

# Dissertation

---

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



Hochdrucksynthese neuer  $\text{SiO}_2$  – analoger Nitride des  
Phosphors

sowie

neue Verfahren zur Darstellung von Metallaziden

vorgelegt von

Dipl. Chem. Friedrich Wilhelm Karau

aus

Minden

2007



### **Erklärung**

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

### **Ehrenwörtliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt.

München, den 16.03.2007

---

Friedrich W. Karau

Dissertation eingereicht am 16.03.2007

Erster Gutachter : Prof. Dr. Wolfgang Schnick

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Dirk Johrendt

Mündliche Prüfung am 17.04.2007





## Danksagung

Ich möchte mich sehr herzlich bei Prof. Dr. W. Schnick für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die große Freiheit bei der Bearbeitung des Themas und die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen bedanken.

Herrn Prof. Dr. D. Johrendt übernahm dankenswerterweise die Zweitberichterstattung.

Herrn Dr. Oliver Oeckler danke ich für die sehr konstruktive und fruchtbare wissenschaftliche Zusammenarbeit, vor allem für die zahlreichen elektronenmikroskopischen Untersuchungen, sowie für die Durchsicht großer Teile der vorliegenden Arbeit. Herrn Dr. Ingo Schwab (MHM-München) danke ich insbesondere für die Durchsicht des Kapitels *Metallazide*, zahlreicher weiterer Textpassagen, seine freundschaftliche Verbundenheit sowie für die vielen Gespräche und Unternehmungen fachlicher wie automobiler Art („Freude am Fahren“). Herrn PD Dr. Hubert Huppertz danke ich für die Einweisung in die Bedienung sowie die kollegiale Zusammenarbeit an der Hochdruckapparatur. Herrn Prof. Dr. Jürgen Senker (Bayreuth vorm. München) danke ich für die fruchtbare wissenschaftliche Zusammenarbeit sowie für die Aufnahme und Interpretation vieler Festkörper-NMR-Spektren. Herrn Florian Pucher danke ich für sein großes Engagement bei zahlreichen Synthesen, die Versorgung mit Hardware und Nahrungsmitteln aller Art und die Übernahme und Weiterführung meines lieb gewonnenen Arbeitsgebietes. Herrn Prof. Dr. Simon (Max-Planck-Institut Stuttgart) danke ich für die großzügige Bereitstellung des Elektronenmikroskops und Frau Viola Duppel (Stuttgart) für ihre technische Unterstützung. Weiterhin danke ich allen F-Praktikantinnen und Praktikanten für ihre Hilfe bei den Synthesen, besonders aber Frau Susanne Kammerer („der Uner-schrockenen“), Herrn Johann Kecht („Johann, das Gespenst“) und Herrn Tobias Hausmann. Für die gute Zusammenarbeit und die ausgelassene Laboratmosphäre bedanke ich mich bei Herrn Dr. Sascha Correll, Herrn Dr. Ulrich Baisch (vor allem für seine Unterstützung beim Aufbau der Ammoniakapparatur), Herrn Martin Zeuner, Herrn Sandro Pagano, Frau Cora Hecht sowie allen Kollegen vom Arbeitskreis Schnick. Besonderen Dank schulde ich auch unserer Sekretärin Frau Elsbeth Hermanns (... *Et hätt noch immer joot jejange* ...). Frau Heidrun Kunze danke ich für die orthographische Korrektur dieser Monographie. Herrn Dr. Stefan Rannabauer danke ich für viele Anregungen und gemeinsame sportliche Aktivitäten („rannabauern“), ebenso wie Herrn Dr. Henning Höpfe. Herrn Dr. Schmedt auf der Günne und Herrn Christian Minke danke ich für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren. Herrn Wolfgang Wünschheim und Herrn Christoph Singer danke ich für die Zusammenarbeit und Hilfe beim Aufbau des LINUX/UNIX-Netzwerks, Herrn Glasbläsermeister R. Klinger dafür, stets ein offenes Ohr für besonderen „Wünsche aus Glas“ gehabt zu haben sowie Herrn Mechanikermeister H. Ober und seinen „Jungs von der Feinmechanik“ für die Hilfsbereitschaft bei der Anfertigung zahlreicher Arbeitsmittel und Teile für die Hochdruckapparatur. Den Kollegen vom Arbeitskreis Klapötke danke ich für die Aufnahme von RAMAN-Spektren und die Beantwortung vieler wissenschaftlicher Fragen bzgl. der Azid-Chemie.

Naturgemäß können nicht alle Personen, die an dieser Arbeit ihren Anteil haben namentlich genannt werden, mein Dank ist ihnen aber gewiß!



Viele sind hartnäckig in bezug auf den einmal eingeschlagenen Weg, wenige  
in bezug auf das Ziel.

*(Friedrich Nietzsche)*

*Für Mandy*



Bei dieser Arbeit wurde die bis zur Reform 1996 offiziell gültige Orthographie angewendet.



# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	xi
<b>Teil 1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>Teil 2. Allgemeiner Teil</b>	<b>7</b>
Kapitel 1. Präparative Methoden	9
1.1. Bezugsquellen käuflicher Chemikalien und Materialien	9
1.2. Die Vakuum/Schutzgasapparatur	9
1.3. Hochvakuum-Apparaturen	14
1.3.1. HV-Apparatur mit Quecksilberdiffusionspumpe	14
1.3.2. HV-Apparatur mit Turbomolekular-Pumpe	15
1.3.3. Druckmessung im Hochvakuum	15
1.4. Die Ammoniak- und Ammonolyseapparatur	15
1.5. Die Multianvil-Apparatur	16
Kapitel 2. Analytische Methoden	23
2.1. Pulverdiffraktometrie	23
2.1.1. Allgemeines	23
2.1.2. Der Streuprozeß	24
2.1.2.1. Streuung von RÖNTGEN-Strahlung	24
2.1.2.2. Streuung von Neutronen	24
2.1.2.3. Streuung von Elektronen	25
2.1.3. Methoden zur Strukturlösung	25
2.1.3.1. Direkte Methoden	26
2.1.3.2. Die PATTERSON-Methode	27
2.1.4. Die RIETVELD-Methode	29
2.1.4.1. Das Reflexprofil	30
2.1.4.2. Nullpunktverschiebung und Gitterparameter	31
2.1.4.3. Untergrund	31
2.1.4.4. Verfeinerungsmethode	31
2.1.5. Synchrotronstrahlung	32

2.2.	RÖNTGEN-Einkristallmethoden	32
2.3.	Elektronenmikroskopie (HRTEM)	32
2.4.	Infrarot- und RAMAN-Spektroskopie	33
2.5.	NMR-Spektroskopie	33
Kapitel 3. Kristallstrukturbeschreibung		35
3.1.	Definitionen	35
3.1.1.	Thermische Auslenkungsparameter	35
3.1.2.	Netzwerkdichte (framework density)	35
3.2.	Vergleichskriterien für die Kristallstrukturbeschreibung	36
3.2.1.	Geometrische Analyse von Ringkonformationen	36
3.2.1.1.	Analyse der Torsionswinkel	36
3.2.1.2.	Puckering-Parameter	36
3.2.1.3.	Die Displacement-Asymmetry-Analyse	38
3.2.2.	Topologie und Kreisklassenspektren	38
3.2.3.	Valenzsummen und ihre Berechnung	39
Teil 3. Spezieller Teil		41
Kapitel 4. Metallazide		43
4.1.	Einleitende Betrachtungen — Die Azidroute	43
4.2.	Stickstoffwasserstoffsäure	45
4.2.1.	Wäßrige Stickstoffwasserstoffsäure-Lösung	45
4.2.2.	Organische Stickstoffwasserstoffsäure-Lösungen	47
4.3.	Ammoniumazid $\text{NH}_4\text{N}_3$	47
4.4.	Calciumazid, Strontiumazid, Bariumazid und Kaliumazid	48
4.5.	Silberazid $\text{AgN}_3$	48
4.6.	Kupfer(I)azid $\text{CuN}_3$	49
4.7.	Versuche zur Darstellung von Magnesiumazid	49
4.8.	Versuche zur Darstellung von Zinnazid	50
4.9.	Darstellung von Cadmiumazid $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$	50
4.9.1.	Präparation	51
4.9.2.	Kristallstrukturanalyse	51
4.9.2.1.	Einkristallstrukturbestimmung	52
4.9.2.2.	Pulverbeugungsuntersuchungen	52
4.9.3.	Strukturbeschreibung	52
4.9.4.	IR- und RAMAN-Spektroskopie	57
4.10.	Magnesiumdiammindiazid $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$	59
4.10.1.	Präparation	60
4.10.2.	Kristallstrukturbestimmung von Magnesiumdiammindiazid	61



4.10.3. Strukturbeschreibung	62
4.10.4. IR-Spektroskopie	64
4.10.5. Amminkomplexe vom Typ $M(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ , $M = \text{Mg, Cd}$ ; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$	65
4.11. Darstellung von $\text{Mg}(\text{N}_3)_2 \cdot x \text{NH}_3$ , $x = 0,678$	66
4.12. Vorschläge zur Verbesserung der Darstellung von $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$	67
4.13. Zinn(II)azid $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$	67
4.13.1. Präparation	68
4.13.2. Pulverdiffraktometrie an $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$	69
4.13.3. IR-Spektroskopie und Elementaranalyse	70
4.14. Mangan(II)azid $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$	71
4.14.1. Präparation	71
4.14.2. Pulverdiffraktometrie an $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$	72
4.14.3. IR-Spektroskopie und Elementaranalyse	72
4.15. Zinkazide	73
4.15.1. Darstellung von Zinkdiammindiazid $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$	74
4.15.1.1. Zinkdiammindiazid aus $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{HN}_3$ sowie Kristallstruktur	74
4.15.1.2. Zinkdiammindiazid aus Zinkmetall und Silberazid	75
4.15.2. IR-Spektroskopie an $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$	77
4.15.3. Zinkazid $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$ aus Zinkdiammindiazid	78
4.15.4. IR-Spektroskopie und Elementaranalyse von Zinkazid	78
4.15.5. Umsetzungen von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$ mit Ammoniumazid	79
4.15.5.1. Präparation	79
4.15.5.2. Pulverdiffraktometrie	80
4.16. Europium(II)azid $\text{Eu}(\text{N}_3)_2$	81
4.16.1. Präparation	81
4.16.2. IR-Spektroskopie und Elementaranalyse	83
4.17. Berylliumazide	84
4.18. Eisen und Silberazid	86
Kapitel 5. Binäre und pseudobinäre Nitride	87
5.1. Darstellung von $\text{Be}_3\text{N}_2$ und $\text{Mg}_3\text{N}_2$	87
5.2. Cadmiumnitrid $\text{Cd}_3\text{N}_2$	87
5.2.1. Präparation	88
5.2.2. Kristallstrukturbestimmung	89
5.2.3. Strukturbeschreibung	90
5.3. Teilkristallines Phosphor(V)-nitrid $\text{P}_3\text{N}_5$	93
5.4. Amorphes Phosphor(V)-nitridimid $\text{PN}(\text{NH})$	93
5.5. Deutiertes amorphes Phosphor(V)-nitridimid $\text{PN}(\text{ND})$	95
5.6. Hochdruck- $\text{PN}(\text{NH})$	95

5.6.1.	Präparation	96
5.6.2.	DSC-Untersuchungen	97
5.6.3.	Kristallstrukturanalyse	98
5.6.3.1.	RÖNTGEN-Pulverdiffraktometrie	99
5.6.3.2.	Neutronen-Pulverdiffraktometrie	99
5.6.4.	Strukturbeschreibung	109
5.6.5.	IR-Spektroskopie	111
5.6.6.	NMR-Spektroskopie	112
5.7.	Das Clathrat $P_4N_4(NH)_4NH_3$	116
5.7.1.	Präparation	117
5.7.2.	Kristallstrukturbestimmung	118
5.7.3.	Strukturbeschreibung	120
5.7.4.	IR-Spektroskopie	124
5.7.5.	Massenchromatographie	125
Kapitel 6. Nitridophosphate		127
6.1.	$K_3P_6N_{11}$ durch Komproportionierung von $PN(NH)$ und $KH$	127
6.1.1.	Präparation	127
6.1.2.	Kristallstrukturbestimmung	128
6.1.3.	Strukturbeschreibung	129
6.2.	$BeP_2N_4$	130
6.2.1.	Präparation	131
6.2.2.	Kristallstrukturbestimmung	132
6.2.3.	Strukturbeschreibung	133
6.3.	Versuche zur Darstellung von $MgP_2N_4$	139
6.3.1.	Präparation	140
6.3.2.	Bestimmung von Elementarzelle und Zusammensetzung	140
6.4.	$BaP_2N_4$	142
6.4.1.	Präparation	142
6.4.2.	Kristallstrukturbestimmung	142
6.4.3.	Strukturbeschreibung	145
6.5.	$BaSr_2P_6N_{12}$ und $BaCa_2P_6N_{12}$	148
6.5.1.	Präparation	148
6.5.2.	Kristallstrukturbestimmung aus Pulverdaten	148
6.5.3.	Vergleich der Strukturen von $BaP_2N_4$ , $BaCa_2P_6N_{12}$ und $BaSr_2P_6N_{12}$	149
6.5.4.	NMR-Spektroskopie an $BaP_2N_4$ , $BaSr_2P_6N_{12}$ und $BaCa_2P_6N_{12}$	156
6.6.	Der Sodalith $Zn_8P_{12}N_{24}O_2$	158
6.6.1.	Präparation	158
6.6.2.	IR-Spektroskopie	159

6.6.3.	Elementaranalyse	160
6.6.4.	Kantenspektroskopie	161
6.6.5.	Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugung	161
6.6.6.	Kristallstrukturbestimmung	162
6.6.7.	Festkörper-NMR-Spektroskopie	164
6.6.8.	Strukturbeschreibung	165
6.6.9.	Vorschläge für die Darstellung von $\text{ZnP}_2\text{N}_4$	166
6.7.	Manganhaltige Nitridophosphate	167
6.7.1.	Präparation	167
6.7.2.	Bestimmung von Elementarzelle und Zusammensetzung	167
Kapitel 7. Nitridophosphate mit Megakalsilit-Struktur		171
7.1.	$\text{SrP}_2\text{N}_4$	171
7.1.1.	Präparation	171
7.1.2.	Strukturbestimmung durch Methodenkombination	171
7.1.2.1.	Bestimmung der Elementarzelle	172
7.1.2.2.	$^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie	173
7.1.2.3.	Pulverdiffraktometrie und Strukturlösung von $\text{SrP}_2\text{N}_4$	178
7.1.2.4.	Verifizierung mittels Elektronenmikroskopie	181
7.1.2.5.	Verifizierung mittels NMR-Methoden	182
7.1.3.	Strukturbeschreibung	188
7.2.	$\text{CaP}_2\text{N}_4$	196
7.2.1.	Präparation	196
7.2.2.	Strukturbestimmung	196
7.2.3.	$^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie	196
7.2.4.	Strukturbeschreibung	197
7.3.	$\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ , $x = 0,5$	198
7.3.1.	Präparation	200
7.3.2.	Strukturbestimmung	200
7.3.3.	$^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie	201
7.3.4.	Strukturbeschreibung	202
7.4.	$\text{CdP}_2\text{N}_4$	202
7.4.1.	Präparation	202
7.4.2.	Elektronenbeugung an $\text{CdP}_2\text{N}_4$	203
7.4.3.	Pulverdiffraktometrie und temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie	204
7.4.4.	$^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie	208
7.4.5.	Strukturbeschreibung	213
7.4.5.1.	Gemittelttes Strukturmodell	213
7.4.5.2.	Realstruktur	213

Kapitel 8. Zusammenfassung	217
Kapitel 9. Summary	225
Kapitel 10. Ausblick	233
10.1. Wege zu neuen Verbindungen	233
10.2. Grenzen der Azidroute	234
Anhang	237
Abkürzungen	237
Programme/Routinen	238
Hinterlegungsnummern der Kristallstrukturen	243
Zuschriften	245
Vorträge	246
Posterbeiträge	246
Lebenslauf	249
Literaturverzeichnis	253

## Abbildungsverzeichnis

1.1	Persönliche Schutzausrüstung zum Umgang mit explosionsgefährlichen Stoffen	11
1.2	Vakuum- und Schutzgasverteilung bei Schutzgasapparaturen	13
1.3	Aufbereitung von Argon und Stickstoff	13
1.4	Ammoniak- und Ammonolyseapparat	17
1.5	Ammoniak- und Hochvakuumapparat	18
1.6	Spezialkühlfalle für die Ammoniakapparat	19
1.7	Aufbau eines WALKER-Moduls	20
1.8	Aufbau eines Assemblies	21
2.1	Wichtige Persönlichkeiten im Zusammenhang mit Beugungsmethoden	28
4.1	RIETVELD-Verfeinerungen von Cadmiumazid	54
4.2	Struktur von $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$	55
4.3	Oktaederdoppel als <i>fundamental building unit</i> in $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$	56
4.4	Koordination des Cadmiumatoms im $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$ -Kristall	58
4.5	IR- und RAMAN-Spektren von Cadmiumazid	59
4.6	Pulverdiffraktogramm von Magnesiumdiammindiazid	62
4.7	Kristallstruktur von $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$	64
4.8	IR-Spektren der Magnesiumazide	65
4.9	Reaktionsprodukte der Reaktion von Zinn mit Silberazid	69
4.10	Pulverdiffraktogramm von Zinnazid	70
4.11	IR-Spektren der Zinn(II)azide	71
4.12	Pulverdiffraktogramme der Mangan(II)azide	73
4.13	IR-Spektren der Manganazide	74
4.14	RIETVELD-Verfeinerung von Zinkdiammindiazid	77
4.15	IR-Spektren der Zinkazide	78
4.16	Pulverdiffraktogramme des Reaktionsprodukts von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$ mit $\text{NH}_4\text{N}_3$	82

4.17	Unvollständiges Strukturmodell des Reaktionsprodukts von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$ und $\text{NH}_4\text{N}_3$	83
4.18	IR-Spektren von Europium(II)azid	84
4.19	IR-Spektren von Berylliumaziden	86
5.1	Zwischenprodukte bei der Thermolyse von Cadmiumazid	89
5.2	RIETVELD-Verfeinerung von $\text{Cd}_3\text{N}_2$	91
5.3	Pulverdiffraktometrischer Nachweis der Cadmium-Bildung aus Cadmiumnitrid	91
5.4	Koordination von Cd(1), N(1) und N(2) in Cadmiumnitrid	92
5.5	IR-Spektren der Edukte $\text{P}_3\text{N}_5$ und $\text{PN}(\text{NH})$	94
5.6	Differenzkalorigramm von Hochdruck- $\text{PN}(\text{NH})$	98
5.7	RIETVELD-Verfeinerungen von $\beta$ - $\text{PN}(\text{NH})$ ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung)	100
5.8	Apparativer Aufbau am D20-Diffraktometer	104
5.9	Neutronen-Pulverdiffraktogramm von $\beta$ - $\text{PN}(\text{NH})$ , Raumtemperaturmessung	105
5.10	Neutronen-Pulverdiffraktogramme von $\text{PN}(\text{NH})$ bei versch. Temperaturen	106
5.11	Neutronen-Pulverdiffraktogramme von $\text{PN}(\text{NH})$ bei 680 °C	108
5.12	Neutronen-Pulverdiffraktogramm von $\text{PN}(\text{NH})$ bei 680 °C und 880 °C	110
5.13	Kristallstruktur von $\beta$ - $\text{PN}(\text{NH})$	111
5.14	Gleitspiegelebene und Pseudosymmetrie bei $\beta$ - $\text{PN}(\text{NH})$	112
5.15	Blick auf die Sechser-Ring Schichten in Cristobaliten	113
5.16	Blick entlang den Sechser-Ring Schichten Cristobaliten	114
5.17	IR- und $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektren von $\beta$ - $\text{PN}(\text{NH})$	115
5.18	RIETVELD-Verfeinerung von $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$	120
5.19	Kristallstruktur von $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$	121
5.20	Baueinheiten in $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$	122
5.21	Achter-Ringfenster des Käfigs in $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$	124
5.22	IR-Spektrum von $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$	125
6.1	RIETVELD-Verfeinerung von $\text{K}_3\text{P}_6\text{N}_{11}$	128
6.2	Kristallstruktur von $\text{K}_3\text{P}_6\text{N}_{11}$	130
6.3	RIETVELD-Verfeinerung von $\text{BeP}_2\text{N}_4$	134
6.4	Kristallstruktur von $\text{BeP}_2\text{N}_4$	137
6.5	Dreier- und Vierer-Ringe in $\text{BeP}_2\text{N}_4$	138
6.6	Pulverdiffraktogramm von „ $\text{Mg}_9\text{P}_{15}\text{N}_{31}$ “	141

6.7	Synchrotronmessung einer BaP <sub>2</sub> N <sub>4</sub> -Probe	144
6.8	RIETVELD-Verfeinerung einer MoK <sub>α1</sub> -Messung von <i>phasenreinem</i> BaP <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	145
6.9	RIETVELD-Verfeinerungen von BaCa <sub>2</sub> P <sub>6</sub> N <sub>12</sub>	150
6.10	Strukturen von BaP <sub>2</sub> N <sub>4</sub> , BaSr <sub>2</sub> P <sub>6</sub> N <sub>12</sub> und BaCa <sub>2</sub> P <sub>6</sub> N <sub>12</sub>	153
6.11	Dreier-Ringe in BaP <sub>2</sub> N <sub>4</sub> , BaSr <sub>2</sub> P <sub>6</sub> N <sub>12</sub> und BaCa <sub>2</sub> P <sub>6</sub> N <sub>12</sub>	153
6.12	Koordination des Ba(1)-Atoms in BaP <sub>2</sub> N <sub>4</sub> , BaSr <sub>2</sub> P <sub>6</sub> N <sub>12</sub> und BaCa <sub>2</sub> P <sub>6</sub> N <sub>12</sub>	154
6.13	Koordination der Metallkationen in BaP <sub>2</sub> N <sub>4</sub> , BaSr <sub>2</sub> P <sub>6</sub> N <sub>12</sub> und BaCa <sub>2</sub> P <sub>6</sub> N <sub>12</sub>	154
6.14	<sup>31</sup> P-Festkörper-NMR Spektren der Verbindungen BaP <sub>2</sub> N <sub>4</sub> , BaSr <sub>2</sub> P <sub>6</sub> N <sub>12</sub> und BaCa <sub>2</sub> P <sub>6</sub> N <sub>12</sub>	157
6.15	IR-Spektren von Zn <sub>8</sub> P <sub>12</sub> N <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	160
6.16	HRTEM-Aufnahmen von Zn <sub>8</sub> [P <sub>12</sub> N <sub>24</sub> ]O <sub>2</sub>	162
6.17	RIETVELD-Verfeinerung von Zn <sub>8</sub> [P <sub>12</sub> N <sub>24</sub> ]O <sub>2</sub>	163
6.18	<sup>31</sup> P-Festkörper-NMR-Spektrum von Zn <sub>8</sub> [P <sub>12</sub> N <sub>24</sub> ]O <sub>2</sub> und XANES-Spektren	164
6.19	Kristallstruktur von Zn <sub>8</sub> [P <sub>12</sub> N <sub>24</sub> ]O <sub>2</sub>	166
6.20	Elektronenbeugungsbilder von „MnP <sub>5</sub> N <sub>9</sub> “	168
6.21	Pulverdiffraktogramm von „MnP <sub>5</sub> N <sub>9</sub> “	168
7.1	RIETVELD-Verfeinerung von SrP <sub>2</sub> N <sub>4</sub> (Synchrotrondaten)	174
7.2	Elektronenbeugungsbilder von SrP <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	175
7.3	SrP <sub>2</sub> N <sub>4</sub> : Kippserie um <i>a</i> <sup>*</sup> und <i>b</i> <sup>*</sup>	176
7.4	HRTEM-Abbildungen und Simulationen bei SrP <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	177
7.5	<sup>31</sup> P-Festkörper-NMR-Spektren von SrP <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	179
7.6	RIETVELD-Verfeinerung von SrP <sub>2</sub> N <sub>4</sub> (Neutronendaten)	181
7.7	Hexagonale Schichten in SrP <sub>2</sub> N <sub>4</sub> . Blick entlang <i>c</i> .	189
7.8	Kristallstruktur von SrP <sub>2</sub> N <sub>4</sub> . Blick entlang <i>b</i> und [110].	190
7.9	Auslenkung der PN <sub>4</sub> -Tetraeder in SrP <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	191
7.10	Hohlräume und Koordination von Sr <sup>2+</sup> in SrP <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	193
7.11	RIETVELD-Verfeinerung von CaP <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	197
7.12	<sup>31</sup> P-Festkörper-NMR-Spektren von CaP <sub>2</sub> N <sub>4</sub> und Sr <sub><i>x</i></sub> Ca <sub>1-<i>x</i></sub> P <sub>2</sub> N <sub>4</sub> , <i>x</i> = 0, 5	200
7.13	RIETVELD-Verfeinerung von Sr <sub><i>x</i></sub> Ca <sub>1-<i>x</i></sub> P <sub>2</sub> N <sub>4</sub> , <i>x</i> = 0, 5	201
7.14	Parameter <i>a</i> , <i>c</i> und Verhältnis $\frac{a}{c}$ in Abhängigkeit vom Molenbruch $\chi$	203
7.15	Vergleich von Elektronenbeugungsbildern bestimmter Zonen von SrP <sub>2</sub> N <sub>4</sub> und CdP <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	205
7.16	Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme von CdP <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	207

7.17	RIETVELD-Verfeinerung von $\text{CdP}_2\text{N}_4$	209
7.18	Bei verschiedenen Temperaturen aufgenommene $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-MAS-Spektren von $\text{CdP}_2\text{N}_4$	212
7.19	Gemittelttes Strukturmodell von $\text{CdP}_2\text{N}_4$	215
7.20	Koordination von Cd in $\text{CdP}_2\text{N}_4$	216
10.1	Neues Clathrat mit Cancrinit-Struktur	234



## Tabellenverzeichnis

1.1	Bezugsquellen käuflicher Chemikalien	10
2.1	Wechselwirkung von RÖNTGEN-, Neutronen- und Elektronenstrahlung	26
3.1	Spezielle Ringkonformationen sechsgliedriger Ringe und ihre Puckering-Parameter	38
4.1	Periodensystem der binären Azide	46
4.2	Kristallographische Daten von $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$	53
4.3	Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$	54
4.4	Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$	55
4.5	Bindungsabstände in $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$	57
4.6	Bindungswinkel in $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$	57
4.7	Kristallographische Daten von $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$	63
4.8	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$	63
4.9	Atomabstände und Winkel für $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$	63
4.10	Kristallographische Daten von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$	76
4.11	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$	76
5.1	Kristallographische Daten von $\text{Cd}_3\text{N}_2$	90
5.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für $\text{Cd}_3\text{N}_2$	90
5.3	Bindungsabstände und -winkel für $\text{Cd}_3\text{N}_2$	92
5.4	Kristallographische Daten von Hochdruck-PN(NH) ( $\beta$ -PN(NH))	101
5.5	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für $\beta$ -PN(NH)	102
5.6	Winkel P–N–P und N–P–N sowie Abstände P–N in $\beta$ -PN(NH)	103
5.7	Kristallographische Daten von $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$	119
5.8	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$	120
5.9	Atomabstände und Winkel für $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$	121
6.1	Kristallographische Daten von $\text{K}_3\text{P}_6\text{N}_{11}$	129
6.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für $\text{K}_3\text{P}_6\text{N}_{11}$	129

6.3	Kristallographische Daten von $\text{BeP}_2\text{N}_4$	135
6.4	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für $\text{BeP}_2\text{N}_4$	136
6.5	Bindungsabstände für $\text{BeP}_2\text{N}_4$	136
6.6	Stickstoff-Koordination in $\text{BeP}_2\text{N}_4$	139
6.7	Tetraederwinkel in $\text{BeP}_2\text{N}_4$	139
6.8	Kristallographische Daten von $\text{BaP}_2\text{N}_4$	146
6.9	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter in $\text{BaP}_2\text{N}_4$	147
6.10	Kristallographische Daten von $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$	149
6.11	Kristallographische Daten von $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$	151
6.12	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter von $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ und $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$	151
6.13	Bindungsabstände und -winkel in $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ , $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ und $\text{BaP}_2\text{N}_4$	155
6.14	Kristallographische Daten von $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$	163
6.15	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$	164
6.16	Atomabstände und Winkel für $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$	164
7.1	Kristallographische Daten von $\text{SrP}_2\text{N}_4$	182
7.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für $\text{SrP}_2\text{N}_4$	183
7.3	Abstände P–N für $\text{SrP}_2\text{N}_4$ , $\text{CaP}_2\text{N}_4$ und $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ , $x = 0, 5$	184
7.4	Kation–N–Abstände in $\text{SrP}_2\text{N}_4$ , $\text{CaP}_2\text{N}_4$ und $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ , $x = 0, 5$	185
7.5	Winkel N–P–N für $\text{SrP}_2\text{N}_4$ , $\text{CaP}_2\text{N}_4$ und $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ , $x = 0, 5$	186
7.6	Winkel P–N–P für $\text{SrP}_2\text{N}_4$ , $\text{CaP}_2\text{N}_4$ und $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ , $x = 0, 5$	187
7.7	Kristallographische Daten von $\text{CaP}_2\text{N}_4$ und $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ , $x = 0, 5$	198
7.8	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für $\text{CaP}_2\text{N}_4$ und $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ , $x = 0, 5$	199
7.9	Kristallographische Daten von $\text{CdP}_2\text{N}_4$	208
7.10	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für $\text{CdP}_2\text{N}_4$	210
7.11	P-Atomkoordinaten für die Basisstruktur von $\text{CdP}_2\text{N}_4$	210
7.12	Atomabstände und Winkel für $\text{CdP}_2\text{N}_4$	211
10.1	Abkürzungen und Einheiten	237
10.2	Hinterlegungsnummern beim Fachinformationszentrum Karlsruhe	243

Teil 1

Einleitung



93 chemische Elemente kommen in der Erdkruste (Lithosphäre<sup>a</sup>) vor. Dies ist die etwa 40 km dicke, äußere Schicht der Erde mitsamt Ozeanen und Atmosphäre. Dabei macht Sauerstoff mit 49,5 Gewichtsprozent den größten Teil aus, gefolgt von Silicium mit 25,8 % und Aluminium mit 7,6 %. Weitere wichtige Hauptbestandteile sind Eisen 4,7 %, Calcium 3,4 %, Natrium 2,6 %, Kalium 2,4 % und Magnesium 1,95 %. Die restlichen 85 Elemente liegen jeweils unter einem Prozent, einige sind nur in Spuren vorhanden. Stickstoff ist lediglich zu 0,017 % in der Erdkruste vertreten und befindet sich fast vollständig in elementarer Form in der Atmosphäre. Nur geringe Mengen Stickstoffs sind in organischen Verbindungen wie Proteinen und dergleichen gebunden. Sauerstoff und Silicium bilden aber nicht nur mengenmäßig mit mehr als 75 % in Form der *Silicate* den Hauptbestandteil der Erdkruste, sie zeigen in ihren zumeist festen Verbindungen auch die größte Strukturvielfalt, deren zentraler Baustein das  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder ist. Oxosilicate, deren binäre Randphase das ebenfalls in zahlreichen Modifikationen vorkommende Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) ist, können je nach Kondensationsgrad als Insel-, Gruppen-, Ring-, Schicht- und Gerüstsilicate in der Natur vorkommen. Sie bilden, je nach Genese und Zusammensetzung, dichte Raumnetzwerke, wie z.B. Quarz oder Nephelin ( $\text{NaSiAlO}_4$ ) oder auch poröse Festkörper, wie Zeotypen und Clathrate, z.B. Melanophlogite oder Zeolithe. Etwa 80 % aller natürlichen Silicate sind Tectosilicate der Feldspatgruppe im wesentlichen Plagioklase und Kalifeldspäte. Ihnen kommt für die technische Verwendung auch eine herausragende Bedeutung zu. So sind sie Hauptbestandteil vieler Kiese und Sande, die in Mörtel- und Betonwerkstoffen ausgedehnte Verwendung finden. Silicate werden wegen ihrer Häufigkeit und der mit der Strukturvielfalt verbundenen Eigenschaftsvielfalt für die verschiedensten Zwecke verwendet: Füllstoffe (oftmals Tone und andere Schichtsilicate), Hartstoffe, Hochtemperaturkeramiken (Tectosilicate), Baustoffe (v.a. Feldspäte), Schleifmittel, Gläser (vielfach Boro- und Phosphatosilicate) oder Absorptionsmittel und Ionenaustauscher (vor allem Zeolithe).

Zur Darstellung von Oxosilicaten existieren eine Vielzahl von meist universell anwendbaren Verfahren. Angefangen von der klassischen Festkörpersynthese eines multinären Oxids (z.B. Oxosilicate) aus den binären Oxiden bei hoher Temperatur (Hochtemperatursynthese), bis hin zur Darstellung aus molekularen Vorstufen oder der direkten Oxidation des Siliciums und der anderen beteiligten Elemente mit elementarem Sauerstoff kommt vor allem die Darstellung von Oxosilicaten durch Fällung polymerer Kieselsäure zusammen mit Metallhydroxiden (Kofällung) und anschließendes Tempern des Hydroxidgemisches in Frage. Dabei sind Oxosilicate nicht luftempfindlich und vergleichsweise stabil gegenüber Hydrolyse<sup>b</sup>.

---

<sup>a</sup>von griechisch *lithos* = Stein

<sup>b</sup>Hydrolyse tritt meist nur bei hohem Druck und Temperatur auf, was man gezielt bei der *Hydrothermalsynthese* ausnutzt.

Während bei Gerüstsilicaten und  $\text{SiO}_2$  der höchstmögliche Kondensationsgrad<sup>c</sup> auf  $\frac{1}{2}$  begrenzt ist und Sauerstoff in silicatischen Tetraedernetzwerken stets zweifach koordiniert ist, können entsprechende *Nitride* sowohl höhere Kondensationsgrade (größer  $\frac{1}{2}$ ) als auch höhere Anionenkoordinationszahlen in ihren Raumnetzwerken erreichen. Nitride kommen in der Natur nur als seltene Randerscheinung vor, da sie sich nur in sauerstoffarmer Umgebung überhaupt bilden können. Dies liegt zum einen an dem durch seine energiearme Dreifachbindung sehr reaktionsträgen Stickstoff, der im Gegensatz zu Sauerstoff eine fast doppelt so große Dissoziationsenthalpie aufweist (946 kJ/mol bei  $\text{N}_2$ , 499 kJ/mol bei  $\text{O}_2$ ), zum anderen daran, daß Sauerstoff als reaktionsfreudiges Diradikal vorliegt. Sauerstoff ist meist in der Lage nitridischen Stickstoff aus seinen Verbindungen zu verdrängen und Oxide zu bilden. Es sind aus der Natur daher nur *Siderazot*  $\text{Fe}_3\text{N}$  (in Eruptivgesteinen aus Ätna und Vesuv), *Roaldit*  $\text{Fe}_4\text{N}$ , *Osbornit*  $\text{TiN}$ , *Carlsbergit*  $\text{CrN}$ , *Nierit*  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und *Sinoit*  $\text{Si}_2\text{ON}_2$  (alle aus Meteoriten) bekannt. Der mögliche höhere Kondensationsgrad und die möglichen höheren Anionenkoordinationszahlen in Verbindung mit vorwiegend *kovalenter* Bindungsform machen Nitride insbesondere der Leichtmetalle oder Halbmetalle für Hartstoffe interessant. So wird Siliciumnitrid als außerordentlich verschleißfestes Material für Bremsscheiben und Schleifmittel eingesetzt, und kubisches Bornitrid ist ebenso ein im industriellen Maßstab gefertigter Hartstoff vorwiegend für die spanende Bearbeitung von Metallen und Keramiken. Eingeschränkt wird die Anwendung dieser Werkstoffklasse allenfalls durch die leichte Oxidierbarkeit und ggf. Thermolyseempfindlichkeit vieler Nitride. Nitride der III. und IV. Hauptgruppe des Periodensystems fungieren als industriell wichtige Halbleiter. Galliumnitrid  $\text{GaN}$  findet beispielsweise in Leuchtdioden breite Anwendung. Tantalnitrid ist ein wichtiges Dielektrikum für die Mikrochipherstellung und die Solarzellenproduktion. Als eines der wenigen Materialien, das gegen Aktinidenschmelzen<sup>d</sup> beständig ist, wird es zur Beschichtung von Schmelztiiegeln verwendet.

Doch das intensive Interesse für Nitride ist vergleichsweise neu, wenn man bedenkt, wie lang die Geschichte der Oxidchemie zurückreicht und wie intensiv überhaupt Chalkogenide (*Erzbildner*) seit alters her im Fokus des Interesses standen. Dies hängt wohl damit zusammen, daß Nitride in der Natur sehr selten sind und ihre Reindarstellung oftmals recht aufwendig ist. Insbesondere ist das Arbeiten unter sauerstofffreien Reaktionsbedingungen unabdingbar. Bedient man sich flüssiger Reaktionsmedien, so tritt flüssiges Ammoniak, das aufwendig getrocknet werden muß, an die Stelle des Wassers bei den Oxiden. Diese und andere im Folgenden dargestellte Aspekte stellen für den Nitridchemiker besondere Herausforderungen dar.

Im einfachsten Fall reagiert ein unedles Metall wie Magnesium bereits bei moderaten Bedingungen mit elementarem Stickstoff.  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Be}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiN}$  oder  $\text{TaN}$  können

---

<sup>c</sup>Der Kondensationsgrad  $\kappa$  ist das molare Verhältnis von tetraedrisch koordinierten elektropositiveren Atomen zu den koordinierenden elektronegativeren Atomen eines Netzwerkes.

<sup>d</sup>Aktinide sind sehr unedle Metalle, die zudem einen sehr hohen Schmelzpunkt aufweisen, z.B. Thorium: Schmelzpunkt 1755 °C, Siedepunkt 4788 °C.

beispielsweise so dargestellt werden. Einige dieser einfach erhältlichen Nitride kann man in Analogie zu vielen Oxiden mittels Hochtemperaturreaktionen unter Luftausschluß zu ternären Nitriden umsetzen. Dies ist aber nicht immer möglich. Gelingt die Darstellung von *Nephelin*<sup>e</sup>  $\text{NaSiAlO}_4$  oder  $\text{CaTiO}_3$  (Perowskit) problemlos aus den betreffenden binären Oxiden, so kann etwa  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) nicht aus « $\text{Sr}_3\text{N}_2$ » und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  erhalten werden. Die Existenz von  $\text{Sr}_3\text{N}_2$  ist bislang nicht gesichert, aber auch das Calcium-Analogon ( $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ist bekannt) läßt sich auf diese Weise nicht herstellen. So ist man bei Nitriden dieser Art auf andere Verfahren angewiesen. SCHLIEPER konnte zeigen, daß man bei hoher Temperatur und strengem Luftausschluß unedle Metalle wie die Erdalkalimetalle oder Lanthanoide in der festen Säure  $\text{Si}(\text{NH})_2$  «auflösen» kann, womit ein neuer und für Nitridosilicate und Nitridoborate universell verwendbarer Ansatz gefunden war. Aber auch dieser vielversprechende Ansatz läßt sich nicht verallgemeinern. Phosphornitridimid  $\text{PN}(\text{NH})$  z.B. reagiert mit unedlen Metallen oft unter Phosphid- oder Phosphorbildung.

Anstelle der *Hydrolyse* tritt in der Nitridchemie die *Ammonolyse*; anstelle der *Hydrothermalsynthese* die *Ammonothermalsynthese*. So reagieren viele saure Chloride wie  $\text{TiCl}_4$  oder  $\text{PCl}_5$  mit Ammoniak unter Amid- oder je nach Temperatur Imidbildung. Die weitere Reaktion zu Nitriden durch Kondensation der Imide oder Amide bei hoher Temperatur ist aufgrund der Thermolyseempfindlichkeit vieler Nitride bzw. der häufig notwendigen, sehr hohen Kondensations- und Kristallisationstemperaturen nicht befriedigend möglich. Die erfolgreiche Verwendung molekularer Vorstufen, die es gestatten, auch bei niedrigeren Temperaturen kristalline, phasenreine Verbindungen zu erhalten, beschränkt sich auf ganz wenige Fälle. Eine solche Synthese gelang HORSTMANN bei  $\text{PN}(\text{NH})$  und  $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ . Aktuell werden Anstrengungen unternommen, auch Kohlenstoffnitrid  $\text{C}_3\text{N}_4$  durch Thermolyse molekularer Vorstufen zu gewinnen. Andernfalls muß man Reaktionsbedingungen schaffen, die Kristallisation bei hohen Temperaturen ermöglicht, ohne die unerwünschte Thermolyse zuzulassen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und Charakterisierung neuer Vertreter einer Verbindungsklasse, die jene vorstehend angerissenen Maßnahmen im besonderen Maße erfordert, den *Phosphornitriden* und *Nitridophosphaten*.

Im Zentrum der Fragestellung dieser Arbeit standen im Hinblick auf die Strukturvielfalt der Oxosilicate die Darstellung und umfassende Untersuchung der zu  $\text{SiO}_2$  isoelektronischen Nitridophosphate mit  $[\text{PN}_2]^-$ -Gerüst. Diese haben eine Valenzelektronenkonzentration (VEK)<sup>f</sup> von  $\frac{16}{3}$  und sollten von daher *Analoge* zu entsprechenden Silicaten sein. Dieses Vorgehen erforderte eine Vertiefung des von EVERS und LANDSKRON erprobten Synthesekonzepts der Hochdruck-Hochtemperatursynthese, das bislang das vielversprechendste Konzept für die

<sup>e</sup>Der Mineraloge bezeichnet ausschließlich durch natürliche Prozesse entstandene Phasen als Minerale und gibt ihnen entsprechende Namen, auch wenn synthetische Phasen von natürlichen ununterscheidbar sein mögen.

<sup>f</sup>Die VEK ist die Summe der Valenzelektronen einer Formeleinheit bezogen auf die Anzahl der Atome oder Pseudoatome der Formeleinheit.

Darstellung thermolyseempfindlicher und schwer kristallisierbarer Nitride ist. Dabei geht man von Nitriden und *Metallaziden* aus, die wie Nitrid-*Vorstufen* reagieren. Eine Herausforderung bestand darin, die für das Verfahren unabdingbaren Metallazide rein darzustellen. Nur wenige Vertreter waren bislang bekannt und charakterisiert. Daher ist die Entwicklung neuer Konzepte für die Azidsynthese begleitender Gegenstand dieser Arbeit. Des Weiteren ist die Kristallstrukturbestimmung insbesondere der hier im Fokus stehenden *hochkondensierten* Nitridophosphate meist nur unter besonderen Anstrengungen möglich, da die oft in komplizierten Strukturen kristallisierenden Verbindungen stets als kristalline oder teilkristalline Pulver anfallen. Daher stützt sich die Kristallstrukturanalyse auf die Kombination mehrerer Verfahren wie Pulverdiffraktometrie, Festkörper-NMR-Spektroskopie, Elektronenbeugung und Elektronenmikroskopie und bildet somit den zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit.

Die Chemie ist eine im hohen Maße vergleichende Wissenschaft. Weniger die Absolutwerte einer Stoffeigenschaft sind von Interesse, als vielmehr der Vergleich mit anderen, aus dem Blickwinkel des Chemikers „ähnlichen“ Verbindungen. Mittels dieses Stoff-Eigenschafts-Vergleichs ließen sich schon früh Ordnungsschemata wie das Periodensystem der Elemente aufstellen, deren tieferer Sinn sich erst im Laufe der Zeit offenbarte<sup>g</sup>. Konzepte wie das ZINTL-Konzept oder das GRIMMSche Hydridverschiebungs-Gesetz folgen diesem vergleichenden Ansatz. Dabei sind manchmal die Ausnahmen von den gegebenen Modellvorstellungen besonders interessant, denn sie geben Anlaß zum Überdenken und Verfeinern bestehender Theorien und Konzepte. Solches Vorgehen ist die Grundlage für naturwissenschaftlichen Fortschritt<sup>h</sup>.

Das vergleichende Prinzip war auch Grundlage für das wissenschaftliche Vorgehen in dieser Arbeit. Insbesondere werden hier erstmals dargestellte Vertreter der zu  $\text{SiO}_2$  isoelektronischen Nitridophosphate mit existierenden Nitridophosphaten und entsprechenden Oxosilicaten verglichen und die Abweichungen vom erwarteten Verhalten diskutiert.

---

<sup>g</sup>Das PSE nach LOTHAR MAYER und DIMITRIJ MEDELEJEFF war zunächst rein phänomenologisch begründet, erst im 20. Jh. wurde der weitgreifende Zusammenhang mit dem Atombau erkannt.

<sup>h</sup>„Das Ziel der Wissenschaft ist es immer gewesen, die Komplexität der Welt auf simple Regeln zu reduzieren“. (*Benoit Mandelbrot*)



Teil 2

Allgemeiner Teil



## KAPITEL 1

# Präparative Methoden

Die Darstellung von Phosphornitriden und Nitridophosphaten erfordert zum Teil besondere präparative Vorgehensweisen. In den folgenden Abschnitten werden die wesentlichen Vorkehrungen beschrieben sowie im Rahmen dieser Arbeit konstruierte und aufgebaute Apparaturen in ihrer Funktionsweise erläutert. Die Bezugsquellen der wichtigsten käuflichen Materialien und Chemikalien werden angegeben.

### 1.1. Bezugsquellen käuflicher Chemikalien und Materialien

Viele in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien (Tabelle 1.1) und Arbeitsmaterialien können käuflich erworben werden. Zum Bau der in Kapitel 1.2 bis 1.4 beschriebenen Apparaturen kam ausschließlich Duran<sup>®</sup>-Glas (Schott & Gen. Mainz, *Borosilicatglas 3.3*) zur Verwendung. Alle Glasarbeiten wurden in der institutseigenen Glasbläserei unter Leitung von Herrn Glasbläsermeister R. Klinger durchgeführt. Ölgedichtete Drehschieberpumpen wurden von der Firma Leybold, Köln bezogen. Die Bauteile für die Multianvil-Apparatur (Kapitel 1.5 auf Seite 16) wurden größtenteils selbst oder in der institutseigenen Werkstatt unter Leitung von Mechanikermeister H. Ober gefertigt. Der Splitterschutzmantel zum Umgang mit explosionsgefährlichen Stoffen wurde von der Firma Quadratfuß, Berlin bezogen, die Kevlar<sup>®</sup>-Schutzhandschuhe von der Firma Roth, Nürnberg und die Stahlgeflechthandschuhe<sup>a</sup> von der Firma Schlachthausfreund, Mainz. Abbildung 1.1 zeigt die persönliche Schutzausrüstung, die beim Umgang mit explosionsgefährlichen Stoffen angelegt werden sollte. Zum Erzeugen feinsten Pulver für Festkörperreaktionen bedienten wir uns einer Kugelmühle mit einem Mahlbecher aus Achat (etwa 5 ml Inhalt) der Firma Specac Ltd., Kent, Großbritannien. Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor Pascher, D-53424 Remagen ausgeführt.

### 1.2. Die Vakuum/Schutzgasapparatur

Da viele hier verwendeten oder präparierten Substanzen luft- oder feuchtigkeitsempfindlich sind, muß ihre Handhabung unter besonderen Bedingungen erfolgen. Das Arbeiten mit luft- und hydrolyseempfindlichen Stoffen unter Reinstbedingungen setzt eine Apparatur voraus, die sowohl das Arbeiten unter Vakuum gestattet, als auch die Beschickung des Rezipienten mit Schutzgas oder Stickstoff erlaubt [1]. Eine solche Apparatur wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit konstruiert und angefertigt. Unter Vakuum kann Feuchtigkeit, die

---

<sup>a</sup>Die Kevlar<sup>®</sup>-Schutzhandschuhe und die Stahlgeflechthandschuhe verhindern das Eindringen von Splintern bei etwaigen Explosionen beim Umgang mit Explosivstoffen und mildern die Gefahr von Verbrennungen.

Tabelle 1.1: Käufliche Chemikalien/Materialien und ihre Bezugsquellen

Hexachlortricyclophosphazen (p.s.)	Merck-Schuchard, Hohenbrunn
Ammoniak 3.8	Messer Griesheim
Kohlenmonoxid 3.8	— " —
Argon 4.8	— " —
Natriumazid, p.a.	Merck-Schuchard
Mangan, p.a.	— " —
Strontiumcarbonat	— " —
Calciumcarbonat	— " —
Bariumcarbonat	— " —
Calciumhydroxid	— " —
Kaliumhydroxid	— " —
Europium	Chempur, Karlsruhe
Beryllium (Pulver)	— " —
Magnesium (Pulver)	— " —
Cadmiumcarbonat	Merck, Darmstadt
BTS-Katalysator	— " —
Zink (Pulver)	— " —
Cadmium (Pulver)	— " —
Zinn (Pulver)	— " —
Sicapent <sup>®</sup>	Roth GmbH, Nürnberg
Pizein	— " —
Schwefeldioxid 5.0	Messer Griesheim
Silbernitrat	Fluka
Kupfer(II)chlorid	— " —
Sinterkorundtiegel	Reetz, Berlin
Sinterzirkontiegel	— " —
Schliffett Apiezon <sup>®</sup> Typ N, G, M	Shell AG
Schliffett (Silicon)	Wacker AG, Burghausen
Lithiumseifenfett (Lithelen <sup>®</sup> )	Leybold, Köln
Bornitrid (Stangenware)	Henze, Kempten
Graphit (Stangenware)	Ringsdorf, Bonn (SGL Carbon)
Magnesiumoxid (Stangenware)	Ceramic Substrates & Components LTD.
Pyrophyllit	— " —
Zirkoniumdioxid	— " —
MgO-Oktaeder	— " —
Molydän (Stangenware)	Goodfellow, Bad Nauheim
Ni-, Ta-, Mo-, W-Bleche und Rohre	— " —
Wolframcarbid (Würfel)	Widia
Kupferblech	Kabelmetall Rothenbuecher GmbH u. Co. KG
Halbzeuge aus Quarzglas	Quarzschmelze Ilmenau GmbH
Ethanol, Aceton, Methanol	VWR-International



Abbildung 1.1: Persönliche Schutzausrüstung zum Umgang mit explosionsgefährlichen Stoffen. Der Splitterschutzmantel besteht aus zwei Schichten Leder mit einer gesamten Dicke von etwa 4 mm. Die Stahlgeflechthandschuhe sind nur wirksam und sinnvoll, wenn darunter Kevlar<sup>®</sup>- oder Lederhandschuhe getragen werden, da das Stahlgeflecht gasdurchlässig ist und ansonsten die Gefahr von Verbrennungen bestünde. Der Vollgesichtsschutz muß aus splitterfreiem Kunststoff bestehen, und der Kapselgehörschutz verhindert Knalltraumen bei einer etwaigen Explosion. Es sei darauf hingewiesen, daß eine solche Schutzkleidung lediglich zum Umgang mit verhältnismäßig geringen Mengen explosionsgefährlicher Stoffe geeignet ist (etwa 100 bis 150 mg). Größere Mengen sollten daher nie auf einmal oder in nicht phlegmatisiertem Zustand verarbeitet werden.

an der Innenwand des Rezipienten anhaftet, bei erhöhter Temperatur (vorzugsweise erhitzt man den Rezipienten mit einem Gasbrenner) entfernt werden. Diese Prozedur ist als „Ausheizen“ bekannt. Besonders wichtig ist das Ausheizen bei der Verwendung von Sinterkorund oder Sinterzirkon als Tiegelmaterial, da diese, bedingt durch ihre große Porosität, bedeutende Mengen Wasser absorbieren können. Durch mehrmaliges Evakuieren des Rezipienten und anschließendes Befüllen mit Schutzgas („Spülen“) kann ein Rezipient für präparative Zwecke von Luftsauerstoff oder anderen unerwünschten Gasen befreit werden. Man kann sich leicht überlegen, daß theoretisch bei einem Sauerstoffgehalt der Luft von etwa 21 Vol. % zweimaliges Evakuieren auf einen Enddruck von  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar (das ist ohne allzu langes Zuwarten möglich) und anschließendes Befüllen des Rezipienten mit Argon auch bei hohen Anforderungen an die Präparation im allgemeinen ausreicht. Dann beträgt der Sauerstoff-Partialdruck nur noch  $5 \cdot 10^{-12}$  mbar. In der Praxis wiederholt man den Vorgang jedoch besonders bei großen Rezipienten bis zu fünfmal, da die Druckdifferenz zwischen der Meßstelle des Druckes  $D$  und dem Ende des Rezipienten beträchtlich sein kann und, besonders bei vielen Schliffen, Leckraten von über  $10^{-5} \frac{\text{mbar}\cdot\text{l}}{\text{s}}$  angenommen werden müssen. Die Absperrhähne  $V_1 \dots V_6$ ,  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $AS$ ,  $HF$  und  $AA$  der Apparatur zur Arbeit mit Feinvakuum (Abbildung 1.2) sind sog. Sackhähne, welche mit Vakuumschliffett *Apiezon*<sup>®</sup> *Typ M* oder *Typ G* gefettet werden.

Die kombinierte Vakuum-/Schutzgasapparatur für Arbeiten mit Feinvakuum (FV) (Abbildung 1.2) besteht aus einem Vakuumstrang  $VS$  und einem Schutzgasstrang  $SS$ . Der Rezipient kann also wechselweise über die Sackhähne  $V_1 \dots V_3$  mit dem Vakuumstrang oder dem Schutzgasstrang über die Sackhähne  $V_4 \dots V_6$  verbunden werden. Zur Vakuumerzeugung dient eine zweistufige ölgedichtete Drehschieberpumpe  $DP$  (Leybold, Köln), die im Normalbetrieb einen Enddruck von etwa  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar und mit eingekühlter Kühlfalle<sup>b</sup>  $KF$  einen Enddruck von etwa  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar erreicht.

Als Schutzgas wird wegen seiner Reaktionsträgheit und seiner hohen Dichte Argon verwendet. Handelsübliches „Schweißargon“ wird dazu wie folgt aufbereitet (Abbildung 1.3): über einen Druckminderer auf etwa 80 mbar entspanntes Argon wird zunächst über je eine Säule mit Blaugel  $BG$  und Molekularsieb  $MS$  zur Grobtrocknung und Reinigung, dann über eine Säule mit Kaliumhydroxid  $KOH$  zur Entfernung von sauren Gasen und schließlich über eine Säule mit Phosphorpentoxid  $P$  zur Entfernung von Feuchtigkeit und basischen Gasen geleitet. Zur Beseitigung letzter Spuren an Sauerstoff und Wasser wird das so aufbereitete Gas über einen Titanschwamm geführt, der durch einen elektrischen Ofen auf 680 °C erhitzt wird ( $TO$ , „Titanstrecke“). Das auf diese Weise gereinigte Argon wird dem Schutzgasstrang  $SS$  über den Absperrhahn  $AA$  (Abbildung 1.2) zugeführt.

Zur Darstellung von Nitriden wird als Reaktionsmedium oft gasförmiger Stickstoff benötigt. Die Aufbereitung erfolgt hier ähnlich der oben beschriebenen Prozedur (Abbildung 1.3),

---

<sup>b</sup>Zu Erreichung eines stabileren Vakuums, zum Schutze der Pumpe vor kondensierbaren Dämpfen und des Rezipienten vor Öldampf, kann die Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden.

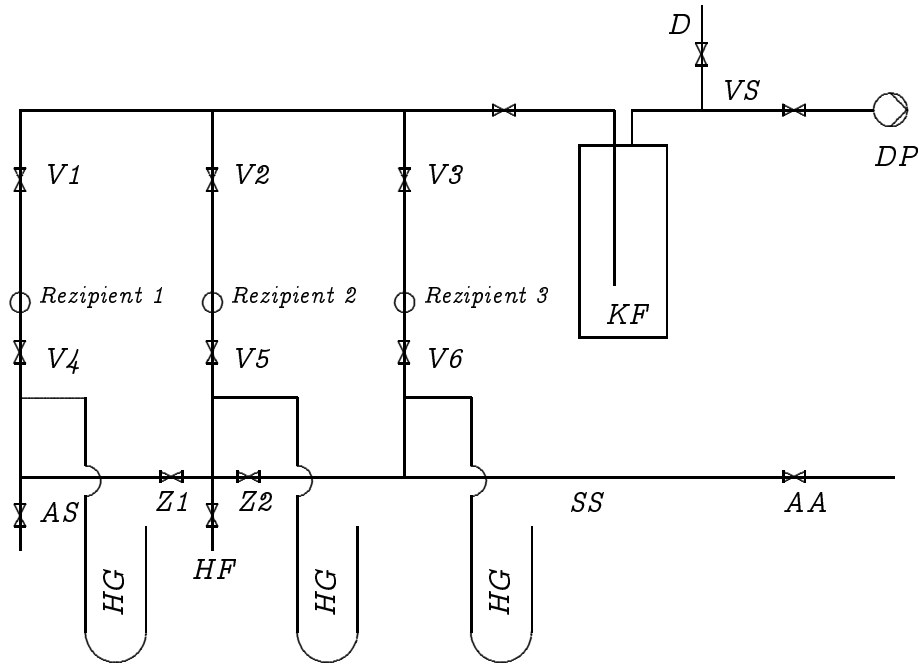


Abbildung 1.2: Aufbau der Vakuum/Schutzgasverteilung. Der Aufbau unterscheidet sich bei Hochvakuum-Apparatur und Feinvakuumapparatur prinzipiell nicht. Die Unterschiede liegen in der technischen Ausführung (z.B. der Kühlfalle (*KF*) oder der Hähne/Ventile) und in der Art der Vakuumherzeugung (bei der Feinvakuumapparatur durch eine Drehschieberpumpe (*DP*) und bei der Hochvakuum-Apparatur durch eine Quecksilberdiffusionspumpe (*QD*)).

