Reflexintensitäten wurde auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer vorgenommen. Die Lösung der Kristallstrukturen gelang durch direkte Methoden in der Raumgruppe $R\bar{3}$. Die anschließende Verfeinerung der Strukturmodelle erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Im Laufe der Kristallstrukturverfei-

Tab. 4.1.1: *Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen von $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ und $\text{Li}_6\text{Sr}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)*

Verbindung	$\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$	$\text{Li}_6\text{Sr}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$
Kristallsystem	trigonal	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$ (#148)	$R\bar{3}$ (#148)
Gitterkonstanten [pm]	<i>a</i> 574.43(6)	585.9(3)
	<i>c</i> 1856.0(2)	1908.6(4)
Volumen der Elementarzelle [10^6pm^3]	530.38(10)	567.4(4)
<i>Z</i>	3	3
Dichte (röntgenogr.) [g/cm^3]	2.966	3.607
Diffraktometer	Siemens P4	Siemens P4
Strahlung	MoK_α	MoK_α
Monochromator	Graphit	Graphit
Absorptionskoeffizient μ_{MoK_α} [mm^{-1}]	4.950	17.221
2Θ -Bereich [$^\circ$]	6 – 60	6 – 60
Index-Bereich	$-1 \leq h \leq 8$ $-8 \leq k \leq 1$ $-25 \leq l \leq 1$	$-1 \leq h \leq 8$ $-8 \leq k \leq 1$ $-25 \leq l \leq 1$
Zahl der gemessenen Reflexe	525	569
Zahl der unabhängigen Reflexe	340 ($R_{\text{int}} = 0.0361$)	374 ($R_{\text{int}} = 0.0648$)
Korrekturen	Lorentz, Polarisation	Lorentz, Polarisation
Absorptionskorrektur	Ψ -Scan	Ψ -Scan
Kristallstrukturlösung	SHELXS-97 [P2] (direkte Methoden)	SHELXS-97 [P2] (direkte Methoden)
Kristallstrukturverfeinerung	SHELXL-97 [P2]	SHELXL-97 [P2]
Zahl der freien Parameter	26	26
Goodness-of-fit on F^2	1.256	1.094
<i>R</i> -Werte (für Reflexe mit $I \geq 4\sigma(I)$)	$R_1=0.0184$, $wR_2=0.0567$	$R_1=0.0414$, $wR_2=0.1061$
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	$R_1=0.0186$, $wR_2=0.0568$	$R_1=0.0417$, $wR_2=0.1064$
Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6}\text{pm}^{-3}$]	0.485 / -0.436	1.600 / -1.535

nerung konnten die Atomlageparameter von Stickstoff und Lithium durch Differenz-Fouriersynthesen erhalten werden. Weitere Einzelheiten zur Messung und Kristallstrukturbestimmung sowie die kristallographischen Daten beider Verbindungen sind Tabelle 4.1.1 zu entnehmen. Atomlageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren sind in Tabelle 4.1.2, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 4.1.3 aufgeführt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 4.1.4 und 4.1.5 zusammengefaßt.

Die Kristallstrukturen der isotypen Verbindungen $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ und $\text{Li}_6\text{Sr}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ (Abb. 4.1.10) lassen sich wie folgt beschreiben: Stickstoff bildet das Motiv einer verzerrten hexagonal-dichtesten Kugelpackung (Stapelfolge: AB). Die Oktaederschichten jeder zweiten Doppelschicht sind geordnet von Ca- bzw. Sr-Ionen

Tab. 4.1.2: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [10^{-4} pm^2] für $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ und $\text{Li}_6\text{Sr}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ca	0.0000	0.0000	0.33712(3)	0.0113(2)
Sr	0.0000	0.0000	0.33731(2)	0.0110(3)
Mn	0.0000	0.0000	0.06350(2)	0.0085(2)
Mn	0.0000	0.0000	0.06643(4)	0.0081(4)
N	0.2981(3)	0.3028(3)	0.08637(8)	0.0108(3)
N	0.2974(5)	0.0049(5)	0.9103(2)	0.0105(6)
Li	0.6310(7)	0.6075(7)	0.1288(2)	0.0157(7)
Li	0.366(1)	0.392(1)	0.8693(4)	0.014(1)

Tab. 4.1.3: Anisotrope Verschiebungsparameter [10^{-4} pm^2] für $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ und $\text{Li}_6\text{Sr}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ca	0.0118(2)	0.0118(2)	0.0103(3)	0.000	0.000	0.0059(1)
Sr	0.0125(4)	0.0125(4)	0.0080(5)	0.000	0.000	0.0062(2)
Mn	0.0085(2)	0.0085(2)	0.0084(3)	0.000	0.000	0.0043(1)
Mn	0.0091(4)	0.0091(4)	0.0060(5)	0.000	0.000	0.0046(2)
N	0.0114(7)	0.0099(7)	0.0105(7)	-0.0002(5)	-0.0001(5)	0.0048(6)
N	0.012(1)	0.013(1)	0.007(1)	0.000(1)	0.000(1)	0.006(1)
Li	0.014(2)	0.016(2)	0.014(1)	-0.001(1)	0.000(1)	0.005(1)
Li	0.013(2)	0.014(2)	0.013(2)	-0.001(3)	0.001(2)	0.004(2)

Tab. 4.1.4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] in den Kristallstrukturen von $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ und $\text{Li}_6\text{Sr}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

$\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$				$\text{Li}_6\text{Sr}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$			
Ca	-	N	251.68(15) 3×	Sr	-	N	262.7(3) 3×
Ca	-	N	263.50(15) 3×	Sr	-	N	275.4(3) 3×
Mn	-	N	177.75(16) 3×	Mn	-	N	178.5(3) 3×
Mn	-	Mn	235.73(9)	Mn	-	Mn	253.56(17)
Li	-	N	199.9(4)	Li	-	N	207.1(7)
Li	-	N	208.8(4)	Li	-	N	209.7(6)
Li	-	N	219.9(3)	Li	-	N	216.0(7)
Li	-	N	220.9(4)	Li	-	N	224.0(8)

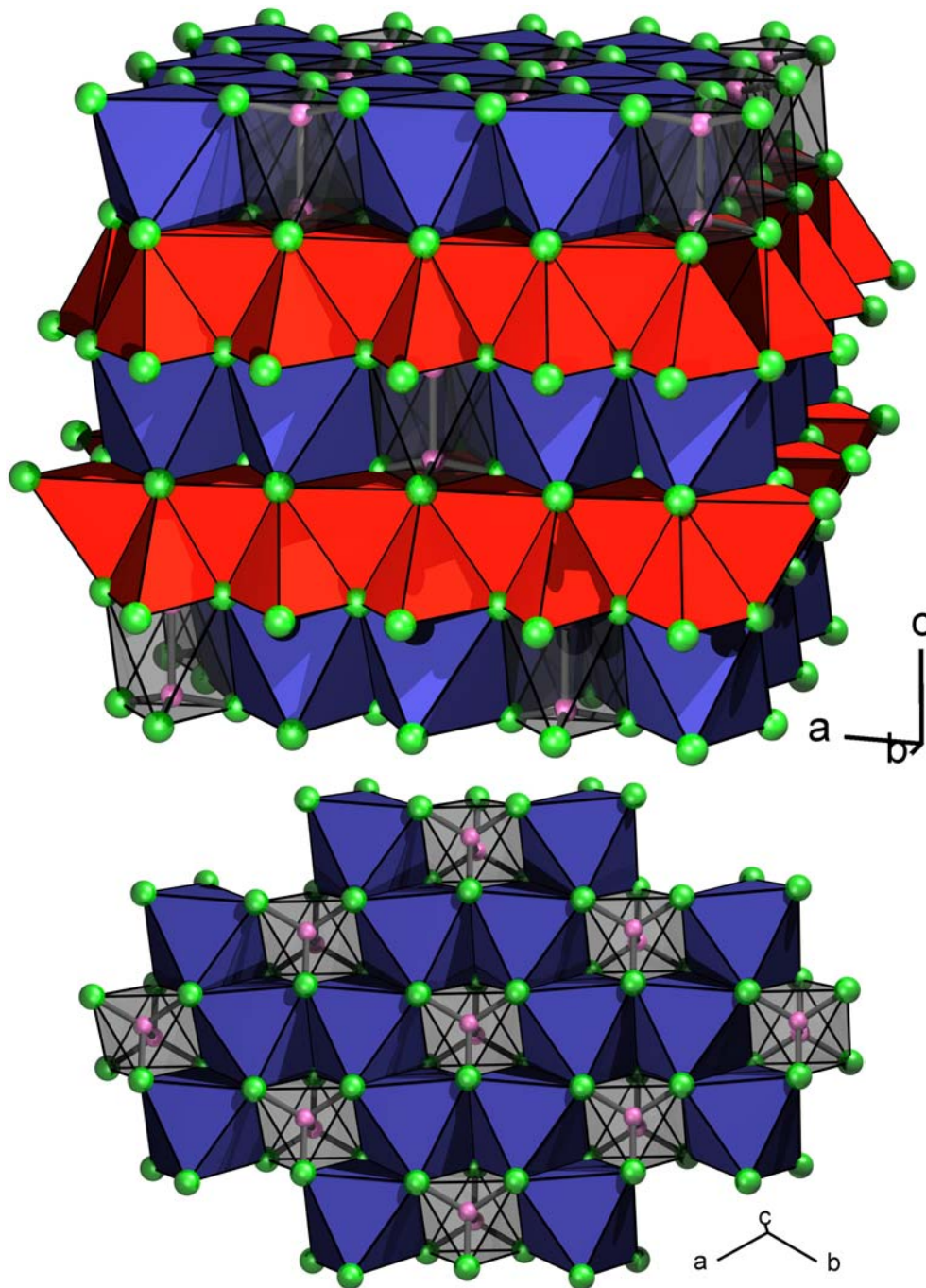


Abb. 4.1.10: Ausschnitte aus der Kristallstruktur von $\text{Li}_6\text{EA}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ ($\text{EA} = \text{Ca}, \text{Sr}$) in Polyederdarstellung; die Polyeder sind entsprechend den Zentralatomen eingefärbt (s. Summenformel)

Oben: Alternierend entlang $[001]$ sind jeweils alle Oktaeder- und Tetraederlücken geordnet durch EA/Mn_2 bzw. Li besetzt.

Unten: Blick auf eine Oktaederschicht, in der die geordnete Verteilung der EA -Ionen und Mn_2 -Einheiten darstellt ist.

und Mn_2 -Hanteln im Verhältnis 2:1 besetzt. Die Mn_2 -Hanteln sind parallel zur kristallographischen c -Achse orientiert. Die Tetraederlücken zwischen den Doppelschichten werden vollständig von Lithium besetzt. Die $\{\text{EA}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]\}^{6-}$ -Teilstruktur ist mit dem Hexaselenodiphosphat(IV) $\text{Mg}_2[\text{P}_2\text{Se}_6]$ [153] (Raumgruppe: $R\bar{3}$) eng verwandt und zu $\text{CuAl}[\text{P}_2\text{Se}_6]$ [154] (Raumgruppe $R\bar{3}$, statistische Verteilung von Cu und Al) isotyp. Die Kristallstrukturen der isotypen Verbindungen $\text{Li}_6\text{EA}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ sind, wie auch die von Li_2ZrN_2 [155, 156], als Varianten der *anti*- La_2O_3 -Struktur [157] anzusehen ($\text{La}_6\text{O}_6^{\text{tet}}\text{O}_3^{\text{okt}} \cong \text{N}_6\text{Li}_6^{\text{tet}}\text{Zr}_3^{\text{okt}} \cong \text{N}_6\text{Li}_6^{\text{tet}}\text{EA}_2^{\text{okt}}(\text{Mn}_2)^{\text{okt}}$). Abbildung 4.1.10 zeigt Ausschnitte der Kristallstrukturen. Im oberen Teil der Abbildung wird die Abfolge der Oktaeder- und Tetraederschichten, im unteren Teil die Aufsicht auf eine Oktaederschicht gezeigt. Die Koordinationsumgebungen der Kationen und von Stickstoff sind in Abbildung 4.1.11 mit Bindungslängen [pm] dargestellt. Lithium ist tetraedrisch, die Erdalkalitionen oktaedrisch durch Stickstoff koordiniert. Stickstoff befindet sich in siebenfacher Koordination durch Mangan ($1\times$), Lithium ($4\times$) und Calcium bzw. Strontium ($2\times$). Die Li–N- und EA–N-Abstände liegen im Bereich anderer Nitridometallate [24, 95]. Das komplexe Hexanitridodimanganat(IV)-Anion $[\text{Mn}_2\text{N}_6]^{10-}$ mit dem relativ kurzen Mn–Mn-Abstand von 235.73(9) pm (Ca-Verbindung) und 253.56(17) pm (Sr-Verbindung) ist zweifelsfrei der interessanteste Teil der Kristallstruktur. Die Mn–N-Abstände sind in beiden Verbindungen etwa identisch (177.75(16) pm (EA = Ca); 178.5(3) pm (EA = Sr)). Sie sind länger als in den ternären Phasen $\text{EA}_3[\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3]$ (EA = Sr: 173.7(12) pm; EA = Ba: 174.1(13) pm) mit trigonal planaren $[\text{MnN}_3]^{6-}$ -Anionen (D_{3h} -Symmetrie) [58] bzw. kürzer als in der Verbindung $\text{Ca}_3[\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3]$ (C_{2v} -Symmetrie 179.9(5) und 179.4(4) pm) [64]. Im Vergleich zum ternären Lithium-Nitridomanganat(V) $\text{Li}_7[\text{Mn}^{\text{V}}\text{N}_4]$ [37] mit tetraedrischen Anionen $[\text{Mn}^{\text{V}}\text{N}_4]^{7-}$ (181.2(4) und 182.2(3) pm; s. Abschnitt 4.2.2, S. 57) sind die Mn–N-Abstände in den $[\text{Mn}_2^{\text{IV}}\text{N}_6]^{10-}$ -Einheiten etwas kleiner.

Unverbrückte Mn–Mn-Bindungen, wie sie in den komplexen Hexanitridodimanganat(IV)-Anionen vorliegen, waren bisher nur bei Mn^0 - (z.B.: $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$: 289.5(1) pm [158] und Derivaten) sowie Mn^- -Verbindungen (z.B. $(\text{AsPh}_4)[\text{Mn}_3(\text{CO})_{14}]$: 288.3(1) pm und 290.6(1) pm [159]) bekannt. In der Kristallstruktur von α -Mn liegen die Mn–Mn-Abstände zwischen 224(4) und 291(1) pm [160]. Die Hexanitridodimanganate(IV) sind die ersten Nitridometallate mit einem unverbrücktem Metall–Metall-Kontakt und gleichzeitig die ersten Manganverbindungen mit Mn–Mn-Bindungen, in denen Mangan in der mittleren Oxidationsstufe +4 vorliegt.

Im folgenden Abschnitt 4.1.1.3 wird näher auf die chemische Bindung in den Hexanitridodimanganat(IV)-Anionen eingegangen.

4.1.1.3 Chemische Bindung im komplexen Anion $[\text{Mn}_2\text{N}_6]^{10-}$

Zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse in den komplexen Anionen $[\text{Mn}_2\text{N}_6]^{10-}$, vor allem in Hinblick auf die Mn–Mn-Bindung, wurden quantenchemische Rechnungen an den Verbindungen $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ und $\text{Li}_6\text{Sr}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ durchgeführt. Diese wurden mit Hilfe der ELF (**E**lektron-**L**ocalization-**F**unction) analysiert. Die Ergebnisse für die Ca-Verbindung werden exemplarisch dargestellt und diskutiert. Die ELF für die Strontium-Verbindung unterscheidet sich nur in Details. Auf die Unterschiede der ELF beider Systeme und deren Interpretation wird später eingegangen.

Die ELF für $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2^{\text{IV}}\text{N}_6]$ besitzt im Valenzbereich drei Arten lokaler Maxima (Attraktoren). Der erste Attraktor mit dem ELF^{iso}-Wert (0.866) repräsentiert die freien Elektronenpaare der Nitridofunktionen in den $[\text{Mn}_2\text{N}_6]^{10-}$ -Ionen (Abb. 4.1.12a). Die in diesen Lokalisierungsdomänen sichtbaren Verformungen resultieren aus der gegenseitigen Abstoßung der benachbarten Nitridofunktionen und dem polarisierenden Einfluß der umgebenden Kationen. Das nächste lokale Maximum bei niedrigerem ELF-Wert (0.785) und einem nur kleinen Einzugsbereich erstreckt sich von der Nitridofunktion in Richtung auf das Manganzentrum (Abb. 4.1.12b). Hierbei handelt es sich um den Mn–N-Bindungsattraktor, der nahe am Stickstoff liegt, was für eine stark polare, kovalente Mn–N-Bindung spricht. Der dritte und wohl interessanteste Attraktor liegt auf der Mn–Mn-Verbindungsline und ist einer kovalenten Wechselwirkung Mn–Mn zuzuordnen (Abb. 4.1.12c+d). Der relativ niedrige ELF-Wert von 0.392 stimmt mit dem überwiegenden d-Charakter der Elektronendichte in diesem Einzugsbereich überein [161]. Die Integration der Elektronendichte im Einzugsbereich des Mn–Mn-Bindungsattraktors ergibt 2.0 Elektronen. Somit ist die Mn–Mn-Bindung als Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindung einzustufen.

Zusätzlich zur vorgestellten ELF-Berechnung wurden spinpolarisierte Bandstrukturechnungen durchgeführt. Diese werden im folgenden Abschnitt 4.1.1.4 im Zusammenhang mit der magnetischen Suszeptibilität der Verbindungen vorgestellt und diskutiert.

Weitergehende Informationen zur Mn–Mn-Bindung wurden durch Berechnung der COHP (**C**ystal **O**rbita**H**amiltonian **P**opulation) erhalten. Abbildung 4.1.13 zeigt die COHP der $3d_{z^2}$ -Orbitale der Mn-Atome in $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$. Etwas unterhalb von -2 eV ist ein bindender Beitrag zu sehen. Der durch den gleichen Betrag in der Integration der COHP (ICOHP) zu erkennende antibindende Beitrag der $3d_{z^2}$ – $3d_{z^2}$ -Wechselwirkung liegt bei etwa $+1$ eV. Die Integration der partiellen Mn(3d)-DOS (**D**ensity **O**f **S**tates) dieser Verbindung ergibt im bindenden Bereich knapp unterhalb -2 eV zwei Elektronen pro Mn_2 -Einheit (s. Abb. 4.1.18, S. 48). Die Mn–Mn-Bindung ist somit als $3d_{z^2}$ – $3d_{z^2}$ -Wechselwirkung der Mn-Atome durch Besetzung dieser Zustände mit zwei Elektronen (Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindung) anzusehen.

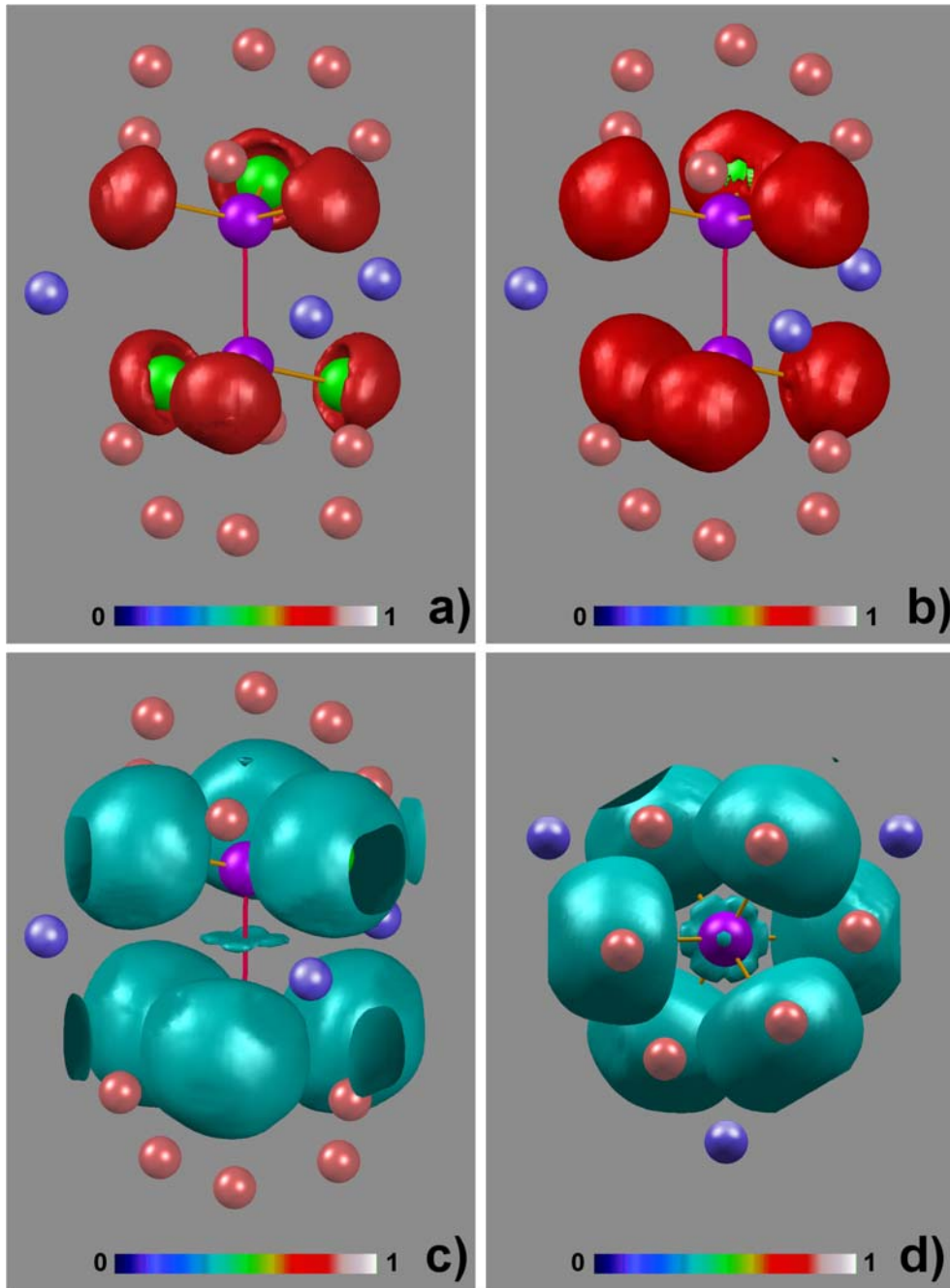


Abb. 4.1.12: ELF-Isosflächen (Farben entsprechen den Farbskalen) für $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$

- a) Lokalisierungsdomänen der freien Elektronenpaare an den Nitridofunktionen ($\text{ELF}^{\text{iso}}=0.866$)
- b) Lokalisierungsdomänen ($\text{ELF}^{\text{iso}}=0.785$) der Mn–N-Bindung (polarer Charakter der Mn–N-Wechselwirkung)
- c) Lokalisierungsdomäne der Mn–Mn-Bindung mit niedrigem ELF^{iso} -Wert von 0.392 (d-Charakter der Elektronendichte); Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindung
- d) Mn–Mn-Lokalisierungsdomäne mit Blickrichtung entlang der Bindung

In den ternären Nitridomanganaten $\text{EA}_3[\text{MnN}_3]$ ($\text{EA} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [58, 64] sowie $(\text{Ca}_3\text{N})_2[\text{MnN}_3]$ [60] mit trigonal-planaren $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3]^{6-}$ -Anionen besetzt ein nichtbindendes Elektronenpaar das $3d_{z^2}$ -Orbital. Dieses ragt in einen Hohlraum in der Kristallstruktur der ternären Verbindung (s. Literaturübersicht, Kapitel 2). Wechselwirkungen zwischen den Metall-Zentren sind bei diesen Verbindungen jedoch aufgrund des großen Abstandes der Metall-Zentren (> 500 pm) voneinander auszuschließen. Die Manganspezies der Hexanitridodimanganate(IV) bilden durch Überlappung der $3d_{z^2}$ -Orbitale eine Metall-Metall-Bindung aus. Dadurch sind die Mn-Zentren aufeinander zu- und aus der Ebene der koordinierenden Stickstoffatome herausgerückt. Somit ergibt sich formal eine Erhöhung der Koordinationszahl des Mangans von $\{3\}$ auf $\{3+1\}$.

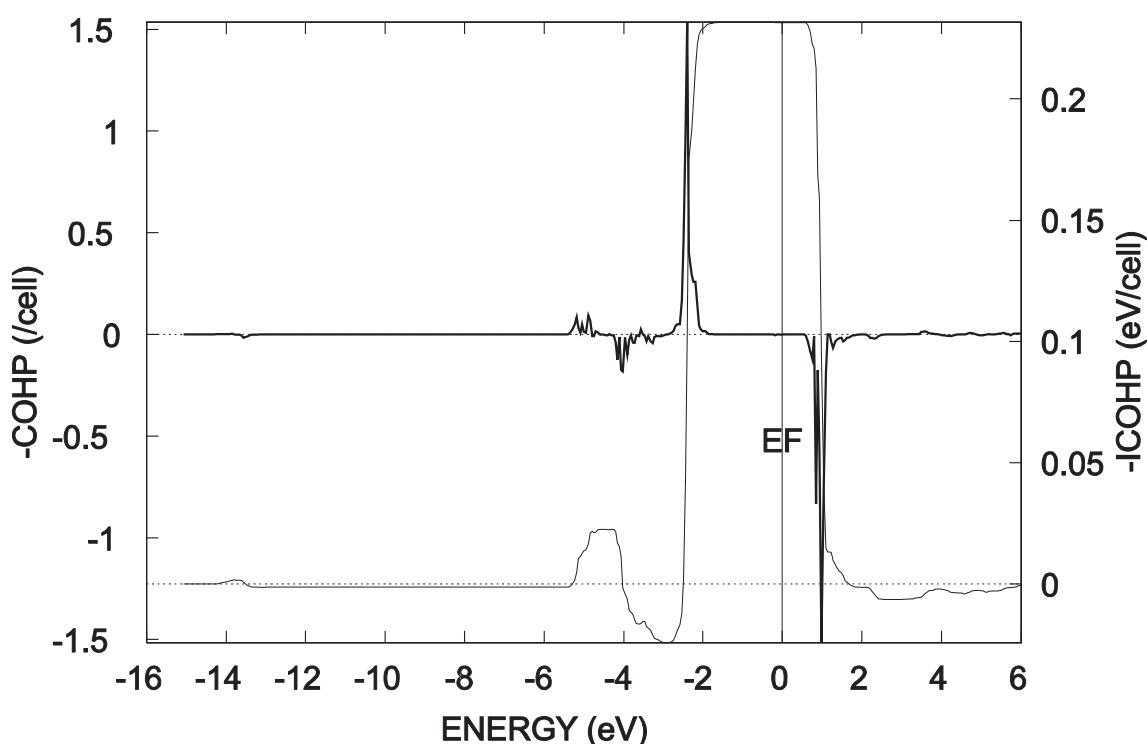


Abb. 4.1.13: *COHP der $3d_{z^2}$ - $3d_{z^2}$ -Wechselwirkung der Mn-Atome im komplexen Anion $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ (Die bindenden Beiträge der $3d_{z^2} - 3d_{z^2}$ -Wechselwirkung unterhalb von -2 eV entsprechen einer σ -Bindung, die antibindenden Beiträge bei etwa $+1$ eV σ^* -Zuständen.)*

4.1.1.4 Messungen der magnetischen Suszeptibilität

Um nähere Informationen zur Elektronenkonfiguration der Mn-Spezies und ihren Wechselwirkungen in den Hexanitridodimanganaten(IV) zu erhalten, wurden an diesen Verbindungen Messungen der magnetischen Suszeptibilität durchgeführt. Die Präparation

einer phasenreinen Probe erwies sich als schwierig. Trotz sorgfältiger Auswahl von Kristallen der Verbindungen unter einem Binokular in einer Handschuhbox wurden die magnetischen Messungen von ferro- oder ferrimagnetischen Verunreinigungen beeinflusst. Verantwortlich hierfür ist vermutlich das unterhalb 738 K ferrimagnetische ε - Mn_4N [129], welches unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie die Hexanitridodimanganate(IV) entsteht. ε - Mn_4N konnte in den Proben zwar durch Röntgenpulverdiffraktometrie nicht nachgewiesen werden, aber aufgrund des im Vergleich deutlich größeren magnetischen Moments ferrimagnetischer Komponenten genügen schon geringe Mengen, um die Messungen zu beeinflussen. Schließlich gelang es jedoch, Proben von $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ und $\text{Li}_6\text{Sr}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ mit nur geringen Anteilen derartiger Verunreinigungen zu erhalten. Abbildung 4.1.14 zeigt die Auftragungen der reziproken molaren magnetischen Suszeptibilitäten ($1/\chi$) gegen die Temperatur bei unterschiedlichen äußeren Magnetfeldern für beide Verbindungen.

Die ferromagnetischen Anteile in den Proben machen sich in den Abweichungen der reziproken Suszeptibilitätskurven voneinander bei unterschiedlichen äußeren Magnetfeldern bemerkbar, was vor allem bei der Sr-Verbindung zu erkennen ist². Die Messung an der Sr-Verbindung wurde wegen höherer Verunreinigung einer Korrektur nach Honda und Owen [162, 163] unterzogen. Dabei wird aus den Messungen bei unterschiedlichen äußeren Magnetfeldern auf ein unendliches Feld extrapoliert.

In Abbildung 4.1.15 sind die korrigierten molaren magnetischen Suszeptibilitäten (χ) von $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ und $\text{Li}_6\text{Sr}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ gegen die Temperatur aufgetragen (rote Meßpunkte).

Die Meßkurven bestehen aus der Summe³ (violette bzw. grüne durchgezogene Linien) von zwei unterschiedlichen magnetischen Beiträgen. Die Proben enthielten geringe Mengen (< 2 Mol-%) magnetisch isolierter Manganatome. Diese sind beispielsweise in den Verbindungen $\text{Li}_7[\text{Mn}^{\text{V}}\text{N}_4]$ oder $\text{EA}_3[\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3]$ (EA = Ca bzw. Sr) vorhanden, welche unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie die Hexanitridodimanganate(IV) entstehen. Die magnetische Suszeptibilität dieser isolierten Manganspezies zeigt ein paramagnetisches Verhalten (Curie-Gesetz; hyperbolische blaue Kurven). Die benachbarten Mn-Atome in den komplexen Hexanitridodimanganat-Anionen wechselwirken über eine starke antiferromagnetische Kopplung miteinander. Dies zeigt sich in dem speziellen Verlauf der Kurven (violette bzw. grüne unterbrochene Linien), welche zunächst flach ansteigen und auf breite Maxima zulaufen, um schließlich wieder abzufallen (in der Abbildung nicht mehr zu erkennen). Mit den durchgeführten Messungen ließ sich nicht

²Im Mn-N-Phasendiagramm (s. Abb. 4.1.2, S. 27) ist zu erkennen, daß der Existenzbereich vom ferrimagnetischen ε - Mn_4N ≤ 880 °C liegt. Die Ca-Phase wurde bei 900 °C, die Sr-Phase jedoch bei 850 °C synthetisiert. Somit ist verständlich, warum die ferrimagnetischen Verunreinigungen bei der Probe der Sr-Verbindung etwas stärker waren.

³ $\chi(\text{T}) = \chi_{\text{Para}} + \chi_{\text{Dimer}} + \chi_0$; $\chi_{\text{Para}}(\text{T}) = \text{C}/\text{T}$; $\chi_{\text{Dimer}}(\text{T}) = \chi_{\text{Dimer}}(\text{T}, \text{J}, \text{g})$ [164] ; $\chi_0 = \text{const}$

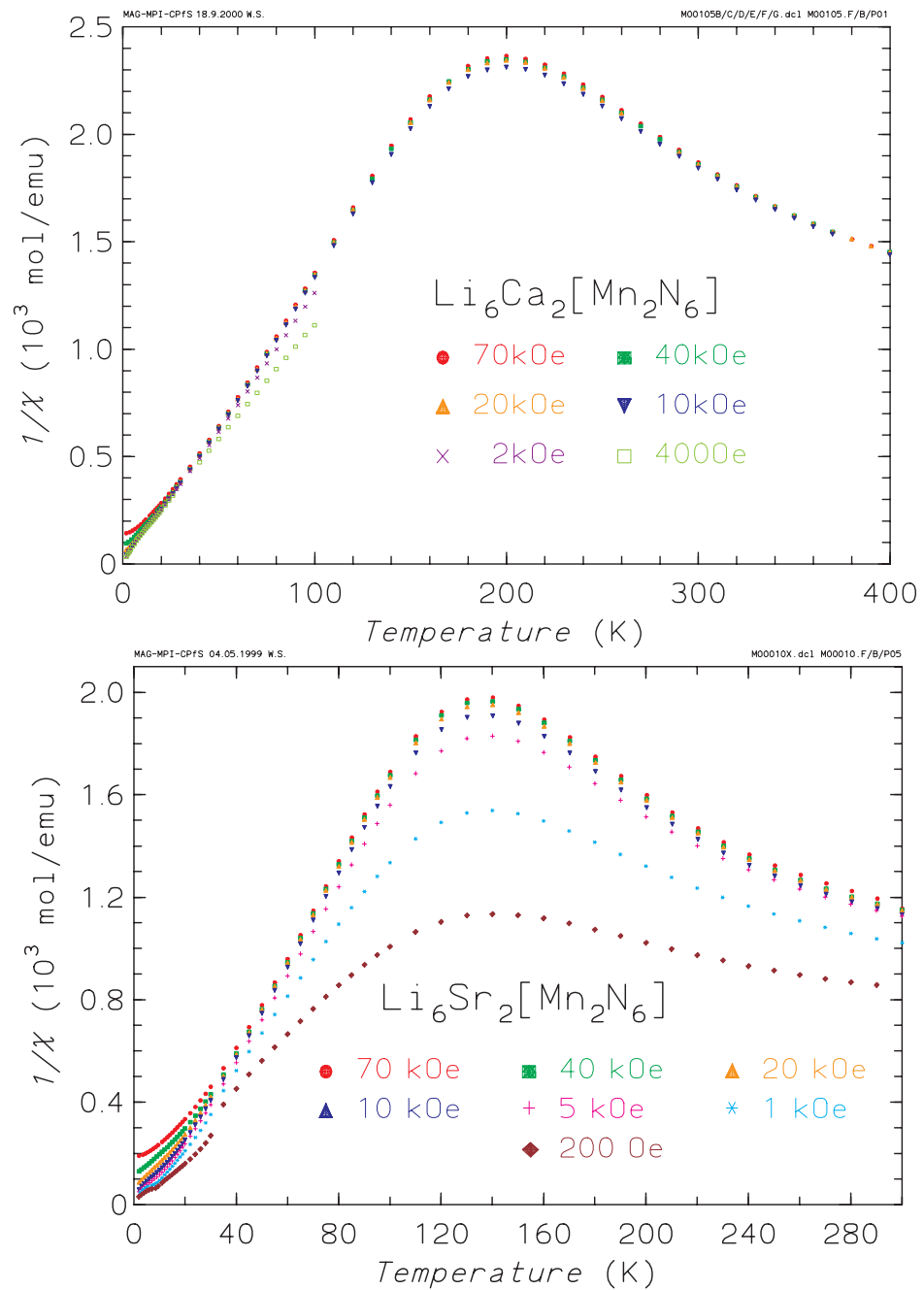


Abb. 4.1.14: Auftragungen der reziproken molaren magnetischen Momente ($1/\chi$) von $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ (oben) und $\text{Li}_6\text{Sr}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ (unten) gegen T (Messungen bei unterschiedlichen äußeren Magnetfeldern)

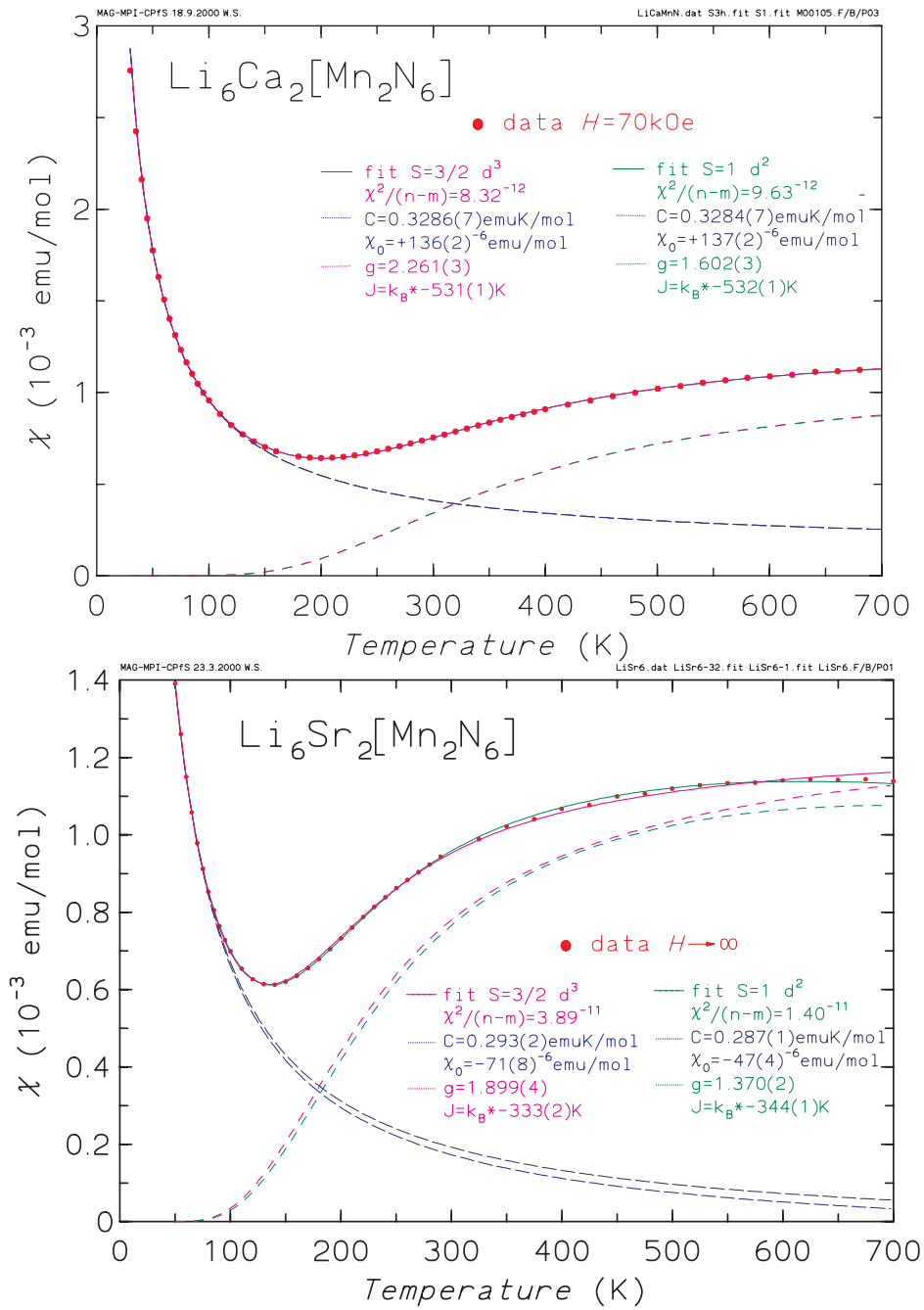


Abb. 4.1.15: Auftragungen der korrigierten molaren magnetischen Suszeptibilitäten χ gegen die Temperatur von $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ (oben) bzw. $\text{Li}_6\text{Sr}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ (unten). Meßpunkte: rot; Fit-Kurve: grün; Verunreinigung durch isolierte Mn-Spezies (z.B. $\text{EA}_3[\text{MnN}_3]$): blau; Mn-Dimere ($\text{Li}_6\text{EA}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$): violett

eindeutig klären, ob es sich bei den Mn_2 -Einheiten um antiferromagnetisch-koppelnde Spinsysteme mit $S = 3/2$ oder $S = 1$ pro Mn-Atom handelt. Der durch die Messungen abgedeckte Temperaturbereich reicht bis maximal 700 K (begründet in den begrenzten Möglichkeiten des Ofens im Magnetometer). Daher wurden an $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ Messungen der magnetischen Suszeptibilität im Temperaturbereich 274 – 1050 K durchgeführt⁴. Abbildung 4.1.16 zeigt die Messungen der magnetischen Suszeptibilität an $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ in den Bereichen 70 – 700 K (rote Meßpunkte) und 274 – 1050 K (blaue Meßpunkte) zusammen mit den Simulationen für antiferromagnetisch koppelnde Spinsysteme mit $S = 3/2$ (violette Kurven) und $S = 1$ (grüne Kurven). Die Meßpunkte im Hochtemperaturbereich (blaue Meßpunkte) zeigen eher den Verlauf der Simulation mit $S = 1$.

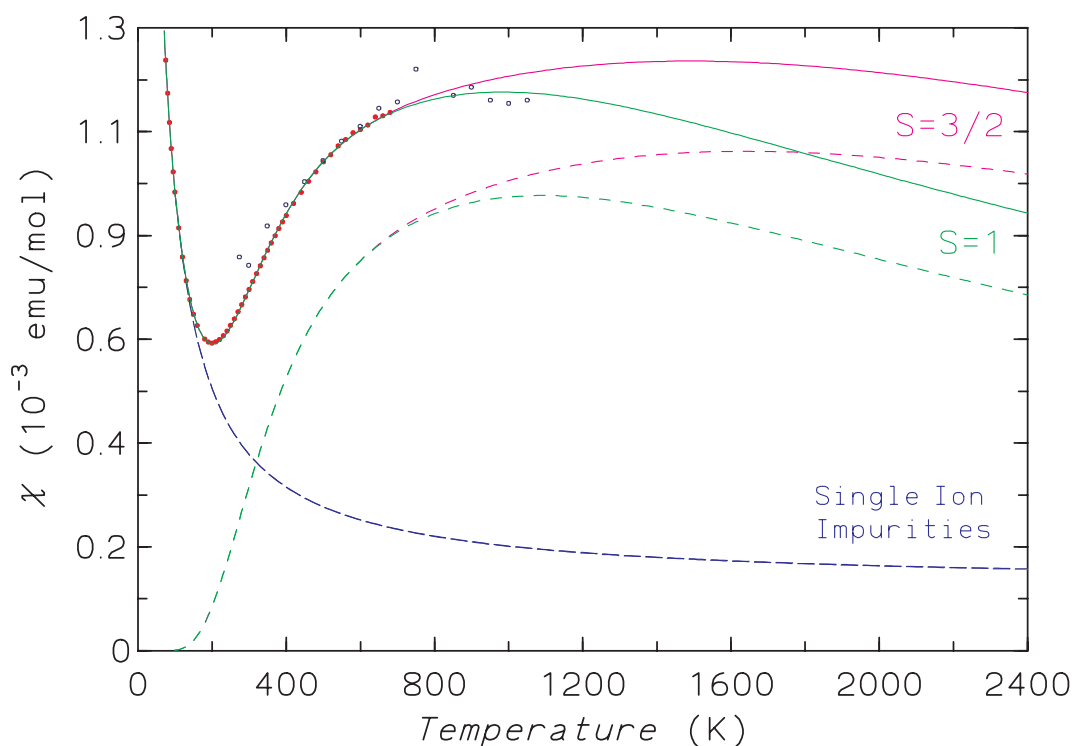


Abb. 4.1.16: $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$: Molare magnetische Suszeptibilität χ gegen die Temperatur bei unendlichem äußeren Magnetfeld

Meßpunkte: rot (Temperaturbereich 70 – 700 K) und blau (Temperaturbereich 274 – 1050 K) Fit-Kurve: dunkelgrün; Verunreinigung durch isolierte Mn-Spezies ($\text{Ca}_3[\text{MnN}_3]$): dunkelblau; Mn-Dimere ($\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$): dunkelviolett

⁴Diese Messungen wurden von der Arbeitsgruppe Prof. Dr. K. Hiebl (Institut für physikalische Chemie, Universität Wien) mit einem Anton-Paar SUS10 vorgenommen.

Auf die berechnete Kopplungskonstante ist die Art des angenommenen Spinsystems ($S = 3/2$ oder $S = 1$) nur von geringem Einfluß. Die Konstante ergibt sich bei der Ca-Verbindung für $S = 3/2$ zu $J = k_B \cdot (-531(1)) \text{ K} = -4415(8) \text{ J/mol}$ bzw. für $S = 1$ zu $J = k_B \cdot (-532(1) \text{ K}) = -4423(8) \text{ J/mol}$. Bei der Sr-Phase sind die Kopplungskonstanten kleiner, was durch den größeren Abstand der Mn-Atome verständlich ist ($S = 3/2$: $J = k_B \cdot (-333(2) \text{ K}) = -2769(16) \text{ J/mol}$ bzw. $S = 1$: $J = k_B \cdot (-344(1) \text{ K}) = -2860(8) \text{ J/mol}$).

In diesem Zusammenhang ist die Frage nach der Art des Spinsystems von Interesse, da hierdurch der Einfluß der Bindungselektronen auf die Suszeptibilität zu erkennen ist. Abbildung 4.1.17 zeigt die schematische Darstellung der Elektronenkonfiguration der Mn-Spezies in den komplexen $[\text{Mn}_2\text{N}_6]^{10-}$ -Ionen, wie sie sich aus den magnetischen Untersuchungen und den ELF-Rechnungen ergibt. Das Elektronenpaar, welches über der Mn-Mn-Bindungsline dargestellt ist, repräsentiert die Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindung, wie sie aus den ELF-Rechnungen (Abschnitt 4.1.1.3) resultiert. Die jeweils zwei Elektronen mit parallelem Spin, welche an den Manganatomen gezeigt werden, sind bei beiden Übergangsmetallzentren unterschiedlich orientiert und zeigen damit eine antiferromagnetische Kopplung. Nehmen die Bindungselektronen an der antiferromagnetischen Kopplung teil, handelt es sich um ein Spinsystem mit $S = 3/2$ pro Manganatom. Wird für das Bindungselektronenpaar diamagnetisches Verhalten angenommen, so reduziert sich der Spin auf $S = 1$ pro Metallzentrum. Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität bei hohen Temperaturen (274 – 1050K) weisen auf $S = 1$ hin.

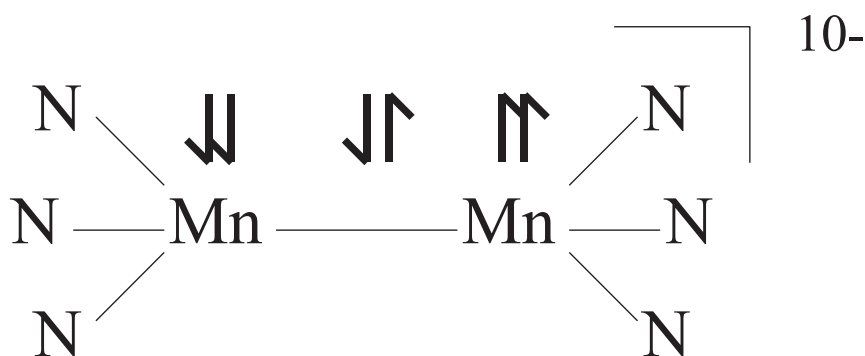


Abb. 4.1.17: Schematische Darstellung der Elektronenkonfiguration der Mn-Atome in den komplexen $[\text{Mn}_2\text{N}_6]^{10-}$ -Anionen
Die Bindungselektronen liegen gepaart, die an den Manganatomen verbleibenden Elektronen jeweils parallel, mit antiferromagnetischer Kopplung vor.

Da die Mn_2 -Einheiten in der Kristallstruktur unverbrückt vorliegen, läßt sich der Antiferromagnetismus nicht auf Superaustausch zurückführen, sondern ist mit direkter magnetischer Wechselwirkung der beiden Mn-Spezies untereinander vereinbar.

An den Hexanitridodimanganaten(IV) wurden Bandstrukturechnungen unter Berücksichtigung von Spinpolarisation mit antiferromagnetischer Kopplung der Elektronen an den Mn-Zentren durchgeführt. Wie das DOS-Diagramm in Abbildung 4.1.18 (oben) zeigt, sind knapp unterhalb der Fermi-Energie etwa zwei Elektronen⁵ mit gleichem Spin angesiedelt. Im unteren Teil dieser Abbildung ist die DOS für die entgegengesetzte Spin-Richtung abgebildet. Hier ist die Population durch Elektronen in diesem Bereich praktisch null. Die im Energiebereich knapp unterhalb von -2 eV liegenden Zustandsdichten resultieren aus Wechselwirkungen der $3d_{z^2}$ -Orbitale beider Mn-Atome miteinander. Die Integration der DOS (IDOS) führt zu zwei Elektronen pro Mn_2 -Einheit in diesem Bereich (vgl. Abschnitt 4.1.1.3, S. 39 ff.). Die besetzten Zustände zwischen -5 und -3 eV sind hybridisierten Orbitalen zuzuordnen, welche zur Mn-N Bindung beitragen.

Zusammen mit den quantenchemischen Rechnungen (ELF, Bandstrukturen, DOS und COHP) unter Berücksichtigung von Spinpolarisation ergeben die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen ein konsistentes Bild von der Elektronenkonfiguration der Mn-Zentren. Diese ist für eine Mn-Spezies einer Mn_2 -Einheit in Abbildung 4.1.19 schematisiert dargestellt. Die $3d_{z^2}$ -Orbitale der beiden Mn-Zentren im Dimer überlappen und sind mit insgesamt zwei Elektronen besetzt (Ausbildung einer σ -Bindung). Die verbleibenden, antiferromagnetisch koppelnden Elektronen besetzen die einander zugewandten $3d_{xz}$ und $3d_{yz}$ Orbitale der Mn-Atome. Die unbesetzten Zustände oberhalb $+2$ eV (s. auch DOS in Abb. 4.1.18), sind den $3d_{xy}$ - und $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen zuzuordnen, die nicht aufeinander zu ausgerichtet sind.

Abschließend sei noch bemerkt, daß die aus der besonderen Bindungssituation im komplexen Anion $[\text{Mn}_2\text{N}_6]^{10-}$ resultierende starke antiferromagnetische Kopplung der Mn-Zentren die Oxidationsstufe des Übergangsmetalls durch die Suszeptibilitätsmessungen nicht zu ermitteln ist. Dies ist bei magnetisch isolierten Übergangsmetallspezies oft problemlos möglich. Trotzdem ergeben die durchgeführten Messungen, im Zusammenhang mit den quantenchemischen Rechnungen, Einblicke in die Elektronenkonfiguration der Mn-Zentren. Die Frage, ob der antiferromagnetische Austausch zur Energieminimierung und damit zur Stabilisierung der Mn-Mn-Bindung beiträgt, ist jedoch aus Gründen der Meß- sowie Rechengenauigkeit nicht zu quantifizieren.