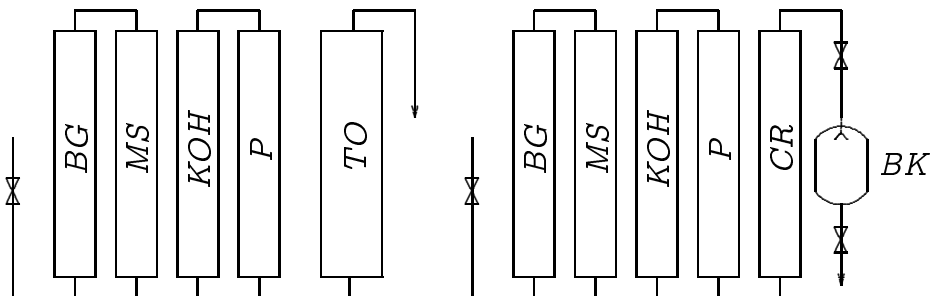


Abbildung 1.3: Flußschema der Aufbereitung von Argon (links) und Stickstoff (rechts). Die Ausgänge sind an die Vakuum/Schutzgasapparatur über *AA* (für Argon) bzw. *AS* (Stickstoff) angeschlossen (siehe Abbildung 1.2).

nur daß die Titanstrecke, wegen der Titanitridbildung bei hohen Temperaturen durch eine Anordnung verschiedener Säulen mit Kontaktmassen ersetzt ist. Es sind dies eine Säule mit BTS-Katalysator und eine Säule mit KRAUSS-Masse (*CR*) [2], die zur Entfernung von Sauerstoffspuren dienen, sowie eine mit K/Na-Eutektikum<sup>c</sup> gefüllte Blaskammer (*BK*), die letzte

<sup>c</sup>Eine bei -7 °C schmelzende K/Na-Legierung

Spuren von Feuchtigkeit beseitigt. Der so aufbereitete Stickstoff wird dem Schutzgasstrang (*SS*) über den Absperrhahn *AS* zugeführt.

Hahn *HF* erlaubt die Einspeisung anderer Gase, sodaß die Apparatur universell verwendbar ist. Durch Betätigung der Hähne  $V_4$  bis  $V_6$  kann den Rezipienten je nach Stellung der Zwischenhähne  $Z_1$  und  $Z_2$  entweder Stickstoff, Argon oder ein bei *HF* eingespeistes Gas z.B.  $\text{NH}_3$  zugeführt werden. Die Druckmessung erfolgt am Punkt *D* durch ein absperrbares Vakuummeter nach der PIRANI-Methode. Zur Abschätzung des Drucks im Rezipienten ist jedem Abgriff eine Quecksilbersäule *HG* zugeschaltet. Die Quecksilbersäule fungiert auch als Überdruckventil. Steigt der Druck im Rezipienten über 80 mbar an, kann das Gas über *HG* entweichen („Quecksilberblubber“).

### 1.3. Hochvakuum-Apparaturen

**1.3.1. HV-Apparatur mit Quecksilberdiffusionspumpe.** Eine ähnliche Apparatur wie in Kapitel 1.2 wurde für das Arbeiten unter Hochvakuum (HV) mit Drücken oberhalb von  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar im Rahmen dieser Arbeit konstruiert und gebaut. Sie unterscheidet sich von der zuvor unter 1.2 beschriebenen Apparatur dadurch, daß zur Vakuumerzeugung eine Quecksilberdiffusionspumpe<sup>d</sup> (näheres zu Diffusionspumpen siehe [3–5]) mit einer ölgedichteten Drehschieberpumpe als Vorpumpe verwendet wird. Die Kühlfalle auf der HV-Seite ist bei dieser Konstruktion ebenfalls abgewandelt worden. Zur Vergrößerung der Kühlfläche ist die Falle mit einer Umkehrwand ausgerüstet. Sie kann mittels eines Bypasses überbrückt werden. Die Sackhähne auf der HV-Seite sind durch Metallbalgenventile (EMATAG, Schweiz) ersetzt. Diese haben keine bewegten Durchführungen ins Hochvakuum, die durch Stopfbüchsen o.ä. gedichtet und daher leckanfällig sind. Zwischen Quecksilberdiffusionspumpe und Vorpumpe ist eine weitere Kühlfalle geschaltet, um die Verunreinigung des Quecksilbers mit Pumpenöl bzw. die Verunreinigung des Pumpenöls durch Quecksilber zu verhindern. Ein Überströmer zwischen HV-Seite und FV-Seite ermöglicht es, an den Rezipienten das Vorvakuum der Drehschieberpumpe anzulegen und ihn, nachdem er auf einen Druck von etwa  $10^{-2}$  mbar evakuiert wurde, von der Vorpumpe zu trennen und mit der Diffusionspumpe zu verbinden. Das verringert die Gefahr von Siedeverzügen im Quecksilberverdampfer und der Enddruck des HV-Systems von ca.  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar wird schneller erreicht. Aus dem gleichen Grund ist die Apparatur mit einem Puffergefäß von etwa 2 l Inhalt verbunden, das wechselseitig über Spindelhähne mit der Hochvakuumseite oder der Vorvakuumseite verbunden werden kann. Ist es mit der Hochvakuumseite verbunden, gleicht es Drucksprünge, die von etwaigen Siedeverzügen herrühren, aus, ist es mit der Vorvakuumseite verbunden, kann man die Apparatur auch begrenzte Zeit ohne Vorpumpe arbeiten lassen. Das auf der HV-Seite abgesaugte Gas wird dann in das Puffergefäß gefördert. Daher ist es zweckmäßig, das Puffergefäß vorher

<sup>d</sup>Diffusionspumpen haben im Gegensatz zu Turbomolekular-Pumpen (Kapitel 1.3.2) den Vorteil, relativ unempfindlich gegen aggressive Gase und Dämpfe zu sein. Die Apparatur wurde daher besonders für Thermolysen im HV eingesetzt.



auf den Enddruck der Diffusionspumpe zu evakuieren und dann mit der Vorpumpenseite zu verbinden, nachdem das Vorpumpenventil geschlossen wurde.

**1.3.2. HV-Apparatur mit Turbomolekular-Pumpe.** Ist nicht mit aggressiven Gasen und Dämpfen zu rechnen, kann man statt der Quecksilberdiffusionspumpe, deren Betrieb recht aufwendig ist, auch eine Turbomolekular-Pumpe verwenden. Es kam eine Turbopumpe (Pfeiffer, Modell TCD 121) zum Einsatz, die direkt über Kleinflansch-Metallbauteile (Leybold, Köln) und Schiffe NS29 mit dem Rezipienten verbunden wurde. Die Verwendung einer zwischen Rezipient und Pumpe geschalteten Kühlfalle ist hier nicht nötig. Über einen weiteren Anschluß am Rezipienten kann derselbe mit Vorpumpen- und Schutzgas der Feinvakuumanlage (Kapitel 1.2) in Verbindung gebracht werden. Um die Turbomolekular-Pumpe nicht zu beschädigen, ist es unerlässlich, den Rezipienten auf einen Druck von etwa  $10^{-2}$  mbar zu bringen, bevor man das Ventil zur Turbomolekular-Pumpe öffnet (das Vorpumpenventil ist dann natürlich zu schließen). Der Enddruck der Pumpe beträgt zwischen  $1 \cdot 10^{-6}$  und  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar.

**1.3.3. Druckmessung im Hochvakuum.** Die Druckmessung im HV erfolgte mittels Kalt- und Heißkathoden-Ionisationsvakuumeter der Firma Leybold, Köln (IONIVAC, Heißkathode; PENNINGVAC, Kaltkathode). Heißkathoden-Ionisationsvakuumeter [5] erlauben präzisere Messungen, sind aber anfälliger gegen chemische Kontamination. Sie wurden daher hauptsächlich in Verbindung mit der Turbomolekular-Pumpe benutzt. Kaltkathoden-Ionisationsvakuumeter [5] sind robuster gegenüber chemischen Einflüssen, erlauben aber nicht so präzise Messungen wie Heißkathoden-Ionisationsvakuumeter. Mit Vorteil wurden Kaltkathoden-Instrumente in Verbindung mit der Diffusionspumpe verwendet, da diese Apparatur hauptsächlich zum Abpumpen aggressiver Gase und Dämpfe verwendet wurde.

#### 1.4. Die Ammoniak- und Ammonolyseapparatur

Viele Reaktionen, die zur Nitridbildung führen sollen, werden in flüssigem Ammoniak durchgeführt. Zur Unterbindung der Hydrolyse, die wohl die häufigste unerwünschte Nebenreaktion darstellt, muß reinstes, wasserfreies Ammoniak dargestellt werden. Zur Arbeit mit reinstem, flüssigem wie gasförmigem Ammoniak und zur Bereitung desselben aus käuflichem Ammoniak 3.8, dient die Ammoniak- oder Ammonolyseapparatur (Abbildung 1.4), die im Rahmen dieser Arbeit konstruiert und aufgebaut wurde.

Über einen Druckminderer entspanntes, käufliches Ammoniak 3.8 (Einlaß bei  $NH_3$ , siehe Tabelle 1.1) wird über Säulen mit Kaliumhydroxid  $KOH$ , BTS-Katalysator  $BTS$  (Tabelle 1.1) und KRAUSS-Masse  $CR$  [2] geleitet und anschließend mit Hilfe von Trockeneis in der Kühlfalle  $NA$  auf Natrium kondensiert. Danach wird zur weiteren Trocknung auf Kalium ( $K$ ) umkondensiert (Ventil  $U1$ ) und schließlich zur Bevorratung in  $VO$  nochmals umkondensiert (Ventil  $U2$ ). Jede Kühlfalle ist mit einer absperrbaren (offenen) Quecksilbersäule  $HG$

versehen. Es ist darauf zu achten, daß die Säulen beim Umkondensieren über die entsprechenden Ventile mit der Apparatur verbunden sind, um ein Platzen der Kühlfallen bei nicht ausreichender Kühlung zu vermeiden. Aus Abbildung 1.4 ist der Aufbau der Apparatur ersichtlich. Über  $U3$  läßt man das Ammoniak in den Verteilerrechen verdunsten, sobald das Gas in  $VO$  Atmosphärendruck erreicht hat.  $KF1$  erlaubt den Anschluß eines Rezipienten mittels Kleinflanschverbindung,  $R1$  und  $R2$  über herkömmliche Kernschliffe NS14. Bei der Ammoniakapparatur wurden fettfreie, nachstellbare Spindelähne (Schott, Mainz) mit PTFE-Spindel verwendet. Diese sind gegenüber Alkalimetallstäuben und Ammoniak beständig und weitgehend wartungsfrei.

Darüberhinaus gestattet die Ammoniakapparatur auch die Einspeisung von Reinstickstoff bei  $N2$  und Argon bei  $AR$  (Bereitung gemäß 1.2) sowie weiterer Gase, die separat am Ventil  $WG$  eingespeist werden können. Man kann die Apparatur dann z.B. zum Arbeiten mit flüssigem  $SO_2$  verwenden. Zum Schutze der Drehschieberpumpe (Leybold, Köln) wird eine eigens für diese Zwecke konstruierte und hergestellte vierwandige Kugelkühlfalle (Abbildung 1.6) verwendet, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird.

### 1.5. Die Multianvil-Apparatur

Es gibt viele Methoden, um in der Festkörperchemie hohe Drücke zu erzeugen. Angefangen von der Stempel-Zylinderapparatur bis hin zur Diamantstempelzelle, gibt es eine Reihe von Konstruktionen, die alle ihre Stärken und Schwächen aufweisen. Generell besteht das Problem, die präparative Festkörperchemie betreffend, darin, hohen Druck *und* hohe Temperatur *und* große Probenmengen<sup>e</sup> mit Hilfe *eines* Verfahrens zu verwirklichen. Die *Multianvilmethoden* erfüllen diese Anforderungen zur Zeit am besten. Gegenüber dem weiter verbreiteten und wesentlich billigeren Beltmodul, das es erlaubt mit großen Probenvolumina zu arbeiten, haben die Multianvilmethoden den entscheidenden Vorteil, daß zum einen die Druckverteilung im Reaktionsraum annähernd hydrostatisch ist und sich zum anderen wesentlich höhere Drücke auf verhältnismäßig einfache Weise erzeugen lassen. Mit Diamantstempelzellen lassen sich zwar deutlich höhere Drücke erzeugen, präparative Mengen einer Substanz sind aber so nicht herstellbar<sup>f</sup>.

Um die nötigen Reaktionsbedingungen für die Darstellung hochkondensierter Phosphornitride zu schaffen, wurde zur Erzeugung hoher Drücke und hoher Temperaturen bei Probenvolumina von ca. 10 bis 60 mm<sup>3</sup> ein WALKER-Modul [6] (Abbildung 1.7 auf Seite 20) benutzt, das die chemische Reaktionsführung bei Drücken bis zu 15 GPa und Temperaturen bis zu 1800 °C gestattet. Im Gegensatz zu Multianvilapparaturen mit mehreren hydraulischen Zylindern kommt man beim WALKER-Modul dank einer raffinierten Methode zur Kraftumlenkung mit einem einzigen Zylinder aus.

---

<sup>e</sup>In der Hochdruckchemie sind 30 mm<sup>3</sup> bereits „viel“.

<sup>f</sup>Das Probenvolumen liegt bei Diamantstempelzellen deutlich unter einem mm<sup>3</sup>.

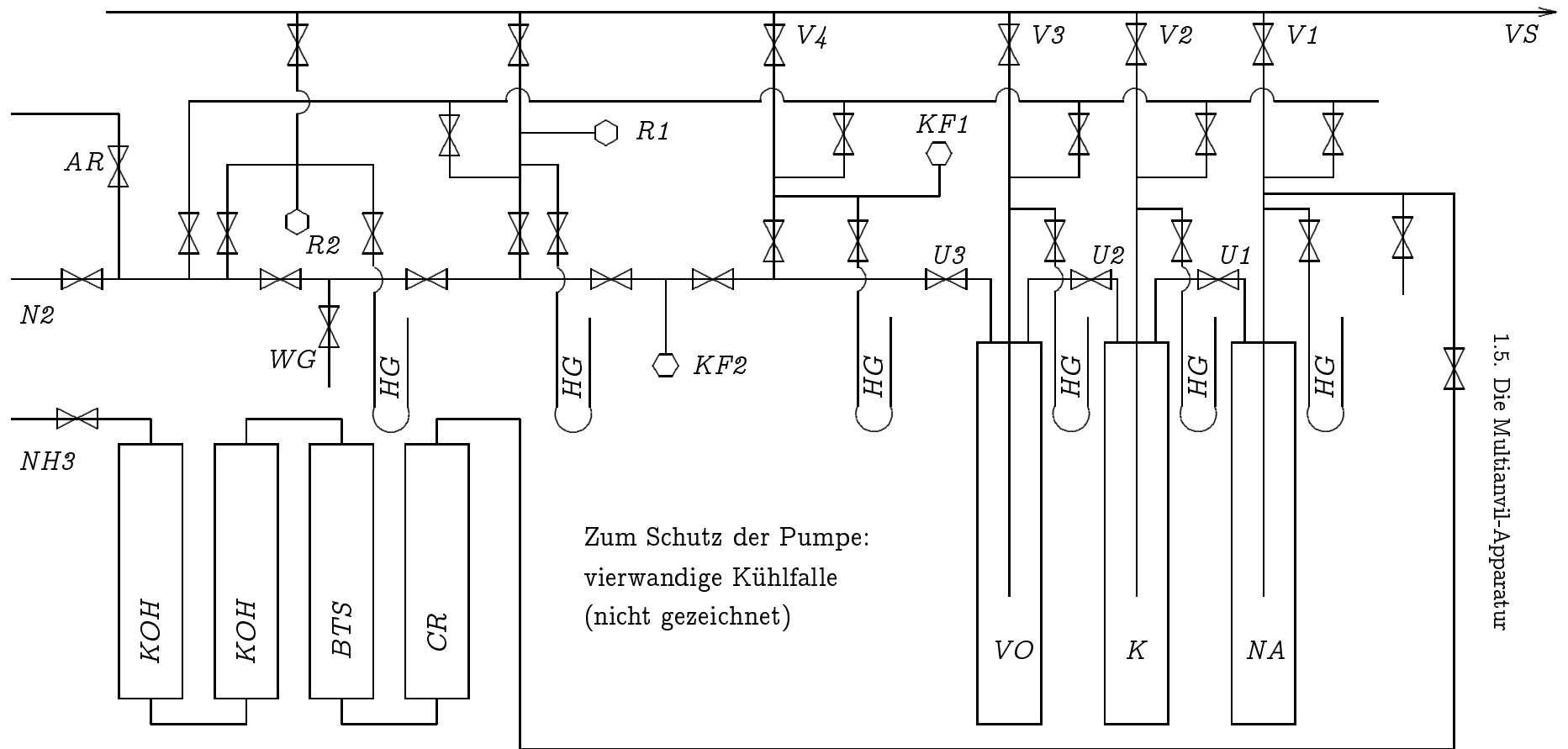
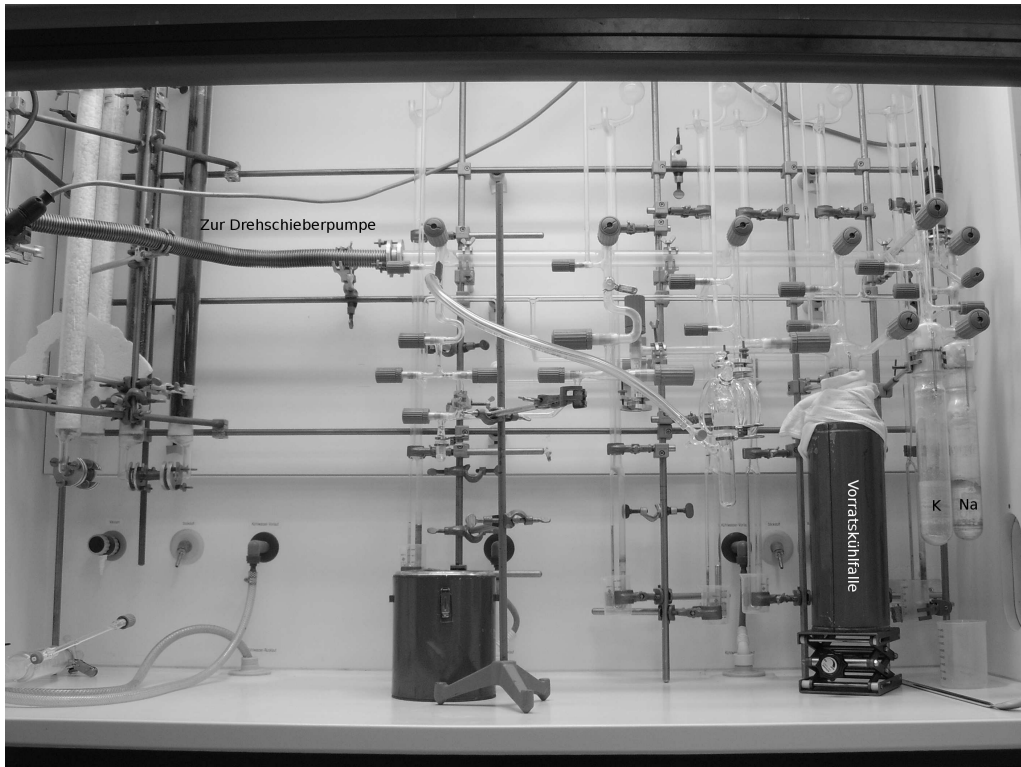


Abbildung 1.4: Die Abbildung zeigt das Flußschema der Ammonolyseapparat: Die Ventile V1...V6 trennen den Vakuumstrang von den einzelnen Einheiten, Argon oder Stickstoff werden durch die beiden Anschlüsse bei AR und N2 eingespeist (Aufbereitung siehe 1.2). Bei KF1 und KF2 sowie R1 und R2 können die Rezipienten angeschlossen werden.



(a) Photographie der Ammoniakapparat (Kapitel 1.4 auf Seite 15).



(b) Photographie der Hochvakuumapparat (Hg-Pumpe, Kapitel 1.3.1 auf Seite 14).

Abbildung 1.5: Ammoniak- und Hochvakuumapparat.

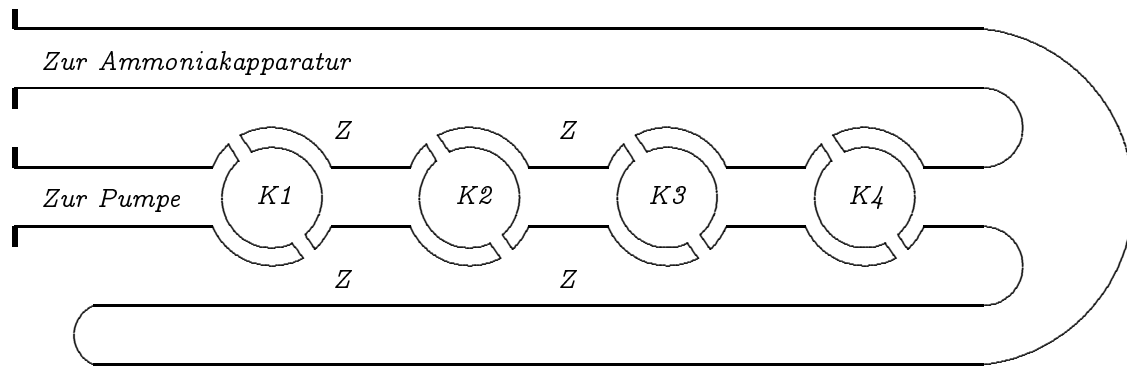
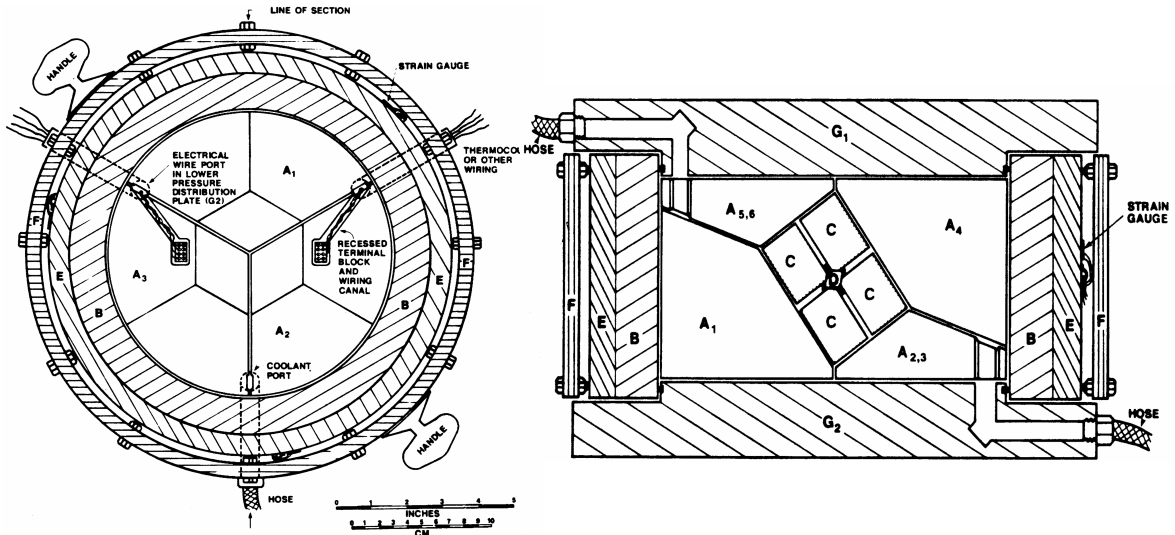
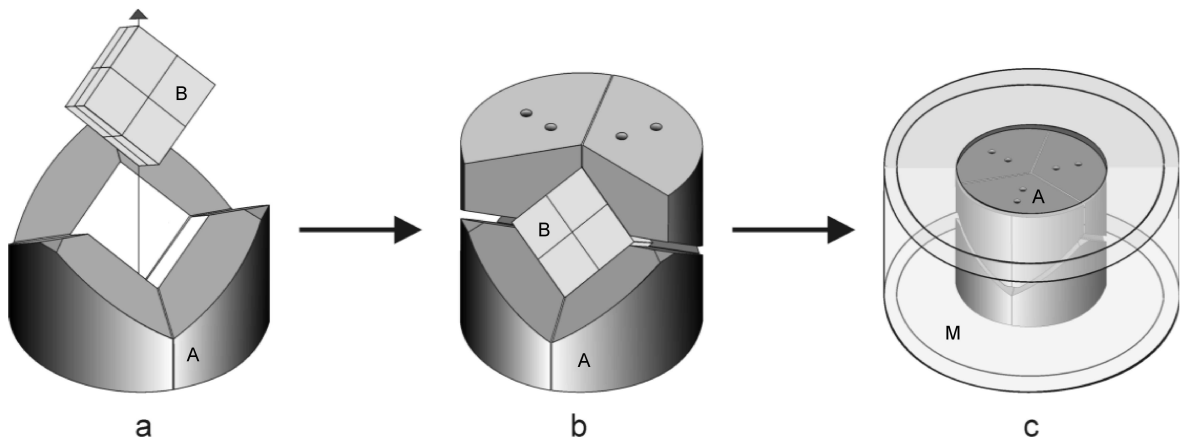


Abbildung 1.6: Spezialkühlfalle für die Ammoniakapparatur. Die Räume  $K1...K4$  sowie  $Z$  und die äußere Wand der Falle sind von flüssigem Stickstoff umflossen, wenn man die Falle in ein großes DEWARGEFÄß, welches mit Stickstoff gefüllt ist, stellt. Dadurch, daß im Gegensatz zu herkömmlichen Konstruktionen *alle* Wandungen gekühlt sind, können auch bei hohem Gasdurchsatz keine Dämpfe zur Pumpe durchbrechen. Gleichzeitig erreicht man durch kompakte Bauweise eine große Kühlfläche auf engem Raum.

Das Funktionsprinzip des WALKER-Moduls [6, 8] beruht auf der Wandlung einer leicht zu erzeugenden Uniaxialkraft in einen näherungsweise hydrostatischen Druck. Dabei erzeugt eine hydraulische Presse eine Uniaxialkraft, die über eine Platte  $G2$  (Abbildung 1.7(a)) zur Druckverteilung und den Modulboden  $G1$  auf insgesamt sechs Stahlkeile ( $A_1...A_6$ , Abbildung 1.7(a)) einwirkt, die zu jeweils dreien ein Nest bilden. Ein Nest umschließt jeweils die Hälfte eines würfelförmigen Raumes, den man sich quer zu seiner dreizähligen Achse geteilt denkt. Der in diesem Hohlraum befindliche Würfel wird also entlang seiner dreizähligen Achse zusammengedrückt (Abbildung 1.7(b)). Da dieser Würfel seinerseits aus acht kleinen Würfeln ( $C$ , Abbildung 1.7(a);  $B$ , Abbildung 1.7(b)) besteht, wirkt auf jeweils drei der eine Ecke umschließenden Flächen eines jeden kleinen Würfels eine jeweils gleich große Kraft, deren Vektorsummen die resultierenden Kräfte darstellen, die entlang jeder der vier Raumdiagonalen des großen Würfels gegen dessen Zentrum gerichtet sind. Es zeigen also *acht* Kraftvektoren zum Zentrum des größeren Würfels hin. Ihre zum Zentrum der Konstruktion hinweisenden Ecken sind gekappt, sodaß im Zentrum ein Hohlraum in Gestalt eines Oktaeders  $D$  (Abbildung 1.7(a)) verbleibt. Darin befindet sich ein Oktaeder aus  $Cr_2O_3$  dotiertem Magnesiumoxid, in dessen Zentrum wiederum sich der Probenraum befindet. Das dotierte  $MgO$  gewährleistet bei hohen Drücken eine nahezu hydrostatische Druckübertragung. Um ein Herausdrücken des bei hohem Druck plastischen Oktaeders zu verhindern, werden die Spalten zwischen den sich *nicht* berührenden Wolframcarbidwürfeln mit Plättchen aus Pyrophyllit geschlossen [6, 9]. Pyrophyllit ist ein Schichtsilicat und senkrecht zu den Schichten gut komprimierbar. Damit ist die Kompression des Oktaeders gewährleistet, die eine Annäherung der Wolframcarbidwürfel während des Kompressionsvorgangs erfordert. Damit während der Kompression das Pyrophyllit nicht aus den Spalten rieseln kann, werden die Würfel zusätzlich mit Teflonfolie



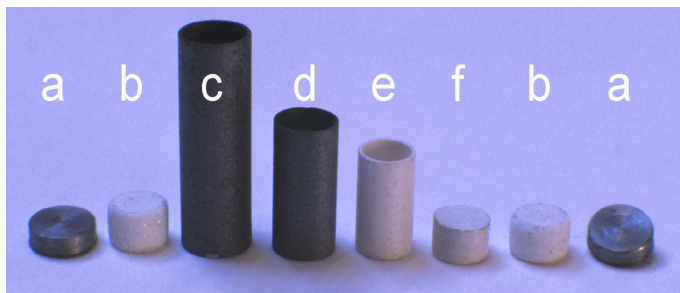
(a) Draufsicht auf das WALKER-Modul (links) und Querschnitt (rechts) (entnommen aus [6]). Die Wolframcarbidwürfel sind mit  $C$  gekennzeichnet, die Stahlkeile mit  $A_1 \dots A_6$ . Die Druckplatten, die die Uniaxialkraft auf die Keile verteilen, sind mit  $G_1 \dots G_2$  und die Stahlringe, die den Seitenschub der Keile aufnehmen, mit  $B$  und  $E$  gekennzeichnet (Ring  $E$  wird auf Ring  $B$  aufgeschraubt).



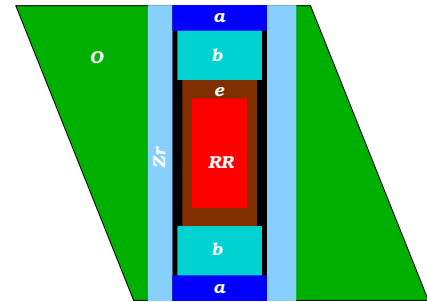
(b) Die Abbildung (entnommen aus [7]) zeigt den prinzipiellen Aufbau des WALKER-Moduls. Die acht zu einem größeren Würfel zusammengesetzten Wolframcarbidwürfel  $B$  werden in zwei Nester aus Stahlkeilen  $A$  plaziert. Diese Nester befinden sich in dem zylindrischen Modulring  $M$ , der den bei der Kompression entstehenden Seitenschub auffängt. Hier nicht gezeigt ist die Druckplatte, die die Uniaxialkraft der hydraulischen Presse auf die oberen drei Stahlkeile verteilt.

Abbildung 1.7: Aufbau eines WALKER-Moduls.

und Pappscheiben beklebt. Die acht kleinen Würfel bestehen aus Wolframcarbid und sind daher mechanisch wie thermisch sehr belastbar. Es wird somit eine Uniaxialkraft, die auf *zwei* parallele Flächen (Boden und Deckel des Moduls) einwirkt und daher durch einen *einzig* hydraulischen Zylinder erzeugt werden kann, gleichmäßig zunächst auf *sechs* Flächen verteilt



(a) Einzelteile eines Assemblies (entnommen aus [7]): *a* Mo-Scheibe, *b* MgO-Scheibe, *c* und *d*: Graphithülsen, *e* BN-Kapsel und *f* BN-Deckel.



(b) Schnittzeichnung eines Assemblies. *RR* Probenraum, *Zr* Zirkondioxid-hülse, *O* Oktaeder, Graphithülsen schwarz.

Abbildung 1.8: Aufbau eines Assemblies. Für Kalibrierungszwecke kann ein Thermoelement [10] eingebaut werden.

(großer Würfel) und in einem weiteren Schritt gleichmäßig auf *acht* Flächen umgesetzt. Damit ist die Kompression des Oktaeders sehr gleichmäßig und hydraulische Druckübertragung ins Zentrum desselben durch die MgO-Masse gewährleistet.

Die Probe befindet sich in einer je nach Oktaedergröße 6 – 12 mm<sup>3</sup> fassenden Kapsel *e* mit Deckel *f* (Abbildung 1.8) aus hexagonalem Bornitrid (Henze, Kempten) und wird mittig in zwei ineinander gesteckte Graphitröhrchen *c* und *d*, die als elektrische Widerstandsheizung dienen, plaziert. Der verbleibende Freiraum wird mit Scheibchen aus Magnesiumoxid *b* aufgefüllt. Dieses Arrangement bestehend aus der Widerstandsheizung und dem Probenbehälter wird in eine Hülse aus Zirkoniumdioxid (Abbildung 1.8 rechts) verbracht, die die geheizte Probe thermisch gegen das Oktaeder isoliert. Diese Anordnung wird mittig in das durchbohrte Oktaeder plaziert und elektrisch leitend mit zwei Molybdänscheiben *a* abgeschlossen. Die Molybdänscheiben (Abbildung 1.8) stehen in elektrischem Kontakt mit den Wolframcarbidwürfeln, von denen jeweils einer elektrisch leitend mit je einem unteren und einem oberen Stahlkeil kontaktiert ist. Die Stahlkeile wiederum stehen in elektrisch leitendem Kontakt mit der Bodenplatte und der Deckelplatte des Moduls, über die der Strom zugeführt wird. Damit der Stahlring des Moduls keinen Kurzschluß hervorruft, werden die Stahlkeile gegen den Ring mittels einer dünnen Kunststoff-Folie isoliert.

Die erreichbare Temperatur im Assembly ist von Druck, Oktaedergröße und elektrischer Leistung abhängig. Diese Abhängigkeit wird in Form einer Kalibrierkurve, die bei verschiedenen Drücken und Temperaturen aufgenommen wurde, dokumentiert, so daß mit ausreichend guter Wiederholgenauigkeit die erforderliche Temperatur durch Wahl der entsprechenden elektrischen Leistung bei bekanntem Oktaeder und Druck eingestellt werden kann [7, 10].

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Oktaedergrößen verwendet. Bei Oktaedern mit 14 mm Kantenlänge und dazugehörigen Würfeln mit 8 mm Kantenlänge der Kappung

lassen sich bei einem Probenvolumen von etwa  $6 \text{ mm}^3$  Drücke bis zu 15 GPa erreichen. Sind größere Probenmengen erwünscht, werden Oktaeder mit 18 mm Kantenlänge (Kantenlänge der Würfelkappen 11 mm) verwendet. Damit lassen sich maximal 10 GPa erreichen.



## Analytische Methoden

Die Charakterisierung, vor allem aber die Strukturanalyse mikrokristalliner Pulver erfordert Methoden, die im Folgenden kurz erklärt werden sollen. Spezielle Aspekte sowie die Anpassung von Analysemethoden auf besondere Erfordernisse werden vorwiegend im *Speziellen Teil* (ab Seite 42) in direktem Zusammenhang mit der jeweiligen Problemstellung erläutert.

### 2.1. Pulverdiffraktometrie

**2.1.1. Allgemeines.** Da hochkondensierte Phosphornitride meist schlecht kristallisieren, konnten in keinem Falle Einkristalle dieser Substanzklasse isoliert werden, wohl aber kristalline Pulver. Das wichtigste analytische Mittel zur Kristallstrukturuntersuchung war daher die RÖNTGEN-Pulverdiffraktometrie. Insbesondere die *ab initio*-Kristallstrukturbestimmung aus mikrokristallinen Pulvern, die in einigen Fällen nur durch das *Zusammenwirken* verschiedener analytischer Methoden gelang, nimmt in dieser Arbeit bedeutenden Raum ein.

Für die *ab initio*-Strukturlösung aus Pulverdaten (Kapitel 2.1.3) hat sich die Registrierung von Pulverdiffraktogrammen in DEBYE-SCHERRER-Geometrie [11, 12] in Verbindung mit Glaskapillaren aus Duranglas (Fa. Hilgenberg) als gut geeignet erwiesen. Diese Methode hat vor allem gegenüber der verbreiteten BRAGG-BRENTANO-Methode (zur Geometrie siehe [12]) den Vorteil, daß *Vorzugsorientierung* der Kristallite, die zu verfälschten Reflexintensitäten führt, weniger ausgeprägt ist [13]. Dabei werden bei modernen, selbsttätig arbeitenden Diffraktometern die LAUE-Kegel mit einem Detektor „geschnitten“ und die gemessenen Reflexintensitäten gegen den BRAGG-Winkel  $2\theta$  aufgetragen bzw. in Form eines Datensatzes elektronisch gespeichert.

Die meisten RÖNTGEN-Beugungsuntersuchungen an Pulvern wurden mit Pulverdiffraktometern vom Typ „StadiP“ der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt durchgeführt. Es stand sowohl ein Diffraktometer mit Mo- $K_{\alpha_1}$  ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) als auch eines mit Cu- $K_{\alpha_1}$ -Strahlung ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) zur Verfügung. Beide Diffraktometer verfügen über gebogene Ge(111) Monochromatoren und wurden in DEBYE-SCHERRER-Geometrie <sup>a</sup> betrieben. Die Detektion der gebeugten Strahlung erfolgte mit einem eindimensional ortsauflösenden Proportionalzähler (*linear PSD*), welcher mit Ar/CH<sub>4</sub>-Gemisch (Cu- $K_{\alpha_1}$ -Strahlung) bzw. Kr/CH<sub>4</sub>-Gemisch (Mo- $K_{\alpha_1}$ -Strahlung) als Detektorgas gefüllt ist.

<sup>a</sup>Strenggenommen handelt es sich wegen des fokussierenden Monochromators nicht um eine echte DEBYE-SCHERRER-Geometrie. Bei dieser wird lediglich mit Filter und Divergenzblende gearbeitet.

**2.1.2. Der Streuprozeß.** Diffraktometrische Methoden zur Strukturanalyse nutzen die *elastische*<sup>b</sup> Streuung an den Atomen des Kristalls. Die Wellenlänge der verwendeten Strahlung liegt dabei in der Größenordnung der Atomabstände. Von der Art der Wechselwirkung der verwendeten Strahlung hängt es wesentlich ab, welchen Beitrag eine Atomsorte zur Strukturamplitude leistet. Aufgrund des periodischen Aufbaus von Kristallen treten Interferenzen auf, die man zur Strukturbestimmung nutzen kann. Die Grundlagen für die Strukturbestimmung aus RÖNTGEN-Interferenzen legte VON LAUE, der im Jahre 1912 zusammen mit KNIPPING und FRIEDRICH einen Kupfersulfatkristall durchstrahlte. Damit wies VON LAUE sowohl den Wellencharakter der RÖNTGEN-Strahlung als auch die Gitterstruktur der Kristalle nach. Für seine Arbeit erhielt VON LAUE (Abbildung 2.1(b)) 1914 den Nobelpreis für Physik<sup>c</sup>.

**2.1.2.1. Streuung von RÖNTGEN-Strahlung.** Im elektromagnetischen Feld der einfallenden RÖNTGEN-Strahlung werden die Elektronen der Atome zu Schwingungen angeregt und strahlen nun selbst RÖNTGEN-Strahlen gleicher Frequenz ab (sogenannte Sekundärwellen, HERTZscher Dipol). Jedes Atom im Kristall emittiert also RÖNTGEN-Strahlung. Die so von den einzelnen Atomen ausgehenden Wellen interferieren miteinander. Je nach Abstand der Atome untereinander ergeben sich für die neu entstehenden Wellen unterschiedliche Phasen. Ob es zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz kommt, hängt daher vom Abstand der Atome untereinander und ihrer Lage zueinander ab<sup>d</sup>. Die *Streuamplitude* ist dabei winkelabhängig. Sie kann über den Atomformfaktor berechnet werden. Der Formfaktor ist die *FOURIER-Transformierte* der auf die Gesamtelektronenladung des Atoms normierten Ladungsverteilungsfunktion (näheres siehe [15]). Da die Streuamplitude bedingt durch den „großen“ Durchmesser der Elektronenhülle eine vom Winkel  $\Theta$  abhängige streng monoton fallende Funktion ist, sinkt die Intensität der Reflexe tendenziell nach größeren Beugungswinkeln  $2\Theta$  hin ab. Bei Pulverdiffraktogrammen, die beispielsweise mit  $\text{Cu-K}_{\alpha_1}$ -Strahlung aufgenommen werden, ist es daher nur in wenigen Fällen sinnvoll, bei größeren Winkeln als  $90^\circ - 2\Theta$  Reflexe zu registrieren.

Die Erzeugung von RÖNTGEN-Strahlung erfolgt meist in Feinfokusröhren durch Ausnutzung der spezifischen RÖNTGEN-Emission verschiedener Anodenmaterialien wie Kupfer ( $\text{Cu-K}_{\alpha_1}$ -Emission) oder Molybdän ( $\text{Mo-K}_{\alpha_1}$ -Emission). Ferner wird sog. *Synchrotronstrahlung* verwendet (siehe dort, Kapitel 2.1.5).

**2.1.2.2. Streuung von Neutronen.** RÖNTGEN-Quanten wechselwirken in Form einer elektromagnetischen Wechselwirkung mit dem COULOMB-Potential der Elektronenhülle der Atome. Im Gegensatz dazu wechselwirken Neutronen, deren Wellennatur 1936 durch MITCHELL

---

<sup>b</sup>Im Gegensatz zur *inelastischen* Streuung erfolgt die *elastische* Streuung *ohne* Energieverlust

<sup>c</sup>Zur Geschichte der RÖNTGEN-Beugung vgl. auch [14]

<sup>d</sup>Das Auftreten von Interferenzmaxima wird durch die BRAGGSche Gleichung beschrieben:  $n\lambda = 2d \sin(\Theta)$ .

und POWERS nachgewiesen wurde (DE BROGLIE-Gleichung), mit dem Atomkern. Der Streuprozeß ist ein völlig anderer und somit können auch andere Effekte untersucht werden. Beispielsweise sind die Neutronenstreuulängen unterschiedlicher Isotope eines Elementes nicht gleich. Im Periodensystem benachbarte Elemente wie Aluminium und Silicium oder Sauerstoff und Stickstoff können aufgrund ihrer unterschiedlichen Streulängen unterschieden werden. Da ihre Elektronenhülle sich aber nur um ein Elektron unterscheidet, ist dies mit RÖNTGEN-Strahlung – wenn überhaupt – nur mit Einkristallen bei Abwesenheit starker Streuer möglich.

Neutronen besitzen keine elektrische Ladung und zeigen daher keine Wechselwirkung mit dem COULOMB-Potential der streuenden Atome. Da sie aber an der starken Wechselwirkung teilnehmen, erfahren sie das Kernpotential eines Atoms. Die räumliche Ausdehnung der Kernpotentiale liegt in der Größenordnung von  $10^{-14}$  m und ist somit wesentlich kleiner als die Ausdehnung des Wirkpotentials der Elektronenhülle (siehe 2.1.2.1 auf der vorherigen Seite). Liegt also die Wellenlänge thermischer Neutronen ( $E < 100$  meV) im Bereich von 0,9 bis 6,4 Å, so ist die Streuamplitude vom Streuwinkel der Neutronenstrahlung unabhängig.

Für Strukturuntersuchungen geeignete Neutronen werden in Kernreaktoren (Spaltprozeß) oder Spallationsquellen (Beschuß eines Targets mit Protonen) erzeugt. Für diese Arbeit wurden Neutronendiffraktogramme am Kernreaktor des Instituts „Laue Langevin“ in Grenoble (Frankreich) aufgenommen. Für die Nutzbarmachung von Neutronen für die Strukturanalyse wurde wegen seiner grundlegenden Arbeiten CLIFFORD SHULL (Abbildung 2.1(c)) 1994 zusammen mit BERTRAM BROCKHOUSE mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet.

2.1.2.3. *Streuung von Elektronen.* Elektronen sind in der Lage, sowohl mit dem Atomkern als auch mit der Elektronenhülle eines Atoms zu wechselwirken. Die Wechselwirkung mit dem Kern ist meist elastisch, die Wechselwirkung mit der Elektronenhülle vorwiegend inelastisch (COMPTON-Streuung). Das gleichzeitige Vorhandensein beider Streumechanismen sowie das Versagen der *kinematischen* Streutheorie [15, 16] machen die Elektronenbeugung als Methode zur *ab initio*-Strukturlösung weniger geeignet. Sie ist aber eine ausgezeichnete Methode zur Bestimmung der Gittermetrik und – mit Einschränkungen – auch der Raumgruppe. Deswegen ist sie eine besonders wertvolle Ergänzung zu den Pulverbeugungsmethoden.

Eine Übersicht über Eigenschaften der Wechselwirkung der verschiedenen Strahlungsarten mit der Materie bietet Tabelle 2.1.

2.1.3. *Methoden zur Strukturlösung.* Zur *ab initio*<sup>°</sup> Strukturlösung können die gleichen Methoden benutzt werden, die auch bei Einkristallmethoden Verwendung finden, also vor allem *Direkte Methoden* und das PATTERSON-Verfahren. Wenn man auf Pulverbeugungsdaten angewiesen ist, ist es jedoch oft nicht möglich mit vorstehenden Verfahren zu Strukturmodellen zu gelangen, die sich für eine RIETVELD-Verfeinerung eignen (Kapitel 2.1.4).

---

<sup>°</sup>Eine *ab initio*-Strukturlösung ist die Erlangung eines Strukturmodells ohne Vorbedingungen, nur unter Verwendung der Beugungsdaten.

Tabelle 2.1: Übersicht über die Art der Wechselwirkung beim Streuprozess von RÖNTGEN-, Neutronen- und Elektronenstrahlung.

	RÖNTGEN-Beugung	Neutronenbeugung	Elektronenbeugung
Art der Wechselwirkung	Wechselwirkung mit der Elektronenhülle	Wechselwirkung mit dem Atomkern	WW. mit Kern und Hülle des Atoms
Stärke der Wechselwirkung	mittel	schwach	stark
Sensitivität	abhängig vom Streukontrast (ca. proportional zur Elektronenzahl)	Isotope unterscheidbar, Leichtatome auffindbar	abhängig vom Streukontrast
minimales Probenvolumen (bei Einkristallen)	etwa $10^{-5} \text{ cm}^3$	etwa $0,2 \text{ cm}^3$	etwa $10^{-14} \text{ cm}^3$

Manchmal werden nicht alle Atome der asymmetrischen Einheit gefunden. In solchen Fällen ist man dann auf ergänzende Verfahren angewiesen und auf „chemische Intuition“.

2.1.3.1. *Direkte Methoden.* Obwohl im allgemeinen die Phase und die Amplitude einer Welle zwei unabhängige Größen darstellen (zum sog. *Phasenproblem*<sup>f</sup> siehe auch [15]), können, wenn es um die Bestimmung von Strukturfaktoren geht, diese beiden Größen zueinander in besonderen Beziehungen stehen. Hiervon wird bei den Direkten Methoden Gebrauch gemacht. Zwei fundamentale Eigenschaften der Elektronendichteverteilung  $\rho$  werden dabei ausgenutzt:

- (1)  $\rho \geq 0$ , im gesamten direkten Raum und
- (2) Maxima von  $\rho$  liegen an den Atompositionen.

Im Regelfall entfällt der Großteil der Elektronendichte auf den Atomrumpf. Aus der zweiten Bedingung der *Atomizität* konnte SAYRE 1953 herleiten, daß die Funktionen  $\rho(\mathbf{r})$  (gesucht) und  $\rho^2(\mathbf{r})$  sehr ähnlich sind, wenn die Atome an wohldefinierten Plätzen liegen und insbesondere die Maxima, (entspricht den Schwerpunkten der Atome) an denselben Stellen liegen. Das thermische Verhalten der Atome spielt gegenüber ihrer „Streukraft“ (Atomformfaktor) eine untergeordnete Rolle.

Nun definiert man den üblichen Strukturfaktor und einen hypothetischen, zu  $\rho^2(\mathbf{r})$  gehörigen (hier vereinfacht dargestellt für gleichartige Atome):

<sup>f</sup>Das Phasenproblem ist das fundamentale Problem bei der Strukturlösung, die sich andernfalls auf eine (Rück)FOURIER-Transformation des explorierbaren *reziproken* Gitters zum Gitter des *direkten Raumes* beschränken würde. Da sich die Phasen der Messung entziehen, müssen sie rekonstruiert werden. Die Phasenbestimmung ist die wesentliche Aufgabe einer Methode zur Strukturlösung.

$$(2.1) \quad F_{\mathbf{h}} = f_{\mathbf{h}} \sum_{j=1}^N e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j}$$

$$(2.2) \quad \text{und betreffend } \rho^2(\mathbf{r}) : \quad G_{\mathbf{h}} = g_{\mathbf{h}} \sum_{j=1}^N e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j}$$

Die FOURIER-Transformation von  $\rho^2(\mathbf{r})$  ist  $(1/V)G_{\mathbf{h}}$  und aus dem Faltungstheorem<sup>§</sup> folgt  $\rho^2(\mathbf{r}) = (1/V)F_{\mathbf{h}} \star (1/V)F_{\mathbf{h}}$ .  $F_{\mathbf{h}}$  ist aber eine Funktion die nur an den Punkten des reziproken Gitters Maxima aufweist; so wird das Faltungsintegral zur Summe:

$$(2.3) \quad G_{\mathbf{h}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}$$

Aus Gleichung 2.1 und 2.2 folgert man

$$(2.4) \quad F_{\mathbf{h}} = \frac{\Theta_{\mathbf{h}}}{V} \sum_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}$$

Gleichung 2.4 nennt man SAYRE-Gleichung. Multipliziert man Gleichung 2.4 mit  $F_{-\mathbf{h}}$ , so erhält man

$$(2.5) \quad |F_{\mathbf{h}}|^2 = \frac{\Theta_{\mathbf{h}}}{V} \sum_{\mathbf{k}} |F_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}| e^{i\phi_{-\mathbf{h}} + \phi_{\mathbf{k}} + \phi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}}$$

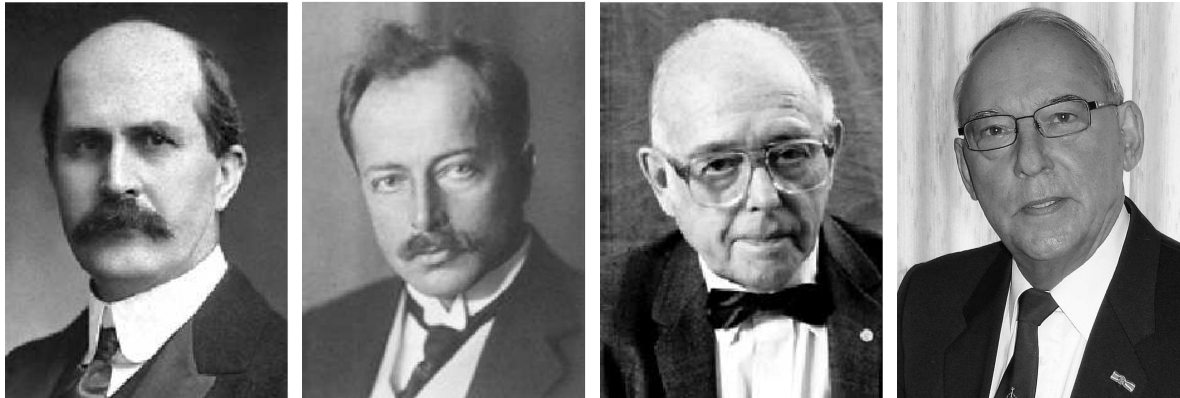
Für große  $|F_{\mathbf{h}}|$ , ist die linke Seite der Gleichung 2.5 auch groß, real und positiv. Daher ist es wahrscheinlich, daß die größten Summanden der Summe aus Gleichung 2.5 ebenfalls groß, real und positiv sein werden. Wenn also  $|F_{\mathbf{h}}|$ ,  $|F_{\mathbf{k}}|$  und  $|F_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}|$  große Werte annehmen, dann ist  $\phi_{-\mathbf{h}} + \phi_{\mathbf{k}} + \phi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}} \approx 0$  [15]. Um abzuschätzen, inwieweit vorstehende Bedingung erfüllt ist, bedient man sich statistischer Verfahren oder der sog. *Tangensformel*, die in die Programmpakete SHELX [17] und SIRPOW/EXPO [18] implementiert ist.

2.1.3.2. *Die PATTERSON-Methode.* Faltet man die Elektronendichteverteilungsfunktion  $\rho(\mathbf{r})$  mit  $\rho(-\mathbf{r})$ , erhält man die sog. PATTERSON-Funktion  $P(\mathbf{u})$ :

$$(2.6) \quad P(\mathbf{u}) = \rho(\mathbf{r}) \star \rho(-\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{h}} |F_{\mathbf{h}}|^2 \cos 2\pi \cdot \mathbf{u}$$

Anders ausgedrückt ist Gleichung 2.6 die FOURIER-Transformierte des Strukturfaktorbetrages. Die PATTERSON-Funktion liefert interatomare Abstandsvektoren. Die Länge des Vektors  $\mathbf{u}$  ist der interatomare Abstand, seine Richtung die interatomare Richtung. Die Höhe des PATTERSON-Peaks ist dabei dem Produkt der Elektronenzahlen der beiden Atome,

<sup>§</sup>Eine Faltung zweier Funktionen ist definiert als:  $f, g : D \rightarrow \mathbb{C}$ ,  $(f \star g)(t) = \int_D f(\tau)g(t - \tau) d\tau$  und bei diskreten Funktionen:  $(f \star g)(n) = \sum_D f(\tau)g(n - \tau)$



(a) WILLIAM BRAGG [22] (b) MAX VON LAUE [23] (c) CLIFFORD SHULL [22] (d) HUGO RIETVELD [24]

Abbildung 2.1: Persönlichkeiten, die sich um die Erarbeitung der Grundlagen von Strukturuntersuchungen mit Beugungsmethoden verdient gemacht haben.

zwischen denen  $u$  besteht, proportional. In der Kristallstrukturanalyse wird die PATTERSON-Methode deshalb gerne eingesetzt, wenn die Kristallstruktur aus wenigen Schweratomen und Leichtatomen besteht. Die höchsten Peaks geben dann die interatomaren Vektoren zwischen den Schweratomen an. Ist die Position der Schweratome bestimmt, kann ihr partieller Strukturfaktor ermittelt und vom errechneten Strukturfaktor abgezogen werden. Mit Hilfe dieses *Differenz-PATTERSON-Verfahrens* kann die Lage der übrigen Atome bestimmt werden. Ein gravierender Nachteil der PATTERSON-Funktion ist, daß ihre Peaks unschärfer sind als diejenigen Peaks, die aus der FOURIER-Transformation der Strukturfaktoren erhalten werden (eine Folge der Faltung). Zudem ist die Anzahl der Peaks  $N^2$ , wenn  $N$  die Anzahl der Atome der asymmetrischen Einheit ist. Letzteres verstärkt vor allem die Überlappung der Peaks. Bei vielen Schweratomen in der asymmetrischen Einheit ist die PATTERSON-Methode daher ungeeignet. In dieser Arbeit wurde vor allem die Differenz-PATTERSON-Synthese verwendet, um Leichtatome bei unvollständigem Strukturmodell in Gegenwart stärkerer Streuer auffinden zu können. Eine umfassende Darstellung der PATTERSON-Methode findet man unter [15, 19, 20].

Eine weitere Methode ein unvollständiges Strukturmodell zu ergänzen ist die Differenz-FOURIER-Synthese. Dabei bildet man die FOURIER-Transformation der Differenz von errechnetem Strukturfaktor und partiellem Strukturfaktor. Auf diese Weise kann man Restelektronendichtekarten erstellen, die Auskunft über fehlende Atome geben. Sowohl die Berechnung von Differenz-PATTERSON-Peaks als auch die Berechnung von Restelektronendichtekarten ist in das Programmpaket GSAS [21] implementiert.

**2.1.4. Die Rietveld-Methode.** Hat man ein hinreichend gutes Strukturmodell, d.h. ein Modell, das die meisten Atome und ihre ungefähren Positionen enthält und somit die Phasenbeziehungen ungefähr stimmen, kann man eine Strukturverfeinerung und ggf. Ergänzung des Modells durch etwaige fehlende Leichtatome oder Splitlagen u.ä. vornehmen. Die verbreitetste und in den meisten Fällen erfolgreiche Methode dafür ist das RIETVELD-Verfahren [25, 26].

Um eine Kristallstruktur zu verfeinern, benötigt man zunächst nur die Reflexintensitäten, die proportional zu den quadrierten Strukturfaktorbeträgen  $|F_h|^2$  sind. Der lineare Zusammenhang zwischen quadriertem Strukturfaktorbetrag  $|F_h|^2$  und Reflexintensität  $I$  ist durch den *Skalenfaktor* und anderen Faktoren wie z.B. dem LORENTZ-Faktor oder Polarisationsfaktor gegeben. Bei Einkristallmethoden ist die Bestimmung der Reflexintensitäten beispielsweise durch ein Zählrohr möglich. Beim Vierkreisdiffraktometer erreicht man dies durch gezieltes Anfahren eines Reflexes, dessen Position man mit Hilfe der Kenntnis der Elementarzelle, die man zuvor durch Indizierung bestimmt haben muß, leicht berechnen kann. Die Möglichkeit des Auftretens eines Reflexes, d.h. ob ein Reflex ausgelöscht ist oder nicht, ergibt sich aus der Raumgruppe<sup>h</sup>. Da die Reflexe bei Einkristallexperimenten im allgemeinen *nicht* mit anderen Reflexen überlappen, bereitet dies normalerweise keine Probleme. Eine etablierte Methode ist die *background peak background* Methode, bei der man die Intensität eines Reflexes über dem Rauschniveau durch Messen der Intensität des Rauschniveaus an zwei Stellen neben dem Reflex und anschließende lineare Interpolation bestimmt. Die Reflexintensität (inklusive des Rauschanteils) bestimmt man nun durch Messung der Intensität auf der genauen Reflexposition. Den geeigneten Ausschnitt, der sich nach der Reflexbreite richtet, grenzt man dabei durch Verwendung geeigneter Blenden, die vor das Zählrohr geschoben werden, ein. Mittels Schlitzblenden kann man bei asymmetrischen Reflexen auch das Reflexprofil bestimmen. Man erhält dann einen Datensatz, der aus dem MILLER-Index eines jeden Reflexes und der dazugehörigen Intensität besteht. Die Lösung und Verfeinerung der Struktur kann nun anhand der Zell- und Raumgruppeninformation und dem Datensatz durchgeführt werden. Grundsätzlich wäre ein solches Vorgehen auch bei Pulverdiffraktogrammen möglich. Da ein Pulverdiffraktogramm aber eine Projektion des *dreidimensionalen* reziproken Gitters auf eine *eindimensionale* Funktion ist, kommt es, von einfachen Fällen wie z.B. kubischen Gittern mit vielen Auslöschungen abgesehen, zu Reflexüberlappungen. Diese Überlappungen machen einfache Verfahren zur Intensitätsbestimmung von Reflexen wie das *background peak background* Verfahren unmöglich. Vielmehr beinhaltet *ein* Meßpunkt innerhalb einer Überlappungszone die Information *mehrerer* Reflexe. Somit ist man in solchen Fällen gezwungen, die Profilform und damit, numerisch betrachtet, die *Profilfunktion* möglichst genau zu

---

<sup>h</sup>Ist ein Reflex *nicht* durch die Raumgruppensymmetrie ausgelöscht, so muß er nicht *zwangsläufig* auch vorhanden sein. Reflexe können auch zufällig ausgelöscht sein.

kennen, um denjenigen Anteil der gemeinsamen Intensität zweier überlappender Reflexe berechnen zu können, der auf einen Reflex entfällt. Liegen die Reflexe symmetriebedingt an derselben Stelle im Pulverdiffraktogramm, wie dies vor allem bei hochsymmetrischen Gittern vorkommt, kann auch die Kenntnis der Profildfunktion keinen Erfolg bringen und die Aufteilung der Gesamtintensität des Reflexes muß anhand anderer, fixer Parameter bestimmt werden.