⁵genauer: 1.52 Elektronen. Aus methodischen Gründen ist die sich hier ergebende Anzahl an Elektronen prinzipiell zu klein [165].

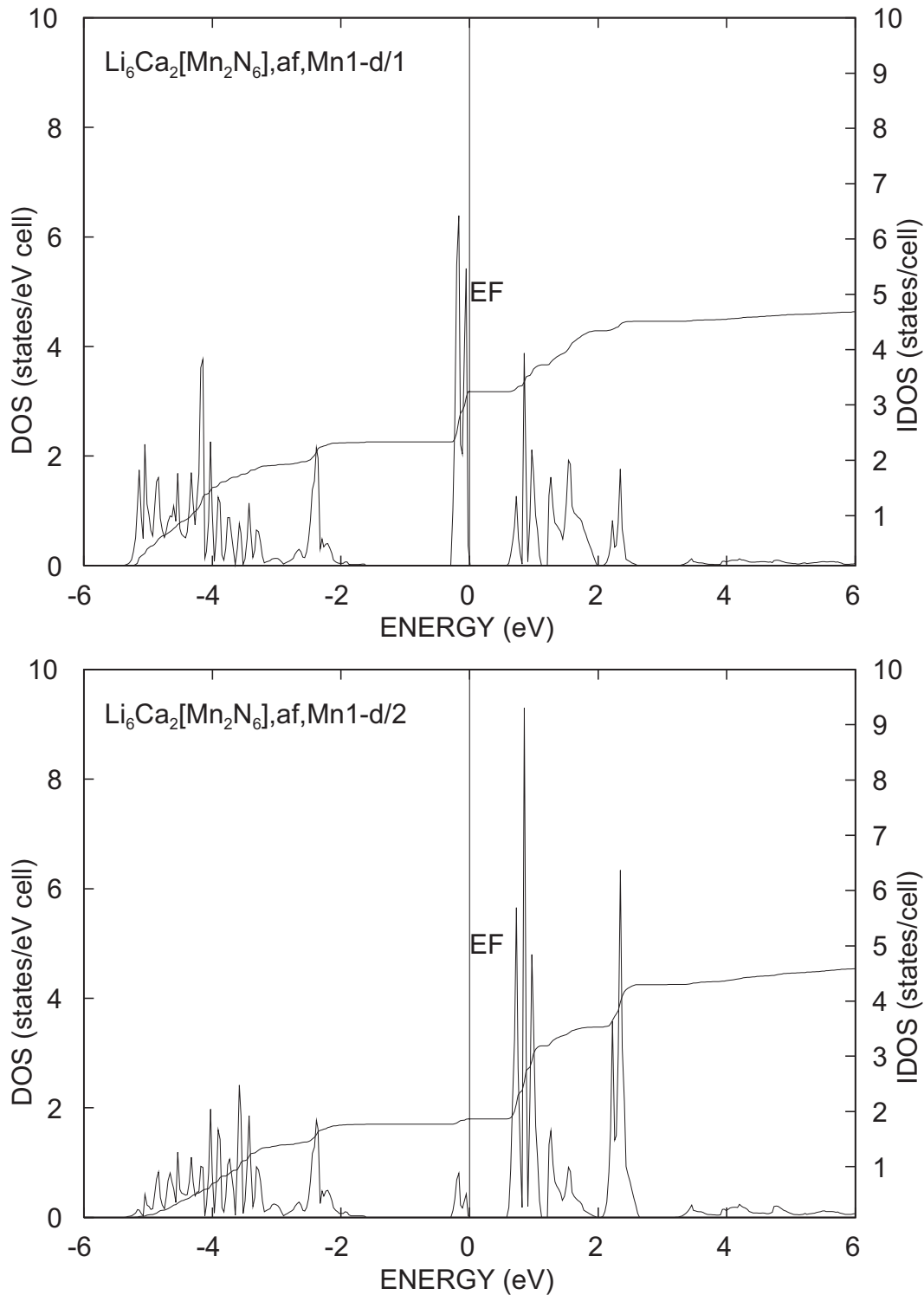


Abb. 4.1.18: *Mn1(3d)-DOS-Diagramme unterschiedlicher Spin-Richtungen für Li₆Ca₂[Mn₂N₆]*

Im oberen Diagramm beträgt die Population im Bereich um 0 eV ca. 1 Elektron pro Mn-Atom, im unteren mit entgegengesetztem Spin quasi 0 Elektronen. Der Bereich unterhalb von -2 eV ist der 3d_{z²}-3d_{z²}-Wechselwirkung (Mn-Mn-Bindung) zuzuordnen (vgl. Abb. 4.1.13, S. 41).

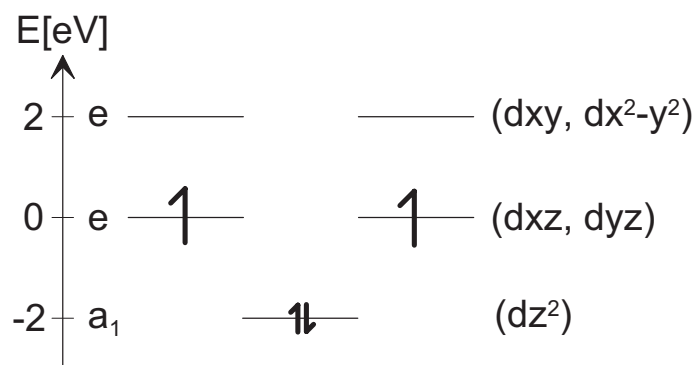


Abb. 4.1.19: Schematische Darstellung der Elektronenverteilung in den Atomorbitalen für ein Mn-Atom der Mn_2 -Einheit

Die kürzeren Pfeile im untersten besetzten Niveau (-2 eV) entsprechen insgesamt einem Elektron, welches einen Beitrag zur Mn-Mn-Bindung liefert (σ -Bindung über $3d_{z^2}$ -Orbitale). Die Elektronen mit Energien um 0 eV besetzen die $3d_{xz}$ - und $3d_{yz}$ -Orbitale, sind parallel zueinander ausgerichtet und koppeln antiferromagnetisch mit den entsprechenden Elektronen des zweiten Mn-Atoms im Dimer. Die Zustände bei $+2$ eV sind unbesetzt ($3d_{xy}$ - und $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitale).

4.1.1.5 Bestimmung der Bandlücke

Die Bestimmung der optischen Bandlücken der Verbindungen $Li_6Ca_2[Mn_2N_6]$ und $Li_6Sr_2[Mn_2N_6]$ erfolgte mit diffuser Reflexionsspektroskopie (s. Abschnitt 3.2.4, S. 19 ff.). Abbildung 4.1.20 zeigt die diffusen Reflexionsspektren beider Verbindungen im Bereich der Absorptionskante.

Die Bandlücken der isotypen Verbindungen $Li_6EA_2[Mn_2N_6]$ liegen mit 1.19 eV (EA = Ca) und 1.11 eV (EA = Sr) eng beieinander. Ebenso ist der Verlauf beider Spektren nahezu identisch. Der Einfluß der Erdalkalimetallionen auf die optischen Eigenschaften ist somit nur als gering einzustufen. Die sich aus den Bandstrukturrechnungen an $Li_6Ca_2[Mn_2N_6]$ ergebende Bandlücke liegt mit ≈ 0.6 eV unter dem Wert, der aus dem optischem Spektrum gewonnen wurde (1.19 eV). Dies ist unter anderem darauf zurückzuführen, daß die hier durchgeführten Bandstrukturrechnungen auf der **Dichte Funktional Theorie** (DFT) beruhen, die nur den Grundzustand des untersuchten Systems berücksichtigt. Die sich bei dieser Methode ergebenden Bandlücken sind daher oftmals zu klein [165].

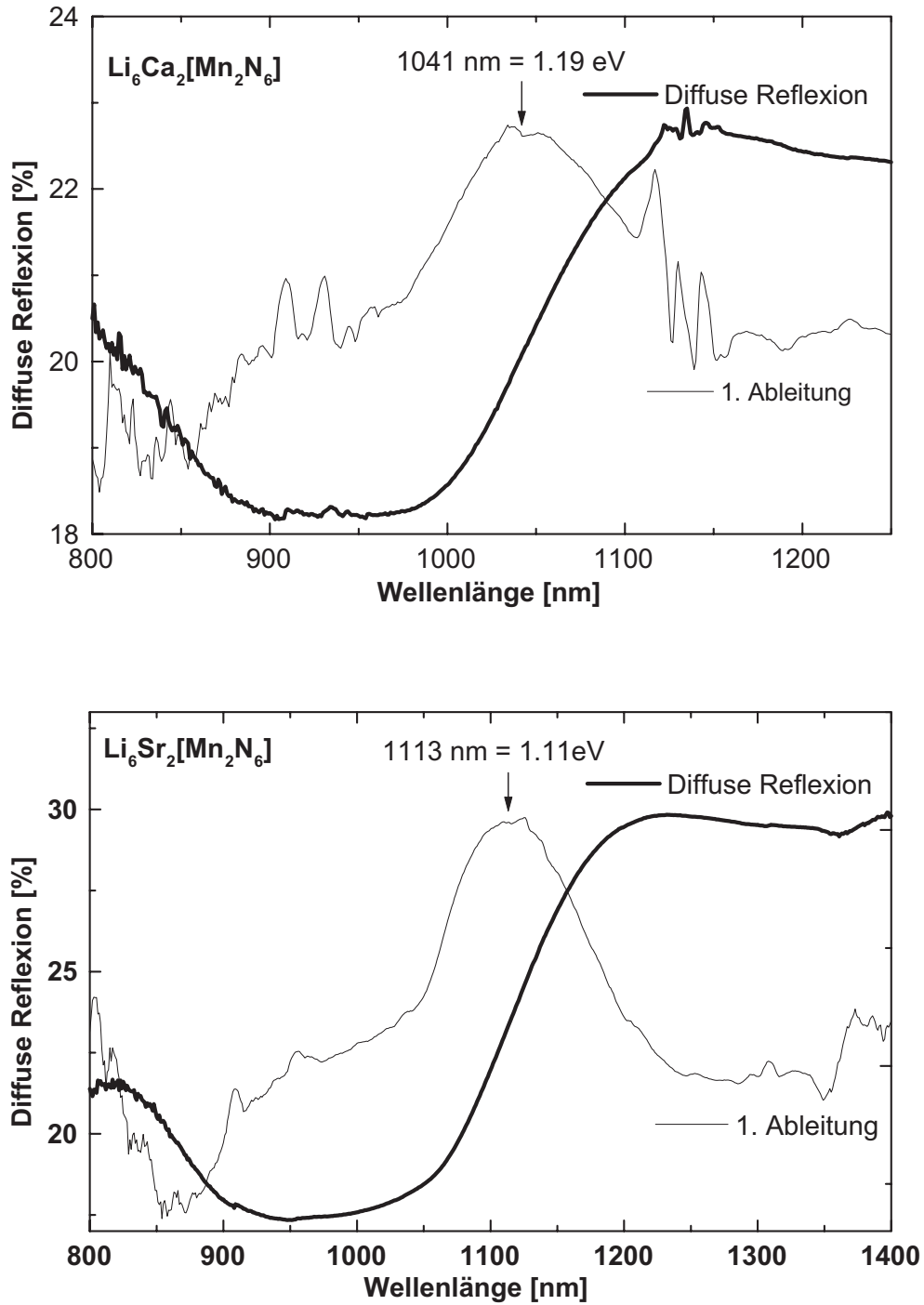


Abb. 4.1.20: Dicke Linien: Diffuse Reflexionsspektren von $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ (oben) bzw. $\text{Li}_6\text{Sr}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ (unten) im Bereich der Absorptionskanten
Dünne Linien: Erste Ableitungen

4.1.1.6 Thermische Stabilität

Die Thermische Stabilität der Verbindungen $\text{Li}_6\text{EA}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ (EA = Ca bzw. Sr) wurde durch DTA/TG-Analysen unter strömendem Stickstoff untersucht. Die Proben bestanden aus Kristallen und Kristallaggregaten, die unter einem Binokular in einer Handschuhbox ausgelesen worden waren. Die Probenmengen betragen 21.5 mg (Ca-Phase) sowie 27.5 mg (Sr-Phase). Als Tiegelmaterial kam Nickel zum Einsatz. Der untersuchte Temperaturbereich lag zwischen 25 und 950 °C. Weitere Angaben zu den DTA/TG-Untersuchungen sind in Abschnitt 3.2.7, S. 22 ff. aufgeführt. Abbildung 4.1.21 zeigt die DTA/TG-Diagramme für die isotypen Verbindungen.

Die kleinen endothermen Peaks nahe 350 °C in den Aufheiz- und Abkühlsegmenten beider Diagramme repräsentieren den Übergang von ferro- zu paramagnetischem Verhalten des Nickeltiegels am Curie-Punkt (Literaturwert: 354 °C [111]). In den Aufheizsegmenten der DTA-Kurve beginnt bei einem Onset von 844.0 °C (Ca-Verbindung) bzw. 791.1 °C (Sr-Verbindung) jeweils ein endothermer Effekt, der mit einer Massenabnahme verbunden ist. Die quaternären Nitridometallate beginnen an diesen Punkten unter Zersetzung zu schmelzen. In den Abkühlbereichen der DTA-Kurven liegen die exothermen Onsets der Erstarrungspunkte bei 792.4 °C (Messung der Ca-Phase) und 759.9 °C (Messung der Sr-Phase). Mit der Kristallisation der Nitridometallate ist eine Massenzunahme verbunden, welche durch die Aufnahme von Stickstoff zu erklären ist. Nach der DTA/TG-Analyse lagen die Proben als zusammengesmolzene Agglomerate in den Nickeltiegeln vor und die Massen waren um um 1 % (Ca-Phase) und 2.5 % (Sr-Phase) niedriger als zu Beginn der Untersuchung. Zur Aufnahme von Röntgenpulverdiagrammen wurden die Proben mechanisch von den Tiegeln separiert. Nach röntgenographischen Untersuchungen waren in den Produkten der thermischen Untersuchungen nur die eingesetzten quaternären Nitridometallate nachweisbar. Die Massenverluste, die während der thermischen Analysen auftraten, ließen sich hiermit nicht klären.

Die Untersuchungen des thermischen Verhaltens von $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ sowie $\text{Li}_6\text{Sr}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ unter strömendem Stickstoff konnten zeigen, daß sich die isotypen Verbindungen im Schmelzverhalten sehr ähnlich sind. Die Schmelztemperatur der Ca-Verbindung liegt etwas höher als die der Sr-Verbindung. Dies läßt sich durch eine stärkere Wechselwirkung der im Vergleich zu Sr^{2+} „härteren“ (geringer polarisierbaren, weniger elektropositiven, kleineren) Ca^{2+} -Spezies mit den Nitridionen erklären. Das Schmelzen mit gleichzeitiger Zersetzung ist ein bei Nitriden und Nitridometallaten oft beobachtetes Phänomen. Im Gegensatz hierzu schmelzen viele Oxoverbindungen kongruent, ohne Zersetzung. Die Tatsache, daß in den hier vorgenommenen Untersuchungen die Masse während des Schmelzens der Nitridometallate ab- und während des Erstarrens wieder zunimmt, spricht für eine Abgabe bzw. Aufnahme von Stick-

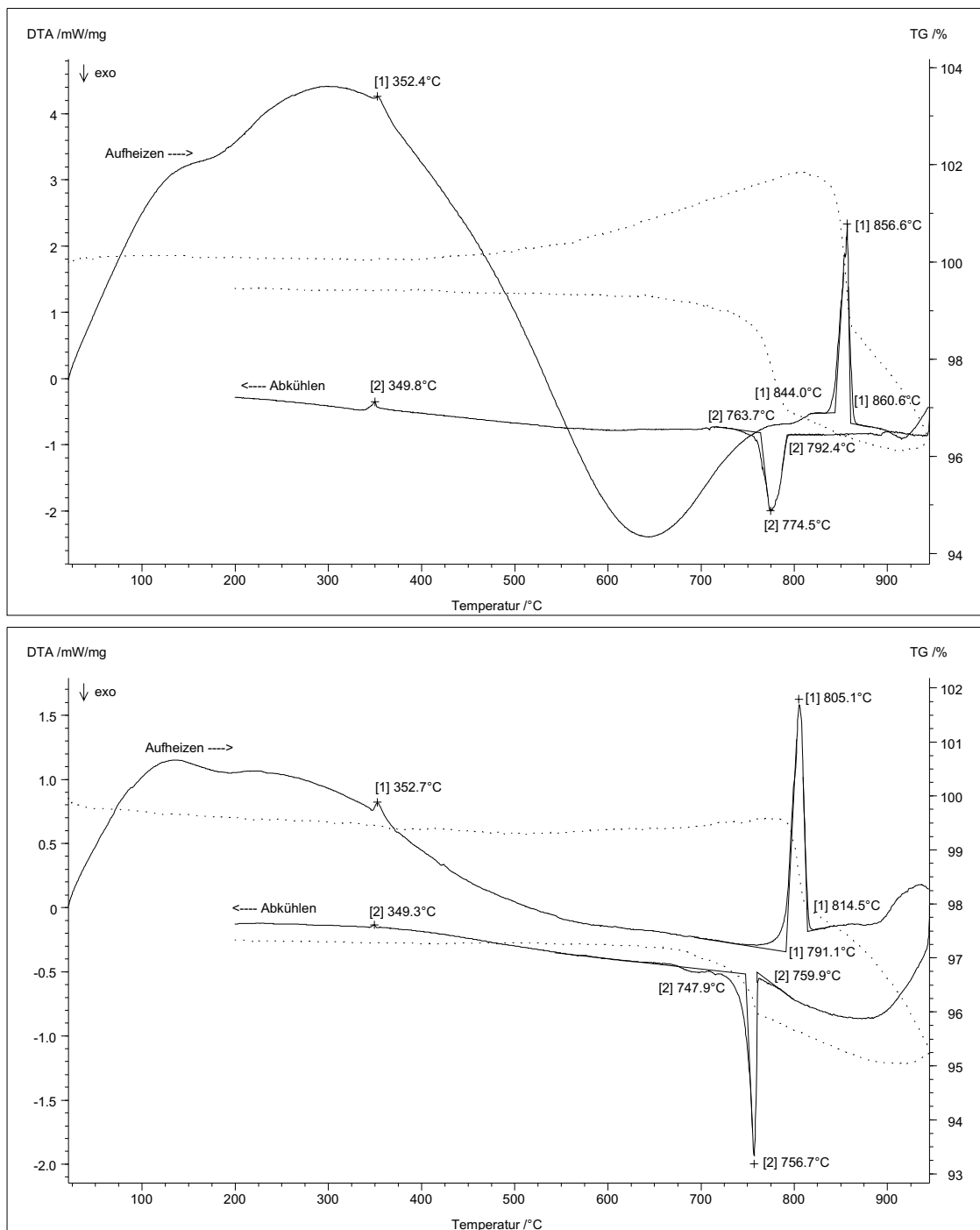


Abb. 4.1.21: DTA/TG-Diagramme von $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ (oben) und $\text{Li}_6\text{Sr}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ (unten) im Temperaturbereich von 30 – 950 °C
Die TG-Kurve ist gepunktet dargestellt.

stoff. Vermutlich ist die stabile Dreifachbindung des molekularen Stickstoffs für die Stabilitätsunterschiede beim Phasenübergang im Gegensatz zu oxidischen Verbindungen verantwortlich. Diese Beobachtungen unterstützen die in der Einleitung dieser Arbeit gemachten Aussagen über die Stabilität von Nitridverbindungen im Vergleich zu Oxoverbindungen.

Die thermischen Untersuchungen zeigten, daß die Hexanitridodimanganate(IV) bis weit über 700 °C stabil sind. Diese Information war für Messungen der magnetischen Suszeptibilität bei hohen Temperaturen hilfreich. Die optimalen Synthesetemperaturen von $\text{Li}_6\text{EA}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ (EA = Ca, Sr) liegen um etwa 50 °C höher als die hier ermittelten Schmelzpunkte (vgl. Abschnitt 4.1.1.1, S. 33).

4.1.2 Die Mischkristallreihe $\text{Li}_6(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$

4.1.2.1 Darstellung von Mischkristallen

Zur Untersuchung der Mn–Mn-Bindungslängen im Hexanitridodimanganat(IV)-Ion wurden Mischkristalle der Ca- und Sr-Phase dargestellt. Die Synthesen zu der Reihe $\text{Li}_6(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ erfolgten analog zu den reinen Ca- bzw. Sr-Verbindungen. Die Reaktionstemperaturen lagen zwischen 850 – 900 °C. Es wurden drei Versuche mit unterschiedlichen molaren Verhältnissen von Ca:Sr (1:3; 1:1; 3:1) durchgeführt. Durch Untersuchung der Mischkristallreihe $\text{Li}_6(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ wurde der Einfluß des Substitutionsparameters x auf die Gitterparameter und auf den Mn–Mn-Abstand bestimmt.

Weiterhin erfolgten Versuche zur Darstellung von $\text{Li}_6\text{Mg}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ und $\text{Li}_6\text{Ba}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ bzw. von Mischkristallen $\text{Li}_6(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ und $\text{Li}_6(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$, um den Existenzbereich der Hexanitridodimanganate(IV) und den Einfluß der kleineren bzw. größeren Erdalkalikationen auf die Gitterparameter und Mn–Mn-Abstände zu bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten jedoch trotz großer Variation der Versuchsparameter und der Verhältnisse der eingesetzten Elemente keine Verbindungen in den Mischkristallreihen $\text{Li}_6(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ und $\text{Li}_6(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ dargestellt werden. Bei Experimenten zur Darstellung der reinen Magnesiumverbindung wurde stets Mg_3N_2 [137] neben $\beta\text{-LiMgN}$ (s. Abschnitt 4.5, S. 102 ff.) und Mn_4N [124] erhalten. Bei Versuchen zur Darstellung von „ $\text{Li}_6\text{Ba}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ “ gelang erstmals die Synthese von Einkristallen von $\text{Li}_7[\text{MnN}_4]$ (s. Abschnitt 4.2, S. 57 ff.) neben $\text{Ba}_3[\text{MnN}_3]$ [58] und Li_3N [16]. Bei Syntheseversuchen zu den jeweiligen Mischkristallreihen wurden lediglich binäre und ternäre Nitridverbindungen wie: Li_3N , $\beta\text{-LiMgN}$, LiCaN [99], Mg_3N_2 , Mn_4N und $\text{Ca}_3[\text{MnN}_3]$ [64] bzw. Li_3N , Mn_4N , LiSrN [100], $\text{Sr}_3[\text{MnN}_3]$ [58] und $\text{Ba}_3[\text{MnN}_3]$ [58] erhalten. Die Bildung der quaternären Verbindungen $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ bzw. $\text{Li}_6\text{Sr}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ wurde unterdrückt.

4.1.2.2 Untersuchung der Mischkristalle mit Einkristallmethoden

Geeignete Kristalle aus der Mischkristallreihe $\text{Li}_6(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ ($0 \leq x \leq 1$) wurden mit röntgenographischen Einkristallmethoden untersucht. Filmaufnahmen wurden nicht in jedem Fall durchgeführt, da es sich nach den ersten röntgenographischen Untersuchungen zeigte, daß die ausgesuchten Kristalle gute Qualität aufwiesen. Neben den Endgliedern der Reihe wurden insgesamt vier Einkristalle röntgenographisch vermessen und das Verhältnis von Ca:Sr durch die Kristallstrukturverfeinerung bestimmt. Diese Ergebnisse stimmten mit durchgeführten EDX-Analysen gut überein. Auf Einzelheiten der Kristallstrukturbestimmung der Mischkristalle soll hier nicht näher eingegangen werden. Die Daten sind im Anhang (Abschnitt 6.3, S. 127 ff.) tabellarisch angegeben.

Die Gitterparameter der Mischkristalle sowie deren Endglieder hängen nach der Vegard'schen Regel vom Substitutionsparameter x ab, ebenso zeigen die Mn–Mn-Abstände lineare Abhängigkeit zu x (Abb. 4.1.22).

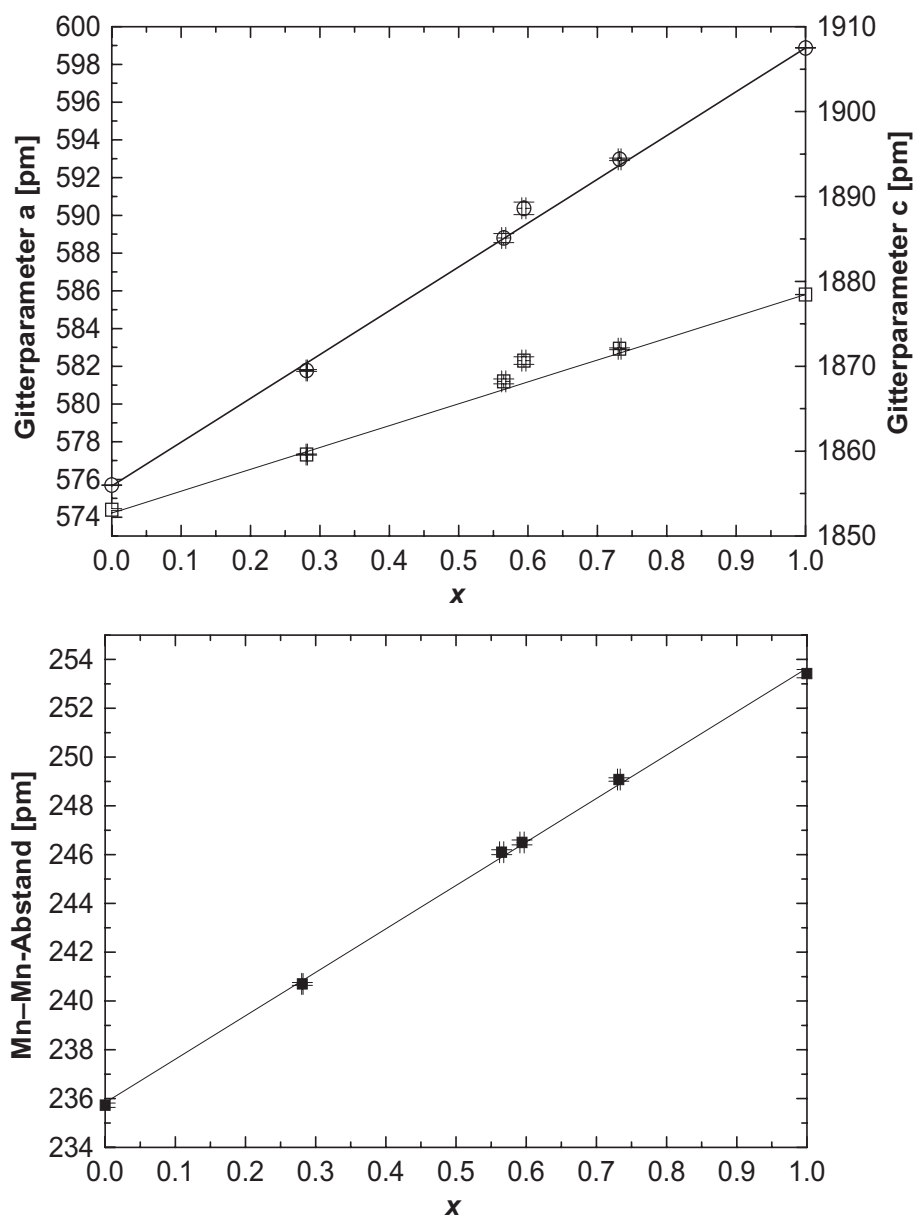


Abb. 4.1.22: Mischkristallreihe $\text{Li}_6(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$: Oben: Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Substitutionsparameter x (Gitterparameter a : Quadrate und dünne Linie; Gitterparameter c : Kreise und dicke Linie)
Unten: Abhängigkeit des Mn–Mn-Abstands in den komplexen Anionen $[\text{Mn}_2\text{N}_6]^{10-}$ vom Substitutionsparameter x

Die Mn–Mn-Bindung ist somit über den gesamten Substitutionsbereich Ca...Sr „dehnbar“, die Mn–N-Abstände hingegen ändern sich nur geringfügig (s. Tabellen 6.3.4, 6.3.7, 6.3.11 und 6.3.14 im Anhang S. 127 ff.). Ein Vergleich der ELF der Hexanitridodimanganat(IV)-Ionen in den reinen Ca- und Sr-Verbindungen ist in Abbildung 4.1.23 gezeigt. Der Attraktor der Mn–Mn-Bindung zeigt bei der Ca-Verbindung eine deutliche Einschnürung. Eine mögliche Erklärung hierfür ist der begrenzte Platz für die Mn_2 -Einheit, hervorgerufen durch den kleineren Ionenradius von Ca^{2+} im Vergleich zu Sr^{2+} („spacer-Wirkung“ des Erdalkaliions). Trotz dieses Unterschieds ergab die Integration in den Einzugsbereichen der Mn–Mn-Bindungsattraktoren in beiden Fällen 2.0 Elektronen, die Mn–Mn-Bindungen beider Verbindungen sind somit als Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindungen (vgl. Abschnitt 4.1.1.3, S. 39 ff.) anzusehen.

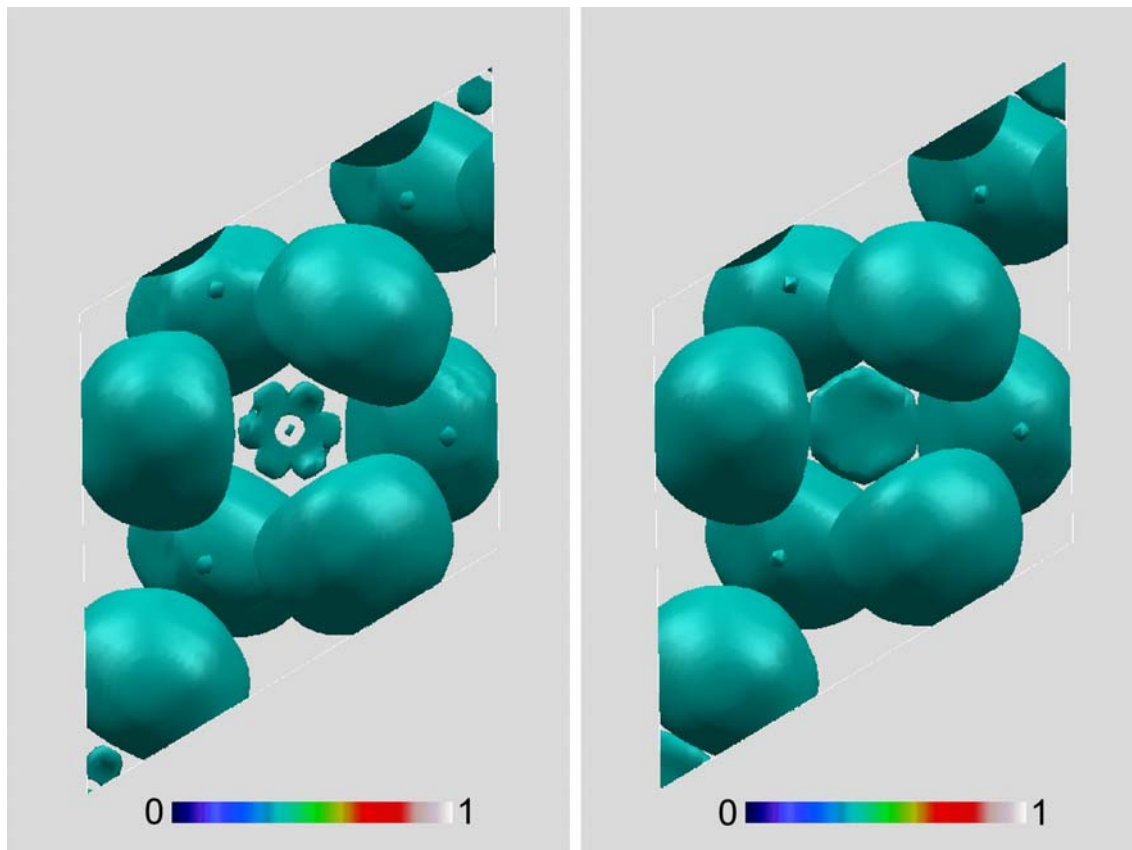


Abb. 4.1.23: Die Ansicht der ELF-Isoflächen ($\text{ELF}=0.3845$) von $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ (links) und $\text{Li}_6\text{Sr}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ (rechts) mit Blickrichtung entlang $[001]$ zeigt signifikante Unterschiede in den Mn–Mn-Bindungsattraktoren. Bei der Ca-Verbindung ist eine deutliche Einschnürung zu erkennen.

4.2 Li₇[MnN₄]

4.2.1 Darstellung von Einkristallen

Im Rahmen der Darstellungsversuche von quaternären Nitridometallaten im System Li–Ba–Mn–N wurden erstmals Einkristalle der bereits 1959 von JUZA ET AL. dargestellten und anhand von Röntgenpulverdaten charakterisierten Verbindung Li₇[MnN₄] [37] erhalten. Die Kristalle dieser Verbindung wurden zur Neubestimmung der Kristallstruktur durch Einkristallmethoden genutzt.

Zur Darstellung von Einkristallen der Verbindung Li₇[MnN₄] wurden Lithium, Barium und Mangan im Molverhältnis von 6:1:1 in einem Tantaltiegel vorgelegt. Nach Einbringen der Reaktionsmischung in eine Quarzglasapparatur (Abb. 3.1.2.1, S. 16) wurde diese innerhalb 1 h auf 700 °C unter strömendem Argon aufgeheizt. Daraufhin wurde der Gasstrom auf Stickstoff umgestellt und innerhalb 20 Minuten auf 800 °C erhitzt. Nach 60 h Nitridierung erfolgte die Abkühlung auf 25 °C innerhalb von 5 h. Einkristalle von Li₇[MnN₄] wurden als silbrig-glänzende Würfel neben den pulverförmigen Beiprodukten Ba₃[MnN₃] [58] und Li₃N [16] erhalten. Durch Untersuchung von Li₇[MnN₄]-Kristallen mittels EDX-Analyse (Joel JSM 6400 + Link QX 2000, TU Darmstadt) konnte Mangan qualitativ nachgewiesen und die Abwesenheit von Barium bestätigt werden.

4.2.2 Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur

Die Kristallstrukturbestimmung von Li₇[MnN₄] erfolgte durch röntgenographische Einkristallmethoden. Burger-Precession- und de Jong-Bouman-Aufnahmen ergaben ein reziprokes Gitter mit kubisch-primitiver Symmetrie. Durch die systematischen Auslöschungsbedingungen (*hhl* nicht vorhanden für $l \neq 2n$) ergaben sich als mögliche Raumgruppen $P\bar{4}3n$ (#218) und $Pm\bar{3}n$ (#223). Die Sammlung der Reflexintensitäten erfolgte mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer. Die Lösung der Kristallstruktur gelang in der Raumgruppe $P\bar{4}3n$ mittels direkter Methoden. Durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde das Strukturmodell anschließend optimiert. Die Atomlageparameter von Lithium und Stickstoff ergaben sich im Laufe der Verfeinerung durch Differenz-Fouriersynthesen. Angaben zur Messung, Kristallstrukturbestimmung sowie kristallographische Daten sind in Tabelle 4.2.1 aufgeführt. Tabelle 4.2.2 enthält die Atomlageparameter und äquivalenten Temperaturfaktoren. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 4.2.3 angegeben. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in der Kristallstruktur von Li₇[MnN₄] sind in Tabelle 4.2.5 aufgeführt.

Die Kristallstrukturbestimmung von Li₇[MnN₄] am Einkristall bestätigt das 1959 von JUZA ET AL. aus Röntgenpulverdaten ermittelte Strukturmodell [37]. Die vorge-

schlagene Raumgruppe für diese Verbindung konnte bestätigt werden. Die Gitterparameter sind im Rahmen der Standardabweichungen gleich. Lediglich die allgemeinen Atomlageparameter und damit Bindungsabstände und -winkel unterscheiden sich (vgl. hierzu Tab. 4.2.4 sowie Tab. 4.2.6 mit Tab. 4.2.5). Dies macht sich vor allem in den Mn–N-Abständen bemerkbar. In dem Strukturmodell von JUZA ET AL. weichen die Mn–N-Distanzen der beiden kristallographisch unterschiedlichen Mangan-Positionen stark voneinander ab (190.6(2) pm und 207.2(2) pm) und liegen deutlich höher als in dem hier vorgestellten Kristallstrukturmodell (181.2(4) pm und 182.5(3) pm). Die aus der Einkristallstrukturbestimmung erhaltenen Mn–N-Abstände entsprechen eher der Summe der Ionenradien ($r(\text{Mn}^{\text{V}}, \text{CN} = 4) = 26 \text{ pm}$; $r(\text{N}^{3-}, \text{CN} = 8) = 155 \text{ pm}$; $\Sigma = 181 \text{ pm}$; Ionenradien nach SHANNON [166]⁶).

Tab. 4.2.1: *Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{Li}_7[\text{MnN}_4]$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)*

Kristallsystem		kubisch
Raumgruppe		$P\bar{4}3n$ (#218)
Gitterkonstanten [pm]	a	956.02(10)
Volumen der Elementarzelle [10^6pm^3]		873.78(16)
Z		8
Dichte (röntgenogr.) [g/cm^3]		2.426
Diffraktometer		Siemens P4
Strahlung		$\text{MoK}\alpha$
Monochromator		Graphit
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ [mm^{-1}]		2.851
2Θ -Bereich [$^\circ$]		6 – 60
Index-Bereich		$-1 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 1, -1 \leq l \leq 13$
Zahl der gemessenen Reflexe		1747
Zahl der unabhängigen Reflexe		305 ($R_{\text{int}} = 0.0361$)
Korrekturen		Lorentz, Polarisation
Absorptionskorrektur		Ψ -Scan
Kristallstrukturlösung		SHELXS-97 (direkte Methoden) [P2]
Kristallstrukturverfeinerung		SHELXL-97 [P2]
Zahl der freien Parameter		38
Goodness-of-fit on F^2		1.316
R -Werte (für Reflexe mit $I \geq 4\sigma(I)$)		$R_1=0.0225, wR_2=0.0546$
R -Werte (alle Daten)		$R_1= 0.0294, wR_2=0.0573$
Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$]		0.435 / -0.353

⁶Die auf Sauerstoff bezogene Aufstellung enthält eine größere Auswahl an unterschiedlichen Oxidationsstufen der Übergangsmetalle als die Ionenradientabelle für Nitridverbindungen [167].

Tab. 4.2.2: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [10^{-4} pm^2] für Li₇[MnN₄] (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mn(1)	0	0	0	0.0109(3)
Mn(2)	0.75	0.5	0	0.0123(2)
N(1)	0.8906(2)	0.8906(2)	0.8906(2)	0.0121(6)
N(2)	0.6432(2)	0.6173(2)	0.8938(2)	0.0151(4)
Li(1)	0	0.5	0.5	0.014(2)
Li(2)	0.7351(7)	0	0	0.020(1)
Li(3)	0.7488(6)	0.7615(6)	0.0189(6)	0.024(1)
Li(4)	0.5	0.75	0	0.015(2)
Li(5)	0.7664(4)	0.7664(4)	0.7664(4)	0.020(2)

Tab. 4.2.3: Anisotrope Verschiebungsparameter [10^{-4} pm^2] für Li₇[MnN₄] (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn(1)	0.0109(3)	0.0109(3)	0.0109(3)	0.000	0.000	0.000
Mn(2)	0.0116(4)	0.0126(2)	0.0126(2)	0.000	0.000	0.000
N(1)	0.0121(6)	0.0121(6)	0.0121(6)	-0.0009(6)	-0.0009(6)	-0.0009(6)
N(2)	0.0143(7)	0.0164(8)	0.0144(8)	-0.0003(6)	-0.0014(8)	0.0016(7)
Li(1)	0.021(4)	0.013(5)	0.010(4)	0.000	0.000	0.000
Li(2)	0.021(3)	0.020(3)	0.019(3)	0.002(3)	0.000	0.000
Li(3)	0.028(3)	0.018(2)	0.026(2)	0.001(2)	-0.002(2)	-0.001(2)
Li(4)	0.016(3)	0.013(4)	0.016(3)	0.000	0.000	0.000
Li(5)	0.020(2)	0.020(2)	0.020(2)	-0.005(2)	-0.005(2)	-0.005(2)

Tab. 4.2.4: Gitterkonstante und Atomkoordinaten für $\text{Li}_7[\text{MnN}_4]$ **aus Röntgenpulverdaten nach JUZA ET AL.** (thermische Auslenkungsparameter sind in der Publikation [37] nicht enthalten) im Vergleich mit dieser Arbeit. Die Atomlageparameter wurden zur besseren Vergleichbarkeit mit den Einkristalldaten in die gleiche Aufstellung transformiert (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

Gitterparameter		a = 957(1)pm	a = 956.02(10)pm
Raumgruppe		$P\bar{4}3n$ (#218)	
Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Mn(1)	0 0	0 0	0 0
Mn(2)	0.75 0.75	0.5 0.5	0 0
N(1)	0.885 0.8906(2)	0.885 0.8906(2)	0.885 0.8906(2)
N(2)	0.625 0.6432(2)	0.625 0.6173(2)	0.875 0.8938(2)
Li(1)	0 0	0.5 0.5	0.5 0.5
Li(2)	0.75 0.7351(7)	0 0	0 0
Li(3)	0.75 0.7488(6)	0.75 0.7615(6)	0 0.0189(6)
Li(4)	0.5 0.5	0.75 0.75	0 0
Li(5)	0.75 0.7664(4)	0.75 0.7664(4)	0.75 0.7664(4)

Tab. 4.2.5: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in der Kristallstruktur von Li₇[MnN₄] (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

Mn(1) - N(1) 181.2(4) 4×	N(1) - Mn(1) - N(1) 109.47 6×	
Mn(2) - N(2) 182.5(3) 4×	N(2) - Mn(2) - N(2) 108.25(6) 3×	N(2) - Mn(2) - N(2) 111.94(12) 3×
Li(1) - N(2) 203.99(18) 4×	N(2) - Li(1) - N(2) 120.32(11) 2×	N(2) - Li(1) - N(2) 113.31(13) 2×
	N(2) - Li(1) - N(2) 95.71(15) 2×	
Li(2) - N(1) 209.7(4) 2×	N(1) - Li(2) - N(1) 89.7(4)	N(1) - Li(2) - N(2) 117.54(8) 2×
- N(2) 215.6(4) 2×	N(1) - Li(2) - N(2) 110.36(9) 2×	N(2) - Li(2) - N(2) 110.3(3)
Li(3) - N(2) 203.9(6)	N(2) - Li(3) - N(2) 91.6(3)	N(2) - Li(3) - N(2) 117.3(3)
- N(2) 208.5(5)	N(2) - Li(3) - N(2) 111.5(3)	N(2) - Li(3) - N(1) 110.7(3)
- N(2) 214.8(6)	N(2) - Li(3) - N(1) 110.4(2)	N(2) - Li(3) - N(1) 113.3(3)
- N(1) 220.6(6)		
Li(4) - N(2) 212.4(2) 4×	N(2) - Li(4) - N(2) 110.89(5) 4×	N(2) - Li(4) - N(2) 106.66(9) 2×
Li(5) - N(1) 205.6(9)	N(1) - Li(5) - N(2) 111.19(17) 3×	N(2) - Li(5) - N(2) 107.70(18) 3×
- N(2) 221.5(3) 3×		

Tab. 4.2.6: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in der Kristallstruktur von Li₇[MnN₄] **aus Pulverdaten nach JUZA ET AL. [37]** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

Mn(1) - N(1) 190.6(2) 4×	N(1) - Mn(1) - N(1) 109.47 6×	
Mn(2) - N(2) 207.2(2) 4×	N(2) - Mn(2) - N(2) 109.47 6×	
Li(1) - N(2) 207.2(2) 4×	N(2) - Li(1) - N(2) 109.47 6×	
Li(2) - N(1) 202.3(2) 2×	N(1) - Li(2) - N(1) 100.6(1)	N(1) - Li(2) - N(2) 111.6(3) 4×
- N(2) 207.2(2) 2×	N(2) - Li(2) - N(2) 109.47	
Li(3) - N(2) 207.2(2) 3×	N(2) - Li(3) - N(2) 109.47	
- N(1) 213.3(2)	N(2) - Li(3) - N(1) 107.3(1)	
Li(4) - N(2) 207.2(2) 4×	N(2) - Li(4) - N(2) 109.47 6×	
Li(5) - N(2) 207.2(2) 3×	N(1) - Li(5) - N(2) 109.47 3×	N(2) - Li(5) - N(2) 109.47 3×
- N(1) 223.7(2)		

Die Kristallstruktur von Li₇[Mn^VN₄] läßt sich als Überstrukturvariante des *anti*-Fluorit-Typs auffassen. Die Verwandtschaft wird offensichtlich, wenn der Ursprung der Elementarzelle auf den Lageparameter des Nitridions (auf $x x x$ mit $x = 0.8906$) verschoben wird. Stickstoff bildet eine kubisch dichteste Kugelpackung, Lithium und Mangan besetzen im Verhältnis 7:1 geordnet alle Tetraederlücken (Abb. 4.2.1a+b). Jedes Stickstoffatom ist von einem Li₇Mn-Würfel umgeben (Abb. 4.2.1c und 4.2.3). Die Anordnung der Manganatome in der Kristallstruktur von Li₇[MnN₄] entspricht den Chrom- und Siliciumatomen im Cr₃Si-Strukturtyp [168] (Abb. 4.2.1d). In den Abbildungen 4.2.2 und

4.2.3 sind die verzerrt tetraedrisch durch Stickstoff koordinierten Mn- und Li-Atome sowie die durch ein Mn- und sieben Li-Atome verzerrt kubisch umgebenen Nitridspezies dargestellt.

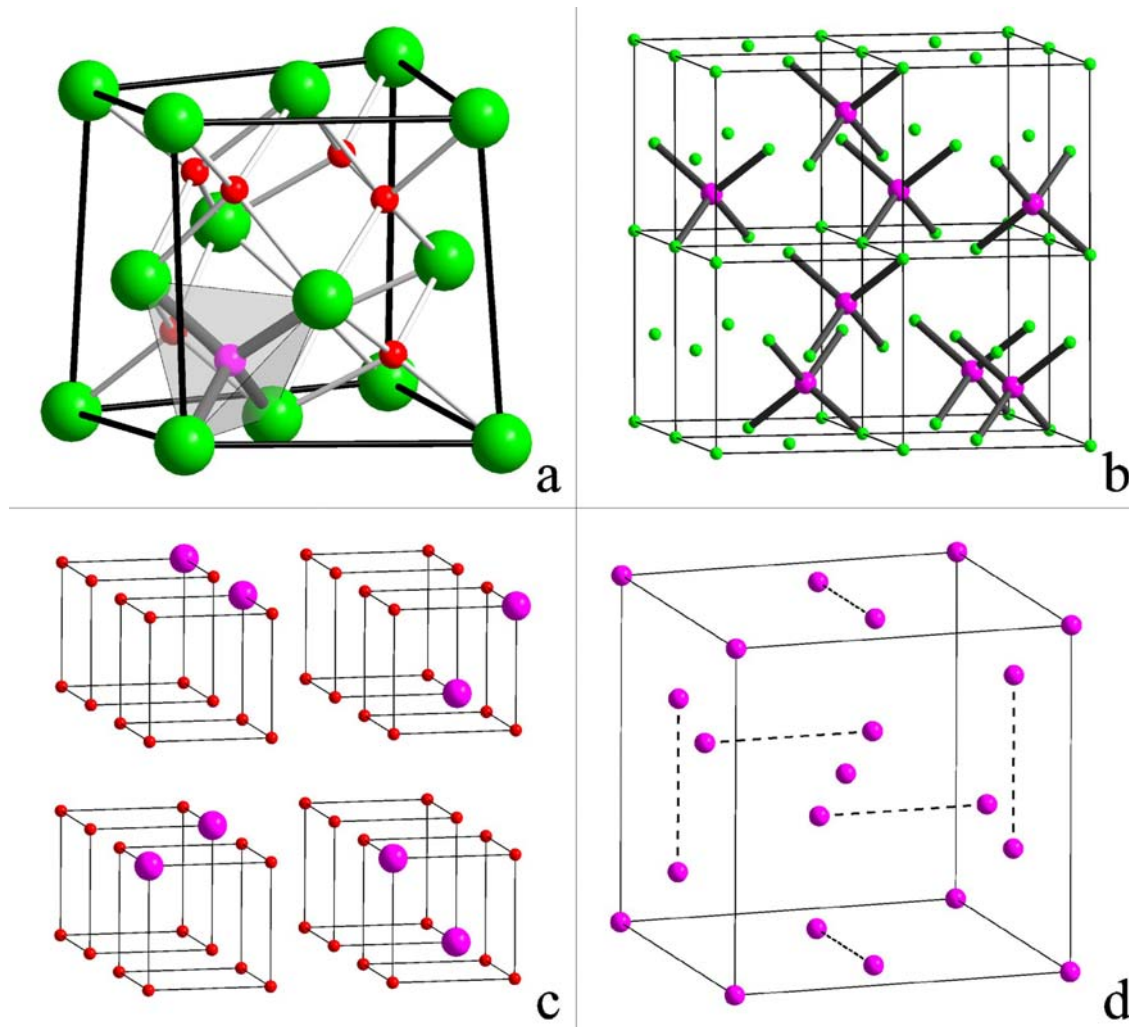


Abb. 4.2.1: Ausschnitte der Kristallstruktur von $\text{Li}_7[\text{MnN}_4]$:

- Ausschnitt, der den Bezug zum *anti*-Fluorit-Strukturtyp zeigt.
- Idealisierte Darstellung der Kristallstruktur, der Ursprung ist auf $x \ x \ x$ mit $x = 0.8906$ verschoben. Die Li-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen und die Mn-Atome vergrößert (Faktor 4) dargestellt.
- Abbildung der Li_7Mn -Würfel (idealisiert), welche Stickstoff (hier nicht dargestellt) umgeben.
- Anordnung der Mn-Atome in der kubischen Elementarzelle von $\text{Li}_7[\text{MnN}_4]$ im Muster des Cr_3Si -Strukturtyps

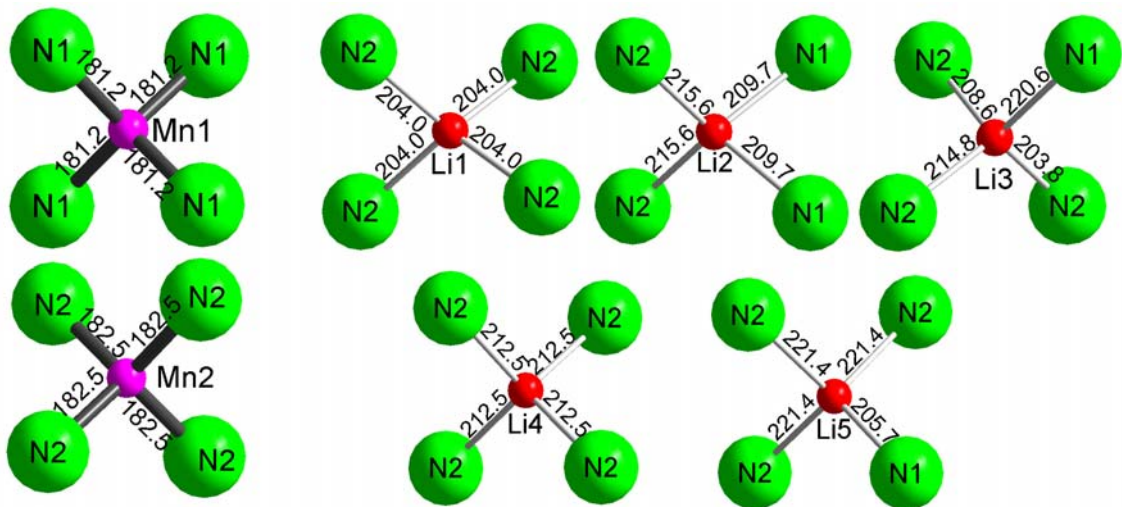


Abb. 4.2.2: Darstellung der Koordinationspolyeder um die Kationen in der Kristallstruktur von $\text{Li}_7[\text{MnN}_4]$ mit Bindungsabständen [pm]
Mangan und Lithium sind verzerrt tetraedrisch von Stickstoff umgeben.