2.1.4.1. *Das Reflexprofil.* Die folgenden Größen haben entscheidenden Einfluß auf das Reflexprofil:

Intrinsisches Profil: Selbst bei einem *perfekten* Kristall, d.h. bei einem unendlich großen Kristall, der vollkommen fehlstellen- und fehlordnungsfrei ist und keine inneren Spannungen aufweist, ist die resultierende Profilform keine Deltafunktion, wie man vermuten könnte. Bedingt durch die Unschärferelation ist das Produkt aus Impulsunschärfe der Photonen und Lageunschärfe der Atome gleich der PLANCK-Konstante ( $\Delta p \Delta x = h$ ). Nach der DE BROGLIE-Beziehung ist dann  $h = \frac{h}{\Delta \lambda} \Delta x$ . Da  $\Delta \lambda$  endlich ist, ist auch die Reflexbreite endlich. Das resultierende sog. DARWIN-Profil kann durch eine LORENTZ-Funktion beschrieben werden [27].

Kristallitgröße: Eine weitere Ursache für Reflexverbreiterungen ist die Kristallitgröße. Dieser Zusammenhang wurde erstmals von SCHERRER [28, 29] beschrieben. Ist  $\beta$  die Halbwertsbreite und  $\tau$  die Teilchengröße, so ist in guter Näherung  $\beta = P \cdot \frac{\lambda}{\tau \cos \Theta}$ . Bei nanokristallinen Pulvern kann man diese Gleichung manchmal zur Abschätzung der Teilchengröße verwenden, da der Einfluß der SCHERRER-Verbreiterung bei Teilchen im Bereich von 10 bis 100 nm gegenüber anderen Einflüssen überwiegt. Daneben ist auch sog. *microstrain* für isotrope und anisotrope Vergrößerung der Halbwertsbreite verantwortlich. Für weitere Details siehe [26].

Wellenlängendivergenz: Aus der BRAGGSchen Gleichung (Fußnote d auf Seite 24) wird sofort klar, daß die Wellenlängendivergenz die Halbwertsbreite vergrößert. Die Größe der Wellenlängendivergenz hängt hauptsächlich von der Beschaffenheit des Monochromators ab. Die monochromatorbedingte Wellenlängendivergenz ist nicht mit  $\Delta \lambda$ , das durch die Unschärferelation hervorgerufen wird, zu verwechseln.

Instrumentenbedingter Beitrag zum Reflexprofil: Parameter wie Schlitzbreite des Detektors, Axial- und Strahlwinkeldivergenz des einfallenden RÖNTGEN-Strahls u.a. beeinflussen die Profilform. Ihr Einfluß ist instrumentenspezifisch und von der verwendeten Diffraktometer-Geometrie abhängig.

Die vollständige Beschreibung des Profils ist die Faltung (siehe Fußnote g auf Seite 27) aller oben aufgeführten Einflüsse. Da die numerische Behandlung der Faltung zu aufwendig ist, hat man vereinfachte Funktionen entwickelt, die die Profilform gut wiedergeben. In dieser Arbeit wurde meist die sogenannte Pseudo-VOIGT-Funktion mit Asymmetriekorrektur verwendet, die im Folgenden kurz Pseudo-VOIGT-Funktion genannt wird. Im Gegensatz zur einfachen Pseudo-VOIGT-Funktion, die lediglich eine Linearkombination von GAUSS- und



LORENTZ-Funktion darstellt, enthält das hier verwendete Derivat mehr Parameter und erlaubt eine bessere Anpassung der Reflexprofile<sup>1</sup>. Nur die wichtigsten Parameter, die unter anderem in das in dieser Arbeit hauptsächlich benutzte Programmpaket GSAS [21] implementiert sind, werden kurz erläutert. Die  $2\Theta$ -abhängige GAUSSsche Varianz der Halbwertsbreiten wird durch die Parameter  $U$ ,  $V$  und  $W$  sowie durch den SCHERRER-Koeffizienten  $P$  beschrieben [30]. Die Parameter  $LX$ ,  $LY$ ,  $L11$ ,  $L22$ ,  $L33$ ,  $L12$ ,  $L13$  und  $L23$  beschreiben anisotrope, d.h. von  $h$  abhängige, Reflexverbreiterungen, die durch Stapelfehlorderungen sowie microstress und microstrain entstehen können. Dann existiert zumeist ein Untergitter, auf das sich diese Gitterstörungen weniger auswirken, während ein zweites stärker davon betroffen ist. Der Einfluß des ersten Untergitters wird durch  $LX$  gewichtet, der des zweiten durch  $LY$ .  $L11$ ,  $L22$ ,  $L33$ ,  $L12$ ,  $L13$  und  $L23$  sind die Matrixeinträge, die die Orientierung der beiden Untergitter zueinander beschreiben. Die beiden Untergitter müssen nicht notwendigerweise auch eine kristallographische Bedeutung haben.

2.1.4.2. *Nullpunktverschiebung und Gitterparameter.* Ist die Reflexprofilfunktion bekannt, läßt sich die Lage eines Reflexes bestimmen. Unter Berücksichtigung der Gittermetrik und der Raumgruppe kann anhand vieler Reflexe die Gittermetrik sehr genau bestimmt werden. Gleiches gilt für die Nullpunktverschiebung, die einen Geräteparameter darstellt.

2.1.4.3. *Untergrund.* Durch die Glaskapillare, amorphe Beimengungen und Rauschen oder Fluoreszenz entsteht ein nur im Ausnahmefall linearer Untergrund, der vom Diffraktogramm abgezogen werden muß. Der Untergrund setzt sich additiv aus Detektorrauschen mit einer mittleren, über den ganzen  $2\Theta$ -Bereich konstanten, Rauschbreite und einer reziproken Paarverteilungsfunktion zusammen, die von amorphen Beimengungen (und der Glaskapillare) sowie etwaiger Fluoreszenz herrührt. Der Untergrund wird in der Regel rein phänomenologisch durch eine Polynomreihe (z.B. TSCHEBYSCHOW-Polynome) approximiert, deren Untergrundparameter im Zuge der Verfeinerung mitverfeinert werden.

Entfaltet man ein ganzes Diffraktogramm wie in Kapitel 2.1.4.1 bis 2.1.4.3 gezeigt, nennt man dies LEBAIL-Anpassung oder LEBAIL-Fit.

2.1.4.4. *Verfeinerungsmethode.* Das Pulverdiffraktogramm ist durch die in Kapitel 2.1.4.1 bis 2.1.4.3 dargestellten Verfahren mehr oder weniger phänomenologisch beschrieben worden. Mit dem zugrundeliegenden Beschreibungsmodell aus Instrumentenparametern und Stoffparametern sowie ggf. empirischen Größen, kann nun mit Hilfe des Strukturmodells ein Diffraktogramm berechnet werden. Dabei wird für jeden Punkt  $y_i$  des Diffraktogramms

---

<sup>1</sup>Es stellt sich immer wieder die Frage, ob die verfeinerten Parameter überhaupt in Labordiffraktometer-Daten enthalten sind. Dies ist aber nur dann von Belang, wenn instrumenten- oder stoffintrinsische Daten gewonnen werden sollen, die nicht die Atomanordnung betreffen, wie z.B. stress und microstrain-Parameter. Ansonsten ist nur die phänomenologische Beschreibung des Reflexprofils zur Gewinnung der Intensitäten von Belang.

ein Punkt  $y_{ic}$  berechnet und mit dem gemessenen Punkt durch Bildung der Differenz verglichen. Minimiert man nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate den Restwert  $S_y$  aus Gleichung 2.7, so erhält man sukzessive eine Anpassung des Strukturmodells an die Messung.

$$(2.7) \quad S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ic})$$

Dabei wird nicht nur das Strukturmodell verfeinert, sondern auch Gitterparameter, Geräteparameter und microstrain, sofern sie nicht miteinander korrelieren. So korrelieren z.B. thermische Auslenkungsparameter (Kapitel 3.1.1) mit dem Absorptionskoeffizienten, die Nullpunktverschiebung mit der Asymmetriekorrektur der Reflexprofile oder bei – besonders bei großen Winkeln  $2\Theta$  – die Untergrundfunktion (Untergrundparameter) mit den thermischen Auslenkungsparametern. Die Korrelation zwischen den verschiedenen Größen wird in Form einer Korrelationsmatrix angegeben.

**2.1.5. Synchrotronstrahlung.** Mit Vorteil kann Synchrotronstrahlung zur Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen verwendet werden. Synchrotronstrahlung ist nicht nur intensiver, womit bei gleicher Meßzeit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis besser wird, sie weist auch eine kleinere Strahlwinkeldivergenz auf, ist in ihrer Wellenlänge frei abstimbar und hat eine größere Kohärenzlänge. Vor allem die geringe Strahlwinkeldivergenz führt zu schärferen Reflexen (kleineren Halbwertsbreiten) und minimiert somit die Reflexüberlappung. Die Präzision der Intensitäts- und Winkelbestimmung der Reflexe wird dadurch erheblich verbessert, was besonders bei *ab initio*-Strukturlösungen wichtig sein kann.

## 2.2. Röntgen-Einkristallmethoden

Einkristallmethoden spielen in dieser Arbeit eine untergeordnete Rolle, da nur von einer der hier präparierten Verbindungen (Kapitel 4.9 auf Seite 50) Einkristalle gezüchtet werden konnten. Die Kristallstrukturuntersuchung dieser Einkristalle beschränkt sich auf Standardmethoden (siehe z.B. [31]). Die Datensammlung für die Einkristallstrukturbestimmung wurde mit einem IPDS-Diffraktometer (Stoe, Darmstadt; Mo- $K_{\alpha_1}$ -Strahlung,  $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) durchgeführt.

## 2.3. Elektronenmikroskopie (HRTEM)

Hochaufgelöste elektronenmikroskopischen Aufnahmen (*high resolution transmission electron micrographs*) wurden am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart im Arbeitskreis von Professor Simon aufgenommen. Verwendet wurde ein Transmissionselektronenmikroskop Philips CM 30 mit Super-Twin-Linse und LaB<sub>6</sub>-Kathode. Das Gerät gestattet auch die Aufnahme von Beugungsbildern im sog. SAD-Modus (*selected area diffraction*). Bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV ( $\lambda = 0,01969 \text{ \AA}$ ) kann eine Punktauflösung von  $1,9 \text{ \AA}$  erreicht werden. Die sphärische Aberrationskonstante  $C_s$  des Geräts betrug  $1,15 \text{ mm}$ .

Zusätzlich gestattet das Gerät die Analyse der Probe mittels energidispersiver RÖNTGEN-Spektroskopie (EDX, Si/Li Detektor, Noran Instruments).

Die digitale Bearbeitung von Hochauflösungsabbildungen geschah mit dem Programm DIGITAL MICROGRAPH [32]. Zur Simulation von HRTEM-Bildern, Beugungsbildern auf der Grundlage der kinematischen Streutheorie und Defokus-Serien [33] wurde das Programmpaket EMS [34] verwendet.

#### 2.4. Infrarot- und Raman-Spektroskopie

Infrarot- und RAMAN-Spektroskopie gehören zu den *schwingungsspektroskopischen* Verfahren. Mit ihrer Hilfe ist es vor allem möglich, näheres über die chemischen Bindungen (vorwiegend bei Leichtatom/Leichtatom-Bindungen) in Molekülen oder Festkörpern zu erfahren. In dieser Arbeit wurden mittels infrarot- und ramanspektroskopischer Methoden hauptsächlich PN-, NN- und NH-Bindungen anhand ihrer charakteristischen Valenz- und Deformationsschwingungen identifiziert. Ferner ist es möglich, vor allem anhand von *Deformationsschwingungen* Ammoniak, Amidgruppen und Imidgruppen voneinander zu unterscheiden.

Die Infrarot- (IR) Spektren in dieser Arbeit wurden mit einem Spektrometer Bruker IFS 66v/s mit FERGUSON-Interferometer aufgenommen. Das Gerät erlaubt sowohl die Aufnahme von Spektren im *Reflexionsverfahren* als auch im *Transmissionsverfahren*.

Die Ramanspektren wurden mit einem NIR-FT Raman-Spektrometer Perkin-Elmer Spektrum 2000 (Nd-YAG = 1064nm, 4000-50 cm<sup>-1</sup>) im Arbeitskreis von Professor Klapötke durch Herrn Dr. Jan Weigand und Herrn Gunnar Spieß registriert.

#### 2.5. NMR-Spektroskopie

Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden an einem 500 MHz (11,4 T) FT-NMR Spektrometer DSX 500 Avance von Bruker durchgeführt. Es wurden Rotoren mit 2 und 4 mm Durchmesser aus Zirkoniumdioxid in Verbindung mit Bruker Doppelresonanzprobenköpfen verwendet. Die Rotationsfrequenz betrug bis zu 25 kHz. Bei luftempfindlichen Proben wurden die Rotoren in einem Handschuhkasten unter Argon-Schutzgasatmosphäre befüllt. In dieser Arbeit wurde die Festkörper-NMR-Spektroskopie vor allem dazu verwendet, um die Zahl der kristallographisch unabhängigen Lagen von <sup>31</sup>P-Atomen und deren Besetzungsverhältnis zu ermitteln. Diese Information kann die Anzahl der in Frage kommenden Raumgruppen nach der Indizierung eines Pulverdiffraktogramms wesentlich erleichtern. Die Festkörper-NMR-Spektren wurden durch Herrn Professor Jürgen Senker (Universität Bayreuth, vormals München), Herrn Christian Minke und Herrn Dr. Jörn Schmedt auf der Güne (München) aufgenommen.



## Kristallstrukturbeschreibung

Einige in dieser Arbeit häufig verwendete Größen und Definitionen sollen an dieser Stelle eingeführt werden, ebenso wie Kriterien, die einen quantifizierten Vergleich von Kristallstrukturen gestatten.

### 3.1. Definitionen

**3.1.1. Thermische Auslenkungsparameter.** Die thermischen Auslenkungsparameter, auch *Temperaturfaktoren* genannt, sind ein Maß für das temperaturabhängige Schwingungsverhalten der Atome im Kristall. Aber auch Auslenkungen der Atome von ihren raumgruppenbedingt „idealen“ Plätzen (z.B. *Splitlagen*), können sich in den Auslenkungsparametern niederschlagen, da die übliche RÖNTGEN- und Neutronendiffraktometrie keine zeitaufgelöste Methode ist. Dies ist häufig dann der Fall, wenn die Auflösung, die der Datensatz gestattet, nicht gut genug ist, um Splitlagen aufzulösen oder die Auslenkungen um eine Idealposition nicht in einer Raumgruppe beschreibbar sind. Eine ausführliche Diskussion und Herleitung der Auslenkungstensoren findet sich in [15]. Die Einheit der in dieser Arbeit angegebenen thermische Auslenkungsparameter ist üblicherweise  $\text{\AA}^2$  (wenn nicht anders vermerkt). Der anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{aniso}$  ergibt sich zu:

$$(3.1) \quad U_{aniso} = \exp(-2\pi^2[(ha^*)^2 U_{11} + \dots + (lc^*)^2 U_{33} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*])$$

$U_{eq}$  ist der dem isotropen Auslenkungsparameter  $U_{iso}$  äquivalente Wert und kann aus  $U_{aniso}$  berechnet werden. Mit Hilfe von  $U_{eq}$  können isotrope und anisotrope Strukturverfeinerungen besser miteinander verglichen werden. Dies ist vor allem wichtig, wenn man Einkristalldaten, bei denen die Auslenkungsparameter oft anisotrop verfeinert werden können, mit Verfeinerungen aus Pulverdaten derselben Verbindung vergleichen will. Wenn überhaupt gestatten Pulverdaten meist nur die anisotrope Verfeinerung der Auslenkungsparameter von Schweratomen. Nur selten gelangt man jedoch beim Vergleich von  $U_{eq}$  und  $U_{iso}$  zu Übereinstimmungen innerhalb einer  $3\sigma$ -Schranke zwischen den Auslenkungsparametern aus Pulververfeinerungen und Einkristallverfeinerungen.  $U_{eq}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalierten Tensors  $U_{aniso}$  [15, 35, 36].

**3.1.2. Netzwerkdicke (framework density).** Die Netzwerkdicke  $\Gamma$  (engl. *framework density* [37]) eines Tetraedernetzwerkes ist definiert als  $n(T)/1000 \text{\AA}$ , wobei  $n(T)$  die

Zahl der tetraedrisch koordinierten elektropositiveren Atome ist. Der Begriff wurde ursprünglich eingeführt, um poröse Gerüstsilicate zu klassifizieren. Der Begriff der Netzwerkdicke kann aber darüberhinaus auch auf alle anderen Tetraedernetzwerke angewendet werden. Insbesondere kann man durch Abschätzung der Netzwerkdicke den Zellinhalt  $Z$  bei einem Strukturlösungsversuch ermitteln.

### 3.2. Vergleichskriterien für die Kristallstrukturbeschreibung

**3.2.1. Geometrische Analyse von Ringkonformationen.** Beim Vergleich ähnlicher Strukturen, vor allem von Strukturen derselben Topologie (siehe auch Kapitel 3.2.2), kann es sinnvoll sein zu ermitteln, worin die strukturellen Abweichungen liegen, bzw. die Frage zu beantworten, in welcher Weise die Struktur einem gegebenen Zwang ausweicht (z.B. Kapitel 6.4). Der Zwang kann z.B. in der Einlagerung unterschiedlich großer Kationen bestehen, die eine Anpassung der Kation-Anion-Abstände hervorruft (z.B. Substitution von  $\text{Ba}^{2+}$  mit  $\text{Sr}^{2+}$ ) oder auch in einem äußeren Zwang, wie z.B. Druckerhöhung, der die Ausbildung einer Hochdruckphase bedingt. Im wesentlichen existieren drei Möglichkeiten der Quantifizierung solcher Änderungen: die bloße Betrachtung der Torsionswinkel in einem Ring, die Evaluierung der Puckering-Parameter<sup>a</sup> und die Displacement-Asymmetry-Analyse.

**3.2.1.1. Analyse der Torsionswinkel.** Konformationen von Ringen und deren Abweichung von einem *Ring-Aristotyp*<sup>b</sup> können durch Torsionswinkel  $\omega$  sowohl qualitativ als auch quantitativ beschrieben werden [38, 39]. Der Torsionswinkel ist derjenige Winkel, den drei aufeinanderfolgende Bindungen ausbilden. Bestehe eine Atomfolge aus vier, nicht auf einer Geraden liegenden Atomen 1, 2, 3 und 4, so ist der Torsionswinkel derjenige Winkel, der von den Flächen, die durch 1, 2, 3 und 2, 3, 4 aufgespannt werden, eingeschlossen wird. Blickt man entlang der Achse 3—2 und stellt die Atome 4 und 3 nach vorn, so ist definitionsgemäß  $\omega < 0$ , wenn in der Projektion Atom 4 gegenüber Atom 1 um die Achse 3—2 nach *links* verdreht erscheint. Liegt Atom 4 *rechts* von Atom 1, ist  $\omega > 0$ . Der Betrag des Torsionswinkels  $\omega$  entspricht dem Betrag des Winkels zwischen den betreffenden Flächen.

Die Ringkonformation kann also vollständig über die Torsionswinkel und Atomabstände beschrieben werden. Durch Spiegelung erzeugte Torsionswinkel haben entgegengesetztes, durch zweizählige Achsen erzeugte Torsionswinkel gleiches Vorzeichen.

**3.2.1.2. Puckering-Parameter.** Durch den Abstand der Ringatome von einer gedachten Ebene, die sich durch die minimale Quadratsumme der Abstände der Ringatome zu ihr auszeichnet (*least squares* Ebene) kann man ebenfalls Ringkonformationen quantitativ beschreiben [40]. Für eine solche Ebene gilt:  $\sum_k^n \Delta(d_k)^2 = \text{MIN}$ , wobei  $\Delta(d_k)$  der Abstand des  $k$ -ten Atoms zur Ebene ist und  $n$  die Anzahl der Ringatome. Es läßt sich ferner zeigen, daß es

<sup>a</sup>engl. pucker: fälteln, kräuseln

<sup>b</sup>unter *Ring-Aristotyp* wird in dieser Arbeit ein topologischer Ringtyp, wie z.B. ein Sechsring in Sesselkonformation oder ein Sechsring in Wannenkongformation mit höchstmöglicher Symmetrie bezeichnet, in Anlehnung an den *Struktur-Aristotyp*.

*genau eine* solche Ebene gibt, was somit eine eindeutige Geometriebeschreibung gestattet. Aus den o.g. Forderungen ergeben sich folgende Gleichungen [40]:

$$(3.2) \quad \text{es gibt } z_j \text{ mit } \sum_{j=1}^n z_j = 0$$

$$(3.3) \quad \sum_{j=1}^n z_j \cos \frac{2\pi(j-1)}{n} = 0$$

$$(3.4) \quad \sum_{j=1}^n z_j \sin \frac{2\pi(j-1)}{n} = 0$$

Die Ebene ist so orientiert, daß die Vektoren  $z_j$  orthogonal zur Ebene stehen, also *parallel* zur  $z$ -Achse des die Ebene aufspannenden Koordinatensystems, und die  $x$ -Achse des Koordinatensystems durch die Orthogonalprojektion des ersten Atoms auf die Ebene verläuft.

Für  $n > 3$  werden nun  $n - 3$  sog. Puckering-Parameter definiert<sup>c</sup>:

$$(3.5) \quad q_m \cos \phi_m = \sqrt{\frac{2}{n}} \sum_{j=1}^n z_j \cos \frac{2\pi m(j-1)}{n}$$

mit  $m = 2, 3, \dots, \frac{(n-1)}{2}$  für  $n$  ungerade

und  $m = 2, 3, \dots, \frac{n}{2} - 1$  für  $n$  gerade

$q_m$  Puckering-Amplitude:  $q_m \geq 0$

$\phi_m$  Phasenwinkel:  $0 \leq \phi_m \leq 2\pi$

Gleichung 3.5 ist normiert, so daß gilt:

$$(3.6) \quad \sum_{j=1}^n z_j^2 = \sum_{m=2} q_m^2 = Q_t^2$$

$Q_t$  ist die *totale* Puckering-Amplitude und stellt ein Maß für die Welligkeit des Rings dar. Aus Gleichung 3.2 bis 3.6 läßt sich zeigen, daß sich die Konformation von Sechsringen durch die Puckering-Parameter  $q_2$ ,  $q_3$  und  $\phi_2$  nach Gleichung 3.5 beschreiben läßt [15, 15]:

$$(3.7) \quad z_j = \frac{1}{\sqrt{3}} q_2 \cos(\phi_2 + \frac{4}{6}\pi(j-1)) + \frac{1}{\sqrt{6}} q_3 (-1)^{j-1}$$

Ferner ist:

$$(3.8) \quad \sum_{j=1}^n z_j = q_2^2 + q_3^2 = Q_t^2 \quad \text{und}$$

$$(3.9) \quad q_2 = Q_t \sin \Theta \quad \text{und} \quad q_3 = Q_t \cos \Theta$$

<sup>c</sup>Für  $n \leq 3$  liegen trivialerweise *alle* Atome *genau* auf der Ebene

Tabelle 3.1: Anhand der Tabelle können die Ringkonformationen für sechsgliedrige Ringe abgelesen werden ( $m = 1, 2, \dots$ ), nachdem die Puckering-Parameter berechnet wurden. Auskunft über die Gesamt-Welligkeit gibt der Parameter  $Q_t$

Konformation	$q_2$	$q_3$	$\phi_2$	$Q_t$	$\Theta$
Sessel	0	$\neq 0$	0	$q_3$	0,180
Wanne	$\neq 0$	0	$60x - 30; x = 1 \dots 6$	$q_2$	90
Twist	$\neq 0$	0	$60x -; x = 1 \dots 6$	$q_2$	90
Halbsessel	$Q_t \sin \Theta$	$Q_t \cos \Theta$	$n(\frac{\pi}{6}); n = 2m$	$\sqrt{q_2^2 + q_3^2}$	$\pm 50,768$
Sofa	$Q_t \sin \Theta$	$Q_t \cos \Theta$	$n(\frac{\pi}{6}); n = 2m + 1$	$\sqrt{q_2^2 + q_3^2}$	$\pm 50,768$

Dies erlaubt eine Darstellung der Ringkonformation in den Polarkoordinaten  $Q_t$ ,  $\phi_2$  und  $\Theta$ . Es läßt sich zeigen [15], daß  $\Theta$  ein Maß für den Sesselanteil,  $\phi_2$  für den Twist- bzw. Wannenanteil und  $Q_t$  ein Maß für die Welligkeit (siehe Gleichung 3.6) ist. Tabelle 3.1 gibt Auskunft über die Ringkonformation in Sechsringen in Abhängigkeit von den entsprechenden Puckering-Parametern. Die Puckering-Parameter wurden im Rahmen dieser Arbeit mit dem Programm PARST97 [41] berechnet.

3.2.1.3. *Die Displacement-Asymmetry-Analyse.* Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung der Abweichung einer Ring-Konformation vom Ring-Aristotyp ist die Berechnung sogenannter *Displacement-Asymmetry-Parameter* (DAP) [39]. Sie geben an, wieviel die idealerweise vorhandenen Symmetrieelemente eines Ringes vom Ring-Aristotyp abweichen, d.h. um wieviel das Vorhandensein einer Drehachse oder einer Spiegelebene verfehlt ist. Es handelt sich um dimensionslose Werte, deren Berechnung und Diskussion nur bei Strukturvergleichen sinnvoll sind. Die Displacement-Asymmetry-Parameter können ebenfalls mit dem Programm PARST97 [41] berechnet werden.

**3.2.2. Topologie und Kreisklassenspektren.** Neben dem Begriff der *Kristallstruktur*, der hier vorausgesetzt wird, existiert noch ein weiteres wichtiges Vergleichs- und Unterscheidungskriterium für Festkörper mit Translationssymmetrie — die *Topologie* — die eine Teildisziplin der mathematischen Geometrie ist und auch auf die Untersuchung von Kristallstrukturen angewendet werden kann. Die Topologie untersucht die Eigenschaften geometrischer Körper, die durch Verformungen wie *Dehnen*, *Stauchen*, *Verbiegen*, *Verzerren* oder *Verdrillen* nicht verändert werden. Das ist immer dann der Fall, wenn zwischen dem Körper und seiner Abbildung ein *Homöomorphismus* besteht, d.h. eine stetige und bijektive Abbildung, deren Umkehrabbildung ebenfalls stetig ist. Bei Kristallstrukturen bestehen die Körper aus den Atomen der Struktur. Der entscheidende Unterschied zur *euklidischen* und *affinen* Geometrie besteht darin, daß bei topologischen Abbildungen von jeglichen *Maßen* abstrahiert wird. Es muß zuvor ein Kriterium der „Nachbarschaft“ gefunden werden, was die Körper (hier also die *Atome*) in Beziehung zueinander setzt. In der Kristallographie ist dieses



Kriterium derjenige *Abstandsbereich* zwischen den Atomen, der der zweiten Koordinationssphäre zuzuordnen ist. Nun wird klar, weshalb Strukturen mit unterschiedlichen Raumgruppen und unterschiedlichen Gitterparametern durchaus *dieselbe* Topologie haben können: Ist nämlich die *Verknüpfungsfolge* zweier Strukturen gleich, haben sie auch dieselbe Topologie. Ein Abbild der Verknüpfungsfolge sind die sog. *Kreisklassen* einer Struktur. Eine geschlossene Verknüpfungsfolge wird *Kreis* genannt und ist bei eckenverknüpften Tetraedernetzwerken definiert als  $T = T_1, T_2, T_3 \dots T_i \dots T_{k-1}, T_k$  mit  $k \geq 3$ . Dabei müssen die tetraedrisch koordinierten Atome  $T_i$  alle unterscheidbar und  $T_i$  mit ihrem Nachfolger  $T_{i+1}$  verbrückt sein<sup>d</sup>. Eine Kreisklasse  $C(T_i)$  ist definiert als  $C(T_i) = c_3(T_i), c_4(T_i), \dots c_j(T_i), c_k(T_i)$ . Dabei ist  $c_j(T_i)$  die relative Anzahl der Kreise mit der Länge  $j$  an denen  $T_i$  beteiligt ist. Das *Kreisklassenspektrum* wiederum ist die unendliche Folge  $K_3, \dots K_k \dots K_\infty$ , wobei  $K$  die gesamte relative Häufigkeit der in einer Struktur vorkommenden Kreisängen angibt. Wie oben schon angedeutet, ist ein „Kreis“ in einer Kristallstruktur mit einem *Ring* gleichzusetzen. Kreisklassenspektren wurden in dieser Arbeit mit dem Programm TOPOLAN [42] berechnet. Ein Kreisklassenspektrum ist eine topologische *Invariante* einer Kristallstruktur, d.h. unterscheiden sich die Kreisklassenspektren zweier Strukturen, so ist ihre Verknüpfungsfolge unterschiedlich, sind sie gleich, so haben sie auch dieselbe Verknüpfungsfolge (Topologie). Da die Betrachtung von Netzwerk-Topologien bei Zeolithen eine besondere Tradition aufweist, wird der Fall  $k = 2$  nicht berücksichtigt, was einem „Zweiering“, also einer Kantenverknüpfung entspräche. Man kann die Theorie aber problemlos und ohne Einschränkung der Allgemeinheit für diesen Fall erweitern. Kreisklassenspektren werden in dieser Arbeit der allgemein üblichen Konvention folgend in geschweifte Klammern geschrieben z.B.:  $\{-, 0, 8, 0, 0, 4, 24, 72, \dots\}$  (Kreisklassenspektrum von  $\text{BaP}_2\text{N}_4$ , Kapitel 6.5.3). Der Bindestrich unterstreicht in dieser Schreibweise die Unmöglichkeit von „Einserringen“.

**3.2.3. Valenzsummen und ihre Berechnung.** Eine Valenzsumme ist die Summen der fiktiven chemischen *Valenzen* eines Atoms, die als Funktion des *Bindungsabstandes* dieses Atoms mit seinen Bindungspartnern unter Hinzuziehung empirischer Parameter berechnet werden kann. Gegenüber dem in der Festkörperchemie veralteten Konzept der Bindungszahl [43, 44], hat das Konzept der Valenz den Vorteil, den unterschiedlichen Einfluß verschiedener Bindungspartner unterschiedlichen Abstands zu berücksichtigen und gestattet es ferner, komplizierte Koordinationsverhältnisse quantitativ zu untersuchen. Gleichwohl bleibt dieses Konzept *empirisch* (obwohl es physikalisch interpretierbar ist) und ist somit modernen Methoden, wie der Dichtefunktionaltheorie (DFT-Theorie), unterlegen. Es eignet sich aber sehr gut zur Verifizierung von Kristallstrukturen. Sei  $v(ij)$  die Valenz einer Bindung zwischen zwei Atomsorten  $i$  und  $j$ , dann ist die *Valenz* oder *Wertigkeit*  $V(i)$  des Atoms  $i$  gegeben durch:

<sup>d</sup>in einem Netzwerk  $T_n X_m$  also über „X“-Brücken

$$(3.10) \quad V(i) = \sum_{k=1}^n v(ij)_k$$

dabei ist  $n$  die Anzahl der Bindungen, welche Berücksichtigung finden. Die Valenz einer Bindung ist dabei von dem *Bindungsabstand* zwischen  $i$  und  $j$ ,  $d(ij)$  abhängig:

$$(3.11) \quad v(ij) = e^{\frac{R(ij) - d(ij)}{b}}$$

$b$  ist eine empirische, universelle Konstante mit  $b = 0,37$  [45].  $R(ij)$  ist der ebenso empirisch anhand von Beispielstrukturen bestimmbare *Valenzbindungsparameter* (*bond valence parameter*).  $R(ij)$  wurde für viele Paarungen bestimmt. Eine tabellarische Übersicht findet man z.B. in [46, 47]. Valenzbindungsparameter wurden vornehmlich für Metalloxide bestimmt. Eine detaillierte Untersuchung für einige Nitride findet man in [48].

Die mittlere, anhand ihrer kristallographischen Häufigkeit *gewichtete Valenzsumme* einer Atomsorte  $i$  erhält man durch folgende Gleichung:

$$(3.12) \quad \bar{V} = \sum_{i=1}^a \left( z(i) \sum_{k=1}^n e^{\frac{R(ij)_k - d(ij)_k}{b}} \right) / \sum_{i=1}^a z(i)$$

Dabei ist  $a$  die Anzahl der kristallographisch unterschiedlichen Atome einer Sorte und  $z(i)$  die Zähligkeit der kristallographischen Lage des  $i$ -ten Atoms. Die Summe  $\bar{V}$  entspricht der mittleren gewichteten Wertigkeit der Atomsorte  $i$  im Kristall und nimmt bei Silicaten und anderen Netzwerken dieser Art die üblichen ganzzahligen Werte an. In  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  ist  $\bar{V}$  für die Sr-Atome beispielsweise 1,99, also etwa 2, was erwartungsgemäß  $\text{Sr}^{2+}$  entspricht. Gleichwohl kann sie für manche kristallographische Positionen deutlich vom Erwartungswert nach oben oder unten abweichen. Dies muß nicht auf Fehler in der Kristallstrukturbestimmung zurückzuführen sein. Entscheidend ist aus thermodynamischer Sicht die mittlere Valenz einer Atomsorte.

Das Verfahren gestattet es aber nicht, verlässliche Werte  $\bar{V}$  zu erhalten, und die thermodynamische Interpretation ist umstritten. Für quantitative thermodynamische Berechnungen ist sie gänzlich ungeeignet. Zu Vergleichszwecken kann die Betrachtung der Valenzsummen jedoch sehr sinnvoll sein, da sie insbesondere keine sehr aufwendigen Rechnungen (z.B. DFT-Rechnungen) erfordert, die bei Festkörpern schnell sehr zeitintensiv und kompliziert werden können und die Interpretation durch Spezialisten erfordern.

Teil 3

Spezieller Teil

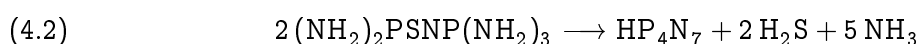
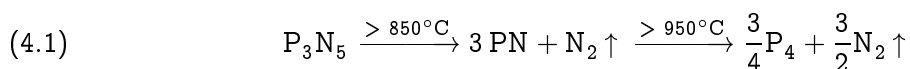


## KAPITEL 4

# Metallazide

### 4.1. Einleitende Betrachtungen — Die Azidroute

Bislang ließen sich nur einige niedrigkondensierte Nitridophosphate mit einem molaren Verhältnis  $P:N < 1:2$  durch konventionelle Festkörpersynthese aus den binären Randphasen erhalten [49]. Ausnahmen sind  $LiPN_2$  [50, 51] und  $BeP_2N_4$  (Kapitel 6.2) als einzige Vertreter der Nitridophosphate mit einem Verhältnis  $P:N = 1:2$ . Dies liegt daran, daß die notwendigen hohen Kristallisationstemperaturen, die für eine chemische Reaktion zwischen  $P_3N_5$  und einem binären Metallnitrid notwendig wären, an der Thermolyse von Phosphor(V)-nitrid zu Subnitriden<sup>a</sup> und letztlich zu elementarem Phosphor (Gleichung 4.1) oder der Thermolyse des Metallnitrids scheitern; viele binäre Metallnitride sind zudem unbekannt und können somit als Edukte nicht verwendet werden. Höher kondensierte Nitridophosphate wie  $SiPN_3$  [54],  $PN(NH)$  [55],  $HP_4N_7$  [56, 57] und auch  $P_3N_5$  [58] selbst, konnten nur in Einzelfällen über molekulare Vorläufersubstanzen dargestellt werden. So gelang HORSTMANN die Darstellung der kristallinen Phosphor(V)-nitridimide sowie  $\alpha$ - $P_3N_5$  aus dem Einkomponentenvorläufer  $(NH_2)_2PSNP(NH_2)_3$  (Gleichung 4.2):

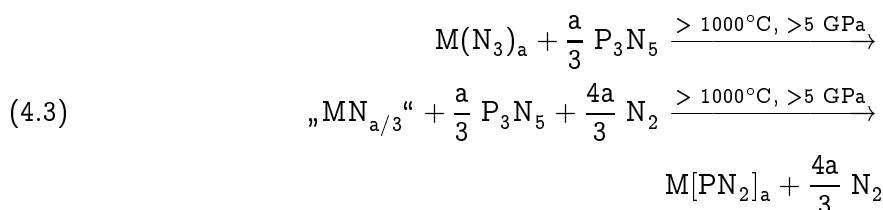


Ein weiterer zunächst vielversprechender Syntheseweg war die Komproportionierung von  $PN(NH)$  mit einem Metallhydrid. Bislang konnten jedoch nur  $NaPN_2$  [59] und  $K_3P_6N_{11}$  (Kapitel 6.1 auf Seite 127) auf diese Weise gewonnen werden. Ein weiterer Ausbau dieses Synthesewegs scheiterte aber daran, daß  $P^{+V}$  bei den erforderlichen Reaktionstemperaturen von über  $700^\circ C$  unter Einwirkung von Hydriden leicht zu subvalenten amorphen Phosphornitriden reduziert wird. Multinäre Nitridophosphate mit Sodalith-Struktur konnten erfolgreich durch Reaktion von Zink mit  $PN(NH)$  unter Anwesenheit von Zinkchalkogeniden gewonnen werden (siehe Kapitel 6.6). Versuche, diese Reaktion mit anderen Metallen als Zink durchzuführen, scheiterten aber daran, daß  $P^{+V}$  dann meist zu  $P^{-III}$  reduziert wird und unter Stickstoffbildung entsprechende Metallphosphide entstehen (siehe auch Kapitel 10.2).

---

<sup>a</sup>Die Existenz von Subnitriden des Phosphors sowie von Phosphor(III)-nitrid gilt als gesichert. Es handelt sich um farblose bis rote Verbindungen, die im Festkörper allerdings weitgehend uncharakterisiert sind. Zum  $PN$ -Molekül siehe [52, 53].

Die Hochdruck-Hochtemperatursynthese ist eine universell einsetzbare Syntheseroute zur Darstellung hochkondensierter Nitridophosphate aus  $P_3N_5$  und einem *Azid*. Einerseits erfordert die Kristallisation hochkondensierter Nitridophosphate meist hohe Temperaturen von mehr als  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , andererseits beginnt die Thermolyse von  $P_3N_5$  bereits ab  $850\text{ }^\circ\text{C}$  (Gleichung 4.1). So sind zum einen hohe  $N_2$ -*Partialdrücke* nötig, um die Thermolyse des Phosphor(V)-nitrids in subvalente Phosphornitride oder gar elementaren Phosphor und Stickstoff zu unterdrücken, zum anderen wird eine *Nitrid-Vorstufe* (ein *Nitridbildner*) benötigt, um die Bildung eines Doppelnitrids oder Nitridophosphats zu erreichen. Metallazide haben sich für diese Zwecke als gut geeignet erwiesen [60], da sie bei ihrer Thermolyse elementaren Stickstoff abspalten und so in einem geschlossenen, druckstabilen System, das der Reaktionsraum der Multianvil-Apparatur (Kapitel 1.5) bereitstellt, extrem hohe  $N_2$ -Partialdrücke zwischen 5 und 15 GPa zugänglich machen<sup>b</sup>. Dabei bildet sich vermutlich *in situ* das entsprechende Metallnitrid (siehe hierzu auch Kapitel 5.2), das mit  $P_3N_5$  bei hohen Reaktions- und Kristallisationstemperaturen ( $> 1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) zu einem Nitridophosphat weiterreagiert (Gleichung 4.3, M = Metall in der Oxidationsstufe a).



Zur Darstellung von Nitridophosphaten mit diesem Verfahren sind also diverse Azide vonnöten, die einerseits bereits bekannt waren, andererseits erstmals im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert wurden.

Das Interesse für Metallazide reicht aber weit über die Anwendung als *Vorstufen* für die Hochdruck-Hochtemperatursynthese hinaus [61–68]. So ist insbesondere die Strukturchemie und der Vergleich von Metallaziden mit anderen Pseudohalogeniden oder Carbodiimiden, die linear aufgebaute Anionen, wie z.B.  $OCN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $CN^-$  oder  $NCN^{2-}$  enthalten, interessant. Solche Verbindungen wurden in der Vergangenheit überraschend wenig untersucht und charakterisiert. So sind viele pseudobinäre Cyanide oder Azide bislang gar nicht rein hergestellt worden und ihre Kristallstrukturen und Eigenschaften sind weitgehend unbekannt. Tellur(II)cyanid wurde beispielsweise erst kürzlich durch SCHWAB et al. gewonnen [69]. Viele polymere Hauptgruppen-Cyanide wie Berylliumcyanid oder Aluminiumcyanid sind ebenfalls erst in jüngerer Zeit charakterisiert worden [70], die meisten Cyanide besonders *saurer*

<sup>b</sup>Der  $N_2$ -Partialdruck ist einer direkten Messung nicht zugänglich. Es ist jedoch davon auszugehen, daß der  $N_2$ -Partialdruck nach Thermolyse des Azids im Assembly der Hochdruckapparatur *mindestens* so groß ist wie die Vorkompression.

Nebengruppenmetall-Kationen sind unbekannt (z.B.  $W(CN)_6$  oder  $Mn(CN)_4$ ). Ebenso verhält es sich bei polymeren Aziden, die meist saure oder polarisierende Kationen enthalten. Die Darstellungsmethoden, die bei Halogeniden Anwendung finden, können zur Darstellung von Aziden in der Regel nicht genutzt werden, da man sich Hochtemperaturreaktionen (wie z.B. bei der Eisen oder Aluminiumchlorid-Darstellung), die zu definierten und kristallinen Proben führen, wegen ihrer Temperaturempfindlichkeit nicht bedienen kann. Ebenso hat die Reinigung und Kristallisation von polymeren Aziden durch Umkristallisieren keinen Erfolg, da die komplexierenden Lösungsmittel der oft schwerlöslichen Verbindungen nicht abgespalten werden können.

Ferner sind Azide als Edukte für organische Synthesen von zunehmender Bedeutung [71, 72]. Als neueres Beispiel sei hier die  $Cu^{+I}$ -katalysierte „click“-Reaktion [72] genannt, mittels derer sich aus einem *Acetylen* und einem *Azid* in einer 1,3-Cycloaddition  $C_2N_3R_2$ -Ringe (R, org. Rest) darstellen lassen. Da hierzu ein *polarisiertes* Azid vonnöten ist, könnten besonders die in dieser Arbeit untersuchten Azide mit *sauren* Kationen in Zukunft zu interessanten metallorganischen Ringsystemen führen. Außerdem könnte die Darstellung von polymeren Kohlenstoff-Stickstoff Verbindungen aus solchen 1,3-Cycloaddukten möglich sein. Weiterhin sind besonders Azide aufgrund einiger Schwingungsmoden, die mittels IR- oder RAMAN-Spektroskopie gut aufgelöst werden können, gute Beispielsubstanzen für schwingungsspektroskopische Untersuchungen. Tabelle 4.1 enthält eine Übersicht über bislang bekannte binäre Metallazide.

Im Folgenden werden zunächst *etablierte* Verfahren beschrieben, um binäre Metallazide sowie ihre korrespondierende Säure, die Stickstoffwasserstoffsäure  $HN_3$  darzustellen, sowie *neue Wege* aufgezeigt, die den Zugang zu neuen, für die Hochdruck-Hochtemperatursynthese geeigneten Aziden ermöglichen.

## 4.2. Stickstoffwasserstoffsäure

Für viele Azidsynthesen ist Stickstoffwasserstoffsäure als Edukt sowohl in wässriger als auch in nichtwässriger Lösung notwendig. Es soll hier nicht unerwähnt bleiben, daß beim Arbeiten, auch mit verdünnten Lösungen, große Vorsicht geboten ist, da Stickstoffwasserstoffsäure potentiell explosionsgefährlich und ihre Dämpfe beim Einatmen sehr giftig sind.

**4.2.1. Wässrige Stickstoffwasserstoffsäure-Lösung.** Eine wässrige Stickstoffwasserstoffsäure-Lösung erhält man durch Destillation nach [74]. Dabei geht man von Natriumazid und halbkonzentrierter Schwefelsäure aus (Gleichung 4.4). Durch mehrmaliges Destillieren erhält man bis zu 24 %ige  $HN_3$ -Lösung. Eine solche Lösung ist unter Berücksichtigung einiger Schutzmaßnahmen noch sicher handhabbar. Insbesondere sollte darauf geachtet werden, daß sich an kälteren Stellen der Aufbewahrungsgefäße keine leichtflüchtige Stickstoffwasserstoffsäure durch Verdunstung und anschließende Kondensation in konzentrierterer Form niederschlagen kann, denn reine  $HN_3$  hat einen Siedepunkt von etwa 60 °C.

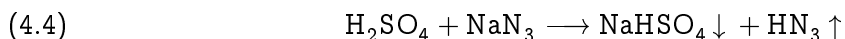
Tabelle 4.1: Azide mit bekannter Kristallstruktur **grün**, charakterisierte Azide mit unbekannter Kristallstruktur (oder schlecht charakterisierte Azide) **blau**, in dieser Arbeit erstmalig dargestellte oder charakterisierte Azide **magenta**.

Periodensystem der binären Azide

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
		(I)	(II)											(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)
4. Metallazide	1																		2
	<b>H</b> [73, 74]																		He
	3	4	Atomnummer Symbol Literaturstelle										5	6	7	8	9	10	
	<b>Li</b> [75]	<b>Be</b> [76]											<b>B</b> [76]	<b>C*</b> [77]	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>	
	11	12											13	14	15	16	17	18	
	<b>Na</b> [78]	<b>Mg</b> [76] Kap. 4.11											<b>Al</b> [76]	<b>Si</b> [79]	<b>P*</b> [80]	<b>S</b>	<b>Cl</b> gasf.	<b>Ar</b>	
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
<b>K</b> [81]	<b>Ca</b> [66]	Sc	<b>Ti</b> [82]	V	Cr	<b>Mn</b> Kap. 4.14	Fe	Co	Ni	<b>Cu</b> [83, 84]	<b>Zn</b> [85, 86]	Ga	Ge	<b>As</b> [87]	Se	<b>Br</b> [88]	Kr		
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54		
<b>Rb</b> [89]	<b>Sr</b> [66]	Y	Zr	<b>Nb</b> [90]	<b>Mo</b> [65]	Tc	Ru	Rh	Pd	<b>Ag</b> [91-93]	<b>Cd</b> [94]	In	<b>Sn</b> Kap. 4.13	<b>Sb</b> [87]	<b>Te</b> [95]	<b>I</b> [96]	Xe		
55	56	La - Lu	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
<b>Cs</b> [97]	<b>Ba</b> [66]		Hf	<b>Ta</b> [90]	<b>W</b> [65]	Re	Os	Ir	Pt	Au	<b>Hg</b> [98]	<b>Tl</b> [97]	<b>Pb</b> [99]	Bi	Po	At	Rn		
87	88	Ac - Lr	104	105	106	107	108	109											
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt											
		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	<b>Eu</b> Kap. 4.16	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

\* Tri- oder pentavalente Phosphorazide sind nicht isolierbar, stattdessen sei hier die binäre Ringverbindung  $P_3N_2$  genannt.  
Auch binäre Kohlenstoffazide sind unbekannt, erwähnt sei stattdessen Cyanurazid.





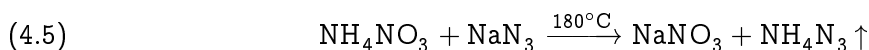
**4.2.2. Organische Stickstoffwasserstoffsäure-Lösungen.** Besonders für die Darstellung von Metallaziden mit sauren Kationen (wie z.B.  $\text{Mg}^{2+}$ ) wurden zahlreiche Versuche unternommen, das Wasser durch ein weniger zur Komplexbildung neigendes Lösungsmittel zu ersetzen. Es wurden zu diesem Zwecke Lösungen von Stickstoffwasserstoffsäure in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bereitet.

Mit  $\text{HN}_3$  gesättigter Diethylether ist auf ähnliche Weise wie bei 4.2.1 beschrieben erhältlich. Das Verfahren wird dahingehend modifiziert, daß man in den Destillationskolben, in dem sich halbkonzentrierte Schwefelsäure und Natriumazid befinden, das gleiche Volumen Ether gibt, der mitsamt der  $\text{HN}_3$  zuerst übergeht. Anschließend destilliert man die etherische Lösung noch zweimal über wasserfreiem Natriumsulfat als Trockenmittel. Die so erhaltene Lösung mit einem  $\text{HN}_3$ -Gehalt von etwa 3-6 Gew.% kann für weitere Umsetzungen herangezogen werden. In analoger Weise kann man Lösungen von  $\text{HN}_3$  in Tetrahydrofuran und anderen Ethern herstellen, die einen Siedepunkt von weniger als  $60^\circ\text{C}$  haben.

Benzolische  $\text{HN}_3$ -Lösung ist erhältlich, indem man eine Aufschlammung von  $\text{NaN}_3$  in halbkonzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schnell mit Benzol überschichtet und anschließend zwei Tage rührt (Gleichung 4.4). Die benzolische Lösung wird von der schwefelsauren Phase, die noch festes  $\text{NaHSO}_4$  enthält, abgossen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Man erhält eine Lösung mit ca. 3 Gew.%  $\text{HN}_3$ .

### 4.3. Ammoniumazid $\text{NH}_4\text{N}_3$

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Ammoniumazid ( $\text{NH}_4\text{N}_3$ ) wurde nach FRIERSON [100] hergestellt. Danach geht man von einem äquimolaren Gemenge von Ammoniumnitrat und Natriumazid aus, welches vorsichtig ( $50^\circ\text{C}/\text{h}$ ) in einem etwa 50 mm weiten und 300 mm langen Glasrohr auf  $180^\circ\text{C}$  in einem Rohrofen erhitzt wird. Das Eduktgemenge wird zweckmäßigerweise nicht direkt in das Glasrohr gegeben, sondern in ein Porzellanschiffchen verbracht. Dabei bildet sich in einer Metathesereaktion sehr reines Ammoniumazid (Gleichung 4.5), das zunächst sublimiert und sich dann an dem kalten, etwa 10 cm aus dem Ofen herausragenden Teil des Rohres niederschlägt.

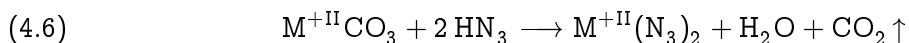


Während des Sublimationsvorgangs sollte die gesamte Apparatur hinter einer Schutzscheibe aus mindestens 20 mm dickem Plexiglas oder einer anderen geeigneten Schutzeinrichtung verborgen werden, da Ammoniumazid in der Hitze (analog zu anderen Ammoniumsalzen) in Ammoniak und die freie Säure  $\text{HN}_3$  zerfällt. Die Anwesenheit freier  $\text{HN}_3$  bei der Sublimation ist wohl der eigentliche Grund für die große Explosionsgefahr bei dieser Darstellungsmethode

(siehe [100]). Die Darstellung nach Gleichung 4.5 wurde hier aber anderen Verfahren, wie z.B. der Gewinnung von Ammoniumazid durch Ionentausch in wäßriger Lösung, vorgezogen, weil man auf diese Weise größere Mengen  $\text{NH}_4\text{N}_3$  in ausgezeichneter Reinheit darstellen kann.

#### 4.4. Calciumazid, Strontiumazid, Bariumazid und Kaliumazid

Die Azide der schwereren (basischen) Erdalkalimetalle (Ca, . . . , Ba) und der schwereren Alkalimetalle (K, . . . , Cs) können auf einfache Weise aus ihren Carbonaten oder Hydroxiden gewonnen werden. Man bedient sich der in [101, 102] beschriebenen Methode, indem man eine wäßrige Aufschlämmung oder Lösung des betreffenden Erdalkali oder Alkalimetallhydroxids oder der entsprechenden Carbonate solange mit einer 10 – 15 %igen, wäßrigen  $\text{HN}_3$ -Lösung (Kapitel 4.2.1) versetzt, bis eine klare und saure Lösung mit einem  $pH$ -Wert von etwa 2 – 4 entsteht (Gleichung 4.6, für Erdalkalimetallcarbonate).



Die Lösung wird nun vorsichtig solange eingeengt, bis das entsprechende Azid auszufallen beginnt. Dabei färbt sich die Lösung rosa bis rot. Nach Abkühlen wird dann die Fällung durch Zugabe von Aceton unter Rühren vervollständigt. Der Niederschlag wird abgesaugt und im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. Bei  $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$  kann der Niederschlag nicht hinreichend im Exsikkator getrocknet werden. Hier empfiehlt sich die Trocknung im Hochvakuum bei Raumtemperatur und anschließende IR-spektroskopische Kontrolle des Produktes auf Wasserfreiheit. In gleicher Weise wurde Kaliumazid aus KOH und  $\text{HN}_3$ -Lösung gewonnen. Calciumazid, Strontiumazid, Bariumazid und Kaliumazid können ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen gehandhabt werden.

#### 4.5. Silberazid $\text{AgN}_3$

Silberazid wird nach der Vorschrift in [91, 92] hergestellt. Dazu verdünnt man eine gesättigte Silbernitratlösung mit dem dreifachen Volumen Wasser und setzt sie bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge in Wasser gelöstem Natriumazid um. Die Fällung von schwerlöslichem Silberazid setzt augenblicklich ein. Ab jetzt sollte man, um eine Verunreinigung des Silberazids mit elementarem Silber zu vermeiden, den Feststoff vor Lichteinwirkung schützen<sup>c</sup>. Nach einer Stunde kräftigen Rührens läßt man das farblose Silberazid absetzen und dekantiert. Man wäscht mehrmals mit Wasser, schlämmt in Ethanol auf und saugt den Feststoff ab. In der Nutsche wäscht man den Niederschlag noch mehrmals mit Ether und saugt ihn trocken. Es ist darauf zu achten, daß der Feststoff nicht mit metallenen Spateln o.ä. gehandhabt wird. Silberazid ist explosionsgefährlich bei Stoß, Friktion und Wärmeeinwirkung. Der Niederschlag wird mit einem Kunststoffspatel *vorsichtig* aus der Nutsche gelöst, in Portionen von etwa 3 g aufgeteilt und in lichtdichte Filmdöschen verbracht. Zur Trocknung

<sup>c</sup>Silberazid ist als *Pseudohalogenid* in ähnlicher Weise lichtempfindlich wie Silberbromid.

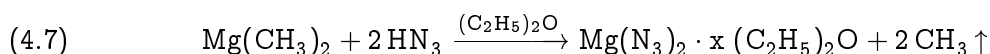
bewahrt man Silberazid einige Tage in einem für Unbefugte unzugänglichen Trockenschrank bei nicht mehr als 50 °C auf. Bei Bedarf kann erschöpfende Trocknung (IR-spektroskopische Kontrolle) bei Raumtemperatur im Hochvakuum erreicht werden. Silberazid darf wegen der Explosionsgefahr keinesfalls im Mörser in größeren Mengen als etwa 15 mg zerkleinert oder verrieben werden (siehe auch Fußnote d auf Seite 51). Größere Silberazidbrocken zerfallen bei der Trocknung meist von selbst. In jedem Falle muß beim Umgang mit Silberazid die Splitterschutzausrüstung (Kapitel 1.1) angelegt werden.

#### 4.6. Kupfer(I)azid $\text{CuN}_3$

Kupfer(I)azid  $\text{CuN}_3$  [84] erhält man durch Reduktion von  $\text{Cu}^{2+}$  mit  $\text{SO}_2$  bei Anwesenheit eines Überschusses von Natriumazid.  $\text{CuN}_3$  ist ein farbloser, lichtempfindlicher und in Wasser schlecht löslicher Feststoff, der bei Reibung und Wärmeeinwirkung leicht explodiert. Um Verunreinigung des  $\text{CuN}_3$  mit elementarem Kupfer zu vermeiden, sollte die Verbindung unter Lichtausschluß aufbewahrt werden. Die Trocknung von Kupfer(I)azid erfolgt in gleicher Weise wie bei Silberazid (Kapitel 4.5 auf der vorherigen Seite).

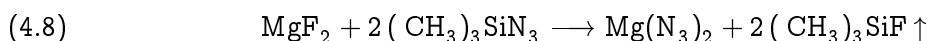
#### 4.7. Versuche zur Darstellung von Magnesiumazid

Es ist bekannt, daß sich Magnesiumazid wegen der Acidität des  $\text{Mg}^{2+}$ -Ions nicht aus wäßriger Lösung erhalten läßt. Daher wurde zur Darstellung von  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$  zunächst der von WIBERG et. al. beschriebene Weg beschrritten [76, 79]. Dazu geht man von Magnesiumdimethyl  $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$  (die Darstellung wird hier nicht beschrieben, siehe [103]) und  $\text{HN}_3$  in Diethylether (siehe Kapitel 4.2.2) aus (Gleichung 4.7).



Es zeigt sich jedoch, daß das Produkt noch beträchtliche Mengen an Kohlenstoff enthält und sowohl IR- als auch RAMAN-Spektren noch Etherbanden zeigen. Auch nach einmonatigem Tempern der Probe im Hochvakuum bei  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar und 180 °C ließ sich das Etherat nicht vollständig zersetzen, und es wurde kein binäres Magnesiumazid erhalten. Schließlich tritt nach mehr als einem Monat Zersetzung unter Stickstoffabgabe ein, was an der Bildung von gelbgrün gefärbten  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  erkennbar ist.

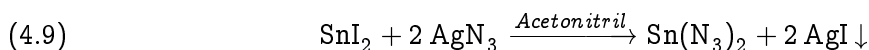
Ebenso erwiesen sich auch Lösungen von  $\text{HN}_3$  in Benzol, Acetonitril oder Tetrahydrofuran (Kapitel 4.2.2) nicht als geeignet, um  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$  rein darzustellen, da sich auch hier (selbst mit Benzol) erstaunlich stabile Komplexe bilden, die sich nicht im Hochvakuum bei erhöhter Temperatur zersetzen lassen. Daher wurde versucht, Magnesiumazid durch Reaktion von Trimethylsilylazid  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  und Magnesiumfluorid (Gleichung 4.8) in Analogie zu [67] zu erhalten:



Die Reaktion wurde mit der doppelten erforderlichen molaren Menge Trimethylsilylazid ohne Lösungsmittel angesetzt, um Koordination des  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$  zu verhindern. Es zeigte sich, daß die Reaktion nach Gleichung 4.8 offensichtlich *nicht* abläuft, denn es bildet sich überraschender Weise anstelle von gasförmigem  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$  und festem  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$  ein farbloses und *rückstandsfrei* im Vakuum destillierbares Öl. Ebenso brachten Versuche mit flüssigem  $\text{SO}_2$  als Lösungsmittel, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, keinen Erfolg. Nahezu reines  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$  konnte erst durch ein neues Verfahren (Kapitel 4.11) hergestellt werden.