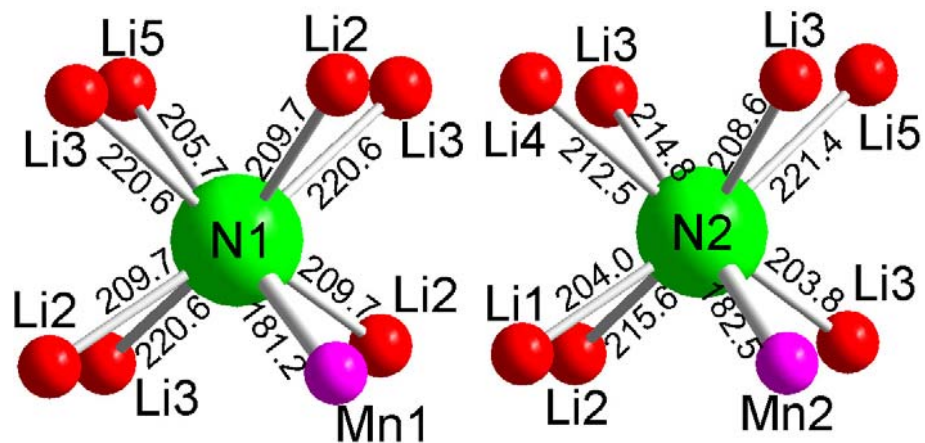


Abb. 4.2.3: $\text{Li}_7[\text{MnN}_4]$: Darstellung der Koordinationssphären um Stickstoff mit Bindungsabständen [pm]
Die Stickstoffatome sind verzerrt würfelförmig von sieben Lithium- und einem Manganatom koordiniert.

4.3 Quaternäre Verbindungen im System Li–EA–Re–N

Zu Beginn dieser Arbeit war über Nitridorhenate nur wenig bekannt. Zwar wurde in einer Publikation aus dem Jahr 1966 über die Existenz einiger ternärer Phasen in den Systemen Sr–Re–N und Ba–Re–N berichtet [169], genauere Angaben zu deren Kristallstrukturen lagen jedoch nicht vor. Zeitgleich mit den im folgenden vorgestellten Verbindungen wurden die beiden ternären Nitridorhenate $\text{Na}_4[\text{Re}^{\text{V}}\text{N}_3]$ [170] und $\text{Li}_5[\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}_4]$ [41] dargestellt und deren Kristallstrukturen geklärt. In der Kristallstruktur von $\text{Na}_4[\text{ReN}_3]$ ist Rhenium trigonal von Stickstoff umgeben. Das Übergangsmetall ist leicht aus der von Stickstoff aufgespannten Ebene ausgelenkt. In der Kristallstruktur des $\text{Li}_5[\text{ReN}_4]$, welche sich als Überstrukturvariante vom *anti*-Fluorit-Strukturtyp ableitet, befindet sich Rhenium hingegen in tetraedrischer Umgebung durch Stickstoff.

Von Rhenium sind mit keinem der hier eingesetzten metallischen Elemente Phasendiagramme bzw. intermetallische Verbindungen bekannt. Rhenium bindet Stickstoff als Intercalationsverbindung mit der Summenformel ReN_x ($x \leq 0.43$) [171].

4.3.1 $\text{LiSr}_2[\text{ReN}_4]$ und $\text{LiBa}_2[\text{ReN}_4]$

4.3.1.1 Darstellung

Zur Darstellung der isotypen Verbindungen $\text{LiSr}_2[\text{ReN}_4]$ und $\text{LiBa}_2[\text{ReN}_4]$ wurden Lithium, Strontium bzw. Barium und Rhenium im molaren Verhältnis von 6:2:1 (bzw. 3:2:1 bei EA = Ba) in einen Tantaltiegel eingewogen. Anschließend wurde unter strömendem Argon innerhalb 1 h auf 700 °C erhitzt und 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Darauf wurde der Gasstrom auf Stickstoff umgestellt und innerhalb 10 h auf 900 °C (bzw. 850 °C bei EA = Ba) erhitzt. Nach einer Haltezeit von 60 h erfolgte die Abkühlung auf 25 °C innerhalb weiterer 60 h. Die Verbindungen resultierten als Hauptphasen in Form von transparenten, fast farblosen Kristallen mit plattigem Habitus, neben nicht näher charakterisierten pulverförmigen Nebenprodukten. EDX-Analysen (Philips XL 30; MPI-CPfS, Dresden) an Kristallen und Kristallaggregaten beider Verbindungen ergaben im Rahmen der Standardabweichungen ein molares Verhältnis der Elemente Sr:Re bzw. Ba:Re von 2:1, Stickstoff konnte qualitativ nachgewiesen werden. Hinweise auf Verunreinigungen durch Sauerstoff und/oder Tantal (Tiegelmaterial) ergaben sich durch die EDX-Analysen nicht.

4.3.1.2 Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur

Die Kristallstrukturbestimmung der isotypen Verbindungen erfolgte mit röntgenographischen Einkristallmethoden. Burger-Precession- und de Jong-Bouman-Aufnahmen zeigten, daß manche Kristalle der Verbindung $\text{LiBa}_2[\text{ReN}_4]$ und alle von $\text{LiSr}_2[\text{ReN}_4]$

systematisch entlang $[001]$ verzwilligt waren. Dabei handelte es sich um eine polysynthetische (lamellare) Verzwilligung, die bei einigen Individuen auch unter dem Polarisationsmikroskop zu erkennen war. Abbildung 4.3.1 zeigt zwei Aufnahmen eines $\text{LiSr}_2[\text{ReN}_4]$ -Zwillingskristalls in unterschiedlichen Orientierungen zum einfallenden polarisierten Licht. Die parallel zueinander verlaufenden Zwillingsdomänen sind hier gut zu erkennen. Bei vielen Kristallen waren die Domänen jedoch zu klein, um unter dem Polarisationsmikroskop aufgelöst werden zu können. Die Verzwilligung war lediglich röntgenographisch erkennbar.

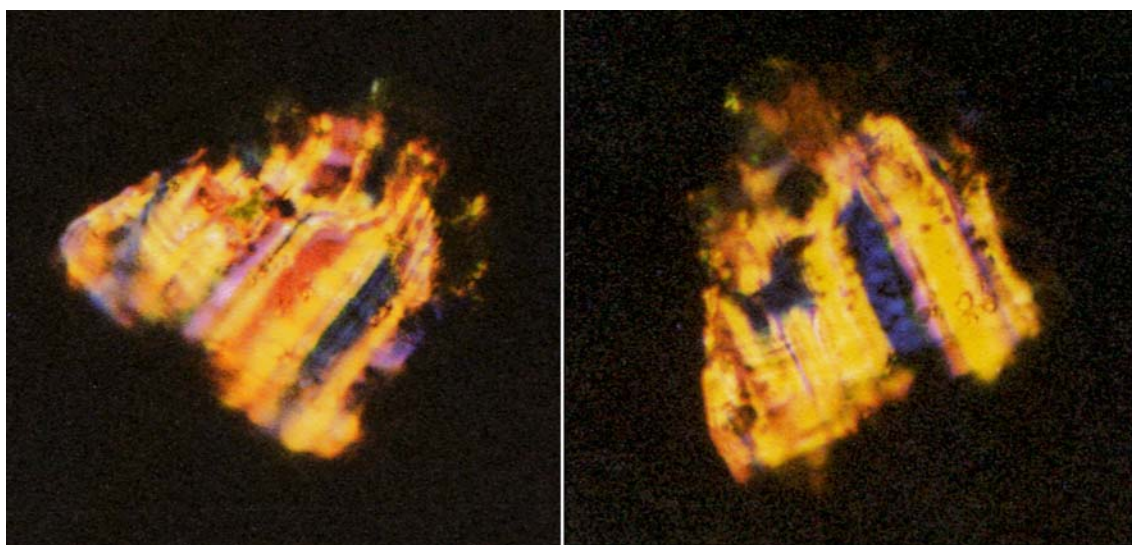


Abb. 4.3.1: *Polarisationsmikroskopische Aufnahmen (Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren) eines polysynthetischen Zwillingskristalls von $\text{LiSr}_2[\text{ReN}_4]$ in zwei, zur Ebene des polarisierten Lichtes unterschiedlichen Orientierungen (Bildkantenlänge: 0.5 mm)*

Von $\text{LiBa}_2[\text{ReN}_4]$ konnte schließlich ein unverzwilligtes Exemplar identifiziert werden, welches sich zur Kristallstrukturbestimmung eignete. Burger-Precession- und de Jong-Bouman-Aufnahmen ergaben ein reziprokes Gitter mit monoklin-primitiver Symmetrie. Die weiteren Auslöschungsbedingungen ($0k0$ nicht vorhanden für $k \neq 2n$) zeigten eine 2_1 -Schraubenachse parallel b an. Als mögliche Raumgruppen ergaben sich $P2_1$ (#4) und $P2_1/m$ (#11). Die Sammlung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem Diffraktometer mit Image-Plate-Detektor. Die Kristallstruktur ließ sich in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/m$ mit direkten Methoden lösen. Die Atomlageparameter von Stickstoff und Lithium wurden im Zuge der anschließenden Kristallstrukturverfeinerung durch Differenz-Fouriersynthesen erhalten und durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert.

Die Verzwilligung von $\text{LiSr}_2[\text{ReN}_4]$ äußert sich bei der röntgenographischen Un-

tersuchung in einer scheinbar verdoppelten a -Achse. Bei annähernd gleichen Volumenanteilen der Zwillingsindividuen wird sogar ein reziprokes Gitter mit pseudo-orthorhombisch C -zentrierter Symmetrie vorgetäuscht. Die beobachtete Auslöschungsbedingung (hhl : $h \neq 2n$ nicht vorhanden wenn $l = 2n$) kann keiner Raumgruppe zugeordnet werden. Sie ist lediglich das Ergebnis der Reflexüberlagerung beider Zwillingsindividuen. Im reziproken Gitter überlagern sich die Reflexe mit geradzahligem l der beiden Exemplare vollständig. In den Schichten mit ungeradem l werden die Reflexe beider Individuen alternierend getrennt voneinander beobachtet, so daß sich eine scheinbare Verdopplung der kristallographischen a -Achse ergibt. Die Kristalle sind als partiell meroedrische Zwillinge (twinning by reticular merohedry) mit dem Zwillingsindex 2 zu klassifizieren. Abbildung 4.3.2 zeigt eine de Jong-Bouman-Aufnahme der $h0l$ -Schicht von $\text{LiSr}_2[\text{ReN}_4]$. Die sich überlagernden Gitter der beiden Zwillingsindividuen sind unterschiedlich eingefärbt. Ähnliche Fälle von Zwillingsbildung werden beispielsweise in [172] und [173] beschrieben. Als Einstieg in die Methoden zum Erkennen und Lösen von Zwillingsproblemen sei auf folgende Literatur verwiesen: [174–176].

Zur Bestimmung der Kristallstruktur von $\text{LiSr}_2[\text{ReN}_4]$ wurden die Reflexintensitäten eines Kristalls mit möglichst ungleichem Volumenverhältnis der Zwillingsindividuen auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer mit CCD-Detektor vermessen. Der Datensatz (die Messung erfolgte unter Annahme einer „verdoppelten“ a -Achse) wurde zunächst mit der Transformationsvorschrift:

$$(h', k', l') = (h, k, l) \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

so reduziert⁷ [P7], daß lediglich die nicht überlagerten Reflexe ($l \neq 2n$) des Hauptindividuums (I_1) und die überlagerten Reflexe beider Exemplare ($I_1 + I_2$) für $l = 2n$ erhalten blieben. Die überlagerten Reflexe beinhalteten $I_1(h_1, k_1, l_1)$ und $I_2(h_2, k_2, l_2)$. Die Reflexindizierungen der unterschiedlichen Zwillingsindividuen ließen sich durch folgende Transformationsvorschrift ineinander überführen:

$$(h_2, k_2, l_2) = (h_1, k_1, l_1) \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 1/2 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Mit dieser Transformationsvorschrift wurde der reduzierte Datensatz in das HKLF5-Datenformat gebracht [P7], welches die Verfeinerung des Zwillings mit SHELXL-97/2 [P2], [176] erlaubte. Für das Startmodell der Kristallstrukturverfeinerung wurden die Atomlageparameter der isotypen Verbindung $\text{LiBa}_2[\text{ReN}_4]$ verwendet. Aus der Verfei-

⁷Aus dieser Transformationsvorschrift resultieren Reflexindices mit gebrochenen Werten von h . Diese gehörten ausschließlich dem „schwächeren“ Individuum an und wurden eliminiert.

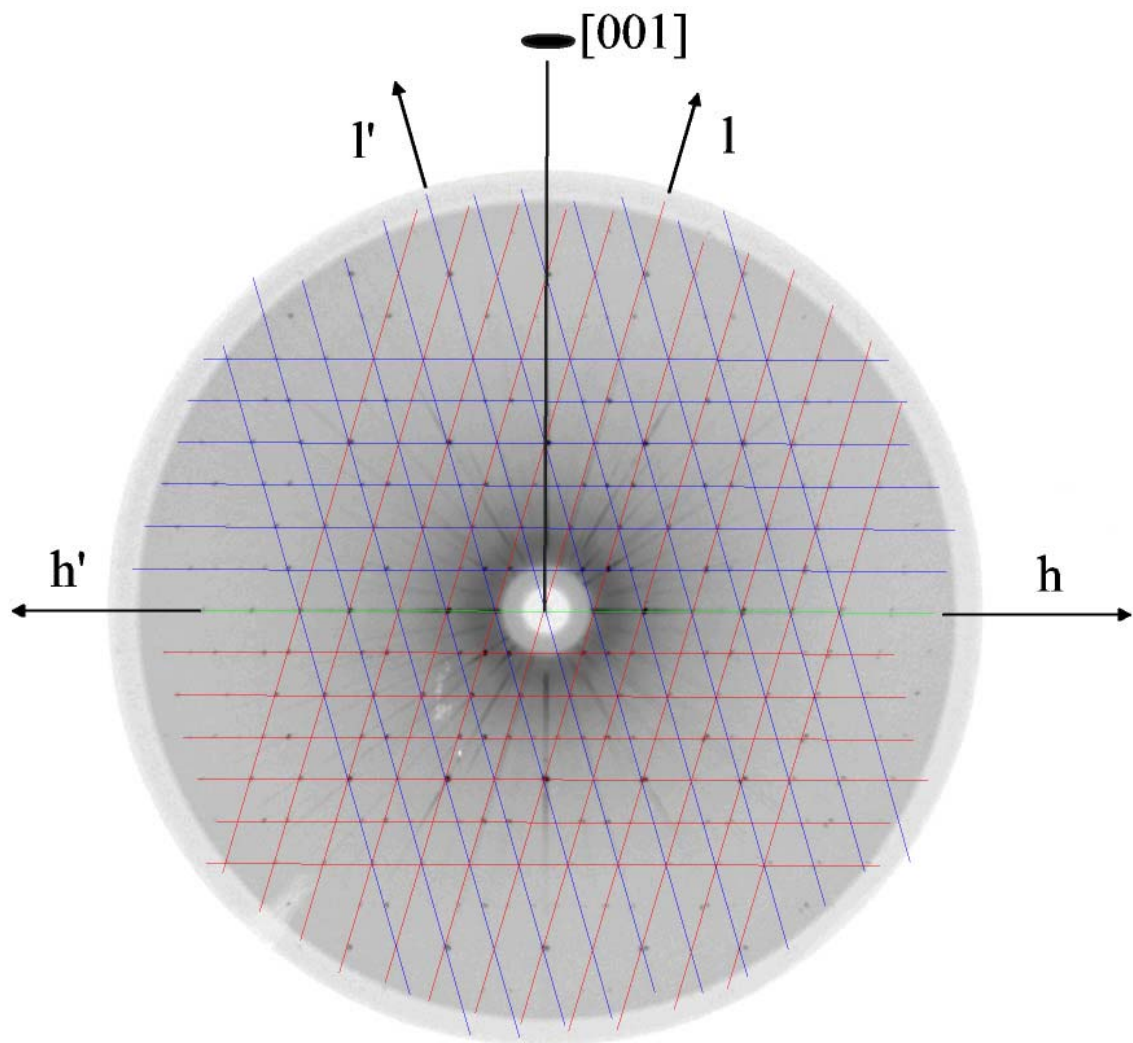


Abb. 4.3.2: *De Jong-Bouman-Aufnahme der $h0l$ -Schicht eines $\text{LiSr}_2[\text{ReN}_4]$ -Kristalls. Die überlagernden reziproken Gitter sind in unterschiedlichen Farben eingezeichnet.*

nerung folgte ein Volumenverhältnis der Zwillingsindividuen von 79.8(4):20.2(4). Aufgrund der relativ schlechten Qualität des Zwillingsdatensatzes wurden die Auslenkungsparameter der Stickstoff- und Lithiumatome lediglich isotrop behandelt. Angesichts der Tatsache, daß eine Absorptionskorrektur des Datensatzes bei derartigen Zwillingskristallen problematisch ist, wurde jeweils eine Verfeinerung an einem unveränderten sowie an einem absorptionskorrigierten Datensatz vorgenommen. Die Absorptionskorrektur erfolgte empirisch über „äquivalente“ Reflexe. Beide Verfeinerungen führten im Rahmen der Standardabweichungen zu identischen Werten für Atomlagen, Auslenkungsparameter und Zwillingsverhältnis, die R -Werte bei Verwendung des absorptionskorrigierten

Datensatzes lagen jedoch etwas niedriger (unkorrigiert: $R_1 = 0.0549$, $wR_2 = 0.1137$; absorptionskorrigiert: $R_1 = 0.0490$, $wR_2 = 0.0937$).

Angaben zur Messung, Kristallstrukturbestimmung sowie kristallographische Daten von $\text{LiBa}_2[\text{ReN}_4]$ und $\text{LiSr}_2[\text{ReN}_4]$ sind in Tabelle 4.3.1 zu finden. Atomlageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren beider Verbindungen sind in Tabelle 4.3.2, die anisotropen Temperaturparameter in Tabelle 4.3.3 gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 4.3.4 und 4.3.5 zusammengefaßt.

Tab. 4.3.1: *Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{LiBa}_2[\text{ReN}_4]$ und $\text{LiSr}_2[\text{ReN}_4]$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)*

Verbindung	$\text{LiBa}_2[\text{ReN}_4]$	$\text{LiSr}_2[\text{ReN}_4]$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$ (#11)	$P2_1/m$ (#11)
Gitterkonstanten [pm,°]		
	a 651.04(12)	614.64(8)
	b 598.86(9)	585.97(6)
	c 737.43(5)	689.70(17)
	β 108.535(2)	106.375(4)
Volumen der Elementarzelle [10^6pm^3]	272.60(7)	238.33(7)
Z	2	2
Dichte (röntgenogr.) [g/cm^3]	6.382	5.914
Diffraktometer	Stoe IPDS	Rigaku AFC7-Mercury
Strahlung	AgK_α	MoK_α
Monochromator	Graphit	Graphit
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	19.42	47.482
2Θ -Bereich [°]	5 – 48.4	6 – 66.3
Index-Bereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-8 \leq k \leq 8$ $-10 \leq l \leq 10$	$-9 \leq h \leq 9$ $-8 \leq k \leq 8$ $-10 \leq l \leq 10$
Zahl der gemessenen Reflexe	3396	3225
Zahl der unabhängigen Reflexe	919 ($R_{\text{int}} = 0.0383$)	-
Korrekturen	Lorentz, Polarisation	Lorentz, Polarisation
Absorptionskorrektur	Absorption (numerisch)	(empirisch) *
Kristallstrukturlösung	SHELXS-97 (direkte Methoden) [P2]	- *
Kristallstrukturverfeinerung	SHELXL-97 [P2]	SHELXL-97 [P2]
Zwillingsverhältnis	-	79.8(4) : 20.2(4)
Zahl der freien Parameter	46	33
Goodness-of-fit on F^2	1.028	1.060
R -Werte (für Reflexe mit $I \geq 4\sigma(I)$)	$R_1=0.0194$, $wR_2=0.0374$	$R_1=0.0396$, $wR_2=0.0890$
R -Werte (alle Daten)	$R_1=0.0277$, $wR_2=0.0388$	$R_1=0.0490$, $wR_2=0.0937$
Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6}\text{pm}^{-3}$]	1.860 / -1.425	4.268 / -4.488

* Genauere Angaben zur Zwillingsverfeinerung im Text

Tab. 4.3.2: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [10^{-4} pm^2] für $\text{LiBa}_2[\text{ReN}_4]$ und $\text{LiSr}_2[\text{ReN}_4]$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Re	0.29338(5)	0.2500	0.21196(3)	0.00608(7)
Re	0.28270(5)	0.2500	0.20179(5)	0.00542(8)
Ba(1)	0.19806(7)	-0.2500	0.42532(5)	0.0093(1)
Sr(1)	0.2190(1)	-0.2500	0.4317(1)	0.0094(2)
Ba(2)	0.73923(7)	0.2500	0.05669(5)	0.0089(1)
Sr(2)	0.7384(1)	0.2500	0.0562(1)	0.0099(2)
N(1)	0.119(1)	0.2500	0.3658(8)	0.010(1)
N(1)	0.096(1)	0.2500	0.369(1)	0.013(1)
N(2)	0.132(1)	0.2500	-0.0384(8)	0.012(1)
N(2)	0.123(1)	0.2500	-0.066(1)	0.009(1)
N(3)	0.4695(7)	0.0078(7)	0.2622(6)	0.0101(7)
N(3)	0.4707(7)	0.0059(7)	0.2527(7)	0.0093(8)
Li	0.656(3)	-0.2500	0.352(2)	0.023(3)
Li	0.690(3)	-0.2500	0.302(3)	0.018(5)

Tab. 4.3.3: Anisotrope Verschiebungsparameter [10^{-4} pm^2] für $\text{LiBa}_2[\text{ReN}_4]$ und $\text{LiSr}_2[\text{ReN}_4]$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Re	0.0068(1)	0.0040(1)	0.0069(1)	0.000	0.0014(1)	0.000
Re	0.0067(1)	0.0050(1)	0.0056(1)	0.000	0.0036(1)	0.000
Ba(1)	0.0116(2)	0.0074(2)	0.0091(2)	0.000	0.0036(2)	0.000
Sr(1)	0.0087(3)	0.0112(3)	0.0093(4)	0.000	0.0042(3)	0.000
Ba(2)	0.0091(2)	0.0102(2)	0.0072(2)	0.000	0.0022(2)	0.000
Sr(2)	0.0076(3)	0.0139(4)	0.0089(4)	0.000	0.0034(3)	0.000
N(1)	0.005(3)	0.012(3)	0.011(2)	0.000	0.001(2)	0.000
N(2)	0.012(3)	0.014(3)	0.010(2)	0.000	0.001(2)	0.000
N(3)	0.013(2)	0.005(2)	0.010(2)	0.001(1)	0.002(2)	0.004(2)
Li	0.011(8)	0.016(7)	0.035(8)	0.000	-0.004(6)	0.000

Tab. 4.3.4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] in den Kristallstrukturen von $\text{LiBa}_2[\text{ReN}_4]$ und $\text{LiSr}_2[\text{ReN}_4]$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

$\text{LiBa}_2[\text{ReN}_4]$				$\text{LiSr}_2[\text{ReN}_4]$			
Re	-	N(2)	181.0(6)	Re	-	N(2)	183.0(7)
Re	-	N(3)	181.3(4) 2×	Re	-	N(3)	181.0(4) 2×
Re	-	N(1)	184.2(6)	Re	-	N(1)	184.5(8)
Ba(1)	-	N(3)	288.1(4) 2×	Sr(1)	-	N(3)	269.1(5) 2×
Ba(1)	-	N(1)	294.2(6)	Sr(1)	-	N(1)	266.9(8)
Ba(1)	-	N(2)	297.8(6)	Sr(1)	-	N(2)	279.3(7)
Ba(1)	-	N(3)	298.8(4) 2×	Sr(1)	-	N(3)	284.3(4) 2×
Ba(1)	-	N(1)	304.62(12) 2×	Sr(1)	-	N(1)	302.64(17)
Ba(2)	-	N(1)	278.0(6)	Sr(2)	-	N(1)	261.0(7)
Ba(2)	-	N(3)	278.0(4) 2×	Sr(2)	-	N(3)	262.6(4)
Ba(2)	-	N(2)	286.0(7)	Sr(2)	-	N(2)	272.6(7)
Ba(2)	-	N(3)	303.0(4) 2×	Sr(2)	-	N(3)	280.1(5)
Ba(2)	-	N(2)	312.3(2) 2×	Sr(2)	-	N(2)	304.59(19)
Li	-	N(3)	195(1) 2×	Li	-	N(3)	198(1) 2×
Li	-	N(1)	213(2)	Li	-	N(2)	224(2)
Li	-	N(2)	305(2)	Li	-	N(1)	228(2)

Erdalkalimetalle und Stickstoff in den Kristallstrukturen (Abb. 4.3.3) der isotypen Verbindungen $\text{LiSr}_2[\text{ReN}_4]$ und $\text{LiBa}_2[\text{ReN}_4]$ bilden das Motiv des InNi_2 -Strukturtyps [177], so daß Strontium bzw. Barium in erster Koordination trigonal prismatisch von Stickstoff umgeben sind. Durch Verknüpfung der trigonalen Prismen über gemeinsame Basisflächen entlang [001] sowie über gemeinsame Kanten entlang [010] entstehen gewellte Prismensäulenschichten. Diese sind entlang [100] so ineinander verzahnt, daß je zwei der Prismenflächen zusätzlich von Stickstoff überkappt werden, wobei benachbarte Prismenschichten entlang [001] um jeweils eine halbe $[\text{AN}_6]$ -Baueinheit zueinander versetzt angeordnet sind. Die zwischen den Prismenschichten vorhandenen Tetraederlücken werden zur Hälfte von Rhenium, unter Ausbildung von $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}_4]^{5-}$ -Tetraedern, besetzt. Der so erreichte Zustand der atomaren Verteilung entspricht damit einer partiell gefüllten Variante des InNi_2 -Strukturtyps [177] ($\text{InInNi}_4\Box_2^{\text{tet.}} \hat{=} \text{EAEAN}_4\text{Re}\Box_1^{\text{tet.}}$), die bereits vom Thallium(I)-Europium(II)-Tetrathiophosphat(V) ($\text{Tl}^{\text{I}}\text{Eu}^{\text{II}}[\text{PS}_4] \hat{=} \text{TlEuS}_4\text{P}\Box_1^{\text{tet.}}$) [178] bekannt ist. Lithium besetzt in den quaternären Nitridorhenaten(VII) schließlich die verbleibenden Tetraederlücken, so daß die isotypen Verbindungen als gefüllte Variante des Tetrathiophosphats(V) anzusehen sind ($\text{TlEuS}_4\text{P}\Box_1^{\text{tet.}} \hat{=} \text{EAEAN}_4\text{ReLi}$).

Tab. 4.3.5: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in den Kristallstrukturen von LiBa₂[ReN₄] und LiSr₂[ReN₄] (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

LiBa ₂ [ReN ₄]				LiSr ₂ [ReN ₄]					
N(2)	-	Re	- N(3)	109.42(17)	2×	N(3)	- Re - N(2)	109.05(19)	2×
N(3)	-	Re	- N(3)	106.3(3)		N(3)	- Re - N(3)	104.4(3)	
N(2)	-	Re	- N(1)	110.9(3)		N(2)	- Re - N(1)	112.4(3)	
N(3)	-	Re	- N(1)	110.32(16)	2×	N(3)	- Re - N(1)	110.78(18)	2×
N(3)	-	Ba(1)	- N(3)	64.79(16)		N(3)	- Sr(1) - N(3)	67.71(19)	
N(3)	-	Ba(1)	- N(1)	147.56(8)	2×	N(3)	- Sr(1) - N(1)	146.06(9)	2×
N(3)	-	Ba(1)	- N(2)	87.24(13)	2×	N(3)	- Sr(1) - N(2)	88.27(15)	2×
N(1)	-	Ba(1)	- N(2)	95.07(17)		N(1)	- Sr(1) - N(2)	89.62(19)	
N(3)	-	Ba(1)	- N(3)	70.83(12)	2×	N(3)	- Sr(1) - N(3)	73.90(15)	2×
N(3)	-	Ba(1)	- N(3)	101.06(7)	2×	N(3)	- Sr(1) - N(3)	106.47(9)	2×
N(1)	-	Ba(1)	- N(3)	93.05(13)	2×	N(1)	- Sr(1) - N(3)	91.91(16)	2×
N(2)	-	Ba(1)	- N(3)	149.83(8)	2×	N(2)	- Sr(1) - N(3)	149.74(9)	2×
N(3)	-	Ba(1)	- N(3)	58.09(15)		N(3)	- Sr(1) - N(3)	60.43(18)	
N(3)	-	Ba(1)	- N(1)	124.36(14)	2×	N(3)	- Sr(1) - N(1)	128.86(18)	2×
N(3)	-	Ba(1)	- N(1)	60.73(14)	2×	N(3)	- Sr(1) - N(1)	63.17(17)	2×
N(1)	-	Ba(1)	- N(1)	87.76(11)	2×	N(1)	- Sr(1) - N(1)	83.36(15)	2×
N(2)	-	Ba(1)	- N(1)	79.90(11)	2×	N(2)	- Sr(1) - N(1)	77.11(13)	2×
N(3)	-	Ba(1)	- N(1)	129.49(13)	2×	N(3)	- Sr(1) - N(1)	133.08(15)	2×
N(3)	-	Ba(1)	- N(1)	71.43(13)	2×	N(3)	- Sr(1) - N(1)	73.06(15)	2×
N(1)	-	Ba(1)	- N(1)	158.8(2)		N(1)	- Sr(1) - N(1)	151.0(2)	
N(1)	-	Ba(2)	- N(3)	139.63(10)	2×	N(1)	- Sr(2) - N(3)	140.94(12)	2×
N(3)	-	Ba(2)	- N(3)	67.46(16)		N(3)	- Sr(2) - N(3)	69.64(19)	
N(1)	-	Ba(2)	- N(2)	64.47(17)		N(1)	- Sr(2) - N(2)	69.8(2)	
N(3)	-	Ba(2)	- N(2)	91.57(13)	2×	N(3)	- Sr(2) - N(2)	91.05(15)	2×
N(1)	-	Ba(2)	- N(3)	95.50(13)	2×	N(1)	- Sr(2) - N(3)	94.12(17)	2×
N(3)	-	Ba(2)	- N(3)	118.94(7)	2×	N(3)	- Sr(2) - N(3)	117.65(8)	2×
N(3)	-	Ba(2)	- N(3)	87.26(11)	2×	N(3)	- Sr(2) - N(3)	83.16(15)	2×
N(2)	-	Ba(2)	- N(3)	145.97(10)	2×	N(2)	- Sr(2) - N(3)	145.98(11)	2×
N(3)	-	Ba(2)	- N(3)	57.21(15)		N(3)	- Sr(2) - N(3)	61.42(18)	
N(1)	-	Ba(2)	- N(2)	81.65(12)	2×	N(1)	- Sr(2) - N(2)	79.48(13)	2×
N(3)	-	Ba(2)	- N(2)	124.15(13)	2×	N(3)	- Sr(2) - N(2)	129.55(16)	2×
N(3)	-	Ba(2)	- N(2)	59.78(14)	2×	N(3)	- Sr(2) - N(2)	62.50(16)	2×
N(2)	-	Ba(2)	- N(2)	73.53(12)	2×	N(2)	- Sr(2) - N(2)	75.28(13)	2×
N(3)	-	Ba(2)	- N(2)	76.62(14)	2×	N(3)	- Sr(2) - N(2)	72.32(16)	2×
N(3)	-	Ba(2)	- N(2)	133.35(13)	2×	N(3)	- Sr(2) - N(2)	132.74(16)	2×
N(2)	-	Ba(2)	- N(2)	146.9(2)		N(2)	- Sr(2) - N(2)	148.3(2)	
N(3)	-	Li	- N(3)	105.1(8)		N(3)	- Li - N(3)	98.4(8)	
N(3)	-	Li	- N(1)	119.6(5)	2×	N(3)	- Li - N(2)	109.9(7)	2×
						N(3)	- Li - N(1)	110.1(6)	2×
						N(2)	- Li - N(1)	116.9(8)	

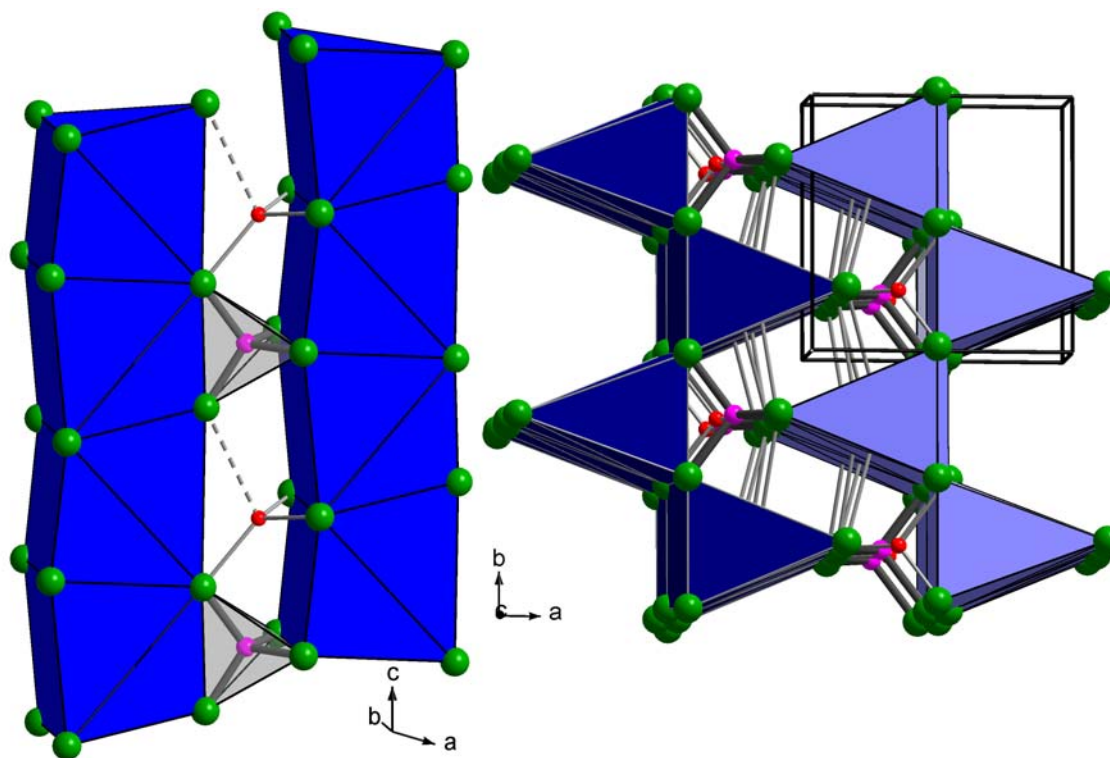


Abb. 4.3.3: Kristallstruktur von $\text{LiEA}_2[\text{ReN}_4]$ ($\text{EA} = \text{Sr}$ bzw. Ba ; Hier ist exemplarisch die Kristallstruktur der Ba -Verbindung dargestellt. Die Polyederfarben entsprechen den Zentralatomen (s. Summenformel).

Links: Ansicht zweier trigonaler Prismenstränge mit $[\text{ReN}_4]^{5-}$ -Tetraedern und Lithiumkoordinationssphären; rechts: Aufsicht auf die Prismenstränge entlang $[001]$, die verschieden getönten Polyeder entsprechen unterschiedlichen Höhen in der Bildebene. Die zusätzlichen Koordinationen der Erdalkaliumatome durch Stickstoff sind eingezeichnet.

In der Ba -Verbindung ist Lithium deutlich aus der Tetraederlücke in Richtung auf eine Tetraederfläche herausgerückt. Im Falle der Sr -Verbindung ist die Tetraederverzerrung geringer. Ähnliche Positionsänderungen von Li^+ in Nitrid-Tetraederlücken sind aus den Kristallstrukturen von LiCaN [99] und $\beta\text{-LiMgN}$ (vgl. Abschnitt 4.5, S. 102 ff.) bekannt. In der Ca -Verbindung ist Lithium dreifach, in der Mg -Verbindung hingegen vierfach durch Stickstoff koordiniert.

Abbildung 4.3.4 zeigt die Koordinationspolyeder der Kationen durch Stickstoff, Abbildung 4.3.5 die Koordinationssphären der Nitridspezies durch die Metallkationen. Die Abstände Re-N (181.0(4) – 184.5(8) pm) in $\text{LiEA}_2[\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}_4]$ ($\text{EA} = \text{Sr}, \text{Ba}$) sind mit denen in $\text{Na}_4[\text{Re}^{\text{V}}\text{N}_3]$ (178(1) – 183(1) pm) [170] vergleichbar. Trotz gleicher Symmetrie der komplexen Tetraeder-Anionen und gleicher Oxidationsstufe des Übergangsmetalls

talls (+7) liegen die Re–N-Abstände im Falle der Kristallstruktur von $\text{Li}_5[\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}_4]$ bei durchweg größeren Werten (184.7(3) – 190.4(4) pm) [41]. Ob dieser Befund auf Probleme bei der Strukturbestimmung dieser Verbindung⁸ zurückzuführen ist, sollte durch Folgeuntersuchungen geklärt werden.

Die Sr–N- und Ba–N-Abstände sowie auch die Li–N-Abstände in beiden Verbindungen liegen im Bereich anderer ternärer und quaternärer Nitridometallate (z.B.: $\text{Li}_2\text{Sr}_5[\text{WN}_4]$: Sr–N: 247.5(9) – 321(1) pm, Li–N: 198(4) – 227(5) pm [95]; $\text{LiBa}_4[\text{W}_2^{\text{VI}}\text{N}_7]$: Ba–N: 270(3) – 342(3) pm, Li–N: 192(3) – 261(4) pm [46, 95]).

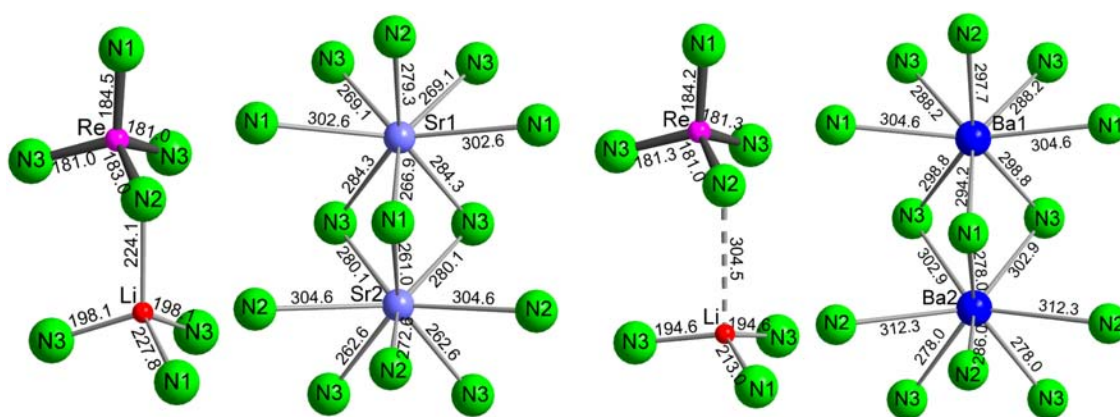


Abb. 4.3.4: Koordinationspolyeder um die Kationen durch Stickstoff in den Kristallstrukturen von $\text{LiSr}_2[\text{ReN}_4]$ (links) und $\text{LiBa}_2[\text{ReN}_4]$ (rechts) mit Angabe von Abständen [pm]

Auch bei den hier vorgestellten Nitridometallaten bestätigt sich die allgemeingültige Tendenz der Stabilisierung hoher Oxidationsstufen bei 4d- und 5d-Metallen im Vergleich zu 3d-Metallen. So wird in der ternären Verbindung $\text{Li}_7[\text{Mn}^{\text{V}}\text{N}_4]$ (Abschnitt 4.2, S. 57 ff.) nicht die maximal mögliche Oxidationsstufe (+7) für das Übergangsmetall realisiert, während diese bei $\text{Li}_5[\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}_4]$ [41] für das höhere Homologe unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen unmittelbar erreicht wird. Entsprechendes gilt für die quaternären Verbindungen $\text{Li}_6\text{Sr}_2[\text{Mn}_2^{\text{IV}}\text{N}_6]$ (Abschnitt 4.1.1, S. 33 ff.) (Mn in mittlerer Oxidationsstufe +4) und $\text{LiSr}_2[\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}_4]$ (Re in maximaler Oxidationsstufe +7).

⁸Die Kristallstruktur von $\text{Li}_5[\text{ReN}_4]$ wurde über einer Rietveldverfeinerungen aus Röntgenpulverdaten bestimmt. Aufgrund des im Vergleich zu Einkristalldaten kleineren Daten/Parameter-Verhältnisses bei Pulvermethoden können größere Ungenauigkeiten in den Atomlageparametern und damit auch in den interatomaren Abständen nicht ausgeschlossen werden.

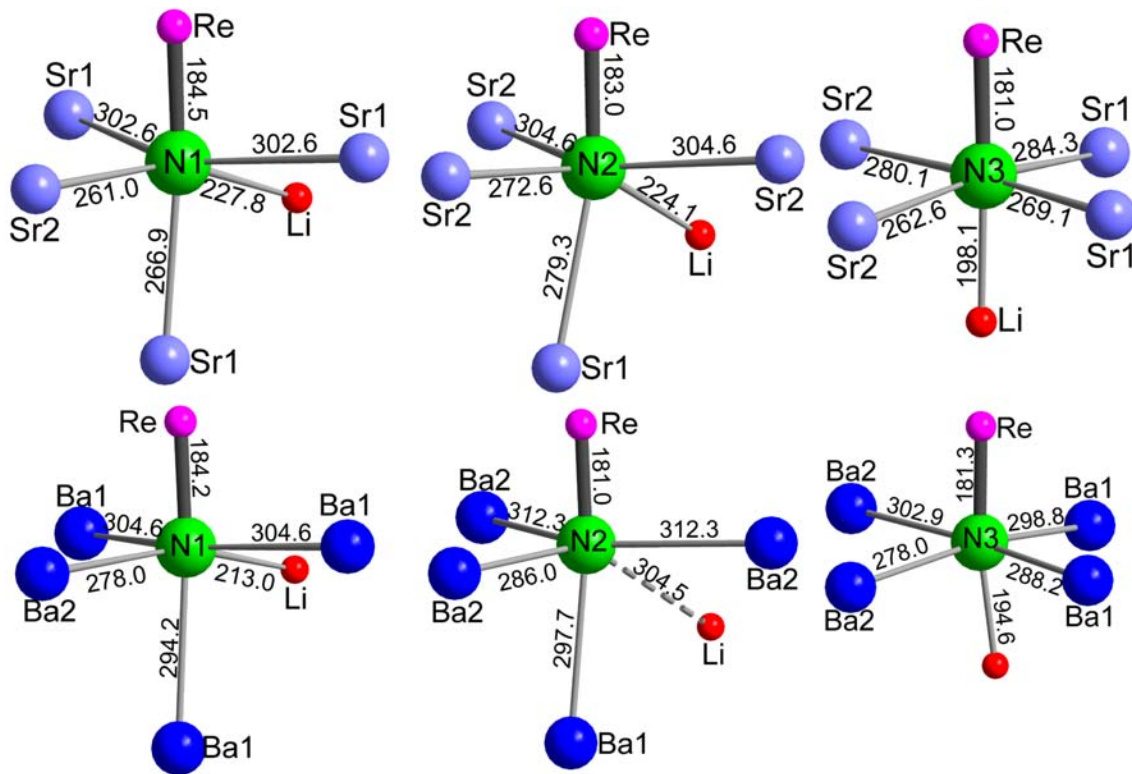


Abb. 4.3.5: Koordinationssphären um die Nitridofunktionen durch die Kationen in den Kristallstrukturen von LiSr₂[ReN₄] (oben) und LiBa₂[ReN₄] (unten) mit Abständen [pm]

Wie bereits erwähnt, stehen die Kristallstrukturen von LiEA₂[Re^{VII}N₄] (EA = Sr, Ba) in enger Strukturbeziehung zum InNi₂-Strukturtyp sowie der aufgefüllten Strukturvariante TlEu[PS₄]. Abbildung 4.3.6 zeigt schematisch die Gruppe-Untergruppe-Beziehungen [179] vom InNi₂-Strukturtyp zu LiSr₂[ReN₄]⁹ und TlEu[PS₄].

⁹Für LiSr₂[ReN₄] ergeben sich aus der Gruppe-Untergruppe-Beziehung Atomlageparameter und eine Elementarzelle, welche nicht der Standardaufstellung entsprechen. Die unterschiedlichen Elementarzellen können mit folgender Transformationsvorschrift ineinander überführt werden:

$$(a_2, b_2, c_2) = (a_1, b_1, c_1) \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & \bar{1} \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

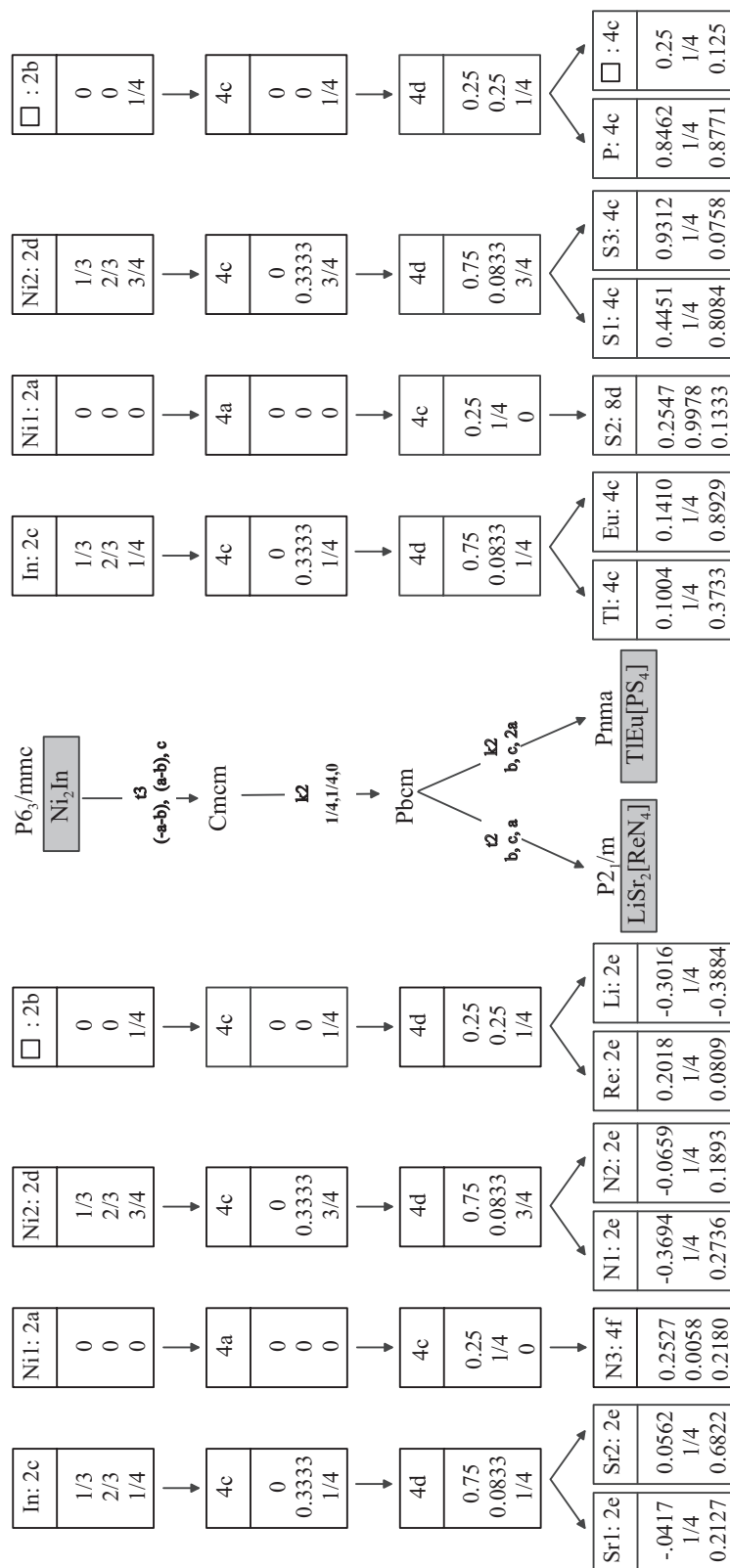


Abb. 4.3.6: Gruppe-Untergruppe-Beziehung vom InNi_2 -Strukturtyp zu $\text{LiSr}_2[\text{ReN}_4]$ (links) und $\text{TlEu}[\text{PS}_4]$ (rechts)
Die Atomlageparameter von $\text{LiSr}_2[\text{ReN}_4]$ entsprechen nicht der Standardaufstellung (Siehe Text und Fußnote⁹ auf S. 74).