#### 4.8. Versuche zur Darstellung von Zinnazid

Zur Darstellung von binärem Zinnazid  $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$  wurde ein anderer Weg beschritten. Unter Ausnutzung der hohen Bildungstendenz und Schwerlöslichkeit von Silberiodid wurde versucht, Zinniodid  $\text{SnI}_2$  mit der doppelten molaren Menge Silberazid  $\text{Ag}(\text{N}_3)$  (Kapitel 4.5) in wasserfreiem Acetonitril umzusetzen (Gleichung 4.9).



Dabei wurde ein zitronengelber Komplex erhalten, der nicht binäres Zinnazid war, sondern noch beträchtliche Mengen Acetonitril enthielt. Durch Wärmebehandlung im Hochvakuum konnte dieser Komplex nicht ohne Stickstoffabgabe zersetzt werden. Die analoge Reaktionsführung zur Darstellung von Magnesiumazid brachte ebenfalls keinen Erfolg. Daraufhin wurden die Versuche zur Synthese von binären Aziden mit wäßrigen oder organischen Lösungsmitteln eingestellt, da die so erhaltenen lösungsmittelhaltigen Komplexe offenbar nicht unter Erhaltung des Azids thermolysierbar sind. Da sich die etablierten Methoden zur Azidsynthese als unbrauchbar zur Synthese von Edukten für die Hochdruck-Hochtemperatursynthese von Nitridophosphaten erwiesen, wurden neue Verfahren erarbeitet, um auch Metallazide saurer oder gut koordinierender Kationen herstellen zu können (Kapitel 4.10 bis 4.16).

#### 4.9. Darstellung von Cadmiumazid $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$

Während die binären Azide der Alkali- und Erdalkalimetalle ( $\text{M}^{\text{I}}\text{N}_3$  mit  $\text{M} = \text{Li}$  [75],  $\text{Na}$  [78],  $\text{K}$  [81],  $\text{Rb}$  [89],  $\text{Cs}$  [97];  $\text{M}^{\text{II}}(\text{N}_3)_2$  mit  $\text{M} = \text{Ca}, \dots, \text{Ba}$  [66]) sowie Ammoniumazid [66, 100] gut untersucht und strukturell eindeutig charakterisiert wurden, gelang dies bei den Schwermetallaziden nur im Falle von  $\text{Cu}(\text{I})$ - [84],  $\text{Cu}(\text{II})$ - [83],  $\text{Ag}(\text{I})$ - [92],  $\text{Hg}(\text{II})$ - [98],  $\text{Tl}(\text{I})$ - [97] und  $\text{Pb}(\text{II})$ -azid [99]. Die Existenz von  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  [85, 86], Kapitel 4.15.3, und  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$  [66, 104–106] gilt in der Literatur als gesichert; wegen ihrer großen Neigung zur Explosion konnte bislang jedoch in beiden Fällen keine Strukturanalyse an diesen Verbindungen durchgeführt werden. Die Synthese von Cadmiumazid wurde in der Vergangenheit vor

allem durch Umsetzung von  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{NaN}_3$  in wässriger Lösung angestrebt [66]. Wegen der drohenden Komproportionierung von  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{N}_3^-$  ist aber bereits die dabei entstehende wässrige Lösung sehr explosionsgefährlich [66]. Zur Umgehung dieses Problems wurde die Darstellung von reinem Cadmiumazid aus  $\text{CdCO}_3$  und wässriger  $\text{HN}_3$  durchgeführt [94].

**4.9.1. Präparation.** Phasenreines Cadmiumazid wurde durch Reaktion von festem Cadmiumcarbonat mit wässriger Stickstoffwasserstoffsäure im Überschuß erhalten. Es ist das einzige neue in dieser Arbeit behandelte Azid, das aus wässriger Lösung gewonnen wurde. Anders als bei den meisten Alkali- und Erdalkalimetallcarbonaten läuft die Reaktion nicht innerhalb weniger Minuten unter Aufschäumen der Reaktionsmischung vollständig ab, sondern benötigt zum vollständigen Umsatz 3 Tage unter ständigem Rühren. Der Endpunkt der Reaktion läßt sich daran erkennen, daß die in Wasser stets trübe Aufschlammung von Cadmiumcarbonat zugunsten eines sich sehr schnell absetzenden, gröber kristallinen und farblosen Niederschlags von Cadmiumazid  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$  verschwunden ist.

Cadmiumcarbonat (6 g, 34,8 mmol; Merck, puriss.) wird mit 100 ml einer Lösung von  $\text{HN}_3$  in Wasser (24 Gew.%, Kapitel 4.2.1) versetzt und drei Tage bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Man läßt den farblosen Niederschlag von  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$  absetzen und dekantiert die leicht rosa gefärbte Lösung ab. Der kristalline Niederschlag wird zunächst mit kaltem Wasser, dann mit Ethanol und zuletzt mit Ether gewaschen und im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. Es wird röntgenographisch phasenreines  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$  als feinkristallines und farbloses Kristallpulver erhalten.

Zur Handhabung von reinem  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$  sollten Spatel und Löffel aus Kunststoff oder Horn verwendet werden, da Cadmiumazid äußerst schlag- und reibungsempfindlich ist. Ebenso sollte man sich durch wirksame Schutzkleidung wie Vollgesichtsschutz, Ledermantel sowie Kevlar<sup>®</sup>- und Stahlgeflechthandschuhe vor den Folgen einer etwaigen Explosion schützen (siehe Kapitel 1.1). Die Verbindung kann vorsichtig im Achatmörser oder einer kleinen Kugelmühle (Kapitel 1.1) zu einem feinen Pulver zerkleinert werden. Dabei sollte man niemals mehr als 90 mg Substanz verwenden, da Explosionen mit größeren Mengen Substanz verheerende Auswirkungen haben würden<sup>d</sup>. Beim Umgang mit Cadmiumazid ist äußerste Vorsicht geboten!

Zur Züchtung von Einkristallen läßt man die Mutterlauge zwei bis drei Tage im Kühlschrank bei etwa  $+4^\circ\text{C}$  stehen. Es entstehen farblose Kristalle, die vorsichtig mit kaltem Wasser und Diethylether gewaschen werden und für eine Einkristallstrukturanalyse herangezogen werden können.

**4.9.2. Kristallstrukturanalyse.** Da von Cadmiumazid Einkristalle erhalten werden konnten, wurde eine Einkristallstrukturbestimmung durchgeführt und die Einphasigkeit der Probe anhand einer RIETVELD-Verfeinerung des Pulvers verifiziert.

---

<sup>d</sup>Bei der Explosion von etwa 90 mg  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$  in der Kugelmühle durchschlugen Achatsplitter selbst noch in 50 cm Entfernung Glasgeräte wie Ampullen und Bechergläser.

4.9.2.1. *Einkristallstrukturbestimmung.* Die Datensammlung für die Einkristallstrukturbestimmung wurde mit einem IPDS-Diffraktometer (Stoe, Darmstadt) bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Reflexindizierung ergab eine orthorhombische Elementarzelle ( $a = 7,820(2)$ ,  $b = 6,440(2)$ ,  $c = 16,073(3)$  Å;  $V = 804,97(8)$  Å<sup>3</sup>). Anhand der beobachteten Regeln für das systematische Auftreten von Beugungsreflexen wurde die Raumgruppe *Pbca* eindeutig ermittelt.

Die Strukturlösung erfolgte durch Direkte Methoden mit dem Programm SHELXS (Programmpaket SHELX 97 [17]). Die Strukturverfeinerung wurde mit dem Programm SHELXL [17] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an  $|F|^2$  vorgenommen. Alle thermischen Auslenkungsparameter konnten anisotrop verfeinert werden. Die Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm HABITUS [107].

Alle kristallographischen Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Tabelle 4.3 zeigt Atomkoordinaten und äquivalente isotrope, Tabelle 4.4 die anisotropen Auslenkungsparameter für Cadmiumazid. Die Tabellen 4.5 und 4.6 enthalten die relevanten Atomabstände und Winkel.

4.9.2.2. *Pulverbeugungsuntersuchungen.* Die Phasenreinheit des synthetisierten Cadmiumazids wurde durch eine RIETVELD-Verfeinerung (Tabelle 4.2, Abbildung 4.1) nachgewiesen, die mit dem Programm GSAS [21] durchgeführt wurde. Demnach wurden die Gitterparameter zu  $a = 7,8070(1)$ ,  $b = 6,4239(1)$  und  $c = 16,0302(3)$  Å bestimmt. Die R-Werte der RIETVELD-Verfeinerung betragen:  $R_{wp} = 0,043$ ;  $R_p = 0,035$  und  $R(F^2) = 0,043$ . Die verfeinerten Atompositionen (Tabelle 4.3 auf Seite 54) stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit den Daten der Einkristall-RÖNTGEN-Strukturanalyse überein. Im Gegensatz zur Einkristall-RÖNTGEN-Strukturanalyse wurde bei der RIETVELD-Verfeinerung lediglich der Auslenkungsparameter des Cadmiumatoms (Tabelle 4.4) anisotrop verfeinert, diejenigen der Stickstoffatome isotrop.

4.9.3. *Strukturbeschreibung.* Im Gegensatz zu den meisten anderen hinsichtlich ihrer Kristallstruktur untersuchten binären Metallaziden handelt es sich bei Cadmiumazid um ein eher kovalentes Azid. Dies zeigt sich auch in der Kristallstruktur (Abbildung 4.2), die einen neuen Strukturtyp darstellt. Die charakteristische Baueinheit in der Cadmiumazid-Struktur ist ein kantenverknüpftes Oktaederdoppel mit zwei Cadmiumatomen als Zentren und zehn Azid-Einheiten als Liganden (siehe Abbildung 4.3 auf Seite 56). Die verbrückenden, äquatorial stehenden Azid-Einheiten sind an einem Ende mit beiden Cadmiumatomen des Oktaederdoppels koordiniert und verknüpfen somit formal zwei  $\text{Cd}(\text{N}_3)_6$  Oktaeder zu einem  $\text{Cd}_2(\text{N}_3)_{10}$ -Oktaederdoppel. Am anderen Ende sind sie jeweils mit nur einem Cd-Atom verbunden ( $\mu$ -1-1-3<sub>l</sub> EO-Brücke, EO steht hier für „end-on“, der Index „l“ bedeutet, daß es sich um eine elongierte Bindung handelt, zur Nomenklatur siehe [108]). Zwei der äquatorial stehenden Azid-Einheiten können als vierzählige Liganden aufgefaßt werden ( $\mu$ -1-1<sub>l</sub>-2<sub>l</sub>-3; EE<sub>2</sub>, EE steht hier für „end to end“). Berücksichtigt man diesen Umstand, so ergibt sich

Tabelle 4.2: Kristallographische Daten von Cd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> für Einkristall- und RIETVELD-Verfeinerung.

<b>Einkristalldaten</b>			
chemische Formel	Cd(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Anzahl beob. Reflexe	1174 ( $F_o^2 \leq 2\sigma(F_o^2)$ )
Formelmasse	449,64 g · mol <sup>-1</sup>	Anzahl symmetrieunabh. Reflexe	1306
Formeleinheiten	8	$h, k, l$	$-9 \leq h \leq 7; -11 \leq k \leq 11; -22 \leq l \leq 23$
Kristallsystem, RG	orthorhombisch, <i>Pbca</i> (Nr. 61)	Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption
Gitterparameter	$a = 7,820(2)$ $b = 6,440(2)$ $c = 16,073(3) \text{ \AA}$	Strukturlösung	SHELXS (Dir. Meth.)
Zellvolumen	809,3(3) Å <sup>3</sup>	Strukturverfeinerung	SHELXL
röntgen. Dichte	3,225 g · cm <sup>-3</sup>	verf. Parameter	64
Strahlung	MoK <sub>α</sub>	GOF	1,168
Diffraktometer	Stoe IPDS	Wichtung	$w^{-1} = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0222P)^2 + 0,2145P]$
Detektor	Image Plate	min. Restelektr.dichte	$-0,617 \text{ e/\AA}^3$
Monochromator	Graphit	max. Restelektr.dichte	$0,663 \text{ e/\AA}^3$
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0,38 x 0,31 x 0,25	R-Werte	$R_1 = 0,0186$ f. 1174 Ref. $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$
Messbereich [°]	$5,1 \leq 2\Theta \leq 63,4$		$R_1 = 0,0225$ f. alle Ref.
Messtemperatur	293 K		$wR_2 = 0,0444$ f. 1174 Ref. $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$
Anzahl gemess. Refl.	8390		$wR_2 = 0,0456$ f. alle Ref.
<b>Rietveld-Verfeinerung</b>			
Gitterparameter	$a = 7,817(2)$ $b = 6,424(1)$ $c = 16,030(3) \text{ \AA}$	gem. Datenpunkte	5010
Zellvolumen	804,97(8) Å <sup>3</sup>	$N_{obs}$	390
Strahlung	MoK <sub>α1</sub>	Untergrundfktn./Koeff.	Shifted CHEBYSHEV/16
Diffraktometer	Stoe StadiP	röntgen. Dichte	3,225 g · cm <sup>-3</sup>
Detektor	lin. PSD, $\Delta 2\Theta = 5^\circ$	Profilfunktion	Pseudo Voigt
2Θ-Bereich [°]	$3 \leq 2\Theta \leq 53,1$	R-Werte	$wRp = 0,0560$
Schrittweite	0,3°		$R_p = 0,0419$
interne Schrittweite	0,01°		$wR_{pBknd} = 0,0432$
			$R_{pBknd} = 0,0355$
			$R(F^2) = 0,0432$

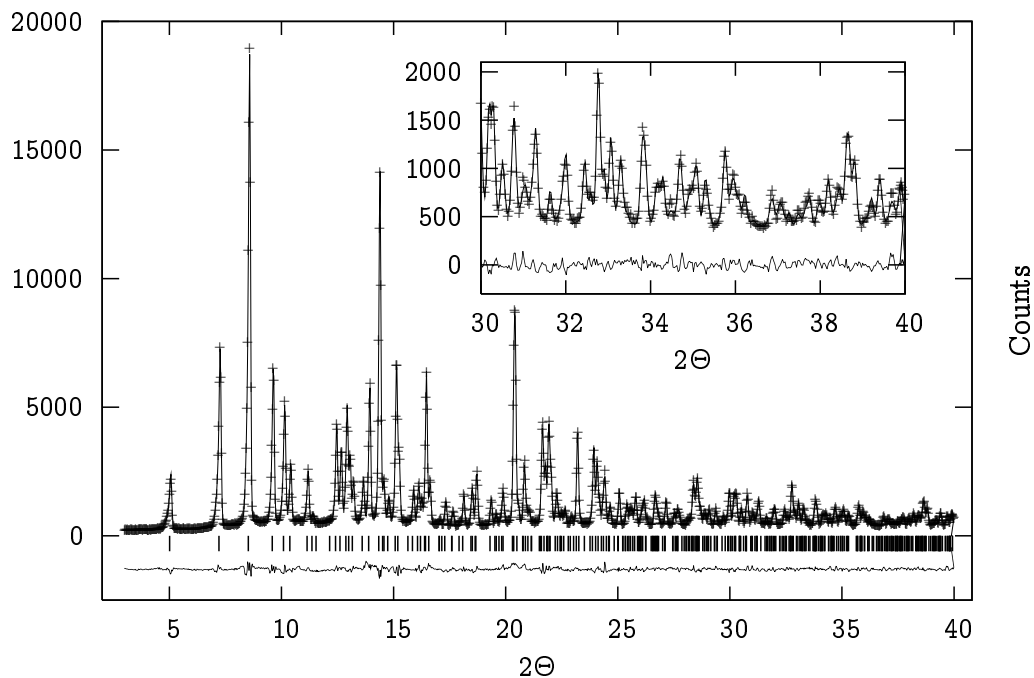


Abbildung 4.1: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenz-Profil der RIETVELD-Verfeinerung von Cadmiumazid. Die erlaubten Reflexe sind durch senkrechte Balken markiert.

Tabelle 4.3: Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter (in  $100 \text{ \AA}^2$ , Definition siehe Kapitel 3.1.1) für  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$  aus Einkristallstruktur- und RIETVELD-Verfeinerung. Die jeweils zweite Zeile enthält das Ergebnis der RIETVELD-Verfeinerung.

Atom	Wyck.	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$
Cd(1)	8c	0,57918(2)	0,07430(2)	0,396081(8)	1,637(6)
		0,5794(1)	0,0744(2)	0,39639(5)	2,04
N(1)	8c	0,1943(2)	-0,0770(2)	0,4402(1)	1,96(3)
		0,1985(9)	-0,0795(2)	0,4418(5)	1,2(3)
N(2)	8c	0,8105(2)	0,2620(2)	0,3468(1)	2,03(3)
		0,819(1)	0,251(2)	0,3436(5)	1,9(3)
N(3)	8c	0,6638(2)	0,0526(3)	0,5339(1)	2,29(3)
		0,6601(8)	0,049(2)	0,5282(5)	0,8(3)
N(4)	8c	0,4420(4)	0,0879(4)	0,2636(2)	4,73(7)
		0,451(1)	0,093(2)	0,2329(5)	3,5(4)
N(5)	8c	0,4428(2)	0,4025(3)	0,4155(2)	3,23(5)
		0,430(1)	0,402(2)	0,4129(5)	2,6(3)
N(6)	8c	0,3776(2)	0,1759(2)	0,2104(1)	2,23(3)
		0,379(2)	0,170(2)	0,2146(5)	1,2(4)



Tabelle 4.4: Anisotrope Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2$ ) für  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$  aus der Einkristallstrukturverfeinerung. Die R1BTVELD-Verfeinerung des Pulvers erlaubte nur anisotrope Verfeinerung des Auslenkungsparameters für Cd(1) (zweite Zeile)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cd(1)	0,01544(8)	0,01874(9)	0,0149(1)	0,00023(4)	0,00165(4)	-0,00049(4)
	0,0179(5)	0,0170(5)	0,0262(6)	-0,0037(7)	0,0004(8)	-0,0008(6)
N(1)	0,0218(7)	0,0177(7)	0,0193(8)	0,0008(6)	-0,0020(5)	-0,0028(5)
N(2)	0,0204(6)	0,0171(7)	0,0235(8)	-0,0031(6)	0,0075(5)	-0,0023(5)
N(3)	0,0184(6)	0,0337(9)	0,0164(8)	0,0031(7)	-0,0024(5)	-0,0070(6)
N(4)	0,075(2)	0,033(1)	0,035(2)	0,0040(9)	-0,034(1)	0,0013(9)
N(5)	0,0257(8)	0,0266(9)	0,044(1)	0,0017(8)	0,0144(8)	0,0037(6)
N(6)	0,0271(7)	0,0172(7)	0,0225(9)	-0,0005(6)	-0,0083(6)	-0,0024(6)

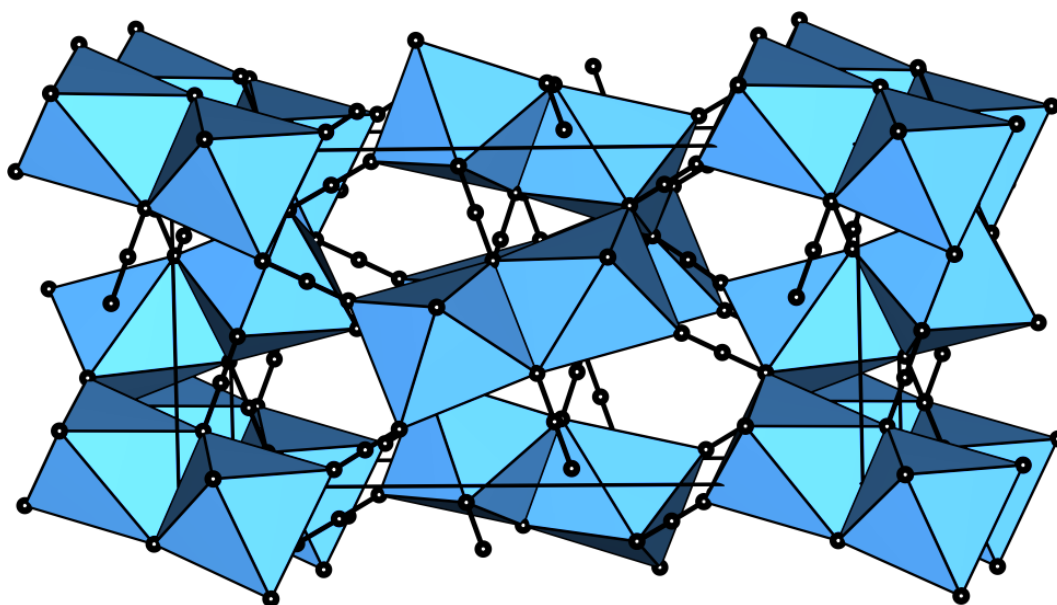


Abbildung 4.2: Struktur von  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$ , Blick entlang  $b$ .

bei Hinzuziehung der zweiten Koordinationssphäre der Cd-Atome ein einfach überkapptes Oktaeder als Koordinationspolyeder für Cd(1) (siehe auch Kapitel 4.9.4).

Die restlichen Azid-Einheiten des Oktaederdoppels koordinieren nur einfach an die Cadmium-Zentren der  $\text{Cd}_2(\text{N}_3)_{10}$ -Baueinheiten, wirken also als herkömmliche dreizählige Liganden ( $\mu$ -1-1 $_l$ -3). Diese Baueinheit wird im Kristall über Ecken verknüpft, was sowohl über Kopf-Kopf-Verknüpfungen der Azid-Einheiten als auch über Kopf-Schwanz-Verknüpfungen geschieht. In der ersten Koordinationssphäre ist jede Azid-Einheit an einem Ende mit einem Cd-Atom und am jeweils anderen Ende mit zwei Cd-Atomen verknüpft. Im Kristall finden

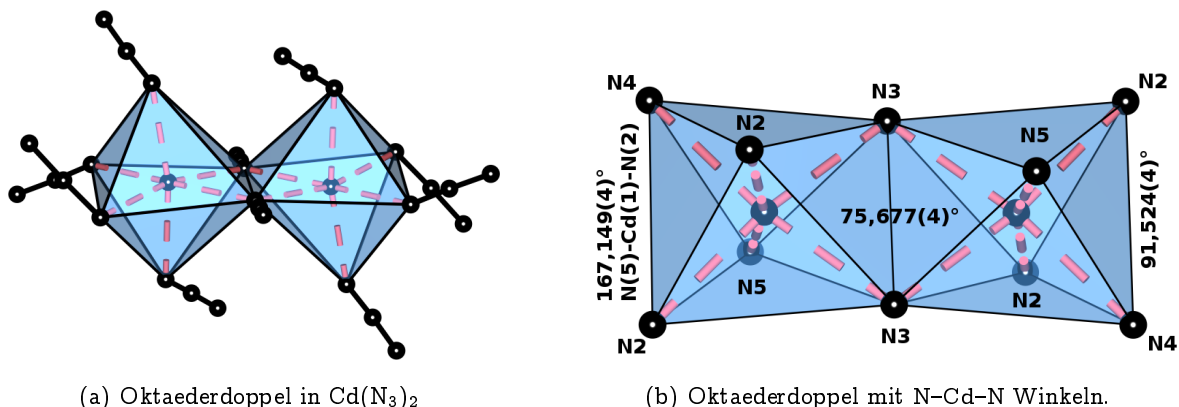


Abbildung 4.3: Die Abbildung zeigt die Oktaederdoppel als *fundamental building units* (FBU) in  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$ . Die Cd–N Bindungen sind rot, die N–N Bindungen schwarz gezeichnet.

sich zwei kristallographisch unterscheidbare Azid-Einheiten. Die erste wird von N(3)–N(1)–N(5) (N(3)–N(1): 1,195(2) Å; N(1)–N(5): 1,151(3) Å; N(3)–N(1)–N(5):  $179,0(2)^\circ$ ; in dieser Reihenfolge) gebildet, die zweite Einheit wird von N(4)–N(6)–N(2) (N(4)–N(6): 1,143(3) Å; N(6)–N(2): 1,195(2) Å; N(4)–N(6)–N(2):  $177,8(2)^\circ$ ) aufgebaut. Die Abweichung von der Linearität ist signifikant und beträgt im Falle der ersten Einheit  $1^\circ$  und im Falle der zweiten Einheit  $2,2^\circ$ . Bemerkenswert ist ebenso, daß der Abstand Cd(1)–N(3) der verbrückenden Stickstoffatome innerhalb der  $\text{Cd}_2(\text{N}_3)_{10}$ -Baueinheit kürzer ist als derjenige der nicht verbrückenden Stickstoffatome Cd(1)–N(2), Cd(1)–N(4) und Cd(1)–N(5) (siehe Tabelle 4.6 und Abbildung 4.3(b) und 4.4(a)).

Innerhalb der Azid-Einheiten sind die Bindungsabstände zwischen denjenigen N-Atomen elongiert, die den Cadmiumatomen zugewandt sind, was auf einen stärker kovalenten Bindungsanteil der Bindung Cd–N hinweist. Ein analoger Effekt wurde auch bei Cyanamiden (Carbodiimiden) beobachtet: Während beim eher ionogenen  $\text{Ca}(\text{NCN})$  die N–C-Abstände alle gleich sind (1,22 Å), finden sich im stärker kovalenten  $\text{Pb}(\text{NCN})$  deutlich unterschiedliche Abstände in den Anionen (1,16 und 1,30 Å) [109, 110].

Beim Quecksilberazid [98], dem schwereren Homologen zu Cadmiumazid, findet sich im Kristall eine gänzlich andere Koordination der Metallatome. Quecksilber ist hier nahezu linear koordiniert ( $175^\circ$ ). Der Winkel N–N–N in den Azid-Ionen beträgt in Quecksilberazid  $171^\circ$ . Wie erwartet ist die Abweichung von der Linearität deutlicher ausgeprägt als beim Cadmiumazid, da der kovalente Charakter der Hg–N Bindung größer ist. Die Kristallstruktur weist keine wesentlichen Gemeinsamkeiten mit der des Cadmiumazids auf<sup>e</sup>. Auch sind wenige Gemeinsamkeiten mit der bislang nicht bekannten Struktur des Zinkazids  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  [85, 86] zu erwarten, da Zink gewöhnlich tetraedrische Koordination bevorzugt.

<sup>e</sup>Man kann die Struktur von Quecksilberazid als Packung isolierter  $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ -Moleküle auffassen, während  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$  polymer aufgebaut ist.

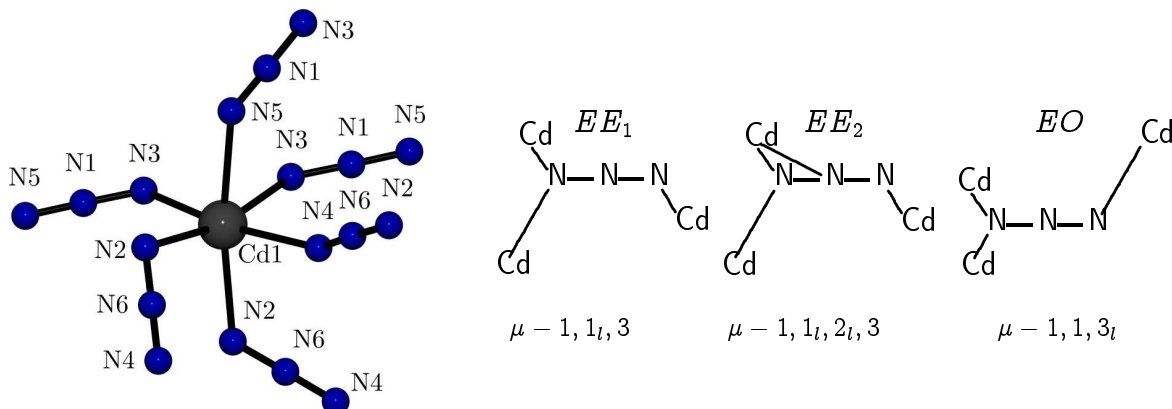
Tabelle 4.5: Abstände Cd–N (links) und Abstände N–N in den Azid-Einheiten (rechts) in  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$  aus Einkristallstrukturverfeinerung und RIETVELD-Verfeinerung. Die jeweils zweite Zeile enthält das entsprechende Ergebnis der RIETVELD-Verfeinerung (Standardabweichungen sind in Klammern angegeben, Einheit Å).

Atom	Atom	Bindungsabstände		Atom	Atom	Bdg.abst.
Cd(1)	N(2)	2,315(2)	2,328(2)	N(6)	N(2)	1,195(2)
		2,342(8)	2,391(8)			1,16(1)
	N(3)	2,317(2)	2,355(2)		N(4)	1,143(3)
		2,211(7)	2,365(7)			1,13(1)
	N(4)	2,386(3)		N(1)	N(3)	1,195(2)
		2,305(9)				1,215(9)
	N(5)	2,388(2)			N(5)	1,151(2)
		2,418(8)				1,117(9)
	N(6)	2,967(4)				
		2,985(6)				

Tabelle 4.6: Bindungswinkel in  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$  aus Einkristallstruktur- und RIETVELD-Verfeinerung. Die jeweils zweite Zeile enthält das entsprechende Ergebnis der RIETVELD-Verfeinerung (Standardabweichungen in Klammern, Einheit °).

Atome	Winkel	Atome	Winkel
Azideinheiten			
N(3)-N(1)-N(5)	179,0(2)	N(4)-N(6)-N(2)	177,8(2)
	179,0(2)		173,8(2)
Cd-Koordinationsoktaeder			
N(2)-Cd(1)-N(4)	91,54(9)	N(2)-Cd(1)-N(3)	97,79(6)
	89,9(3)		98,7(3)
N(2)-Cd(1)-N(2)	92,58(4)	N(3)-Cd(1)-N(3)	75,69(6)
	91,5(2)		73,3(3)
N(3)-Cd(1)-N(4)	99,81(9)	N(2)-Cd(1)-N(5)	86,09(6)
	97,7(3)		90,5(3)
N(3)-Cd(1)-N(5)	93,19(8)	N(4)-Cd(1)-N(5)	83,3(1)
	81,8(3)		81,1(3)

**4.9.4. IR- und Raman-Spektroskopie.** Azid-Ionen können in vielfältiger Weise Metallzentren verbrücken. Dabei werden unterschiedliche Azid-Brückensysteme mit vielfältigen Topologien und ein-, zwei- oder dreidimensionalem Aufbau erhalten [111–115]. Bevorzugt wurden bislang *EE*-Azidbrücken und *EO*-Azidbrücken gefunden, bei denen das mittlere



(a) Koordination des Cadmiumatoms im  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$ -Kristall

(b) Koordinationsmoden in Cadmiumazid.

Abbildung 4.4: *EE* bedeutet hier „end to end“, also die Ausbildung jeweils einer kurzen Cd–N Bindung an gegenüberliegenden Enden des Azid-Ions, *EO* bedeutet hier „end-on“, also die Ausbildung zweier kurzer Bindungen Cd–N an einem Ende des Azid-Ions und der Index „*l*“ bezeichnet einen elongierten Abstand Cd–N.

N-Atom der Azid-Ionen in der Regel nicht an einer Wechselwirkung mit einem Metallzentrum beteiligt ist. Bei Cadmium-Komplexen treten *entweder*  $\mu$ -1-3-,  $\mu$ -1-1- oder  $\mu$ -1-1-3- verbrückende Azid-Liganden auf [116–118]. Bislang ist nur ein Cadmium-Komplex bekannt, der  $\mu$ -1-1- und  $\mu$ -1-1-3- verbrückende Azid-Liganden aufweist [119].

Unterschiedliche Verbrückungstypen zeigen in Schwingungsspektren unterscheidbare Schwingungsmoden. So kann durch Auswertung der Schwingungsspektren unter Kenntnis der Kristallstruktur auf die An- oder Abwesenheit von Bindungswechselwirkungen geschlossen werden.

Die  $\nu_{as}(\text{N}_3)$ -Valenzschwingung des Azid-Ions, die um  $2000\text{ cm}^{-1}$  auftritt, ist ein guter Indikator, um die verschiedenen Schwingungsmoden voneinander zu unterscheiden. Besonders bei amorphen Phasen sind die einzelnen Banden oft nicht auflösbar, da diese im IR-Spektrum meist sehr breit sind (z.B.  $\text{Be}(\text{N}_3)_2$  [76]), aber auch bei kristallinen Phasen bereitet die Zuordnung der Banden oft Schwierigkeiten. RAMAN-Spektren eignen sich daher viel besser zur Auswertung der  $\nu_{as}(\text{N}_3)$ -Valenzschwingung (siehe Abbildung 4.5).

Bei Cadmiumazid werden sechs verschiedene asymmetrische Valenzschwingungsmoden bei  $2166$  und  $2136\text{ cm}^{-1}$  ( $\mu$ -1-1-3<sub>*l*</sub>, *EO*-Typ) sowie bei  $2102$ ,  $2097$ ,  $2081$  und  $2045\text{ cm}^{-1}$  (drei  $\mu$ -1-1<sub>*l*</sub>-2<sub>*l*</sub>-3, *EE*-Typ und eine  $\mu$ -1-1<sub>*l*</sub>-3, *EE*-Typ) beobachtet (siehe Abbildung 4.4(b)). Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Kristallstruktur: Die beiden Cadmiumatome der dimeren Einheit  $\text{Cd}_2(\text{N}_3)_{10}$  werden durch zwei verbrückende  $\mu$ -1-1-3<sub>*l*</sub> (*EO*)-Azid-Einheiten in äquatorialer Position verbunden. Drei vierzählige  $\mu$ -1-1<sub>*l*</sub>-2<sub>*l*</sub>-3 Azidbrücken koordinieren an

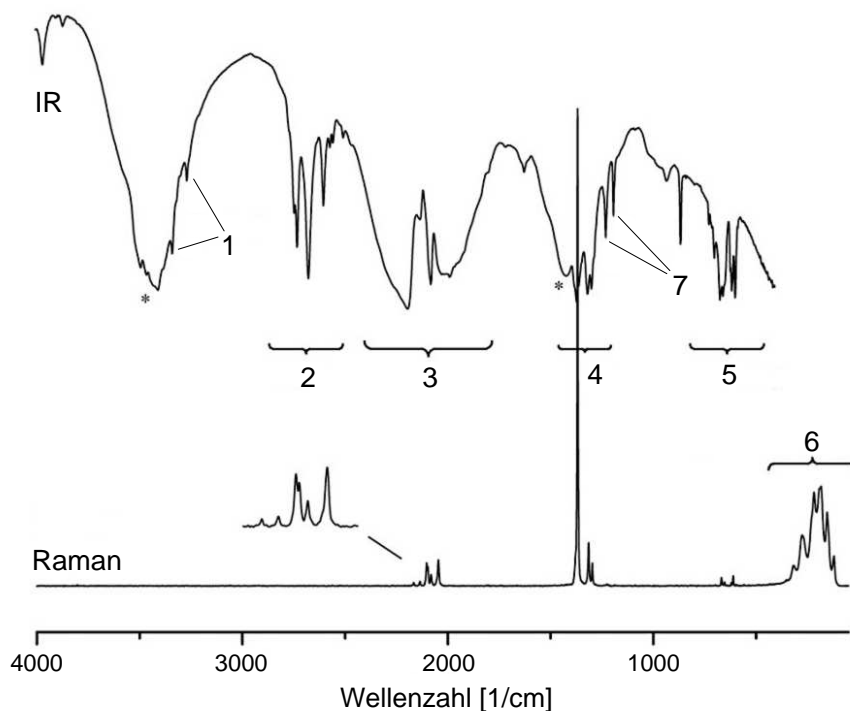


Abbildung 4.5: IR- und RAMAN-Spektrum von Cadmiumazid (Pulver, Reflexionsverfahren). Die mit 1-7 nummerierten Bereiche lassen sich wie folgt zuordnen: 1:  $\nu_{as}/\nu_s(\text{N}_3)$ ,  $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  (IR;  $\nu_{as}+\nu_s(\text{N}_3)$ ); 2:  $2700\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$  (IR;  $2\nu_s(\text{N}_3)$ ); 3:  $2200\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$  (IR, Raman;  $\nu_{as}(\text{N}_3)$ ); 4:  $1250\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  (IR, Raman;  $\nu_s(\text{N}_3)$ ); 5:  $1150\text{-}1225\text{ cm}^{-1}$  (IR,  $\nu_{as}(\text{N}_3)$ ); 6:  $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  (IR, Raman;  $\gamma(\text{N}_3)/\delta(\text{N}_3)$ ) und  $50\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  (IR, Raman;  $\delta(\text{NN})$ ,  $\delta(\text{CdN})$ ,  $\delta(\text{NCdN})$ ); 7:  $2\delta(\text{N}_3)$

$\text{Cd}(1)$  (zwei äquatoriale und eine axiale). Schließlich ist  $\text{Cd}(1)$  noch mit einer  $\mu\text{-}1\text{-}1\text{-}3$  Azid-Einheit in axialer Position ( $EE$ ) verbunden. Somit ergeben sich sechs Moden, die im RAMAN-Spektrum alle beobachtet werden. Aus den IR- und RAMAN-Spektren (Abbildung 4.5) sind sieben, für Metallazide typische Bereiche ersichtlich:  $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  (IR;  $\nu_{as}+\nu_s(\text{N}_3)$ ),  $2700\text{-}2400$  (IR;  $2\nu_s(\text{N}_3)$ ),  $2200\text{-}1900$  (IR, Raman;  $\nu_{as}(\text{N}_3)$ ),  $1250\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  (IR, Raman;  $\nu_s(\text{N}_3)$ ),  $1150\text{-}1225\text{ cm}^{-1}$  (IR,  $\nu_{as}(\text{N}_3)$ ),  $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  (IR, Raman;  $\gamma(\text{N}_3)/\delta(\text{N}_3)$ ) und  $50\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  (IR, Raman;  $\delta(\text{NN})$ ,  $\delta(\text{CdN})$ ,  $\delta(\text{NCdN})$ ).

Das IR-Spektrum ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) wurde mit einem Bruker IFS 66v/s Spektrometer im Reflexionsverfahren und das RAMAN-Spektrum mit einem Perkin-Elmer Spektrum 2000 NIR-F'T RAMAN-Spektrometer im Arbeitskreis von Prof. Klapötke (München) aufgenommen (Kapitel 2.4).

#### 4.10. Magnesiumdiammindiazid $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$

Wie in Kapitel 4.7 gezeigt wurde, werden die etablierten Darstellungsmethoden für Metallazide lediglich in einigen Fällen den Anforderungen der Hochdruck-Hochtemperatursynthese

zur Darstellung von Phosphornitriden und Nitridophosphaten gerecht. Besonders bei Aziden mit sauren Metallionen erwiesen sich die Etherate und Benzolkomplexe als erstaunlich temperaturstabil und waren auch im Hochvakuum bei erhöhter Temperatur nicht vom komplexierenden Lösungsmittel zu befreien. Die *neuen Verfahren* zur Azidsynthese verwenden  $\text{NH}_3$  als Lösungsmittel. Dies hat den Vorteil, daß  $\text{NH}_3$  einerseits besonders *flüchtig* und leichter aus Amminkomplexen zu vertreiben ist als beispielsweise Ether aus Etheraten, andererseits geringe Anteile von  $\text{NH}_3$  im Azid-Precursor die Kristallisation des herzustellenden Nitridophosphates nicht so sehr behindern, wie dies bei anderen Verunreinigungen, besonders bei kohlenstoffhaltigen Komplexliganden, der Fall ist.  $\text{NH}_3$  behindert allenfalls die erschöpfende Kondensation des PN-Netzwerkes, die durch anschließendes Tempern in einer geschlossenen Ampulle unter Abgabe von  $\text{NH}_3$  gelegentlich vervollständigt werden kann. Bei Azid-Precursoren, die kohlenstoffhaltige Verunreinigungen enthalten, konnte in keinem Falle hinreichende Kristallisation der Nitridophosphate erreicht werden.

Die Darstellung der sehr hydrolyseempfindlichen Magnesiumazide beruht auf der Reaktion von *basischem*  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  mit *saurem*  $\text{NH}_4\text{N}_3$  [100] in flüssigem  $\text{NH}_3$  als Lösungsmittel. Auch wenn es im Folgenden nicht immer explizit erwähnt wird, so erfolgte die Handhabung der Magnesiumazide stets unter strengstem Ausschluß von Luft oder Feuchtigkeit (Handhabung unter Schutzgasatmosphäre und im Handschuhkasten).

**4.10.1. Präparation.** Auf dem Wege zur Reindarstellung von Magnesiumazid  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$  konnte das Zwischenprodukt  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  isoliert werden. Die Darstellung von phasenreinem  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  umfaßt zwei Schritte. Zunächst setzt man Magnesiumnitrid in flüssigem Ammoniak (Kapitel 1.4) mit einem Überschuß von Ammoniumazid um (Gleichung 4.10). Dazu werden 38 mg Magnesiumnitrid (Kapitel 5.1) unter Argon in ca. 100 ml flüssiges Ammoniak, das sich in dem einen Schenkel eines H-Rohres mit Fritte (Porosität 2) befindet, eingebracht und mit 150 mg Ammoniumazid versetzt. Man rührt die Suspension etwa drei Tage bei  $-60^\circ\text{C}$  bis zur Bildung einer klaren farblosen Lösung. Gelegentlich kann das bei der Magnesiumnitrid-Synthese eingesetzte Magnesiummetall durch Eisen oder Eisenoxide verunreinigt sein, was sich im Auftreten eines in Ammoniak unlöslichen braunen Rückstandes zeigt. Daher filtriert man die Lösung nach Beendigung der Reaktion durch die Fritte des H-Rohres. Nach Abdampfen des Ammoniaks bleibt ein farbloser Rückstand übrig. Um adsorbiertes Ammoniak möglichst vollständig zu entfernen, evakuiert man das vorsichtig zerriebene Pulver bis zur Druckkonstanz im Hochvakuum ( $8 \cdot 10^{-6}$  mbar). Dabei geht der Überschuß an Ammoniumazid ebenfalls verloren.



Bei der Säure–Base-Reaktion nach Gleichung 4.10 erhält man röntgenamorphes Magnesiumdiammindiazid. Das Rohprodukt hat nach der Elementaranalyse durch das Mikroanalytische Labor Pascher folgende Zusammensetzung:  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$   $M = 142,41$  g/mol: Mg 15,71 (ber. 17,07), N 79,61 (ber. 78,65), H 4,68 Gew.% (ber. 4,22 Gew.%). Die Ansatzgröße läßt sich auf beliebige Mengen erhöhen.

Im zweiten Schritt überführt man die im ersten Syntheseschritt erhaltene Festsubstanz zum Zwecke der Kristallisation und vollständigen Azidierung zusammen mit festem Ammoniumazid in ein Einschlußrohr. Typischerweise werden 50 mg des wie oben beschrieben hergestellten Pulvers in einem Einschlußrohr aus Duran<sup>®</sup> von 12 mm lichter Weite und 110 mm Länge mit 30 mg Ammoniumazid unter Schutzgasatmosphäre vermengt. Im Vakuum und unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff schmilzt man das Einschlußrohr ab. Dabei ist darauf zu achten, daß sich etwaige, an der Wand des Rohres verbliebene Reste von  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  nicht entzünden. Das Einschlußrohr wird nun in einem Rohrofen langsam ( $70^\circ/\text{h}$ ) auf maximal  $150^\circ\text{C}$  erhitzt und dort 20 d gehalten. Bereits ab etwa  $170^\circ\text{C}$  tritt erfahrungsgemäß stets beim Aufheizen oder nach einigen Stunden Explosion des Rohproduktes auf. Daher befindet sich das Einschlußrohr zweckmäßigerweise in einem an beiden Enden offenen eisernen Rohr, um bei etwaiger Explosion das Pythagorasrohr des Ofens zu schützen. Außerdem sollten nicht mehr als 100 bis 150 mg  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  auf einmal verwendet werden. Da Ammoniumazid bei  $150^\circ\text{C}$  bereits merklich in Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure dissoziiert, bildet eine solche Atmosphäre gute Kristallisationsbedingungen auch schon bei niedrigen Temperaturen. Nach dem Erkalten hat sich an den schneller abkühlenden Enden des Einschlußrohres überschüssiges Ammoniumazid abgeschieden. Die übrige Substanz besteht aus kristallinem  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$ . Das Pulver wird im Hochvakuum von überschüssigem Ammoniumazid befreit. An der so erhaltenen Probe wurden alle Untersuchungen durchgeführt. Einkristalle von  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  konnten auf diese Weise nicht erhalten werden.

Die kristalline Verbindung (Schritt 2) erweist sich als erstaunlich temperaturstabil. Eine Behandlung über mehrere Tage im Hochvakuum bei  $150^\circ\text{C}$  führte weder zur Explosion noch zur Abgabe von Ammoniak und Bildung von Magnesiumazid  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$ . Bei der Handhabung von Magnesiumdiammindiazid sollte man sich durch wirksame Schutzkleidung wie Vollgesichtsschutz, Ledermantel sowie Kevlar<sup>®</sup>- und Stahlgeflechthandschuhe vor den Folgen einer etwaigen Explosion schützen (siehe Kapitel 1.1).

**4.10.2. Kristallstrukturbestimmung von Magnesiumdiammindiazid.** Die Kristallstruktur von  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  wurde aus RÖNTGEN-Pulverdaten (Abbildung 4.6) ermittelt. Die Reflexindizierung mit dem WERNER-Algorithmus [120] ergab eine tetragonale Elementarzelle ( $a = 6,3519(1)$ ,  $c = 7,9176(2)$  Å). Anhand der beobachteten Regeln für das systematische Auftreten von Beugungsreflexen wurde die Raumgruppe  $I_{\frac{4}{m}}$  (Nr. 87) ermittelt. Die Strukturlösung erfolgte über die PATTERSON-Methode mit dem Programm EXPO [18]. Die Strukturverfeinerung wurde mit dem Programm GSAS [21] durchgeführt. Die thermischen

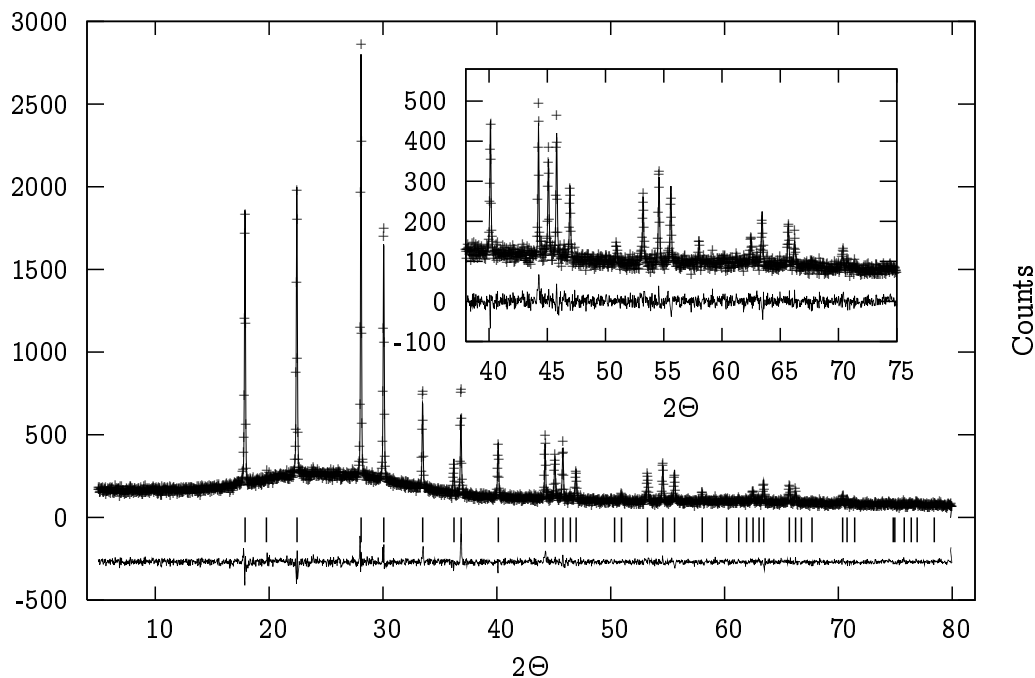


Abbildung 4.6: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) RÖNTGEN-Pulverdiffraktogramm sowie Differenz-Profil der RIETVELD-Verfeinerung von Magnesiumdiamindiazid. Die erlaubten Reflexe sind durch senkrechte Balken markiert

Auslenkungsparameter aller N-Atome konnten isotrop verfeinert werden, die des Mg-Atoms anisotrop. Alle kristallographischen Daten und Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst. Tabelle 4.8 zeigt Atomkoordinaten und isotrope bzw. anisotrope Auslenkungsparameter für  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$ . Tabelle 4.9 enthält die relevanten Atomabstände und Winkel. Erwartungsgemäß konnten die H-Atompositionen des vermutlich rotationsfehlgeordneten  $\text{NH}_3$ -Moleküls aus Pulverdaten nicht bestimmt werden. Der gemessen am Volumen der Elementarzelle der Raumgruppe und der frei verfeinerbaren Parameter eher mäßige  $R(F^2)$ -Wert von 0,11619 ist daher auf die hohe Restelektronenzahl von  $6e^-$  pro Zelle zurückzuführen.

**4.10.3. Strukturbeschreibung.** Wesentliche Baueinheit der  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$ -Struktur (Abbildung 4.7(a) auf Seite 64) ist das  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_4$ -Oktaeder, bei dem Magnesium axial<sup>f</sup> linear von zwei vermutlich rotationsfehlgeordneten<sup>g</sup> Ammoniakmolekülen (N(3)) und äquatorial quadratisch planar von vier Azid-Einheiten koordiniert ist (Abbildung 4.7(b)). Die

<sup>f</sup>Strenggenommen gibt es beim Oktaeder keine *axiale* und *äquatoriale* Position, gemeint sind hier mit äquatorial die quadratischen Ebenen, mit axial die beiden Spitzen der beiden quadratischen Pyramiden, in die das Oktaeder zerlegbar ist.

<sup>g</sup>durch Rotation um die Achse N(3)-Mg(1)-N(3)



Tabelle 4.7: Kristallographische Daten von  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$ .

chemische Formel	$\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$	Schrittweite	$0,25^\circ$
Formelmasse	$142,4062 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	interne Schrittweite	$0,01^\circ$
Formeleinheiten	2	gem. Datenpunkte	6999
Kristallsystem, RG	tetragonal, $I \frac{4}{m}$ (Nr. 87)	$N_{obs}$	57
Gitterparameter	$a = 6,3519(1) \text{ \AA}$ $c = 7,9176(2) \text{ \AA}$	Untergrundfunktion	Shifted CHEBYSHEV
Zellvolumen	$319,446(2) \text{ \AA}^3$	Koeffizienten	22
Strahlung	$\text{CuK}\alpha_1$	röntgen. Dichte	$1,481 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Diffraktometer	Stoe StadiP	Profilmfunktion	Pseudo Voigt
Detektor	lin. PSD, $\Delta 2\Theta = 5^\circ$	R-Werte	$wR_p = 0,0818$
$2\Theta$ -Bereich [ $^\circ$ ]	$5 \leq 2\Theta \leq 74,99$		$R_p = 0,0635$ $wR_{pBknd} = 0,0864$ $R_{pBknd} = 0,0741$ $R(F^2) = 0,11619$

Tabelle 4.8: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope bzw. anisotrope Auslenkungsparameter (Definition siehe 3.1.1) (in  $\text{\AA}^2$ ) für  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  aus der RIETVELD-Verfeinerung. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Wyck.	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}/iso$
Mg(1)	$2a$	0	0	0	0,0704
N(1)	$4c$	0	1/2	0	0,059(3)
N(2)	$8h$	0,3425(6)	0,0731(5)	0	0,045(2)
N(3)	$4e$	0	0	0,7210(5)	0,022(2)
	$U_{11} = U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Mg(1)	6,7(3)	7,7(4)	0	0	0

Tabelle 4.9: Atomabstände und Bindungswinkel in  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$ . Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Atom	Abstand [ $\text{\AA}$ ]	Atome	Winkel
Mg(1)	N(2)	2,224(4)	N(2)-N(1)-N(2)	$180^\circ$
	N(3)	2,209(4)	N(2)-Mg(1)-N(2)	$90^\circ$
N(1)	N(2)	1,103(4)	N(2)-Mg(1)-N(3)	$90^\circ$
			N(3)-Mg(1)-N(3)	$180^\circ$

einzigste, kristallographisch unabhängige Azid-Einheit wird von den Atomen N(1) (Schwerpunkt der Azid-Einheit) und N(2) aufgebaut (Abbildung 4.7(a)). Diese Baueinheiten sind im Kristall über die Azidbrücken zu unendlich ausgedehnten Schichten verknüpft (Abbildung

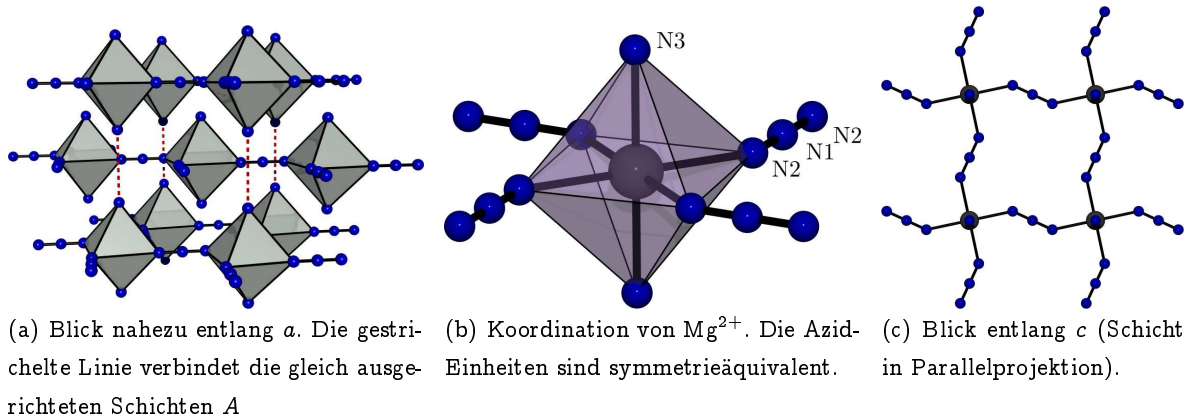


Abbildung 4.7: Kristallstruktur von  $Mg(NH_3)_2(N_3)_2$ . Deutlich ist die Stapelfolge der Schichten  $A, B, A, \dots$  und die (Links)verdrehung der Oktaeder um die Achse  $N(3)-Mg(1)-N(3)$  zu erkennen.

4.7(c)). Die Stapelung der Schichten entlang  $c$  erfolgt nun dergestalt, daß die freien Oktaederspitzen der einen Schicht genau zwischen die Oktaederspitzen der jeweils anderen Schicht ragen (Abbildung 4.7(a)). Man erhält so die Stapelfolge  $A, B, A, \dots$  der  $Mg^{[O]}(NH_3)_{2/1}^{[2I]}(N_3)_{4/2}^{[2I]}$ -Schichten. Obwohl der Winkel zwischen dem linearen Azidion und  $Mg^{2+}$  nicht  $180^\circ$  beträgt, wird in der obigen Beschreibungsform das Symbol  $(N_3)_{4/2}^{[2I]}$  gewählt, da der Winkel zwischen dem Schwerpunkt ( $N(1)$ ) des Azidions und den beiden angrenzenden  $Mg^{2+}$ -Ionen  $180^\circ$  beträgt. Jede Schicht für sich genommen hat also die Zusammensetzung  $Mg(NH_3)_2(N_3)_2$ . Es handelt sich bei der vorliegenden Struktur um eine Variante des vom  $ReO_3$ -Typ abgeleiteten  $SnF_4$ -Typs: Denkt man sich jeden Anionenplatz der  $SnF_4$ -Struktur in der äquatorialen Ebene des  $MX_6$ -Oktaeders durch eine Azid-Einheit ersetzt und die Spitzen durch  $NH_3$ -Moleküle, dann gelangt man zur Struktur von Magnesiumdiammindiazid. Gegenüber der  $ReO_3$ -Struktur sind die Schichten um  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  versetzt. Im Gegensatz zum  $SnF_4$ -Typ erlaubt das dreiatomige Azidion eine Verdrehung aller Oktaeder gegen den Uhrzeigersinn (Blick entlang  $c$ , Abbildung 4.7(c)). Der Verdrehungswinkel beträgt bei den  $Mg(NH_3)_2(N_3)_4$ -Oktaedern  $12^\circ$ . Es existiert bislang keine weitere Struktur mit zwei- oder dreiatomigen Anionen, die sich in der beschriebenen Weise vom  $SnF_4$ -Typ herleitet, bei der also die Oktaeder in einer Schicht gleichsinnig verdreht sind.

**4.10.4. IR-Spektroskopie.** Das Infrarotspektrum (Abbildung 4.8(a)) von Magnesiumdiammindiazid zeigt für Azide charakteristische Schwingungsfrequenzen der IR-aktiven Atomgruppen. Die ausschließlich  $\mu$ -1,3  $EE$  ( $EE$  = „end to end“, zur Nomenklatur siehe [108]) verbrückenden Azid-Einheiten lassen sich vor allem an den besonders intensiven  $\nu_{as}(N_3)$ -Schwingungen zwischen  $2036$  und  $2138\text{ cm}^{-1}$  identifizieren. Zur zweifelsfreien Identifizierung

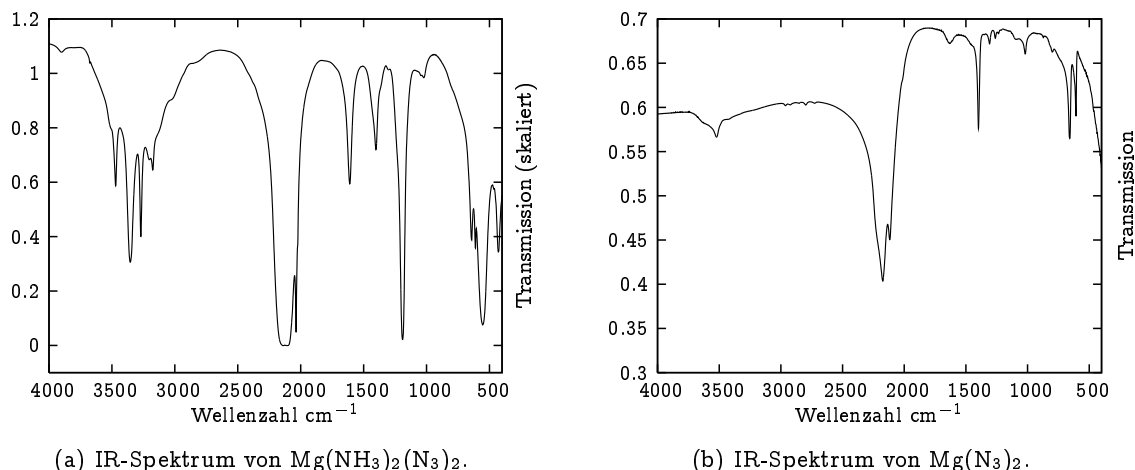


Abbildung 4.8: IR-Spektren der Magnesiumazide (KBr-Preßling).

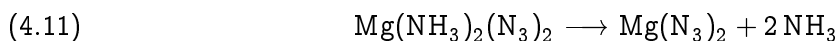
der  $\text{NH}_3$ -Liganden dient vor allem die starke  $\delta_{as}(\text{HNN})$ -Schwingung bei  $1610 \text{ cm}^{-1}$ . Der Bereich über  $3000 \text{ cm}^{-1}$  eignet sich weniger gut zur Identifizierung der  $\text{NH}_3$ -Liganden ( $\nu(\text{NH})$ -Schwingungen), da hier bei kristallinen Metallaziden stets Kombinations- und Oberschwingungen der Azid-Einheiten auftreten. Ebenfalls dem Ammoniakliganden zugeordnet wird die sehr starke  $\delta_s(\text{HNN})$ -Schwingung bei  $1190 \text{ cm}^{-1}$ .

Das RAMAN-Spektrum konnte aufgrund sehr hoher Fluoreszenz, wie sie bei allen magnesiumhaltigen Aziden beobachtet wurde, nicht ausgewertet werden.

**4.10.5. Amminkomplexe vom Typ  $\text{M}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ ,  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Cd}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ .** Da Azide Pseudohalogenide sind, empfiehlt sich ein Vergleich der  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$ -Struktur mit Amminkomplexen vom Typ  $\text{M}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ . Bereits BILTZ et al. untersuchten die Aufnahmefähigkeit für Ammoniak an den Chloriden, Bromiden und Iodiden des Magnesiums [121]. Die Verbindungen des Typs  $\text{M}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$  mit  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Cd}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  und  $\text{I}$  konnten jedoch nicht isoliert werden. Erst später gelang ihre Darstellung auf ammonothermaleme Wege [122]. Im Gegensatz zu  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  treten bei den Magnesiumdiammindihalogeniden kantenverknüpfte  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2\text{X}_4$ -Oktaeder auf, die unendlich ausgedehnte Stränge bilden und jene wiederum bilden eine Stabpackung.  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$  sind isotyp zu der entsprechenden Cadmiumverbindung,  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2$  bildet einen eigenen Strukturtyp [122]. Keine dieser beiden Strukturtypen wäre beim Magnesiumdiammindiazid wahrscheinlich, da dies zum Auftreten von  $\mu$ -1,1 Azidbrücken führen würde. Zwar ist diese Verbrückungsart von einem Cadmiumkomplex bekannt [119], jedoch bei hochpolymeren Verbindungen wie im vorliegenden Falle sowie bei Cadmiumazid selbst (Kapitel 4.9) nicht beobachtet worden.

4.11. Darstellung von  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2 \cdot x \text{NH}_3$ ,  $x = 0,678$ 

Aus dem röntgenamorphen Rohprodukt aus Kapitel 4.10.1 läßt sich ebenfalls röntgenamorphes  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2 \cdot x \text{NH}_3$ ,  $x = 0,678$ , das im Folgenden kurz „Magnesiumazid“ genannt werden soll, herstellen. Dazu verbringt man *maximal* 100 mg des Rohprodukts in ein Glasrohr mit Ansatz und erhitzt es im Hochvakuum allmählich auf 180 °C. Man beginnt bei 90 °C und steigert die Temperatur innerhalb einer Woche in solchem Maße, daß der Druck nicht über  $6 \cdot 10^{-6}$  mbar ansteigt. Aufgrund der Erfahrungen mit Magnesiumdiamminidiazid (Kapitel 4.10) erschien weitere Temperatursteigerung aufgrund der Explosionsgefahr nicht sinnvoll. Wenn der Enddruck der Pumpe ( $2 \cdot 10^{-6}$  mbar) nach ca. drei Wochen erreicht ist, wird kein  $\text{NH}_3$  mehr in Freiheit gesetzt (Gleichung 4.11) und man läßt das Reaktionsprodukt abkühlen. Auf diese Weise erhält man nahezu wasserstoffreies Magnesiumazid. Die Elementaranalyse, die das Mikroanalytische Labor Pascher durchführte (siehe 1.1), ergab einen Wasserstoffgehalt von 1,71 %. Daraus ergibt sich<sup>h</sup> die chemische Formel „ $\text{Mg}(\text{N}_3)_2 \cdot x \text{NH}_3$ ,  $x = 0,678$ “ und eine molare Masse  $M = 119,893$  g/mol. Da bei noch längerem Erhitzen im Hochvakuum Thermolyse in Stickstoff und Magnesiumnitrid beginnt (Farbänderung nach Gelbgrün), kann der verbliebene Wasserstoff im Hochvakuum nicht restlos entfernt werden.



Das IR-Spektrum von  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2 \cdot x \text{NH}_3$ ,  $x = 0,678$  (Abbildung 4.8(b)) weist jedoch signifikante Unterschiede zum Edukt  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  auf. So ist die  $\delta_{as}(\text{HNH})$ -Schwingung bei  $1610 \text{ cm}^{-1}$  nur noch als Schulter vertreten, ebenso wie die  $\delta_s(\text{HNH})$ -Schwingung bei  $1190 \text{ cm}^{-1}$ . Die Moden über  $3000 \text{ cm}^{-1}$  sind im röntgenamorphen Magnesiumazid ebenfalls nur sehr schwach ausgeprägt. Ihre schwache Ausprägung weist sowohl auf einen geringen Wasserstoffgehalt (in Form von Ammin-, Amid- oder Imid-Liganden) hin (Abbildung 4.8(b)), als auch auf schwache Ausprägung der Oberschwingungen  $\nu_{as}/\nu_s(\text{N}_3)$  in diesem Bereich, die bei allen hier untersuchten, kristallinen und wasserstofffreien Metallaziden beobachtet werden<sup>i</sup>. So weisen die IR-Spektren von intensiv getrocknetem  $\text{KN}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  oder  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$  (Kapitel 4.9.4, Abbildung 4.5) stark ausgeprägte Oberschwingungen im Bereich um  $3000 \text{ cm}^{-1}$  auf. Man kann also bei *Abwesenheit* von Moden im Bereich um  $3000 \text{ cm}^{-1}$  auf *Abwesenheit* von Wasserstoff in der jeweiligen Probe schließen, nicht aber bei *Anwesenheit* der Moden auch auf *Anwesenheit* von Wasserstoff. Dazu bedient man sich besser der  $\delta_s(\text{HNH})$  Deformationsschwingungen um  $1600 \text{ cm}^{-1}$  bzw. der  $\delta_{as}(\text{HNH})$  Deformationsschwingungen um  $1100 \text{ cm}^{-1}$ .

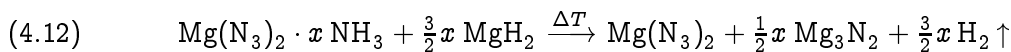
<sup>h</sup>unter der begründeten Voraussetzung, daß es sich um ein Diazid handelt.

<sup>i</sup>Gute Ausprägung der Oberschwingungen ist zugleich ein Hinweis auf gute Kristallisation der jeweiligen Probe. Bei amorphen Aziden sind die Banden der Oberschwingungen nicht scharf ausgebildet.

Bei der Handhabung von Magnesiumazid sollte man sich durch wirksame Schutzkleidung wie Vollgesichtsschutz, Ledermantel sowie Kevlar<sup>®</sup>- und Stahlgeflechthandschuhe vor den Folgen einer etwaigen Explosion schützen (siehe Kapitel 1.1).

#### 4.12. Vorschläge zur Verbesserung der Darstellung von $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$

Die Darstellung von vollständig wasserstofffreiem  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$  gelang hier noch nicht<sup>j</sup>. Gleichwohl ist man dem Ziel schon näher gekommen. Im Hinblick auf die Hochdruck-Hochtemperatursynthese von Nitridophosphaten ist es aber wünschenswert, vollständig wasserstofffreies  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$  zu erhalten. Wie in Kapitel 4.11 experimentell belegt, reicht offenbar die Flüchtigkeit des  $\text{NH}_3$  nicht aus, bzw. ist die Acidität des  $\text{Mg}^{2+}$ -Ions zu groß, um durch Hochvakuum-Zersetzung des Magnesiumdiammindiazids binäres  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$  herzustellen. Ein möglicher Ausweg könnte die Umsetzung mit Magnesiumhydrid  $\text{MgH}_2$  sein (Gleichung 4.12). Man erhielte dann durch Komproportionierung des *protischen* Wasserstoffs im  $\text{NH}_3$  mit dem *hydridischen* Wasserstoff im  $\text{MgH}_2$  ein Gemenge aus geringen Mengen  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  und  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$ , was als Precursor für eine Hochdruck-Hochtemperatursynthese sehr gut geeignet sein sollte.

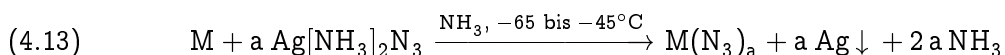


Dafür enthielte der Precursor keinen, die Kristallisation von Nitridophosphaten behindernden Wasserstoff mehr. Vorstellbar wäre eine Reaktion nach Gleichung 4.12 in einem Palladium-Einschlußrohr, das die Diffusion von Wasserstoff durch die Wandung erlaubt und somit die Reaktion begünstigt. Eine denkbare Nebenreaktion könnte die Reduktion des Azid-Ions  $\text{N}_3^-$  zum Nitrid-Ion  $\text{N}^{3-}$  sein. Eine solche Umsetzung wurde hier nicht mehr versucht und bleibt nachfolgenden Chemikern überlassen, die sich mit der Darstellung von Metallaziden befassen. Stattdessen wurde nicht vollständig wasserstofffreies  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$  als Precursor für die Darstellung von magnesiumhaltigen Nitridophosphaten verwendet (Kapitel 6.3).

#### 4.13. Zinn(II)azid $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$

Die Versuche zur Darstellung von lösungsmittelfreiem Zinn(II)azid mit etablierten Methoden (Kapitel 4.8 auf Seite 50) waren nicht erfolgreich. Die Möglichkeit, Zinnazid aus basischem  $\text{Sn}_3\text{N}_2$  und saurem  $\text{NH}_4\text{N}_3$  in einem ähnlichen Verfahren herzustellen, wie es in Kapitel 4.10 anhand der Magnesiumazide beschrieben wurde, kam aufgrund der komplizierten Darstellung der sehr schlecht charakterisierten Substanz „ $\text{Sn}_3\text{N}_2$ “ [123] nicht in Frage. Die Existenz von  $\text{Sn}_3\text{N}_2$  wurde zudem nicht nachgewiesen und ist bislang zweifelhaft. Stattdessen wurde ein weiteres, neues Verfahren entwickelt, das es gestattet, viele Metallazide unedler Metalle darzustellen, *unabhängig* von der Basizität ihrer Nitride. Dabei setzt man das elementare Metall M mit der Wertigkeit a in flüssigem  $\text{NH}_3$  mit darin aufgelöstem Silberazid  $\text{AgN}_3$  in einer Redoxreaktion nach Gleichung 4.13 um.

<sup>j</sup>„Der Anfang ist die Hälfte des Ganzen“ (*Aristoteles*).



Reines, flüssiges  $\text{NH}_3$  wird mit Hilfe der in Kapitel 1.4 auf Seite 15 beschriebenen Apparatur hergestellt und für die mitunter einige Tage dauernden Reaktionen durch einen Kryostaten temperiert. Die Redoxreaktion nach Gleichung 4.13 läuft trotz der großen Unterschiede im Redoxpotential von Silber und dem unedlen Metall M (hier Zinn) deswegen so langsam ab, weil  $\text{Ag}^+$  in flüssigem Ammoniak als Diamminkomplex vorliegt und die Konzentration an freiem  $\text{Ag}^+$  sehr gering ist. In wäßriger Lösung läuft die Reaktion nicht ab; hier reduziert meist nascierender Wasserstoff, der durch Oxidation des unedlen Metalls durch Wasser entsteht, das Azid zu Ammoniak, ganz abgesehen davon, daß Silberazid in Wasser unlöslich ist und sich darüberhinaus basische Azide bilden würden.

**4.13.1. Präparation.** Bei einer typischen Präparation werden 3 g Silberazid (Kapitel 4.5) in einem ausgeheizten, lichtgeschützten SCHLENK-Rohr bis zur Druckkonstanz im Hochvakuum getrocknet. Dann kondensiert man unter Trockeneiskühlung etwa 70 ml Ammoniak auf und rührt mit einem Magnetrührwerk *vorsichtig* solange bis sich das  $\text{AgN}_3$  vollständig aufgelöst hat<sup>k</sup>. Danach rührt man kräftig weiter und verbringt im Argongegenstrom die halbe molare Menge (1,18 g) Zinnpulver in die Lösung. Nach etwa 10 d kräftigen Rührens ist die Reaktion beendet. Das bei der Reaktion entstehende Silber bildet lange, metallisch glänzende Nadeln (Abbildung 4.9(a)), die sich vorwiegend am oberen Rand des Flüssigkeitsspiegels abscheiden. Daher sollte man, um vollständigen Umsatz zu erreichen, alle zwei Tage mit einem Kunststoffspatel die Verkrustungen im Argongegenstrom lösen.

Bei der Arbeit mit Zinnazid, Silberazid und deren Lösungen ist es ratsam entsprechende Schutzkleidung, wie Kettenhandschuhe, Kevlar<sup>®</sup>-Handschuhe, Splitterschutzmantel, Gesichtsschutz und geerdete Schuhe zu tragen, da beide Verbindungen *äußerst* explosionsgefährlich sind.

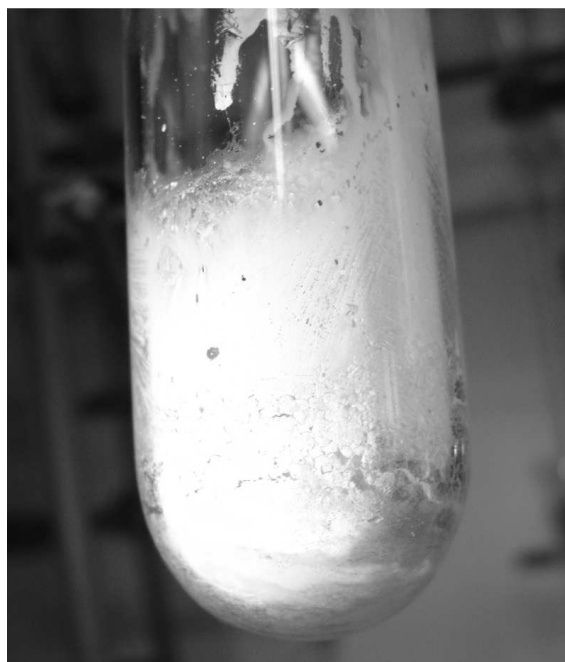
Die Lösung wird nun über eine Umkehrfritte filtriert. Diese muß zuvor gut ausgeheizt worden sein, da  $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$  sehr hygroskopisch ist. Außerdem muß die gesamte Filtrationsapparatur auf ca.  $-60^\circ\text{C}$  gebracht werden, um plötzliches Aufsieden des  $\text{NH}_3$ , was mit einem Platzen der Apparatur verbunden wäre, zu verhindern. Nach Umfüllen der Lösung in die Umkehrfritte, läßt man die Apparatur am besten solange im Kühlschrank bei  $-60^\circ\text{C}$  stehen, bis die Filtration erfolgt ist<sup>1</sup>. Danach läßt man das Ammoniak abdampfen. Das  $\text{NH}_3$  kann ohne Bedenken in die Vorratsfalle der Ammoniakapparatur zurückkondensiert werden und steht für weitere Ansätze zur Verfügung. Der feste und farblose Rückstand besteht aus

<sup>k</sup>solange noch festes Silberazid vorhanden ist, besteht Explosionsgefahr durch Reibung der Azidkörner zwischen Rührkern und Glaswand.

<sup>1</sup>Die Filtration kann bei Verwendung einer Umkehrfritte ohne Druckausgleich beschleunigt werden, indem man die Vorlage mit Trockeneis kühlt und die Lösung ganz leicht mit der durch einen Handschuh geschützten Hand anwärmt.



(a) Abscheidung von Silber-Nadeln bei der Reaktion von Silberazid mit Zinn.



(b) Festes Zinnazid nach dem Abdampfen des Ammoniaks.

Abbildung 4.9: Reaktionsprodukte der Reaktion von Zinn mit Silberazid.

$\text{Sn}(\text{N}_3)_2 \cdot x \text{NH}_3$  (Abbildung 4.9(b)), der Rückstand auf der Fritte aus elementarem Silber (Abbildung 4.9(a)). Nicht vollständiger Umsatz ist daran zu erkennen, daß sich das Rohprodukt, wenn es dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, nach einiger Zeit leicht grau bis braun färbt, was auf die Anwesenheit lichtempfindlichen Silberazids (siehe Fußnote c auf Seite 48) schließen läßt. Um Zinnazid von anhaftendem oder komplexierendem  $\text{NH}_3$  zu befreien, wurde die Probe bei  $50^\circ\text{C}$  im Hochvakuum einer Turbomolekular-Pumpe (Kapitel 1.3.2 auf Seite 15) über drei Tage behandelt, bis der Enddruck der Pumpe erreicht war ( $2 \cdot 10^{-6}$  mbar). Man erhält farbloses wasserstofffreies  $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ . Sowohl  $\text{Sn}(\text{N}_3)_2 \cdot x \text{NH}_3$  als auch  $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$  sind hydrolyseempfindlich und müssen unter Schutzgas gehandhabt werden.

**4.13.2. Pulverdiffraktometrie an  $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ .** Die Pulverdiffraktogramme von rohem, nach 4.13.1 gewonnenem Zinnazid eignen sich nicht für eine Strukturlösung aus Pulverdaten (Abbildung 4.10). Einkristalle konnten ebenfalls nicht gewonnen werden. Ein Tempern der Probe mit und ohne Anwesenheit von Ammoniumazid, wie es bei der Gewinnung von kristallinem Magnesiumdiamminidiazid (Kapitel 4.10.1) erfolgreich gewesen war, verbesserte bei Zinnazid die Kristallinität nicht – im Gegenteil – getemperte Proben zeigten im Pulverdiffraktogramm besonders breite Reflexe. Versuche zur Verbesserung der Kristallisation durch Wärmebehandlung wurden bis  $150^\circ\text{C}$  unternommen. Spätestens ab dieser Temperatur treten

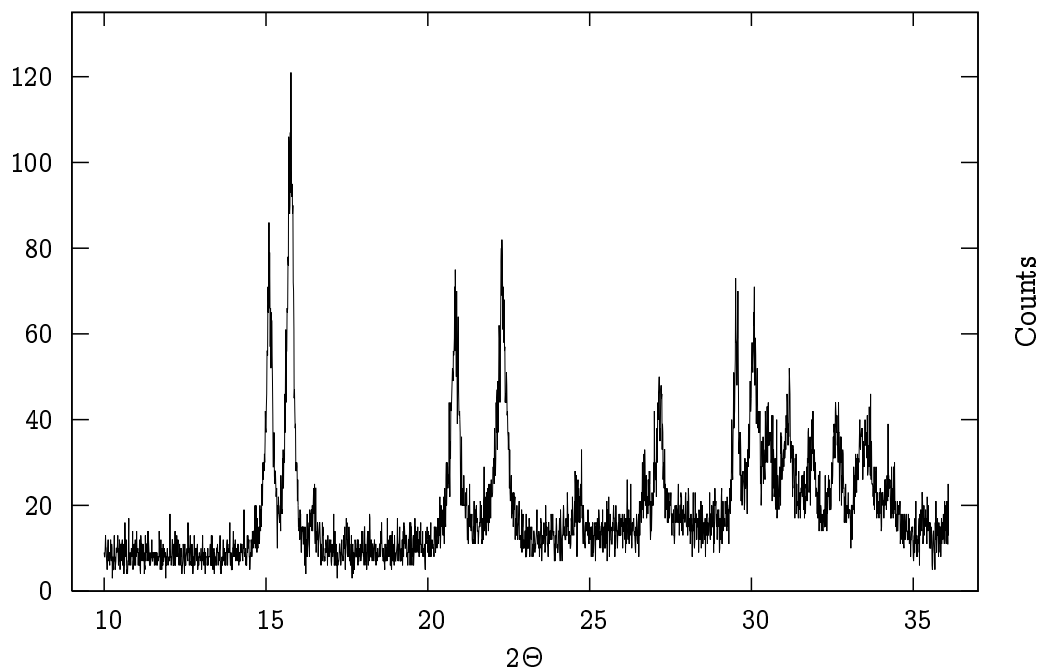


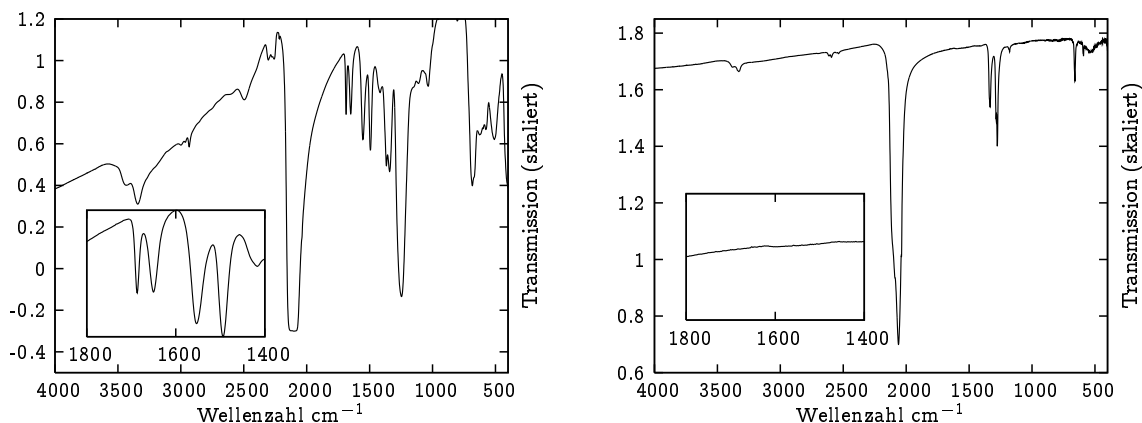
Abbildung 4.10: Pulverdiffraktogramm von Zinnazid (Messung an  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung, Aufnahmedauer ca. 12 h). Die Kristallinität der Probe läßt eine Indizierung und Strukturlösung aus Pulverbeugungsdaten nicht zu.

stets äußerst heftige Explosionen auf. Die Gefährlichkeit von Zinnazid entspricht von daher etwa jener des Silberazids<sup>m</sup>. Im Hochvakuum behandeltes Zinnazid ist röntgenographisch amorph.

**4.13.3. IR-Spektroskopie und Elementaranalyse.** Die IR-Spektren von Zinnazid (Abbildung 4.11) zeigen charakteristische Banden, die die Verbindung als Azid ausweisen. Eindeutiges Charakterisierungsmerkmal für Metallazide sind die sehr ausgeprägten  $\nu_{as}(\text{N}_3)$ -Banden zwischen  $1900\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$  und die asymmetrische N–N Valenzschwingung  $\nu_s(\text{N}_3)$  bei  $1275\text{--}1340\text{ cm}^{-1}$ . Zwischen dem Rohprodukt, das nach dem Abdampfen von  $\text{NH}_3$  anfällt und dem wasserstofffreien (ammoniakfreien) Zinnazid, das durch Behandlung des Rohproduktes im Hochvakuum entsteht, kann IR-spektroskopisch unterschieden werden. Das Rohprodukt zeigt ausgeprägte H–N–H-Deformationsschwingungen bei  $1690, 1650, 1552$  und  $1495\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 4.11(a)), die das binäre  $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$  nicht mehr zeigt (Abbildung 4.11(b)). Für eine Zuordnung der Banden siehe Abbildung 4.11. Die Elementaranalyse, die durch das Mikroanalytische Labor Pascher vorgenommen wurde, bestätigt im Rahmen der Meßgenauigkeit die chemische Formel „ $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ “ der Verbindung:  $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$   $M = 202,75\text{ g/mol}$ : Sn 58,1 (ber. 58,55), N 41,0 (ber. 41,45 Gew. %).

<sup>m</sup>Dies beruht lediglich auf einer Einschätzung; Fallhammerexperimente und dergleichen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.





(a) IR-Spektrum von *rohem* Zinnazid. Es treten Banden bei 1690, 1650, 1552 und  $1495\text{ cm}^{-1}$  auf, was auf  $\delta_{as}(\text{HNH})$ -Schwingungen und somit auf die Anwesenheit von  $\text{NH}_3$  hinweist

(b) IR-Spektrum von im HV behandelten Zinnazid. Die  $\delta_{as}(\text{HNH})$  Schwingungen um  $1600\text{ cm}^{-1}$  sind verschwunden. Die Verbindung ist  $\text{NH}_3$ -frei.

Abbildung 4.11: IR-Spektren der Zinn(II)azide (KBr-Preßling). Folgende IR-Banden lassen sich in  $\text{NH}_3$ -freiem  $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$  zuordnen (Abbildung 4.11(b)): **1:**  $\nu_{as}/\nu_s(\text{N}_3)$ ,  $3300\text{-}3380\text{ cm}^{-1}$  (IR;  $\nu_{as}+\nu_s(\text{N}_3)$ ); **2:**  $2540\text{-}2620\text{ cm}^{-1}$  (IR;  $2\nu_s(\text{N}_3)$ ); **3:**  $1900\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$  (IR;  $\nu_{as}(\text{N}_3)$ ); **4:**  $1275\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$  (IR;  $\nu_s(\text{N}_3)$ ); **5:**  $1175; 1180\text{ cm}^{-1}$  (IR,  $\nu_{as}(\text{N}_3)$ ); **6:**  $590; 660\text{ cm}^{-1}$  (IR;  $\gamma(\text{N}_3)/\delta(\text{N}_3)$ )

#### 4.14. Mangan(II)azid $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$

**4.14.1. Präparation.** Das an Zinn(II)azid (Kapitel 4.13) erprobte Verfahren zur Darstellung von Metallaziden konnte erfolgreich auf die Darstellung von Mangan(II)azid  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$  ausgeweitet werden. Dazu wurden in einem typischen Ansatz in Analogie zu Kapitel 4.13.1 3 g Silberazid (Kapitel 4.5) in einem ausgeheizten, lichtgeschützten SCHLENK-Rohr bis zur Druckkonstanz im Hochvakuum getrocknet und in etwa 70 ml flüssigem Ammoniak gelöst. Danach verbringt man im Argongegenstrom 0,55 g fein pulverisiertes Mangan in die Lösung. Die Reaktion ist nach etwa 9 d beendet. Wie auch bei der Darstellung von Zinn(II)azid bilden sich am oberen Rand des SCHLENK-Rohres Krusten eines Gemenges von Silberazid und Mangan, die man im Argongegenstrom mittels eines Kunststoffspatels *vorsichtig* entfernt. Das elementare Silber fällt hier jedoch als graues bis braunes Pulver an, das bei der nachfolgenden Filtration gelegentlich Probleme bereitet. Zweckmäßigerweise führt man die Filtration daher in einer auf ca.  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  temperierten Umkehrfritte über Nacht durch. Nach Abdampfen des  $\text{NH}_3$  erhält man einen farblosen, aus  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2 \cdot x\text{ NH}_3$  bestehenden Rückstand. Auf der Fritte bleibt Silberpulver zurück. Zur Befreiung des Manganazids von  $\text{NH}_3$  wurde der Körper im Hochvakuum einer Turbomolekular-Pumpe behandelt. Dazu wurde die in einem SCHLENK-Rohr befindliche Probe (nicht mehr als etwa 150 mg) im Hochvakuum auf  $50\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und dort bis zur Unterschreitung von  $3,5 \cdot 10^{-6}$  mbar (etwa 2 d) belassen, dann innerhalb von 10 h auf  $100\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und etwa 4 d bis zur Erreichung des Enddrucks von  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar bei

dieser Temperatur belassen. Das so gewonnene Produkt ist wasserstofffrei und besteht aus  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$ . Sowohl  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2 \cdot x \text{NH}_3$  als auch  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$  sind hydrolyseempfindlich und müssen unter Schutzgas gehandhabt werden.

**4.14.2. Pulverdifraktometrie an  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$ .** Da mit oben beschriebener Synthese keine Einkristalle hergestellt werden konnten, wurde versucht das rohe, weitgehend röntgenamorphe  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2 \cdot x \text{NH}_3$  bei erhöhter Temperatur unter Einwirkung von Ammoniumazid zu kristallisieren, in der Hoffnung, eine kristalline und definierte Verbindung zu erhalten. Dazu wurde das in Kapitel 4.10.1 auf Seite 60 beschriebene Verfahren auf Mangan(II)azid adaptiert. Die Kristallisation wurde bei  $160^\circ\text{C}$  (Aufheizrate  $12^\circ\text{C}/\text{h}$ ) in einem Einschlußrohr aus Duran<sup>®</sup> mit 100 mg  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2 \cdot x \text{NH}_3$  und 86 mg (etwa die doppelte molare Menge) mit einer Dauer zwischen 2 und 8 d durchgeführt. Die Pulverdifraktogramme einer 2 und einer 8 Stunden getemperten Probe zeigt Abbildung 4.12. Evident ist die für die lange Meßdauer und den kleinen  $2\Theta$ -Bereich mäßige Auflösung der Diffraktogramme (geringes Signal-zu-Rausch-Verhältnis). Um eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses auf  $\frac{1}{5}$  (auch dann ist die Auflösung eher mäßig) bei einem  $2\Theta$ -Bereich von  $70^\circ$  zu erreichen, müßte die Meßdauer bei gleicher Probenqualität auf mindestens 72,5 d erhöht werden<sup>n</sup>. Die weiterführende Auswertung der Messungen scheiterte daran, daß kein bei Manganaziden registriertes Diffraktogramm indiziert werden konnte. Zudem unterscheiden sich die Messungen, welche bei unterschiedlichen Temperzeiten erhalten wurden (Abbildung 4.12 und Ausschnittsvergrößerung hieraus). Bei Verlängerung der Temperzeiten deutlich über 8 d, wird die Qualität des Pulvers wieder schlechter (Abbildung 4.12, blau gezeichnetes Diffraktogramm), so daß keine scharfen Reflexe mehr beobachtet werden können. Offensichtlich existiert bei den gewählten Kristallisationsbedingungen kein Einphasengebiet von  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$  oder einem definierten Amminazid  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2 \cdot x \text{NH}_3$ .

Die im Hochvakuum (Kapitel 4.14.1) hergestellten Proben von ammoniakfreiem binärem  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$  sind röntgenographisch amorph.

**4.14.3. IR-Spektroskopie und Elementaranalyse.** Die IR-Spektren von Mangan(II)azid (Abbildung 4.13) zeigen diejenigen charakteristischen Banden, die die Verbindung als Azid ausweisen. Eindeutiges Charakterisierungsmerkmal für Metallazide sind die sehr ausgeprägten  $\nu_{as}(\text{N}_3)$ -Banden zwischen  $2001$  und  $2134 \text{ cm}^{-1}$  sowie die  $\nu_s(\text{N}_3)$ -Bande zwischen  $1275$  und  $1370 \text{ cm}^{-1}$ . Zwischen dem Rohprodukt, das nach dem Abdampfen von  $\text{NH}_3$  anfällt und dem wasserstofffreien (ammoniakfreien) Manganazid, das durch Behandlung des Rohproduktes im Hochvakuum entsteht, kann IR-spektroskopisch unterschieden werden. Das Rohprodukt zeigt eine ausgeprägte H–N–H-Deformationsschwingung bei  $1602 \text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 4.13(a)), die das binäre  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$  nicht mehr zeigt (Abbildung 4.13(b)). Für eine Zuordnung der Banden siehe Abbildung 4.13. Im Gegensatz zu Zinn(II)azid (Kapitel 4.13) werden bei

<sup>n</sup>Die Rauschbreite fällt mit  $\frac{1}{\sqrt{n}}$ ,  $n$  ist die Meßdauer, siehe auch Kapitel 2.1.4.3.

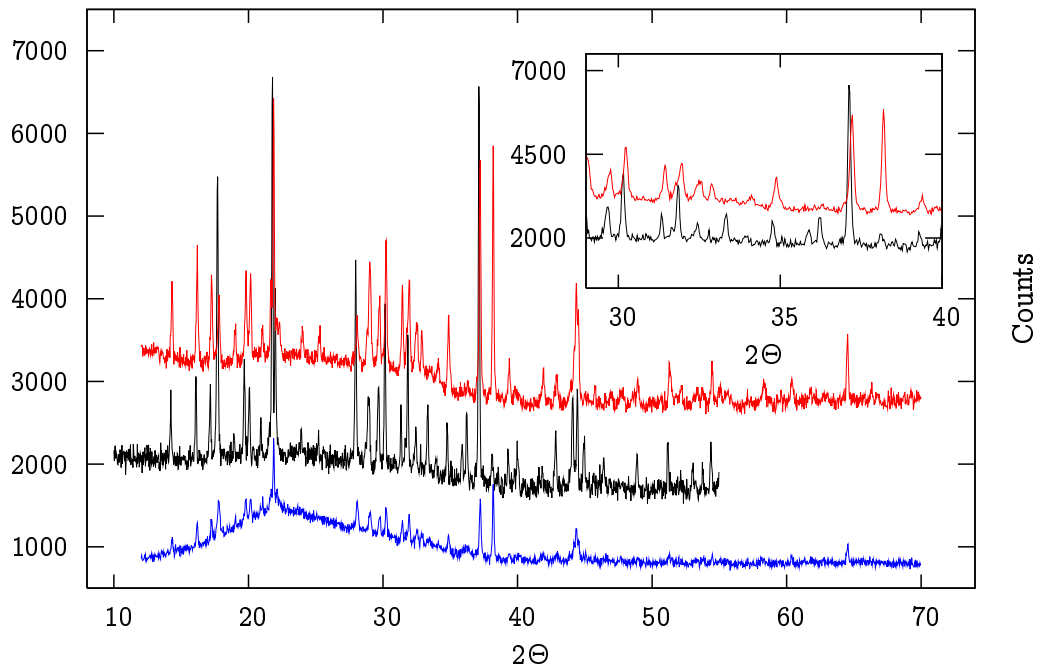
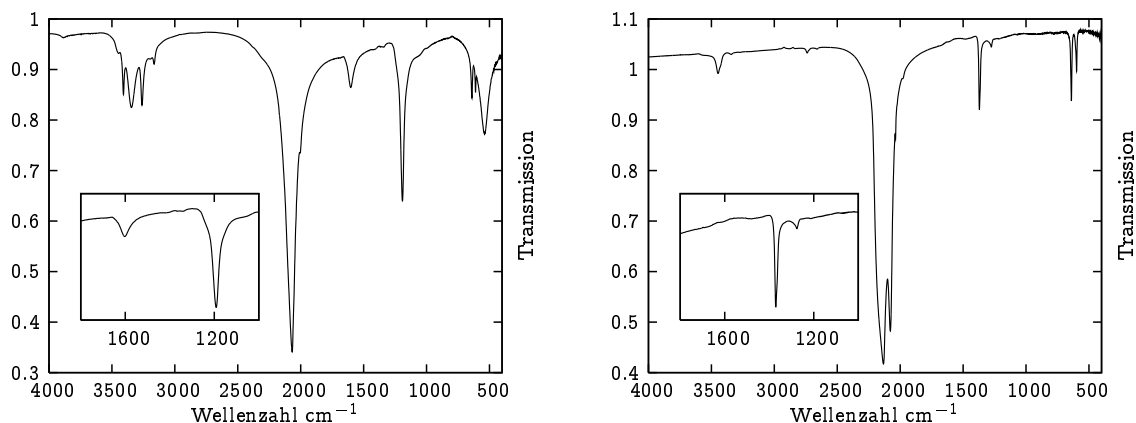


Abbildung 4.12: Pulverdiffraktogramme zweier nach dem Verfahren in Kapitel 4.10.1 beschriebenen Methode gewonnenen Proben von Mangan(II)azid (Messung an  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung). Temperzeiten der Proben: Probe 1 rot, 2 d; 2 schwarz, 8 d und Probe 3 blau, 10 d. Die Temperatur betrug bei allen Proben  $160^\circ\text{C}$ , die Meßdauer betrug bei Probe 1 und 2 2,5 d und bei Probe 3 ca. 0,5 d.

Mangan(II)azid zwei  $\nu_{as}(\text{N}_3)$ -Banden beobachtet, was auf unterschiedlich koordinierte Azid-Einheiten hinweist. Die Aufspaltung der Banden deutet sich bereits bei der ammoniakhaltigen Verbindung an (Abbildung 4.13(a)). Die Elementaranalyse, die durch das Mikroanalytische Labor Pascher vorgenommen wurde, bestätigt im Rahmen der Meßgenauigkeit die chemische Formel „ $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$ “ der Verbindung:  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$   $M = 138,98$  g/mol: Mn 39,5 (ber. 39,5), N 60,4 (ber. 60,5 Gew.%).

#### 4.15. Zinkazide

Binäres Zinkazid  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  wird seit langem in der Literatur diskutiert [85, 86], es konnte jedoch nicht umfassend charakterisiert werden, wohingegen Zinkdiamindiazid [124] dargestellt und charakterisiert werden konnte. Bisher ging man zur Darstellung von Zinkaziden meist von Zinkdiethyl  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und wasserfreier Stickstoffwasserstoffsäure in Diethylether als Lösungsmittel aus (Reaktion analog Gleichung 4.7 auf Seite 49). Die auf diese Weise erhaltenen Zinkazide können aber nicht vollständig von komplexierendem und anhaftendem Ether befreit werden und eignen sich nicht für die Hochdruck-Hochtemperatursynthese von Nitridophosphaten. Dieses Verhalten war nach den Erfahrungen mit Magnesiumaziden aufgrund der ähnlichen chemischen Eigenschaften von  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  zu erwarten. Nach dem



(a) IR-Spektrum von  $\text{Mn}(\text{NH}_3)_x(\text{N}_3)_2$ . Die Anwesenheit von  $\text{NH}_3$  wird durch die Banden  $\delta_{as}(\text{HNH})$  bei  $1602\text{ cm}^{-1}$  und  $\delta_s(\text{HNH})$  bei  $1191\text{ cm}^{-1}$  angezeigt. (b) IR-Spektrum von  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$ . Die Verbindung ist  $\text{NH}_3$ -frei, H-N-H-Deformationsschwingungen im Bereich um  $1600\text{ cm}^{-1}$  werden nicht beobachtet.

Abbildung 4.13: IR-Spektren der Manganazide (KBr-Preßling). Folgende IR-Banden lassen sich in  $\text{NH}_3$ -freiem  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$  zuordnen (Abbildung 4.13(b)): **1:**  $\nu_{as}/\nu_s(\text{N}_3)$ ,  $3426\text{--}3447\text{ cm}^{-1}$  (IR;  $\nu_{as} + \nu_s(\text{N}_3)$ ); **2:**  $2740\text{ cm}^{-1}$  (IR;  $2\nu_s(\text{N}_3)$ ); **3:**  $2078\text{--}2134\text{ cm}^{-1}$  (IR;  $\nu_{as}(\text{N}_3)$ ); **4:**  $1275\text{--}1370\text{ cm}^{-1}$  (IR;  $\nu_s(\text{N}_3)$ ); **5:**  $598$ ;  $640\text{ cm}^{-1}$  (IR;  $\gamma(\text{N}_3)/\delta(\text{N}_3)$ )

in Kapitel 4.13.1 beschriebenen Verfahren konnte sowohl Zinkdiammindiazid  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  als auch Zinkazid  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  dargestellt werden.

#### 4.15.1. Darstellung von Zinkdiammindiazid $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$ .

4.15.1.1. *Zinkdiammindiazid aus  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und  $\text{HN}_3$  sowie Kristallstruktur.* Zur Darstellung von Zinkdiammindiazid nach [124] setzt man Zinkdiethyl  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (dessen Synthese wird hier nicht beschrieben, siehe [125, 126]) mit einer etwa 3 Gew. %  $\text{HN}_3$  enthaltenden etherischen Stickstoffwasserstoffsäure-Lösung im Überschuß um. Dazu löst man ca. 1 g Zinkdiethyl (8,1 mmol) in 50 ml wasserfreiem Diethylether und tropft unter Rühren langsam 100 ml wasserfreie etherische  $\text{HN}_3$  dazu (etwa der vierfache molare Überschuß). Das bei der Reaktion (analog zu Reaktionsgleichung 4.7 auf Seite 49) entstehende Ethan läßt man über Nacht über einen Quecksilberblubber (Seite 14) entweichen. Zur Aufbereitung entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und trocknet den farblosen Rückstand im Hochvakuum bei bis zu  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Die auf diese Weise erhaltene Verbindung enthält immer noch Diethylether in komplexierter Form, und es bestehen die gleichen Probleme bei der Reindarstellung wie bei Magnesiumazid (Kapitel 4.7). Daher wurde der Körper in flüssigem  $\text{NH}_3$  rückstandsfrei aufgelöst und über Nacht bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt (etwa 2 d). Nach dem Abdampfen des Ammoniaks enthält das Reaktionsgefäß einen farblosen hydrolyseempfindlichen und feinpulvrigen Rückstand, der röntgenographisch als Zinkdiammindiazid [124] identifiziert werden kann. Unter Verwendung des in [124] angegebenen Strukturmodells wurde eine RIETVELD-Verfeinerung

(Abbildung 4.14) durchgeführt. Alle Parameter konnten frei, die thermischen Auslenkungsparameter von Stickstoff isotrop und die diejenigen von Zink anisotrop verfeinert werden. Tabelle 4.10 enthält die kristallographischen Daten von  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$ , Tabelle 4.11 Atomkoordinaten und isotrope sowie anisotrope thermische Auslenkungsparameter. Sowohl bei der Einkristallstrukturanalyse durch AGRELL et al. ( $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$ :  $Pnma$ ,  $a = 9,565(2)$ ,  $b = 7,158(2)$ ,  $c = 18,976(3)$  Å,  $V = 1299,22(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$  [124]) als auch bei der RIETVELD-Verfeinerung der vorliegenden Arbeit, konnten die H-Atomkoordinaten der an  $\text{Zn}^{2+}$  koordinierenden  $\text{NH}_3$ -Moleküle nicht bestimmt werden. Es ist davon auszugehen, daß Ammoniak im Kristall einer Rotationsfehlordnung wie bei  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  (Kapitel 4.10.3) unterliegt. Vermutlich ist die aus der Vakanz der H-Lagen resultierende große Restelektronendichte ( $6 e^-$  pro Formeleinheit,  $48 e^-$  pro Zelle) der Grund für den recht großen  $R(F^2)$ -Wert (0,078) bei der Einkristallstrukturbestimmung [124]. Ein Vergleich der Lageparameter, Bindungswinkel und -abstände von Einkristallstrukturanalyse [124] und RIETVELD-Verfeinerung bei  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  ergibt Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit. Im Kristall liegen vier kristallographisch unabhängige Azid-Einheiten vor, die aus N(1)–N(2)–N(3) (N(1)–N(2)–N(3) RIETV./Einkr.:  $176,8(29)^\circ/179,31^\circ$ ), N(4)–N(5)–N(6) (N(4)–N(5)–N(6) RIETV./Einkr.:  $178,4(21)^\circ/172,04^\circ$ ), N(7)–N(8)–N(9) (N(7)–N(8)–N(9) RIETV./Einkr.:  $167,4(4)^\circ/173,85^\circ$ ) und N(10)–N(11)–N(12) (N(10)–N(11)–N(12) RIETV./Einkr.:  $169,4(28)^\circ/177,13^\circ$ ) aufgebaut werden. Die N–N–N Winkel sind dem größten Meßfehler unterworfen<sup>o</sup>. Unabhängig davon zeigen jedoch beide Strukturverfeinerungen die signifikante Abweichung der N–N–N Bindungswinkel von der Linearität, die mindestens so ausgeprägt ist, wie bei Cadmiumazid  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$  (Kapitel 4.9.3 auf Seite 52). Die Ursache dafür ist die große mit oktaedrisch koordiniertem  $\text{Cd}^{2+}$  vergleichbare Polarisationsfähigkeit von tetraedrisch koordiniertem  $\text{Zn}^{2+}$ . Die Abstände N–N in den Azid-Einheiten liegen zwischen  $0,98(4)$  Å und  $1,27(3)$  Å (RIETVELD-Verfeinerung) bzw.  $1,112$  Å und  $1,216$  Å (Einkristallstrukturverfeinerung [124]) und sind damit größeren Schwankungen unterworfen als bei Cadmiumazid (Kapitel 4.9.3). Auch dies ist als Hinweis auf die starke Polarisation der Azid-Einheiten durch das saure  $\text{Zn}^{2+}$  zu werten. Die Abstände Zn–N variieren zwischen  $2,0$  und  $2,1$  Å.

Im Gegensatz zu der in [124] gemachten Beobachtung erweist sich  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  bei Normaldruck als temperaturstabil. Selbst nach einer Lagerungszeit von 13 Tagen unter Luftabschluß bei Raumtemperatur war noch röntgenographisch phasenreines und unzersetztes  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  vorhanden.

4.15.1.2. *Zinkdiammindiazid aus Zinkmetall und Silberazid.* Einfacher kann man Zinkdiammindiazid durch Reaktion von Zinkmetall mit Silberazid in flüssigem  $\text{NH}_3$  darstellen. Dazu bringt man in Analogie zu Zinn(II)- (Kapitel 4.13) und Mangan(II)azid (Kapitel 4.14) etwa 1 g Zink mit der doppelten molaren Menge Silberazid bei  $-60^\circ\text{C}$  zur Reaktion. Wie bei

<sup>o</sup>Aufgrund der hohen Restelektronendichte ist ein detaillierter Vergleich der aus RIETVELD-Verfeinerung und Einkristallstrukturanalyse [124] bestimmten Parameter nicht sinnvoll.

Tabelle 4.10: Kristallographische Daten von  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$ .

chemische Formel	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$	Schrittweite	$0,25^\circ$
Formelmasse	$183,492 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	interne Schrittweite	$0,01^\circ$
Formeleinheiten	8	gem. Datenpunkte	7400
Kristallsystem, RG	orth., <i>Pnma</i> (Nr. 87)	$N_{\text{obs}}$	438
Gitterparameter	$a = 9,56250(15) \text{ \AA}$ $b = 7,15489(11) \text{ \AA}$ $c = 18,98140(32) \text{ \AA}$	Untergrundfunktion	Shifted CHEBYSHEV
Zellvolumen	$1298,68(5) \text{ \AA}^3$	Koeffizienten	12
Strahlung	$\text{CuK}\alpha_1$	röntgen. Dichte	$1,877 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Diffraktometer	Stoe StadiP	Profilfunktion	Pseudo Voigt
Detektor	lin. PSD, $\Delta 2\Theta = 5^\circ$	R-Werte	$wR_p = 0,0763$
$2\Theta$ -Bereich [ $^\circ$ ]	$5 \leq 2\Theta \leq 79$		$R_p = 0,0584$ $wR_{pBknd} = 0,0838$ $R_{pBknd} = 0,0644$ $R(F^2) = 0,0881$

Tabelle 4.11: Atomkoordinaten und isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparameter (in  $100 \text{ \AA}^2$ ) für  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  aus der RIETVELD-Verfeinerung. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	WYCK.	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}/iso$
Zn(1)	4c	0,18926(28)	1/4	0,24744(21)	7,70
Zn(2)	4c	0,71427(30)	1/4	0,53815(21)	6,88
N(1)	4c	0,1191(15)	1/4	0,1479(9)	10,89(78)
N(2)	4c	0,9968(17)	1/4	0,1285(11)	6,81(69)
N(3)	4c	0,8842(14)	1/4	0,1070(11)	10,35(79)
N(4)	4c	0,8218(17)	1/4	0,6227(7)	5,81(57)
N(5)	4c	0,9455(15)	1/4	0,6255(9)	5,15(60)
N(6)	4c	0,0839(14)	1/4	0,6306(8)	7,57(68)
N(7)	4c	0,5191(17)	1/4	0,5773(9)	4,06(69)
N(8)	4c	0,4722(30)	1/4	0,6230(16)	24(2)
N(9)	4c	0,4415(17)	1/4	0,6844(10)	8,03(62)
N(10)	4c	0,0338(21)	1/4	0,3178(11)	14(1)
N(11)	4c	0,0232(16)	1/4	0,3708(11)	6,02(72)
N(12)	4d	0,0343(18)	1/4	0,4372(11)	11,72(93)
N(13)	8d	0,2953(7)	0,5006(11)	0,2565(4)	3,86(32)
N(14)	8d	0,7475(8)	0,4938(10)	0,4811(4)	3,10(35)
	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12} = U_{23}$	$U_{13}$
Zn(1)	7,11(24)	9,10(30)	6,90(27)	0	-0,32(32)
Zn(2)	6,07(23)	8,16(28)	6,41(25)	0	-0,55(25)

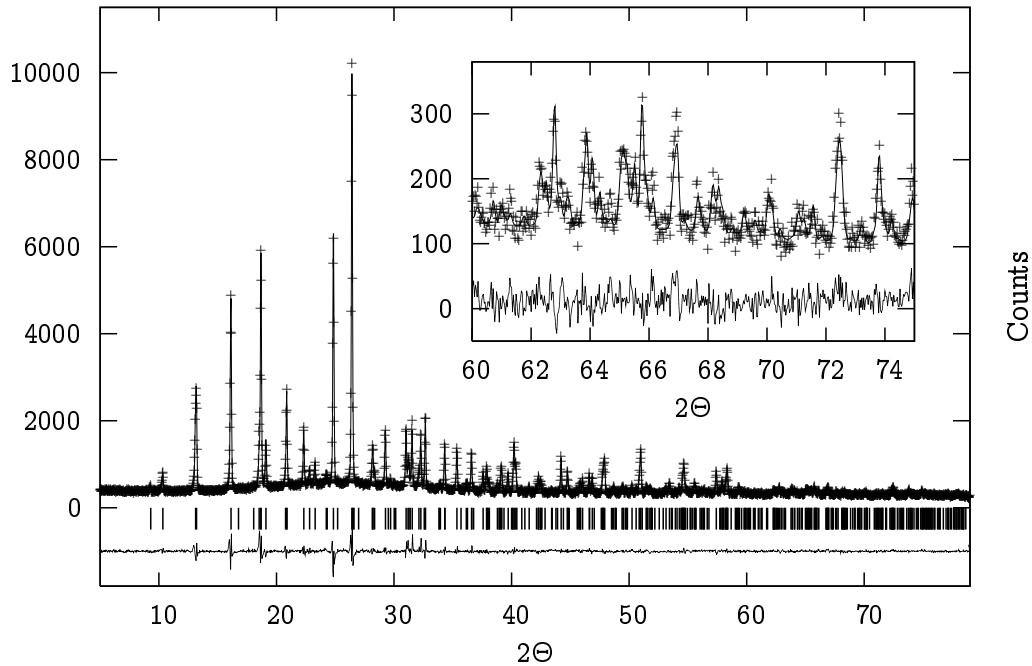
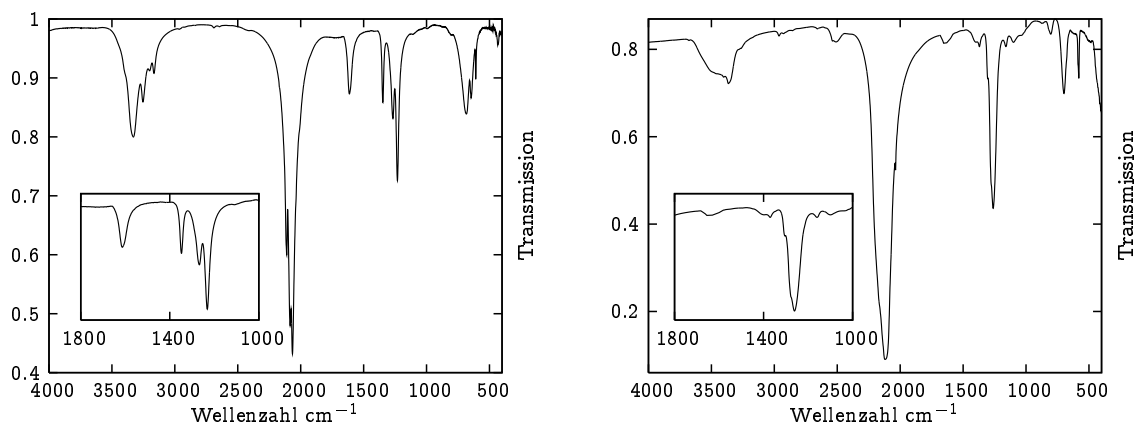


Abbildung 4.14: RIETVELD-Verfeinerung von Zinkdiammindiazid (Messung an  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung).

Zinn(II)azid und Mangan(II)azid sind auch hier die typischen Sicherheitsvorkehrungen (Splitterschutzausrüstung, Kettenhandschuhe usw.) zu beachten. Des weiteren muß auch hier dafür gesorgt werden, daß sich keine festen Krusten am Rande des Flüssigkeitsspiegels bilden (alle zwei Tage mit einem Kunststoffspatel entfernen). Insbesondere darf festes Silberazid nicht zwischen Rührkern und Glaswand des Reaktionsgefäßes gerieben oder gequetscht werden. Nach 10 d Rühren ist die Reaktion beendet und man läßt das  $\text{NH}_3$  abdampfen. Zur Befreiung von anhaftendem Ammoniak evakuiert man das SCHLENK-Rohr etwa eine Stunde im Drehschieberpumpenvakuum. Der farblose Rückstand besteht aus phasenreinem Zinkdiammindiazid (Zur Struktur siehe Kapitel 4.15.1.1).  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  ist feuchtigkeitsempfindlich und empfindlich auf Erwärmen und Friktion. In der Flamme des BUNSEN-Brenners explodiert es mit lautem Knall.

**4.15.2. IR-Spektroskopie an  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$ .** Das IR-Spektrum von Zinkdiammindiazid zeigt für Ammin-Azide typische Bereiche (Abbildung 4.15(a)). Die sehr starken  $\nu_{as}(\text{N}_3)$ -Schwingungen bei 2112, 2083 und 2065  $\text{cm}^{-1}$  belegen die Anwesenheit von Azid-Einheiten. Ebenfalls gut ausgeprägt und typisch für Azide sind die  $\nu_s(\text{N}_3)$ -Schwingungen bei 1343, 1267 und 1230  $\text{cm}^{-1}$ . Klar zu erkennen ist ferner die  $\delta_{as}(\text{HNH})$ -Deformationsschwingung bei 1614  $\text{cm}^{-1}$ , die die Verbindung als Amminkomplex ausweist. Im Bereich hoher Wellenzahlen werden vier Banden bei 3331, 3253, 3199 und 3164  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Hierbei handelt es sich um die bei polymeren Aziden oft anzutreffenden Kombinations- und Oberschwingungen



(a) IR-Spektrum von  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$ . Deutlich zu erkennen ist die  $\delta_{as}(\text{HNH})$ -Schwingung bei  $1612\text{ cm}^{-1}$

(b) IR-Spektrum von  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$ .

Abbildung 4.15: IR-Spektren der Zinkazide (KBr-Preßling).

$\nu_{as} + \nu_s(\text{N}_3)$ , die hier von der sehr breiten  $\nu(\text{NH})$  Bande, welche zwischen  $3000$  und  $3600\text{ cm}^{-1}$  auftritt, überlagert wird.

**4.15.3. Zinkazid  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  aus Zinkdiammindiäzid.**  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  (Kapitel 4.15.1.1 und 4.15.1.2) läßt sich im Hochvakuum zu binärem Zinkazid  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  zersetzen. Dazu wurde die in einem SCHLENK-Rohr befindliche Probe (nicht mehr als etwa  $150\text{ mg}$ ) im Hochvakuum zunächst  $2\text{ d}$  bei Raumtemperatur behandelt, dann auf  $40\text{ °C}$  erhitzt und dort bis zur Unterschreitung von  $5 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$  (etwa  $3\text{ d}$ ) belassen. Sodann wurde die Probe innerhalb von  $10\text{ h}$  auf  $70\text{ °C}$  erwärmt und bis zur Erreichung des Enddrucks von  $2,3 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$  ( $4\text{ d}$ ) bei dieser Temperatur gehalten. Im letzten Schritt wird die Probe innerhalb von  $5\text{ h}$  auf  $110\text{ °C}$  erwärmt und nach  $3\text{ d}$  auf Raumtemperatur abgekühlt<sup>P</sup>. Das so gewonnene Produkt ist wasserstofffrei (siehe Kapitel 4.15.4). Zinkazid ist ein farbloser, feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff, der bei Schlag<sup>Q</sup> und Hitze explosionsartig zerfällt und unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß gehalten werden muß. Zu seiner Handhabung sind die in den vorgehenden Kapiteln erläuterten Sicherheitsvorkehrungen einzuhalten.

**4.15.4. IR-Spektroskopie und Elementaranalyse von Zinkazid.** Das IR-Spektrum (Abbildung 4.15(b)) von Zinkazid wurde von einer aus Zinkdiethyl und Stickstoffwasserstoffsäure dargestellten und anschließend im Hochvakuum thermolysierten Probe (Kapitel

<sup>P</sup>Die Temperatursteigerung sollte bei den Amminaziden nicht nur wegen ihrer Explosivität langsam erfolgen, sondern auch um ihre *Ammonolyse* zu unterbinden.

<sup>Q</sup>Nach den hier gemachten Erfahrungen können Zinkazide bereits durch die Erschütterung beim Brechen einer Ampulle explodieren, siehe Kapitel 4.15.5.