4.3.2 (OLi₂Ca₄)₃[ReN₄]₄

4.3.2.1 Darstellung

Die Darstellung von (OLi₂Ca₄)₃[ReN₄]₄ erfolgte aus den Elementen. Hierzu wurden Lithium, Calcium und Rhenium im molaren Verhältnis von 6:1:1 in einem Tantaltiegel vorgelegt. Nach Einbringen der Reaktionsmischung in eine Quarzglasapparatur (Abb. 3.1.2.1, S. 16) wurde diese unter strömendem Argon innerhalb von 2 h auf 900 °C erhitzt und anschließend mit strömendem Stickstoff umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 60 h wurde innerhalb von 5 h auf 25 °C abgekühlt. Das Nitridometallat-Oxid (OLi₂Ca₄)₃[Re^{VI}N₄]₄ wurde als Minoritätsphase neben nicht näher charakterisierten, pulverförmigen Reaktionsprodukten in Form von schwarzen, glänzenden Kristallen mit quaderförmigem Habitus erhalten. Nach Beendigung des Syntheseexperiments wurde ein Leck in der Gaszuleitung festgestellt, durch welches Sauerstoff in den Reaktionsraum eindringen konnte. Ein ähnlicher „Unfall“ hatte auch zur Bildung der isotypen Phasen (OLi₂Ca₄)₃[M^{VI}N₄]₄ (M = Mo, W) [180] geführt. Bei der Darstellung dieser Verbindungen wurde die Gegenwart von sauerstoffhaltigen Verunreinigungen (z.B. LiOH) festgestellt. EDX-Analysen (Joel JSM 6400 + Link QX 2000, TU Darmstadt) an Einkristallen der Verbindung ergaben im Rahmen der Standardabweichungen ein molares Verhältnis Ca:Re von 3:1.

4.3.2.2 Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur

Die Kristallstrukturbestimmung erfolgte röntgenographisch am Einkristall. Burger-Precession- und de Jong-Bouman-Aufnahmen ergaben ein reziprokes Gitter mit kubisch-innenzentrierter Symmetrie. Die systematischen Auslöschungsbedingungen (Reflexe nicht vorhanden für hkl : $h + k + l \neq 2n$; $0kl$: $k + l \neq 2n$; hhl : $2h + l \neq 4n$; $h00$: $h \neq 4n$) führten zur Raumgruppe $I\bar{4}3d$ (#220). Die Sammlung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer. Die Kristallstruktur ließ sich in der Raumgruppe $I\bar{4}3d$ mit direkten Methoden lösen und wurde anschließend mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Im Zuge der Verfeinerung des Strukturmodells wurden die Atomlageparameter von Stickstoff, Sauerstoff und Lithium durch Differenz-Fouriersynthesen ermittelt. Stickstoff und Sauerstoff waren röntgenographisch zu unterscheiden. Zum einen ergaben sich nur bei der hier vorgestellten Besetzung der Atomlagen mit O und N sinnvolle thermische Auslenkungsparameter, zum anderen sind die Abstufungen der Bindungslängen zu O und N konsistent (Abb. 4.3.8). Der untersuchte Kristall erwies sich im Laufe der Strukturverfeinerung als Inversionszwilling (Zwillingsverhältnis 81(2):19(2)). Weitere Angaben zur Messung und Kristallstrukturbestimmung sowie der kristallographischen Daten der Verbindung sind in Tabelle 4.3.6, die Atomlageparameter und äquivalenten Temperaturfaktoren in Ta-

belle 4.3.7 und die anisotropen Temperaturparameter in Tabelle 4.3.8 aufgeführt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 4.3.9 zusammengefaßt.

Tab. 4.3.6: *Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $(\text{OLi}_2\text{Ca}_4)_3[\text{ReN}_4]_4$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)*

Kristallsystem		kubisch
Raumgruppe		$I\bar{4}3d$ (#220)
Gitterkonstanten [pm]	a	1315.88(9)
Volumen der Elementarzelle [10^6pm^3]		2278.5(3)
Z		4
Dichte (röntgenogr.) [g/cm^3]		4.488
Diffraktometer		Siemens P4
Strahlung		MoK_α
Monochromator		Graphit
Absorptionskoeffizient μ_{MoK_α} [mm^{-1}]		23.93
2Θ -Bereich [$^\circ$]		6 – 60
Index-Bereich		$-1 \leq h \leq 18, -18 \leq k \leq 1, -1 \leq l \leq 18$
Zahl der gemessenen Reflexe		2139
Zahl der unabhängigen Reflexe		373 ($R_{\text{int}} = 0.0406$)
Korrekturen		Lorentz, Polarisation
Absorptionskorrektur		Ψ -Scan
Kristallstrukturlösung		SHELXS-97 (direkte Methoden) [P2]
Kristallstrukturverfeinerung		SHELXL-97 [P2]
Zwillingsverhältnis		81(2) : 19(2) *
Zahl der freien Parameter		34
Goodness-of-fit on F^2		1.153
R -Werte (für Reflexe mit $I \geq 4\sigma(I)$)		$R_1=0.0162, wR_2=0.0343$
R -Werte (alle Daten)		$R_1=0.0166, wR_2=0.0351$
Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6}\text{pm}^{-3}$]		1.003 / -0.628

* Inversionszwilling

Tab. 4.3.7: *Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [10^{-4}pm^2] für $(\text{OLi}_2\text{Ca}_4)_3[\text{ReN}_4]_4$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)*

Atom	x	y	z	U_{eq}
Re	0.39101(2)	0.39101(2)	0.39101(2)	0.0091(1)
Ca	0.3294(1)	0.2887(1)	0.1180(1)	0.0168(3)
N(1)	0.3117(4)	0.3117(4)	0.3117(4)	0.015(2)
N(2)	0.3449(4)	0.4770(4)	0.1053(4)	0.014(1)
O	0.5000	0.2500	0.1250	0.019(2)
Li	0.276(2)	0.5000	0.2500	0.028(4)

Tab. 4.3.8: Anisotrope Verschiebungsparameter [10^{-4} pm^2] für $(\text{OLi}_2\text{Ca}_4)_3[\text{ReN}_4]_4$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Re	0.0091(1)	0.0091(1)	0.0091(1)	-0.0003(1)	-0.0003(1)	-0.0003(1)
Ca	0.0123(5)	0.0152(6)	0.0229(7)	0.0022(5)	-0.0002(5)	0.0005(5)
N(1)	0.015(2)	0.015(2)	0.015(2)	-0.001(2)	-0.001(2)	-0.001(2)
N(2)	0.016(2)	0.012(2)	0.014(2)	0.000(2)	-0.001(2)	0.002(2)
O	0.020(3)	0.020(3)	0.019(5)	0.000	0.000	0.000
Li	0.021(9)	0.05(1)	0.017(7)	0.00(1)	0.000	0.000

Tab. 4.3.9: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [$^\circ$] in der Kristallstruktur von $(\text{OLi}_2\text{Ca}_4)_3[\text{ReN}_4]_4$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

Re - N(1)	180.6(10)	N(1) - Re - N(2)	111.72(16) $3\times$	N(2) - Re - N(2)	107.13(16) $3\times$
- N(2)	184.0(5) $3\times$				
Ca - O	230.41(13)	O - Ca - N(2)	161.75(14)	O - Ca - N(2)	98.20(13)
- N(2)	245.8(6)	N(2) - Ca - N(2)	99.01(19)	O - Ca - N(1)	94.26(12)
- N(2)	249.1(5)	N(2) - Ca - N(1)	92.5(2)	N(2) - Ca - N(1)	87.54(19)
- N(1)	257.8(6)	O(1) - Ca - N(2)	93.09(11)	N(2) - Ca - N(2)	70.3(2)
- N(2)	267.9(5)	N(2) - Ca - N(2)	167.98(14)	N(1) - Ca - N(2)	87.54(19)
- N(2)	283.0(5)	O(1) - Ca - N(2)	84.61(12)	N(2) - Ca - N(2)	89.46(19)
		N(2) - Ca - N(2)	89.79(17)	N(1) - Ca - N(2)	176.9(2)
		N(2) - Ca(1) - N(2)	95.37(13)		
Li - O	199.0(1.9)	O - Li - N	115.1(5) $2\times$	N(2) - Li - N(2)	129.7(10)
- N(2)	213.0(1.0) $2\times$	N(2) - Li - N(1)	77.5(3) $2\times$	N(2) - Li - N(1)	93.8(3) $2\times$
- N(1)	264.9(4) $2\times$	N(1) - Li - N(1)	159.7(9)		
O - Li	199.0(1.9) $2\times$	Li - O - Li	180.0	Li - O - Ca	87.71(4) $4\times$
O - Ca	230.41(13) $4\times$	Li - O - Ca	92.29(4) $4\times$	Ca - O - Ca	90.092(3) $4\times$
		Ca - O - Ca	175.42(7) $2\times$		

Die Kristallstruktur von $(\text{OLi}_2\text{Ca}_4)_3[\text{ReN}_4]_4$ ist vom Th_3P_4 -Strukturtyp (Tab. 4.3.10) [181] abzuleiten, indem ein hierarchischer Ersatz von Th gegen tetragonale Bipyramiden $(\text{OLi}_2\text{Ca}_4)^{8+}$ und von P gegen $[\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}_4]^{6-}$ -Tetraeder vorgenommen wird. In der Kristallstruktur von Th_3P_4 befindet sich Phosphor in verzerrt oktaedrischer Umgebung durch Thorium. Die PTh_6 -Metaprismen sind über gemeinsame Flächen entlang den kubischen Raumdiagonalen zu „Stäben“ verknüpft, die sich gegenseitig nicht durchdringen. Zusätzlich haben die PTh_6 -Polyeder jeweils eine weitere Fläche mit Oktaedern aus den drei benachbarten, nicht parallel zueinander verlaufenden Oktaedersträngen gemeinsam. Damit ist jedes Koordinationspolyeder über insgesamt fünf Flächen mit Nachbaroktaedern verknüpft (Abb. 4.3.7).

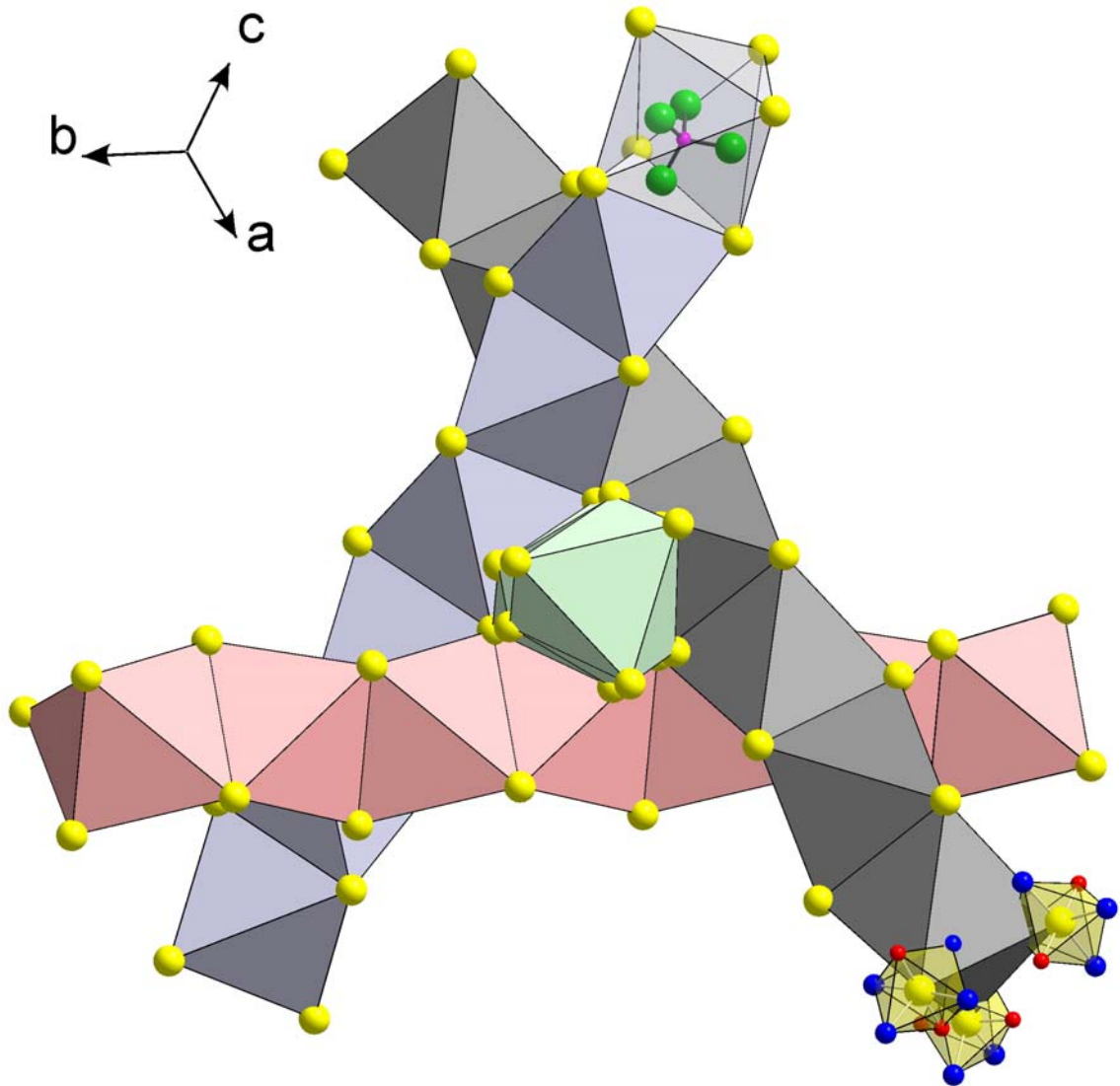


Abb. 4.3.7: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{OLi}_2\text{Ca}_4)_3[\text{ReN}_4]_4$
 Polyederdarstellung zur Verdeutlichung der Verwandtschaft zum Th_3P_4 -
 Strukturtyp
 Oxidionen als Zentren der tetragonalen Bipyramiden (OLi_2Ca_4) (unten
 rechts, Polyederdarstellung) umgeben die $[\text{ReN}_4]$ -Tetraeder (oben, Kugel-
 Stab-Darstellung) verzerrt oktaedrisch.
 Einzelne Oktaederstränge in unterschiedlichen Tönungen

Tab. 4.3.10: *Gitterkonstante und Atomkoordinaten für Th₃P₄ (Thermische Auslenkungsparameter sind in der Publikation nicht enthalten) [181]*
Die Atomlageparameter von Th und P wurden zur besseren Vergleichbarkeit mit denen von (OLi₂Ca₄)₃[ReN₄]₄ in eine entsprechende Aufstellung transformiert.

Gitterparameter		a = 860.0(2)pm	
Raumgruppe		I $\bar{4}3d$ (#220)	
Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Th	0.5	0.25	0.125
O	0.5	0.25	0.125
P	0.41667	0.41667	0.41667
Re	0.39101(2)	0.39101(2)	0.39101(2)

Die Position des Rheniumzentrums in der Elementarzelle weicht im Vergleich zu der des Phosphoratoms der Th₃P₄-Struktur etwas von der Ideallage (*x x x* (16c):*x* = 5/12) ab. Die Rheniumposition ist um 58.5 pm vom Schwerpunkt des Polyeders verschoben. Dies ist auf sterische Aspekte zurückzuführen, da die Baueinheiten in der (OLi₂Ca₄)₃[ReN₄]₄-Kristallstruktur nicht sphärisch sind.

Abbildung 4.3.8 zeigt die Koordinationsumgebungen für Rhenium, Lithium und Calcium durch Stickstoff und Sauerstoff bzw. von Stickstoff und Sauerstoff durch die Metallionen. Die Re–N-Abstände im tetraedrischen Anion [Re^{VI}N₄]⁶⁻ (180.6(9) – 184.0(5) pm) sind mit denen in den Verbindungen LiEA₂[Re^{VI}N₄] (181.0(4) – 184.2(6) pm) vergleichbar und nur geringfügig länger als in Na₄[Re^VN₃] (178(1) – 183(1) pm) [170]. Li ist in erster Koordination trigonal von einem O- und zwei N2-Nachbarn koordiniert, axial hierzu befinden sich in größerem Abstand zwei weitere N1-Spezies. Ca befindet sich in verzerrt oktaedrischer Umgebung durch O (1×) und N (5×). N1 wird in erster Koordination verzerrt tetraedrisch durch Re (1×) und Ca(3×) umgeben, in größerem Abstand befinden sich drei weitere Li-Ionen. N2 ist in stark verzerrter oktaedrischer Anordnung von vier Ca-, einer Re- und einer Li-Funktion koordiniert. Die Oxid-Spezies sind tetragonal bipyramidal von vier Ca- und zwei Li-Ionen umgeben.

(OLi₂Ca₄)₃[Re^{VI}N₄]₄ kristallisiert isotyp zu (OLi₂Ca₄)₃[M^{VI}N₄]₄ (M = Mo, W) [180]. Die Li–O- und Ca–O- wie auch die Li–N- und Ca–N-Abstände liegen in allen drei Verbindungen in vergleichbaren Größenordnungen ((OLi₂Ca₄)₃[MN₄]₄ (M = Re, Mo, **W**): Li–O: 199(1) pm, 195.1(7) pm, **197(2) pm**; Ca–O: 239.41(13) pm, 232.3(1) pm, **232.7(1) pm**; Li–N: 213(1) und 264.8(4) pm, 207.8(7) und 266.9(9) pm, **207.7 und 266.9 pm**; Ca–N: 245.7(6) – 283.0(5) pm, 242.1(4) – 273.0(8) pm, **241.5(7) – 274.2(8) pm**).

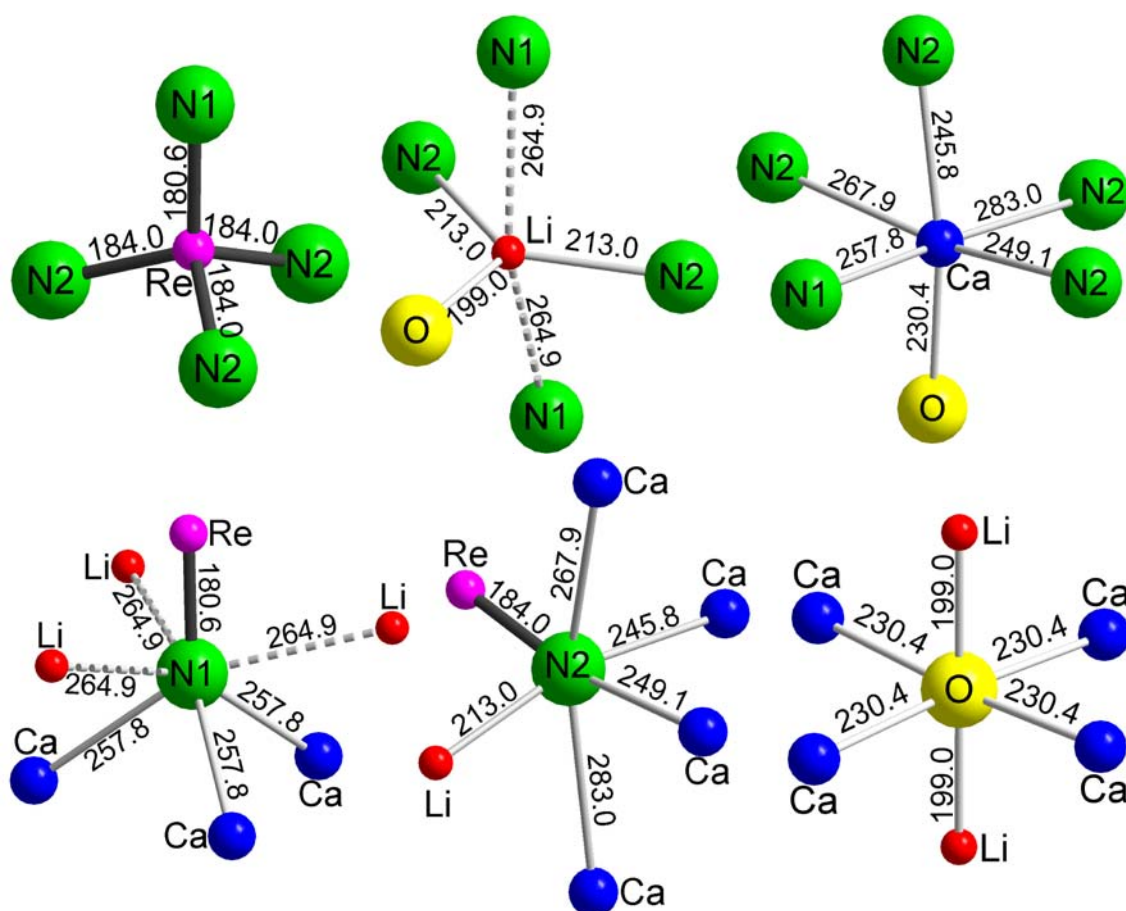


Abb. 4.3.8: Koordinationspolyeder um Re, Li und Ca (oben) sowie um N1, N2 und O (unten) in der Kristallstruktur von $(\text{OLi}_2\text{Ca}_4)_3[\text{ReN}_4]_4$ (Bindungsabstände in pm)

In den isotypen Verbindungen $(\text{OLi}_2\text{Ca}_4)_3[\text{M}^{\text{VI}}\text{N}_4]_4$ ($\text{M} = \text{Re}, \text{Mo}, \text{W}$) befindet sich O^{2-} , wie auch in anderen Lithium- und Erdalkalimetall-Nitridometallat-Oxiden, ausschließlich in den Zentren von verzerrten Koordinationspolyedern aus Lithium bzw. Lithium und Erdalkalimetall (z.B.: $\text{Li}_{14}[\text{CrN}_4]_2\text{O}$: $(\text{OLi}_8)^{6+}$ -Würfel [40], $\text{Li}_{16}[\text{MN}_4]_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$): $(\text{OLi}_8)^{6+}$ -Würfel [182–184] und $\text{Li}_2\text{Sr}_6[\text{CrN}_4]_2\text{O}$: $(\text{OLi}_2\text{Sr}_4)^{8-}$ -tetragonale Bipyramiden (Abschnitt 4.4.2, S. 94 ff.))¹⁰. In der Veröffentlichung über $(\text{OLi}_2\text{Ca}_4)_3[\text{M}^{\text{VI}}\text{N}_4]_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) [180] wird dieses Phänomen aus thermodynamischer Sicht (Vergleich von Standardbildungsenthalpien mit dem Born-Haber-Kreisprozess) erklärt.

¹⁰In Nitridometallat-Oxiden, welche anstelle von Lithium die höheren Alkalimetalle enthalten, werden die Übergangsmetalle von Stickstoff und Sauerstoff koordiniert [27].

4.4 Quaternäre Verbindungen im System Li–EA–Cr–N

Im System Li–EA–Cr–N (EA = Ca, Sr, Ba) waren zu Beginn dieser Arbeit keine quaternären Verbindungen bekannt. Die hier beschriebenen Untersuchungen erfolgten mit der Zielsetzung, den Hexanitridodimanganaten(IV) (s. Abschnitt 4.1.1, S. 33 ff.) verwandte Verbindungen darzustellen.

Im ternären System Li–Cr–N wurde über die Verbindungen $\text{Li}_6[\text{CrN}_4]$ [40, 80] und $\text{Li}_{15}[\text{CrN}_4]_2\text{N}$ [40, 80] berichtet, die sich beide als geordnete Defektvarianten vom *anti*-Fluorit-Strukturtyp ableiten. Bei der als Li_9CrN_5 [185] beschriebenen Verbindung handelt es sich vermutlich um ein Nitridometallat-Oxid bzw. -Imid ($\text{Li}_{14}[\text{CrN}_4]_2(\text{O}, \text{NH})$) [40].

In den ternären Systemen EA–Cr–N (EA = Ca, Sr, Ba) sind zum einen die Verbindungen $\text{Ca}_3[\text{CrN}_3]$ [63], $\text{Sr}_3[\text{CrN}_3]$ [24, 57] und $\text{Ba}_3[\text{CrN}_3]$ [24, 57] bekannt, welche planare $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{N}_3]^{6-}$ -Anionen mit C_{2v} - (Ca-Phase) bzw. D_{3h} -Symmetrie (Sr- und Ba-Phase) enthalten (s. Literaturübersicht, Kapitel 2, S.3 ff.). Zum anderen wurde über $\text{Ba}_3[\text{CrN}_4]$ [24] und $\text{Ba}_5[\text{CrN}_4]\text{N}$ [24, 186] berichtet, in denen Chrom tetraedrisch durch Stickstoff koordiniert wird. Letztere Verbindung ist als Nitridochromat(V)-Nitrid zu beschreiben. Die Oxidationsstufe +5 des Chroms konnte durch magnetische Suszeptibilitätsmessungen bestätigt werden. Die in den binären Systemen Li–N, EA–N und Li–EA bekannten Verbindungen wurden bereits in Abschnitt 4.1 beschrieben. Im binären Phasendiagramm Cr–N (Abb. 4.4.1) sind die Verbindungen CrN [187] und Cr_2N [188] bekannt. CrN kristallisiert im NaCl-Strukturtyp, Cr_2N im ε - Fe_2N -Strukturtyp. In letzterem bildet Chrom eine hexagonal dichteste Kugelpackung. Stickstoff besetzt in jeder zweiten Doppelschicht 2/3 der Oktaederlücken, so daß eine Art Bienenwabenmuster der über gemeinsame Kanten verknüpften Oktaeder entsteht. Zwischen den verbleibenden Schichten werden 1/3 der Oktaederlücken so besetzt, daß die Oktaeder innerhalb der Schicht isoliert vorliegen und mit den benachbarten Schichten über gemeinsame Ecken zu einem dreidimensionalen Verband verknüpft sind.

Sowohl vom binären System Li–Cr, als auch den EA–Cr-Systemen sind bisher weder Phasendiagramme untersucht worden, noch wurde von der Existenz intermetallischer Phasen berichtet. In diesen Systemen werden lediglich geringe Randlöslichkeiten von Chrom in Lithium bzw. Erdalkalimetall angenommen [123].

4.4.1 $\text{Li}_4\text{Sr}_2[\text{Cr}_2\text{N}_6]$

4.4.1.1 Darstellung

Zur Darstellung von $\text{Li}_4\text{Sr}_2[\text{Cr}_2\text{N}_6]$ wurden Lithium, Strontium und Chrom im molaren Verhältnis von 6:1:1 in einem Tantaltiegel vorgelegt. Nach Einbringen der Reaktionsmischung in eine Quarzglasapparatur (Abb. 3.1.2.1) wurde diese unter strömendem Argon

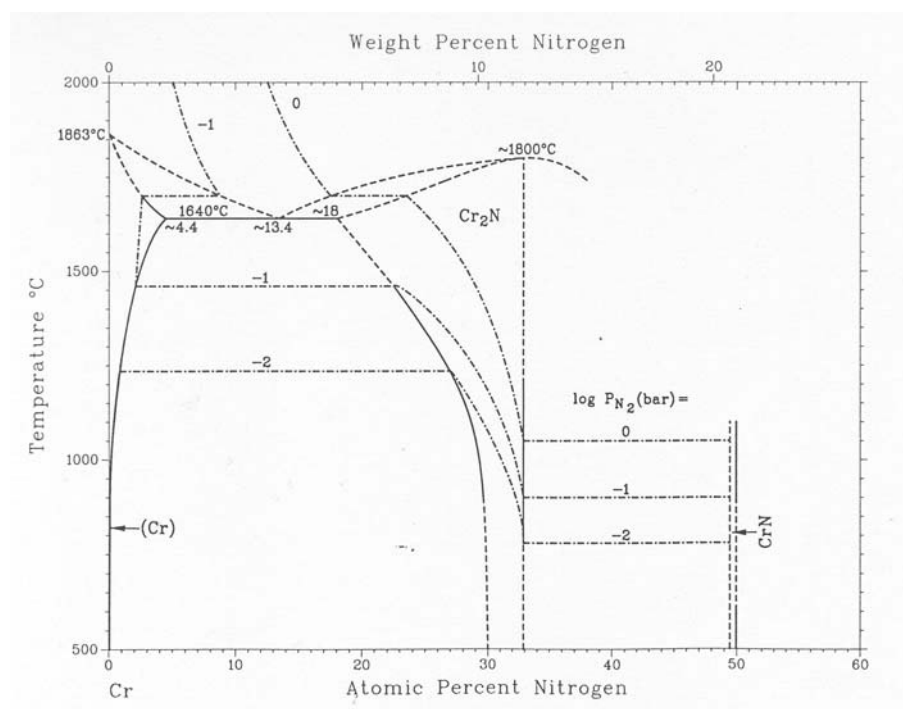


Abb. 4.4.1: Ausschnitt des binären Schmelzdiagramms Cr-N im chromreichen Teil [123].

innerhalb 1 h auf 700 °C erhitzt und 1 h bei dieser Temperatur belassen. Danach wurde der Gasstrom auf Stickstoff umgestellt und innerhalb 10 h auf 900 °C erhitzt. Nach 10 h Reaktionszeit folgte Abkühlung auf 25 °C innerhalb 10 h. $\text{Li}_4\text{Sr}_2[\text{Cr}_2\text{N}_6]$ wurde als Hauptprodukt in Form von schwarzen, glänzenden Kristallen mit plattigem Habitus erhalten. Als Nebenprodukte konnten $\text{Sr}_3[\text{CrN}_3]$ [24, 57] und $\text{Li}_6[\text{CrN}_4]$ [40] identifiziert werden. EDX-Analysen (Philips XL 30, MPI-CPfS, Dresden) an Kristallen der quaternären Phase ergaben im Rahmen der Standardabweichungen ein molares Verhältnis von Sr:Cr von 1:1, Stickstoff konnte qualitativ nachgewiesen werden. Hinweise auf Verunreinigungen durch Tantal (Tiegelmaterial) oder Sauerstoff wurden nicht erhalten.

4.4.1.2 Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur

Die Kristallstrukturbestimmung von $\text{Li}_4\text{Sr}_2[\text{Cr}_2\text{N}_6]$ erfolgte durch röntgenographische Einkristallmethoden. Burger-Precession- und de Jong-Bouman-Aufnahmen ergaben ein reziprokes Gitter mit orthorhombisch-primitiver Symmetrie. Die systematischen Auslöschungsbedingungen (Reflexe nicht vorhanden für: $0kl: k \neq 2n$; $h0l: l \neq 2n$; $hk0: h \neq 2n$; $h00: h \neq 2n$; $0k0: k \neq 2n$; $00l: l \neq 2n$) führten zur Raumgruppe $Pbca$ (#61). Die Sammlung der Reflexintensitäten erfolgte mit einem automatischen Dif-

fraktometer mit Image-Plate-Detektor. Die Lösung der Kristallstruktur gelang in der Raumgruppe $Pbca$ mit direkten Methoden. Die Optimierung des Strukturmodells erfolgte mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Atomlageparameter von Lithium und Stickstoff wurden im Laufe der Kristallstrukturverfeinerung durch Differenz-Fouriersynthesen ermittelt.

Tab. 4.4.1: *Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{Li}_4\text{Sr}_2[\text{Cr}_2\text{N}_6]$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)*

Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	$Pbca$ (#61)		
Gitterkonstanten [pm]	a	914.00(4)	
	b	735.41(3)	
	c	1053.55(8)	
Volumen der Elementarzelle [10^6pm^3]	708.16(7)		
Z	4		
Dichte (röntgenogr.) [g/cm^3]	3.668		
Diffraktometer	Stoe IPDS		
Strahlung	$\text{AgK}\alpha$		
Monochromator	Graphit		
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{AgK}\alpha}$ [mm^{-1}]	9.624		
2Θ -Bereich [$^\circ$]	6.10 – 55.70		
Index-Bereich	$-15 \leq h \leq 15, -12 \leq k \leq 12, -17 \leq l \leq 16$		
Zahl der gemessenen Reflexe	12602		
Zahl der unabhängigen Reflexe	1709 ($R_{\text{int}} = 0.0508$)		
Korrekturen	Lorentz, Polarisierung		
Absorptionskorrektur	numerisch		
Kristallstrukturlösung	SHELXS-97 (direkte Methoden) [P2]		
Kristallstrukturverfeinerung	SHELXL-97 [P2]		
Zahl der freien Parameter	19		
Goodness-of-fit on F^2	1.348		
R -Werte (für Reflexe mit $I \geq 4\sigma(I)$)	$R_1=0.0262, wR_2=0.0577$		
R -Werte (alle Daten)	$R_1=0.0443, wR_2=0.0629$		
Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6}\text{pm}^{-3}$]	1.119 / -1.174		

Tab. 4.4.2: *Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [10^{-4}pm^2] für $\text{Li}_4\text{Sr}_2[\text{Cr}_2\text{N}_6]$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)*

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sr	0.30787(2)	0.08560(3)	0.41831(2)	0.00873(6)
Cr	-0.04778(4)	0.10639(5)	0.41751(4)	0.00546(7)
N(1)	-0.0682(2)	0.1022(3)	0.5967(2)	0.0079(3)
N(2)	-0.2168(2)	0.0778(4)	0.3444(2)	0.0110(4)
N(3)	0.0491(3)	0.2946(3)	0.3750(2)	0.0105(4)
Li(1)	-0.1181(6)	0.0961(8)	0.7799(5)	0.015(1)
Li(2)	0.1198(6)	0.2885(8)	0.1837(6)	0.017(1)

Tab. 4.4.3: Anisotrope Verschiebungsparameter [$10^{-4} pm^2$] für $Li_4Sr_2[Cr_2N_6]$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sr	0.0081(1)	0.00682(8)	0.0113(1)	-0.00061(8)	0.00026(8)	-0.00097(6)
Cr	0.0057(1)	0.0050(1)	0.0057(1)	0.0003(1)	0.0000(1)	0.0002(1)
N(1)	0.0085(7)	0.0071(7)	0.0082(8)	0.0004(6)	0.0001(7)	0.0015(6)
N(2)	0.0079(8)	0.014(1)	0.011(1)	-0.0004(7)	-0.0026(6)	0.0017(8)
N(3)	0.010(1)	0.0088(8)	0.013(1)	0.0038(7)	-0.0022(7)	-0.0036(8)
Li(1)	0.011(2)	0.024(3)	0.012(2)	0.000(2)	0.000(2)	-0.006(2)
Li(2)	0.014(2)	0.017(2)	0.020(2)	0.003(2)	0.002(2)	0.002(2)

Tab. 4.4.4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [$^\circ$] in der Kristallstruktur von $Li_4Sr_2[Cr_2N_6]$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

Cr	- Cr	249.66(8)	N(3) - Cr	- Cr	120.70(8)	N(2) - Cr	- Cr	122.92(9)
			N(1) - Cr	- Cr	48.96(6)	N(1) - Cr	- Cr	48.04(7)
Sr	- N(3)	254.9(2)	N(3) - Sr	- N(1)	120.92(7)	N(3) - Sr	- N(1)	88.59(7)
	- N(1)	256.5(2)	N(1) - Sr	- N(1)	147.74(6)	N(3) - Sr	- N(2)	81.14(7)
	- N(1)	259.5(2)	N(1) - Sr	- N(2)	89.59(7)	N(1) - Sr	- N(2)	81.95(7)
	- N(2)	277.7(2)	N(3) - Sr	- N(3)	147.96(8)	N(1) - Sr	- N(3)	82.78(7)
	- N(3)	285.8(2)	N(1) - Sr	- N(3)	65.02(7)	N(2) - Sr	- N(3)	77.58(6)
	- N(2)	289.6(2)	N(3) - Sr	- N(2)	87.34(7)	N(1) - Sr	- N(2)	123.47(7)
			N(1) - Sr	- N(2)	65.73(6)	N(2) - Sr	- N(2)	145.93(2)
			N(3) - Sr	- N(2)	97.06(6)			
Cr	- N(3)	170.3(2)	N(3) - Cr	- N(2)	116.3(1)	N(3) - Cr(1)	- N(1)	110.6(1)
	- N(2)	173.9(2)	N(2) - Cr	- N(1)	111.6(1)	N(3) - Cr	- N(1)	109.0(1)
	- N(1)	187.1(2)	N(2) - Cr	- N(1)	110.6(1)	N(1) - Cr	- N(1)	97.0(1)
	- N(1)	189.7(2)						
Li(1)	- N(1)	198.4(6)	N(1) - Li(1)	- N(3)	107.7(3)	N(1) - Li(1)	- N(2)	119.7(3)
	- N(3)	199.6(6)	N(3) - Li(1)	- N(2)	129.4(3)	N(1) - Li(1)	- N(2)	107.9(3)
	- N(2)	209.2(6)	N(3) - Li(1)	- N(2)	76.6(2)	N(2) - Li(1)	- N(2)	103.0(2)
	- N(2)	265.1(7)						
Li(2)	- N(1)	210.7(6)	N(1) - Li(2)	- N(2)	140.7(3)	N(3) - Li(2)	- N(2)	110.8(3)
	- N(3)	211.7(6)	N(1) - Li(2)	- N(2)	84.6(2)	N(3) - Li(2)	- N(2)	102.6(3)
	- N(2)	217.2(6)	N(2) - Li(2)	- N(2)	111.9(2)	N(1) - Li(2)	- N(3)	99.1(3)
	- N(2)	232.4(6)						

Angaben zur Messung, Kristallstrukturbestimmung sowie kristallographische Daten sind in Tabelle 4.4.1 aufgeführt. Tabelle 4.4.2 enthält die Atomlage- und äquivalenten Temperaturfaktoren. Die anisotropen Auslenkungsparameter werden in Tabelle 4.4.3 gezeigt. In Tabelle 4.4.4 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengefaßt.

In der Kristallstruktur von $\text{Li}_4\text{Sr}_2[\text{Cr}_2^{\text{V}}\text{N}_6]$ bildet Stickstoff das Motiv einer stark verzerrten hexagonal dichtesten Kugelpackung (Abb. 4.4.2; Verlauf der Schichten entlang $[302]$). Strontium besetzt $1/3$ der Oktaederlücken, so daß die SrN_6 -„Oktaeder“¹¹ entlang $[010]$ über gemeinsame Kanten und entlang $[001]$ über gemeinsame Ecken zu Schichten verknüpft werden (Abb. 4.4.3a+b). Lithium besetzt $1/3$ der Tetraederlücken¹² derart, daß eine Verknüpfung der LiN_4 -Tetraeder entlang $[100]$ über gemeinsame Kanten und entlang $[010]$ über Ecken zu Schichten resultiert (Abb. 4.4.3c+d). Diese Oktaeder- und Tetraederschichten durchdringen einander und bilden Kanäle (Abb. 4.4.3e). In diesen Kanälen sind die Hälfte der Tetraederlücken durch Chrom unter Ausbildung von $[\text{Cr}_2^{\text{V}}\text{N}_6]^{8-}$ -Anionen (kantenverknüpfte Doppeltetraeder) besetzt. (Abb. 4.4.3f). Die andere Hälfte der Tetraederlücken in den Kanälen ist leer. Chrom belegt somit $1/6$ der gesamten Tetraederlücken. Insgesamt ist die Hälfte aller vorhandenen Tetraederlücken der hexagonal-dichten Packung von Lithium und Chrom besetzt. In Abbildung 4.4.4 ist die Anordnung der komplexen Anionen $[\text{Cr}_2\text{N}_6]^{8-}$ gezeigt.

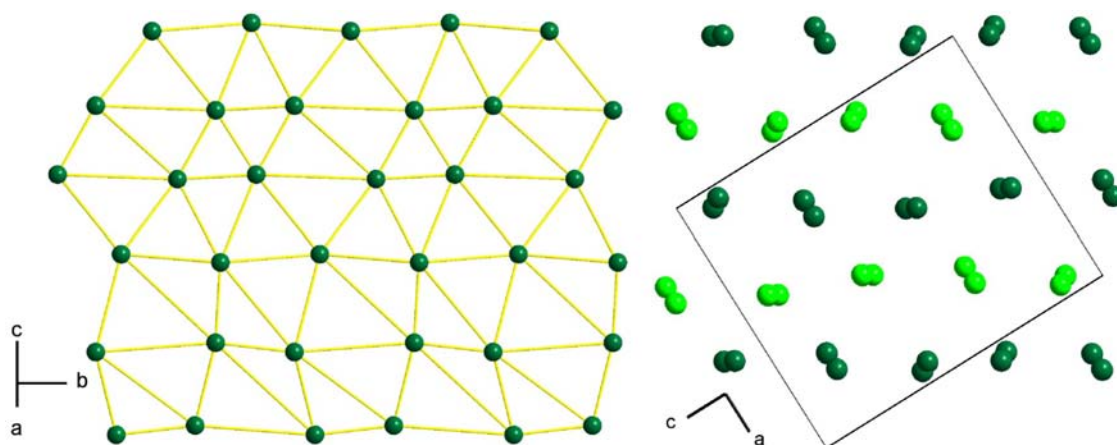


Abb. 4.4.2: $\text{Li}_4\text{Sr}_2[\text{Cr}_2^{\text{V}}\text{N}_6]$: Stickstoff ist nach dem Motiv einer stark verzerrten hexagonal dichtesten Kugelpackung angeordnet. Links: Aufsicht auf eine Schicht; rechts: Abfolge der Schichten

In Abbildung 4.4.5 sind die Koordinationspolyeder um die Kationen und die Umgebungen der Nitridionen in der Kristallstruktur von $\text{Li}_4\text{Sr}_2[\text{Cr}_2\text{N}_6]$ dargestellt. Chrom ist jeweils tetraedrisch von Stickstoff umgeben, wobei jeweils Dimere aus zwei kantenverknüpften Tetraedern gebildet werden. Die verbrückenden N1-Spezies haben einen längeren Abstand zu den Cr-Zentren (187.1(2) und 189.7(2) pm) als die terminalen

¹¹Die Koordinationsumgebung von Strontium durch Stickstoff ist vom idealen Oktaeder weit entfernt (s. Abb. 4.4.5).

¹²Lithium ist deutlich aus dem Tetraederzentrum in Richtung auf eine Tetraederfläche herausgerückt, so daß sich die Koordination $[3+1]$ ergibt (s. Abb. 4.4.5, Mitte oben).

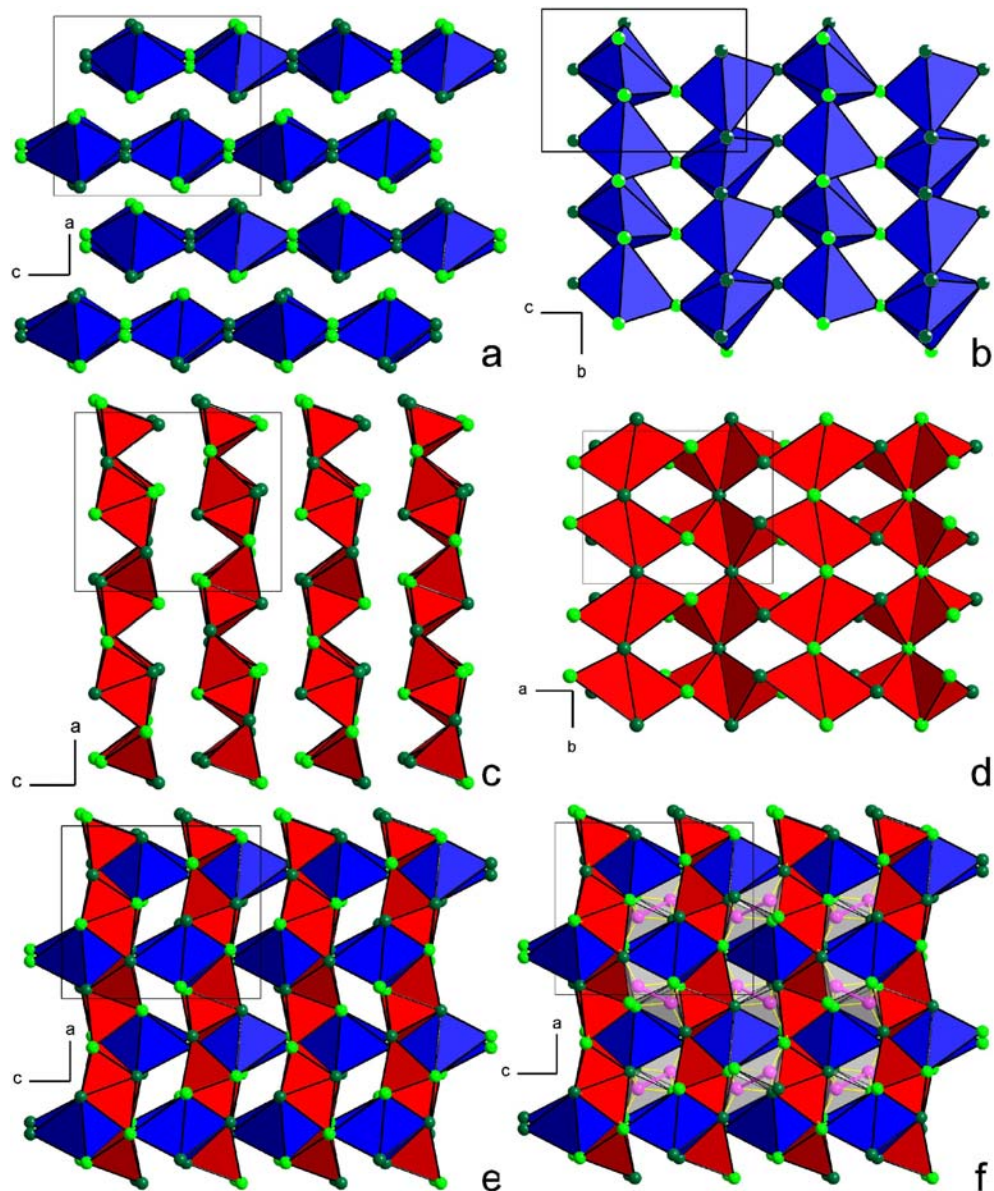


Abb. 4.4.3: Ausschnitte der Kristallstruktur von $\text{Li}_4\text{Sr}_2[\text{Cr}_2\text{N}_6]$
 Die Polyeder sind in den Farben der Zentralatome eingefärbt (s. Summenformel). Die Stickstoffatome sind zur Verdeutlichung der von ihnen gebildeten hexagonal-dichtesten Kugelpackung alternierend unterschiedlich getönt. a+b) SrN_6 -„Oktaeder“, die entlang $[010]$ über gemeinsame Kanten und entlang $[001]$ über Ecken zu Schichten verknüpft sind. c+d) LiN_4 -Tetraeder sind entlang $[100]$ über gemeinsame Kanten und entlang $[010]$ über Ecken zu Schichten verknüpft. e) Die Sr-Oktaeder- und Li-Tetraederschichten durchdringen einander, so daß Kanäle gebildet werden. f) Die Tetraederlücken in den Kanälen werden zur Hälfte von Chrom unter Ausbildung von $[\text{Cr}_2^{\text{Y}}\text{N}_6]^{8-}$ -Anionen (kantenverknüpfte Doppeltetraeder) besetzt.

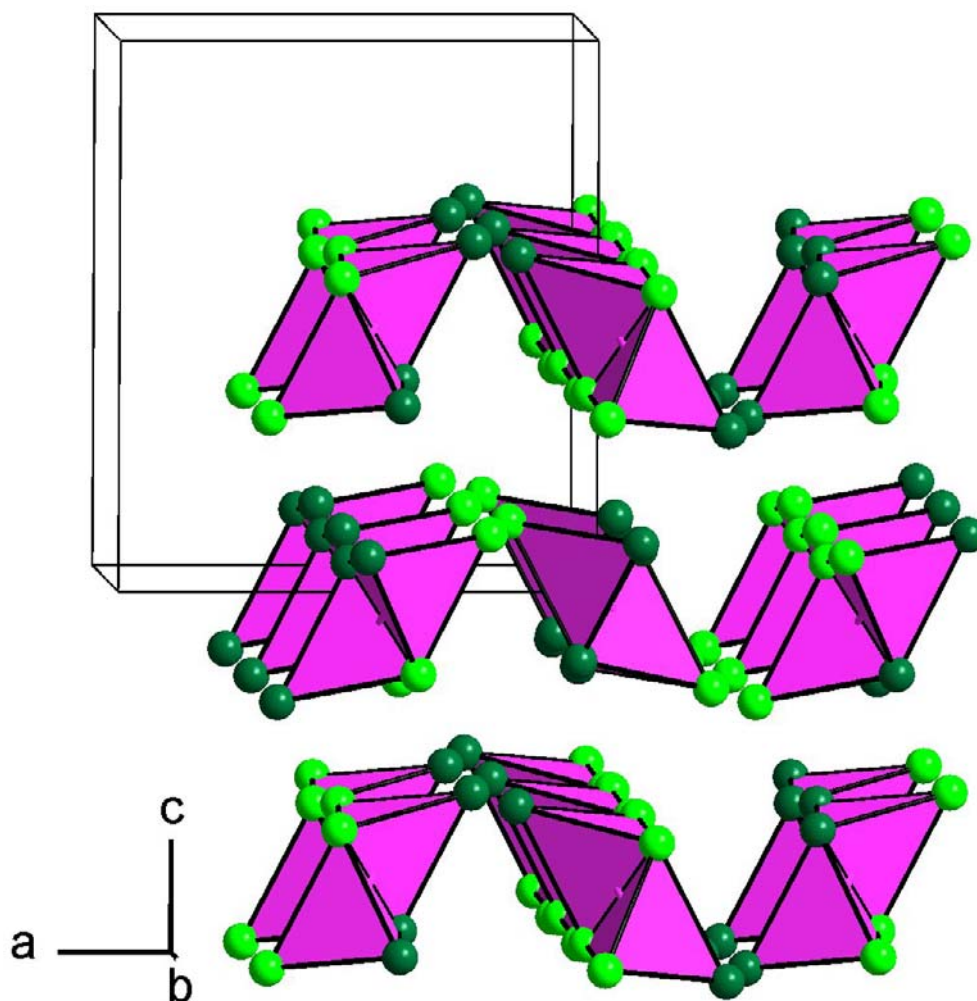


Abb. 4.4.4: Anordnung der komplexen Anionen $[\text{Cr}_2\text{N}_6]^{8-}$ in der Kristallstruktur von $\text{Li}_4\text{Sr}_2[\text{Cr}_2\text{N}_6]$

N2- und N3-Funktionen (173.9(2) und 170.3(2) pm). Die komplexen Anionen $[\text{Cr}_2\text{N}_6]^{8-}$ werden in Abschnitt 4.4.1.3 eingehender diskutiert. Lithium ist in erster Koordination trigonal von Stickstoff umgeben (198.4(6) – 217.2(6) pm). Die Lithiumionen sind etwas aus der von Stickstoff aufgespannten Ebene in Richtung auf eine Nitridofunktion einer benachbarten LiN_3 -Einheit herausgerückt. Somit läßt sich die Umgebung der Li-Ionen auch als stark verzerrtes Tetraeder verstehen, in dem Lithium auf eine Tetraederfläche verschoben ist (s. Abb. 4.4.5). Die Sr-Ionen befinden sich in sechsfacher Koordination durch Stickstoff. Die N1-Ionen sind oktaedrisch von Li (2×), Sr (2×) und Cr (2×); die N2-Ionen siebenfach von Li (4×), Sr (2×) und Cr (1×); die N3-Spezies verzerrt trigonal bipyramidal von Li (2×), Sr (2×) und Cr (1×) umgeben.