4.15.3) aufgenommen und zeigt für Azide typische Bereiche. Die sehr starken  $\nu_{as}(\text{N}_3)$ -Schwingungen zwischen 2118 und 2036  $\text{cm}^{-1}$  belegen die Anwesenheit von Azid-Einheiten. Ebenfalls gut ausgeprägt und typisch für Azide ist die  $\nu_s(\text{N}_3)$ -Schwingung bei 1262  $\text{cm}^{-1}$ . Die  $\delta_{as}(\text{HNH})$ -Deformationsschwingung bei 1634  $\text{cm}^{-1}$  ist nur noch als schwache Schulter zu erkennen (Siehe Ausschnittsvergrößerung von Abbildung 4.15(b)). Offensichtlich ist nach dem IR-spektroskopischen Befund die Verbindung noch nicht ganz frei von komplexierendem Ammoniak oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Im Bereich hoher Wellenzahlen werden breite Banden zwischen 3255 und 3644  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Hierbei handelt es sich um die bei polymeren Aziden oft anzutreffenden Kombinations- und Oberschwingungen  $\nu_{as} + \nu_s(\text{N}_3)$ , die hier vermutlich von der sehr breiten  $\nu(\text{CH})$  Bande überlagert wird.

Die Elementaranalyse, die durch das Mikroanalytische Labor Pascher vorgenommen wurde, offenbarte noch geringe Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff als Verunreinigung. Dieser stammt von nicht vollständig abreagiertem Zinkdiethyl, welches in späteren Versuchen beim Auflösen des aus Zinkdiethyl und wasserfreier Stickstoffwasserstoffsäure gewonnenen rohen Zinkazids (Kapitel 4.15.1.1) durch Ammoniumazid abgefangen werden kann. Besser bedient man sich jedoch des in Kapitel 4.15.1.2 beschriebenen Verfahrens. Die Probe hatte folgende Zusammensetzung: Zn 42,4 (ber. 43,76), C 0,94 (ber. 0), N 53,3 (ber. 56,24 Gew. %). Dies entspricht einem Gehalt an binärem Zinkazid von rund 95 % bei einer Verunreinigung an Zinkdiethyl von etwa 5 %<sup>r</sup>. Die Stickstoffbestimmung wurde mit Verfahren nach DUMAS durchgeführt. Aufgrund der thermischen Labilität von Zinkazid gestaltete sich die Bestimmung schwierig, so daß mit einer größeren Meßabweichung gerechnet werden muß. Auch bei der Zinkbestimmung (es wurde eine Doppelbestimmung mittels Flammphotometrie durchgeführt) wichen die Meßergebnisse um 1,2 % voneinander ab. Die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts erfolgte durch Verbrennungsanalyse. In Kombination mit den IR-Spektren, die nur schwache Hinweise auf C-H oder N-H Anteile lieferten, kann die Probe als für synthetische Zwecke rein angesehen werden und ist für die Darstellung von Nitridophosphaten brauchbar.

#### 4.15.5. Umsetzungen von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$ mit Ammoniumazid.

4.15.5.1. *Präparation.* Bei der Darstellung von Zinkazid aus  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  machte man sich die Thermolysierbarkeit des Zinkdiamminidiazids zu Nutze. Nun wurde versucht, kristallines Zinkazid bei 150 °C durch Zugabe von Ammoniumazid als Mineralisator bei leichtem Überdruck zu erhalten (siehe auch Kapitel 4.10). Dazu wurden in einem typischen Ansatz ca. 100 mg rohes Zinkdiamminidiazid (Kapitel 4.15.1.1 und 4.15.1.2) mit 33 mg Ammoniumazid in einem Einschlußrohr unter Stickstoffatmosphäre abgeschmolzen (analog Kapitel 4.10) und innerhalb von 10 h auf 150 °C erhitzt. Nach 5 d wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Reaktionsprodukt unter Inertgas isoliert (Handschuhkasten). Beim Brechen der Ampulle ist

<sup>r</sup>Der Gehalt an Zinkdiethyl wurde über die rechnerische Differenz im Zinkgehalt bestimmt. Der daraus resultierende Kohlenstoffgehalt stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit überein (Gemenge  $m(\text{Zn}(\text{N}_3)_2)/m(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2) = 95/5$ : Resultierender C-Gehalt gemessen 0,94; ber. 1,6 Gew. %).

große Vorsicht geboten, da das Reaktionsprodukt durch die plötzliche Erschütterung explodieren kann. Daher ist beim Umgang mit Zinkaziden (auch mit deren Amminkomplexen!) die bereits erwähnte Sicherheitskleidung zu tragen. Ferner empfiehlt es sich zum Schutze der Hände, die Einschlußrohre nicht direkt mit den durch Kevlar<sup>®</sup>- und Lederhandschuhe geschützten Händen anzufassen, sondern die Rohre links und rechts der Einritzung in ein 2–3 mm weiteres Stahlrohr zu stecken, was an den Enden offen ist. So hat man festen Griff und die Druckwelle einer etwaigen Explosion kann an den Enden der Rohre entweichen. Bei einem Ansatz mit etwa 100 mg Zinkdiammindiazid explodierte beim Brechen des Einschlußrohres dessen Inhalt und zerstörte zahlreiche Glasgegenstände. Die Kevlar<sup>®</sup>-Handschuhe verbrannten an derjenigen Stelle, an der das Azid explodierte, vollständig. Da mit Stahlgeflechthandschuhen in den Handschuhkästen nicht gearbeitet werden kann, ist die weitgehende Beseitigung der Gefahr von Handverletzungen durch stählerne Schutzrohre eine gute Lösung. Voraussetzung ist allerdings, daß man mit ausreichend kleinen Mengen arbeitet, deren Explosion die Schutzrohre nicht zerstört (nicht mehr als 100 mg Zinkdiammindiazid pro Ansatz). Die Schutzwirkung der stählernen Schutzrohre wurde in einem Selbstversuch bestätigt.

4.15.5.2. *Pulverdiffraktometrie.* Das als Reaktionsprodukt erhaltene farblose Pulver ist mäßig kristallin; Einkristalle konnten nicht isoliert werden. Das unter Verwendung von  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung erhaltene Pulverdiffraktogramm (Abbildung 4.16) wurde mit Hilfe des WERNER [120] und VISSER-Algorithmus [127] monoklin indiziert. Anhand der beobachteten Regeln für das systematische Auftreten von Beugungsreflexen wurde die Raumgruppe  $P2_1/a$  ermittelt. Die Verfeinerung der Gitterparameter (LEBAIL-Anpassung mit dem Programmpaket GSAS [21]) ergab  $a = 11,699(4)$ ,  $b = 9,825(5)$  und  $c = 9,091(4)$ ,  $\beta = 107,621(3)$ . Schwierigkeiten bereitete dabei der sehr wellige Untergrund, der die verlässliche Gewinnung von integrierten Intensitäten über den vollen Meßbereich von  $5 - 70^\circ 2\Theta$  nicht gestattete. Abbildung 4.16(a) zeigt den vollen Meßbereich und die Welligkeit des Untergrundes, die besonders bei  $30 - 40^\circ 2\Theta$  und  $50 - 70^\circ 2\Theta$  ausgeprägt ist. Für Ansätze zur Strukturlösung wurde daher nur der Winkelbereich zwischen  $10$  und  $40^\circ 2\Theta$  herangezogen (Abbildung 4.16(b)), innerhalb dessen die LEBAIL-Anpassung zufriedenstellend gelang. Jedoch waren auch hier größere Ungenauigkeiten bei der Intensitätsbestimmung nicht vermeidbar. Ebenfalls auf diesen Bereich stützt sich die Verfeinerung der Gitterparameter (s.o.). Mit Hilfe des GSAS-Unterprogramms REFCALC wurden die integrierten Intensitäten in eine Datei geschrieben. Diese wurden mit dem Programm GSA2HKLF (Kapitel 10.2), das die Skalierung und Formatierung der Intensitätswerte und MILLER-Indizes gestattet, für das PATTERSON- und Direkte Methoden-Programm EXPO [18] und für SHELXS (Programmpaket SHELX, [17] Direkte Methoden) aufbereitet (siehe Kapitel 10.2). Außerdem wurde ein für das Programm ENDEAVOUR [128] lesbarer Datensatz mittels GSA2HKLF erstellt. Jedoch konnten nur Struktur-Fragmente aus den Daten gewonnen werden (ermittelter Zellinhalt:  $\text{Zn}_6[(\text{N}_3)_2]_6\text{N}_8$ , elektroneutral). Abbildung 4.17

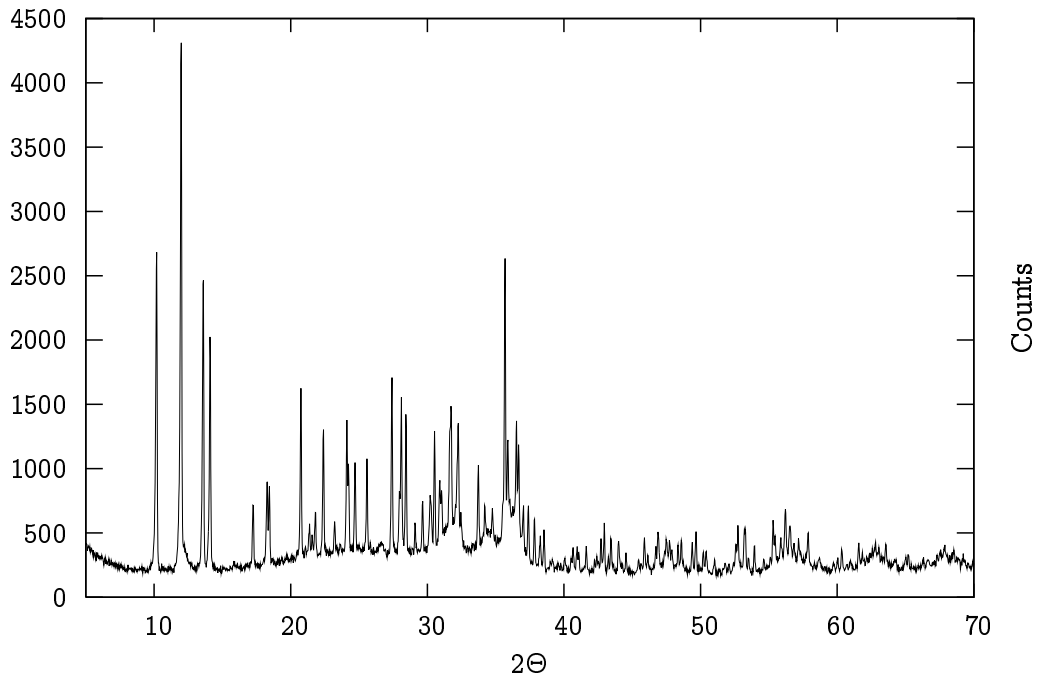
zeigt das Struktur-Fragment, das mittels ENDEAVOUR<sup>s</sup> erhalten wurde. Zn(1) ist demnach oktaedrisch von sechs Azid-Einheiten koordiniert (Abbildung 4.17(a)), deren N–N Abstand zwischen 1,22 und 1,28 Å liegt. Der Zn(1)–N Abstand liegt zwischen 2,15 und 2,43 Å, der einzige in der unvollständigen Struktur vorhandene Zn(2)–N Abstand beträgt 2,62 Å. Die Koordinationssphäre von Zn(2) ließ sich aus den vorhandenen Pulverbeugungsdaten offensichtlich nicht vollständig konstruieren (Abbildung 4.17(b)). Eine RIETVELD-Verfeinerung des unvollständigen Modells divergierte leicht, und die Auswertung der Differenz-FOURIER-Karten führte zu keiner sinnvollen Ergänzung der Struktur.

#### 4.16. Europium(II)azid $\text{Eu}(\text{N}_3)_2$

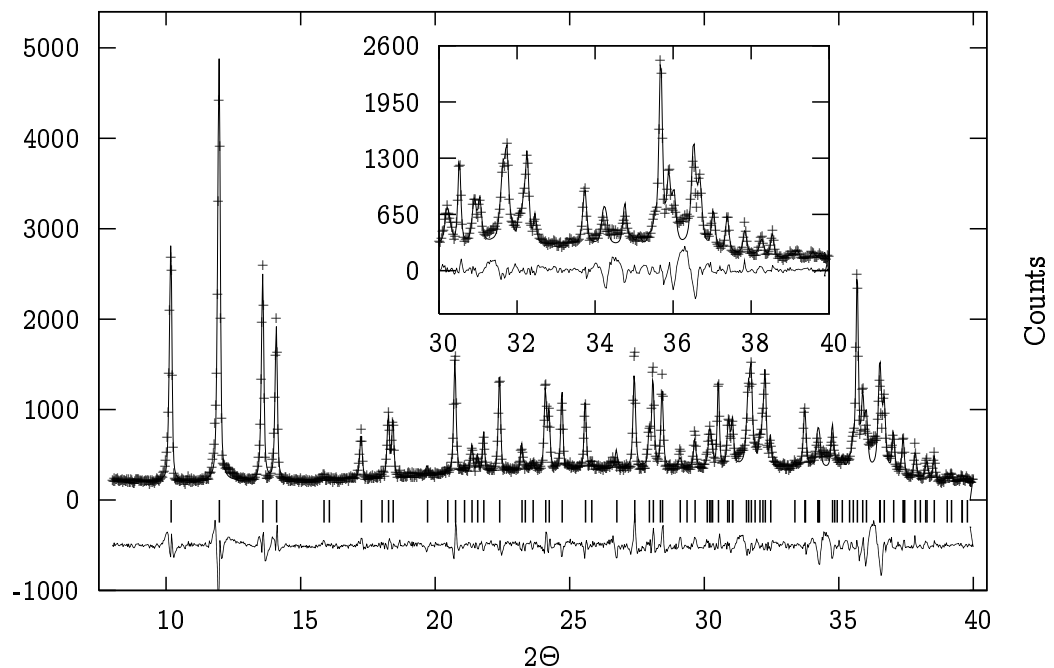
**4.16.1. Präparation.** Das an Zinn(II)azid (Kapitel 4.13), Mangan(II)azid (Kapitel 4.14) und Zinkdiamindiazid (Kapitel 4.15.1.2) erprobte Verfahren zur Darstellung von Metallaziden konnte erfolgreich auf die Darstellung von Europium(II)azid  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2$  ausgeweitet werden. Dazu wurden in einem typischen Ansatz in Analogie zu Kapitel 4.13.1 3 g Silberazid (Kapitel 4.5) in einem ausgeheizten, lichtgeschützten SCHLENK-Rohr bis zur Druckkonstanz im Hochvakuum getrocknet und in etwa 70 ml flüssigem Ammoniak gelöst. Danach verbringt man im Argongegenstrom 1,52 g Europium in die Lösung. Die Reaktion ist nach etwa 8 d beendet. Wie auch bei der Darstellung von Zinn(II)azid bilden sich am oberen Rand des SCHLENK-Rohres Krusten eines Gemenges von Silberazid, die man im Argongegenstrom mittels eines Kunststoffspatels *vorsichtig* entfernt. Nach Filtration über eine gekühlte Umkehrfritte und Abdampfen des  $\text{NH}_3$  erhält man einen zitronengelben, aus  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2 \cdot x \text{NH}_3$  bestehenden Rückstand (Rohprodukt). Auf der Fritte bleibt elementares Silber zurück. Zur Befreiung des Europiumazids von  $\text{NH}_3$  wurde das Pulver im Hochvakuum einer Turbomolekular-Pumpe behandelt. Dazu wurde die in einem SCHLENK-Rohr befindliche Probe (nicht mehr als etwa 150 mg) im Hochvakuum auf 50 °C erhitzt und dort bis zur Unterschreitung von  $3 \cdot 10^{-6}$  mbar (etwa 2 d) belassen, dann innerhalb von 10 h auf 80 °C erwärmt und etwa 4 d bis zur Erreichung des Enddrucks von  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar bei dieser Temperatur belassen. Das so gewonnene Produkt ist wasserstofffrei.

$\text{Eu}(\text{N}_3)_2$  erhält man auch, wenn man Europium(II)amid  $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  mit der vierfachen molaren Menge Ammoniumazid in Analogie zur Reaktion von Magnesiumnitrid mit Ammonazid (Kapitel 4.10.1) innerhalb von 14 d umsetzt. Nach Filtration über eine Umkehrfritte erhält man einen braungelben Feststoff. Die leichte Braunfärbung kommt von nicht vollständig abreagiertem nußbraunem  $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ . Die Umsetzung läßt sich vervollständigen indem man 180 mg des Produktes (ca. 0,76 mmol) mit 450 mg (ca. 7,6 mmol) Ammoniumazid in einem abgeschmolzenen Einschlußrohr bei 150 °C behandelt. Dazu verbringt man die entsprechenden Mengen  $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$  und  $\text{NH}_4\text{N}_3$  unter Luftabschluß in ein Einschlußrohr, kondensiert Argon auf, verengt dann durch Erweichen des Glases mit dem Erdgasbrenner

<sup>s</sup>Das Programm verwendet sog. *Direkt-Raum-Methoden* [128].



(a) Pulverdiffraktogramm des Reaktionsprodukts von  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  mit  $\text{NH}_4\text{N}_3$  über den gesamten Meßbereich ( $5 - 70^\circ 2\Theta$ ). Deutlich zu erkennen ist die starke Wellung des Untergrundes, vor allem im Bereich von  $30 - 40^\circ 2\Theta$  und  $50 - 70^\circ 2\Theta$ .



(b) *LEBAIL*-Anpassung des Pulverdiffraktogramms des Reaktionsprodukts von  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  mit  $\text{NH}_4\text{N}_3$ . Es konnten lediglich in einem Bereich von  $7 - 40^\circ 2\Theta$  sinnvolle Intensitäten erhalten werden, jedoch sind bereits im Bereich von  $30 - 40^\circ 2\Theta$  Schwierigkeiten bei der Anpassung des stark welligen Untergrundes erkennbar.

Abbildung 4.16: Pulverdiffraktogramme des Reaktionsprodukts von  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  mit  $\text{NH}_4\text{N}_3$ .

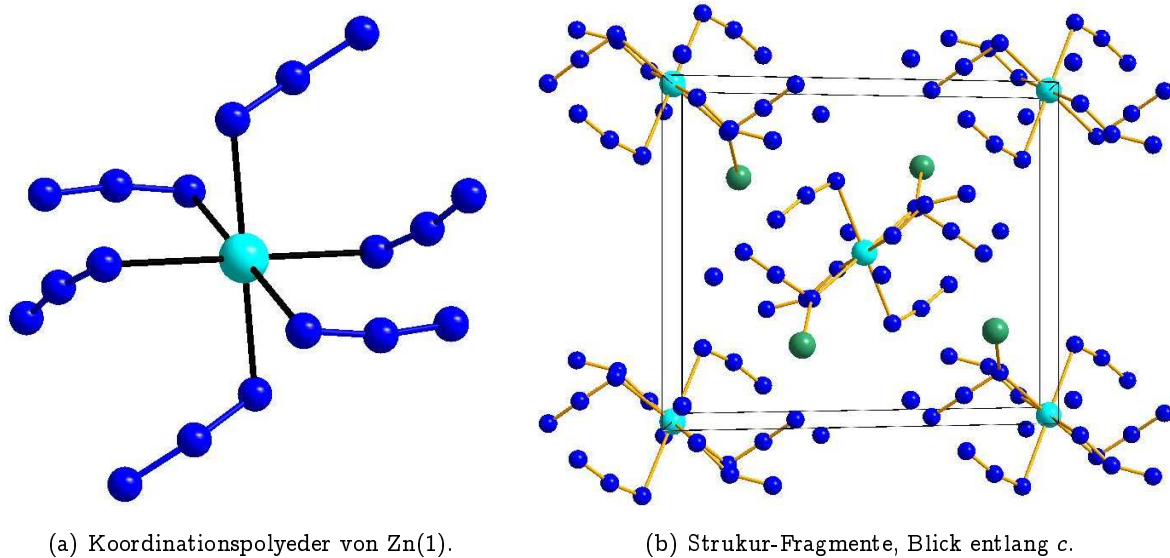
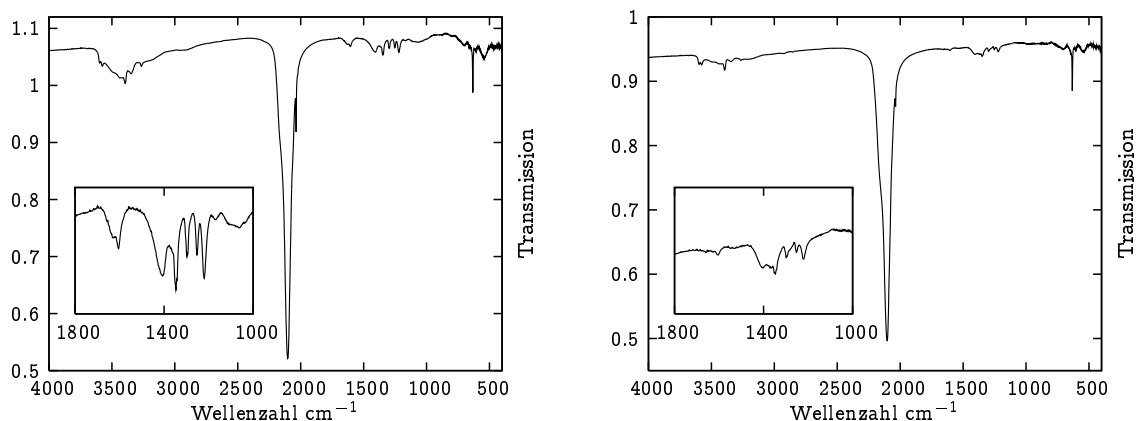


Abbildung 4.17: Unvollständiges Strukturmodell des Reaktionsprodukts von  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  und  $\text{NH}_4\text{N}_3$ . Zn(1) hellblau, Zn(2) grün und N blau.

die Abschmelzstelle und läßt dann das flüssige Argon wieder abdampfen. Der Vorgang des Abschmelzens erfolgt auf diese Weise schneller und die Explosionsgefahr wird dadurch gemindert. Das Einschlußrohr wird anschließend unter Stickstoffatmosphäre abgeschmolzen. Das Gemenge wird nun vorsichtig unter Beachtung der Maßnahmen in Kapitel 4.10 innerhalb von 10 h auf  $150\text{ }^\circ\text{C}$  gebracht und nach 14 d wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt ist ein zitronengelber Feststoff, der aus  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2 \cdot x \text{NH}_3$  besteht. Zur Befreiung von Ammoniak verfährt man wie im vorherigen Abschnitt beschrieben durch Behandlung des Körpers im Hochvakuum. Man erhält auf diese Weise ebenfalls binäres zitronengelbes  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2$ . Aufgrund mangelnder Kristallinität (Einkristalle konnten nicht erhalten werden) konnte die Kristallstruktur – wie auch bei Zinn(II)azid – nicht aus Pulverdaten ermittelt werden.

Europium(II)azid wurde wegen des hohen Preises von Europiumverbindungen nicht hinsichtlich seiner explosiven Eigenschaften untersucht. Es ist aber davon auszugehen, daß es ähnlich schlag- und temperaturempfindlich ist wie andere Schwermetallazide z.B. Cadmiumazid oder Zinnazid. Daher sind auch hier die entsprechenden und in den vorgehenden Kapiteln erläuterten Sicherheitsvorkehrungen einzuhalten.

**4.16.2. IR-Spektroskopie und Elementaranalyse.** Die IR-Spektren von Europiumazid (Abbildung 4.18) zeigen die charakteristischen Banden, die die Verbindung als Azid ausweisen. Eindeutiges Charakterisierungsmerkmal sind auch bei Europiumazid die sehr ausgeprägten  $\nu_{as}(\text{N}_3)$ -Banden bei  $2036$  und  $2103\text{ cm}^{-1}$  sowie die scharfen aber schwachen  $\nu_s(\text{N}_3)$ -Banden zwischen  $1220$  und  $1401\text{ cm}^{-1}$ . Zwischen dem Rohprodukt, das nach dem Abdampfen



(a) IR-Spektrum von  $\text{Eu}(\text{NH}_3)_x(\text{N}_3)_2$ . Zu erkennen ist die schwache  $\delta_{as}(\text{HNH})$ -Schwingung bei  $1604\text{ cm}^{-1}$ . (b) IR-Spektrum von  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2$ . Die  $\delta_{as}(\text{HNH})$ -Schwingung bei  $1604\text{ cm}^{-1}$  tritt nicht mehr auf.

Abbildung 4.18: IR-Spektren von Europium(II)azid (KBr-Preßling).

von  $\text{NH}_3$  anfällt und dem wasserstofffreien (ammoniakfreien) Europiumazid, das durch Behandlung des Rohproduktes im Hochvakuum entsteht, kann IR-spektroskopisch nur schwer unterschieden werden. Das Rohprodukt zeigt eine schwach ausgeprägte H–N–H Deformationsschwingung bei  $1604\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 4.18(a)), die das binäre, ammoniakfreie  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2$  nicht mehr zeigt (Abbildung 4.18(b)). Offensichtlich liegt kein definierter Amminkomplex vor. Die schwache Ausprägung der H–N–H-Deformationsschwingung bei  $1604\text{ cm}^{-1}$  ist eher durch anhaftendes Ammoniak (Herstellungsprozeß) zu erklären. Die Elementaranalyse, die durch das Mikroanalytische Labor Pascher vorgenommen wurde, bestätigt im Rahmen der Meßgenauigkeit die chemische Formel „ $\text{Eu}(\text{N}_3)_2$ “ der Verbindung:  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2$   $M = 236,005\text{ g/mol}$ : Eu 61,5 (ber. 64,4 Gew.%), N 35,2 (ber. 35,6 Gew.%).

#### 4.17. Berylliumazide

Ebenso wie die Darstellung des Magnesiumazids sind auch Versuche zur Darstellung von Berylliumaziden literaturkundig [67, 76]. Binäres Berylliumazid  $\text{Be}(\text{N}_3)_2$  wurde dabei aber nie erhalten. Es zeigten sich bei den Versuchen  $\text{Be}(\text{N}_3)_2$  aus etherischen oder anderen organischen Lösungen darzustellen, dieselben Schwächen wie bei den Umsetzungen von Magnesiumverbindungen in Ether, Benzol, Acetonitril u.ä. Lösungsmitteln [76]. Dies war auch zu erwarten, denn das  $\text{Be}^{2+}$ -Ion ist wegen seines größeren Ionenpotentials saurer als das  $\text{Mg}^{2+}$ -Ion und bildet deswegen auch stabilere Komplexe mit Elektronendonatoren. Gleichzeitig wurde aufgrund dieser Tatsache die Temperaturempfindlichkeit polymeren Berylliumazids noch höher eingeschätzt als diejenige von  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$ , so daß auch mit Rücksicht auf die Giftigkeit von Berylliumverbindungen gar nicht erst Versuche zur thermischen Zersetzung der nach WIBERG [76] aus Berylliumfluorid und Trimethylsilylazid (siehe Gleichung 4.7) gewinnbaren Etherat-Azide oder Acetonitril-Komplexe vorgenommen wurden.

Erwartungsgemäß gelingt die Umsetzung von Berylliumnitrid  $\text{Be}_3\text{N}_2$  mit Ammoniumazid in flüssigem  $\text{NH}_3$  (analog Kapitel 4.10.1) nicht, da  $\text{Be}_3\text{N}_2$  aufgrund des höheren Ionenpotentials des  $\text{Be}^{2+}$ -Ions keine ausgeprägten basischen Eigenschaften mehr besitzt. IR-Spektren (Abbildung 4.19(a)) des festen Rückstandes, der nach Verdampfen von  $\text{NH}_3$  und Entfernung von überschüssigem Ammoniumazid im Vakuum verblieb, zeigten keine für Azide charakteristischen Schwingungsmoden. Insbesondere wird keine  $\nu_{as}(\text{N}_3)$ -Bande beobachtet.

Es wurden jedoch bei Umsetzungen von  $\text{Be}_3\text{N}_2$  mit der vierfachen molaren Menge  $\text{NH}_4\text{N}_3$  in Einschlußrohren bei Temperaturen bis zu  $180^\circ\text{C}$  überraschenderweise leichtschmelzende Reaktionsprodukte erhalten, die keine Eduktschmelzen sein konnten und nach Abkühlen zu einer farblosen glasartigen Masse erstarrten. Berylliumnitrid (Kapitel 5.1) schmilzt erst bei etwa  $2200^\circ\text{C}$  und Ammoniumazid sublimiert unterhalb von  $180^\circ\text{C}$  (Kapitel 4.3). Allerdings hielten die Einschlußrohre in der Mehrzahl der Versuche dem Innendruck nicht stand, so daß das Reaktionsprodukt vermutlich mit der Atmosphäre in Berührung kam.

Hier sei erwähnt, daß Beryllium und seine Verbindungen z.T. hochgiftig sind und bei ihrer Handhabung wie Entsorgung besondere Vorsichtsmaßnahmen eingehalten werden müssen. Berylliumverbindungen werden möglichst *getrennt* von anderen metallhaltigen Verbindungen gesammelt und der Entsorgung zugeführt. Ist in einem Rohrofen ein Einschlußrohr mit Berylliumverbindungen geplatzt und ist trotz Schutzrohr mit einer Verschmutzung des Pythagorasrohres zu rechnen, wird dasselbe zunächst sorgfältig mit einem salzsäuregetränkten Lappen gereinigt und anschließend mit einem wassergetränkten Lappen nachgereinigt. Um letzte Reste von Beryllium, die sich noch an dem porösen Pythagorasrohr befinden könnten, unschädlich zu machen, heizt man den Ofen im Abzug innerhalb von etwa 12 h auf  $1100^\circ\text{C}$  auf und läßt ihn nach weiteren 12 h wieder abkühlen. Dabei reagieren die nunmehr hydrolysierten Berylliumverbindungen unter Einfluß von Luftsauerstoff mit der Pythagorasmasse zu unlöslichen keramischen Berylliumalumosilicaten. Ferner sollte beim Arbeiten mit Berylliumverbindungen in Rohrofen auf ein zusätzliches auswechselbares Schutzrohr aus Pythagorasmasse nicht verzichtet werden. Dieses kann gegebenenfalls der Entsorgung zugeführt werden.

Abbildung 4.19(b) zeigt das IR-Spektrum eines bei  $175^\circ\text{C}$  (48 h) aus  $\text{NH}_4\text{N}_3$  und  $\text{Be}_3\text{N}_2$  gewonnenen Körpers. Der Überschuß an Ammoniumazid wurde im Vakuum entfernt. Eine genauere Charakterisierung wurde nicht vorgenommen.

Des weiteren wurde versucht, Berylliummetall in flüssigem  $\text{NH}_3$  mit  $\text{AgN}_3$  zur Reaktion zu bringen. Dazu wurden 1 g Silberazid mit 60,1 mg feinpulvrigen Berylliummetall in flüssigem Ammoniak bei  $-60^\circ\text{C}$  wie in Kapitel 4.13.1 beschrieben zur Reaktion gebracht (Reaktionsdauer 4 d). Nach dem Abscheiden des Silbers mit einer gekühlten Umkehrfritte, wurde die farblose und klare Lösung vorsichtig mittels eines Kryostaten auf  $-50^\circ\text{C}$  temperiert und das  $\text{NH}_3$  über eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle abgezogen. Bereits bei Temperaturen unter  $0^\circ\text{C}$  begann sich der farblose Körper tiefschwarz zu färben, was mit der Entstehung

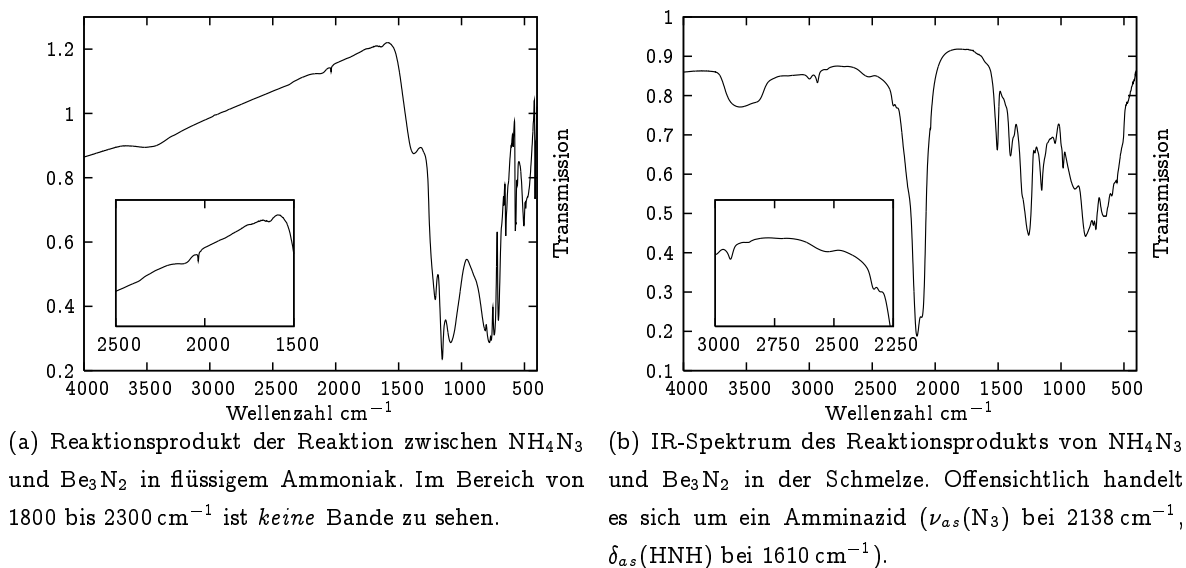


Abbildung 4.19: IR-Spektren von Berylliumaziden (KBr-Preßling).

von elementarem Beryllium erklärt wird. Die Färbung des Feststoffes sowie die Tatsache, daß diese Veränderung auch ohne Lichteinwirkung (vgl. Kapitel 4.13.1) in kurzer Zeit (innerhalb von höchstens 15 h) stattfindet, läßt eine Silberentstehung durch unvollständig abreagiertes Silberazid nicht plausibel erscheinen (nach den hier gemachten Erfahrungen ist fein verteiltes Silber zudem braun gefärbt). Unter Trockeneiskühlung findet keine Schwarzfärbung statt. Sodann wurde der Rückstand in flüssigem  $\text{NH}_3$  aufgenommen und der schwarze Feststoff abfiltriert. Nach erneutem Abdampfen des Ammoniaks wurde der oben beschriebene Vorgang noch zweimal reproduziert.

Offenbar entstehen bei obiger Reaktion wärmeempfindliche Verbindungen, die bei Raumtemperatur nicht isoliert werden können und daher als Vorstufen für die Darstellung von Nitridophosphaten ohnehin nicht in Betracht kommen. Da zwischenzeitlich ein anderer Zugang zu berylliumhaltigen Nitridophosphaten erarbeitet werden konnte (Kapitel 6.2 auf Seite 130), wurde auf die Ausarbeitung einer Synthesemethode für Berylliumazide verzichtet.

#### 4.18. Eisen und Silberazid

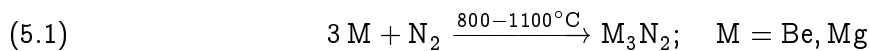
Angemerkt werden soll an diese Stelle, daß Eisen erstaunlicherweise in flüssigem  $\text{NH}_3$  keinerlei Reaktion mit Silberazid zeigt – auch nicht nach mehreren Wochen.



## Binäre und pseudobinäre Nitride

### 5.1. Darstellung von $\text{Be}_3\text{N}_2$ und $\text{Mg}_3\text{N}_2$

Die bekannten Erdalkali-nitride  $\text{Be}_3\text{N}_2$  und  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  [129] wurden zur Darstellung von  $\text{BeP}_2\text{N}_4$ , Berylliumaziden (Kapitel 4.17) sowie zur Synthese von Magnesiumaziden (Kapitel 4.10.1) und magnesiumhaltigen Nitridophosphaten (Kapitel 6.3.1) benötigt. Man erhält sie aus den Elementen durch Hochtemperatursynthese im Strömungsrohr (Gleichung 5.1).



Dazu verteilt man 50 bis 150 mg Beryllium- oder Magnesiumpulver in einem über Nacht bei  $1000^\circ\text{C}$  im Vakuum ausgeheizten Korundschißchen und bringt es im Argongegenstrom in ein Strömungsrohr aus Kieselglas. Dann erhitzt man das Metall in einem Gasstrom spektralreinen Stickstoffs (Kapitel 1.2) mit einer Aufheizrate von etwa  $100^\circ\text{C}/\text{h}$  auf  $800^\circ\text{C}$  bei Magnesium und auf  $1100^\circ\text{C}$  im Falle von Beryllium. Nach einer Reaktionszeit von 8 h befindet sich im Schißchen nur noch das entsprechende Nitrid. Die lange Reaktionszeit hat den Vorteil, daß man ohne zwischenzeitliches Zerreiben des zusammenbackenden Pulvers auskommt.

### 5.2. Cadmiumnitrid $\text{Cd}_3\text{N}_2$

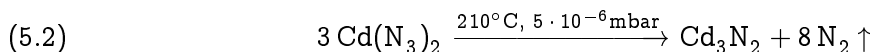
Um die in Kapitel 4.1 aufgestellte These, daß sich bei der Bildung von Nitridophosphaten aus Aziden und  $\text{P}_3\text{N}_5$  (Gleichung 4.3 auf Seite 44) die entsprechenden Metallnitride „ $\text{MN}_{a/3}$ “ ( $M = \text{Metall}$  in der Oxidationsstufe  $a$ ) als *Intermediat* bilden, zu untermauern, wurde die Thermolyse von Cadmiumazid  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$  (Kapitel 4.9) näher untersucht. Der Schwerpunkt lag hier nicht auf der Untersuchung des Reaktionsverlaufs in der Hochdruckapparatur<sup>a</sup>. Vielmehr sollte der Nachweis geführt werden, daß die Verbindung  $\text{Cd}_3\text{N}_2$  überhaupt existiert und Azide ganz allgemein als Vorstufen für die Synthese von Nitriden verwendet werden können (siehe auch Darstellung von „Kupfernitriden“ aus Kupferaziden [130]). Die hier durchgeführte Thermolyse-Reaktion könnte sicherlich auch zur Darstellung anderer neuer Nitride angewendet werden.

Die leichteren Erdalkali-nitride des Formeltyps  $\text{M}_3\text{N}_2$  ( $M = \text{Be, \dots, Ca}$ ) sind gut untersucht [129], die Existenz von  $\text{Sr}_3\text{N}_2$  oder  $\text{Ba}_3\text{N}_2$  konnte jedoch bislang nicht zweifelsfrei

<sup>a</sup>Zeitaufgelöste Untersuchungen an Hochdruckreaktionen, zumal sehr schneller Reaktionen wie die Thermolyse eines Azids, sind mit der Münchener Hochdruckapparatur nicht möglich.

nachgewiesen werden. Andere binäre Nitride zweiwertiger Metalle wie  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  [131] konnten ebenfalls erst in jüngerer Zeit erhalten werden. Ebenso ist das leichtere Homologe von Cadmiumnitrid das Zinknitrid [132, 133] bekannt, Quecksilbernitrid „ $\text{Hg}_3\text{N}_2$ “ jedoch nicht. Das am höchsten kondensierte Quecksilbernitrid ist das schon lange bekannte Chlorid der MILLONschen Base  $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{Cl}$ , welches eine gefüllte Anticristobalit-Struktur (*Antichalcopyrit-Typ*) ausbildet. Die Existenz von Cadmiumnitrid wurde seit langem vermutet und über seine Struktur spekuliert [132, 134, 135], es wurde aber bislang weder bestätigt, daß das Nitrid überhaupt existiert, noch konnte seine Struktur bestimmt werden. Im Folgenden werden die Darstellung und Kristallstruktur von Cadmiumnitrid  $\text{Cd}_3\text{N}_2$  beschrieben.

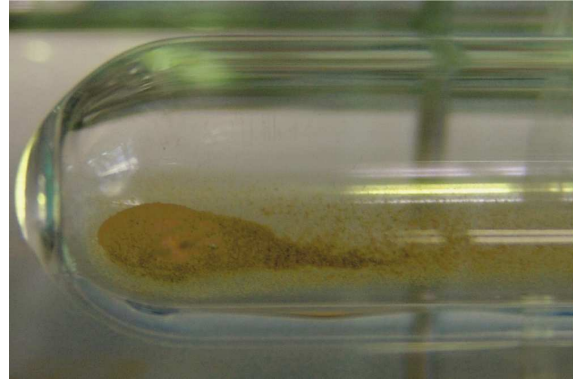
**5.2.1. Präparation.** Die Synthese von  $\text{Cd}_3\text{N}_2$  erfolgt durch thermischen Abbau von  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$  (Gleichung 5.2). Etwa 30 mg  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$  (Kapitel 4.9), werden in einem etwa 80 cm langen Duran<sup>®</sup>-Glasrohr mit 20 mm lichter Weite im Hochvakuum einer Turbomolekularpumpe (Kapitel 1.3.2) bei Raumtemperatur bis zur Druckkonstanz ( $2 \cdot 10^{-6}$  mbar) getrocknet. Dann erhitzt man dasjenige Ende des Rohres, in dem sich das Cadmiumazid befindet, in einem elektrischen Ofen vorsichtig innerhalb von 15 min auf  $50^\circ\text{C}$  und evakuiert über Nacht wiederum bis zur Druckkonstanz (s.o.). Darauf steigert man die Temperatur stündlich um  $10^\circ\text{C}$  bis auf  $100^\circ\text{C}$ , immer jedoch nur soviel, daß der Druck in der Apparatur nicht über  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar ansteigt. Bei der Reaktion färbt sich der im Glasrohr befindliche Feststoff zunächst intensiv gelb (Abbildung 5.1(a)). Nach weiteren zwei Tagen steigert man die Temperatur innerhalb von 10 Tagen auf  $210^\circ\text{C}$ . Die Farbe des Feststoffes geht von gelb über braun (Abbildung 5.1(b)) nach tiefschwarz über. Belässt man die Temperatur länger als einen Tag bei  $210^\circ\text{C}$ , tritt an den kalten Stellen des Glasrohres ein metallischer Cadmium-Spiegel auf, der die bei dieser Reaktion unvermeidliche Thermolyse des  $\text{Cd}_3\text{N}_2$  anzeigt. Solange das Pulver noch gelbe Farbe aufweist, zeigten Pulverdiffraktogramme stets die Anwesenheit von  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$  an, so daß wegen der Explosionsgefährlichkeit (Kapitel 4.9 [104]) von Cadmiumazid bei der Arbeit an der Apparatur allerhöchste Vorsicht geboten ist. Steigert man die Temperatur schneller als hier empfohlen, kann es zu heftigen Detonationen von  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$  kommen. Der Druck in der Apparatur ist ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit der Thermolyse, er darf keinesfalls über  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar ansteigen. Unter solchen Bedingungen befindet man sich erfahrungsgemäß unterhalb der kritischen Zersetzungstemperatur und die Reaktionsführung ist gefahrlos möglich. Dennoch ist es ratsam beim Umgang mit Cadmiumazid die in Abschnitt 4 vorgenommenen Sicherheitsmaßnahmen einzuhalten und Splitterschutzkleidung (Kapitel 1.1) zu tragen.



Das auf diese Weise erhaltene  $\text{Cd}_3\text{N}_2$  wird unter strengem Luftaustluß in ein Einschlußrohr aus Duran<sup>®</sup>-Glas überführt und unter trockener Stickstoffatmosphäre abgeschmolzen.



(a) Gelbes Zwischenprodukt bislang unbekannter Natur bei der Thermolyse von Cadmiumazid.



(b) Braunes Zwischenprodukt bislang unbekannter Natur bei der Thermolyse von Cadmiumazid.

Abbildung 5.1: Zwischenprodukte bei der Thermolyse von Cadmiumazid.

Zur Verbesserung der Kristallinität der Probe tempert man die Verbindung 1 h bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Bei längerem Erwärmen (20 – 30 h) werden im Pulverdiffraktogramm Reflexe von Cadmiummetall beobachtet, welches bei der Thermolyse von Cadmiumnitrid entsteht (Kapitel 5.2.2). Die Temperaturempfindlichkeit der Nitride (bzw. der MILLONschen Basen bei Quecksilber) ist offenbar allen Vertretern der Zinkgruppe gemein, denn ihre Zersetzung beginnt bereits unterhalb von  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Überhaupt sind eher kovalent aufgebaute Schwermetallnitride meist temperaturempfindlich. So ist beispielsweise Silbernitrid  $\text{Ag}_3\text{N}$  [136, 137] ein weitgehend uncharakterisierter und explosiver Feststoff. Die Strukturchemie betreffend sind nur die Zellparameter bekannt  $a = 4,369\text{ \AA}$  [137].

$\text{Cd}_3\text{N}_2$  färbt sich an Luft innerhalb weniger Minuten braun, nach einigen Stunden an feuchter Luft wird das Pulver farblos, was die Bildung von Cadmiumhydroxid anzeigt. Die zwischenzeitliche Braunfärbung führt man auf die Bildung von Cadmiumamid  $\text{Cd}(\text{NH}_2)_2$  zurück. An der unter Luftabschluß in Glaskappillaren abgefüllten Probe wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen durchgeführt.

**5.2.2. Kristallstrukturbestimmung.** Das Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cd}_3\text{N}_2$  (Abbildung 5.2) wurde mit  $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung registriert. Es zeigt sich die Anwesenheit geringer Mengen Cadmiummetall als Schultern der Reflexe 400 bei  $15,05\text{ }^\circ 2\Theta$  und 332 bei  $17,66\text{ }^\circ 2\Theta$  im Pulverdiffraktogramm. Für die spätere RIETVELD-Verfeinerung sind die entsprechenden Beugungswinkelbereiche herausgenommen worden. Die Reflexe, die nicht Cadmium zuzuordnen sind, lassen sich mit Hilfe des Algorithmus nach WERNER [120] kubisch innenzentriert mit Hilfe des Algorithmus nach WERNER [120] indizieren. In Übereinstimmung mit dem bereits von JUZA *et al.* postulierten Strukturmodell für  $\text{Cd}_3\text{N}_2$  [132, 134, 135] wurde eine RIETVELD-Verfeinerung erfolgreich durchgeführt ( $\text{Cd}_3\text{N}_2$   $Ia\bar{3}$ ,  $a = 10,829(9)\text{ \AA}$ ,  $V =$

Tabelle 5.1: Kristallographische Daten von  $\text{Cd}_3\text{N}_2$ .

chemische Formel	$\text{Cd}_3\text{N}_2$	Schrittweite	$0,3^\circ$
Formelmasse	$365,244 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	interne Schrittweite	$0,01^\circ$
Formeleinheiten	16	gem. Datenpunkte	3900
Kristallsystem, RG	kub., $Ia\bar{3}$ (Nr. 206)	$N_{obs}$	147
Gitterparameter	$a = 10,8286(9) \text{ \AA}$	Untergrundfunktion	Shifted Chebyshev
		Koeffizienten	8
Zellvolumen	$1269,7(2) \text{ \AA}^3$	röntgen. Dichte	$7,643 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Strahlung	$\text{MoK}\alpha_1$	Profilmfunktion	Pseudo Voigt
Diffraktometer	Stoe StadiP	R-Werte	$wR_p = 0,1511$
Detektor	lin. PSD, $\Delta 2\Theta = 5^\circ$		$R_p = 0,1194$
$2\Theta$ -Bereich [ $^\circ$ ]	$6,0 \leq 2\Theta \leq 44,99$		$wR_{pBknd} = 0,1457$
			$R_{pBknd} = 0,1190$
			$R(F^2) = 0,117$

Tabelle 5.2: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2$ ) für  $\text{Cd}_3\text{N}_2$  aus der RIETVELD-Verfeinerung. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Wyck.	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}/iso$
Cd(1)	$28e$	$0,3956(3)$	$0,1569(3)$	$0,3777(4)$	$0,0085(4)$
N(1)	$8b$	$1/4$	$x$	$x$	$0,1601$
N(2)	$24d$	$-0,047(4)$	$0$	$1/4$	$0,1601$

$1270(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 16$ ,  $R(F^2) = 0,1196$ ). Als Atompositionen für das Startmodell wurden dabei die Lageparameter des isotypen  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  [129, 138] verwendet und die  $\text{Ca}^{2+}$  durch  $\text{Cd}^{2+}$  ersetzt. Die Strukturverfeinerung wurde mit den Programmpaketen GSAS [21] und EXPGUI [139] durchgeführt. Demnach kristallisiert  $\text{Cd}_3\text{N}_2$  wie in der Literatur postuliert im Antibixbyit-Strukturtyp. Cadmiumnitrid ist damit isotyp zu anderen zweiwertigen Metallnitriden wie  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  [132, 133],  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  [129],  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  [129] oder  $\text{Be}_3\text{N}_2$  [129]. Das Pulverdiffraktogramm einer über 30 h getemperten Probe (siehe Kapitel 5.2.1) weist bereits deutliche Reflexe von Cd-Metall auf (Abbildung 5.3). Hier ist die Zersetzung des temperaturempfindlichen  $\text{Cd}_3\text{N}_2$  schon weit fortgeschritten. Der isotrope Auslenkungsparameter von Cd(1) konnte frei verfeinert werden ebenso wie alle Lageparameter. Die Auslenkungsparameter von N(1) und N(2) wurden auf sinnvolle gleiche Werte gesetzt und nicht verfeinert. Die Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerung sind in Tabelle 5.1, Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt, Bindungsabstände und -winkel finden sich in Tabelle 5.3.

**5.2.3. Strukturbeschreibung.** Cadmiumnitrid  $\text{Cd}_3\text{N}_2$  kristallisiert in der Antibixbyit-Struktur. Die Cd-Atome sind dabei verzerrt tetraedrisch von N-Atomen umgeben (Abbildung

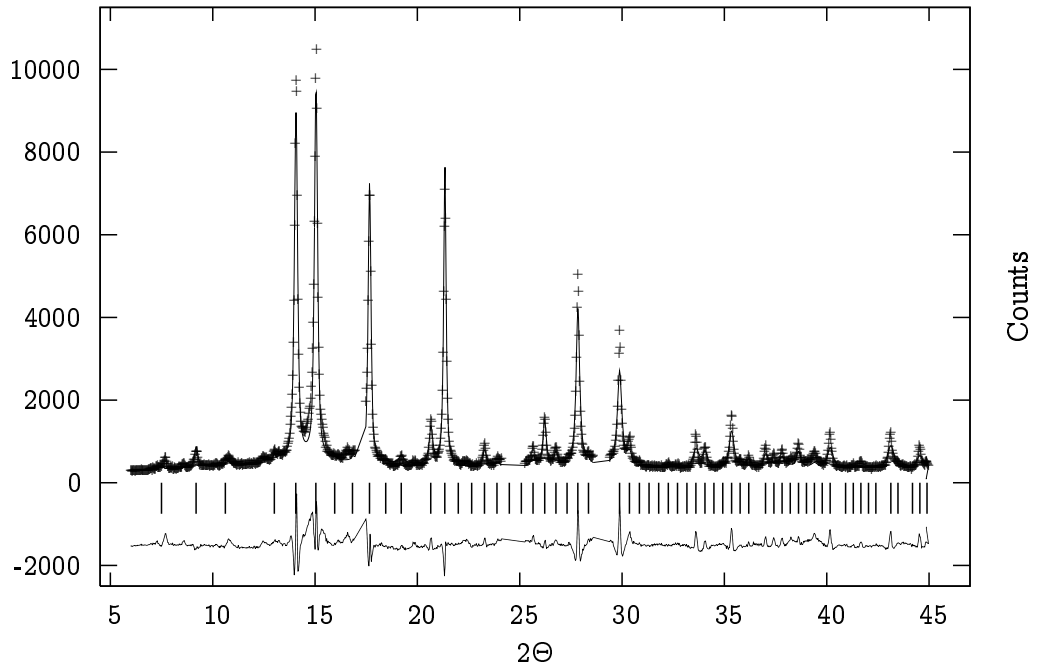


Abbildung 5.2: RIETVELD-Verfeinerung von  $\text{Cd}_3\text{N}_2$  ( $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung).

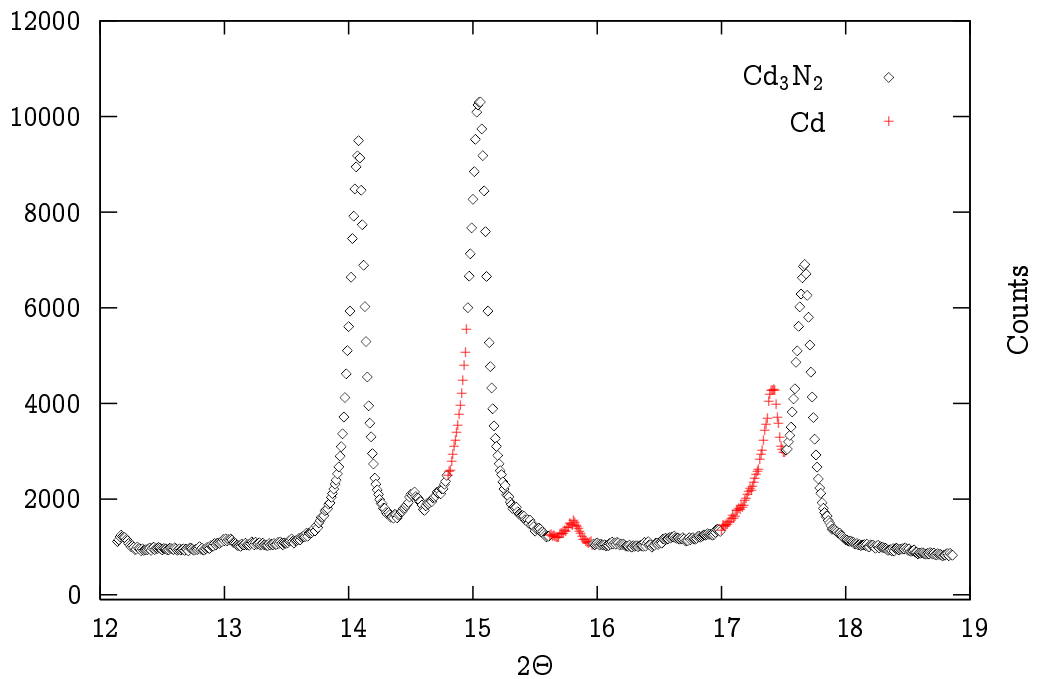
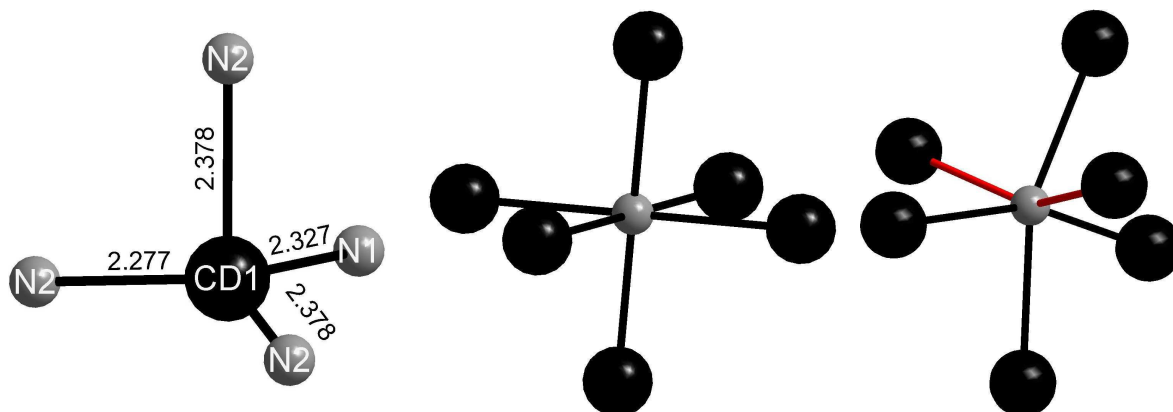


Abbildung 5.3: Pulverdiffraktometrischer Nachweis der Cadmium-Bildung aus Cadmiumnitrid ( $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung). Die rot markierten Reflexe bzw. Reflexschultern zeigen die Bildung kristallinen Cadmiummetalls an (RG:  $P6_3/mmc$ ;  $a = 2,9789$ ,  $c = 5,6177$  Å;  $V = 43,17$  Å<sup>3</sup> [140]).

Tabelle 5.3: Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) für  $\text{Cd}_3\text{N}_2$  aus der RIETVELD-Verfeinerung. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

$\text{Cd}(1)\text{--N}(1)\text{--Cd}(1)$	$\text{Cd}(1)\text{--N}(2)\text{--Cd}(1)$	$\text{N}(1)\text{--Cd}(1)\text{--N}(2)$	$\text{Cd}(1)\text{--N}(1)/\text{N}(2)$
98,54(8)	107,9(8)	98,5(8)	2,3268(34) (N(1))
180	82,9(8)	95,6(5)	2,277(13) (N(2))
81,46(8)	81,4(8)	126,62(22)	2,378(22) (N(2))
	96,5(6)	<u>N(2)–Cd(1)–N(2)</u>	2,378(34) (N(2))
	148,3(22)	98,38(19)	
	80,79(27)	130,9(12)	
	158,7(16)	95,6(11)	
	79,1(14)		
	120,0(19)		



(a) Verzerrt tetraedrische Koordination von Cd(1) mit N(1)/N(2). Die Abstände sind in Å angegeben.

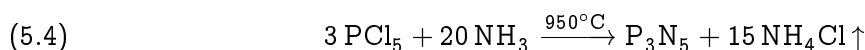
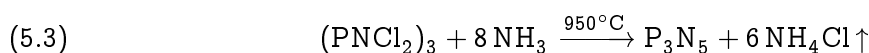
(b) Oktaedrische Koordination von N(1) (links) und N(2) (rechts) mit Cd(1) in Cadmiumnitrid. Die Abstände Cd(1)–N(1) betragen alle 2,327(3) Å (schwarz). Die Abstände N(2)–Cd(1) betragen 2,28(1) Å (rot) und 2,38(4) Å (schwarz).

Abbildung 5.4: Koordination von Cd(1), N(1) und N(2) in Cadmiumnitrid.

5.4(a)) und N ist verzerrt oktaedrisch von Cd koordiniert (Abbildung 5.4(b)). Die Winkel N–Cd–N liegen zwischen 95,6(5) und 131(1)°, die Winkel Cd–N–Cd (Tabelle 5.2) variieren symmetriebedingt im Falle Cd(1)–N(1)–Cd(1) stärker als die entsprechenden Werte Cd(1)–N(2)–Cd(1). In gleicher Weise verhalten sich die entsprechenden Winkel bei der isotypen Verbindung  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  [129]. Die Bindungsabstände Cd–N variieren zwischen 2,28(1) und 2,38(4) Å (siehe Abbildung 5.4) und entsprechen etwa der Summe der Ionenradien [141, 142].

### 5.3. Teilkristallines Phosphor(V)-nitrid $P_3N_5$

Binäres Phosphor(V)-nitrid  $P_3N_5$  ist das wichtigste Edukt für die Synthese ternärer Nitridophosphate mittels Hochdruck-Hochtemperatursynthese. In der Vergangenheit wurden große Anstrengungen unternommen, kristallines  $P_3N_5$  herzustellen [58], für die Belange der Hochdruck-Hochtemperatursynthese reicht aber teilkristallines  $P_3N_5$  völlig aus. Die Verbindung wurde durch Ammonolyse von Hexachlortricyclophosphazen  $(PNCl_2)_3$  (Gleichung 5.3) oder  $PCl_5$  (Gleichung 5.4) bei 950 °C gewonnen [49]. Dabei reagiert das Chlorid zunächst zu niedrig vernetzten Amiden und Imiden (Sättigung mit  $NH_3$ ), die bei weiterer Erwärmung unter  $NH_3$ -Abgabe zu  $P_3N_5$  kondensieren. Die so erhaltene, leicht orange gefärbte<sup>b</sup> Verbindung ist wasserstofffrei.

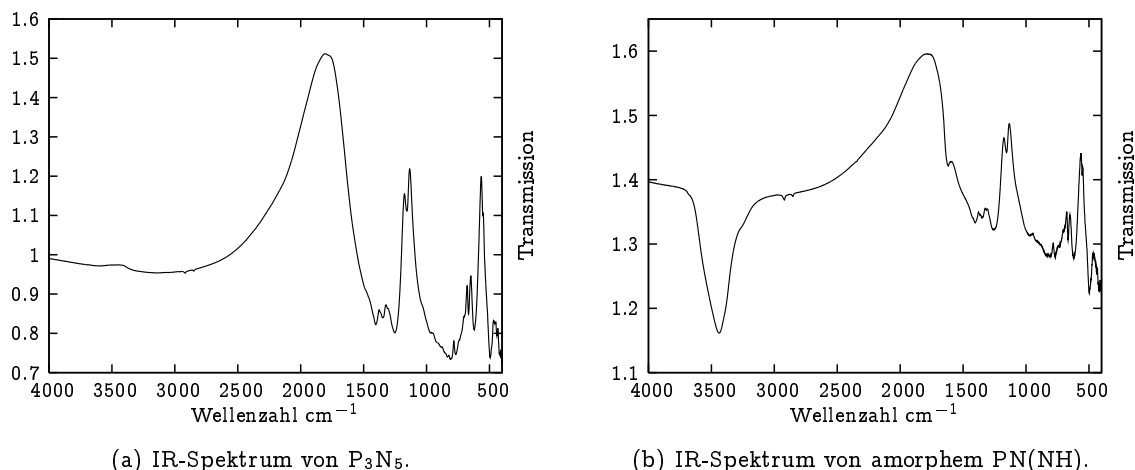


In einem etwa 50 mm weiten Kieselglasrohr wird ein großes Korundschiffchen plaziert und über Nacht bei 1000 °C und einem Druck von  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar ausgeheizt. Das so vorbereitete Schiffchen wird mit etwa 2 g  $(PNCl_2)_3$  gefüllt und mittig in das Rohr eingeführt. Sodann erhitzt man die Probe im  $NH_3$ -Strom innerhalb einer Stunde auf 100 °C und hält die Temperatur für 10 h. Nun läßt man abkühlen und zerreibt den zusammengebackenen Körper zu einem feinen Pulver. Der Vorgang wird bei 130 °C (5 h), 190 °C (3 h) und bei 300 °C (4 h) wiederholt. Das nunmehr mit Ammoniak gesättigte Produkt wird zur Befreiung von Ammoniumchlorid und zur Einleitung der Kondensation des Netzwerks weitere 2 h bei 600 °C im Vakuum (etwa  $10^{-2}$  mbar) behandelt. Der letzte Kondensationsschritt erfolgt bei 950 °C im  $NH_3$ -Strom innerhalb von 2 h. Zur Trocknung des verwendeten  $NH_3$  genügt es, das Gas über eine mit KOH-Plätzchen gefüllte Säule ( $l = 1$  m,  $\emptyset = 50$  mm) strömen zu lassen. Etwaige Kontamination durch geringe Mengen Sauerstoffs oder Wassers führt zur Bildung von Phosphoroxiden, die bei den hohen Reaktionstemperaturen flüchtig sind und nicht im Produkt verbleiben. Im IR-Spektrum (Abbildung 5.5(a)) sind keine auf NH-Bindungen hinweisende Banden über  $3000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(NH)$ ) mehr zu erkennen. Das Reaktionsprodukt ist leicht orange gefärbtes teilkristallines  $P_3N_5$ .

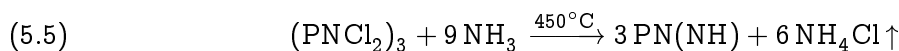
### 5.4. Amorphes Phosphor(V)-nitridimid PN(NH)

Amorphes Phosphor(V)-nitridimid PN(NH), kann auf ähnliche Weise gewonnen werden wie teilkristallines Phosphor(V)-nitrid (Kapitel 5.3). Die Kondensation der nach der Ammonolyse von  $(PNCl_2)_3$  oder  $PCl_5$  entstehenden niedrig vernetzten PN-Verbindungen wird bei

<sup>b</sup>Durch die verhältnismäßig hohe Temperatur, bei der die Kondensation durchgeführt wird, kommt es bereits zur Thermolyse in sehr geringem Ausmaße, was an der Verfärbung gegen Ende der Reaktion zu erkennen ist.

Abbildung 5.5: IR-Spektren der Edukte  $P_3N_5$  und  $PN(NH)$ .

$PN(NH)$  angehalten, indem man die Kondensationsreaktion bei niedrigeren Temperaturen als bei  $P_3N_5$  durchführt. Die ersten drei Schritte ( $130\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $190\text{ }^\circ\text{C}$  und  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) werden genauso wie in Kapitel 5.3 beschrieben ausgeführt. Es folgt dann die Behandlung des Rohproduktes für 2 h bei  $450\text{ }^\circ\text{C}$  im Vakuum (Drehschieberpumpe ca.  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar, Kondensationsschritt). Das Endprodukt der Reaktion (Gleichung 5.5) ist ein farbloses lockeres Pulver, das etwa die Zusammensetzung  $PN(NH)$  hat.



Das IR-Spektrum (Abbildung 5.5(b)) von  $PN(NH)$  zeigt Banden bei  $3438\text{ cm}^{-1}$  und  $3252\text{ cm}^{-1}$ , die auf  $NH$ -Valenzschwingungen hinweisen. Interessant ist die Bande bei  $1617\text{ cm}^{-1}$  die als  $\delta_{as}(HNNH)$ -Schwingung interpretiert wird. Das könnte bedeuten, daß bei amorphem  $PN(NH)$  die vollständige Kondensation des Netzwerkes noch nicht abgeschlossen ist und die Struktur nicht-verbrückende  $N_3P-NH_2$ -Gruppen enthält. Tatsächlich beobachtet man bei Hochdruckexperimenten mit amorphem  $PN(NH)$  (Kapitel 5.6) gelegentlich die Bildung geringer Mengen Ammoniumchlorids, was die Annahme der unvollständigen Kondensation des amorphen Reaktionsproduktes bestätigen würde. Auch scheinen die Eigenschaften des stets mit derselben, oben beschriebenen Methode dargestellten  $PN(NH)$  ein wenig zu schwanken, da die Kondensationsrate des Netzwerkes nicht nur von Druck und Temperatur, sondern auch von der aktiven Oberfläche des im Ammoniakstrom behandelten Phosphor(V)-nitridimids abzuhängen scheint. Dennoch eignen sich die so gewonnenen  $PN(NH)$ -Polymere bestens als Ausgangsstoff für die Synthese von Nitridophosphaten.

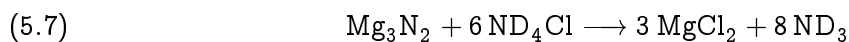
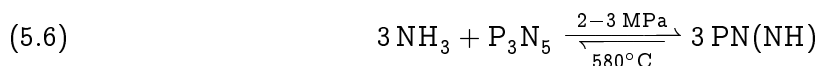
Schließt man an den letzten Kondensationsschritt (oben) noch einen oder mehrere weitere an, kann man Polymere darstellen, die im IR-Spektrum keine  $\delta_{as}(HNNH)$ -Schwingung



mehr enthalten. Dazu behandelt man den zuvor fein zerriebenen Feststoff nochmals für 1 h bei nun 470 °C im Vakuum einer Drehschieberpumpe (ca. 4 bis  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar) und prüft das Reaktionsprodukt IR-spektroskopisch auf  $\delta_{as}(\text{HNH})$ -Schwingungen. Gegebenenfalls muß die Verbindung noch weitere Male unter diesen Bedingungen behandelt werden, bis die Polymerisation zu „PN(NH)“ vollständig ist. Der so erhaltene Feststoff unterscheidet sich rein äußerlich nicht von dem nicht ganz erschöpfend kondensierten Produkt und im IR-Spektrum *meist* nur durch die Abwesenheit der  $\delta_{as}(\text{HNH})$ -Schwingung bei  $1617 \text{ cm}^{-1}$ . Jedoch entstanden gelegentlich auch Produkte, die ein völlig anderes IR-Spektrum aufwiesen. Ihre Natur ist hier nicht genau untersucht worden, vermutlich handelt es sich um Reaktionsprodukte wie  $\text{P}_4\text{N}_6(\text{NH})$  oder andere höher kondensierte Polymere mit einem Kondensationsgrad  $\kappa$  zwischen 0,6 ( $\text{P}_3\text{N}_5$ ) und 0,5 (PN(NH)). Eine kristalline Phase von  $\text{P}_4\text{N}_6(\text{NH})$  ist bekannt [56, 57]; Die Struktur enthält kantenverknüpfte und eckenverknüpfte Tetraeder.

### 5.5. Deuteriertes amorphes Phosphor(V)-nitridimid PN(ND)

Deuteriertes amorphes Phosphor(V)-nitridimid war Edukt für die Darstellung von deuteriertem Hochdruck-PN(ND) (Kapitel 5.6), welches für Neutronenbeugungsuntersuchungen bestimmt war. Aufgrund des hohen Beschaffungspreises von deuteriertem Ammoniak wurde die Verbindung nicht wie amorphes  $^1\text{H}$ -PN(NH) (Kapitel 5.4) im Ammoniakstrom hergestellt, sondern in Einschlußrohren nach dem von LÜCKE in [55] angegebenen Verfahren. Dazu unterzieht man  $\text{P}_3\text{N}_5$  mit *in situ* erzeugtem  $\text{NH}_3$  in einem druckstabilen Einschlußrohr aus Kieselglas einer Ammonolyse (Gleichung 5.6).  $\text{NH}_3$  wird dabei durch Reaktion von  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  mit deuteriertem Ammoniumchlorid  $\text{ND}_4\text{Cl}$  erzeugt (siehe [55], Gleichung 5.7).



Die Ammonolyse gelingt bereits bei Drücken zwischen 2 und 3 MPa bei 580 °C und liefert bei einer Reaktionsdauer von einer Woche amorphes PN(ND).

### 5.6. Hochdruck-PN(NH)

*Siliciumdioxid*  $\text{SiO}_2$  gehört neben den *Silicaten* zu den wichtigsten einfachen Beispielsystemen, die im Zusammenhang mit geologischen Vorgängen untersucht werden. Auch für technische Anwendungen ist es in vielfältiger Hinsicht prädestiniert<sup>c</sup>.  $\text{SiO}_2$  weist ein Phasendiagramm auf, das immer noch – obgleich es seit den Anfängen der strukturbezogenen Mineralogie intensiv untersucht wird – lückenhaft und nach wie vor Gegenstand der aktuellen Forschung ist. Die *Strukturvielfalt* von  $\text{SiO}_2$  und der  $\text{SiO}_2$ -analogen Tetraedernetzwerke

<sup>c</sup>In der *Quarz*-Modifikation wird  $\text{SiO}_2$  z.B. in Uhren als *Schwingquarz* eingesetzt, amorphes  $\text{SiO}_2$  kommt als *Kieselglas* in den Handel. Es erweicht erst oberhalb von 1200 °C, ist mechanisch auch bei hoher Temperatur noch belastbar, chemisch widerstandsfähig sowie durchlässig für UV-Strahlung.

geht mit *Eigenschaftsvielfalt* einher. Von besonderem Interesse ist dabei der Vergleich von Strukturen  $\text{SiO}_2$ -analoger Systeme d.h. von Systemen, die in einer *Isolobalbeziehung* zu Siliciumdioxid stehen. Im Bereich der Phosphornitride gibt es zwei Verbindungen, die kationenfreie zu  $\text{SiO}_2$  isolobale Netzwerke ausbilden, PON und PN(NH). Ihre Valenzelektronenkonzentration (VEK) beträgt  $\frac{16}{3}$  und der Bindungsabstand einer P–N-Bindung liegt zwischen 1,55 und 1,75 Å, also im Bereich der Abstände Si–O bei tetraedrisch koordiniertem Silicium in  $\text{SiO}_2$  und Silicaten. Die Imid-Gruppierung in PN(NH) kann in nicht zu dichten Netzwerken kristallographisch und strukturchemisch als „Atom“ betrachtet werden: Kristallographisch deswegen, weil ihr Volumen und ihr Streufaktor aufgrund des geringen N–H-Abstandes von etwa 1 Å näherungsweise dem eines Stickstoff- oder Sauerstoffatoms entspricht, strukturchemisch, weil die Elektronenzahl einer Imid-Gruppe gleich derjenigen eines Sauerstoffatoms ist. So bietet sich der Vergleich dieser drei isolobalen Vertreter an. Während druckabhängige Phasenumwandlungen bei  $\text{SiO}_2$  intensiv an Einkristallen wie an Pulvern untersucht wurden, beschränkt sich die Untersuchung von PON unter Hochdruckbedingungen auf wenige Arbeiten [143–150]. Bei PN(NH) war bislang lediglich eine vom Cristobalit abgeleitete Phase bekannt, die nahezu bei Normalbedingungen gewinnbar ist (analog zu dem in Kapitel 5.5 auf der vorherigen Seite beschriebenen Verfahren [55, 151]). Nach Hochdruckphasen von PN(NH) wurde schon in früheren Experimenten gesucht [152]. Struktur und Eigenschaften einer solchen Hochdruckphase konnten jedoch nicht aufgeklärt werden. Im Folgenden wird die Darstellung einer Hochdruckphase von Phosphor(V)-nitridimid PN(NH) sowie ihre Strukturaufklärung mittels Pulverbeugungsmethoden beschrieben und der Zusammenhang zu bekannten  $\text{SiO}_2$ - und PON-Phasen hergestellt.

**5.6.1. Präparation.** Hochdruck-PN(NH) wurde durch Hochdruck-Hochtemperatursynthese mit der in Kapitel 1.5 auf Seite 16 erläuterten Multianvilapparatur synthetisiert. Eingesetzt wurden mit Chromoxid dotierte Magnesiumoxid-Oktaeder mit 18 mm Kantenlänge unter Verwendung des üblichen, unter Kapitel 1.5 beschriebenen Aufbaus. Die Bornitridkapsel wurde mit amorphem unvollständig polymerisierten PN(NH) (Kapitel 5.4) gefüllt, das zuvor in einem Achatmörser fein pulverisiert wurde. Es ist besonders wichtig, daß das sehr lockere Edukt mittels eines Stopfwerkzeugs in der Bornitridkapsel so gut wie möglich vorkomprimiert wird um spätere Kontaktprobleme durch starke Volumenkontraktion zu vermeiden. Das Assembly wurde bei Raumtemperatur in 6 h auf 8 GPa gebracht und dann innerhalb von 10 min auf 1100 °C aufgeheizt. Nach 10 min wurde die Probe auf Raumtemperatur durch Abschalten der elektrischen Widerstandsheizung (Kapitel 1.5, Seite 21) abgeschreckt. Es lassen sich bedingt durch den kleinen Probenraum der Multianvilapparatur und die gute Wärmeleitfähigkeit der Wolframcarbid-Würfel im Mittel Abkühlraten von etwa  $18 \cdot 10^3$  °C/min für Temperaturen oberhalb von 400 °C erreichen [153]. Danach wurde das Assembly binnen 12 h

langsam dekomprimiert, und es konnte nach Aufbrechen des Magnesiumoxid-Oktaeders farbloßes, zu einem sehr harten Körper zusammengebackenes Hochdruck-PN(NH) isoliert werden. Die Kristallinität des Pulvers wird signifikant schlechter, wenn man die Probe nicht abschreckt, sondern über einen längeren Zeitraum abkühlen läßt. Dann erhält man ein größtenteils röntgenamorphes Produkt.

In den meisten Ansätzen befinden sich geringe Mengen kristallinen Ammoniumchlorids, die bei der Vervollständigung der Kondensation des PN(NH)-Netzwerks entstehen, wenn die amorphe Vorstufe (Kapitel 5.4) nicht vollständig vernetzt ist. Ammoniumchlorid läßt sich jedoch nicht ohne weiteres im Vakuum absublimieren. Hochdruck-PN(NH) sollte nicht erwärmt werden, um leicht einsetzende Phasenumwandlungen (Kapitel 5.6.3.2) zu vermeiden. Weiterhin wurde versucht, mit vollständig durchpolymerisiertem amorphem PN(NH) (Kapitel 5.4) unmittelbar Hochdruck-PN(NH) zu erhalten, welches kein Ammoniumchlorid enthält. Überraschenderweise gelang damit *nicht* die Darstellung der kristallinen Hochdruckphase, sondern es wurden nur amorphe Produkte erhalten. Fügt man dem Edukt eine sehr geringe Menge Ammoniumchlorid bei (wenige Kriställchen pro Ansatz), so bildet sich die Hochdruckphase von PN(NH) zusammen mit bedeutenden Anteilen amorpher Beimengungen. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß unter den Reaktionsbedingungen (8 GPa, 1100 °C) das amorphe PN(NH)-Polymer Ammonolyse durch das thermolytisch gespaltene Ammoniumchlorid erleidet und so die Konzentration der nicht abgesättigten Verknüpfungsstellen im Festkörper, also der nicht mit einem anderen Tetraeder verknüpften Tetraederecken, größer ist, als im *vollständig* eckenverknüpften Tetraedernetzwerk. Dies ermöglicht wahrscheinlich die Kristallisation, da für eine *rekonstruktive* Umordnung des Netzwerks  $N_3P-N-PN_3$  Brücken gebrochen und neu geknüpft werden müssen. Würden Nitridophosphate nicht bei hohen Temperaturen leicht Stickstoff abgeben, könnte man den Bindungsbruch auch thermisch erreichen. Über etwa 1250 °C setzt jedoch auch bei hohen Drücken Thermolyse des Hochdruck-PN(NH) zu Phosphor-subnitriden und elementarem Phosphor unter Abgabe von Stickstoff ein (Gleichung 4.1 auf Seite 43). Bei Hochdruck-Hochtemperaturexperimenten an PNH-Phasen wurde aber niemals Kondensation zu  $P_3N_5$  unter Abgabe von  $NH_3$  beobachtet (Gleichung 5.6, Rückreaktion), was nach dem Gesetz vom kleinsten Zwang leicht erklärbar ist.

Eine analoge Darstellung von Hochdruck-PN(ND) unter Verwendung von amorphem PN(ND) als Edukt (Kapitel 5.5) gelang interessanterweise nicht. Es wurden ausschließlich amorphe Produkte erhalten. Eine Erklärung dafür könnte sein, daß für die Bildung der Hochdruckphase Wasserstoff-Brückenbindungen eine entscheidende Rolle spielen, die chemischen Eigenschaften einer  $^1H$ -Brückenbindung sich jedoch signifikant von denjenigen einer D-Brückenbindung unterscheiden.

**5.6.2. DSC-Untersuchungen.** Das thermische Verhalten von Hochdruck-PN(NH) wurde mittels *Dynamischer Differenzkalorimetrie* (DSC) untersucht. Dabei wurde eine Probe des nach Kapitel 5.6.1 hergestellten Produktes in Stickstoff-Atmosphäre mit einer Aufheizrate

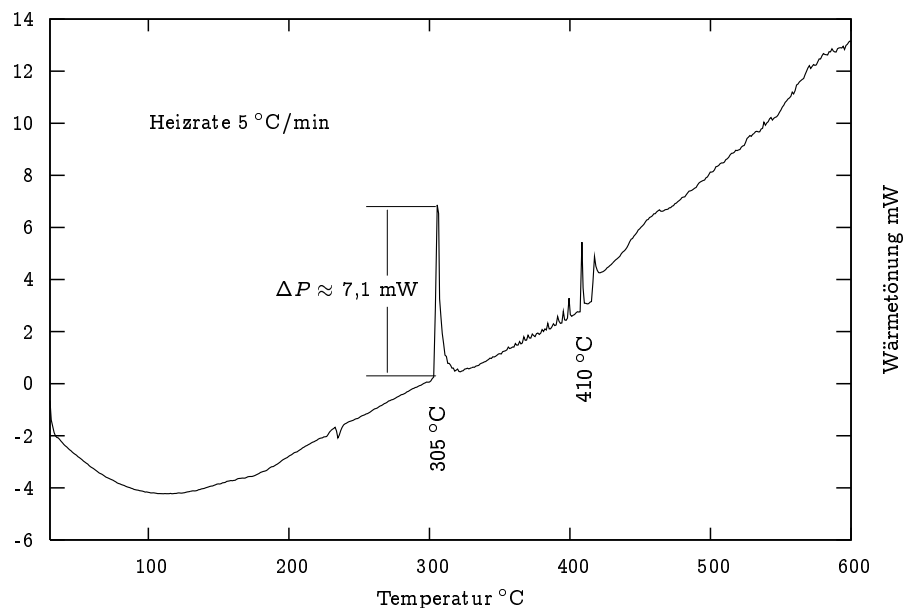


Abbildung 5.6: Differenzkalorigramm von Hochdruck-PN(NH), Einwaage 13 mg.

von 5 °C/min aufgeheizt. Wie aus Abbildung 5.6 ersichtlich ist, tritt bei 305 °C eine scharfe aber sehr schwache exotherme Wärmetönung auf. Eine weitere noch schwächer exotherme Wärmetönung wurde bei 410 °C beobachtet. Weitere Wärmeaufnahmen oder -abgaben wurden im Temperaturbereich zwischen 30 und 600 °C, der mit der Mettler DSC 25 zugänglich ist, nicht beobachtet. Um die Natur dieses Verhaltens zu untersuchen, wurden im Folgenden an Proben, die bei 305 °C getempert wurden, RÖNTGEN- und Neutronen-Streuexperimente durchgeführt (Kapitel 5.6.3), an bei 410 °C getemperten Proben wurden in situ Neutronen-Streuexperimente durchgeführt (Kapitel 5.6.3.2). Das differenzkalorimetrische Verhalten der Verbindung konnte bei Temperaturen oberhalb von 600 °C nicht untersucht werden, da Nitridophosphate sonst mit den Platin-Thermoelementen der DSC- bzw. DTA/TG-Apparaturen reagieren und diese zerstören würden. Bis 600 °C tritt jedoch keine Phasenumwandlung zur orthorhombischen (bzw. tetragonalen) Normaldruckphase [55, 151] auf (zur Struktur siehe Kapitel 5.6.4 auf Seite 109).

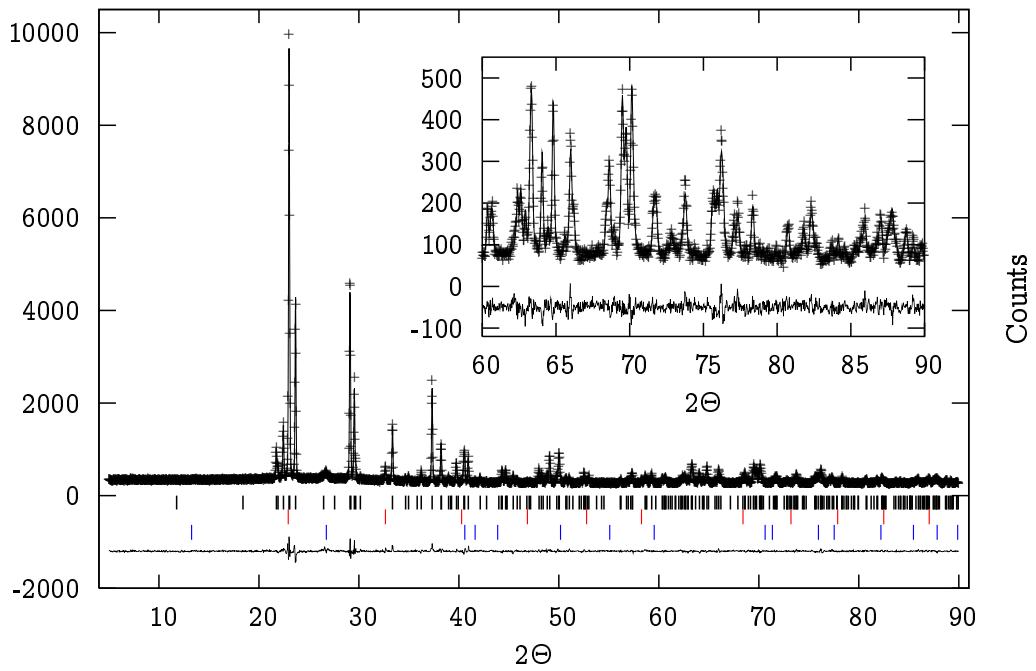
**5.6.3. Kristallstrukturanalyse.** Wie bei allen in dieser Arbeit dargestellten Nitridophosphaten konnten von Hochdruck-PN(NH) keine Einkristalle hergestellt werden, so daß alle Untersuchungen an Pulvern vorgenommen wurden. Die Struktur des tetraedrischen P-N-Gerüsts von Hochdruck-PN(NH) ging aus RÖNTGEN-Pulverbeugungsdaten hervor; um die Wasserstoff-Atompositionen zu bestimmen wurden an nicht deuterierten Proben (vgl. Kapitel 5.6.1) Neutronen-Streuexperimente durchgeführt. In situ Neutronen-Streuexperimente bei verschiedenen Temperaturen sollten Hinweise auf Phasenumwandlungen geben.

5.6.3.1. *RÖNTGEN-Pulverdiffraktometrie.* Die Kristallstruktur des P–N-Gerüsts von ungetempertem Hochdruck-PN(NH) (Kapitel 5.6.2) wurde aus RÖNTGEN-Pulverbeugungsdaten ermittelt. Das Pulverdiffraktogramm (Abbildung 5.7(a)) wurde mit  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung registriert. Die Reflexindizierung ergab eine monokline Elementarzelle (Hochdruck-PN(NH):  $a = 7,8956(1)$ ,  $b = 4,81449(5)$ ,  $c = 8,0945(1)$  Å,  $\beta = 107,9403(7)^\circ$ ;  $Z = 8$ ). Anhand der beobachteten Regeln für das systematische Auftreten von Beugungsreflexen wurden die möglichen Raumgruppen  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $P2/c$  (Nr. 13) und  $Pc$  (Nr. 7) bestimmt. Das Startmodell für die RIETVELD-Verfeinerung, die mit dem Programm GSAS [21] durchgeführt wurde, konnte mittels Direkter Methoden in der Raumgruppe  $P2/c$  (Nr. 13) mit dem Programm EXPO [18] erhalten werden. Die thermischen Auslenkungsparameter aller Atome wurden isotrop, diejenigen von Phosphor anisotrop verfeinert. Die Wasserstoff-Atompositionen konnten mittels RÖNTGEN-Streuung erwartungsgemäß nicht bestimmt werden.

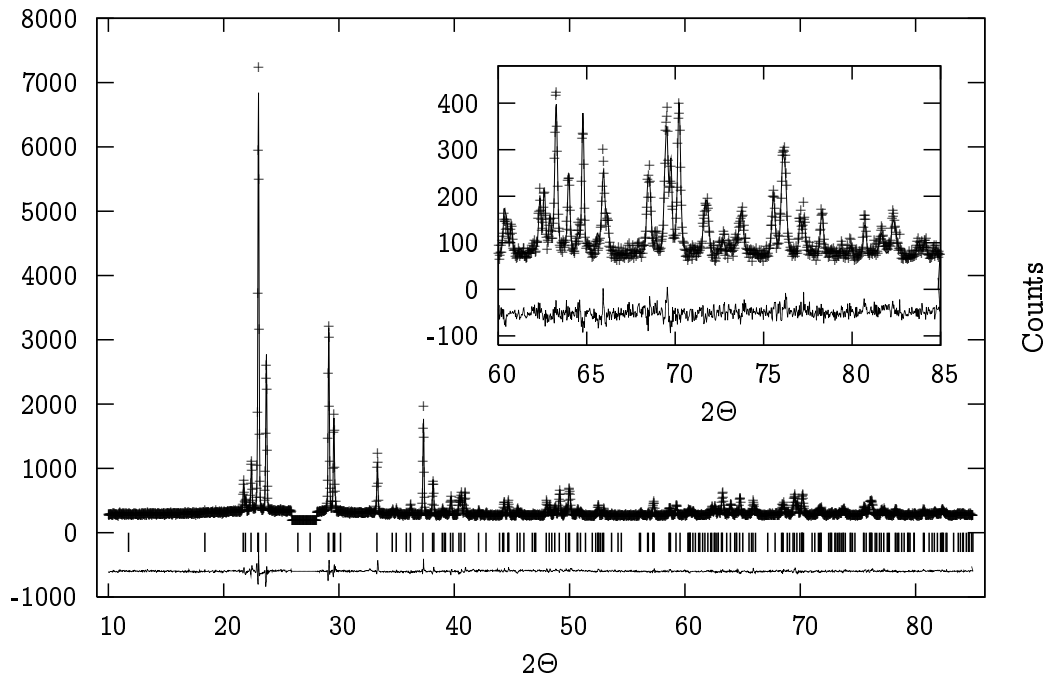
Die bei 305 °C (eine Stunde) getemperte Phase wurde ebenfalls einer RIETVELD-Verfeinerung (Abbildung 5.7(b)) in derselben Raumgruppe und mit denselben Startparametern unterzogen. Dabei zeigte sich, daß es sich bezüglich der P–N-Teilstruktur, von kleinen Abweichungen innerhalb der Meßabweichungen bei den interatomaren Winkeln abgesehen (Tabelle 5.6), um die gleiche Phase handelt wie bei der ungetemperten Verbindung. Die thermischen Auslenkungsparameter aller Atome wurden wie bei der ungetemperten Probe isotrop, diejenigen von Phosphor anisotrop verfeinert. Die Wasserstoff-Atompositionen konnten auch hier erwartungsgemäß mittels RÖNTGEN-Streuung nicht bestimmt werden. Alle kristallographischen Daten und Ergebnisse der Strukturbestimmungen aus RÖNTGEN-Pulverbeugungsdaten sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. Tabelle 5.5 zeigt Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für Hochdruck-PN(NH). Tabelle 5.6 enthält die relevanten Atomabstände und Winkel.

Da auch mittels Neutronen-Streuung (Kapitel 5.6.3.2) kein Unterschied zwischen der bei 305 °C behandelten und der ungetemperten Phase gefunden werden konnte, sollen diese vermutlich identischen Proben im Folgenden unter der Bezeichnung  $\beta$ -PN(NH) zusammengefaßt werden.

5.6.3.2. *Neutronen-Pulverdiffraktometrie.* Neutronen-Streuexperimente wurden durchgeführt, um zum einen die Wasserstoff-Atompositionen zu bestimmen und zum anderen mögliche Phasenumwandlungen *in situ* zu untersuchen. Alle Neutronen-Pulverdiffraktogramme wurden mit dem D20-Diffraktometer am Institut Laue Langevin (ILL) in Grenoble, Frankreich aufgenommen. Das D20-Diffraktometer zeichnet sich durch vergleichsweise hohe Strahlintensität aus. Aufgrund der bei Neutronen- im Gegensatz zu RÖNTGEN-Strahlung ganz allgemein kleineren Atom-Streulängen und Wirkungsquerschnitte (Kapitel 2.1.2.2), sind große Probenmengen nötig, was insbesondere bei den hier untersuchten Hochdruckproben die Vereinigung mehrerer Ansätze nötig macht. Der Nachteil besteht darin, daß nicht alle Ansätze für  $\beta$ -PN(NH) genau gleiche Ergebnisse liefern. So wurden z.B. bei verschiedenen Ansätzen mit genau gleich eingestellten Reaktionsbedingungen, monokline Winkel  $\beta$  zwischen  $107,64^\circ$  und



(a) RIETVELD-Verfeinerung von  $\beta$ -PN(NH) (ungetempert). Die erlaubten Reflexe von  $\beta$ -PN(NH) sind mit schwarzen Balken markiert, diejenigen von Bornitrid (Reste der Bornitridkapsel) mit blauen Balken und diejenigen von Ammoniumchlorid mit roten.



(b) RIETVELD-Verfeinerung von  $\beta$ -PN(NH) nach dem Tempern bei 305 °C. Die erlaubten Reflexe von  $\beta$ -PN(NH) sind mit schwarzen Balken markiert.

Abbildung 5.7: RIETVELD-Verfeinerungen von  $\beta$ -PN(NH) ( $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung).

Tabelle 5.4: Kristallographische Daten von Hochdruck-PN(NH) ( $\beta$ -PN(NH)), ungetemperte und bei 305 °C getemperte Probe aus der RIETVELD-Verfeinerung.

$\beta$ -Hochdruck-PN(NH), ungetempert			
chemische Formel	PN(NH)	Schrittweite	0,25 °
Formelmasse	60,00 g · mol <sup>-1</sup>	interne Schrittweite	0,01 °
Formeleinheiten	8	gem. Datenpunkte	8498
Kristallsystem, RG	mono., <i>P2/c</i> (Nr. 13)	$N_{obs}$	278
Gitterparameter	$a = 7,89559(10) \text{ \AA}$ $b = 4,81449(5) \text{ \AA}$ $c = 8,09446(10) \text{ \AA}$ $\beta = 107,9403(7)^\circ$	Untergrundfunktion Koeffizienten	Shifted CHEBYSHEV 16 (frei)
Zellvolumen	292,736(6) Å <sup>3</sup>	röntgen. Dichte	2,7227 g · cm <sup>-3</sup>
Diffraktometer	Stoe StadiP	Profilfunktion	Pseudo Voigt
Detektor	lin. PSD, $\Delta 2\Theta = 5^\circ$	R-Werte	$wR_p = 0,0854$
2 $\Theta$ -Bereich [°]	$5 \leq 2\Theta \leq 90$		$R_p = 0,0654$
Strahlung	CuK $\alpha_1$		$wR_{pBknd} = 0,0686$ $R_{pBknd} = 0,0580$ $R(F^2) = 0,0511$
$\beta$ -Hochdruck-PN(NH), getempert (305 °C)			
chemische Formel	PN(NH)	Schrittweite	0,25 °
Formelmasse	60,00 g · mol <sup>-1</sup>	interne Schrittweite	0,01 °
Formeleinheiten	8	gem. Datenpunkte	7282
Kristallsystem, RG	mono., <i>P2/c</i> (Nr. 13)	$N_{obs}$	212
Gitterparameter	$a = 7,89100(12) \text{ \AA}$ $b = 4,81560(6) \text{ \AA}$ $c = 8,11100(12) \text{ \AA}$ $\beta = 108,0352(9)^\circ$	Untergrundfunktion Koeffizienten	Shifted CHEBYSHEV 19
Zellvolumen	293,074(7) Å <sup>3</sup>	röntgen. Dichte	2,7197 g · cm <sup>-3</sup>
Strahlung	CuK $\alpha_1$	Profilfunktion	Pseudo Voigt
Detektor	lin. PSD, $\Delta 2\Theta = 5^\circ$	R-Werte	$wR_p = 0,1001$
2 $\Theta$ -Bereich [°]	$10 \leq 2\Theta \leq 85$		$R_p = 0,0784$
Diffraktometer	Stoe StadiP		$wR_{pBknd} = 0,0836$ $R_{pBknd} = 0,0720$ $R(F^2) = 0,0914$

108,23 ° röntgenographisch bestimmt<sup>d</sup>, obgleich immer dasselbe, zuvor homogenisierte Edukt verwendet wurde.  $\beta$ -PN(NH) weist offensichtlich eine gewisse Variabilität des monoklinen Winkels  $\beta$  bei gleichbleibenden Gitterparametern  $a$ ,  $b$  und  $c$  auf. Die Ursache dieser Variabilität kann nicht abschließend geklärt werden. Mögliche Gründe dafür könnten z.B. Kontamination mit Sauerstoff oder variierende Scherung der Struktur sein. Für die Neutronen-Untersuchungen an  $\beta$ -PN(NH) wurden 12 aus insgesamt 24 Ansätzen (18 mm-Oktaeder) nach röntgenographischer Kontrolle ausgewählt und vereint. Da sich das Volumen der vereinten Proben dennoch an der unteren Grenze des für befriedigende Neutronen-Streuexperimente

<sup>d</sup>Die Zellparameter wurden mittels eines LEBAIL-Fits bei jeweils gleichen Profilparametern bestimmt um Vergleichbarkeit der Resultate zu gewährleisten.

Tabelle 5.5: Atomkoordinaten und isotrope bzw. äquivalente sowie anisotrope Auslenkungsparameter (in  $100 \text{ \AA}^2$ ) aus RÖNTGEN-Pulverbeugungsdaten für ungetempertes  $\beta$ -PN(NH) und getempertes  $\beta$ -PN(NH). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Bei der getemperten Phase konnten nur die thermischen Auslenkungsparameter von P(1) anisotrop verfeinert werden.

$\beta$ -PN(NH)						
Atom	Wyck.	$x$	$y$	$z$	$U_{iso/eq}$	
P(1)	4g	0,17796(23)	0,2994(4)	0,23319(21)	2,59	
		$U_{11} = 3,44(14)$	$U_{22} = 2,17(12)$	$U_{33} = 2,34(13)$	$U_{12} = 0,30(10)$	$U_{13} = 1,01(10)$ $U_{23} = -0,07(9)$
P(2)	4g	0,31927(22)	0,1905(4)	0,62020(19)	2,84	
		$U_{11} = 3,49(17)$	$U_{22} = 2,75(13)$	$U_{33} = 2,85(14)$	$U_{12} = 0,24(11)$	$U_{13} = 1,77(11)$ $U_{23} = 0,50(11)$
N(1)	2f	0,1582(5)	0,6247(8)	0,1630(5)	1,48(16)	
N(2)	2e	0,2581(6)	0,1348(8)	0,1009(5)	1,45(15)	
N(3)	4g	0,3353(5)	0,2905(9)	0,4268(5)	1,48(13)	
N(4)	4g	1/2	0,7261(11)	1/4	0,73(18)	
N(5)	4g	0	0,1881(12)	1/4	1,04(19)	

$\beta$ -PN(NH) (305 °C)						
Atom	Wyck.	$x$	$y$	$z$	$U_{iso/eq}$	
P(1)	4g	0,17822(31)	0,2987(6)	0,23160(28)	2,51	
		$U_{11} = 3,22(16)$	$U_{22} = 1,84(13)$	$U_{33} = 2,49(17)$	$U_{12} = 0,12(13)$	$U_{13} = 0,81(13)$ $U_{23} = -0,13(13)$
P(2)	4g	0,31996(30)	0,1909(5)	0,61971(26)	2,56(8)	
N(1)	2f	0,1512(6)	0,6269(11)	0,1574(7)	1,68(22)	
N(2)	2e	0,2605(8)	0,1308(10)	0,1011(7)	0,81(20)	
N(3)	4g	0,3347(7)	0,2902(11)	0,4227(7)	0,78(18)	
N(4)	4g	1/2	0,7174(15)	1/4	1,28(25)	
N(5)	4g	0	0,1850(16)	1/4	1,80(29)	

Nötigen befand, mußte für die temperaturabhängigen in situ Untersuchungen am Kollimator des D20-Diffraktometers ein Strahldivergenzwinkel von  $27'$  eingestellt werden, was die Auflösung zwar herabsetzt<sup>e</sup>, die Strahlintensität jedoch deutlich vergrößert. Die Raumtemperaturmessung an  $\beta$ -PN(NH) wurde aus denselben Gründen ebenfalls bei  $27'$  Strahldivergenz aufgenommen.

Das D20-Diffraktometer verfügt außerdem über einen entlang des  $\Theta$ -Kreises verschiebbaren 1600 Zellen- $^3\text{He}/\text{CF}_4$  Detektor. Der Detektor wurde für jede Einzelmessung um  $0,25^\circ 2\Theta$  (entspricht dem 25-fachen Zellabstand) verschoben und die Intensitäten der einzelnen Messungen nach Winkelkorrektur und Eliminierung der Zählergebnisse defekter Zellen gemittelt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß auch der Abstand der einzelnen Detektorzellen gemittelt

<sup>e</sup>Um gute Winkelauflösung zu erreichen, sollte beim D20-Diffraktometer die Strahldivergenz nicht größer als  $10'$  sein.



Tabelle 5.6: Winkel P–N–P und N–P–N (in °) sowie Abstände P–N (in Å) in  $\beta$ -PN(NH) aus RÖNTGEN-Pulverbeugungsdaten. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

$\beta$ -PN(NH)			
		ungetempert	(305 °C)
Atom	P–N–P		P–N–P
P(1)–N(1)–P(2)	125,18(24)		122,01(31)
P(1)–N(2)–P(2)	125,02(27)		125,65(35)
P(1)–N(3)–P(2)	129,27(26)		129,51(32)
P(1)–N(5)–P(1)	139,5(4)		138,9(6)
P(2)–N(4)–P(2)	149,8(4)		146,9(5)

$\beta$ -PN(NH) (ungetempert)			
Atom	N–P–N	Atom	N–P–N
N(5)–P(1)–N(1)	111,40(26)	N(1)–P(2)–N(2)	107,97(22)
N(5)–P(1)–N(2)	116,19(20)	N(1)–P(2)–N(3)	108,70(21)
N(5)–P(1)–N(3)	109,92(16)	N(1)–P(2)–N(4)	108,86(21)
N(1)–P(1)–N(2)	104,59(22)	N(2)–P(2)–N(3)	106,90(22)
N(1)–P(1)–N(3)	108,04(22)	N(2)–P(2)–N(4)	119,98(26)
N(2)–P(1)–N(3)	106,25(23)	N(3)–P(2)–N(4)	103,94(19)

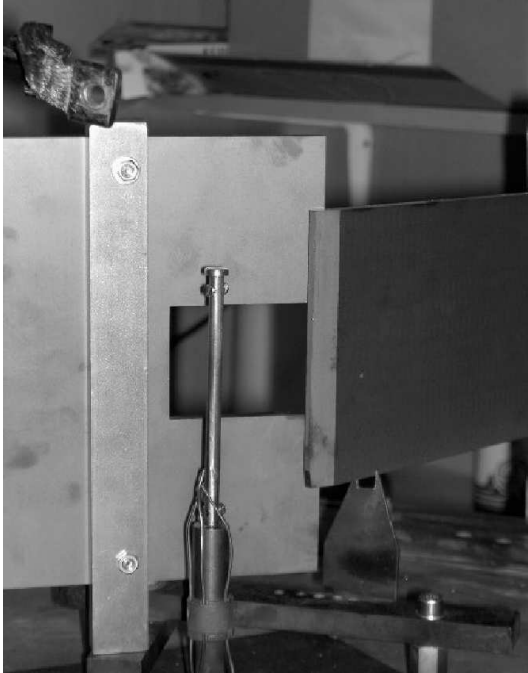
Atom	Abstand	Atom	Abstand
P(1)–N(5)	1,548(2)	P(2)–N(1)	1,674(4)
P(1)–N(1)	1,657(4)	P(2)–N(2)	1,632(4)
P(1)–N(2)	1,610(5)	P(2)–N(3)	1,679(4)
P(1)–N(3)	1,674(4)	P(2)–N(4)	1,542(2)

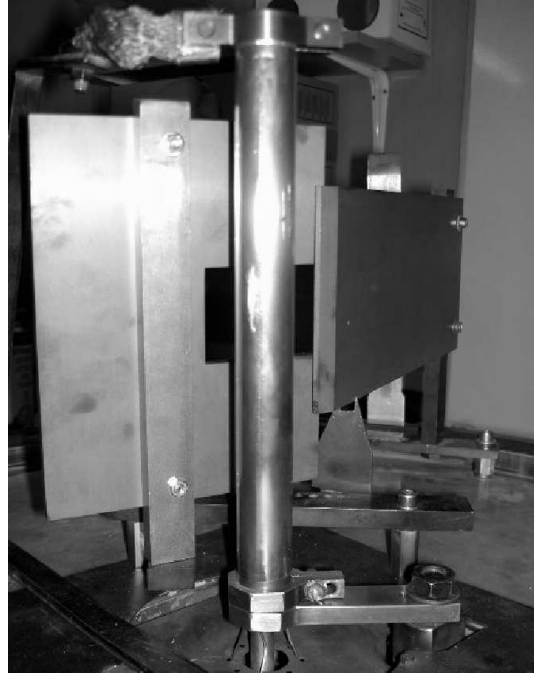
$\beta$ -PN(NH) (305 °C)			
Atom	N–P–N	Atom	N–P–N
N(5)–P(1)–N(1)	110,25(34)	N(1)–P(2)–N(2)	106,93(29)
N(5)–P(1)–N(2)	116,32(27)	N(1)–P(2)–N(3)	107,93(27)
N(5)–P(1)–N(3)	109,58(21)	N(1)–P(2)–N(4)	109,53(26)
N(1)–P(1)–N(2)	105,51(29)	N(2)–P(2)–N(3)	106,50(29)
N(1)–P(1)–N(3)	109,47(29)	N(2)–P(2)–N(4)	121,11(34)
N(2)–P(1)–N(3)	105,43(29)	N(3)–P(2)–N(4)	104,19(24)

Atom	Abstand	Atom	Abstand
P(1)–N(5)	1,558(3)	P(2)–N(1)	1,699(4)
P(1)–N(1)	1,681(6)	P(2)–N(2)	1,612(5)
P(1)–N(2)	1,619(6)	P(2)–N(3)	1,706(5)
P(1)–N(3)	1,656(5)	P(2)–N(4)	1,549(3)



(a) Mitte: Vanadium-Rohr mit Probe, im Hintergrund Cadmiumblende.



(b) Mitte: Niob-Rohr als Widerstandsheizung (Probenträger nicht sichtbar).

Abbildung 5.8: Apparativer Aufbau am D20-Diffraktometer für Raumtemperatur- und Heizmessungen.

werden muß, da dieser leicht variiert. Man erhält einen nicht schrittweitenkonstanten sog. RALF-Datensatz (siehe [154]). Die zu untersuchende Probe befand sich in einem Vanadium-Rohr (Abbildung 5.8(a)) mit 4 mm Durchmesser. Das Probenrohr wurde in den Schlitz einer Blende aus Cadmiumblech plaziert, um sicherzustellen, daß ausschließlich gestreute Strahlung zum Detektor gelangt. Die Neutronen-Wellenlänge bei den Experimenten, die hier besprochen werden, betrug  $1,88833 \text{ \AA}$  (Ge(115)-Monochromator,  $120^\circ$ ). Diese vergleichsweise große Wellenlänge wurde ausgewählt, um trotz der großen Strahldivergenz noch eine akzeptable Winkelaufösung zu erhalten.

Der apparative Aufbau erlaubte das Erhitzen der Probe im Vakuum mittels einer elektrischen Widerstandsheizung. Bei in situ Heizmessungen wird das Vanadium-Probenrohr von einem Rohr aus Niob-Blech umschlossen (Abbildung 5.8(b)), welches von Strom durchflossen wird und sich somit erwärmt (elektrische Widerstandsheizung). Diese Anordnung befindet sich in einem Vakuumbehälter, der vor Beginn der Messungen evakuiert wird, um Oxidation der Probe oder des Vanadium- oder Niob-Rohres zu verhindern. Durch ein am Vanadium-Rohr angebrachtes Thermoelement kann dessen Temperatur überwacht werden. Die Widerstandsheizung wurde durch einen automatischen Regler gesteuert.

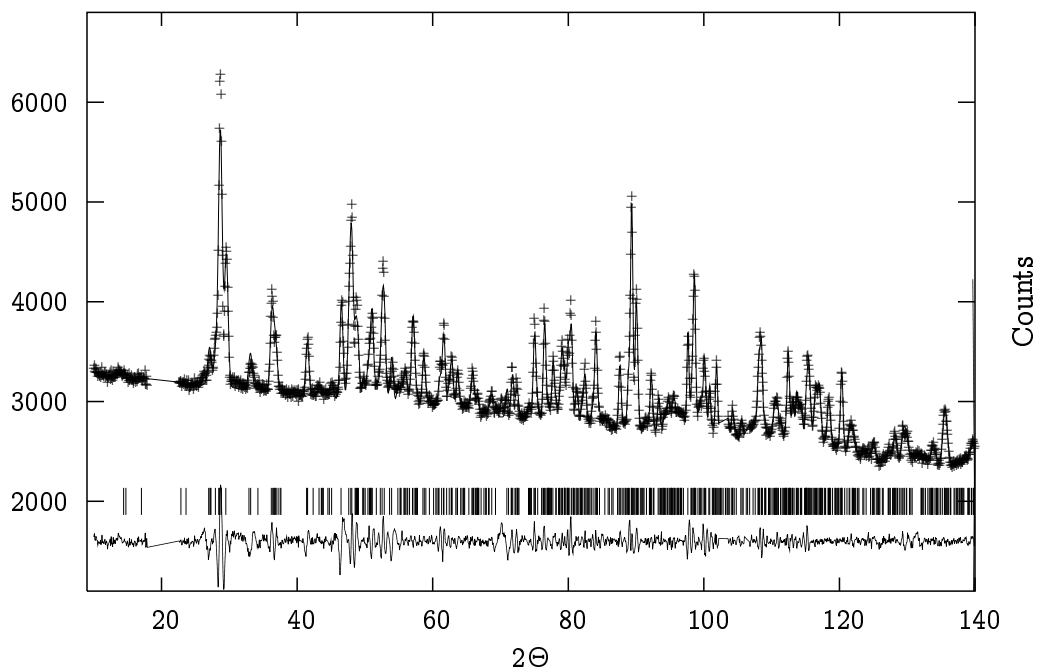


Abbildung 5.9: Neutronen-Pulverdiffraktogramm und LeBAIL-Anpassung von  $\beta$ -PN(NH) (Raumtemperaturmessung 10 h,  $\lambda = 1,88833 \text{ \AA}$ , Strahldivergenz  $\alpha = 27'$ ). Der instrumentenbedingte Reflex bei  $20^\circ 2\Theta$  ist für die Verfeinerung herausgenommen worden. Es ist der Übersichtlichkeit halber nicht der gesamte  $2\Theta$ -Bereich ( $5 \leq 2\Theta \leq 160$ ) dargestellt. Die erlaubten Reflexe von  $\beta$ -PN(NH) sind mit schwarzen Balken markiert.

Abbildung 5.9 zeigt ein bei Raumtemperatur aufgenommenes Neutronen-Diffraktogramm von  $\beta$ -PN(NH). Die aus RÖNTGEN-Pulverbeugungsdaten bestimmte monokline Elementarzelle konnte durch einen LeBAIL-Fit im Rahmen der Meßgenauigkeit bestätigt werden. Die Verfeinerung ergab  $a = 7,8977(4)$   $b = 4,8187(2)$   $c = 8,0453(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108,273(4)^\circ$  und  $V = 290,74(3) \text{ \AA}^3$ . Daraufhin wurde versucht, eine RIETVELD-Verfeinerung mit der aus RÖNTGEN-Pulverbeugungsdaten (Kapitel 5.6.3.1) ermittelten P-N-Gerüststruktur durchzuführen und mittels Differenz-FOURIER-Synthese (Kapitel 2.1.3.2) die  $^1\text{H}$ -Atome aufzufinden. Jedoch gelang weder die Verfeinerung der P-N-Gerüststruktur, noch die Bestimmung der  $^1\text{H}$ -Positionen. Die Auswertung der Neutronen-Diffraktogramme wurde durch den Umstand, daß keine deuterierte Probe zur Verfügung stand (Kapitel 5.6.1 auf Seite 96), wesentlich erschwert. Wie an Abbildung 5.9 erkennbar ist, ist der Untergrund der Messungen wegen inkohärenter Streuung der  $^1\text{H}$ -Atome extrem hoch und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis schlecht, obwohl es sich um eine Langzeitmessung von 10 h bei maximalem Strahldivergenzwinkel ( $\alpha = 27'$ ) handelt.

Auch aus den Heizmessungen konnte kein vollständiges Strukturmodell mit Wasserstoff-Positionen bestimmt werden. Dazu wurde die Probe langsam von Raumtemperatur auf  $350^\circ\text{C}$  aufgeheizt und anschließend bei dieser Temperatur ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen, da die DSC-Messungen Hinweise auf eine Phasenumwandlung in diesem Bereich lieferten

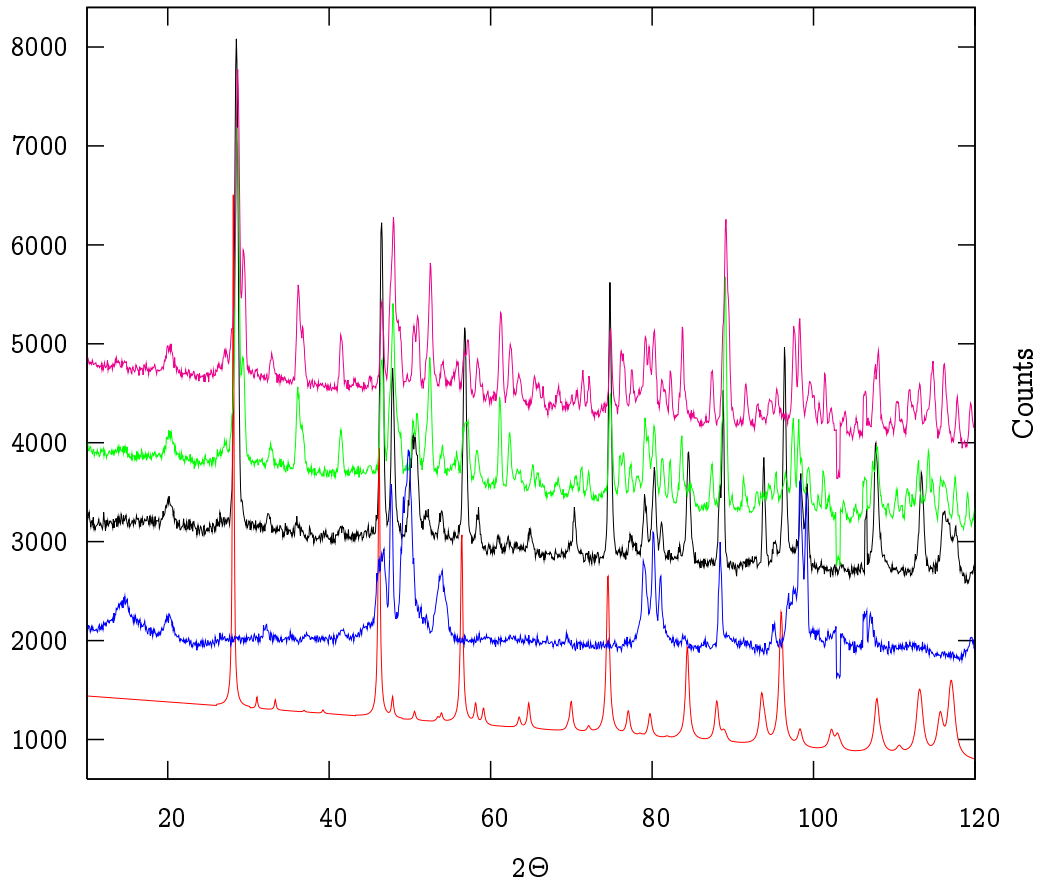


Abbildung 5.10: Neutronen-Pulverdiffraktogramme von PN(NH). **Magenta** 350 °C, **grün** 480 °C, **schwarz** 680 °C und **blau** 880 °C. Die Simulation des Neutronen-Pulverdiffraktogramms der orthorhombischen Normaldruckphase ist **rot** eingezeichnet. Die Reflexe bei 20 °2 $\theta$  sind instrumentenbedingt. Es ist der Übersichtlichkeit halber nicht der gesamte 2 $\theta$ -Bereich ( $5 \leq 2\theta \leq 160$ ) dargestellt.

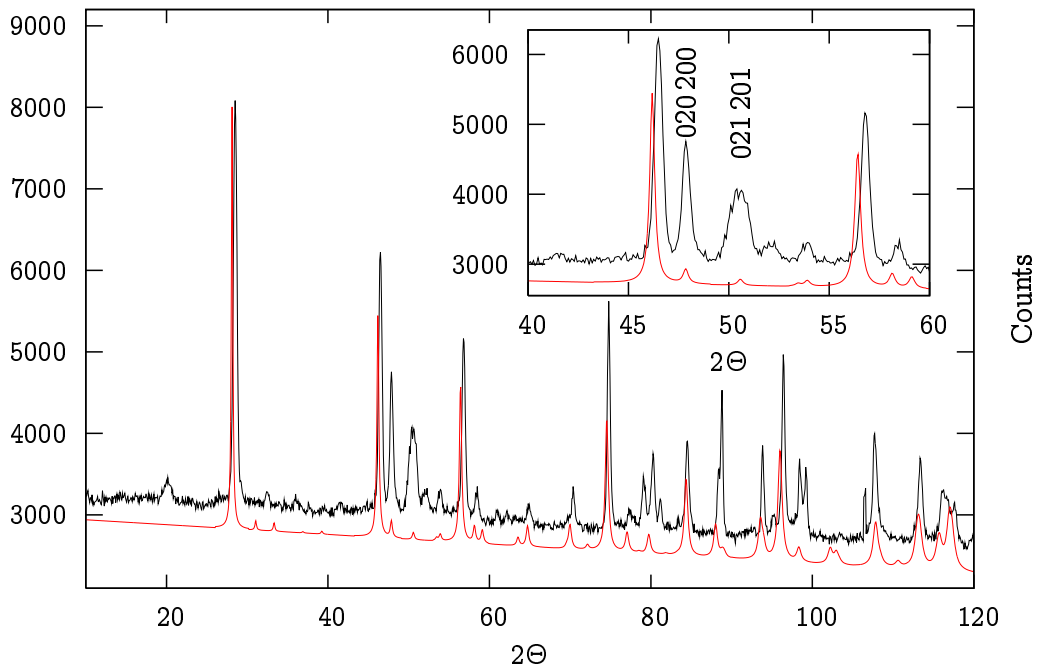
(Kapitel 5.6). Danach wurde die Temperatur langsam auf 480 °C gesteigert und wiederum ein Pulverdiffraktogramm registriert. Abbildung 5.10 zeigt eine Übersicht über alle temperaturabhängigen Messungen. Beide Diffraktogramme unterscheiden sich jedoch nicht von demjenigen, welches zu Anfang bei Raumtemperatur aufgenommen wurde und auch nicht von dem Neutronen-Diffraktogramm, welches nach Abkühlen der Probe von 350 °C auf Raumtemperatur erhalten wurde. In Kombination mit den Ergebnissen aus RÖNTGEN-Pulverbeugungsdaten (Kapitel 5.6.3.1), findet offenbar im Bereich von Raumtemperatur bis 480 °C keine mit Beugungsmethoden nachweisbare Phasenumwandlung statt.