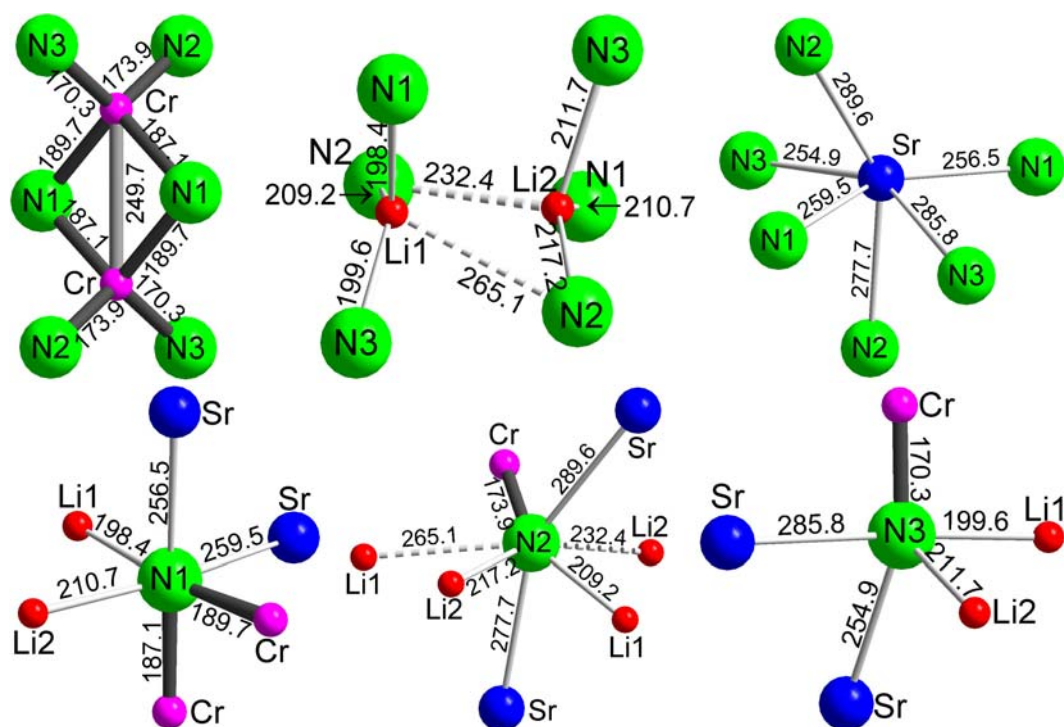


Abb. 4.4.5: *Oben: Darstellung der Koordinationsumgebungen durch Stickstoff um Cr, Li und Sr in der Kristallstruktur von $\text{Li}_4\text{Sr}_2[\text{Cr}_2\text{N}_6]$
Unten: Umgebungen der Nitridospezies (Bindungslängen in pm)*

Das in der Kristallstruktur enthaltene Dimer $[\text{Cr}_2\text{N}_6]^{8-}$, bestehend aus zwei kantenverknüpften Tetraedern ($[\text{CrN}_2\text{N}_{2/2}]_2$), war bisher bei Nitridometallaten unbekannt. Lediglich im ternären $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$ [6] werden ebenfalls Kantenverknüpfungen von Tetraedern zu SiS_2 -analogen ${}^1_{\infty}[\text{FeN}_{4/2}^{3-}]$ -Ketten realisiert. Der Cr–Cr-Abstand in den komplexen Hexanitridodichromat(V)-Anionen ($[\text{Cr}_2^{\text{V}}\text{N}_6]^{8-}$) von 249.66(8) pm liegt in einem Bereich, der eine Metall–Metall-Bindung vermuten läßt. Der relativ kurze Abstand könnte zwar auch allein durch die Verbrückung der Tetraeder über die Nitridofunktionen bedingt sein, allerdings spricht die Elektronenkonfiguration an den Chromzentren (Oxidationsstufe +5; d^1 -System) für eine Paarung der d-Elektronen zu einer Bindung. Weiterhin werden in den ${}^1_{\infty}[\text{FeN}_{4/2}^{3-}]$ -Ketten von $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$ ebenfalls Metall–Metall-Wechselwirkungen diskutiert. Die für Chrom ungewöhnliche Oxidationsstufe +5 ist vom ternären Nitridometallat-Nitrid $\text{Ba}_5[\text{CrN}_4]\text{N}$ [24, 186] bekannt, sie konnte dort durch magnetische Suszeptibilitätsmessungen bestätigt werden.

4.4.1.3 Chemische Bindung im komplexen Anion $[\text{Cr}_2\text{N}_6]^{8-}$

Zur Untersuchung der chemischen Bindung im komplexen $[\text{Cr}_2^{\text{V}}\text{N}_6]^{8-}$ -Anion wurde, analog zu den Hexanitridodimanganaten(IV) (s. Abschnitt 4.1.1.3, S.39 ff.), die ELF (**E**lectron-**L**ocalization-**F**unction) der Verbindung berechnet. Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen sind in Abschnitt 3.2.9, S. 23 ff. zu finden. Vor allem aus Gründen der unterschiedlichen Symmetrie der komplexen Einheiten¹³ ist eine Interpretation der chemischen Bindung hier nicht so einfach möglich, wie es bei den Hexanitridodimanganaten(IV) der Fall war. Ob in den komplexen Anionen $[\text{Cr}_2^{\text{V}}\text{N}_6]^{8-}$ tatsächlich Cr–Cr-Bindungen vorliegen, konnte bisher nicht endgültig geklärt werden. Einige Anzeichen, die sich durch die ELF-Rechnungen ergaben, sprechen jedoch dafür.

Ein erster Hinweis auf eine Metall–Metall-Bindung ist durch die Deformation der ELF im Bereich der Rumpfelektronen an den Cr-Zentren gegeben (Abb. 4.4.6a-c), wie sie auch bei der Simulation einer Cr_2 -Einheit [189] mit bindender Wechselwirkung auftrat. Wurde die Simulation ohne bindende Wechselwirkung durchgeführt, ergab sich die ELF der Rumpfelektronen kugelsymmetrisch. Weiterhin ist bei einem niedrigen ELF^{iso} -Wert von 0.31 ein kleiner Attraktor in der Mitte der Cr–Cr-Verbindungsline zu sehen (Abb. 4.4.6d; vgl. $\text{ELF}^{\text{iso}} = 0.392$ in den Mn_2N_6 -Anionen; Abb. 4.1.1.3.12c+d S. 40). Problematisch ist, daß bei diesem niedrigen Wert die ELF-Isoflächen um die beiden verbrückenden Nitridoliganden diese Linie schon quasi schneiden. Dadurch ist die Trennung von dem eventuellen Cr–Cr-Bindungsattraktor nicht möglich. Eine Integration der Elektronendichte in diesem Bereich, wie dies bei den $[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ -Einheiten in den Hexanitridomanganaten(IV) erfolgte (s. Abschnitt 4.1.1.3), ist nicht durchführbar. Erschwerend ist weiterhin, daß die Elektronendichte von d-Elektronen prinzipiell als sehr diffus anzusehen ist. Sie fällt vom Kern ausgehend sehr flach nach außen ab. Aus den genannten Gründen sind Aussagen über eine Cr–Cr-Bindung in den $[\text{Cr}_2\text{N}_6]$ -Anionen nur schwer zu treffen. Bandstrukturechnungen an der Verbindung $\text{Li}_4\text{Sr}_2[\text{Cr}_2\text{N}_6]$ ergeben im Bereich des Fermi-Niveaus (s. Gesamt-DOS in Abb. 4.4.7) Zustände, die hauptsächlich auf 3d–3d-Wechselwirkungen der Cr-Atome zurückzuführen sind [189]. Zusätzlich sind auch noch Beiträge der verbrückenden Nitridoliganden zu berücksichtigen. Sowohl die ELF als auch die Bandstrukturechnungen geben Hinweise darauf, daß in den komplexen $[\text{Cr}_2\text{N}_6]$ -Anionen tatsächlich Metall–Metall-Bindungen vorliegen. Jedoch sind für eindeutigere Belege weitergehende Untersuchungen nötig.

¹³ $\text{Li}_4\text{Sr}_2[\text{Cr}_2\text{N}_6]$: kantenverknüpfte CrN_4 -Tetraeder; $\text{Li}_6\text{EA}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ (EA = Ca, Sr): Mn_2 -Hantel in oktaederischer Umgebung (s. Abschnitt 4.1.1.2)

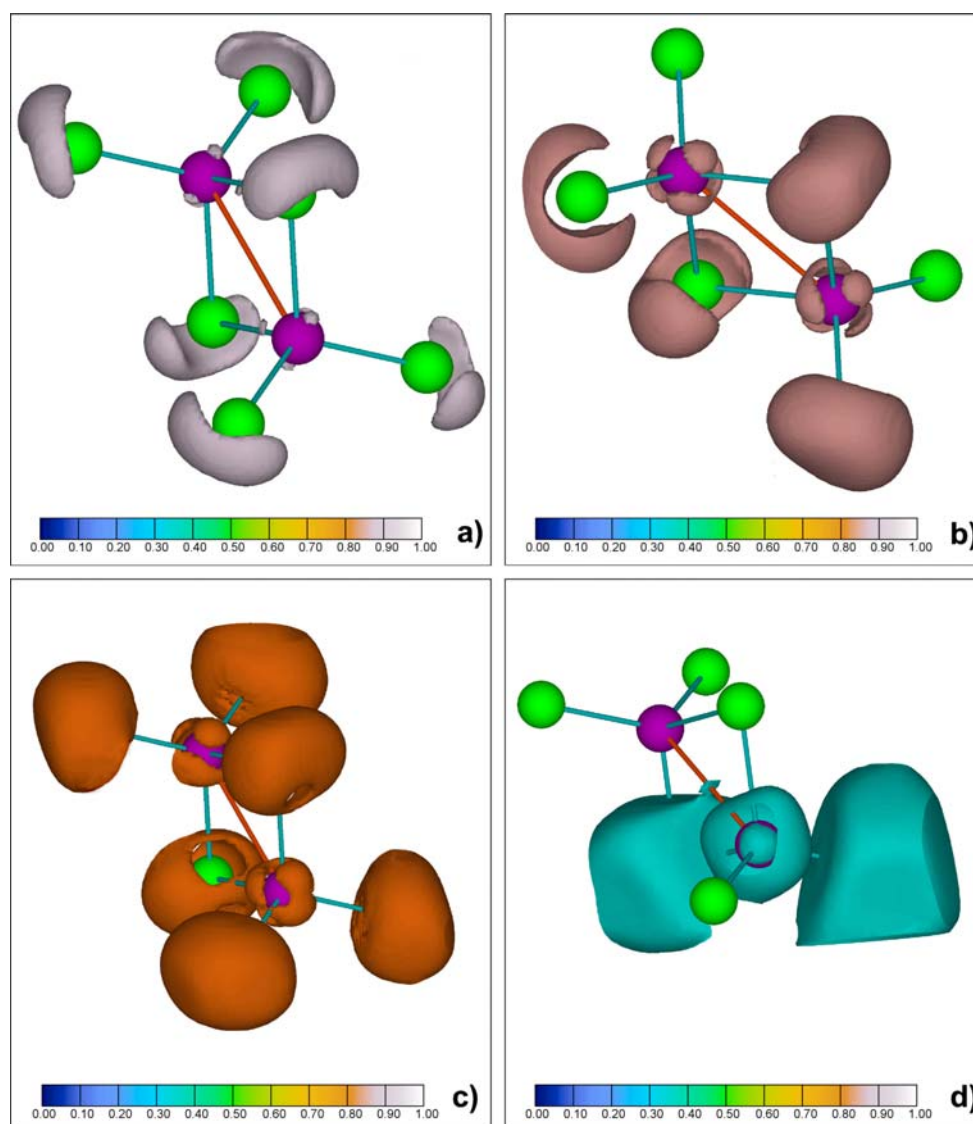


Abb. 4.4.6: ELF-Isflächen (Farben entsprechen den ELF-Werten in den Farbskalen) für das komplexe Anion $[\text{Cr}_2\text{N}_6]^{8-}$

a) Die Lokalisierungsdomänen der freien Elektronenpaare an den Nitridospezies ($\text{ELF}^{\text{iso}} = 0.85$)

b) + c) Bei ELF^{iso} -Werten von 0.80 und 0.78 zeigen die ELF-Isflächen der Rumpfelektronen der Cr-Atome charakteristische Verformungen, wie sie sich auch bei der Simulation von Cr_2 -Einheiten mit bindenden Cr-Cr-Wechselwirkungen ergeben [189].

d) Bei einem niedrigen ELF^{iso} -Wert von 0.31 zeigt sich in der Mitte der roten Linie, welche die Cr-Atome verbindet, ein kleiner Attraktor. Dieser könnte, analog zu den Mn_2N_6 -Anionen ($\text{ELF}^{\text{iso}} = 0.392$; s. Abschnitt 4.1.1.3, S. 39), einem Cr-Cr-Bindungsattraktor entsprechen. Die ELF-Isflächen um die verbrückenden Nitridofunktionen überlappen allerdings mit diesem Attraktor.

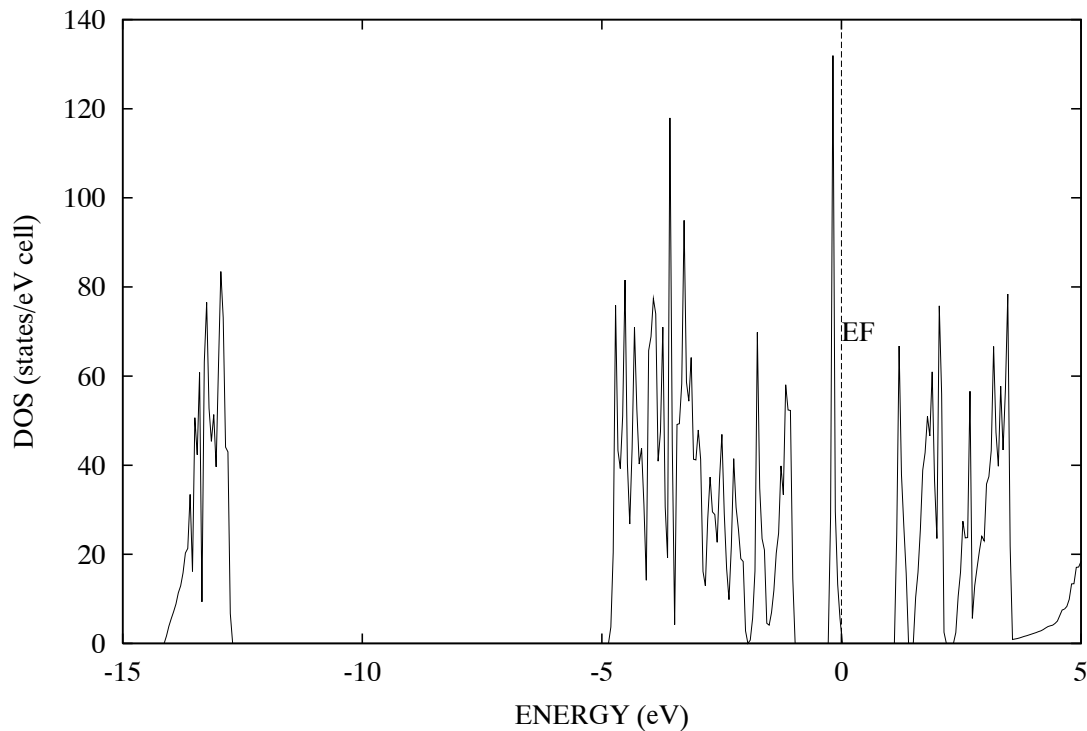


Abb. 4.4.7: Gesamt-DOS der Verbindung $\text{Li}_4\text{Sr}_2[\text{Cr}_2\text{N}_6]$

4.4.1.4 Messungen der magnetischen Suszeptibilität

An $\text{Li}_4\text{Sr}_2[\text{Cr}_2\text{N}_6]$ wurden Messungen der magnetischen Suszeptibilität durchgeführt, da ähnlich interessante magnetische Eigenschaften wie bei den Hexanitridodimanganaten(IV) (Abschnitt 4.1.1.4) zu erwarten waren. Die Probe bestand aus Kristallen der Verbindung, die in einer Handschuhbox unter einem Binokular aussortiert worden waren. In Abbildung 4.4.8 ist die reziproke molare magnetische Suszeptibilität ($1/\chi$) gegen die Temperatur bei unterschiedlichen äußeren Feldstärken aufgetragen. Wie durch den unterschiedlichen Verlauf der Meßkurven bei verschiedenen äußeren Magnetfeldern zu erkennen ist, war die Probe durch ferromagnetische Bestandteile unbekannter Herkunft verunreinigt. Die Meßdaten wurden daher nach der Honda-Owen-Methode [162, 163] (Extrapolation der Suszeptibilität auf unendliches äußeres Magnetfeld: H_∞) korrigiert.

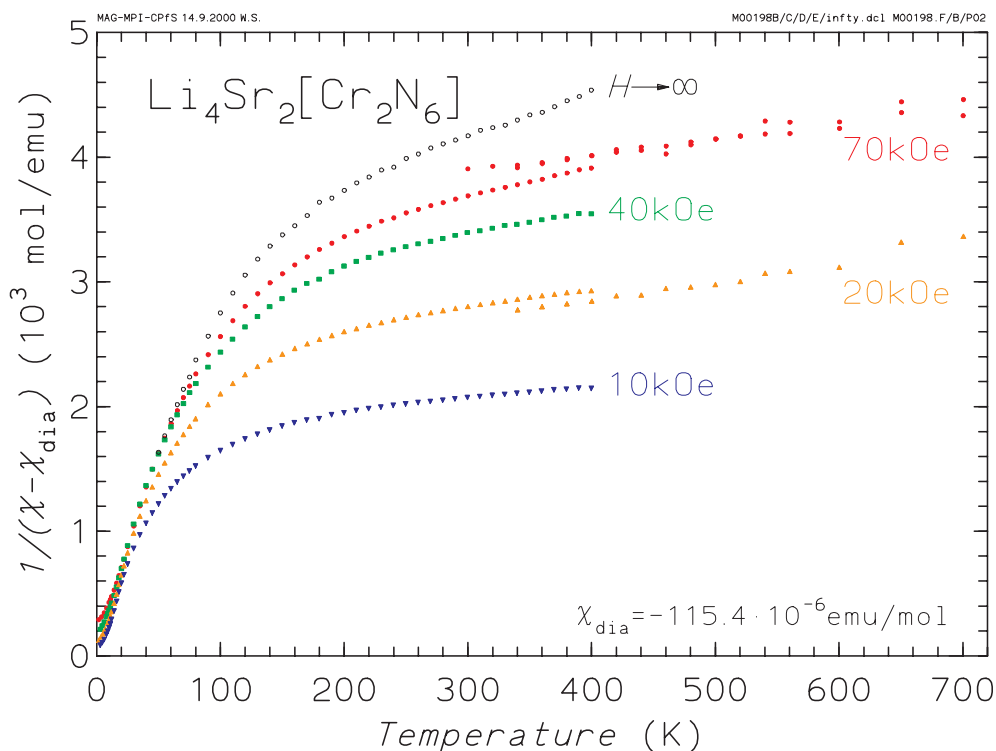


Abb. 4.4.8: Auftragung der reziproken molaren Suszeptibilität ($1/\chi$) gegen die Temperatur bei unterschiedlichen äußeren Feldstärken. Die Sprünge zwischen dem Tief- und Hochtemperaturbereichen gehen auf Anpassungsprobleme (unterschiedliche Probenmassen) der beiden Messungen zurück.

Die korrigierte molare magnetische Suszeptibilität des Hexanitridodichromats(V) ist in Abbildung 4.4.9 gegen die Temperatur aufgetragen. Die Kurve zeigt den hyperbolischen Verlauf eines Curie-Gesetzes für paramagnetische Substanzen, welcher auf Verunreinigungen der Probe durch magnetisch isolierte Cr-Spezies (z.B. durch $\text{Sr}_3[\text{Cr}^{\text{III}}\text{N}_3]^{14}$) zurückzuführen ist. Die Suszeptibilität der in den $[\text{Cr}_2\text{N}_6]^{8-}$ vorliegenden Cr_2 -Einheiten ist als diamagnetisch bzw. paramagnetisch mit starker antiferromagnetischer Kopplung, wie dies auch in den Hexanitridodimanganaten(IV) der Fall ist, anzusehen. Im gemessenen Temperaturbereich ist praktisch kein Anstieg der Suszeptibilität mit der Temperatur zu verzeichnen. Bei Vorliegen eines antiferromagnetisch koppelnden Paramagnetismus muß die Kopplungskonstante sehr groß sein ($J > k_B \cdot 2000 \text{ K}$ ($> 16.6 \text{ kJ/mol}$)).

Die magnetische Suszeptibilität ergibt also eine starke antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Cr-Zentren in den komplexen Anionen. Ob diese auf eine Metall-Metall-Bindung zurückzuführen ist, läßt sich nicht eindeutig entscheiden. Im

¹⁴ $\text{Sr}_3[\text{Cr}^{\text{III}}\text{N}_3]$ [57] entsteht unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie $\text{Li}_4\text{Sr}_2[\text{Cr}_2\text{N}_6]$. Die Kristalle der beiden Verbindungen sind zwar gut zu unterscheiden, jedoch können Einlagerungen nicht ausgeschlossen werden.

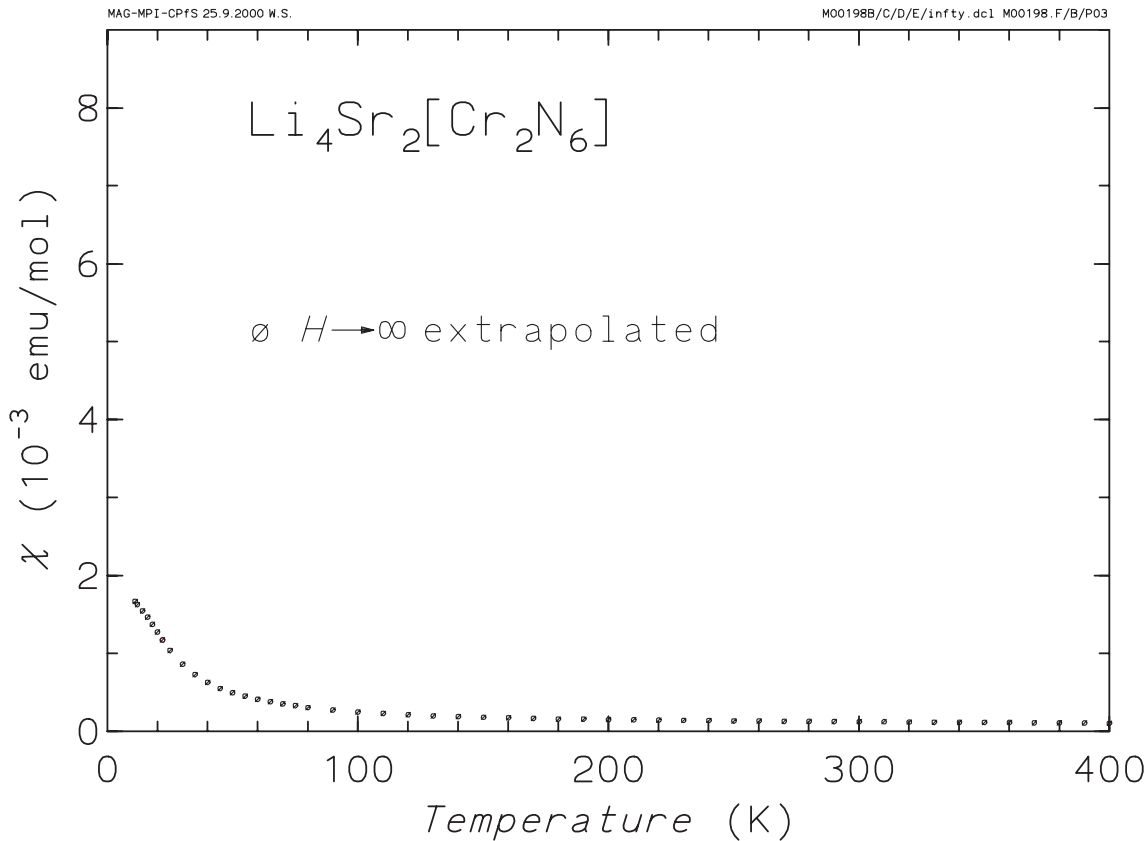


Abb. 4.4.9: Auftragung der korrigierten molaren Suszeptibilität (χ) gegen die Temperatur bei approximiertem unendlichem äußerem Magnetfeld (H_∞).

Hexanitridodichromat(V)-Anion werden die Cr-Atome über Stickstoff verbrückt. Die starke antiferromagnetische Kopplung kann entweder aus dem Superaustausch über Stickstoff oder aus direkter Wechselwirkung der Chromzentren miteinander resultieren. Letzteres wäre auf ein Bindungselektronenpaar zurückzuführen.

4.4.2 (OLi₂Sr₄)Sr₂[CrN₄]₂

4.4.2.1 Darstellung

Die Darstellung von (OLi₂Sr₄)Sr₂[CrN₄]₂ erfolgte aus den Elementen. Hierzu wurden Lithium, Strontium und Chromnitrid (CrN/Cr₂N 1:1) im molaren Verhältnis von 6:1:1 in einem Tantaliegel vorgelegt. Nach Einbringen der Reaktionsmischung in eine Quarzglasapparatur (Abb. 3.1.2.1, S. 16) wurde diese unter strömendem Argon innerhalb von 1 h auf 700 °C erhitzt. Bei Erreichen dieser Temperatur wurde der Gasstrom auf Stickstoff umgeschaltet. Dann folgte eine weitere Heizphase auf 900 °C innerhalb 1 h. Nach einer Haltezeit von 60 h wurde in 6 h auf 25 °C abgekühlt. Das Nitridometallat-Oxid

(OLi₂Sr₄)Sr₂[CrN₄]₂ wurde als Minoritätsphase neben nicht näher charakterisierten, pulverförmigen Reaktionsprodukten in Form von grünlich glänzenden Kristallen mit quaderförmigem Habitus erhalten. Nach Ende der Synthese wurde ein Leck in der Gaszuleitung festgestellt, durch das Sauerstoff in den Reaktionsraum eindringen konnte¹⁵. Durch EDX-Analysen (Joel JSM 6400 + Link QX 2000, TU Darmstadt) an Kristallen der Verbindung ergab sich im Rahmen der Standardabweichung ein molares Verhältnis Sr:Cr von 3:1.

4.4.2.2 Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur

Die Kristallstrukturbestimmung erfolgte röntgenographisch am Einkristall. Weissenberg-, Burger-Precession- und de Jong-Bouman-Aufnahmen zeigten ein reziprokes Gitter mit trikliner Symmetrie. Als mögliche Raumgruppen kamen $P1$ (#1) und $P\bar{1}$ (#2) in Frage. Die Sammlung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer. Die Kristallstruktur ließ sich in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit direkten Methoden lösen und wurde anschließend mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Im Zuge der Verfeinerung des Strukturmodells wurden die Atomlageparameter von Stickstoff, Sauerstoff und Lithium durch Differenz-Fouriersynthesen ermittelt. Die Stickstoff- und Sauerstoffpositionen ließen sich röntgenographisch unterscheiden, da bei anderer Zuordnung dieser Atome deren Temperaturfaktoren ungewöhnlich hoch bzw. niedrig lagen. Weitere Angaben zur Messung, Kristallstrukturbestimmung und kristallographische Daten der Verbindung sind in Tabelle 4.4.5, die Atomlageparameter und äquivalenten Temperaturfaktoren in Tabelle 4.4.6 und die anisotropen Temperaturparameter in Tabelle 4.4.7 aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.4.8 zusammengefaßt.

¹⁵Die beiden in dieser Arbeit vorgestellten Nitridometallat-Oxide (OLi₂Ca₄)₃[ReN₄]₄ und (OLi₂Sr₄)Sr₂[CrN₄]₂ wurden im Zuge der selben Undichtigkeit der Gaszufuhr erhalten.

Tab. 4.4.5: *Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $(\text{OLi}_2\text{Sr}_4)\text{Sr}_2[\text{CrN}_4]_2$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)*

Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$ (#2)
Gitterkonstanten [pm,°]	a	615.87(9)
	b	682.50(10)
	c	754.30(8)
	α	82.302(14)
	β	75.197(10)
	γ	70.133(13)
Volumen der Elementarzelle [10^6pm^3]		287.90(7)
Z		1
Dichte (röntgenogr.) [g/cm^3]		4.451
Diffraktometer		Siemens P4
Strahlung		$\text{MoK}\alpha$
Monochromator		Graphit
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ [mm^{-1}]		29.369
2Θ -Bereich [°]		5.6 – 60.0
Index-Bereich		$-1 \leq h \leq 8, -9 \leq k \leq 9, -10 \leq l \leq 10$
Zahl der gemessenen Reflexe		2200
Zahl der unabhängigen Reflexe		1688 ($R_{\text{int}} = 0.0198$)
Korrekturen		Lorentz, Polarisation
Absorptionskorrektur		Ψ -Scan
Kristallstrukturlösung		SHELXS-97 (direkte Methoden) [P2]
Kristallstrukturverfeinerung		SHELXL-97 [P2]
Zahl der freien Parameter		88
Goodness-of-fit on F^2		1.121
R -Werte (für Reflexe mit $I \geq 4\sigma(I)$)		$R_1=0.0423, wR_2=0.1104$
R -Werte (alle Daten)		$R_1= 0.0443, wR_2=0.1121$
Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6}\text{pm}^{-3}$]		2.362 / -1.480

Tab. 4.4.6: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [10^{-4} pm^2] für $(\text{OLi}_2\text{Sr}_4)\text{Sr}_2[\text{CrN}_4]_2$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sr(1)	0.30024(8)	0.81217(7)	0.53360(6)	0.0167(2)
Sr(2)	0.8007(1)	0.62060(8)	0.69791(7)	0.0220(2)
Sr(3)	0.2938(1)	0.86529(8)	0.07144(6)	0.0176(2)
Cr	0.2125(1)	0.2117(1)	0.7502(1)	0.0144(2)
O	0.5000	0.5000	0.0000	0.027(1)
N(1)	0.4667(8)	0.9879(7)	0.7353(6)	0.0177(8)
N(2)	0.0134(8)	0.1806(7)	0.6345(6)	0.0185(8)
N(3)	0.2858(8)	0.4307(7)	0.6429(6)	0.0198(8)
N(4)	0.077(1)	0.2544(7)	0.9817(6)	0.0194(8)
Li	0.227(2)	0.511(2)	−0.091(1)	0.026(2)

Tab. 4.4.7: Anisotrope Verschiebungsparameter [10^{-4} pm^2] für $(\text{OLi}_2\text{Sr}_4)\text{Sr}_2[\text{CrN}_4]_2$ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sr(1)	0.0149(2)	0.0158(2)	0.0183(2)	−0.0030(2)	−0.0031(2)	−0.0035(2)
Sr(2)	0.0183(3)	0.0177(3)	0.0267(3)	−0.0025(2)	−0.0057(2)	−0.0006(2)
Sr(3)	0.0173(2)	0.0165(2)	0.0174(2)	−0.0020(2)	−0.0021(2)	−0.0041(2)
Cr	0.0136(4)	0.0129(4)	0.0152(3)	−0.0023(3)	−0.0022(3)	−0.0024(3)
O	0.022(3)	0.024(3)	0.036(3)	−0.003(2)	−0.010(2)	−0.005(2)
N(1)	0.019(2)	0.015(2)	0.018(2)	−0.003(2)	−0.004(2)	−0.005(2)
N(2)	0.017(2)	0.019(2)	0.019(2)	−0.003(2)	−0.006(2)	−0.004(2)
N(3)	0.018(2)	0.015(2)	0.022(2)	−0.001(2)	−0.001(2)	−0.003(2)
N(4)	0.020(2)	0.019(2)	0.016(2)	−0.003(2)	−0.001(2)	−0.004(2)
Li	0.030(5)	0.023(5)	0.024(4)	−0.004(4)	−0.010(4)	−0.004(4)

Tab. 4.4.8: *Ausgewählte Bindungslängen und Winkel in der Kristallstruktur von $(\text{OLi}_2\text{Sr}_4)\text{Sr}_2[\text{CrN}_4]_2$ (Angaben in [pm] und [°], Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)*

Sr(1) - N(2)	255.1(5)	N(2) - Sr(1) - N(2)	84.26(15)	N(2) - Sr(1) - N(1)	151.41(15)
- N(2)	261.3(5)	N(2) - Sr(1) - N(1)	67.19(15)	N(2) - Sr(1) - N(3)	107.97(15)
- N(1)	263.2(4)	N(2) - Sr(1) - N(3)	150.71(15)	N(1) - Sr(1) - N(3)	97.00(15)
- N(3)	264.6(5)	N(2) - Sr(1) - N(3)	83.42(15)	N(2) - Sr(1) - N(3)	132.25(15)
- N(3)	264.8(5)	N(1) - Sr(1) - N(3)	116.59(14)	N(3) - Sr(1) - N(3)	76.52(16)
- N(1)	267.2(5)	N(2) - Sr(1) - N(1)	96.02(14)	N(2) - Sr(1) - N(1)	86.64(14)
		N(1) - Sr(1) - N(1)	81.32(14)	N(3) - Sr(1) - N(1)	66.05(14)
		N(3) - Sr(1) - N(1)	140.48(14)		
Sr(2) - N(1)	264.3(5)	N(1) - Sr(2) - N(3)	142.67(14)	N(1) - Sr(2) - O	83.82(10)
- N(3)	276.8(5)	N(3) - Sr(2) - O	120.10(9)	N(1) - Sr(2) - N(3)	92.14(13)
- O	277.05(7)	N(3) - Sr(2) - N(3)	101.98(13)	O - Sr(2) - N(3)	113.43(10)
- N(3)	284.3(5)	N(1) - Sr(2) - N(2)	82.55(14)	N(3) - Sr(2) - N(2)	76.05(13)
- N(2)	284.9(5)	O - Sr(2) - N(2)	163.85(10)	N(3) - Sr(2) - (2)	58.61(13)
- N(2)	289.0(5)	N(1) - Sr(2) - N(2)	157.79(14)	N(3) - Sr(2) - N(2)	58.95(14)
- N(4)	300.9(5)	O - Sr(2) - N(2)	85.68(10)	N(3) - Sr(2) - N(2)	74.24(13)
		N(2) - Sr(2) - N(2)	104.03(12)	N(1) - Sr(2) - N(4)	83.18(13)
		O - Sr(2) - N(4)	76.46(9)	N(3) - Sr(2) - N(4)	168.64(13)
		N(2) - Sr(2) - N(4)	110.36(13)	N(2) - Sr(2) - N(4)	113.23(13)
Sr(3) - O	244.48(7)	O - Sr(3) - N(2)	99.91(11)	O - Sr(3) - N(4)	152.39(10)
- N(2)	258.3(5)	N(2) - Sr(3) - N(4)	98.37(15)	O - Sr(3) - N(1)	90.82(10)
- N(4)	262.0(5)	N(2) - Sr(3) - N(1)	159.61(15)	N(4) - Sr(3) - N(1)	66.01(14)
- N(1)	263.1(4)	O - Sr(3) - N(1)	111.63(10)	N(2) - Sr(3) - N(1)	92.41(13)
- N(1)	279.3(4)	N(4) - Sr(3) - N(1)	87.99(14)	N(1) - Sr(3) - N(1)	99.73(12)
- N(4)	280.5(5)	O - Sr(3) - N(4)	78.97(10)	N(2) - Sr(3) - N(4)	64.41(14)
		N(4) - Sr(3) - N(4)	90.60(14)	N(1) - Sr(3) - N(4)	101.27(14)
		N(1) - Sr(3) - N(4)	156.32(13)		
Cr - N(3)	174.3(5)	N(3) - Cr - N(4)	110.0(2)	N(3) - Cr - N(2)	105.5(2)
- N(4)	174.8(5)	N(4) - Cr - N(2)	110.4(2)	N(3) - Cr - N(1)	111.3(2)
- N(2)	175.7(5)	N(4) - Cr - N(1)	108.9(2)	N(2) - Cr - N(1)	110.8(2)
- N(1)	176.8(5)				
Li - O	195.1(11)	O - Li - N(3)	117.9(6)	O - Li - N(4)	112.8(5)
- N(3)	205.7(11)	N(3) - Li - N(4)	120.0(5)	O - Li - N(4)	119.6(5)
- N(4)	206.8(12)	N(3) - Li - N(4)	84.6(4)	N(4) - Li - N(4)	96.9(5)
- N(4)	219.0(12)				
O - Li	195.1(1.1) 2×	Li - O - Li	180.0(5)	Li - O - Sr(3)	93.1(3) 2×
O - Sr(3)	244.48(7) 2×	Li - O - Sr(3)	86.9(3) 2×	Sr(3) - O - Sr(3)	180.0
O - Sr(2)	277.05(7) 2×	Li - O - Sr(2)	75.5(3) 2×	Li - O - Sr(2)	104.5(3) 2×
		Sr(3) - O - Sr(2)	90.18(2) 2×	Sr(3) - O - Sr(2)	89.82(2) 2×
		Sr(2) - O - Sr(2)	180.00(2)		

In der Kristallstruktur von $(\text{OLi}_2\text{Sr}_4)\text{Sr}_2[\text{CrN}_4]_2$ sind $[\text{Cr}^{\text{VI}}\text{N}_4]^{6-}$ -Tetraeder nach dem Motiv einer verzerrt hexagonal dichtesten „Kugelpackung“ (Stapelfolge ...ABAB...) angeordnet. In jeder zweiten Doppelschicht werden alle Oktaederlücken mit $(\text{OLi}_2\text{Sr}_4)^{8+}$ -tetragonalen Bipyramiden und in den verbleibenden Doppelschichten alle Tetraederlücken mit Strontium besetzt (Abb. 4.4.10). Die Besetzung der Oktaeder- und Tetraederlücken in der Kristallstruktur des Nitridometallat-Oxids ist zu der in den Hexanitridodimanganaten(IV) (Abschnitt 4.1.1.2, S. 33) analog. Vereinfacht man die Summenformel von $(\text{OLi}_2\text{Sr}_4)\text{Sr}_2[\text{CrN}_4]_2$ zu AB_2C_2 ($\text{A}=(\text{OLi}_2\text{Sr}_4)$; $\text{B}=\text{Sr}$; $\text{C}=[\text{CrN}_4]$) und die von $\text{EA}_2(\text{Mn}_2)\text{Li}_6\text{N}_6$ ($\hat{=} \text{Li}_6\text{EA}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$) zu $\text{A}_3\text{B}_6\text{C}_6$ ($\text{A}_3=\text{EA}_2(\text{Mn}_2)$; $\text{B}=\text{Li}$; $\text{C}=\text{N}$) und teilt die Indices letzterer durch drei, so wird der Zusammenhang schon anhand der Summenformel offensichtlich. Die Oxidionen tragen hier, wie auch bei der bereits diskutierten Verbindung $(\text{OLi}_2\text{Ca}_4)_3[\text{ReN}_4]_4$ (s. Abschnitt 4.3.2.2, S. 76 ff.), nicht zur Koordination des Übergangsmetalls bei, sondern werden in der Kristallstruktur des Nitridometallat-Oxids lediglich von Lithium und Strontium koordiniert. Abbildungen 4.4.11 und 4.4.12 zeigen die Koordinationspolyeder um die Kationen und Anionen in der Kristallstruktur von $(\text{OLi}_2\text{Sr}_4)\text{Sr}_2[\text{CrN}_4]_2$. Chrom und Lithium werden verzerrt tetraedrisch von Stickstoff bzw. Stickstoff ($3\times$) und Sauerstoff ($1\times$) koordiniert. Sr1 befindet sich in verzerrt oktaedrischer Umgebung durch Stickstoff. Sr2 wird insgesamt siebenfach durch Stickstoff ($6\times$) und Sauerstoff ($1\times$) koordiniert. Die Koordination von Sr3 erfolgt verzerrt oktaedrisch durch Stickstoff ($5\times$) und Sauerstoff ($1\times$). Stickstoff und Sauerstoff werden ihrerseits mehr oder weniger verzerrt oktaedrisch von den Metallkationen umgeben (Abb. 4.4.12).

Die Cr-N-Bindungsabstände in der Kristallstruktur von $(\text{OLi}_2\text{Sr}_4)\text{Sr}_2[\text{Cr}^{\text{VI}}\text{N}_4]_2$ (174.3 – 176.8 pm) liegen im Bereich der bei den ternären Nitridochromaten(VI) $\text{Li}_{15}[\text{CrN}_4]_2\text{N}$ (176.0 – 178.0 pm) [40, 80] und $\text{Ba}_3[\text{CrN}_4]$ (172.6 – 178.3 pm) [24] beobachteten Werte. Die Li-N- und Sr-N- sowie Li-O- und Sr-O-Abstände liegen in einem Bereich, der auch bei anderen ternären und quaternären Nitridometallaten und Nitridometallat-Oxiden (vgl. Abschnitt 4.3.2.2, S. 76) beobachtet wurde.

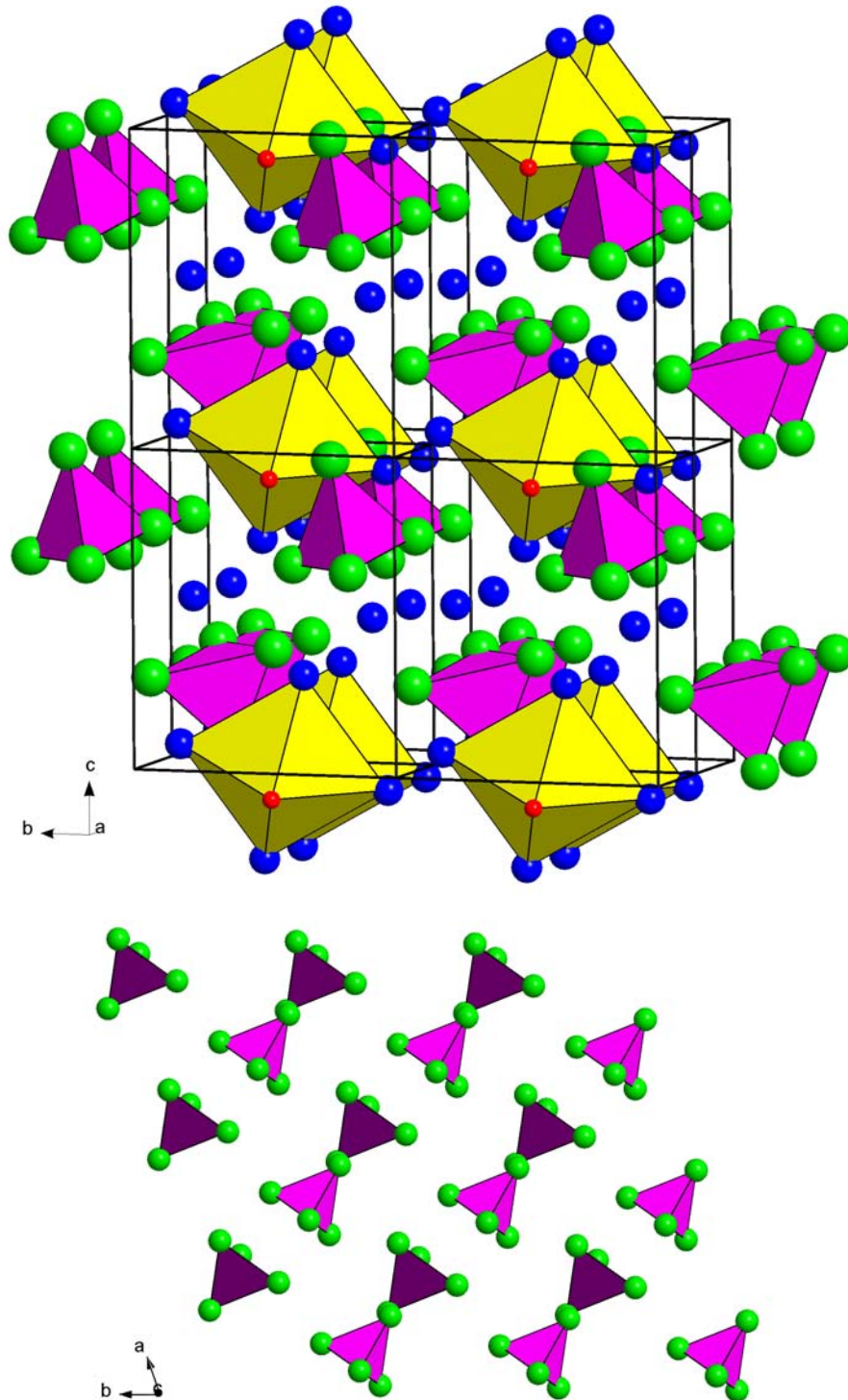


Abb. 4.4.10: Ausschnitte der Kristallstruktur von $(\text{OLi}_2\text{Sr}_4)\text{Sr}_2[\text{CrN}_4]_2$ (Die Koordinationspolyeder sind in der Farbe ihrer Zentralatome gefärbt)
 Oben: Ansicht parallel zu den aus CrN_4 -Tetraedern aufgebauten Schichten
 Unten: Aufsicht auf die CrN_4 -Tetraederschichten, die das Motiv einer hexagonal dichtesten „Kugelpackung“ bilden (Tetraeder aus unterschiedlichen Schichten sind verschieden getönt).

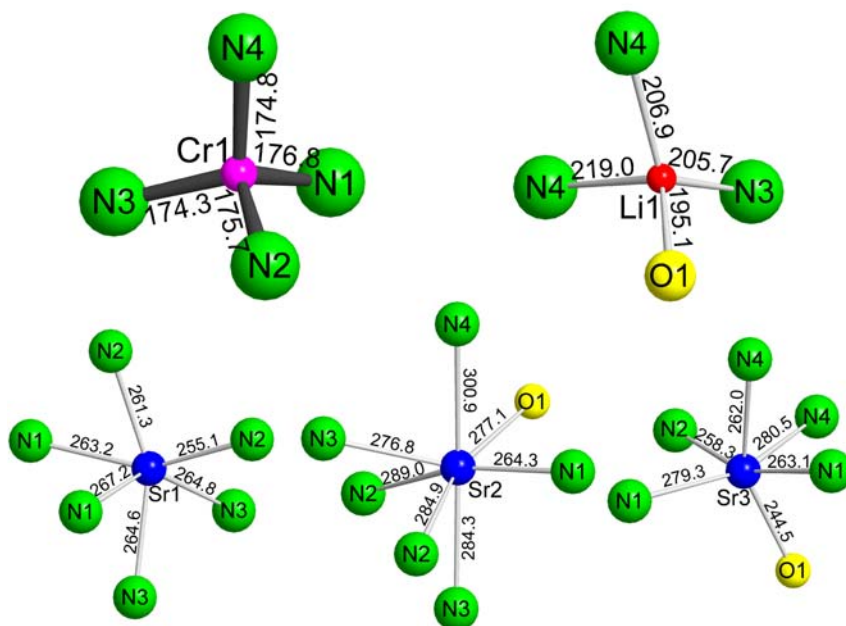


Abb. 4.4.11: Koordinationspolyeder um die Kationen in der Kristallstruktur von $(\text{OLi}_2\text{Sr}_4)\text{Sr}_2[\text{CrN}_4]_2$ mit Bindungslängen [pm]

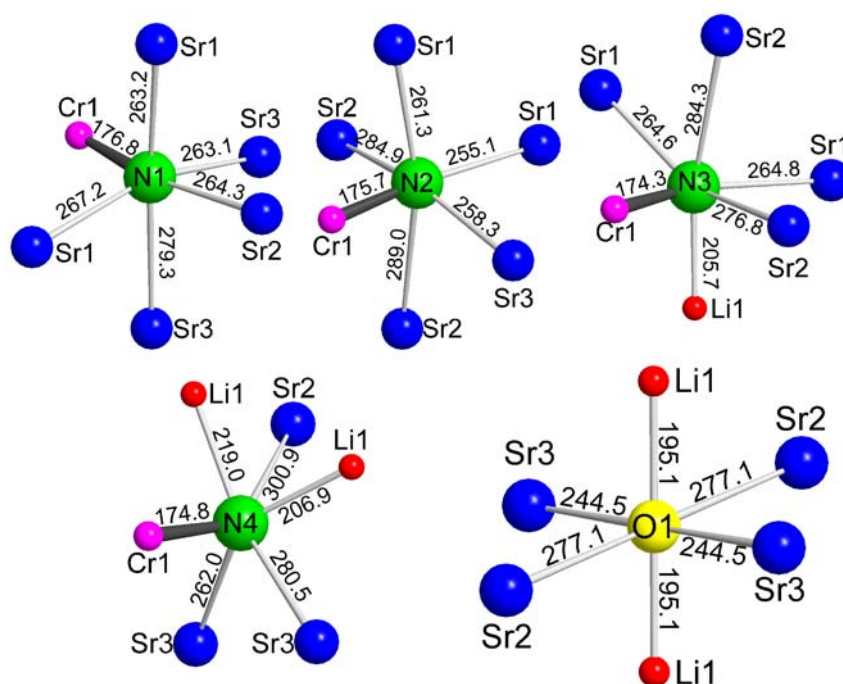


Abb. 4.4.12: Koordinationspolyeder um Stickstoff und Sauerstoff in der Kristallstruktur von $(\text{OLi}_2\text{Sr}_4)\text{Sr}_2[\text{CrN}_4]_2$ mit Bindungslängen [pm]

4.5 Zur Polymorphie von LiMgN

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erneut das ternäre System Li–Mg–N, welches bereits in den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts von JUZA ET AL. bearbeitet wurde, untersucht. Hierbei zeigte es sich, daß das dort beschriebene LiMgN, dessen Kristallstruktur sich vom *anti*-Fluorit-Strukturtyp (kubisch; $a = 497.0(2)$ pm) mit statistischer Verteilung von Li und Mg in den Tetraederlücken ableitet [8], tatsächlich einer Hochtemperaturmodifikation entspricht. Schon JUZA ET AL. äußerten sich 1968 bezüglich LiMgN (im Zusammenhang mit LiMgP und LiMgAs) vorsichtig: „In allen drei Fällen ist allerdings nicht bekannt, ob die statistische Metallverteilung die bei Raumtemperatur stabile Anordnung ist.“ [9]. Wie die folgenden Abschnitte zeigen werden, war diese Vermutung begründet.

Im ternären System Li–Mg–N sind neben LiMgN keine weiteren Verbindungen bekannt. Im binären System Mg–N bildet Magnesium mit Stickstoff das Nitrid Mg_3N_2 , welches isotyp zu Ca_3N_2 im *anti*- Mn_2O_3 -Typ kristallisiert. Auf das binäre System Li–N wurde bereits in Abschnitt 4.1 (S. 25 ff.) eingegangen. Im intermetallischen Phasendiagramm Li–Mg (Abb. 4.5.1) sind keine intermediären Verbindungen bekannt.

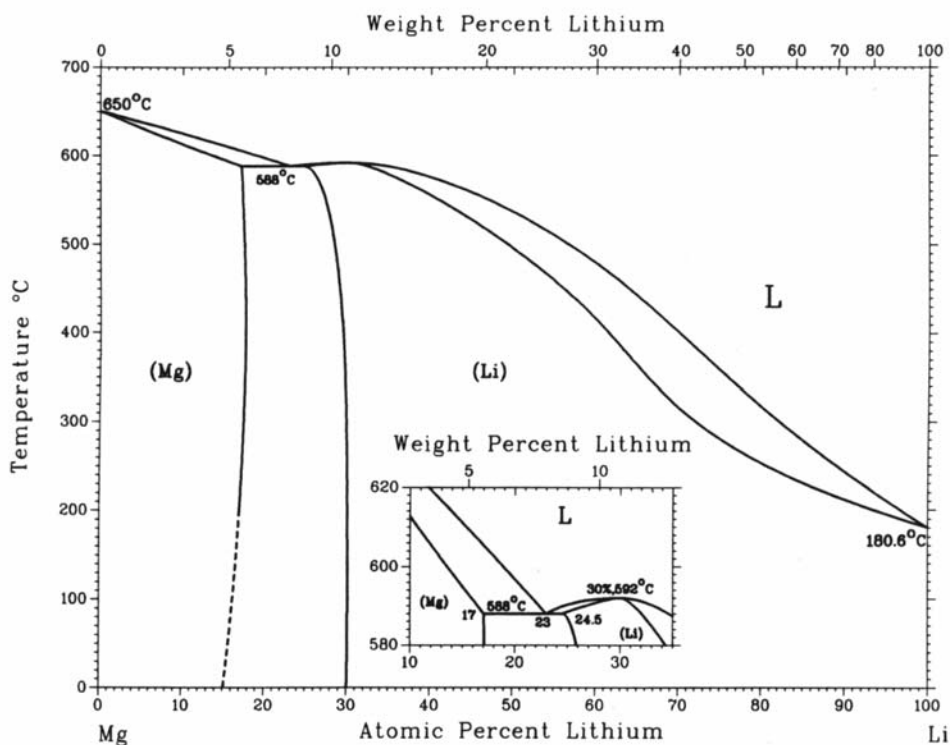


Abb. 4.5.1: Schmelzdiagramm Li-Mg [123]

4.5.1 β -LiMgN

4.5.1.1 Darstellung

Zur Darstellung von β -LiMgN (β = Tieftemperaturmodifikation) wurden Lithium und Magnesium im molaren Verhältnis von 1:1 in einem Tantaltiegel vorgelegt. Nachdem die Reaktionsmischung in eine Quarzglasapparatur eingebracht worden war, wurde sie unter strömendem Argon innerhalb von 1.5 h auf 760 °C erhitzt und 1 h bei dieser Temperatur belassen. Hiernach wurde der Gasstrom auf Stickstoff umgestellt und die Metallschmelze bei dieser Temperatur für 10 h mit Stickstoff zur Reaktion gebracht. Die Abkühlung auf 25 °C erfolgte innerhalb von 6 h. β -LiMgN wurde neben Li_3N und Mg_3N_2 in Form von transparenten, farblosen¹⁶ Nadeln erhalten.

Pulverförmiges β -LiMgN konnte durch Umsetzung der binären Nitride Li_3N und Mg_3N_2 erhalten werden. Li_3N und Mg_3N_2 wurden im molaren Verhältnis 1:1 in einem Achatmörser innig verrieben. Diese Mischung wurde entweder mit einem Presswerkzeug zu einer Tablette (Tablettendurchmesser 1 cm) gepresst oder direkt als Pulver umgesetzt. Das Eduktgemisch wurde in einem Tantaltiegel vorgelegt und in einer Quarzglasapparatur unter strömendem Stickstoff innerhalb 1 h auf 800 °C aufgeheizt, 12 h bei dieser Temperatur belassen und innerhalb 3 h auf 25 °C abgekühlt. Hierdurch konnte fast farbloses, pulverförmiges, röntgenographisch phasenreines β -LiMgN dargestellt werden. Längere Reaktionszeiten sowie höhere Temperaturen (bis etwa 1000 °C) ergaben Produkte höherer Kristallinität, wobei jedoch neben β -LiMgN stets auch Anteile von Mg_3N_2 identifiziert werden konnten. Diese waren bereits an einer leichten Gelbfärbung der Reaktionsprodukte zu erkennen.

Die beste, wenn auch aufwendigste Möglichkeit phasenreine Proben zu erhalten, bestand im Aussortieren von LiMgN-Kristallen und -Kristallaggregaten unter dem Binokular in einer Handschuhbox. Hierzu wurden Reaktionsprodukte, die nach der zuerst beschriebenen Methode erhalten wurden, herangezogen.

4.5.1.2 Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von β -LiMgN wurde durch Röntgenstrukturanalyse am Einkristall bestimmt. Burger-Precession- und de Jong-Bouman-Aufnahmen ergaben ein reziprokes Gitter mit orthorhombisch-primitiver Symmetrie. Durch die systematischen Auslöschungsbedingungen (Reflexe nicht vorhanden für $0kl$: $k + l \neq 2n$; $hk0$: $h \neq 2n$; $h00$: $h \neq 2n$; $0k0$: $k \neq 2n$; $00l$: $l \neq 2n$) ergaben sich $Pnma$ (#62) und $Pn2_1a$ (#33,

¹⁶Hierin liegt bereits die erste Diskrepanz zu den Untersuchungen von JUZA ET AL. [8], nach denen LiMgN als rot-braune Phase beschrieben wurde. Erst beim Pulverisieren im Achatmörser nimmt das in dieser Arbeit dargestellte LiMgN, vermutlich durch die druckinduzierte Ausbildung von Gitterdefekten, eine bräunliche Färbung an. Die Phase wird durch Erhitzen auf 500 °C wieder farblos.

nicht Standardaufstellung) als mögliche Raumgruppen. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer. Die Kristallstruktur konnte mit direkten Methoden in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pnma$ gelöst und anschließend mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert werden. Hierbei wurden die Atomlageparameter von Lithium durch Differenz-Fouriersynthesen ermittelt. Weitere Angaben zur Messung und Kristallstrukturbestimmung sowie kristallographische Angaben zu der Verbindung sind in Tabelle 4.5.1 aufgeführt. Atomlageparameter sowie isotrope und anisotrope thermische Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 4.5.2 und 4.5.3 wiedergegeben. In Tabelle 4.5.4 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel im β -LiMgN aufgeführt.

Tab. 4.5.1: *Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturverfeinerung von LiMgN (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)*

Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		$Pnma$ (#62)
Gitterkonstanten [pm]	a	715.80(4)
	b	350.53(3)
	c	501.26(2)
Volumen der Elementarzelle [10^6pm^3]		125.771(14)
Z		4
Dichte (röntgenogr.) [g/cm^3]		2.390
Diffraktometer		Rigaku AFC7
Strahlung		$\text{MoK}\alpha$
Monochromator		Graphit
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ [mm^{-1}]		0.59
2Θ -Bereich [$^\circ$]		5.00 – 64.86
Index-Bereich		$-10 \leq h \leq 10, 0 \leq k \leq 5, 0 \leq l \leq 7$
Zahl der gemessenen Reflexe		500
Zahl der unabhängigen Reflexe		259 ($R_{\text{int}} = 0.0400$)
Korrekturen		Lorentz, Polarisation,
Absorptionskorrektur		Ψ -Scan
Kristallstrukturlösung		SHELXS-97 (direkte Methoden) [P2]
Kristallstrukturverfeinerung		SHELXL-97 [P2]
Zahl der freien Parameter		19
Goodness-of-fit on F^2		1.456
R -Werte (für Reflexe mit $I \geq 4\sigma(I)$)		$R_1=0.0192, wR_2=0.0662$
R -Werte (alle Daten)		$R_1= 0.0197, wR_2=0.0664$
Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6}\text{pm}^{-3}$]		0.21 / -0.25

Tab. 4.5.2: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [10^{-4} pm^2] für LiMgN (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

Atom	x	y	z	U_{eq}
N	0.12132(15)	0.25	-0.2711(2)	0.0058(3)
Mg	0.35646(7)	0.25	-0.02074(9)	0.00600(18)
Li	0.4021(5)	0.25	0.4721(5)	0.0116(5)

Tab. 4.5.3: Anisotrope Verschiebungsparameter [10^{-4} pm^2] für LiMgN (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N	0.0055(5)	0.0053(5)	0.0067(5)	0.0	-0.0008(3)	0.0
Mg	0.0053(3)	0.0065(3)	0.0063(3)	0.0	-0.00011(14)	0.0
Li	0.0140(13)	0.0096(11)	0.0112(11)	0.0	-0.0015(9)	0.0

Tab. 4.5.4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] in der Kristallstruktur von LiMgN (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

Mg - N	209.96(12)	N - Mg - N	113.92 2 \times	N - Mg - N	108.52(5)
- N	215.93(7) 2 \times	N - Mg - N	114.47(1)	N - Mg - N	102.40(4) 2 \times
- N	216.39(12)				
Li - N	214.16(16) 2 \times	N - Li - N	109.85(12)	N - Li - N	116.73(11) 2 \times
- N	217.0(4)	N - Li - N	103.96(12) 2 \times	N - Li - N	103.68(11)
- N	238.6(4)				

Die Kristallstruktur von β -LiMgN ist weitgehend isotyp zum ternären Nitrid des höheren Homologen Calcium LiCaN [99]. Sie leitet sich als Variante vom *anti*-Fluorit-Strukturtyp ab. Stickstoff bildet eine kubisch dichteste Kugelpackung. Magnesium und Lithium besetzen geordnet jeweils die Hälfte der Tetraederlücken. Im Vergleich zu LiCaN, in welchem die Lithiumionen aufgrund des größeren Ionenradius' des Erdalkalimetalls (spacer-Wirkung) aus dem Tetraederzentrum in Richtung auf eine Tetraederfläche herausgerückt sind, befinden sich die Lithiumatome im β -LiMgN deutlich näher im Tetraederzentrum (Abb. 4.5.2).

Abbildung 4.5.3 zeigt die Koordinationsumgebungen von Lithium, Magnesium und Stickstoff in der Kristallstruktur von LiMgN. Die Mg-N-Abstände (209.9(1) – 216.4(1) pm) sind mit denen im Mg_3N_2 (208.5(1) – 217.9(1) pm) [138] vergleichbar. Die Li-N-Abstände (214.6(2) pm (2 \times), 217.0(4) pm und 238.6(4) pm) im LiMgN unterscheiden sich deutlich von denen im LiCaN (209.1(2) pm (2 \times), 210.4(2) pm und 356.5(4) pm).

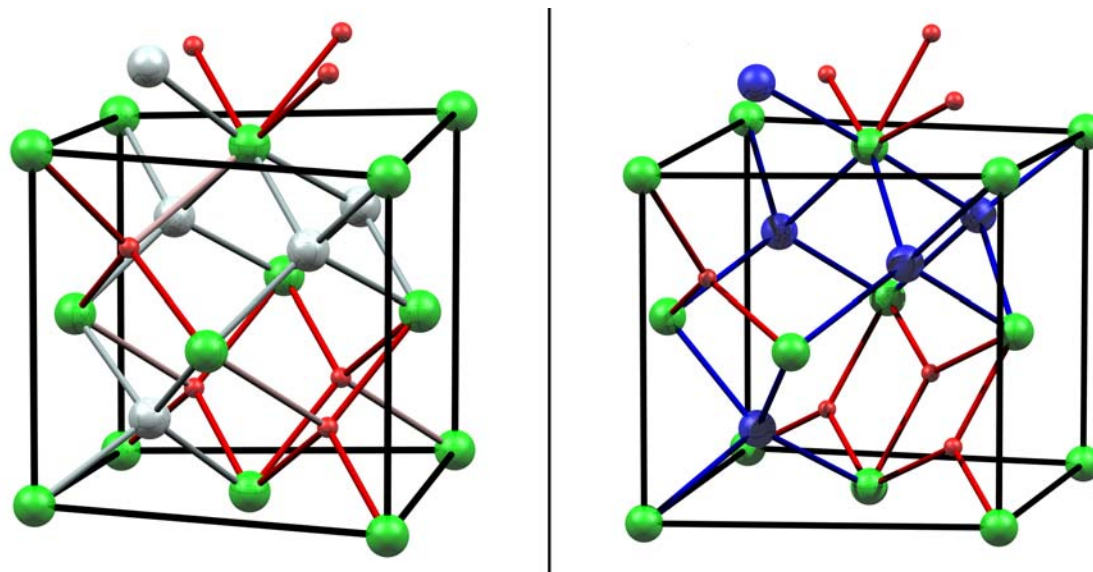


Abb. 4.5.2: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von β -LiMgN (links) und LiCaN (rechts) in Form der pseudokubischen „Elementarzellen“
Die unterschiedliche Koordination der Lithiumatome ist deutlich zu erkennen. Der längste Li–N-Abstand im β -LiMgN ist etwas heller dargestellt.

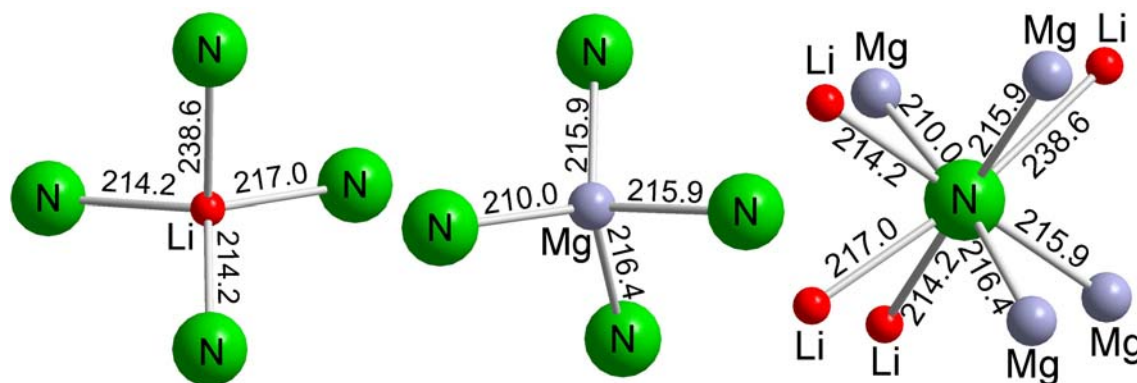


Abb. 4.5.3: Koordinationspolyeder in der Kristallstruktur von β -LiMgN um Li, Mg und N mit Bindungsabständen [pm]
Lithium und Magnesium sind verzerrt tetraedrisch von Stickstoff umgeben. Stickstoff ist würfelförmig von Magnesium (4 \times) und Lithium (4 \times) umgeben.

4.5.2 Phasenumwandlung von LiMgN

Die Kristallstruktur des β -LiMgN ist von der von JUZA ET AL. veröffentlichten [8] verschieden. β -LiMgN kristallisiert in einer Variante des *anti*-Fluorit-Strukturtyps in der

Lithium und Magnesium geordnet jeweils auf die Hälfte der Tetraederlücken verteilt sind. In der von JUZA ET AL. beschriebenen Kristallstruktur besetzen die Kationen in statistischer Art und Weise die Tetraederlücken. Mit DTA/TG-Analysen und anschließend mit temperaturabhängigen Röntgenpulveruntersuchungen wurde deshalb untersucht, ob das von JUZA ET AL. beschriebene LiMgN eine Hochtemperaturmodifikation darstellt.

4.5.2.1 Untersuchung mit thermischen Methoden

Die Untersuchung der thermischen Phasenumwandlung von LiMgN erfolgte über DTA/TG-Messungen (**D**ifferenz **T**hermo **A**nalyse / **T**hermo-**G**ravimetrie) unter Stickstoff. Weitere experimentelle Angaben sind in Abschnitt 3.2.7 (S. 22 ff.) aufgeführt. Die Probenmenge betrug 31.0 mg. Als Tiegelmaterial kam Korund zum Einsatz, da im untersuchten Temperaturbereich (30 – 600 °C) keine Reaktion mit LiMgN festgestellt wurde. Abbildung 4.5.4 zeigt das DTA/TG-Diagramm von LiMgN. Im Aufheizsegment der DTA-Kurve ist beim Onset von 524.9 °C ein endothermer Effekt zu erkennen, welcher die Phasenumwandlung von β - in α -LiMgN widerspiegelt. Die Phasenumwandlung ist mit einer Hysterese von etwa 10.8 °C, bezogen auf die Temperaturen der Peakmaxima, vollkommen reversibel. Im Abkühlsegment erscheint der exotherme Peak bei einem Onset von 523.8 °C.

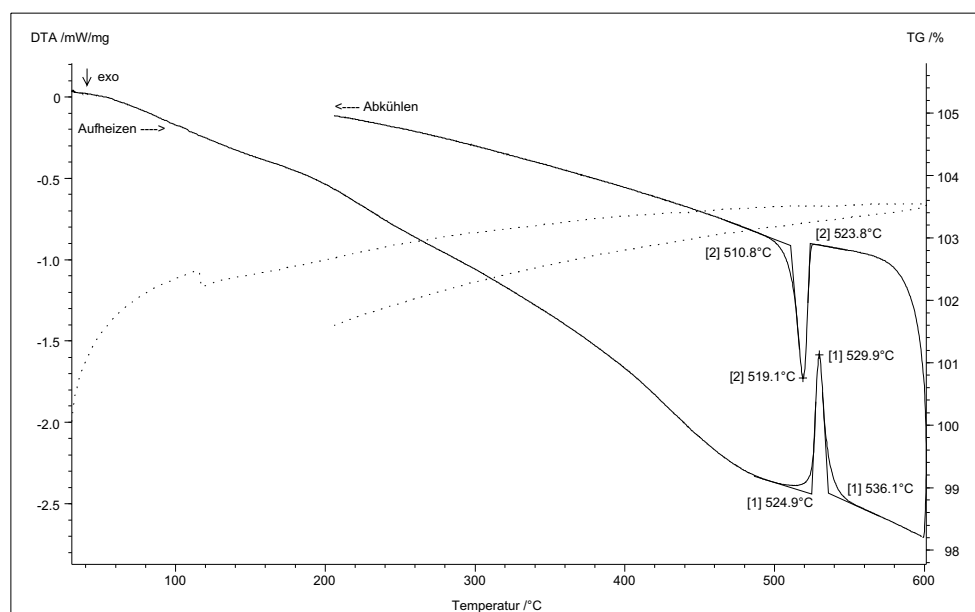


Abb. 4.5.4: DTA/TG-Diagramm von LiMgN im Temperaturbereich von 30 – 600 °C (Aufheiz- und Abkühlraten: 5 °C/min); Der Sprung in der gepunktet dargestellten TG-Kurve ist ein Messartefakt.)

Interessanterweise zeigen Untersuchungen der Lithiumionenleitfähigkeit von LiMgN (Abb. 4.5.5) aus dem Jahr 1986 [190] einen sprunghaften Anstieg bei etwa 540 °C. Dieser Befund läßt sich vermutlich auf die hier beschriebene Phasenumwandlung und eine damit verbundene Erhöhung der Lithiumionen-Mobilität zurückführen. Der Grund dieses sprunghaften Anstieges wurde damals jedoch nicht genauer untersucht. In der zitierten Arbeit wurde offensichtlich unbemerkt von der β -Modifikation ausgegangen, die sich während der Messung in α -LiMgN umwandelte.

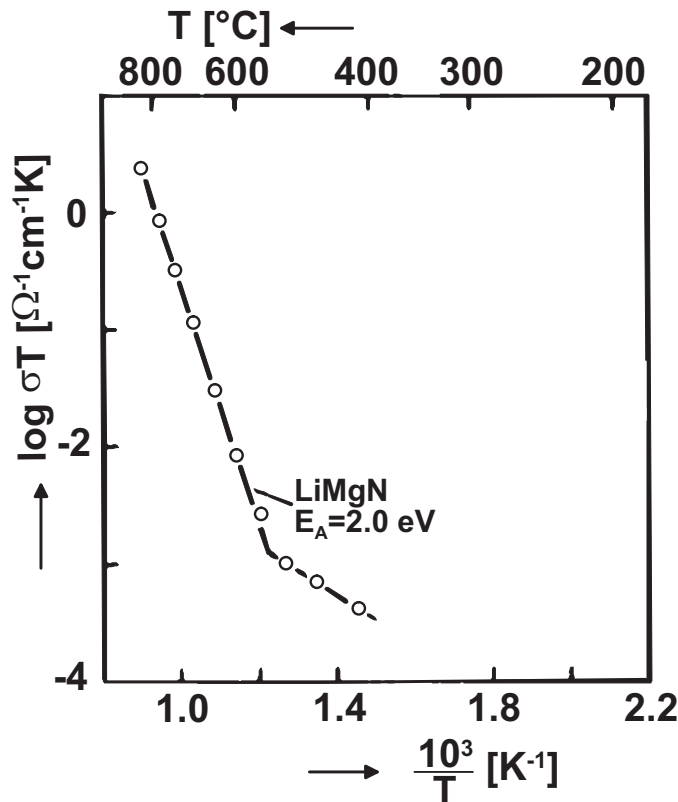


Abb. 4.5.5: Die Lithiumionenleitfähigkeit von LiMgN in Abhängigkeit von der Temperatur [190] steigt bei 530 – 540 °C sprunghaft an.

Mithilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie wurde die Probe nach der DTA/TG-Untersuchung als β -LiMgN charakterisiert. Folgender Versuch sollte zeigen, ob die Hochtemperaturmodifikation α -LiMgN als metastabile Phase bei Raumtemperatur zugänglich ist. Hierzu wurde eine Probe von LiMgN-Kristallen in einer Quarzglasampulle unter Argon eingeschmolzen. Diese wurde in einem Rohofen auf 600 °C (Aufheizrate 5 °C/min) erhitzt, 30 Minuten bei dieser Temperatur belassen und anschließend direkt in Eiswasser gequencht. Das erhaltene Produkt bestand jedoch ausschließlich aus der Tieftemperaturmodifikation (β -LiMgN). α -LiMgN ließ sich auf diese Weise nicht als metastabile Phase bei Raumtemperatur erhalten. Der Grund, daß JUZA ET AL.

die Hochtemperaturmodifikation bei Raumtemperatur beobachten konnten, ist möglicherweise auf (oxidische) Verunreinigungen zurückzuführen, welche zur Stabilisierung der α -Modifikation bei Raumtemperatur führten. Verunreinigungen würden auch die rot-braune Farbe des von JUZA ET AL. beschriebenen LiMgN erklären.

Zur Bestimmung der Enthalpie der Phasenumwandlung von β - in α -LiMgN wurden DSC-Messungen (Difference Scanning Calorimetry) durchgeführt. 20.3 mg LiMgN wurden in einen Goldtiegel (Eigenbau) eingewogen, welcher im Anschluß kaltverschweißt wurde. Abbildung 4.5.6 zeigt die DSC-Messung der Phasenumwandlung. In den Aufheizbereichen erfolgt die endotherme Umwandlung von der β - (Tiefemperatur) in die α -Modifikation (Hochtemperatur). Wie die Abkühlbereiche zeigen, ist die Phasenumwandlung reversibel. Die endotherme Umwandlungsenthalpie β - nach α -LiMgN wurde durch Mittelwertbildung aus insgesamt fünf¹⁷ Messungen (Zyklen) zu $\Delta H=1.835(22)$ kJ/mol bestimmt [P6]. Die Schwankungen der einzelnen Enthalpiewerte in den unterschiedlichen Messungen zeigten keinen Trend.

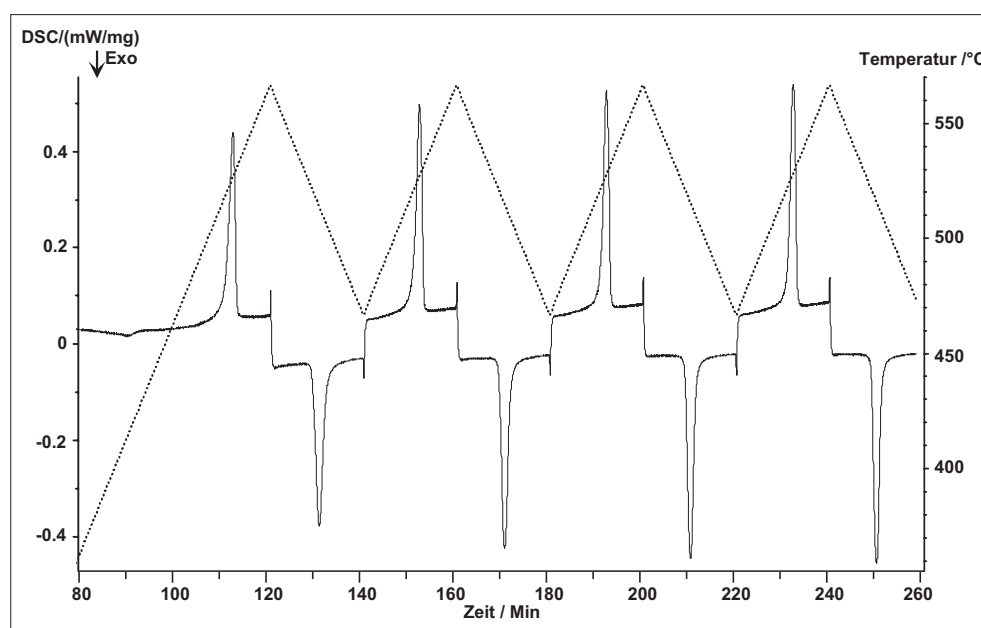


Abb. 4.5.6: DSC-Diagramm von LiMgN im Temperaturbereich von 30 – 570 °C (4 Zyklen) zur Bestimmung der Phasenumwandlungsenthalpie. Aufgetragen sind Energie (durchgezogen) und Temperatur (gestrichelt) gegen die Zeit.

¹⁷Der erste Zyklus ist nicht in Abbildung 4.5.6 gezeigt, da er zu Testzwecken vorgezogen wurde. Die dort ermittelte Enthalpie stimmte mit den anderen Werten gut überein und wurde deshalb zur Mittelwertbildung hinzugezogen.

Weiterhin erfolgte die Untersuchung der thermischen Stabilität von LiMgN durch DTA/TG-Messungen im Temperaturbereich von 30 – 1200 °C unter Stickstoff. Die Einwaage betrug 22.7 mg. Als Tiegelmaterial kam hier Nickel zum Einsatz, da ab 800 °C die Reaktion von LiMgN mit Korund beobachtet wurde. Abbildung 4.5.7 zeigt das DTA/TG-Diagramm von LiMgN im erweiterten Temperaturbereich. In der DTA-Kurve des Aufheizsegmentes beginnt bei 525.3 °C (Onset) die Umwandlung von β - in α -LiMgN. In der TG-Kurve des Aufheizsegmentes ist ab 1004.8 °C (Onset) ein Massenverlust zu erkennen, der auf die Zersetzung von LiMgN zurückzuführen ist. Bei etwa 1150 °C liegt in der DTA-Kurve der Onset eines breiten endothermen Peaks, der auf das Schmelzen der Probe zurückgeführt wird. Die Massenabnahme nimmt in diesem Bereich stark zu. In der DTA-Kurve des Abkühlsegmentes liegt bei 1050.2 °C (Onset) ein scharfer exothermer Peak, der vermutlich das Erstarren der Zersetzungsprodukte repräsentiert. Diese konnten nicht weiter charakterisiert werden, da sie zu fest mit dem Nickeltiegel verbunden waren. Die Gewichtsabnahme auf ca. 40 % der Ausgangsmasse läßt sich auch nicht mit dem alleinigen Abdampfen von Li_3N korrelieren, das sich als reine Substanz bei 815 °C unter Schmelzen zu zersetzen beginnt. Mg_3N_2 hat ab 800 °C einen nicht zu vernachlässigenden Dampfdruck, deshalb ist die beobachtete Massenabnahme auch auf dessen Zersetzung zurückführbar. Da außer LiMgN keine weiteren Phasen anderer Zusammensetzung im ternären System Li–Mg–N bekannt sind, handelt es sich bei der im Tiegel verbliebenen Substanz vermutlich um Mg_3N_2 . JUZA ET AL. beschrieben schon 1968, daß sich LiMgN beim Erhitzen auf 1100 °C durch Abdampfen von Li und N_2 zersetzt [9].

Die thermische Untersuchung von LiCaN^{18} [99] sollte zeigen, ob hier eine zu LiMgN analoge Phasenumwandlung stattfindet. Die Probenmenge betrug 23.2 mg. Als Tiegelmaterial wurde Nickel verwendet. Der untersuchte Temperaturbereich lag zwischen 30 und 1000 °C. Die kleinen endothermen Peaks im Aufheiz- und Abkühlsegment der DTA-Kurve von LiCaN (Abb. 4.5.8) bei 359.3 und 353.0 °C entsprechen der Curie-Temperatur (354 °C [111]) der Nickeltiegel. Im Aufheizsegment der DTA-Kurve beginnt bei 929.6 °C (Onset) ein breiter endothermer Peak, welcher von einer gleichzeitigen Massenabnahme begleitet ist. LiCaN beginnt sich vermutlich an diesem Punkt unter Schmelzen zu zersetzen. Hinweise auf eine zu LiMgN vergleichbare Phasenumwandlung zeigen sich nicht. Im Abkühlsegment der DTA-Kurve liegt bei 859.2 °C (Onset) ein exothermer Peak, der das Erstarren der Substanz repräsentiert. Die Massenabnahme endet schon bei etwas höherer Temperatur (Onset: 932.9 °C). Nach der DTA/TG-Analyse konnten durch Röntgenpulveranalyse LiCaN und Ca_3N_2 nachgewiesen werden. Letzteres ist als Zersetzungsprodukt von LiCaN anzusehen. Die Massenabnahme resultiert daher aus dem Abdampfen von Li_3N bzw. Li und N_2 aus dem Tiegel.

¹⁸LiCaN wurde analog zu LiMgN (s. Abschnitt 4.5.1.1, S. 103) hergestellt.

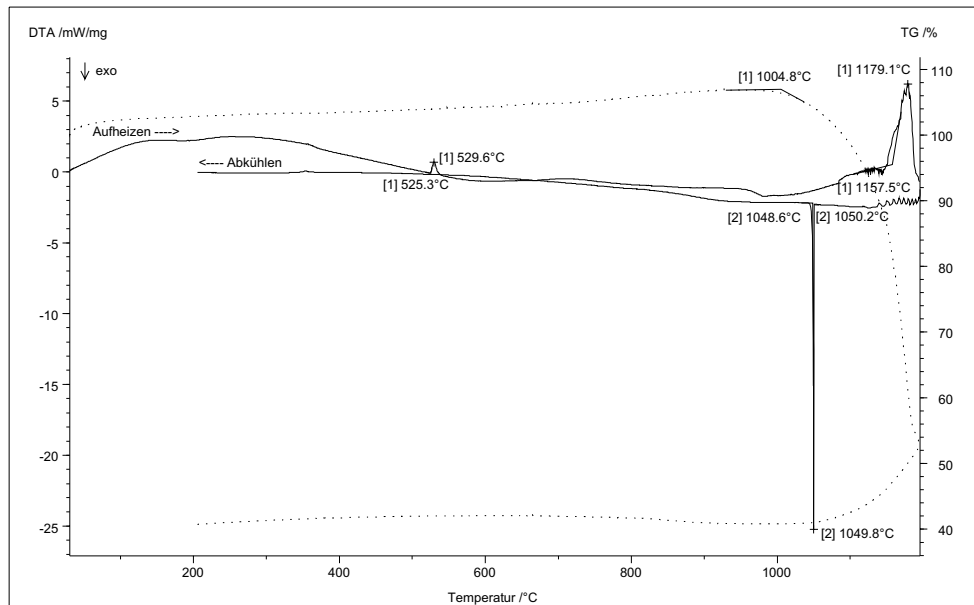


Abb. 4.5.7: DTA/TG-Diagramm von LiMgN im Temperaturbereich von 30 – 1200 °C (Aufheiz- und Abkühlraten: 5 °C/min; Die TG-Kurve ist gepunktet dargestellt.)

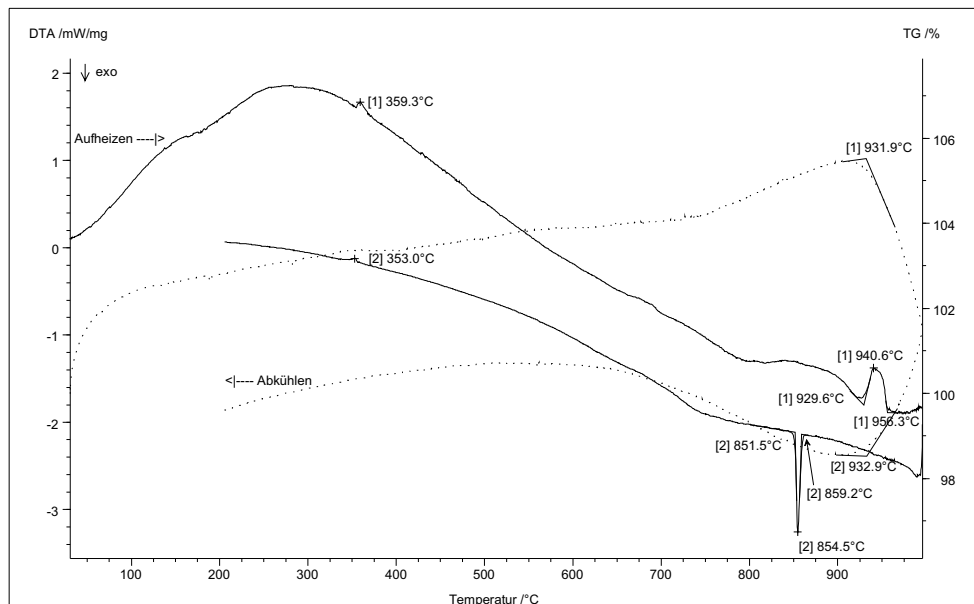


Abb. 4.5.8: DTA/TG-Diagramm von LiCaN im Temperaturbereich von 30 – 1000 °C (Aufheiz- und Abkühlraten: 5 °C/min; Die TG-Kurve ist gepunktet dargestellt.)

4.5.2.2 Untersuchung mit Röntgenpulvermethoden

Die Phasenumwandlung von LiMgN, die mit DTA/TG-Analysen im Temperaturbereich 525 – 536 °C (Aufheizen) bzw. 524 – 511 °C (Abkühlen) bereits nachgewiesen werden konnte, wurde mit Röntgenpulvermethoden näher untersucht. Hierzu wurde röntgenographisch phasenreines LiMgN in eine Quarzglaskapillare eingebracht, welche luftdicht mit Picein verschlossen wurde. Die temperaturabhängigen Röntgenpulvermessungen wurden in einem Hochtemperaturaufsatz für das Röntgenpulverdiffraktometer (Stoe; STADI P2) durchgeführt. Die Substanz wurde mit dem Ofen auf die gewünschte Starttemperatur (500 °C, Heizrate 50 °C/min) gebracht. Nach Stabilisierung der Temperatur wurde ein Röntgenpulverdiagramm (2θ -Bereich: 20 – 90 °; Messzeit: 1 h) aufgenommen. Danach wurde mit einer Heizrate von 2 °C/min um 5 °C erhitzt und nach Temperaturstabilisierung jeweils ein weiteres Röntgenpulverdiagramm gemessen. Abbildung 4.5.9 (oben) zeigt temperaturabhängige Röntgenpulverdiagramme in der Aufheizphase im Temperaturbereich von 500 – 540 °C mit einer Schrittweite von 5 °C.

Unterhalb von 515 °C verschieben sich in den Röntgenpulverdiagrammen lediglich die Reflexlagen zu kleineren 2θ -Werten, was einer Vergrößerung der Gitterparameter (Abb. 4.5.10) und einer damit verbundenen Volumenzunahme der Elementarzelle (Abb. 4.5.11) entspricht. Das Elementarzellvolumen ändert sich im Bereich der Phasenumwandlung sprunghaft. Der Phasenübergang vollzieht sich somit nach 1. Ordnung (Abb. 4.5.11). Mit steigender Temperatur verschwinden ab 515 °C einige Reflexaufspaltungen und die Reflexintensitäten ändern sich. Das orthorhombisch-primitive Gitter der Tieftemperaturmodifikation (β -LiMgN) geht in das kubisch-flächenzentrierte der Hochtemperaturmodifikation (α -LiMgN) über, damit gehen die Änderungen in den Röntgenpulverdiagrammen einher. Abbildung 4.5.9 (unten) zeigt die temperaturabhängigen Röntgenpulverdiagramme von LiMgN in der Abkühlphase von 540 – 490 °C mit einer Schrittweite von 10 °C/min. Die Reversibilität der Phasenumwandlung wird durch die röntgenographische Untersuchung bestätigt.

Das Röntgenpulverdiagramm der Hochtemperaturphase steht in guter Übereinstimmung mit dem Kristallstrukturmodell von JUZA ET AL., welches sich vom *anti*-Fluorit-Strukturtyp ableitet. Stickstoff bildet eine kubisch dichteste Packung, Lithium und Magnesium besetzen statistisch verteilt alle Tetraederlücken [8]. Daher wurde eine Langzeitmessung eines Röntgenpulverdiagramms von LiMgN bei 550 °C, welches für eine Rietveldverfeinerung [P3] geeignet war, vorgenommen (2θ -Bereich: 20 – 90 °; Aufnahmezeit 12 h). Das Röntgenpulverdiagramm zeigte neben den Reflexen von kubischem α -LiMgN noch die Präsenz von geringen Mengen Mg_3N_2 , welches als zweite Phase in die Rietveldanalyse einbezogen wurde. Das Strukturmodell von JUZA ET AL. ließ sich in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (#225) gut verfeinern. Andere vom *anti*-Fluorit-Strukturtyp aus-

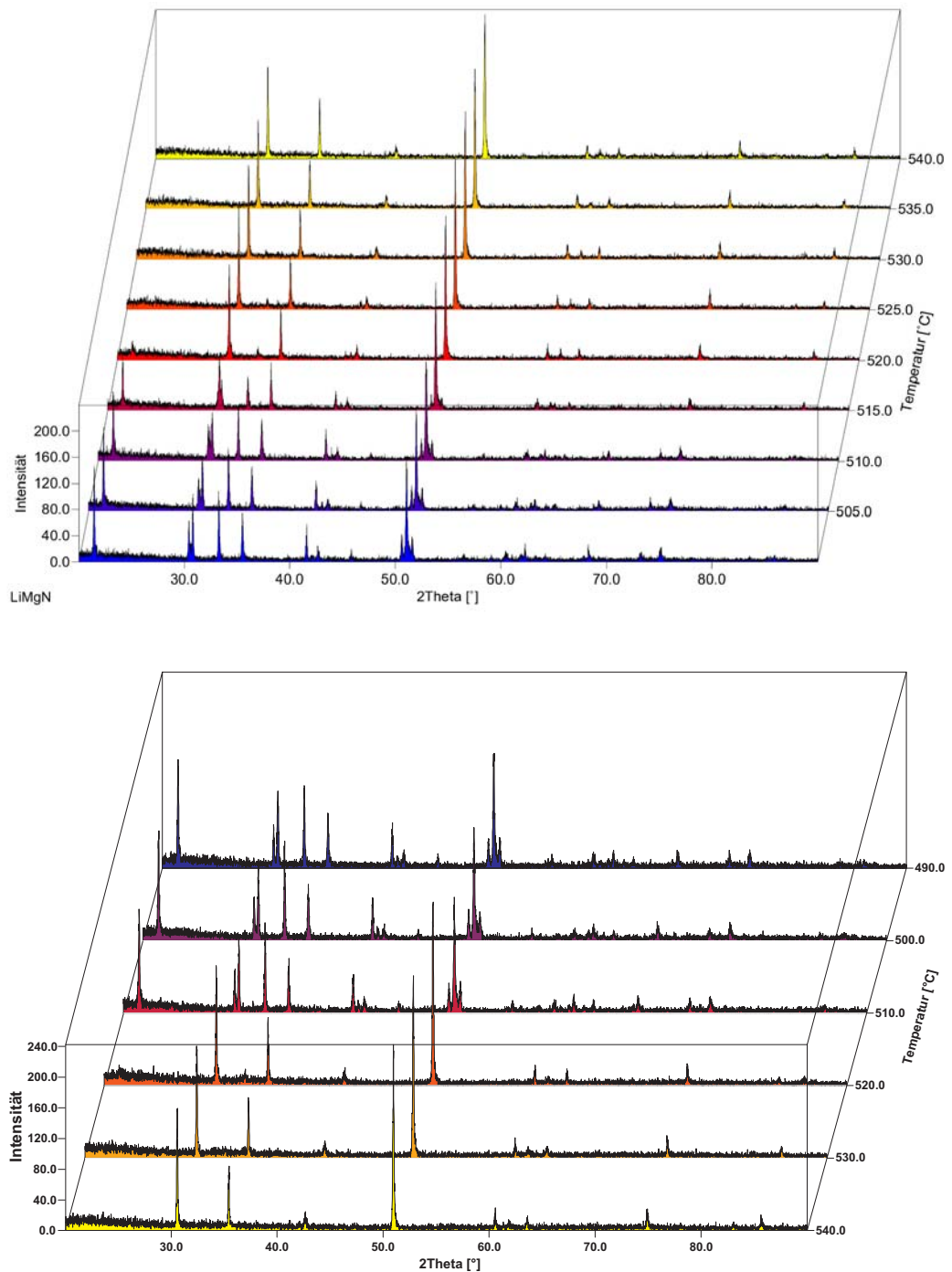


Abb. 4.5.9: Temperaturabhängige Röntgenpulverdiagramme in der Aufheizphase: 500 – 540 °C, $\Delta T = 5$ °C (oben) und in der Abkühlphase: 540 – 490 °C, $\Delta T = 10$ °C (unten) von LiMgN ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung)

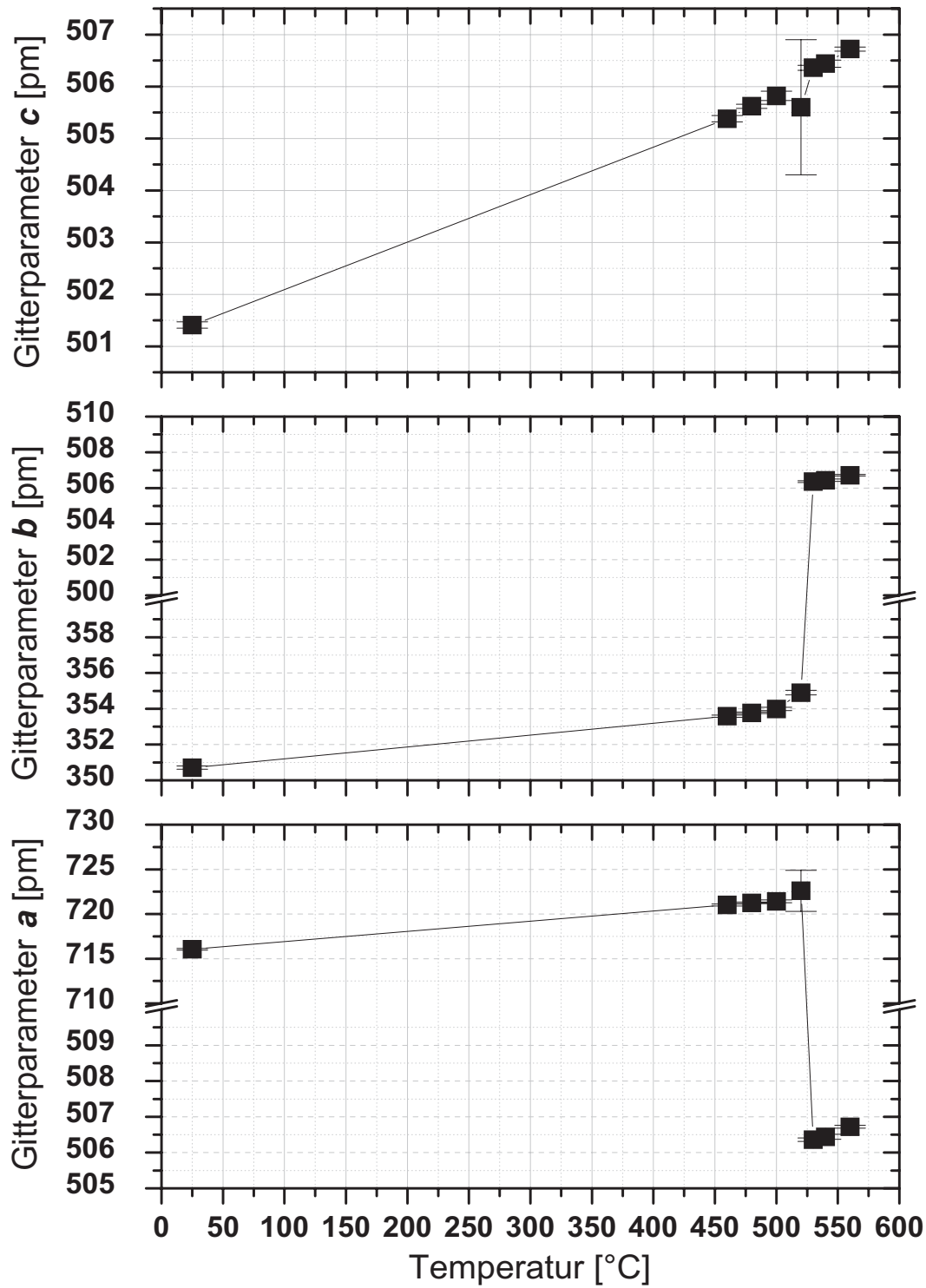


Abb. 4.5.10: Abhängigkeit der Gitterparameter a , b und c [pm] von der Temperatur [°C]

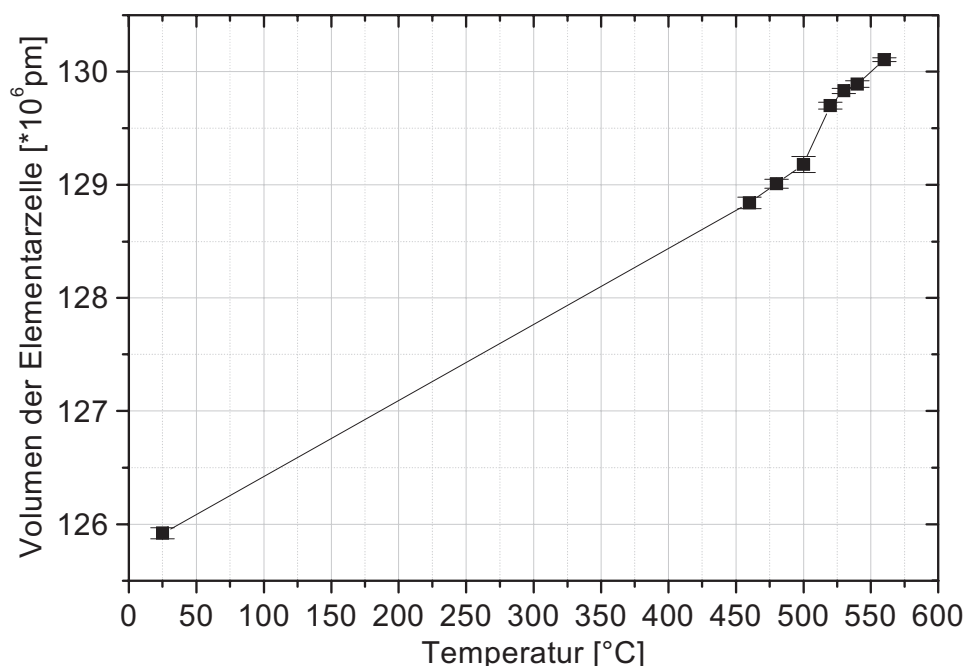


Abb. 4.5.11: *Abhängigkeit des Elementarzellvolumens [$\cdot 10^6 \text{ pm}^3$] von der Temperatur [°C]*

gehende Modelle mit einer geordneten Verteilung von Lithium und Magnesium in den Tetraederlücken¹⁹ ergaben gänzlich andere Reflexintensitätsverhältnisse und ließen sich daher nicht sinnvoll verfeinern. Abbildung 4.5.12 zeigt das gemessene und berechnete Röntgenpulverdiagramm von α -LiMgN bei 550 °C zusammen mit der Differenzkurve.

In Tabelle 4.5.5 sind kristallographische Daten und Angaben zur Messung sowie zur Rietveldverfeinerung aufgeführt. Tabelle 4.5.6 enthält die Atomlageparameter, Besetzungsfaktoren sowie die isotropen Temperaturfaktoren für α -LiMgN. Aus der Rietveldanalyse wurden keine Hinweise auf weitere (teilbesetzte) Atomlagen in der Kristallstruktur von α -LiMgN erhalten. Die sich aus Differenz-Fourieranalysen ergebenden Peaks geringer Intensität ($< 0.25 \text{ e}^-/\text{Å}^3$) befanden sich in zu geringem Abstand zu den Stickstoffatomen. Somit konnte das Modell der Kristallstruktur von JUZA ET AL. (kubisch; $a = 497.0(2) \text{ pm}$, $V_{\text{EZ}} = 122.76(15) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$) [8] durch Rietveldanalyse an der Hochtemperaturmodifikation von LiMgN bestätigt werden.

Abbildung 4.5.13 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur (Elementarzelle) von α -LiMgN. Die (Li/Mg)–N-Abstände liegen bei 219.2(1) pm. Die (Li/Mg) N_4 -Einheiten zeigen perfekte Tetraedersymmetrie.

¹⁹Hierfür kommen nur Strukturmodelle in den Raumgruppen $F\bar{4}3m$ und $F23$ in Frage. Diese zeigen die gleichen generellen Reflexbedingungen wie $Fm\bar{3}m$. Die Li- und Mg-Lageparameter in der Kristallstruktur werden aber durch zwei kristallographisch unterschiedliche Positionen repräsentiert.

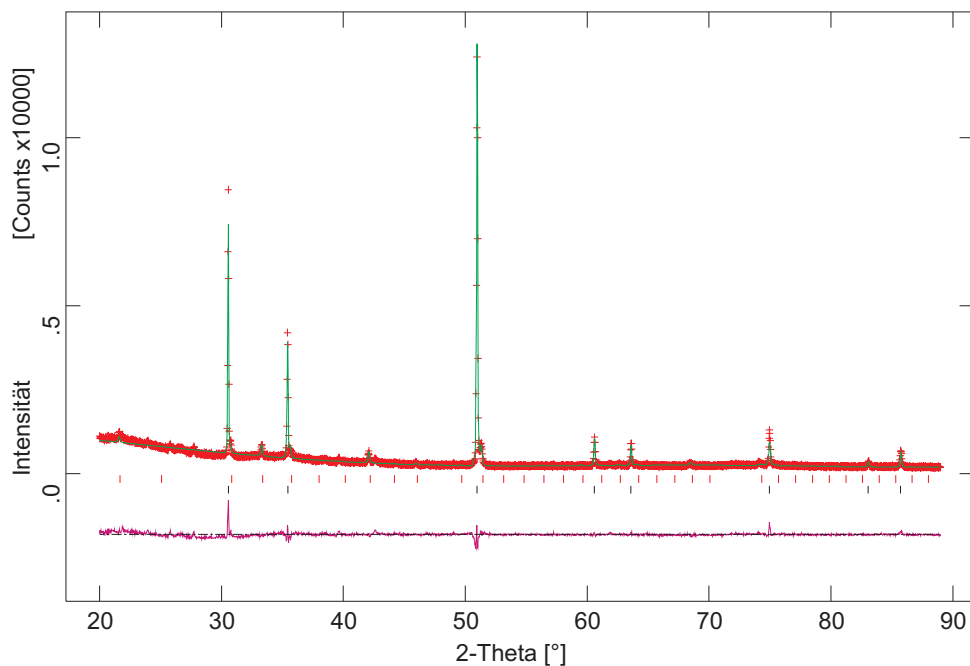


Abb. 4.5.12: Rietveldverfeinerung von α -LiMgN (Röntgenpulveraufnahme bei $T = 550$ °C; $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung); rot: Messpunkte; grün: berechnetes Röntgenpulverdiagramm; violett: Differenzkurve; rote Marker: Reflexpositionen von Mg_3N_2 ; schwarze Marker: Reflexpositionen von α -LiMgN

Tab. 4.5.5: Kristallographische Daten und Angaben zur Messung und Rietveldanalyse von α -LiMgN (Hochtemperaturmodifikation) (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

Kristallsystem		kubisch
Raumgruppe		$Fm\bar{3}m$ (#225)
Gitterkonstante [pm]	a	506.312(24)
Volumen der Elementarzelle [10^6pm^3]		129.794(11)
Z		4
Meßtemperatur [°C]		550
Diffraktometer		STOE STADIP (Pulverdiffraktometer)
Strahlung		$\text{CuK}\alpha$
Monochromator		Germanium
Scan-Modus		Debye-Scherrer
2Θ -Bereich [°]		20.00 - 90.00
Schrittweite [°]		0.01
Red. χ^2		3.471
wRp		0.0906
Rp		0.0712
$R(F^2)$		0.3381

Tab. 4.5.6: Atomkoordinaten und isotrope Verschiebungsparameter [10^{-4} pm^2] für α -LiMgN (Hochtemperaturmodifikation bei 550 °C) aus Röntgenpulverdaten (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

Atom	x	y	z	Besetzung (fixiert)	U_{eq}
N	0	0	0	1.0	0.0179(3)
Mg	0.25	0.25	0.25	0.5	0.0303(5)
Li	0.25	0.25	0.25	0.5	0.0303(5)

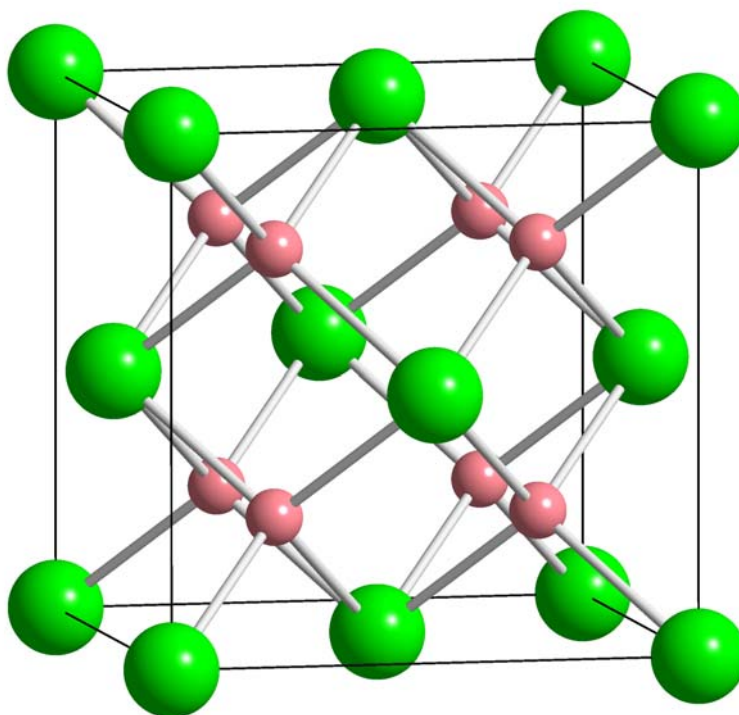


Abb. 4.5.13: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von α -LiMgN; Li und Mg besetzen in statistischer Art und Weise jeweils die Hälfte der Tetraederlücken in der von Stickstoff gebildeten fcc-Teilstruktur.

4.5.2.3 Gruppe-Untergruppe-Beziehung zur Phasenumwandlung von LiMgN

Um die Phasenumwandlung von LiMgN besser verstehen zu können, wurden Gruppe-Untergruppe-Beziehungen (BÄRNIGHAUSEN [179]) aufgestellt (Abb. 4.5.14). Die Phasenumwandlung vollzieht sich hiernach formal in vier Teilschritten. Zunächst erfolgt ein translationengleicher Übergang (t3) vom kubischen ins tetragonale Kristallsystem, wonach ein weiterer translationengleicher Übergang (t2) ins orthorhombische folgt. Danach erfolgen zwei klassengleiche Übergänge (k2), wobei beim letzten der formalen

Schritte die Differenzierung der in der Hochtemperaturmodifikation (α -LiMgN) entarteten Li/Mg-Positionen stattfindet.

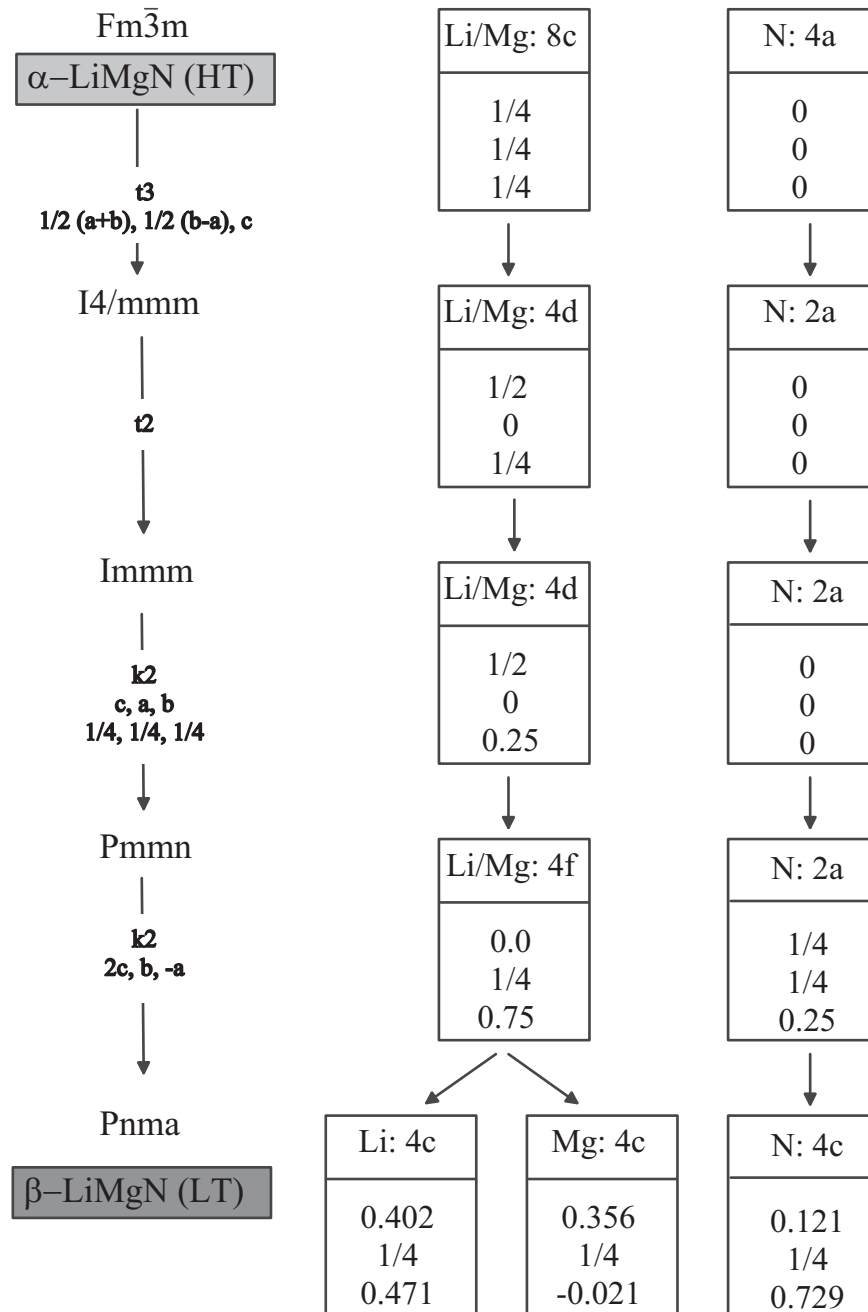


Abb. 4.5.14: Gruppe-Untergruppe-Schema der Phasenumwandlung von α - nach β -LiMgN
Die Transformationen der Atomlage- und Gitterparameter sind angegeben.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Verbindungsbildung in den quaternären Systemen Li–(Ca, Sr, Ba)–Mn–N, Li–(Ca, Sr, Ba)–Re–N und Li–Sr–Cr–N untersucht. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß das ternäre Nitrid LiMgN, welches bereits 1948 von JUZA UND HUND beschrieben wurde [8], tatsächlich einer Hochtemperaturmodifikation entspricht. Die Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation (β -LiMgN) konnte durch Einkristallmethoden geklärt werden.

An ausgewählten Verbindungen wurden neben der Aufklärung der Kristallstruktur durch Röntgenstrukturanalyse auch magnetische Suszeptibilitätsmessungen, optische und thermische Untersuchungen sowie quantenchemische Rechnungen durchgeführt.

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Nitridverbindungen sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt.

Tab. 5.1: Zusammenfassung der Nitridverbindungen, welche im Rahmen dieser Arbeit erhalten und strukturell charakterisiert wurden.

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten [pm,°]		
		a / α	b / β	c / γ
Li ₆ Ca ₂ [Mn ₂ ^{IV} N ₆]	$R\bar{3}$ (#148)	574.43		1856.0
Li ₆ Sr ₂ [Mn ₂ ^{IV} N ₆]	$R\bar{3}$ (#148)	585.9		1908.6
Li ₆ (Ca _{1-x} Sr _x) ₂ [Mn ₂ ^{IV} N ₆]				
x = 0.281	$R\bar{3}$ (#148)	577.32		1869.50
x = 0.565	$R\bar{3}$ (#148)	581.13		1885.1
x = 0.594	$R\bar{3}$ (#148)	582.3		1888.6
x = 0.732	$R\bar{3}$ (#148)	582.93		1894.38
Li ₇ [Mn ^V N ₄] ¹	$P\bar{4}3n$ (#218)	956.02		
LiSr ₂ [Re ^{VII} N ₄]	$P2_1/m$ (#11)	614.64	585.97 / 106.375	689.70
LiBa ₂ [Re ^{VII} N ₄]	$P2_1/m$ (#11)	651.04	598.86 / 108.535	737.43
(OLi ₂ Ca ₄) ₃ [Re ^{VI} N ₄] ₄	$I\bar{4}3d$ (#220)	1315.88		
Li ₄ Sr ₂ [Cr ₂ ^V N ₆]	$Pbca$ (#61)	914.00	735.41	1053.55
(OLi ₂ Sr ₄)Sr ₂ [Cr ^{VI} N ₄] ₂	$P\bar{1}$ (#2)	615.87 / 82.302	682.50 / 75.197	754.30 / 70.133
β -LiMgN	$Pnma$ (#62)	715.80	350.53	501.26
α -LiMgN ²	$Fm\bar{3}m$ (#225)	506.31		

¹ Erstmalige Kristallstrukturbestimmung am Einkristall

² Kristallstrukturbestimmung aus Röntgenpulverdaten (Rietveldmethode)

Tabelle 5.2 enthält die Oxidationsstufen und Koordinationszahlen der in dieser Arbeit erhaltenen Nitridometallate und Nitridometallat-Oxide zusammen mit den aus der Literatur bekannten Verbindungen (Vergleiche Tab. 2.1, S. 4).

In den quaternären Systemen Li–EA–Mn–N (EA = Ca, Sr) wurden die Verbindungen Li₆EA₂[Mn₂^{IV}N₆] dargestellt, die isolierte Hexanitridodimanganat(IV)-Ionen

($[\text{Mn}_2\text{N}_6]^{10-}$) enthalten. Die isotypen Verbindungen sind die ersten Nitridometallate mit unverbrückten Metall–Metall-Bindungen in komplexen Anionen sowie die ersten Mn-Verbindungen mit Mn–Mn-Kontakten und der relativ hohen Oxidationsstufe +4 des Mn-Zentrums. Die chemische Bindung in den Hexanitridodimanganat(IV)-Einheiten sowie die Elektronenkonfiguration der Mn-Zentren wurde durch quantenchemische Rechnungen und Messungen der magnetischen Suszeptibilität untersucht. Der Mn–Mn-Kontakt ergibt sich als Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindung. Die an den Manganatomen verbleibenden, parallel orientierten Elektronen zeigen eine starke antiferromagnetische Kopplung ($S = 1$ pro Mn-Atom) mit den Elektronen des benachbarten Mn-Atoms im Dimer. Durch Untersuchungen an der Mischkristallreihe $\text{Li}_6(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ konnte gezeigt werden, daß der Mn–Mn-Abstand mit steigendem Strontiumgehalt linear größer wird. Die Mn–Mn-Bindung ist über den gesamten Substitutionsbereich (Ca durch Sr) als Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindung anzusehen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die von JUZA ET AL. beschriebene und anhand von Röntgenpulverdaten charakterisierte Verbindung $\text{Li}_7[\text{Mn}^{\text{V}}\text{N}_4]$ [37] erstmals in Form von Einkristallen erhalten werden. An diesen wurde die Kristallstruktur durch röntgenographische Einkristallmethoden bestimmt.

In den quaternären Systemen Li–EA–Re–N (EA = Sr, Ba) wurden die isotypen Verbindungen $\text{LiEA}_2[\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}_4]$ synthetisiert, welche isolierte Tetraederanionen $[\text{ReN}_4]^{5-}$ enthalten. Diese sind zusammen mit den zeitgleich dargestellten Verbindungen $\text{Na}_4[\text{Re}^{\text{V}}\text{N}_3]$ [170] und $\text{Li}_5[\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}_4]$ [41] die ersten Nitridorhenate, deren Kristallstrukturen geklärt sind.

Im System Li–Sr–Cr–N wurde die Verbindung $\text{Li}_4\text{Sr}_2[\text{Cr}_2^{\text{V}}\text{N}_6]$ dargestellt, die isolierte komplexe Anionen $[\text{Cr}_2\text{N}_6]^{8-}$ enthält. Im Gegensatz zu den Hexanitridomanganaten(IV) sind hier die Cr_2 -Einheiten durch Nitridionen verbrückt. Die Verknüpfung von $[\text{MN}_4]$ -Tetraedern über eine gemeinsame Kante zu Dimeren ist in Nitridometallaten neu. In der Kristallstruktur von $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$ [6] wird ebenfalls Kantenverknüpfung von Tetraedern zu SiS_2 -analogen ${}^1_\infty[\text{FeN}_{4/2}^{3-}]$ -Ketten realisiert. Quantenchemische Rechnungen und magnetische Suszeptibilitätsmessungen ergaben Hinweise, daß auch im Nitridochromat(V) Metall–Metall-Wechselwirkungen vorliegen. Die Art der Wechselwirkung ist jedoch noch nicht endgültig geklärt.

Im Rahmen von Synthesversuchen in den Systemen Li–Ca–Re–N und Li–Sr–Cr–N wurden die Nitridometallat-Oxide $(\text{OLi}_2\text{Ca}_4)_3[\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}_4]_4$ und $(\text{OLi}_2\text{Sr}_4)\text{Sr}_2[\text{Cr}^{\text{VI}}\text{N}_4]_2$ erhalten. Sie enthalten isolierte Tetraederanionen $[\text{MN}_4]^{6-}$ und komplexe $(\text{OLi}_2\text{EA}_4)^{8+}$ -Einheiten (EA = Ca bzw. Sr).

Das von JUZA ET AL. beschriebene LiMgN [8] ist eine Hochtemperaturmodifikation (α - LiMgN). Die Tieftemperaturmodifikation (β - LiMgN) wurde im Rahmen dieser Arbeit dargestellt und die Kristallstruktur durch röntgenographische Einkristallmethoden

aufgeklärt. β -LiMgN kristallisiert isotyp zu LiCaN [80, 99] in einer geordneten Überstrukturvariante des *anti*-Fluorit-Strukturtyps. Durch termische Analysemethoden sowie temperaturabhängige Röntgenpulveraufnahmen wurde der Phasenübergang der β - in die α -Modifikation und v.v. untersucht. Die Kristallstruktur der α -Modifikation wurde durch Rietveldanalyse an einem Hochtemperatur-Röntgenpulverdiagramm bestimmt. Beim Phasenübergang (β nach α) geht die geordnete Verteilung von Lithium und Magnesium in den Tetraederlücken der durch Stickstoff gebildeten fcc-Packung in eine statistische Verteilung über.

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Verbindungen $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2^{\text{IV}}\text{N}_6]$, $\text{Li}_6\text{Sr}_2[\text{Mn}_2^{\text{IV}}\text{N}_6]$ und $\text{Li}_4\text{Sr}_2[\text{Cr}_2^{\text{V}}\text{N}_6]$ enthalten Metall–Metall-Kontakte und tragen mit ihren interessanten Bindungssituationen und magnetischen Eigenschaften zur Frage der Natur von homonuclearen Metall–Metall-Wechselwirkungen bei. Diese Wechselwirkungen sollten in zukünftigen Arbeiten, beispielsweise durch IR/Raman-spektroskopische Untersuchungen und weitere quantenchemische Rechnungen, näher charakterisiert werden. Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen (EXAFS und XANES) könnten nähere Informationen über die elektronische Struktur (Oxidationstufe) und Umgebung der Übergangsmetalle in den komplexen Anionen liefern. Um weitere Nitridometallate mit homonuclearen Metall–Metall-Bindungen zu erhalten, wären Synthesversuche in den quaternären Systemen Li–EA–V–N und Li–EA–Fe–N¹ aussichtsreich. Diese Übergangsmetalle stehen im Periodensystem in Nachbarschaft zu Chrom bzw. Mangan und bilden ebenfalls die ternären Verbindungen der Summenformel $\text{EA}_3[\text{MN}_3]$ mit trigonal planaren Anionen $[\text{MN}_3]^{6-}$. In der ternären Verbindung $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$, die SiS_2 -analoge ${}_{\infty}[\text{FeN}_{4/2}^{3-}]$ -Ketten enthält, werden Eisen–Eisen-Wechselwirkungen diskutiert [56].

An α -LiMgN (HT-Modifikation) sollten röntgenographische Hochtemperaturmessungen am Einkristall durchgeführt werden. Hierdurch könnte eindeutig gezeigt werden, ob tatsächlich das von JUZA ET AL. vorgeschlagene Strukturmodell mit statistischer Verteilung von Li und Mg auf die Tetraederlücken vorliegt oder eine geordnete Verteilung von Li und Mg in einer Überstruktur² gebildet wird. Weiterhin wären Untersuchungen im System Li–Ba–N interessant, da bisher die Existenz von LiBaN [101] nicht gesichert ist.

Da kürzlich in den binären Systemen Sr–N und Ba–N durch erhöhten Stickstoffdruck

¹In diesem System wurden bereits Untersuchungen von HÖHN [67, 95] und KLATYK [91, 191, 192] vorgenommen. Möglicherweise können jedoch durch Variation der Versuchsbedingungen Verbindungen erhalten werden, welche isolierte komplexe Anionen mit Metall–Metall-Kontakten enthalten.

²Möglicherweise ist diese Überstruktur durch Röntgenpulveruntersuchungen nur schwer oder gar nicht zu beobachten. Einkristallmessungen wären bei schwach ausgeprägten Überstrukturreflexen deutlich besser geeignet.

die bislang unbekannten Diazenide SrN_2 [144] und BaN_2 [149] bzw. das Diazenid-Nitrid SrN [144] dargestellt wurden, wären Syntheseveruche von multinären Nitridverbindungen unter erhöhtem Stickstoffdruck erfolgversprechend. Eventuell sind hierdurch multinäre Diazenide oder Diazenid-Nitride von Übergangsmetallen zugänglich. Sowohl die strukturellen und physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen, als auch die dort vorliegenden Bindungssituationen könnten sehr interessant sein.

6 Anhang

6.1 Untersuchungen zur Verbindungsbildung in den Systemen (Li-)Mg-M-N

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zusätzlich auch die Verbindungsbildung von ternären und quaternären Nitridometallaten der Übergangsmetalle mit Magnesium untersucht [23]. Neben der Mischkristallreihe $(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{N}_2$ ($x \leq 0.04$) [23], die sich vom Mg_3N_2 [138] ableitet, sind bisher lediglich mit Tantal Nitridverbindungen des Magnesiums bekannt¹. Hierbei handelt es sich um gemischtvalente Verbindungen, die in zwei unterschiedlichen Strukturvarianten existieren [25]. Die Kristallstruktur der ersten Variante $(\text{Mg}_{2+x}\text{Ta}_{2-x})\text{N}_4$ ($-0.40 \leq x \leq 0.28$) leitet sich vom NaCl-Strukturtyp ab, wobei Magnesium und Tantal statistisch in variablen Verhältnissen über die Oktaederlücken der von Stickstoff gebildeten kubisch dichtesten Kugelpackung verteilt sind. Die zweite Strukturvariante $\text{Mg}_{1-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_{3-y}$ ($x = 0, y = 0.025$ bzw. $x = 0.06, y = 0$) ist als aufgefüllte MoS_2 -Struktur [197] zu beschreiben. Ein Teil der Tantalatome wird in dieser Teilstruktur trigonal prismatisch von Stickstoff koordiniert. Die zwischen diesen MoS_2 -analogen Schichten vorhandenen freien Oktaederlücken werden durch Magnesium und Tantal besetzt. Die Lagen der Stickstoffatome sind leicht unterbesetzt, Magnesium wird teilweise durch Tantal substituiert.

Grundsätzliche Schwierigkeiten bei der Darstellung von multinären Nitridometallaten des Magnesiums könnten einerseits darin begründet sein, daß Mg_3N_2 nach Be_3N_2 von allen binären Erdalkalimetallnitriden die höchste Standardbildungsenthalpie besitzt (Be_3N_2 : -559kJ/mol ; Mg_3N_2 : -483kJ/mol ; Ca_3N_2 : -430kJ/mol ; „ Sr_3N_2 “: -383kJ/mol ; Ba_3N_2 : -377kJ/mol [198]). Andererseits ist bei höheren Temperaturen, bei denen eine Reaktion des Mg_3N_2 zu Nitridometallaten der Übergangsmetalle zu erwarten wäre, dessen Dampfdruck sehr hoch². Die Versuchsbedingungen (Aufheiz- und Abkühlraten, Reaktionszeiten und -temperaturen sowie die molaren Verhältnisse der Edukte) wurden in weiten Bereichen variiert. Trotzdem konnten keine Hinweise auf die Existenz von ternären oder quaternären Nitridometallaten des Magnesiums in den Reaktionsprodukten erhalten werden. Diese bestanden bei Abwesenheit von Lithium in der Regel aus Magnesiumnitrid und dem Übergangsmetall bzw. dessen Nitrid. Bei den Versuchen, in denen zusätzlich Lithium eingesetzt wurde, konnte mehrfach β -LiMgN nachgewiesen werden, zum Teil wurden hier auch ternäre Nitridometallate des Lithiums erhalten.

¹Mit Hauptgruppenelementen sind im Gegensatz dazu eine Reihe Nitridverbindungen des Magnesiums und deren Kristallstrukturen publiziert (z.B. Mg_3BN_3 [193], MgSiN_2 [194, 195], MgGeN_2 [195] und Mg_2PN_3 [196]).

²Ab etwa 850°C konnte das Abdampfen von Mg_3N_2 verstärkt beobachtet werden.

In Tabelle 6.1.1 sind die untersuchten Systeme, die Reaktionstemperaturen und -zeiten sowie die erhaltenen Reaktionsprodukte zusammengefaßt. Bei den Versuchen wurden sowohl die Elemente nach Aufschmelzen unter strömendem Argon mit Stickstoff umgesetzt, als auch die binären Nitride miteinander zur Reaktion gebracht. Teilweise erfolgten die Synthesversuche durch Umsetzung der binären Nitride mit geschmolzenen Metallen unter Stickstoff oder Argon. Die Versuche wurden mit unterschiedlichen molaren Verhältnissen von Mg:M durchgeföhrt (Mg:M = 6:1, 3:1, 2:1). Bei Anwesenheit von Lithium erfolgten Synthesversuche in den Verhältnissen Li:Mg:M von 6:3:1, 3:3:1 und 3:1:1. Dabei wurden keine Unterschiede in der Art wohl aber in den Mengenverhältnissen der mehrphasigen Reaktionsprodukte festgestellt. Daher wird auf genauere Angaben zu den Versuchen verzichtet. Die Charakterisierung der mehrphasigen, zumeist pulverförmigen Reaktionsprodukte erfolgte durch Analyse von Röntgenpulverdiagrammen. Vereinzelt wurden auch Einkristalle mit Röntgen-Filmtechniken (de Jong-Bouman, Buerger-Precession und Weissenberg) untersucht.

Tab. 6.1.1: *Versuche zur Synthese von ternären und quaternären Phasen in den Systemen (Li-)Mg-M-N. (M = Ti, V, Mn, Ni, Cu, Zn, W)*

System	Temperaturbereich [°C] (Schrittweite [°C])	Reaktionszeiten [h]	Reaktionsprodukte
Mg-Ti-N	800 – 1000 (50)	40	Mg ₃ N ₂ , TiN
Li-Mg-Ti-N	800 – 1000 (50)	40	Mg ₃ N ₂ , LiMgN, TiN, Li ₃ N
Mg-V-N	900 – 1000 (50)	40	Mg ₃ N ₂ , VN
Li-Mg-V-N	800 – 950 (50)	40	LiMgN, VN, Mg ₃ N ₂ , Li ₃ N
Mg-Mn-N	900 – 1050 (50)	40, 80	Mn ₄ N, Mn ₂ N, Mg ₃ N ₂ , (Mg _{1-x} Mn _x) ₃ N ₂ (x ≤ 0.04) [23]
Mg-Ni-N	800 – 1050 (50)	40	Mg ₃ N ₂ , Ni
Mg-Cu-N	800 – 1000 (50)	40	Mg ₃ N ₂ , Cu
Li-Mg-Cu-N	800 – 950 (50)	40	LiMgN, Mg ₃ N ₂ , Li ₃ N, Cu
Mg-Zn-N	680	24, 48	Mg ₃ N ₂ , Zn
Li-Mg-W-N	800 – 1000 (50)	40	LiMgN, Mg ₃ N ₂ , Li ₆ [WN ₄]

6.2 Untersuchungen zur Löslichkeit komplexer Nitridoanionen in Lösungsmitteln

In diesem Abschnitt werden Versuche beschrieben, in denen komplexe Nitridometallationen von Übergangsmetallen in eine für aprotische Lösungsmittel lösliche Form überführt werden sollten.

In der Dissertation von HÖHN [95] wurde die Löslichkeit komplexer Nitridometallate in organischen (polar-aperotischen) Lösungsmitteln untersucht. Mit den dort verwendeten Lösungsmitteln (Dimethylsulfoxid, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Tetrahydrofu-

ran (THF), N,N-Dimethylformamid, Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Chlortrimethylsilan) konnte auch unter Verwendung von Komplexierungsmitteln wie 12-Krone-4, 15-Krone-5, 18-Krone-6 und Kryptofix-222 keine Löslichkeit der Nitridometallate beobachtet werden. Dieser Befund wurde auf hohe Gitterenergien in Zusammenhang mit der großen Ladung der komplexen Anionen der untersuchten Nitridometallate zurückgeführt. Die Solvatationenergie durch die organischen Lösungsmittel ist somit zur Auflösung der Nitridometallate zu gering.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher versucht, die komplexen Nitridometallat-Anionen durch reaktiven Angriff auf die Nitridofunktionen zu modifizieren. Zum einen sollte die hohe Ladung vermindert, zum anderen die komplexen Anionen vergrößert werden, um die Löslichkeit der Spezies zu erhöhen. Hierzu wurden Umsetzungen von $\text{Ca}_3[\text{MnN}_3]^3$ [24, 64] mit S_2Cl_2 versucht. In Nitridokomplexen des Rheniums ($[\text{Re}^{\text{III}}\text{NCl}_2(\text{MePh}_2\text{P})_3]$) gelang es beispielsweise den Nitridoliganden durch nucleophilen Angriff von S_2Cl_2 in einen Thionitrosylliganden, unter gleichzeitiger Reduktion des Metallzentrums ($[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{MePh}_2\text{P})_3]$ bzw. $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{MePh}_2\text{P})_2]$), umzuwandeln [199]. Die im folgenden beschriebenen Versuche sollten zeigen, ob die Umwandlung von Nitrido- in Thionitrosylliganden auch am komplexen Anion $[\text{MnN}_3]^{6-}$ möglich ist. Hierdurch wäre zum einen eine Verminderung der hohen Ladung, zum anderen die Vergrößerung der komplexen Baueinheit zu erreichen.

Zur Darstellung von $\text{Ca}_3[\text{MnN}_3]$ wurden Lithium, Calcium und Mangan im molaren Verhältnis (6:3:1) in einen Tantaltiegel eingewogen. Die Reaktionsmischung wurde unter strömendem Argon in 3 h auf 700 °C erhitzt und 1 h bei dieser Temperatur belassen. Im Anschluß daran erfolgte die Umschaltung des Gasstroms von Argon auf Stickstoff und eine weitere Heizphase auf 900 °C innerhalb von 30 Minuten. Die Reaktionsdauer betrug 36 h, woraufhin innerhalb von 100 h auf 25 °C abgekühlt wurde. $\text{Ca}_3[\text{MnN}_3]$ wurde in Form metallisch glänzender, violetter Nadeln neben $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ (Abschnitt 4.1.1, S. 33 ff.) und LiCaN [99] erhalten.

Die Umsetzungsversuche mit S_2Cl_2 erfolgten in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler unter Rühren in Stickstoffatmosphäre. Als Lösungsmittel kamen getrocknetes Methylenchlorid sowie Toluol zum Einsatz. Ein Ölbad diente als Heizmedium. Es wurden 30 mg $\text{Ca}_3[\text{MnN}_3]$ (sowohl in Form von Einkristallen als auch pulverförmig) in einen Dreihalskolben eingebracht, in welchen 50 ml Lösungsmittel vorgelegt worden waren. Anschließend wurden 5 ml frisch destilliertes S_2Cl_2 zugefügt und zunächst bei Raumtemperatur, später dann bei der Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels unter Rückfluß gerührt. Nach 80 h Reaktionszeit war noch keine Veränderung der Kristalle und der Lösung zu beobachten, so daß die Reaktion abgebrochen wurde. Die Kristalle (bzw. das Kristallpulver) wurden vom Lösungsmittel/ S_2Cl_2 -Gemisch abgetrennt und

³ $\text{Ca}_3[\text{MnN}_3]$ ließ sich durch sein auffälliges metallisch-violettes Aussehen gut von den Beiprodukten der Synthese unter dem Mikroskop aussortieren.

mehrmals mit dem Lösungsmittel gewaschen. $\text{Ca}_3[\text{MnN}_3]$ wurde im Vakuum getrocknet und gewogen. Hierbei konnte keine Massenabnahme nachgewiesen werden. Die Oberfläche der Kristalle wurde mit EDX-Analysen (Joel JSM 6400 + Link QX 2000, TU Darmstadt) auf den Schwefelgehalt untersucht, um festzustellen, ob zumindest an der Kristalloberfläche eine Reaktion des Nitridomanganats mit S_2Cl_2 stattgefunden hatte. Schwefel konnte jedoch in keinem der durchgeführten Versuche nachgewiesen werden. Die erwünschte Reaktion fand offensichtlich bei dem hier untersuchten System nicht statt. Dies könnte darin begründet liegen, daß die komplexen Anionen $[\text{MnN}_3]^{6-}$ im Festkörper gebunden sind. Die oben beschriebene Umsetzung des Rheniumkomplexes ($[\text{Re}^{\text{III}}\text{NCl}_2(\text{MePh}_2\text{P})_3]$) [199] ging von der gelösten Verbindung aus und erfolgte sogar bei Raumtemperatur. Möglicherweise sind jedoch auch prinzipielle Unterschiede der Eigenschaften der Nitridoliganden in $[\text{MnN}_3]^{6-}$ und $[\text{Re}^{\text{III}}\text{NCl}_2(\text{MePh}_2\text{P})_3]$ die Ursache für die unterschiedliche Reaktivität gegenüber S_2Cl_2 . In letzterer Verbindung könnten die zusätzlichen Chloro- und Phosphan-Liganden am Rhenium-Zentrum die Reaktivität des Nitridoliganden für eine derartige Reaktion erhöhen.

6.3 Kristallographische Daten zur Mischkristallreihe $\text{Li}_6(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$

Im folgenden Abschnitt sind kristallographische Daten, Angaben zu den Messungen und Kristallstrukturbestimmungen, Atomlageparameter sowie anisotrope Temperaturfaktoren der untersuchten Einkristalle der Mischkristallreihe $\text{Li}_6(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ (s. Abschnitt 4.1.2, S. 54 ff.) aufgeführt. Interatomare Abstände und Winkel sind ebenfalls in Tabellen zusammengefaßt.

Tab. 6.3.1: *Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{Li}_6(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ ($x=0.565(3)$ und $x=0.594(3)$) (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)*

Substitutionsparameter	$x=0.565(3)$	$x=0.594(3)$
Kristallsystem	trigonal	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$ (#148)	$R\bar{3}$ (#148)
Gitterkonstanten [pm]	a 581.13(13)	582.3(2)
	c 1885.1(5)	1888.6(7)
Volumen der Elementarzelle [10^6pm^3]	551.4(2)	554.5(3)
Z	3	3
Dichte (röntgenogr.) [g/cm^3]	3.345	3.246
Diffraktometer	Siemens P4	Siemens P4
Strahlung	MoK_α	MoK_α
Monochromator	Graphit	Graphit
Absorptionskoeffizient μ_{MoK_α} [mm^{-1}]	12.192	12.419
2Θ -Bereich [$^\circ$]	6 – 70	6 – 80
Index-Bereich	$-1 \leq h \leq 9$ $-9 \leq k \leq 1$ $-30 \leq l \leq 1$	$-1 \leq h \leq 10$ $-10 \leq k \leq 1$ $-33 \leq l \leq 1$
Zahl der gemessenen Reflexe	798	1081
Zahl der unabhängigen Reflexe	551 ($R_{\text{int}} = 0.0478$)	767 ($R_{\text{int}} = 0.0598$)
Korrekturen	Lorentz, Polarisation	Lorentz, Polarisation
Absorptionskorrektur	Ψ -Scan	Ψ -Scan
Kristallstrukturlösung	SHELXS-97 [P2] (direkte Methoden)	SHELXS-97 [P2] (direkte Methoden)
Kristallstrukturverfeinerung	SHELXL-97 [P2]	SHELXL-97 [P2]
Zahl der freien Parameter	26	26
Goodness-of-fit on F^2	1.127	1.101
R -Werte (für Reflexe mit $I \geq 4\sigma(I)$)	$R_1=0.0347$, $wR_2=0.0982$	$R_1=0.0471$, $wR_2=0.1324$
R -Werte (alle Daten)	$R_1=0.0348$, $wR_2=0.0984$	$R_1=0.0475$, $wR_2=0.1335$
Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$]	1.056 / -1.319	2.290 / -2.028

Tab. 6.3.2: *Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Auslenkungsparameter [10^{-4}pm^2] für $\text{Li}_6(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ ($x=0.565(3)$) (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)*

Atom	x	y	z	Besetzung	U_{eq}
Sr	0.0000	0.0000	0.33714(2)	0.565(3)	0.00991(17)
Ca	0.0000	0.0000	0.33714(2)	0.435(3)	0.00991(17)
Mn	0.0000	0.0000	0.06527(2)	1.0	0.00739(18)
N	0.2994(3)	0.2944(4)	0.91166(10)	1.0	0.0109(3)
Li	0.3678(8)	-0.0241(9)	0.8705(2)	1.0	0.0144(7)

Tab. 6.3.3: Anisotrope Verschiebungsparameter $[10^{-4} \text{pm}^2]$ für $\text{Li}_6(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ ($x=0.565(3)$) (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sr	0.01139(19)	0.01139(19)	0.0066(2)	0.000	0.000	0.0057(1)
Ca	0.01139(19)	0.01139(19)	0.0066(2)	0.000	0.000	0.0057(1)
Mn	0.0084(2)	0.0084(2)	0.0053(3)	0.000	0.000	0.00421(10)
N	0.0115(6)	0.0114(6)	0.0083(6)	0.0010(5)	0.0004(5)	0.0046(5)
Li	0.0129(16)	0.0198(18)	0.0119(15)	0.0024(13)	0.0010(13)	0.0093(15)

Tab. 6.3.4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[^\circ]$ in der Kristallstruktur von $\text{Li}_6(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ ($x = 0.565(3)$) (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

EA - N	258.2(2) 3×	N - EA - N	85.89(6) 3×	N - EA - N	101.13(5) 3×
EA - N	270.4(2) 3×	N - EA - N	90.39(8) 3×	N - EA - N	171.81(6) 3×
		N - EA - N	83.17(6) 3×		
Mn - N	177.9(2) 3×	N - Mn - N	114.23(5) 3×		
Mn - Mn	246.1(1)	N - Mn - Mn	104.15(6) 3×		
Li - N	203.8(5)	N - Li - N	120.6(2)	N - Li - N	116.2(2)
Li - N	209.5(5)	N - Li - N	108.2(2)	N - Li - N	111.4(2)
Li - N	218.3(5)	N - Li - N	87.7(2)	N - Li - N	109.0(2)
Li - N	221.9(5)				

Tab. 6.3.5: Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Auslenkungsparameter $[10^{-4} \text{pm}^2]$ für $\text{Li}_6(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ ($x=0.594(3)$) (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

Atom	x	y	z	Besetzung	U_{eq}
Sr	0.0000	0.0000	0.337165(19)	0.594(3)	0.01052(16)
Ca	0.0000	0.0000	0.337165(19)	0.406(3)	0.01052(16)
Mn	0.0000	0.0000	0.06526(2)	1.0	0.00796(16)
N	0.2991(3)	0.0046(3)	0.91151(10)	1.0	0.0113(2)
Li	0.3687(8)	0.3936(9)	0.8702(2)	1.0	0.0144(6)

Tab. 6.3.6: *Anisotrope Verschiebungsparameter $[10^{-4} \text{ pm}^2]$ für $\text{Li}_6(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ ($x=0.594(3)$) (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)*

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sr	0.01131(18)	0.01131(18)	0.0089(2)	0.000	0.000	0.00566(9)
Ca	0.01131(18)	0.01131(18)	0.0089(2)	0.000	0.000	0.00566(9)
Mn	0.00836(17)	0.00836(17)	0.0072(2)	0.000	0.000	0.00418(9)
N	0.0102(5)	0.0136(6)	0.0106(5)	-0.0005(4)	0.0005(4)	0.0065(4)
Li	0.0148(14)	0.0165(15)	0.0103(14)	-0.0017(13)	-0.0020(12)	0.0065(12)

Tab. 6.3.7: *Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$ in der Kristallstruktur von $\text{Li}_6(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ ($x=0.594(3)$) (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)*

EA - N	258.9(2) 3×	N - EA - N	85.88(6) 3×	N - EA - N	101.20(5) 3×
EA - N	271.0(2) 3×	N - EA - N	90.45(8) 3×	N - EA - N	171.79(6) 3×
		N - EA - N	83.06(6) 3×		
Mn - N	178.3(2) 3×	N - Mn - N	114.15(5) 3×		
Mn - Mn	246.5(1)	N - Mn - Mn	104.24(6) 3×		
Li - N	203.7(5)	N - Li - N	120.6(2)	N - Li - N	116.6(2)
Li - N	210.0(4)	N - Li - N	108.1(2)	N - Li - N	111.4(2)
Li - N	217.8(5)	N - Li - N	87.3(2)	N - Li - N	108.8(2)
Li - N	223.3(5)				

Tab. 6.3.8: *Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{Li}_6(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ ($x=0.281(1)$ und $x=0.732(2)$) (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)*

Substitutionsparameter	$x=0.281(1)$	$x=0.732(2)$
Kristallsystem	trigonal	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$ (#148)	$R\bar{3}$ (#148)
Gitterkonstanten [pm]	a 577.32(3)	582.93(5)
	c 1869.50(11)	1894.38(14)
Volumen der Elementarzelle [10^6pm^3]	539.62(5)	557.48(8)
Z	3	3
Dichte (röntgenogr.) [g/cm^3]	3.161	3.443
Diffraktometer	Rigaku AFC7-Mercury	Rigaku AFC7-Mercury
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$	$\text{MoK}\alpha$
Monochromator	Graphit	Graphit
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ [mm^{-1}]	8.573	14.089
2Θ -Bereich [$^\circ$]	6.5 – 65	6.5 – 70
Index-Bereich	$0 \leq h \leq 8$ $-8 \leq k \leq 7$ $-28 \leq l \leq 28$	$-9 \leq h \leq 9$ $-9 \leq k \leq 8$ $-14 \leq l \leq 30$
Zahl der gemessenen Reflexe	1422	1876
Zahl der unabhängigen Reflexe	443 ($R_{\text{int}} = 0.0303$)	552 ($R_{\text{int}} = 0.0613$)
Korrekturen	Lorentz, Polarisation	Lorentz, Polarisation
Absorptionskorrektur	Ψ -Scan	Ψ -Scan
Kristallstrukturlösung	SHELXS-97 [P2] (direkte Methoden)	SHELXS-97 [P2] (direkte Methoden)
Kristallstrukturverfeinerung	SHELXL-97 [P2]	SHELXL-97 [P2]
Zahl der freien Parameter	27	27
Goodness-of-fit on F^2	1.174	1.086
R -Werte (für Reflexe mit $I \geq 4\sigma(I)$)	$R_1=0.0139$, $wR_2=0.0332$	$R_1=0.0208$, $wR_2=0.0579$
R -Werte (alle Daten)	$R_1=0.0158$, $wR_2=0.0337$	$R_1=0.0217$, $wR_2=0.0584$
Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6}\text{pm}^{-3}$]	0.348 / -0.281	1.539 / -1.046

Tab. 6.3.9: *Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Auslenkungsparameter [10^{-4}pm^2] für $\text{Li}_6(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ ($x=0.281(1)$) (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)*

Atom	x	y	z	Besetzung	U_{eq}
Sr	0.0000	0.0000	0.337131(16)	0.281(1)	0.00756(11)
Ca	0.0000	0.0000	0.337131(16)	0.719(1)	0.00756(11)
Mn	0.0000	0.0000	0.064375(16)	1.0	0.00505(9)
N	0.2961(2)	0.3011(2)	0.08725(5)	1.0	0.00810(19)
Li	0.6321(5)	0.6073(5)	0.12947(12)	1.0	0.0109(4)

Tab. 6.3.10: Anisotrope Verschiebungsparameter $[10^{-4} \text{ pm}^2]$ für $\text{Li}_6(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ ($x=0.281(1)$) (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sr	0.00755(12)	0.00755(12)	0.00758(15)	0.000	0.000	0.00378(6)
Ca	0.00755(12)	0.00755(12)	0.00758(15)	0.000	0.000	0.00378(6)
Mn	0.00452(10)	0.00452(10)	0.00612(14)	0.000	0.000	0.00226(5)
N	0.0074(4)	0.0064(4)	0.0090(4)	-0.0005(3)	-0.0014(3)	0.0022(3)
Li	0.0095(10)	0.0107(10)	0.0100(10)	-0.0005(8)	0.0007(8)	0.0031(8)

Tab. 6.3.11: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[^\circ]$ in der Kristallstruktur von $\text{Li}_6(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ ($x=0.281(1)$) (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

EA - N	254.6(1) 3×	N - EA - N	86.37(3) 3×	N - EA - N	100.44(5) 3×
EA - N	266.6(1) 3×	N - EA - N	90.10(5) 3×	N - EA - N	172.13(4) 3×
		N - EA - N	83.62(3) 3×		
Mn - N	177.6(1) 3×	N - Mn - N	114.40(3) 3×		
Mn - Mn	240.70(6)	N - Mn - Mn	103.93(3) 3×		
Li - N	202.0(2)	N - Li - N	119.7(1)	N - Li - N	117.0(1)
Li - N	209.0(2)	N - Li - N	108.7(1)	N - Li - N	110.5(1)
Li - N	218.6(2)	N - Li - N	87.7(1)	N - Li - N	109.1(1)
Li - N	221.8(3)				

Tab. 6.3.12: Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Auslenkungsparameter $[10^{-4} \text{ pm}^2]$ für $\text{Li}_6(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ ($x=0.732(2)$) (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)

Atom	x	y	z	Besetzung	U_{eq}
Sr	0.0000	0.0000	0.337172(13)	0.732(2)	0.00783(13)
Ca	0.0000	0.0000	0.337172(13)	0.268(2)	0.00783(13)
Mn	0.0000	0.0000	0.065741(18)	1.0	0.00533(13)
N	0.2929(2)	0.2978(2)	0.08882(7)	1.0	0.0089(2)
Li	0.6322(5)	0.6065(6)	0.13053(16)	1.0	0.0116(5)

Tab. 6.3.13: *Anisotrope Verschiebungsparameter $[10^{-4} \text{ pm}^2]$ für $\text{Li}_6(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ ($x=0.732(2)$) (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)*

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sr	0.00800(13)	0.00800(13)	0.00750(17)	0.000	0.000	0.00400(7)
Ca	0.00800(13)	0.00800(13)	0.00750(17)	0.000	0.000	0.00400(7)
Mn	0.00504(14)	0.00504(14)	0.00591(18)	0.000	0.000	0.00252(7)
N	0.0075(4)	0.0072(4)	0.0104(5)	-0.0010(3)	-0.0012(4)	0.0025(4)
Li	0.0097(10)	0.0108(10)	0.0107(10)	-0.0002(9)	-0.0005(9)	0.0025(9)

Tab. 6.3.14: *Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$ in der Kristallstruktur von $\text{Li}_6(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ ($x=0.732(2)$) (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen)*

EA - N	260.1(1) 3×	N - EA - N	85.72(4) 3×	N - EA - N	101.54(3) 3×
EA - N	272.4(1) 3×	N - EA - N	90.43(5) 3×	N - EA - N	171.52(4) 3×
		N - EA - N	82.94(4) 3×		
Mn - N	177.6(1) 3×	N - Mn - N	114.15(3) 3×		
Mn - Mn	249.08(7)	N - Mn - Mn	104.24(3) 3×		
Li - N	205.3(3)	N - Li - N	120.6(2)	N - Li - N	116.5(1)
Li - N	210.1(3)	N - Li - N	108.4(1)	N - Li - N	111.1(1)
Li - N	216.5(3)	N - Li - N	86.8(1)	N - Li - N	109.2(1)
Li - N	223.6(3)				

6.4 Theoretische Grundlagen der Kristallstrukturbestimmung mit Röntgenbeugung

Grundlage für die Röntgenstrukturanalyse bilden die Gleichungen 6.1 und 6.2, mit welchen die Elektronendichte an einem beliebigen Punkt in der Elementarzelle (ρ_{xyz}) aus den Strukturformfaktoren (F_{hkl}) und den Atomformfaktoren⁴ f zu berechnen ist. Da jedoch die gemessenen Reflexintensitäten dem Quadrat der Strukturformfaktoren (F^2) proportional sind, müssen die unbekanntenen Vorzeichen (Phasen) der Strukturformfaktoren zunächst ermittelt werden. Die Phasenbestimmung erfolgt durch statistische (direkte) Methoden oder durch Pattersonmethoden [P2].

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad (6.1)$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot \{\cos[2\pi(hx + ky + lz)] + i \sin[2\pi(hx + ky + lz)]\} \quad (6.2)$$

Ist ein Großteil der Kristallstruktur bekannt, können hieraus die Strukturformfaktoren und damit die Reflexintensitäten mit Hilfe der Gleichungen 6.3 und 6.4 berechnet werden.

$$F_c = \sum_i f_i \cdot e^{-i2\pi(hx_i+ky_i+lz_i)} \quad (6.3)$$

$$= \sum_i f_i \cdot \{\cos[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] + i \sin[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)]\} \quad (6.4)$$

Zur Beurteilung der Qualität eines Kristallstrukturmodells dienen sogenannte „Richtigkeitsfaktoren“ (R -Werte). Gleichung 6.5 zeigt die Definition des R -Wertes R_1 , welcher sich aus den gemessenen und berechneten Strukturformfaktoren (F_o und F_c) ergibt.

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (6.5)$$

Noch besser eignet sich der gewichtete R -Wert (wR_2), der auf dem Quadrat der Strukturamplitude beruht, zur Beurteilung der Qualität eines Kristallstrukturmodells. Dieser ist nach Gleichung 6.6 definiert:

⁴Diese für jedes Element spezifischen Faktoren sind in den *International Tables for Crystallography Vol. C* [200] tabelliert bzw. im verwendeten Programmsystem zur Kristallstrukturanalyse SHELX-97 [P2] bereits fest implementiert.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}} \quad (6.6)$$

Der Wichtungsfaktor w berechnet sich nach Gleichung 6.7 aus der (durch den Faktor P korrigierten) reziproken Standardabweichung des Reflexes:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o)^2 + (a \cdot P)^2 + b \cdot P} \quad (6.7)$$

$$\text{mit } P = \frac{2F_c^2 + \max(F_o^2, 0)}{3} \quad (6.8)$$

Ein weiteres Kriterium für die Güte einer Kristallstrukturbestimmung ist der sogenannte „Goodness of Fit“ ($Goof$), welcher sich nach Gleichung 6.9 ergibt und die gemessenen Daten (n = Anzahl der unabhängigen Reflexe) zu verfeinerten Parametern (p) in Relation setzt:

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p}} \quad (6.9)$$

In die Strukturfaktoren gehen neben den Atomformfaktoren auch die sogenannten Temperaturfaktoren ein, welche die thermische Auslenkung der Atome um deren Ideallage beschreiben. Die Definitionen der Temperaturfaktoren $f_{t,iso}$ (isotrop), $f_{t,anis}$ (anisotrop) und f_{eq} (äquivalenter isotroper Temperaturfaktor) sind in den Gleichungen 6.10 - 6.12 angegeben:

$$f_{t,iso} = e^{-8\pi^2 U (\sin^2 \theta / \lambda)^2} \quad (6.10)$$

$$f_{t,anis} = e^{-2\pi^2 (U_{11}h^2 a^{*2} + U_{22}k^2 b^{*2} + U_{33}l^2 c^{*2} + U_{12}hka^*b^* + U_{13}hla^*c^* + U_{23}klb^*c^*)} \quad (6.11)$$

$$f_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (a_i a_j) \quad (6.12)$$

Bei einigen Kristallstrukturverfeinerungen war eine Berücksichtigung der Extinktion notwendig. Hierbei werden die Reflexintensitäten, wie in Gleichung 6.13 angegeben, korrigiert.

$$F_c(korr) = F_c \cdot k \cdot [1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4} \quad (6.13)$$

6.5 Verwendete Computerprogramme

- [P1] Stoe Win XPOW, Version 1.06
Stoe & Cie GmbH, Darmstadt 1999
- [P2] SHELX97-2: Programs for Crystal Structure Analysis
G.M. Sheldrik
Universität Göttingen, 1997
- [P3] GSAS: General Structure Analysis System
A.C. Larson, R.B. v.Dreele
Los Alamos National Laboratory, 1998
- [P4] Povray 3.0: Raytracer
The Povray-Team
<http://www.povray.org>
- [P5] DrawXTL V2.4: Programm zur Kristallstruktur-Visualisierung
L. Finger Geophysical Laboratory, Washington, DC;
M. Kroeker Technische Universität Darmstadt, 1998
<http://granite.ciw.edu/~finger/DRAWxtl.html>
- [P6] Netzsch, Version 3.4
Netzsch Gerätebau GmbH, Selb 1998
- [P7] HKLUTIL: Programm zur Umindizierung und Vorbereitung von
Einkristalldatensätzen zur Zwillingsverfeinerung
O. Hochrein, unveröffentlicht
- [P8] TB-LMTO-ASA, Version 4.6
G. Krier, O. Jepsen, A. Burkhardt, O.K. Andersen
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart
- [P9] Origin 5.0
Microcal Software Inc. 1991-1997
- [P10] Diamond 2.1c
Crystal Impact GbR 1996-1999

6.6 $F_o - F_c$ -Tabellen

Die $F_o - F_c$ -Tabellen aller in dieser Arbeit strukturell geklärten Verbindungen sind im 2. Band dieser Arbeit zusammengestellt und stehen im

Dekanat des Fachbereichs Chemie der
Technischen Universität Darmstadt
Petersenstraße 24
64287 Darmstadt

zur Verfügung.

Literaturverzeichnis

- [1] R. KNIEP
Ternary and quaternary metal nitrides: A new challenge for solid state chemistry
Pure Appl. Chem. **1997**, *69*, 185–191.
- [2] N. E. BRESE, M. O'KEEFE
Crystal Chemistry of Inorganic Nitrides
Struct. Bond. **1992**, *79*, 307–377.
- [3] D. E. GRAY, ED.
American Institute of Physics handbook.
McGraw-Hill, New-York 1972.
- [4] M. GUNTZ
Sur une expérience simple montrant la présence de l'argon dans l'azote atmosphérique
C.R. Acad. Sc. Paris **1895**, *120*, 777–778.
- [5] W. FRANKENERGER, L. ANDRUSSOW, F. DÜRR
Eine neue Komplexverbindung von Lithium, Eisen und Stickstoff
Z. Elektrochem. **1928**, *34*, 632–637.
- [6] A. GUDAT, R. KNIEP, A. RABENAU, W. BRONGER, U. RUSCHEWITZ
Li₃FeN₂, a Ternary Nitride with $\frac{1}{\infty}[\text{FeN}_{4/2}^{3-}]$ -chains: Crystal Structure and Magnetic Properties
J. Less-Common Met. **1990**, *161*, 31–36.
- [7] R. JUZA, W. GIEREN, J. HAAG Herstellung und Eigenschaften der ternären Nitride von Vanadin, Niob und Tantal der Zusammensetzung Li₇MeN₄
Z. Anorg. Allg. Chem. **1960**, *300*, 61–71.
- [8] R. JUZA, F. HUND
Die ternären Nitride LiMgN und LiZnN
Z. Anorg. Chem. **1948**, *257*, 1–12.

- [9] R. JUZA, K. LANGER, K. V.BENDA
Ternäre Nitride, Phosphide und Arsenide des Lithiums
Angew. Chem. **1968**, *80*, 373–384
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1968**, *5*, 360–371.
- [10] W. SACHSZE, R. JUZA
Über Mischkristalle der Zusammensetzung $(\text{Li, Co})_3\text{N}$, $(\text{Li, Ni})_3\text{N}$ und $(\text{Li, Cu})_3\text{N}$
Z. Anorg. Allg. Chem. **1948**, *259*, 268–290.
- [11] E. FITZER, D. HEGEN
Gasphasenabscheidung von Siliciumcarbid und Siliciumnitrid - Ein Beitrag der Chemie zur Entwicklung moderner Siliciumkeramik
Angew. Chem. **1979**, *91*, 316–325
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1979**, *18*, 295–304.
- [12] R. KIESSLING
Die Nitride, Carbide und Silicide der Übergangsmetalle
Fortschr. Chem. Forsch. **1958**, *3*, 41–69.
- [13] H. A. JOHNSON
Recent Developments in the Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides
Survey Progr. Chem. **1977**, *8*, 57–82.
- [14] F. BENESOVSKY
Nitride
Ullmann Band **1979**, *17*, 315–321.
- [15] W. LENGAUER, P. ETTMAYER
Physical and Mechanical Properties of cubic $\delta - \text{VN}_{1-x}$
J. Less-Common Met. **1985**, *109*, 351–359.
- [16] A. RABENAU
Lithium Nitride, Li_3N , an Unusual Ionic Conductor
In J. Treusch (Hrsg.), *Advances in Solid State Physics Volume XVIII*; S. 77–108.
Vieweg; Braunschweig 1978.
- [17] A. RABENAU
Lithium Nitride and Related Materials, Case Study of the Use of Modern Solid State Research Techniques
Solid State Ionics **1982**, *6*, 277–293.

- [18] A. RABENAU
Lithiumnitrid, ein hoffnungsvoller Festkörper
Nachr. Chem. Techn. Lab. **1978**, *26*, 310–312.
- [19] T. SHODAI, S. OKADA, S.-I. TOSHIMA, J.-I. YAMAKI
Study of $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (M: Co, Ni or Cu) system for use as anode material in lithium rechargeable cells
Solid State Ionics **1996**, *86-88*, 785–789.
- [20] M. NISHIJIMA, T. KAGOHASHI, M. IMANISHI, Y. TAKEDA, O. YAMAMOTO, S. KONDO
Synthesis and electrochemical studies of a new anode material $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$
Solid State Ionics **1996**, *83*, 107–111.
- [21] P.W. FOWLER, P. TOLE, R. W. MUNN, M. HURST
Polarizability of the nitride ion in the lithium nitride crystal
Molecular Physics **1989**, *67*, 141–150.
- [22] A. SIMON
Supraleitung und Chemie
Angew. Chem. **1997**, *109*, 1873–1891
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1997**, *36*, 1789–1806.
- [23] O. HOCHREIN
Untersuchungen zur Verbindungsbildung in den ternären Systemen Mg–X–N (X=Li bzw. Cr, Mn, Fe, Ni, Zn)
Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt 1996.
- [24] A. TENNSTEDT
Darstellung und Kristallchemie von Nitridochromaten, -manganaten und -cobaltaten
Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1995.
- [25] T. BROKAMP, H. JACOBS
Darstellung und Struktur einiger Gemischtvalenter ternärer Tantalnitride mit Lithium und Magnesium
J. Alloys Compd. **1992**, *183*, 325–344.
- [26] F.J. DISALVO, S.J. CLARKE
Ternary Nitrides: a rapidly growing class of new materials
In *Current Opinion in Solid State & Materials Science* S. 241–249. Current Science Ltd. 1996.

- [27] H. JACOBS, R. NIEWA
Group V and VI Alkali Nitridometallates: A Growing Class of Compounds with Structures Related to Silicate Chemistry
Chem. Rev. **1996**, *96*, 2053–2062.
- [28] C. RÖHR
Von Oxiden zu Nitriden: Neues aus der Strukturchemie der Alkali/Erdalkalimetall-Sub-Verbindungen
Angew. Chem. **1996**, *108*, 1289–1291
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1996**, *35*, 1199–1201.
- [29] A. SIMON
Group 1 and 2 suboxides and subnitrides – metals with atomic size holes and tunnels
Coord. Chem. Rev. **1996**, *163*, 253–270.
- [30] W. SCHNICK
Festkörperchemie mit Nichtmetallnitriden
Angew. Chem. **1993**, *105*, 846–858
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1993**, *32*, 806–818.
- [31] W. SCHNICK, H. HUPPERTZ
Nitridosilicates - A Significant Extension of Silicate Chemistry
Chem. Eur. J. **1997**, *3*, 679–683.
- [32] H. JACOBS, R. NIEWA, T. SICHLA, A. TENTEN, U. ZACHWIEJA
Metal Nitrogen compounds with unusual chemical bonding: nitrides, imides, amides and ammine complexes
J. Alloys Compd. **1997**, *246*, 91–100.
- [33] J. JÄGER
Nitride und Nitridverbindungen in den Systemen Li-(Ca, Sr, Ba)-(Cu, Ag, Au)-N
Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1995.
- [34] H. JACOBS, B. HELLMANN
Synthesis and structure of caesium niobium(V) nitride, CsNbN₂
J. Alloys Compd. **1993**, *191*, 277–278.
- [35] H. JACOBS, E. V. PINKOWSKI
Synthese ternärer Nitride von Alkalimetallen: Verbindungen mit Tantal, MTaN₂ mit M = Na, K, Rb und Cs.
J. Less-Common Met. **1989**, *146*, 147–160.

- [36] R. NIEWA, H. JACOBS
Cs₅[Na{W₄N₁₀}] : The first framework nitridotungstate(VI)
Z. Anorg. Allg. Chem. **1996**, *622*, 881–884.
- [37] R. JUZA, E. ANSCHÜTZ, H. PUFF
Die Struktur von Li₇VN₄ und Li₇MnN₄
Angew. Chem. **1959**, *71*, 161.
- [38] C. WACHSMANN, H. JACOBS
Darstellung und Struktur des Lithiumnitridotantalates(V) Li₇TaN₄
J. Alloys Compd. **1992**, *190*, 113–116.
- [39] D.A. VENNOS, F.J. DISALVO
Structure of Lithium Niobium Nitride
Acta Crystallogr. **1992**, *C48*, 610–612.
- [40] A. GUDAT, S. HAAG, R. KNIEP, A. RABENAU
Ternäre Nitride des Lithiums mit den Elementen Cr, Mo und W
Z. Naturforsch. **1990**, *45b*, 111–120.
- [41] A. CHAUSHLI, H. JACOBS, U. WEISSER, J. STRÄHLE
Li₅ReN₄, ein Lithium-Nitridorhenat(VII) mit anti-Flußpat-Überstruktur
Z. Anorg. Allg. Chem. **2000**, *626*, 1909–1914.
- [42] U. BERGER, V. SCHULZ-COULON, W. SCHNICK
Ca₂Sr[WN₄], das erste gemischte Erdalkalimetallnitridowolframat
Z. Naturforsch. **1995**, *50b*, 213–216.
- [43] X.Z. CHEN, H.A. EICK
A New Quaternary Nitride, Li₃Ba₂NbN₄
J. Solid State Chem. **1994**, *113*, 362–366.
- [44] X.Z. CHEN, D.L. WARD, H.A. EICK
Synthesis and structure of Li₃Ba₂TaN₄
J. Alloys. Compd. **1994**, *206*, 129–132.
- [45] A. GUDAT, P. HÖHN, R. KNIEP, A. RABENAU
Die Kristallstrukturen der isotypen Verbindungen Ba₃[MoN₄] und Ba₃[WN₄]
Z. Naturforsch. **1990**, *46b*, 566–572.
- [46] P. HÖHN, R. KNIEP, J. MAIER
LiBa₄[Mo₂N₇] und LiBa₄[W₂N₇]: Neue Nitridomolybdate/wolframate(VI) mit dimeren Tetraeder-Anionen
Z. Naturforsch. **1994**, *B49*, 5–8.

- [47] A. GUDAT, R. KNIEP, J. MAIER
LiBa₄[Mn₂N₇] · BaCl₂: Dimere Anionen [Mn₂N₇]⁹⁻ durch Kondensationsreaktion von Ba₃[MoN₄] in LiCl-Schmelzen
Z. Naturforsch. **1992**, *47b*, 1363–1366.
- [48] O. SEEGER, J. STRÄHLE
Synthese und Struktur von Ba₁₀[Ti₄N₁₂], ein ternäres Nitrid mit vierkettigen cyclischen Nitridotitanat-Ionen
Z. Anorg. Allg. Chem. **1995**, *621*, 761–764.
- [49] D. OSTERMANN, U. ZACHWIEJA, H. JACOBS
Natriumnitridometallate, Na₃MN₃ von Molybdän(VI) und Wolfram(VI) mit [CrO₂O_{2/2}]-isosteren [MN₂N_{2/2}]³⁻-Ketten
J. Alloys Compd. **1992**, *190*, 137–140.
- [50] P.E. RAUCH, F.J. DISALVO
Synthesis and Neutron Diffraction Study of Na₃WN₃ and Na₃MoN₃
J. Solid State Chem. **1994**, *110*, 162–166.
- [51] H. JACOBS, R. NIEWA
Synthesis and crystal structure of a sodium nitridotungstate(VI), Na₃WN₃
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **1994**, *31*, 105–113.
- [52] R. NIEWA, H. JACOBS
Na₂K[WN₃] and Na₁₁Rb[(WN₃)₄], two new alkali metal nitrido tungstates(VI) with close related structures
J. Alloys Compd. **1996**, *233*, 61–68.
- [53] D.H. GREGORY, M.G. BARKER, P.P. EDWARDS, D.J. SIDDONS
Synthesis and Structure of Sr₂VN₃ and Ba₂VN₃, Two New Nitridovanadates
Inorg. Chem. **1995**, *34*, 3912–3916.
- [54] F. HELMLINGER, P. HÖHN, R. KNIEP
Ba₂[Ta₂N₃] und Sr₂[Ta₂N₃]: Isotype Nitridotantalate(V) mit Tetraederketten $\frac{1}{\infty}$ [MN₂N_{2/2}]⁴⁻
Z. Naturforsch. **1993**, *48b*, 1015–1018.
- [55] O. SEEGER, M. HOFMANN, J. STRÄHLE
Synthesis and Structure of Ba[ZrN₂] and Ba₂[NbN₃]
Z. Anorg. Allg. Chem. **1994**, *620*, 2008–2013.
- [56] A.GUDAT, R. KNIEP, A. RABENAU, W. BRONGER, U. RUSCHEWITZ
Li₃FeN₂, a ternary nitride with (FeN_{4/2}³⁻)-chains: Crystal structure and magnetic

- properties
J. Less Common Met. **1990**, *161*, 31–36.
- [57] M.G. BARKER, M.J. BEGLEY, P.P. EDWARDS, D.H. GREGORY, S.E. SMITH
Synthesis and crystal structures of the new ternary nitrides Sr_3CrN_3 and Ba_3CrN_3
J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1996**, S. 1–5.
- [58] A. TENNSTEDT, C. RÖHR, R. KNIEP
 $\text{Sr}_3[\text{MnN}_3]$ und $\text{Ba}_3[\text{MnN}_3]$, die ersten Nitridomanganate(III): Trigonal-planare
Anionen $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3]^{6-}$
Z. Naturforsch. **1993**, *48b*, 794–796.
- [59] P. HÖHN, R. KNIEP, A. RABENAU
 $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$: Ein neues Nitridoferrat(III) mit CO_3^{2-} isosteren Anionen $[\text{FeN}_3]^{6-}$
Z. Kristallogr. **1991**, *196*, 153–158.
- [60] D.H. GREGORY, M.G. BARKER, P.P. EDWARDS, D.J. SIDMONS
Synthesis and structure of Ca_6MnN_5 : a new nitridomanganate with planar $[\text{MnN}_3]^{6-}$ -anions
Inorg. Chem. **1995**, *34*, 5195–5198.
- [61] G. CORDIER, P. HÖHN, R. KNIEP, A. RABENAU
 Ca_6GaN_5 und Ca_6FeN_5 : Verbindungen mit $[\text{CO}_3]^{2-}$ -isosteren Anionen $[\text{GaN}_3]^{6-}$
und $[\text{FeN}_3]^{6-}$.
J. Less Common Met. **1991**, *168*, 305–312.
- [62] F.J. DISALVO, D.A. VENNOS
Synthesis and Characterization of a New ternary Nitride Ca_3VN_3
J. Solid State Chem. **1992**, *100*, 401.
- [63] D.A. VENNOS, M.E. BADDING, F.J. DISALVO
Synthesis, Structure, and Properties of a New Ternary Metal Nitride, Ca_3CrN_3
Inorg. Chem. **1990**, *29*, 4059–4062.
- [64] A. TENNSTEDT, C. RÖHR, R. KNIEP
 $\text{Ca}_3[\text{MnN}_3]$, ein neues Nitridomanganat(III): Anionen $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3]^{6-}$ mit C_{2v} -
Symmetrie
Z. Naturforsch. **1993**, *48b*, 1831–1834.
- [65] T. YAMAMOTO, S. KIKKAWA, F. KANAMARU
A New Compound, Ca_3CoN_3 , with a Trigonal planar $[\text{CoN}_3]^{6-}$ Anion
J. Solid State Chem. **1995**, *119*, 161–163.

- [66] P. HÖHN, R. KNIEP
Ca₂[FeN₂] und Sr₂[FeN₂]: Nitridoferrate(II) mit isolierten Anionen [Fe₂N₄]⁸⁻ und [FeN₂]⁴⁻
Z. Naturforsch. **1992**, 47b, 477–481.
- [67] P. HÖHN, S. HAAG, W. MILIUS, R. KNIEP
Sr₂Li[Fe₂N₃] and Ba₂Li[Fe₂N₃]: Isotype Nitridoferrate(II) mit $\frac{1}{\infty}[(\text{FeN}_{3/2})_2]^{5-}$ Anionen
Angew. Chem. **1991**, 103, 874–875
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1991**, 30, 831–832.
- [68] M.T. GREEN, T. HUGHBANKS
Electronic structures of nitridometallats: molecular and extended-chain ions
Inorg. Chem. **1993**, 32, 5611–5615.
- [69] B. HELLMANN, H. JACOBS
Synthesis and structure of a sodium niobium(V) nitride, NaNbN₂
J. Alloys Compd. **1993**, 191, 51–52.
- [70] H. JACOBS, E. v. PINKOWSKI
Synthese ternärer Nitride von Alkalimetallen: Verbindungen mit Tantal, MTaN₂ mit M=Na, K, Rb und Cs
J. Less Common Met. **1989**, 146, 147–160.
- [71] P. SUBRAMANYA HERLE, M.S. HEGDE, N.Y. VASANTHACHARYA, J. GOPALAKRISHNAN, G.N. SUBBANNA
Synthesis, Structure, and Properties of LiWN₂
J. Solid State Chem. **1994**, 112, 208–210.
- [72] S.H. ELDER, L.H. DOERRER, F.J. DISALVO
LiMoN₂: The First Metallic Layered Nitride
Chem. Mater. **1992**, 4, 928–937.
- [73] M.G. BARKER, I.C. ALEXANDER
Reaktionen of Lithium Nitride with Cerium, Thorium, and Hafnium: Formation of Li₂CeN₂, Ce₂N₂O, Li₂ThN₂, and Li₂HfN₂
J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1974**, 1974, 2166–2170.
- [74] D.H. GREGORY, M.G. BARKER, P.P. EDWARDS, D.J. SIDDONS
Synthesis and structure of two new layered ternary nitrides, SrZrN₂ and SrHfN₂
Inorg. Chem. **1996**, 35, 7608–7613.

- [75] D.H GREGORY, M.G. BARKER, P.P. EDWARDS, D.J. SIDONS
Synthesis and structure of the new ternary nitride SrTiN₂
Inorg. Chem. **1998**, *37*, 3775–3778.
- [76] A. GUDAT, R. KNIEP, A. RABENAU
Li₄(FeN₂): Ein Nitridoferrat(II) mit CO₂-isosteren Anionen (FeN₂)⁴⁻, eine Defektvariante des Li₃N-Strukturtyps
Angew. Chem. **1991**, *103*, 217–218
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1991**, *30*, 199–200.
- [77] P. HÖHN, R. KNIEP
LiSr₂(CoN₂): ein Nitridocobaltat(I) mit gestreckten Anionen (CoN₂)⁵⁻
Z. Naturforsch. **1992**, *47b*, 434–436.
- [78] M.Y. CHERN, F.J. DISALVO
Synthesis, Structure and Properties of Ca₂ZnN₂
J. Solid State Chem. **1990**, *88*, 528–533.
- [79] H. YAMANE, F.J. DISALVO
Synthesis and Crystal Structure of Sr₂ZnN₂ and Ba₂ZnN₂
J. Solid State Chem. **1995**, *119*, 375–379.
- [80] A. GUDAT
Ternäre und quaternäre Nitride und Nitridometallate in Systemen: Lithium-Erdalkalimetall-Übergangsmetall-Stickstoff
Dissertation, Universität Düsseldorf 1990.
- [81] A. GUDAT, R. KNIEP, J. MAIER
Ca[(Ni_{1-x}Li_x)N]: limited solid solutions ($0 \leq x \leq 0.58$) in the system Ca[NiN] (Y[CoC]-type structure) - Ca[LiN] (modified fluorite-type structure)
J. Alloys Compd. **1992**, *186*, 339–345.
- [82] M.Y. CHERN, F.J. DISALVO
Synthesis, structure, electric and magnetic properties of CaNiN
J. Solid State Chem. **1990**, *88*, 459–464.
- [83] A. GUDAT, R. KNIEP, A. RABENAU
Li₃Sr₃Ni₄N₄: Ein niedervalentes Nitridonnicolat mit $\frac{1}{\infty}$ (NiN)-Ketten
Z. Anorg. Allg. Chem. **1991**, *567*, 61–67.
- [84] A. GUDAT, R. KNIEP, A. RABENAU
On the crystal structure of BaNiN, a low valency nitridonnicolat(I)
J. Less-Common Met. **1990**, *159*, L29–L31.

- [85] F.J. DiSALVO, S.S. TRAIL, H. YAMANE, N.E. BRESE
The crystal structure of $\text{Sr}_6\text{Cu}_3\text{N}_5$ with isolated, bent $(\text{Cu}_2\text{N}_3)^{7-}$ -anions and the single crystal structural determination of SrCuN
J. Alloys Compd. **1997**, *255*, 122–129.
- [86] T. YAMAMOTO, S. KIKKAWA, F. KANAMARU
Preparation, Crystal Structure, and Properties of a New Double Metal Nitride, SiNiN and of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiN}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)
J. Solid State Chem. **1995**, *115*, 353–359.
- [87] A. TENNSTEDT, R. KNIEP
 $\text{Ba}[\text{CoN}]$: Ein niedervalentes Nitridocobaltat mit gewinkelten Ketten $\frac{1}{\infty}[\text{CoN}_{2/2}^{2-}]$
Z. Anorg. Allg. Chem. **1994**, *620*, 1781–1785.
- [88] R. NIEWA, F.J. DiSALVO
Breaking up Chains: The Nitridocuprates(I) $\text{Ba}[\text{CuN}]$, $\text{Ba}_{16}[(\text{CuN})_8][\text{Cu}_2\text{N}_3][\text{Cu}_3\text{N}_4]$ and $\text{Ca}_4\text{Ba}[\text{CuN}_2]_2$
J. Alloys Compd. **1998**, *279*, 153–160.
- [89] A. GUDAT, W. MILIUS, R. KNIEP, A. RABENAU
On the crystal structure of $\text{Ba}_8\text{Ni}_6\text{N}_7$, a low valency nitridonickelate with infinite helical $[\text{Ni-N}]$ zigzag chains
J. Less-Common Met. **1991**, *168*, 305–312.
- [90] B. HANNEBAUER
Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Elektronenstruktur von Nitridometallaten und Oxometallaten
Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1997.
- [91] J. KLATYK
Niedervalente Nitridometallate in den Systemen Li-(Ca,Sr)-(Mn,Fe,Ni)-N
Dissertation, Technische Universität Darmstadt 2000.
- [92] J. KLATYK, R. KNIEP
Crystal structure of dilithium(nitridolithiate/manganate, (I)), $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}]$, $x = 0.73$
Z. Kristallogr. **1999**, *214*, 445–446.
- [93] J. KLATYK, R. KNIEP
Crystal structure of dilithium(nitridolithiate/ferrate, (I)), $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$, $x = 0.63$
Z. Kristallogr. **1999**, *214*, 447–448.

- [94] A. RABENAU, H. SCHULZ
Re-Evaluation of the Lithium Nitride Structure
J. Less-Common Met. **1976**, *50*, 155–159.
- [95] P. HÖHN
Ternäre und quaternäre Nitridometallate: Verbindungen in den Systemen Lithium-Erdalkalimetall-Übergangsmetall-Stickstoff
Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1993.
- [96] D. STAHL
Berechnung von Elektronenstrukturen mit der ASW-Methode -Zintlphasen, Ca_3AuN und Nitridoferrate- ^{57}Fe Mößbauerisomerieverschiebungen
Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1994.
- [97] K.A. YEE, T. HUGHBANKS
Spin State Stabilities and Distortions of the Novel MN_3^{6-} (M = V, Cr, Fe) Ions
Inorg. Chem. **1991**, *31*, 1921–1925.
- [98] M. SOMER, W. CARRILLO-CABRERA, E.M. PETERS, K. PETERS, H.G. V.SCHNERING
Crystal structure of lithium beryllium nitride, LiBeN
Z. Kristallogr. **1996**, *211*, 635.
- [99] G. CORDIER, A. GUDAT, R. KNIEP, A. RABENAU
 LiCaN und Li_4SrN_2 , Abkömmlinge der Fluorit- bzw. Lithiumnitrid-Struktur
Angew. Chem. **1989**, *101*, 1689–1695
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1989**, *28*, 1702–1703.
- [100] G. CORDIER, A. GUDAT, R. KNIEP, A. RABENAU
 LiSrN - Ein dreidimensionaler Strukturverband aus ecken- und kantenverknüpften rhombischen Bipyramiden $\text{NLi}_{2/2}\text{Sr}_{4/4}$
Angew. Chem. **1989**, *101*, 204–205
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1989**, *28*, 201–202.
- [101] J. F. BRICE, J. AUBRY
Mise en évidence d'un nitrure ternaire associant le lithium à un métal de la colonne IIA: LiBaN et de la phase oxynitrure correspondante ($\text{LiBaN}_y\text{Li}_2\text{O}$)
C. R. Acad. Sci. Serie C **1970**, *271*, 825–827.
- [102] M.H. GERSS, W. JEITSCHKO
 YCoC and Isotypic Carbides with a New, Very Simple Structure Type
Z. Naturforsch. **1986**, *41b*, 946–950.

- [103] P. HÖHN
Persönliche Mitteilung, 2000.
- [104] M. LUDWIG
Zwischen ionischer, kovalenter und metallischer Bindung: Nitridometallate der Erdmetalle
Dissertation, Technische Universität Darmstadt 1998.
- [105] R.A. YOUNG
The Rietveld Method
Oxford Science Publications 1991.
- [106] E.R. WÖLFEL
Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse
3. Auflage. Vieweg Verlag, Braunschweig 1987.
- [107] M.J. BUERGER
Kristallographie - Eine Einführung in die geometrische und röntgenographische Kristallkunde
1. Auflage. Walter de Gruyter Berlin-New York 1977.
- [108] W. MASSA
Kristallstrukturbestimmung
2. Auflage. B.G. Teubner, Stuttgart 1996.
- [109] G. KORTÜM
Reflexionsspektroskopie
Springer-Verlag Berlin - Heidelberg - New York 1969.
- [110] S.P. TANDON, J.P. GUPTA
Measurement of Forbidden Energy Gap of Semiconductors by Diffuse Reflectance Technique
Phys. Stat. Sol. **1970**, *38*, 363–367.
- [111] D.R. LIDE, H.P.R. FREDERIKSE; ED.
CRC Handbook of Chemistry and Physics
CRC Press Boca Raton - New York 1997-1998.
- [112] O.K. ANDERSEN, Z. PAWLOWSKA, O. JEPSSEN
Illustration of the linear-muffin-tin-orbital tight-binding representation: Compact orbitals and charge density in Si
Phys. Rev. B **1986**, *34*, 5253–5269.

- [113] A.D. BECKE, K.E. EDGCOMBE
J. Chem. Phys. **1990**, *92*, 5397.
- [114] A. SAVIN, A.D. BECKE, J. FLAD, R. NESPER, H. PREUSS, H.G. V.SCHNERING
Ein neuer Blick auf die Elektronenlokalisierung
Angew. Chem. **1991**, *103*, 421–424
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1991**, *30*, 409–412.
- [115] R.F.W. BADER
Atoms in Molecules: A Quantum Theory
Oxford University Press 1990.
- [116] J. KLATYK, R. NIEWA, R. KNIEP
Ca{Li₂[Mn^IN]₂}: Kristallchemischer Brückenschlag zwischen Lithium-Nitrido-
Verbindungen und Borit-Carbiden des Typs M[B₂C₂]
Z. Naturforsch. **2000**, *55b*, 988–991.
- [117] E. ANSCHÜTZ
Dissertation
Dissertation, Universität Kiel 1959.
- [118] R. NIEWA, F.J. DISALVO, D.-K. YANG, D.B. ZAX, H. LUO, W.B. YELON
Synthesis, crystal structure and properties of a lithium manganese nitride
(Li, Mn)₂N
J. Alloys Compd. **1998**, *266*, 32–38.
- [119] J. KLATYK, R. KNIEP
Crystal Structure of dilithium(nitridolithiate/manganate, (I)), x = 0.73
Z. Kristallogr. **1999**, *214*, 445–446.
- [120] G.E. PRINGLE, D.E. NOAKES
The Crystal Structures of Lithium, Sodium and Strontium Azides
Acta Crystallogr. **1968**, *B24*, 262–269.
- [121] E. ZINTL, G. BRAUER
Konstitution des Lithiumnitrids
Z. Elektrochem. **1935**, *41*, 102–107.
- [122] U. V. ALPEN, A. RABENAU, G.H. TALAT
Ionic conductivity in Li₃N single crystals
Appl. Phys. Lett. **1977**, *30*, 621–623.

- [123] T.D. MASSALSKI; ED. *Binary Alloy Phase Diagrams*
ASM International Materials, Ohio 1996.
- [124] G. HÄGG
Röntgenuntersuchungen über die Nitride des Mangans
Z. Physik. Chem. **1929**, *B4*, 346–370.
- [125] F. LIHL, P. ETTMAYER, A. KUTZELNIGG
Beitrag zum System Mangan-Stickstoff
Z. Metallk. **1962**, *53*, 715–719.
- [126] M. METAKA, J. HARUNA, H. TAKAEI
Neutron Diffraction Study of Antiferromagnetic Mn_2N
J. Phys. Soc. Jap. **1968**, *25*, 234–238.
- [127] H. JACOBS, C. STÜVE
Hochdrucksynthese der η -Phase im System Mn-N: Mn_3N_2
J. Less-Common Met. **1984**, *96*, 323–329.
- [128] M. OTSUKA, Y. HANAWA, S. NAGAKURA
Crystal Structure and Phase Transition of Mn_6N_5 studied by Electron Diffraction
Phys. Stat. Sol. **1977**, *A43*, K127–K129.
- [129] M. TABUCHI, M. TAKAHASHI, F. KANAMARU
Relation between the magnetic transition temperature and magnetic moment for
manganese nitrides MnN_y ($0 < y < 1$)
J. Alloys Compd. **1994**, *210*, 143–148.
- [130] Y. LAURENT, J. LANG, M.T. LE BIHAN
Structure du Nitrure de Calcium α
Acta Crystallogr. **1968**, *B24*, 494–499.
- [131] E. T. KEVE, A. C. SKAPSKI
The Crystal Structure of Dicalcium Nitride
Inorg. Chem. **1968**, *17*, 1757–1761.
- [132] J.-F. BRICE, J.-P. MOTTE, J. AUBRY
Sur les nitrures anormaux des métaux alcalino-terreux: “ Ca_2N , Sr_2N et SrN ”
Rev. Chim. Miner **1975**, *12*, 105–112.
- [133] K.H. LINKE, H. LINGMANN
Zur Kenntniss der Erdalkalipernitride
Z. Anorg. Allg. Chem. **1969**, *366*, 82–88.

- [134] H. KRISCHNER, G. KELZ
Kristallstrukturbestimmung von Strontiumazid und Calciumazid
Z. Anorg. Allg. Chem **1982**, *494*, 203–206.
- [135] Y. LAURENT, J. LANG, M.T. LE BIHAN
Structure d'un Nouveau Nitrure de Calcium:Ca₁₁N₈
Acta Crystallogr. **1969**, *B245*, 199–202.
- [136] O. RECKEWEG, F.J. DISALVO
Ca₁₁N₆(CN₂)₂ and Ca₄N₂(CN₂): The True Nature of an "Unusual Binary Nitride"
Is Finally Revealed
Angew. Chem. **2000**, *112*, 397–399
Angew. Chem. Int. Ed. **2000**, *39*, 397–399.
- [137] G. HÄGG
Zum Kristallbau des Magnesiumnitrids, Mg₃N₂
Z. Kristallogr. **1930**, *74*, 95–99.
- [138] D.E. PARTIN, D.J. WILLIAMS, M. O'KEEFE
The crystal structures of Mg₃N₂ and Zn₃N₂
J. Solid State Chem. **1997**, *132*, 56–59.
- [139] W. HASE
Neutronographische Bestimmung der Kristallstrukturparameter von Dy₂O₃,
Tm₂O₃ und α – Mn₂O₃
Acta Crystallogr. **1984**, *B39*, 76–82.
- [140] D.E. PARTIN, M. O'KEEFE
The structures and crystal chemistry of magnesium chloride and cadmium chloride
J. Solid State Chem. **1991**, *95*, 176–183.
- [141] N. E. BREESE, M. O'KEEFE
Synthesis, Crystal Structure and Physical Properties of Sr₂N
J. Solid State Chem. **1990**, *87*, 134–140.
- [142] J. GAUDE, J. LANG
Le systeme strontium azote. V. Sur l'existence de Sr₃N₂
Rev. Chim. Miner. **1972**, *9*, 799–804.
- [143] J. GAUDE, P.L.'HARIDON, Y. LAURENT, J. LANG
Le systeme strontium-azote. II. Sur une nouvelle combinaison de strontium er de

- l'azote
Rev. Chim. Miner. **1971**, *8*, 287–299.
- [144] G. AUFFERMANN, Y. PROTS, R. KNIEP
SrN und SrN₂: Diazenide durch Synthese unter hohen N₂-Drücken
Angew. Chem. **2001**, *113*, 565–567
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 547–549.
- [145] H.-T. KÜNZEL
Metallreiche Bariumnitride
Dissertation, Universität Stuttgart 1980.
- [146] Y. OKAMOTO, J.C. GOSWAMI
Preparation and Properties of Barium Pernitride, Ba₃N₄
Inorg. Chem. **1966**, *5*, 1281–1283.
- [147] E.M. WALITZI, H. KRISCHNER
Verfeinerung der Kristallstruktur von Bariumazid Ba(N₃)₂
Z. Kristallogr. **1970**, *132*, 19–26.
- [148] C.S. SHOI
Neutron Diffraction Study of Ba(N₃)₂
Acta. Crystallogr. **1969**, *B25*, 2638–2644.
- [149] G.V. VAJENINE, G. AUFFERMANN, Y. PROTS, W. SCHNELLE, R.K. KREMER, A. SIMON, R. KNIEP
Preparation, Crystal Structure, and Properties of Barium Pernitride
Inorg. Chem. eingereicht, .
- [150] E. HELLNER, F. LAVES
Die Kristallstrukturen von SrAg₂, BaMg₂, CaLi₂
Z. Kristallogr. **1943**, *105*, 134–143.
- [151] F.E. WANG, A.J. KING, F.A. KANDA
The Crystal structures of Sr₆Li₂₃ and Sr₃Li₂
J. Phys. Chem. **1962**, *66*, 2142–2145.
- [152] D.V. KELLER, F.A. KANDA, A.J. KING
Barium-Lithium Equilibrium System
J. Phys. Chem. **1958**, *62*, 732–733.

- [153] W. KLINGEN, R. OTT, H. HAHN
Über die Darstellung und Eigenschaften von Hexathio- und Hexaselenohyphodiphosphaten
Z. Anorg. Allg. Chem. **1973**, *396*, 271–278.
- [154] R. PFEIFF, R. KNIEP
Darstellung von quaternären Selenophosphaten(IV) aus Halogenidschmelzen: Die Kristallstruktur des $\text{CuAl}[\text{P}_2\text{Se}_6]$
Z. Naturforsch. **1993**, *48b*, 1270–1274.
- [155] A.P. PALISAAR, R. JUZA
Ternäre Nitride des Zirkons, Thoriums und Urans.
Z. Anorg. Allg. Chem. **1971**, *384*, 1–11.
- [156] R. NIEWA, H. JACOBS, H.M. MAYER
Re-evaluation of the crystal structure of lithium zirconium nitride, Li_2ZrN_2 , by neutron diffraction.
Z. Kristallogr. **1995**, *210*, 513–515.
- [157] W.C. KÖHLER, E.O. WOLLAN
Neutron-diffraction Study of the Structure of the A-form of the Rare Earth Sesquioxides.
Acta Crystallogr. **1953**, *6*, 741–742.
- [158] M. MARTIN, B. REES, A. MITSCHLER
Bonding in a Binuclear Metal Carbonyl: Experimental Charge Density in $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$
Acta Crystallogr. **1982**, *B38*, 6–15.
- [159] R. BAU, S.W. KIRTLEY
Preparation and Structure Determination of the $[\text{Mn}_3(\text{CO})_{14}]^-$ Anion. Comments on Staggered vs. Eclipsed Carbonyl Groups and Linear vs. Bent M-M-M and M-H-M Bonds
J. Am. Chem. Soc. **1974**, *96*, 988.
- [160] C.P. GAZZARA, R. M. MIDDLETON, R.J. WEISS, E.O. HALL
A Refinement of the Parameters of α Manganese
Acta Crystallogr. **1967**, *22*, 859–862.
- [161] M. KOHOUT, A. SAVIN
Influence of core-valence separation of electron localization function
J. Comput. Chem. **1997**, *18*, 1431–1439.

- [162] K. HONDA
Die thermomagnetischen Eigenschaften der Elemente
Ann. Phys. **1910**, *32*, 1027–1063.
- [163] M. OWEN
Die thermomagnetischen Eigenschaften der Elemente II
Ann. Phys. **1912**, *37*, 657–699.
- [164] E. KÖNIG, G. KÖNIG
Magnetische Suszeptibilitäten In O. Madelung K.-H. Hellwege (Hrsg.), *Landolt-Börnstein Band 12, Teilband a* S. 15. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo 1984.
- [165] F.R. WAGNER
Persönliche Mitteilung, 2000.
- [166] R. D. SHANNON
Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalkogenides
Acta Crystallogr. **1976**, *A32*, 751–765.
- [167] W.H. BAUR
Effective Ionic Radii in Nitrides *Cryst. Rev.* **1987**, *1*, 59–83.
- [168] W, JAUCH, A.J. SCHULTZ, G. HEGER
Single-crystal time-of-flight neutron diffraction of Cr_3Si and MnF_2 : Comparison with monochromatic-beam techniques
J. Appl. Cryst. **1987**, *20*, 117–119.
- [169] F.K. PATTERSON, R. WARD
The Preparation and Properties of Some Ternary Nitrides of Strontium and Barium with Rhenium and Osmium
Inorg. Chem. **1966**, *5*, 1312–1316.
- [170] A. CHAUSHLI, C. WICKLEDER, H. JACOBS
 Na_4ReN_3 , das erste Alkalimetall-Nitridorhenat(V)
Z. Anorg. Allg. Chem. **2000**, *626*, 892–896.
- [171] H. HAHN, A. KONRAD
Metallamide und Metallnitride
Z. Anorg. Allg. Chem. **1951**, *264*, 174–180.

- [172] W. MASSA, S. WOCADLO, S. LOTZ, K. DEHNICKE
Die Reaktion von Imidokomplexen des Vanadiums mit NaF und Kronenethern.
Die Kristallstruktur von $VCl_3(N-t-Bu)$
Z. Anorg. Allg. Chem. **1990**, 587, 79–88.
- [173] G. FERRARIS, M. PRENCIPE, E.V. SOKOLOVA, V.M. GEKIMYANTS, E.M. SPIRIDONOV
Hydroxylclinohumite, a new member of the humite group: Twinning, crystal structure and crystal chemistry of the clinohumite subgroup.
Z. Kristallogr. **2000**, 215, 169–173.
- [174] T.O. YEATES, B.C. FAM
Protein Crystals and their evil twins
Structure **1999**, 7, R25–R29.
- [175] J.C. WILSON
The Probability Distribution of X-ray Intensities
Acta Crystallogr. **1949**, 2, 318–321.
- [176] R. HERBST-IRMER, G.M. SHELDRIK
Refinement of Twinned Structures with SHELXL97
Acta Crystallogr. **1998**, B54, 443–449.
- [177] W. CARRILLO-CABRERA, K. PETERS, H.G. v. SCHNERING
Crystal Structure and Vibrational Spectrum of Thallium(I) Europium(II) Tetra-
thiophosphate(V), $TlEu[PS_4]$
Z. Anorg. Allg. Chem. **1995**, 621, 557–561.
- [178] F. LAVES, H.J. WALLBAUM
Über einige Vertreter des NiAs-Typs und ihre kristallchemische Deutung
Z. Angew. Miner. **1942**, 4, 17–46.
- [179] H. BÄRNIGHAUSEN
Group-Subgroup Relations Between Space Groups: A Useful Tool in Crystal Chemistry
Match **1980**, 9, 139–175.
- [180] C. WACHSMANN, P. HÖHN, R. KNIEP, H. JACOBS
(OLi_2Ca_4)₃[MN_4]₄ (M = Mo, W): nitridometalate oxides with clode structural relationships to the Th_3P_4 type structure
J. Alloys Compd. **1997**, 248, 1–6.

- [181] K. MEISEL
Kristallstrukturen von Thoriumphosphiden
Z. Anorg. Allg. Chem. **1939**, 240, 300–312.
- [182] C. WACHSMANN, T. BROKAMP, H. JACOBS
Darstellung und Struktur eines neuen Nitridoxides mit Lithium und Tantal:
 $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$
J. Alloys Compd. **1992**, 185, 109–119.
- [183] C. WACHSMANN, H. JACOBS
Lithium nitrido niobate(V) oxide, $\text{Li}_{16}(\text{NbN}_4)_2\text{O}$
Z. Kristallogr. **1996**, 211, 477.
- [184] X.Z. CHEN, H.A. EICK
Crystal structure of the oxynitride, $\text{Li}_{16}\text{Nb}_2\text{N}_8\text{O}$
J. Solid State Chem. **1996**, 127, 19–24.
- [185] R. JUZA, J. HAUG
Herstellung und Eigenschaften der ternären Nitride von Chrom, Molybdän und
Wolfram der Zusammensetzung Li_9MeN_5
Monatsh. Chem. **1978**, 109, 929–941.
- [186] A. TENNSTEDT, R. KNIEP, M. HÜBER, W. HAASE
 $\text{Ba}_5[\text{CrN}_4]\text{N}$: Das erste Nitridochromat(V)
Z. Anorg. Allg. Chem. **1995**, 621, 511–515.
- [187] P. ETTMAYER, W. SCHEBESTA, A. VENDL, R. KIEFER
Beitrag zur Kenntnis des Systems Vanadin-Chrom-Stickstoff
Montash. Chem. **1978**, 109, 929–941.
- [188] S.-J. KIM, T. MARQUARDT, H.F. FRANZEN
Structure Refinement for Cr_2N
J. Less-Common Met. **1990**, 158, L9–L10.
- [189] M. KOHOUT ET AL.
In Vorbereitung.
- [190] B. SCHOCH, E. HARTMANN, W. WEPPNER
New fast solid lithium ion conductors at low and intermediate temperatures
Solid State Ionics **1986**, 18 & 19, 529–533.
- [191] J. KLATYK, R. KNIEP
Crystal structure of alkaline earth dilithium bis(nitridolithiate/ferrates(I)),

- Ca(Li₂[(Li_{1-x}Fe_x)N]₂), x = 0.30 and Sr(Li₂[(Li_{1-x}Fe_x)N]₂), x = 0.46
Z. Kristallogr. **1999**, *214*, 449–450.
- [192] J. KLATYK, R. KNIEP
Crystal structure of dicalcium (dinitridolithiate/ferrate(I)),
Ca₂(Li[(Li_{1-x}Fe_x)N]₂), x = 0.82
Z. Kristallogr. **1999**, *214*, 451–452.
- [193] N. SUDO, H. HASHIZUME, C.A.M CARVALHO
Determination of Mg₃BN₃ structure from powder diffraction data by entropy maximation
J. Appl. Crystallogr. **1991**, *24*, 286–292.
- [194] M. WINTENBERGER, F. TCHEOU, J. DAVID, J. LANG
Verfeinerung der Struktur der Nitrids MgSiN₂ - eine Neutronenbeugungsuntersuchung
Z. Naturforsch. **1980**, *B35*, 604–606.
- [195] J. DAVID, Y. LAURENT, J. LANG
Structure de MgSiN₂ et MgGeN₂
Bull. Soc. fr. min. Crist. **1970**, *93*, 153–159.
- [196] V. SCHULTZ-COULON, W. SCHNICK
Mg₂PN₃ und Ca₂PN₃ - Phosphor(V)-nitride mit eindimensional unendlichen Ketten eckenverknüpfter PN₄-Tetraeder
Z. Anorg. Allg. Chem. **1997**, *623*, 69–74.
- [197] K.D. BRONSEMA, J.L. DE BOER, F. JELLINEK
On the structure of molybdenum diselenide and disulfide.
Z. Anorg. Allg. Chem. **1986**, *540*, 15–17.
- [198] *Comprehensive Inorganic Chemistry*
Vol. 2. Pergamon Press 1973.
- [199] A. VOIGT, U. ABRAM, R. KIRMSE
Darstellung, Strukturen und EPR-Spektren der Rhenium(II)-Thionitrosylkomplexe *trans*-[Re(NS)Cl₃(MePh₂P)] und *trans*-[Re(NS)Br₃(Me₂PhP)₂]
Z. Anorg. Allg. Chem. **1999**, *625*, 1658–1663.
- [200] A.J.C. WILSON, E. PRINCE
International Tables for Crystallography Vol. C
2. Edition. Kluwer Academic Publishers Dordrecht-Boston-London 1999.

Lebenslauf

Name Oliver Hochrein
Geburtsdatum 09.10.1970
Geburtsort Viernheim
Familienstand ledig

Schulbildung

1977-1978 Fröbelschule Viernheim
1978-1979 Nibelungenschule Viernheim
1979-1981 Grundschule Birkenau
1981-1990 Martin-Luther-Schule Rimbach/Odw.
Juni 1990 Abitur

Berufsausbildung

Juli 1990 - Juni 1991 Bundeswehr
Okt. 1991 Beginn des Chemiestudiums an der TU Darmstadt
Sept. 1993 Diplomvorprüfung
Jan. 1996 Diplomhauptprüfung
März - Sept. 1996 Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der TU Darmstadt unter Leitung von Prof. Dr. R. Kniep
Thema: Untersuchungen zur Verbindungsbildung in den ternären Systemen Mg-X-N (X = Li bzw. Cr, Mn, Fe, Ni, Zn)
Okt. 1996 Beginn der Dissertation am Institut für Anorganische Chemie der TU Darmstadt unter Leitung von Prof. Dr. R. Kniep
Nov. 1996 - Aug. 1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der TU Darmstadt
Sept. 1998 Wechsel an das neu gegründete Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden. Mitarbeit am Aufbau des Forschungsbereiches Anorganische Chemie (Installation und Wartung des Computernetzwerkes) und Fortführung der Dissertation

Oliver Hochrein
Wachwitzgrund 33
01326 Dresden

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Dresden, den 23.03.2001

(Oliver Hochrein)

Oliver Hochrein
Wachwitzgrund 33
01326 Dresden

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Dresden, den 23.03.2001

(Oliver Hochrein)