Deutliche Änderungen im Diffraktogramm können erst bei 680 °C beobachtet werden (Abbildung 5.10 und 5.11(a)). Erwartet wurde die Bildung der orthorhombischen Normaldruckphase von PN(NH), dessen Kristallstruktur anhand von deuterierten Proben durch JACOBS

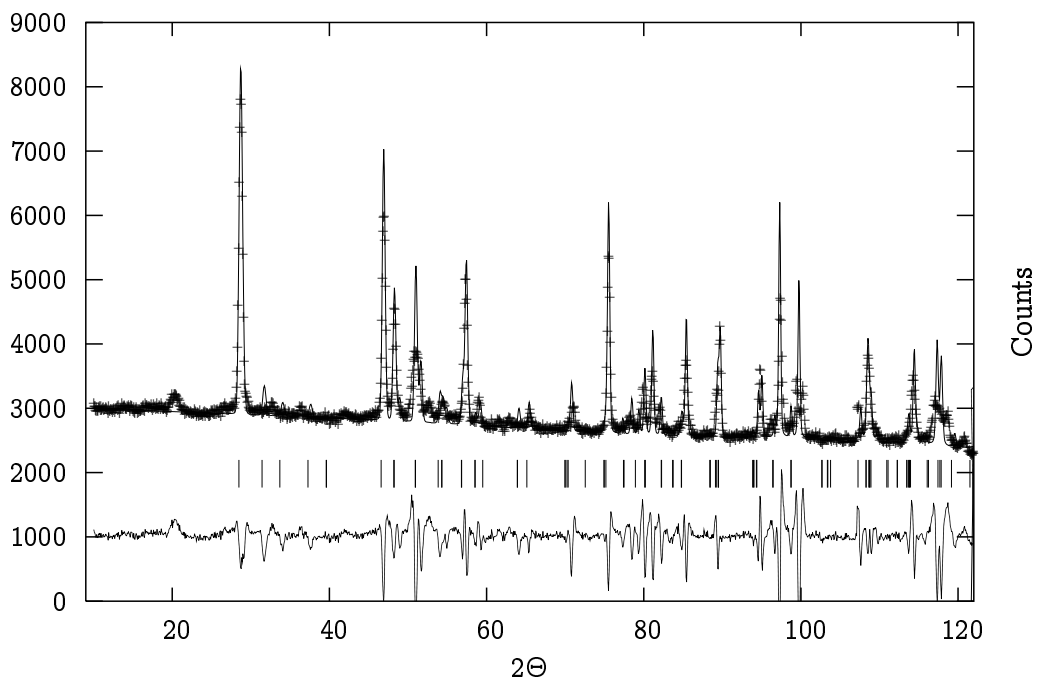
*et al.* [151] mittels Neutronen-Streuexperimenten bestimmt wurde. Der Vergleich der Simulation eines Pulverdiffraktogramms von orthorhombischem PN(NH) mit der bei 680 °C erhaltenen Phase zeigt Ähnlichkeiten aber keine Übereinstimmung. Zur Simulation mit dem Programm POWDERCELL [155] wurden im Strukturmodell von orthorhombischem PN(NH) die Deuteriumatome durch  $^1\text{H}$ -Atome ersetzt. Der zu hohen Winkeln abfallende Untergrund wurde durch eine lineare Funktion approximiert. Die signifikanten Unterschiede in den Reflexintensitäten und ihren Halbwertsbreiten zwischen Simulation und Experiment sind anhand der Reflexe 020 und 200 bzw. 021 und 201 verdeutlicht (Ausschnittsvergrößerung von Abbildung 5.11(a) auf der nächsten Seite). Gleichwohl hat das Neutronen-Diffraktogramm dieser Phase von allen aufgenommenen Diffraktogrammen die größte Ähnlichkeit mit der orthorhombischen Normaldruckphase. Da die meisten Reflexe des bei 680 °C registrierten Diffraktogramms durch die orthorhombische Normaldruckphase erklärt werden können, wurden auf Grundlage der von JACOBS *et al.* gefundenen Zelle bei PN(ND) ( $a = 4,6550 \text{ \AA}$ ;  $b = 4,6591 \text{ \AA}$ ;  $c = 7,0560 \text{ \AA}$ ;  $V = 153,03 \text{ \AA}^3$ ; RG  $P2_12_12_1$  [151]) eine LEBAIL-Anpassung durchgeführt, die Zelle und Raumgruppe bestätigt (RG  $P2_12_12_1$ , Abbildung 5.11(b)). Die Zellparameter ergeben sich daraus zu  $a = 4,614(2) \text{ \AA}$ ;  $b = 4,675(2) \text{ \AA}$ ;  $c = 7,049(4) \text{ \AA}$  und  $V = 152,06(2) \text{ \AA}^3$ . Dabei konnte aufgrund der extremen Unterschiede in den Halbwertsbreiten das Reflexprofil nicht befriedigend verfeinert werden (Abbildung 5.11(a), erkennbar an den auffälligen Differenzen zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm). Über die Ursachen dafür kann nur spekuliert werden. Es könnten aufgrund von Fehlordnung bestimmte Reflexe verbreitert sein oder eine geringe Abweichung von der orthorhombischen Gittermetrik vorliegen. Letzteres wird als wahrscheinlicher angesehen, da im gemessenen Diffraktogramm einige Reflexe vorkommen, die die orthorhombische Normaldruckphase von PN(NH) nicht aufweist (Einphasigkeit angenommen).

Bei 880 °C bildet sich eine Phase, die weder orthorhombisches Normaldruck-PN(NH) [151] darstellt, noch  $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$  [58] entspricht. Abbildung 5.12 zeigt einen Vergleich der bei 880 °C gebildeten Phase mit der bei 680 °C aufgefundenen Phase. Nach den Ergebnissen von Untersuchungen zur Thermolyse (d.h. hier zur thermischen Kondensation) von PN(NH)-Netzwerken beim Clathrat  $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$  (Kapitel 5.7) dürfte bei 880 °C bereits Kondensation zu  $\text{P}_3\text{N}_5$  auftreten (Kapitel 5.7.5). Es ist also davon auszugehen, daß das Diffraktogramm, welches bei 880 °C aufgenommen wurde zu einer PNH-Phase mit einem Kondensationsgrad  $\kappa > \frac{1}{2}$  gehört.

Zusammenfassend kann man sagen, daß bei den in situ Neutronen-Streuexperimenten an  $\beta\text{-PN(NH)}$  zwei Phasenumwandlungen beobachtet werden konnten. Die erste tritt bei 680 °C auf und führt zu einem Neutronen-Diffraktogramm, welches starke Ähnlichkeit mit dem für die PN(NH)-Normaldruckphase [151] simulierten Neutronen-Diffraktogramm aufweist. Da es aber Reflexe enthält, die in der Simulation nicht vorkommen und insbesondere die Reflexe 020 bzw. 200 und 021 bzw. 201 wesentlich intensiver sind, als in der Simulation (Abbildung



(a) Neutronen-Pulverdiffraktogramm von PN(NH) bei 680 °C (schwarze Linie) und Simulation der orthorhombischen Normaldruckphase PN(NH) (rote Linie).



(b) LeBAIL-Anpassung (Phase bei 680 °C); RG  $P2_12_12_1$ ,  $a = 4,614(2) \text{ \AA}$ ;  $b = 4,675(2) \text{ \AA}$ ;  $c = 7,049(4) \text{ \AA}$  und  $V = 152,06(2) \text{ \AA}^3$ . Die erlaubten Reflexe von  $\beta$ -PN(NH) sind mit schwarzen Balken markiert.

Abbildung 5.11: Neutronen-Pulverdiffraktogramme von PN(NH) bei 680 °C. Die Reflexe bei 20 °2 $\theta$  sind instrumentenbedingt. Es ist der Übersichtlichkeit halber nicht der gesamte 2 $\theta$ -Bereich ( $5 \leq 2\theta \leq 160$ ) dargestellt.

5.11), ist Isotypie der beiden Phasen unwahrscheinlich. Aufgrund der Tatsache, daß die Topologie des P–N-Netzwerks der Normaldruckphase und  $\beta$ -PN(NH) die gleiche ist, sind die Hauptunterschiede der bei 680 °C gefundenen Phase und der Normaldruckphase wohl in der Anordnung der NH-Gruppen zu suchen. Allerdings kann auch die Bildung einer zweiten (oder mehrerer Phasen) nicht ausgeschlossen werden, die durch Zufall an den Beugungswinkeln der Reflexe 020 bzw. 200 und 021 bzw. 201 der orthorhombischen Phase ebenfalls Reflexe zeigen. Das bekannte Problem der *Vorzugsorientierung* bei Pulverproben, vor allem bei Flächenpräparaten, ist bei den im Falle von PN(NH) durchgeführten Neutronen-Streuxperimenten wegen des großen Probenvolumens und der Präparationstechnik unwahrscheinlich. Zudem wurde durch zahlreiche LAUE-Beugungsaufnahmen an makroskopischen Körnern der verschiedensten Nitridophosphate (darunter auch PN(NH)) nachgewiesen, daß solche Körner Konglomerate darstellen, die im Beugungsbild regelmäßige SCHERRER-Ringe zeigen. Eine Vorzugsorientierung bestimmter kristallographischer Richtungen der Körner einer Pulverprobe sollte demnach nicht möglich sein. Die zweite Phasenumwandlung wurde bei 880 °C beobachtet. Das Neutronen-Diffraktogramm dieser Phase hat mit keinem simulierten Diffraktogramm einer bekannten PNH-Phase Ähnlichkeit (*orth.*-PN(NH) [151],  $\beta$ -PN(NH),  $P_4N_8(NH)$  [57] oder  $\alpha$ - $P_3N_5$  [58]). Vermutlich handelt es sich um eine neue Phase mit einem Kondensationsgrad  $\kappa > \frac{1}{2}$ .

**5.6.4. Strukturbeschreibung.** Das Netzwerk von  $\beta$ -PN(NH) (monoklin,  $P2/c$  (Nr. 13);  $a = 7,89100(12)$ ,  $b = 4,81560(6)$ ,  $c = 8,11100(12)$  Å,  $V = 293,074(7)$  Å<sup>3</sup>) hat die gleiche Topologie wie *hoch-* oder *tief-*Cristobalit [156, 157], orthorhombisches PN(NH)<sup>f</sup> [55, 151] und Cristobalit-II [158–160]. Die Kreisklassenspektren (Kapitel 3.2.2) dieser Phasen sind demzufolge gleich und wurden mit dem Programm TOPOLAN [42] berechnet: Relative Häufigkeit des Auftretens von  $[P_nN_n]$ -Ringen im Netzwerk für  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ ; { -, 0, 0, 0, 16, 0, 24, 0, 192, 0, 752, 0, 4656, 0, ... }. Sechser-Ringe  $[P_6N_6]$  stellen die charakteristischen Baueinheiten dieses Strukturtyps dar (Abbildung 5.13) und sind zugleich auch diejenigen Ringe mit der kleinsten Ringgröße. Die Struktur läßt sich nahezu in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) beschreiben. Abbildung 5.14(b) zeigt die Lage der Pseudo- $\bullet$ -Schraubenachse parallel zu  $b$ . Bei neueren *in situ* Neutronen-Streuxperimenten [158] wurde die Struktur von Cristobalit-II, einer SiO<sub>2</sub>-Hochdruckphase, welche sich aus Cristobalit bei etwa 4,5 GPa bildet, in der Raumgruppe  $P2_1/c$  ( $a = 8,3780(11)$ ,  $b = 4,6018(6)$ ,  $c = 9,0568(13)$  Å,  $V = 286,21$  Å<sup>3</sup>) bestimmt und kann somit als Variante der  $\beta$ -PN(NH)-Struktur angesehen werden. Es besteht jedoch keine direkte Gruppe–Untergruppe-Beziehung (insbesondere keine translationsgleiche)

<sup>f</sup>orthorhombisches PN(NH) (RG  $P2_12_12_1$  Nr. 19, Strukturbestimmung durch Neutronen-Streuung [151]) ist von den Zellparametern her pseudo-tetragonal. LÜCKE et al. [55] fanden diese tetragonale Zelle (RG  $I\bar{4}2d$  Nr. 122), da mittels RÖNTGEN-Streuung nur das P–N-Gerüst untersucht werden konnte und somit höhere Symmetrie vorgetäuscht wurde.

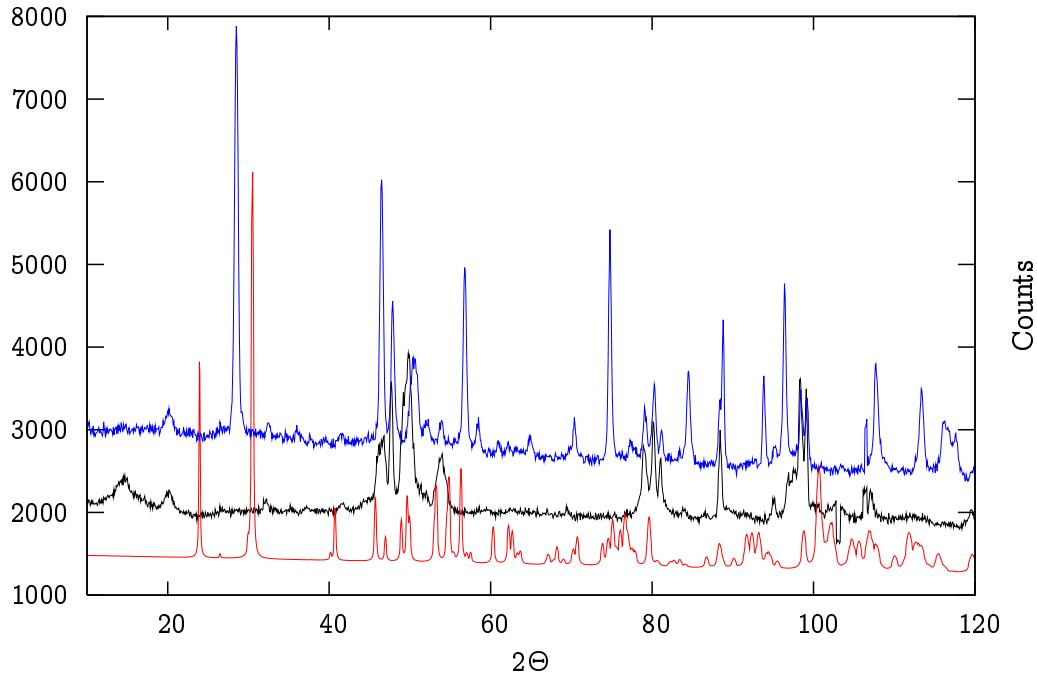


Abbildung 5.12: Neutronen-Pulverdiffraktogramm von PN(NH) bei 680 °C (blaue Linie), 880 °C (schwarze Linie) und Simulation der orthorhombischen Normaldruckphase PN(NH) (rote Linie). Der Reflex bei 20 °2 $\theta$  ist instrumentenbedingt. Der Übersichtlichkeit halber ist nicht der gesamte 2 $\theta$ -Bereich ( $5 \leq 2\theta \leq 160$ ) dargestellt.

zwischen Cristobalit-II in der Raumgruppe  $P2_1/c$  und  $\beta$ -PN(NH) in der Raumgruppe  $P2/c$ . Die Ähnlichkeiten der beiden Strukturen sind daher zufälliger Natur.

Während im kubischen *hoch*-Cristobalit [157] alle Sechser-Ringe äquivalent sind (*ein* Sechser-Ring-Typ), erfahren diese beim Gang von *hoch*- über *tief*-Cristobalit (*zwei* Sechser-Ring-Typen) bis hin zu  $\beta$ -PN(NH) (*drei* Sechser-Ring-Typen) zunehmende Differenzierung.

Der Symmetrieabbau des Aristotyps (*hoch*-Cristobalit,  $Fd\bar{3}m$  Nr. 227) führt über die Raumgruppen  $F4_132$  (Nr. 210, translationsgleich) und  $I4_122$  (Nr. 98, translationsgleich) zu  $P4_12_12$  (Nr. 92, klassengleich, *tief*-Cristobalit). Die Berücksichtigung der H-Atompositionen in orthorhombischem PN(NH) führt zu  $P2_12_12_1$  (Nr. 19) als direkte translationsgleiche Untergruppe von  $P4_12_12$ . Vom *tief*-Cristobalit aus gelangt man jedoch nicht durch Symmetrieabbau zur monoklinen Zelle von  $\beta$ -PN(NH) (RG  $P2/c$ ) und auch nicht zur in neueren Untersuchungen [158] gefundenen monoklinen Zelle von Cristobalit-II (RG  $P2_1/c$ ), wohl aber zu der in älteren Untersuchungen durch FINGER und PALMER [160] gefundenen Zelle von Cristobalit-II in der Raumgruppe  $P2_1$ . Ausgehend von *tief*-Cristobalit ( $P4_12_12$ , Nr. 92) führt ein translationsgleicher Übergang zu  $C222_1$  (Nr. 20) und ein weiterer translationsgleicher Übergang dann zu  $P2_1$  (Nr. 4).



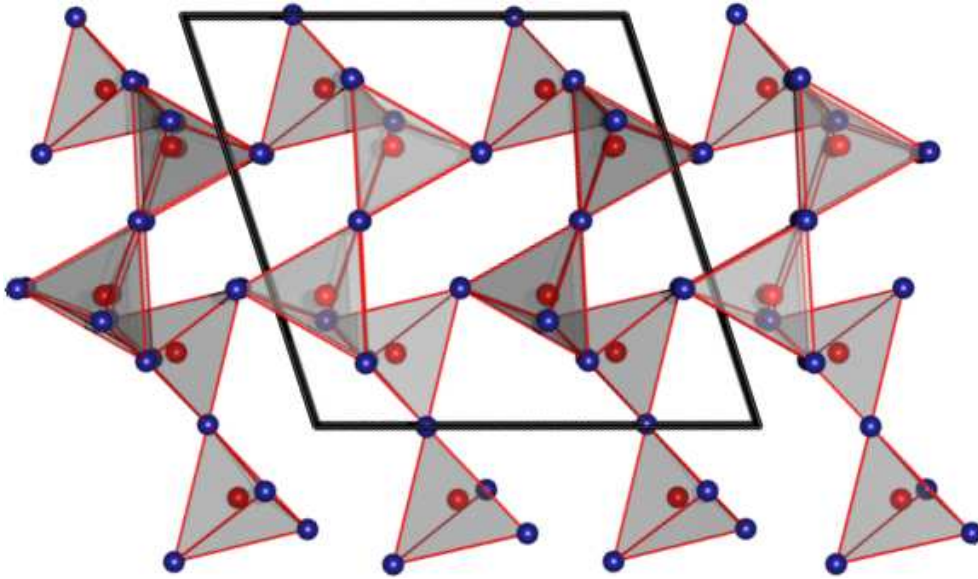


Abbildung 5.13: Kristallstruktur von  $\beta$ -PN(NH). Blick entlang  $b$ . Deutlich erkennbar sind die Sechser-Ringe, die die fundamentalen Baueinheiten in  $\beta$ -PN(NH) darstellen.

Die Unterschiede zwischen *hoch*-Cristobalit, *tief*-Cristobalit und  $\beta$ -PN(NH) werden deutlich, betrachtet man die hexagonalen Schichten in *hoch*-Cristobalit orthogonal zu  $[111]$  (Abbildung 5.15(a)). In *hoch*-Cristobalit liegen pro Sechser-Ring symmetriebedingt immer jeweils drei T-Atome, die ein gleichseitiges Dreieck bilden, in einer Ebene. Diese Ebenen liegen parallel zueinander, d.h. die Ringkonformation ist ideal sesselförmig. Bei *tief*-Cristobalit und  $\beta$ -PN(NH) ist die ideale Sesselform stark gestört (Abbildung 5.15). Der Blick entlang  $[0\bar{1}1]$  (Abbildung 5.16(a), *hoch*-Cristobalit),  $[\bar{1}01]$  (Abbildung 5.16(b), *tief*-Cristobalit) bzw.  $[010]$  (Abbildung 5.16(c),  $\beta$ -PN(NH)) zeigt, daß beim Übergang von *tief*-Cristobalit zu  $\beta$ -PN(NH) zusätzlich starke Wellung der Schichten auftritt.

Die Normaldruckmodifikation von Phosphoroxidnitrid PON wurde intensiv mittels Neutronen-Streuung durch MARCHAND *et al.* [161] untersucht. In der Phase (tetragonal,  $P\bar{4}$ , Nr. 81;  $a = 4,6266(1)$ ,  $c = 7,0037(3)$  Å,  $V = 149,92(4)$  Å<sup>3</sup>) liegen O- und N-Atome statistisch fehlgeordnet vor, sie stellt ebenfalls eine Variante der Cristobalit-Struktur dar und weist große Ähnlichkeit mit der orthorhombischen Normaldruckphase von PN(NH) auf. Während von PN(NH) bislang lediglich zwei Modifikationen bekannt sind, existieren von PON noch weitere Quarz- [145, 149, 162] und Moganit-Analoga [143, 144, 162]. Diese Phasen unterscheiden sich jedoch von den Cristobalit-Varianten durch eine andere Topologie des tetraedrischen Netzwerks, bei den Moganit-Analoga kommen zudem Vierer-Ringe vor.

**5.6.5. IR-Spektroskopie.** Am IR-Spektrum von  $\beta$ -PN(NH) (Abbildung 5.17(a)) fallen die sehr scharf ausgeprägten  $\nu(\text{NH})$ -Schwingungen bei 3310, 3254 und 3209 cm<sup>-1</sup> auf,

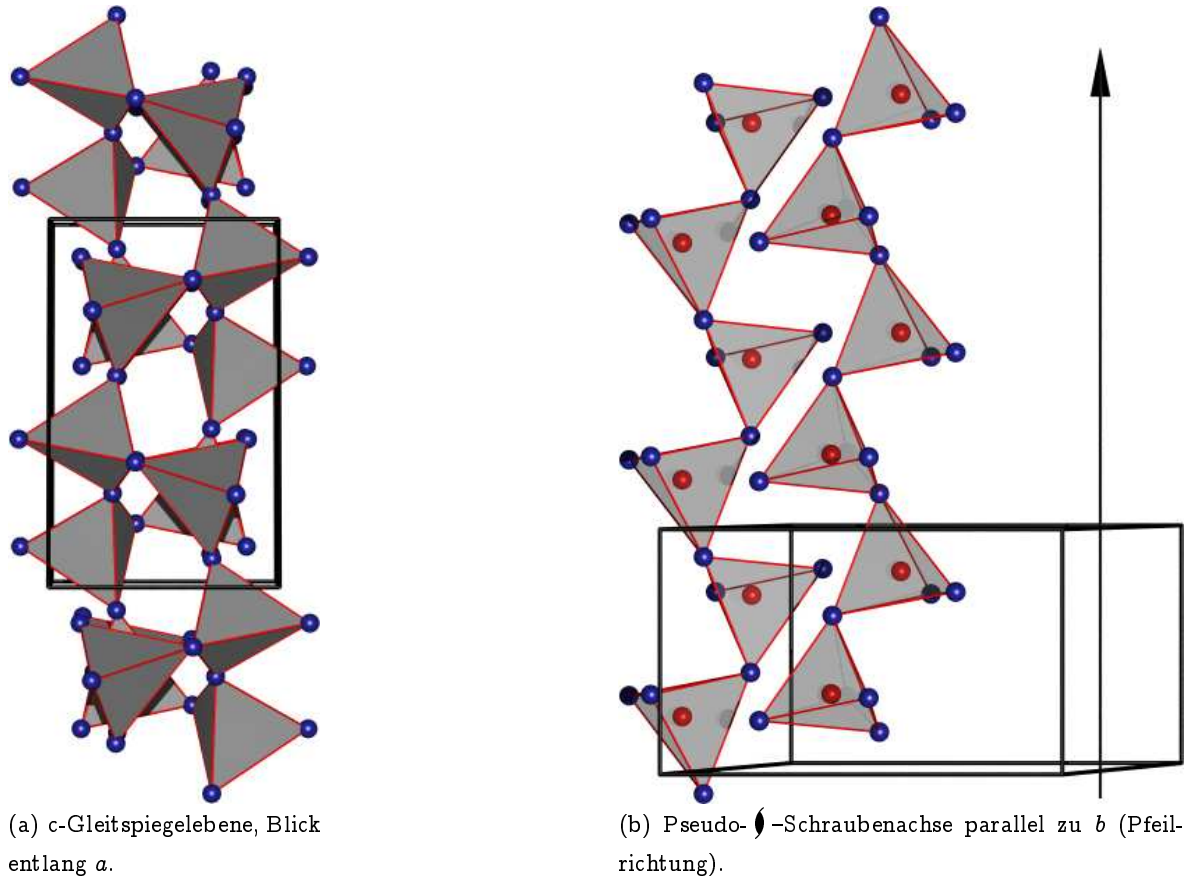
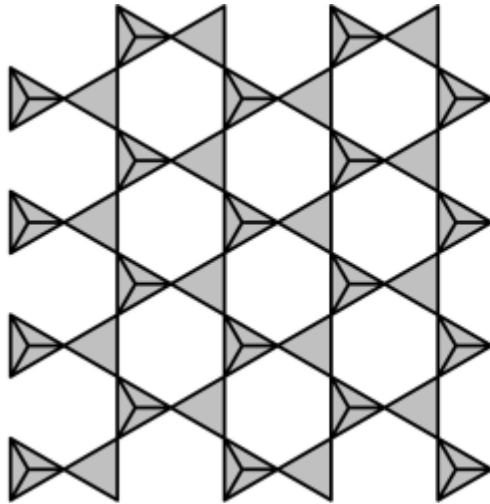


Abbildung 5.14: Gleitspiegelebene und Pseudosymmetrie bei  $\beta$ -PN(NH).

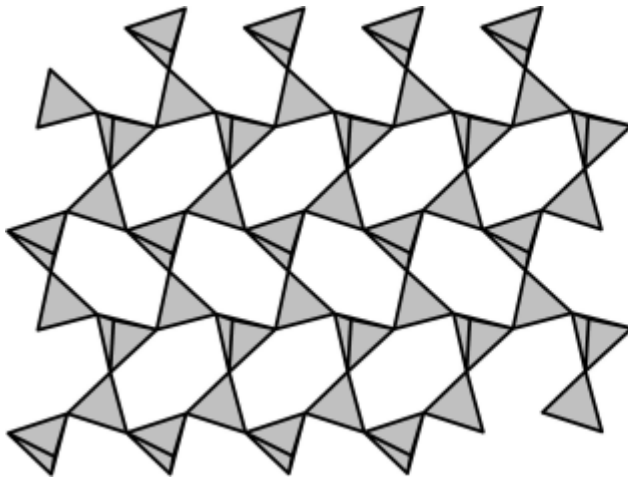
die auf ausgeprägte Wasserstoff-Brückenbindungen hinweisen könnten, sowie die ungewöhnlich hohe IR-Absorption der Probe (zwischen 8,5 und 9,5 % Transmission) über fast den gesamten gemessenen Bereich. Nur bei  $1030\text{ cm}^{-1}$  (42 % Transmission) und  $1640\text{ cm}^{-1}$  (71 % Transmission) wird wenig Infrarotstrahlung absorbiert. Das Spektrum weist charakteristische Banden für Nitridophosphate auf. Die Banden zwischen  $1097$  und  $1267\text{ cm}^{-1}$  können asymmetrischen Tetraederschwingungen  $\nu_{as}(\text{PNP})$  zugeordnet werden. Des Weiteren können die Banden zwischen  $808$  und  $951\text{ cm}^{-1}$  den symmetrischen Tetraederschwingungen  $\nu_s(\text{PNP})$  zugeordnet werden. Die  $\nu(\text{NH})$ -Valenzschwingungen von amorphem PN(NH) (Abbildung 5.5(b) auf Seite 94) liegen zwischen  $3252\text{ cm}^{-1}$  und  $3438\text{ cm}^{-1}$ , wobei die intensivste Bande bei der höheren Wellenzahl ( $3438\text{ cm}^{-1}$ ) zu finden ist. Dies bestätigt neben der scharfen Ausprägung der  $\nu(\text{NH})$ -Schwingungen in  $\beta$ -PN(NH) die Anwesenheit von stärkeren Wasserstoff-Brückenbindungen, als dies bei amorphem PN(NH) der Fall ist.

**5.6.6. NMR-Spektroskopie.** Mit Hilfe der  $^{31}\text{P}$ -Festkörper NMR-Spektroskopie konnten die beiden, durch Beugungsmethoden gefundenen kristallographischen P-Atompositionen



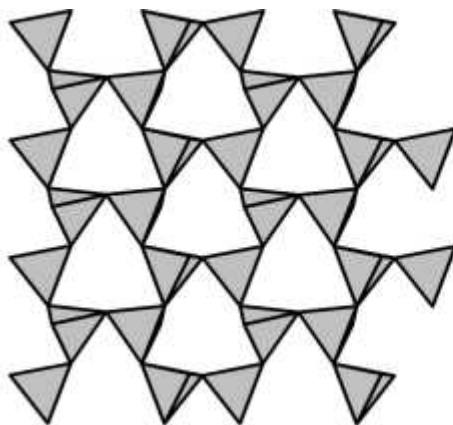
Blick entlang  $[111]$   
 Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  (Nr.227)  
 $a = 7,166$   
 $V = 367,99$

(a) Sechser-Ring Schicht in *hoch*-Cristobalit [157].



Blick entlang  $[102]$   
 Raumgruppe  $P4_12_12$  (Nr.92)  
 $a = 4,8757$   
 $c = 6,7163$   
 $V = 159,66$

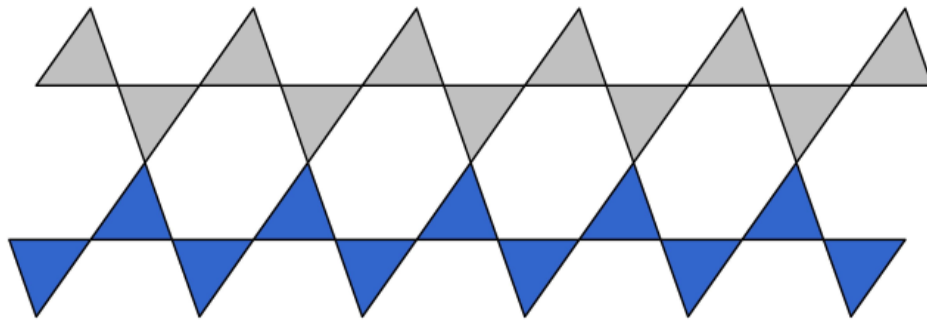
(b) Sechser-Ring Schicht in *tief*-Cristobalit [156].



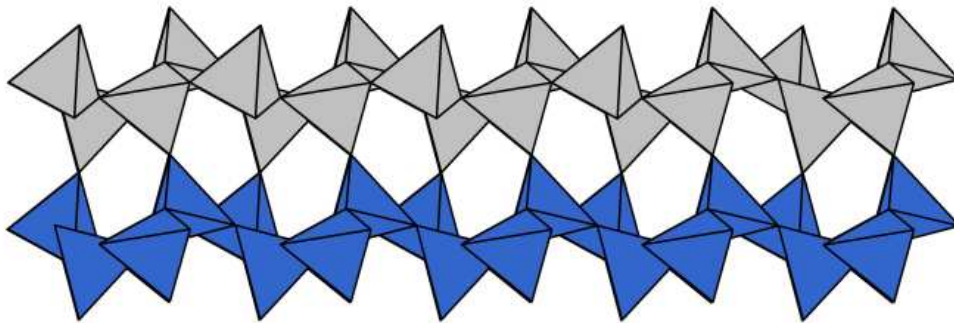
Blick entlang  $[103]$   
 Raumgruppe  $P2/c$  (Nr.13)  
 $a = 7,891$   
 $b = 4,816$   
 $c = 8,111$   
 $V = 293,074$

(c) Sechser-Ring Schicht in  $\beta$ -PN(NH).

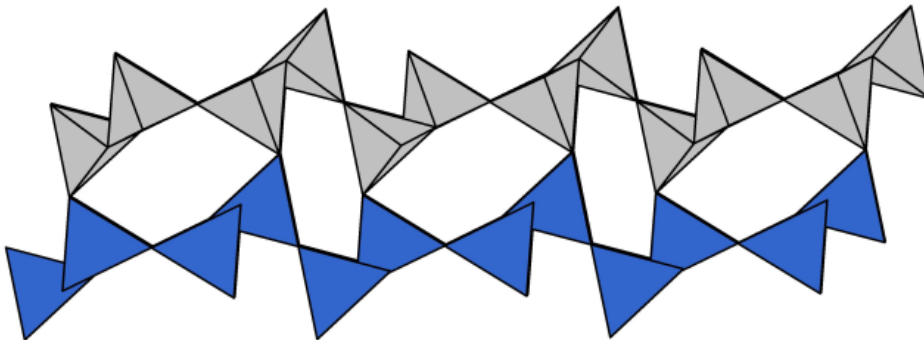
Abbildung 5.15: Blick auf die Sechser-Ring Schichten (Vergleich) in  $\beta$ -PN(NH), *hoch*- und *tief*-Cristobalit.



(a) Sechser-Ring Schicht in *hoch*-Cristobalit [157], Blick entlang  $[0\bar{1}1]$ .



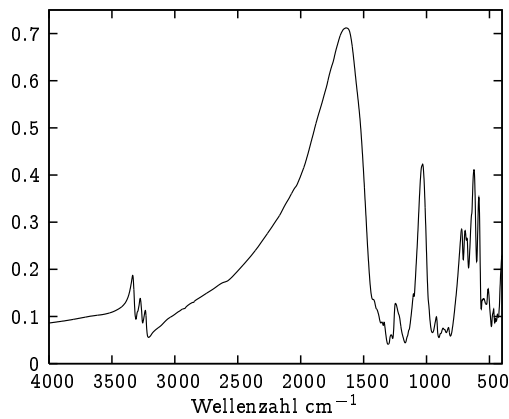
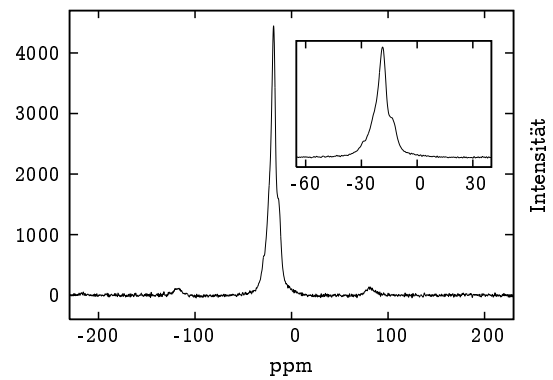
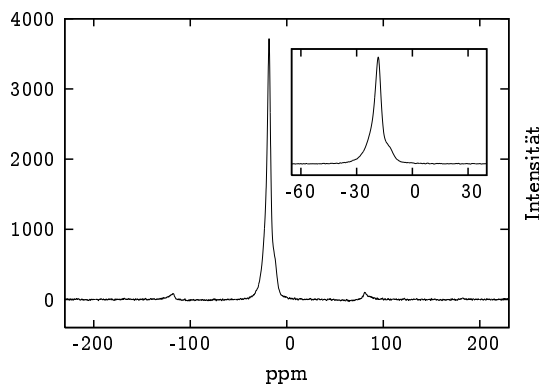
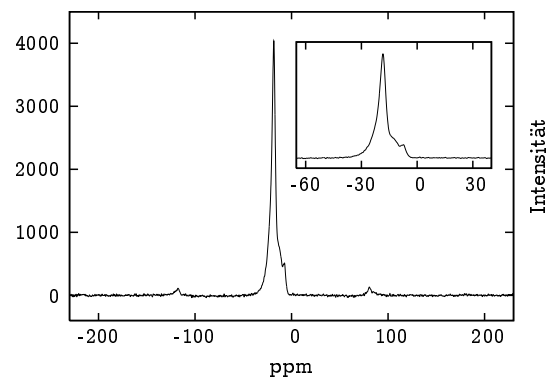
(b) Sechser-Ring Schicht in *tief*-Cristobalit [156], Blick entlang  $[\bar{1}01]$ .



(c) Sechser-Ring Schicht in  $\beta$ -PN(NH), Blick entlang  $[010]$ .

Abbildung 5.16: Blick entlang den Sechser-Ring Schichten (Vergleich) in  $\beta$ -PN(NH), *hoch*- und *tief*-Cristobalit. Zur besseren Übersicht ist die jeweils erste Schicht grau gezeichnet und die jeweils zweite symmetrieäquivalente Schicht blau. Gut zu erkennen ist die ausgeprägte Wellung der Schichten beim Übergang von *tief*-Cristobalit zu  $\beta$ -PN(NH).

(beide WYCKOFF-Lage  $4g$ , Tabelle 5.5 auf Seite 102) in  $\beta$ -PN(NH) qualitativ bestätigt werden. Die Spektren wurden mit einem BRUKER DSX-Avance NMR-Spektrometer mit 2,5 mm Doppelresonanzprobenkopf bei einer Rotationsfrequenz  $\nu_{rot}$  von 24,4 kHz (Konstanz 2 Hz)

(a) IR-Spektrum von  $\beta$ -PN(NH).(b)  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-MAS-Spektrum,  $\beta$ -PN(NH), ungetemperte Probe.(c)  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-MAS-Spektrum,  $\beta$ -PN(NH), getemperte Probe (305 °C).(d)  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-MAS-Spektrum,  $\beta$ -PN(NH), getemperte Probe (410 °C).Abbildung 5.17: IR- und  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR Spektren von  $\beta$ -PN(NH).

aufgenommen. Bedingt durch die Feldstärke des Magneten von 11,75 T betrug die Resonanzfrequenz der  $^{31}\text{P}$ -Kerne 202,48 MHz. Die Wartezeit zwischen den einzelnen Experimenten war typischerweise 500 s. Die chemischen Verschiebungswerte sind gegen 85 %ige Phosphorsäure auf einer Entschirmungsskala angegeben. Es wurden Spektren von ungetempertem  $\beta$ -PN(NH) und bei 305 °C sowie 410 °C wärmebehandeltem  $\beta$ -PN(NH) aufgenommen, die sich weitgehend gleichen (Abbildung 5.17). Alle Spektren zeigten zwei Signale mit annähernd gleichen Verschiebungswerten. Bei ungetempertem  $\beta$ -PN(NH) lagen diese bei  $-18,7$  und  $-13,3$  ppm, bei der bei 305 °C wärmebehandelten Probe von  $\beta$ -PN(NH) bei  $-18,3$  und  $-11,9$  ppm und die bei 410 °C wärmebehandelte Probe zeigte zwei Signale bei  $-18,4$  und  $-7,3$  ppm. Dabei fällt auf, daß sich zum einen die chemische Verschiebung der zweiten, bei größeren Verschiebungswerten auftretenden Resonanz gegenüber der ersten, bei kleineren Verschiebungen auftretenden Resonanz mit zunehmender Temperatur stärker ändert (von  $-18,7$  ppm bis  $-18,4$  bzw. von  $-13,3$  bis  $-7,3$  ppm). Je höher die Temperatur, desto größer ist auch die Verschiebung der

zweiten Resonanz. Weiterhin ist die Halbwertsbreite der zweiten Resonanz, die in allen Spektren als Schulter der ersten scharfen Resonanz auftritt, deutlich verbreitert. Die Natur dieser Verbreiterung ist unbekannt, dennoch bestätigen die Spektren rein qualitativ (zwei Signale) die Ergebnisse der röntgenographischen Kristallstrukturanalyse (Kapitel 5.6.3.1).

### 5.7. Das Clathrat $P_4N_4(NH)_4NH_3$

Mikro- und mesoporöse Materialien<sup>g</sup> sind von großer Bedeutung für verschiedene Anwendungen. Sie finden Verwendung als *Sorptionsmittel* für die Gasspeicherung<sup>h</sup> für die Reinigung von Gasen oder auch für die Erzeugung von Vakuum in sog. *Sorptionspumpen*. Weiterhin werden mikro- und mesoporöse Materialien als Ionentauscher für die Wasserenthärtung benutzt, vor allem wenn man ungiftige und gut wiederverwendbare Materialien (etwa als EDTA-Ersatzstoff) benötigt. Die Enthärterzusätze in Waschmitteln bestehen heute hauptsächlich aus Verbindungen dieser Art. Zum überwiegenden Teil beschränkt sich das Wissen über mikro- und mesoporöse Materialien auf Silicate, Alumosilicate und Gashydrate sowie deren Darstellung aus wässriger Lösung. Nitride sind aber auch – wie hier anhand des Phosphornitrids  $P_4N_4(NH)_4NH_3$  gezeigt werden konnte – für den Aufbau kovalenter poröser Netzwerke geeignet. Weiterhin schließt die Hochdrucksynthese, die die favorisierte Methode zur Darstellung von Phosphornitriden ist, keineswegs die Bildung poröser Netzwerke aus.

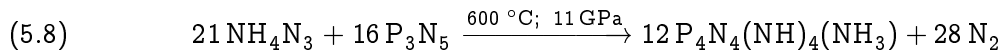
Man unterscheidet im wesentlichen Zeolithe und Zeosile, deren Hohlräume kanalartig angeordnet sind. Dabei weist die Endung „ith“ immer auf geladene (Alumo)silicatische Netzwerke hin, in deren Gerüst zum Ausgleich der Ladung noch Ionen eingelagert sind, die Endung „sil“ weist auf ein neutrales Netzwerk hin. Es handelt sich dann also um eine poröse  $SiO_2$  Modifikation, in deren Hohlräume neutrale Moleküle eingelagert werden können. Der Oberbegriff für beide Verbindungstypen ist *Zeotyp*. Poröse Verbindungen, deren Hohlräume abgeschlossen sind heißen *Clathrate* [163]. Man unterscheidet *Clathralithe* (Silicate mit geladenem Netzwerk) und *Clathrasile* ( $SiO_2$ -Modifikationen mit ungeladenem Netzwerk).

Während vor einiger Zeit der erste oxonitridische Zeolith dargestellt wurde [164] und seit längerem nitridische Sodalithe existieren [165–167], waren nitridische Clathrate mit *neutralen* Wirtsgitter und eingelagerten *neutralen* Gastmolekülen bislang unbekannt. Im Folgenden wird die Synthese und Struktur des ersten Clathrats  $P_4N_4(NH)_4NH_3$  mit neutralem Netzwerk beschrieben ([168] siehe auch [169]). Ferner wird kurz begründet werden, weshalb entgegen einer weit verbreiteten Meinung die Hochdrucksynthese sehrwohl eine geeignete Methode zur Darstellung kovalenter poröser Netzwerke ist.

<sup>g</sup>Als mikroporös bezeichnet man Stoffe deren Porengröße  $\leq 2$  nm ist, mit mesoporös solche, deren Porengröße  $\geq 2$  nm und  $\leq 50$  nm ist und mit makroporös jene, deren Porengröße  $\geq 50$  nm ist.

<sup>h</sup>z.B. bei der zukunftsweisenden Wasserstofftechnologie für Kraftfahrzeuge

**5.7.1. Präparation.** Die Darstellung von  $P_4N_4(NH)_4NH_3$  erfolgte durch Reaktion von Ammoniumazid  $NH_4N_3$  mit teilkristallinem Phosphor(V)-nitrid [49] (Kapitel 5.3) nach Gleichung 5.8 bei 11 GPa und 600 °C:



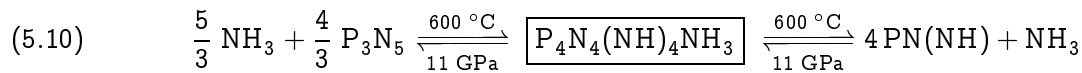
Die Hochdrucksynthese wurde in einem WALKER-Modul (Kapitel 1.5) durchgeführt. Da sich extrem hohe Drücke über 8 GPa nur mit verhältnismäßig kleinen Oktaedern erreichen lassen, wurde hier auf Oktaeder mit 14 mm Kantenlänge zurückgegriffen. Die Probe wurde innerhalb von 5 h auf 11 GPa komprimiert, bei diesem Druck innerhalb von 15 min auf 600 °C erwärmt, dort 10 min belassen und danach auf Raumtemperatur durch manuelles Abschalten der Widerstandsheizung abgeschreckt. Es soll hier nicht unerwähnt bleiben, daß die anhand der Kalibrierungskurven bei unbeladenem Oktaeder erhaltenen Temperaturwerte nicht die wirkliche Reaktionstemperatur im Reaktionsraum wiedergeben, da die Thermolyse von Ammoniumazid stark exotherm verläuft. Die tatsächliche Reaktionstemperatur dürfte zumindest kurzzeitig, wesentlich höher sein. Das gleiche gilt für den Druckverlauf im Reaktionsraum. Die durch Kalibrierungsmessungen erhaltenen Werte berücksichtigen nicht die Entstehung von Gasen wie  $N_2$  (Gleichung 5.8 und 5.9). Tatsächlich ist vermutlich der  $N_2$ -Partialdruck kurz nach der Thermolyse wesentlich höher, als die hier angegebene Vorkompression.



Während der Thermolyse des Ammoniumazids unter Hochdruckbedingungen<sup>i</sup> (Gleichung 5.9) reagiert das entstehende  $NH_3$  zunächst unter *Ammonolyse* mit dem  $P_3N_5$  zu Phosphornitridimid  $PN(NH)$ , das das Wirtsgitter für  $P_4N_4(NH)_4NH_3$  bildet.  $PN(NH)$  ist eine *pseudo-binäre* zu  $SiO_2$  isoelektronische Phase (siehe Kapitel 5.6). Die Ammonolyse läßt sich bereits bei moderaten Bedingungen (2-3 MPa, 580 °C [55]) durchführen (Gleichung 5.6 auf Seite 95). Überschüssiges  $NH_3$  fungiert nun als *Templat* für die Bildung eines neuartigen Netzwerkes bislang unbekannter Topologie (Kapitel 5.7.3). Nach dem Abkühlen und Dekomprimieren erhält man etwa  $1 \text{ mm}^3$  des farblosen Feststoffes  $P_4N_4(NH)_4NH_3$ . An so erhaltenen Proben wurden alle hier beschriebenen Untersuchungen durchgeführt.

Die Frage, weshalb sich eine *poröse* Verbindung bei solch hohen Reaktionsdrücken bildet, läßt sich beantworten, wenn man die molaren Volumina der konkurrierenden Festphasen und Gase bei dem angelegten Druck von 11 GPa betrachtet. Gleichung 5.10 setzt die bei der Bildung von  $P_4N_4(NH)_4NH_3$  konkurrierenden Phasen in Beziehung:

<sup>i</sup>Bei Normaldruck entsteht beim Erwärmen ab 133 °C zunächst  $NH_3$  und  $HN_3$ , ab 300 °C tritt meist Explosion ein [100].



Das molare Volumen  $v(\text{PN}(\text{NH}) + \text{NH}_3)$  eines Gemenges von  $\beta$ -PN(NH), welches nach experimentellen Hinweisen (Kapitel 5.6) die bei 11 GPa und 600 °C stabile Phase ist, und gasförmigem Ammoniak kann man nach Gleichung 5.11 leicht abschätzen:

$$(5.11) \quad v(\text{PN}(\text{NH}) + \text{NH}_3) = v(\text{NH}_3) + v(\text{PN}(\text{NH}))$$

Vereinfachend wird dabei angenommen, daß  $v(\text{PN}(\text{NH}))$  vom Druck unabhängig ist. Tatsächlich ist die druckabhängige Änderung des molaren Volumens  $\frac{\partial v(\text{PN}(\text{NH}))}{\partial p}$  von  $\beta$ -PN(NH) gegenüber derjenigen von  $\text{NH}_3$  vernachlässigbar gering, da die Kompressibilität eines dichten Festkörpers nahezu Null ist. Das molare Volumen von  $\text{NH}_3$  kann man mit der VAN DER WAALS-Gleichung berechnen. Man erhält Gleichung 5.12:

$$(5.12) \quad \begin{aligned} v(\text{PN}(\text{NH}) + \text{NH}_3) &= v(\text{NH}_3) + v(\text{PN}(\text{NH})) = \\ &0,04332 \frac{1}{\text{mol}} + 0,08814 \frac{1}{\text{mol}} = \\ &0,13146 \frac{1}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Unter den gleichen Bedingungen und mit der gleichen Vereinfachung  $\frac{\partial v(\text{PN}(\text{NH}))}{\partial p} \approx 0$ , berechnet man demgegenüber für  $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$  ein molares Volumen  $v(\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3) = 0,0961 \frac{1}{\text{mol}}$ . Die Bildung des Clathrats sollte nach dieser einfachen Betrachtung bei höheren Drücken begünstigt sein. Die Ammonolyse von  $\text{P}_3\text{N}_5$  (linker Teil von Gleichung 5.10) kann genauso begründet werden. Bei der umgekehrten Reaktion (Kondensation) wäre noch mehr freies Ammoniak im Reaktionsraum vorhanden, und das molare Volumen eines Gemisches aus  $\text{P}_3\text{N}_5$  und  $\text{NH}_3$  hätte ein noch größeres molares Volumen<sup>j</sup>. Im Übrigen liegt die Dichte von  $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$  mit  $2,642 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  nahe an derjenigen von  $\beta$ -PN(NH) ( $2,723 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

**5.7.2. Kristallstrukturbestimmung.** Die Strukturbestimmung von  $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$  erfolgte aus RÖNTGEN-Pulverbeugungsdaten. Die an  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung registrierten Pulverdiffraktogramme (Abbildung 5.18) konnten mittels des VISSER-Algorithmus [127] indiziert werden. Das Gitter erwies sich als tetragonal primitiv mit den Gitterparametern  $a = 6,73 \text{ \AA}$

<sup>j</sup>Bei Normaldruck tritt bei 600 °C *Kondensation* der Phosphornitridimide ein. Dies ist jedoch auf einen *Entropiegewinn* zurückzuführen.



Tabelle 5.7: Kristallographische Daten von  $P_4N_4(NH)_4NH_3$ .

chemische Formel	$P_4N_4(NH)_4NH_3$	Schrittweite	$0,25^\circ$
Formelmasse	$257,008 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	interne Schrittweite	$0,01^\circ$
Formeleinheiten	2	gem. Datenpunkte	7810
Kristallsystem, RG	tetr., $P\bar{4}n2$ (Nr. 118)	$N_{obs}$	86
Gitterparameter	$a = 6,73436(5) \text{ \AA}$ $c = 7,03995(8) \text{ \AA}$	Untergrundfunktion	Shifted Chebyshev
Zellvolumen	$319,273(6) \text{ \AA}^3$	Koeffizienten	12
Strahlung	$\text{CuK}\alpha_1$	röntgen. Dichte	$2,642 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Diffraktometer	Stoe StadiP	Profilmfunktion	Pseudo Voigt
Detektor	lin. PSD, $\Delta 2\Theta = 5^\circ$	R-Werte	$wR_p = 0,0773$
$2\Theta$ -Bereich [ $^\circ$ ]	$10,0 \leq 2\Theta \leq 89,99$		$R_p = 0,0580$
Netzwerkdichte	$25,06 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$		$wR_{pBkd} = 0,0688$
			$R_{pBkd} = 0,0574$
			$R(F^2) = 0,062$

und  $c = 7,04 \text{ \AA}$ . Anhand der Auslöschungsregel konnte die Raumgruppe  $P\bar{4}n2$  eindeutig ermittelt werden. Die Strukturlösung gelang durch Direkte Methoden (Kapitel 2.1.3.1) mit dem Programmpaket EXPO [18]. Auf Grundlage des so gewonnenen Strukturmodells wurde eine RIETVELD-Verfeinerung mit dem Programmpaket GSAS [21] durchgeführt (Abbildung 5.18). Da sowohl die Wasserstoff-Atompositionen des PN(NH)-Netzwerkes wie auch des eingelagerten und rotationsfehlgeordneten Ammoniakmoleküls aus den Pulverbeugungsdaten nicht bestimmt werden konnten, wurde bei der RIETVELD-Verfeinerung das Ammoniakmolekül durch ein Neon-Atom, welches die gleiche Elektronenzahl besitzt wie Ammoniak, ersetzt. Bedingt durch den ähnlichen Atomformfaktor<sup>k</sup> von  $NH_3$  und Ne gelangt man zu wesentlich besseren Verfeinerungsergebnissen, als wenn man lediglich N auf der Ammoniak-Position verfeinern würde. Das zeigt sich auch am  $R(F^2)$ -Wert, der bei Verfeinerung eines N-Atoms anstelle eines  $NH_3$ -äquivalenten Ne-Atoms größer als 0,1 wäre, wohingegen er hier 0,062 beträgt. Ferner konnten alle Auslenkungsparameter isotrop und frei sowie alle Lageparameter ebenfalls frei verfeinert werden. Die Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerung sind in Tabelle 5.7 zusammengefaßt, Lage- und Auslenkungsparameter finden sich in Tabelle 5.8 und die relevanten Atomabstände und interatomaren Winkel in Tabelle 5.9.

Um etwaige Ausordnungen des eingelagerten  $NH_3$ -Moleküls bei tiefen Temperaturen beobachten zu können, wurde an der SNBL-Beamline, Grenoble, ein Pulverdiffraktogramm bei  $-100^\circ\text{C}$  aufgenommen. Eine Ausordnung oder Symmetrierniedrigung wurde nicht beobachtet. Leider ermöglichte die technische Ausstattung nicht das Registrieren von Diffraktogrammen bei tieferen Temperaturen als  $-100^\circ\text{C}$ , sodaß die pulverdiffraktometrische Bestimmung

<sup>k</sup>Strenggenommen kann man bei Ammoniak nicht von einem *Atomformfaktor* sprechen. Unter Voraussetzung einer Rotationsfehlordnung des Ammoniakmoleküls ist seine Streueigenschaft jedoch genauso beschreibbar, wie die eines Atoms.

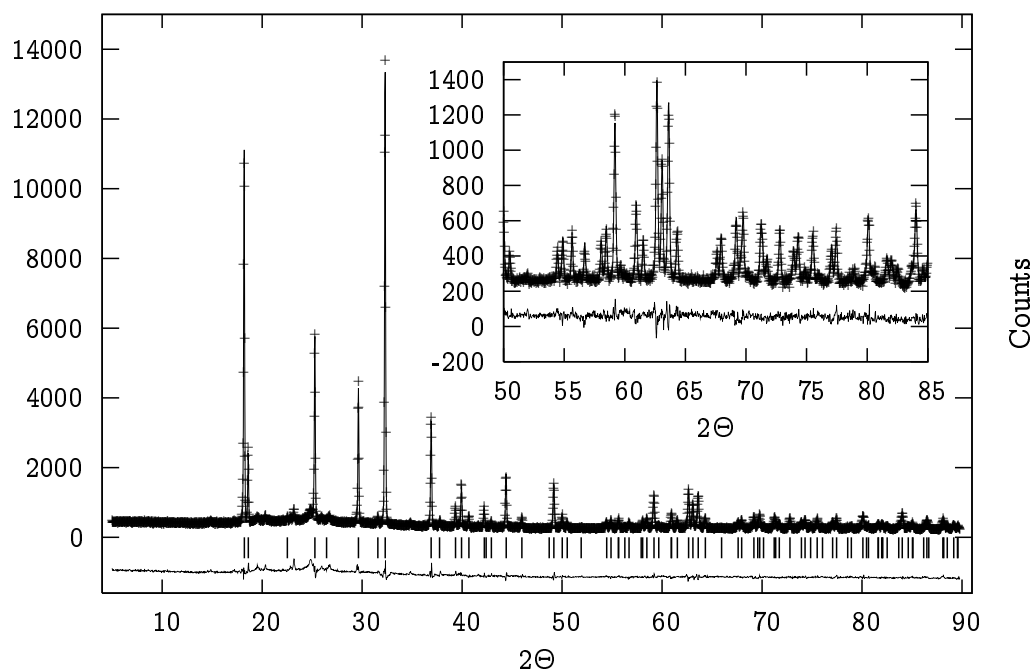


Abbildung 5.18: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) RÖNTGEN-Pulverdiffraktogramm ( $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung) sowie Differenz-Profil der RIETVELD-Verfeinerung von  $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$ . Die erlaubten Reflexe sind mit senkrechten Balken markiert.

Tabelle 5.8: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2$ ) für  $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$  aus der RIETVELD-Verfeinerung. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Wyck.	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$
P(1)	$8i$	0,70708(14)	0,04818(13)	0,55746(15)	0,02137(34)
N(1)	$4h$	1/2	0	0,4432(6)	0,0219(12)
N(2)	$8i$	0,83773(35)	0,1700(4)	0,39420(33)	0,0165(9)
N(3)	$4g$	0,6656(4)	0,1656(4)	3/4	0,0230(13)
$\text{NH}_3$	$2a$	0	0	0	0,1113(23)

von H-Atompositionen des bei tiefen Temperaturen höchstwahrscheinlich ausordnenden  $\text{NH}_3$  in den Hohlräumen der Struktur auf diese Weise nicht gelang. Neutronen- und Festkörper-NMR-Experimente konnten wegen der sehr geringen Mengen, die mit einem Hochdruck-Ansatz darstellbar sind, bislang nicht durchgeführt werden.

**5.7.3. Strukturbeschreibung.**  $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$  kristallisiert in einem neuen Strukturtyp (Abbildung 5.19) mit bislang beispielloser Topologie des  $[\text{PN}_2]^-$ -Netzwerks. Charakteristische Baueinheiten in  $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$  sind aus eckenverknüpften  $\text{PN}_4$ -Tetraedern aufgebaute Vierer- und Achter-Ringe (Abbildung 5.20(a)). Die Hohlräume, in denen  $\text{NH}_3$  eingelagert ist,

Tabelle 5.9: Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°) in  $P_4N_4(NH)_4NH_3$ . Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Winkel	Atom	Winkel	Atom	Abstand
N(1)–P(1)–N(2)	102,01(15)	P(1)–N(1)–P(1)	121,35(29)	P(1)–N(1)	1,6423(26)
N(1)–P(1)–N(2)	110,59(11)	P(1)–N(2)–P(1)	123,40(15)	P(1)–N(2)	1,6638(21)
N(1)–P(1)–N(3)	111,45(16)	P(1)–N(3)–P(1)	153,77(29)	P(1)–N(2)	1,6762(21)
N(2)–P(1)–N(2)	107,21(17)			P(1)–N(3)	1,5939(14)
N(2)–P(1)–N(3)	115,82(15)				
N(2)–P(1)–N(3)	109,47(11)				

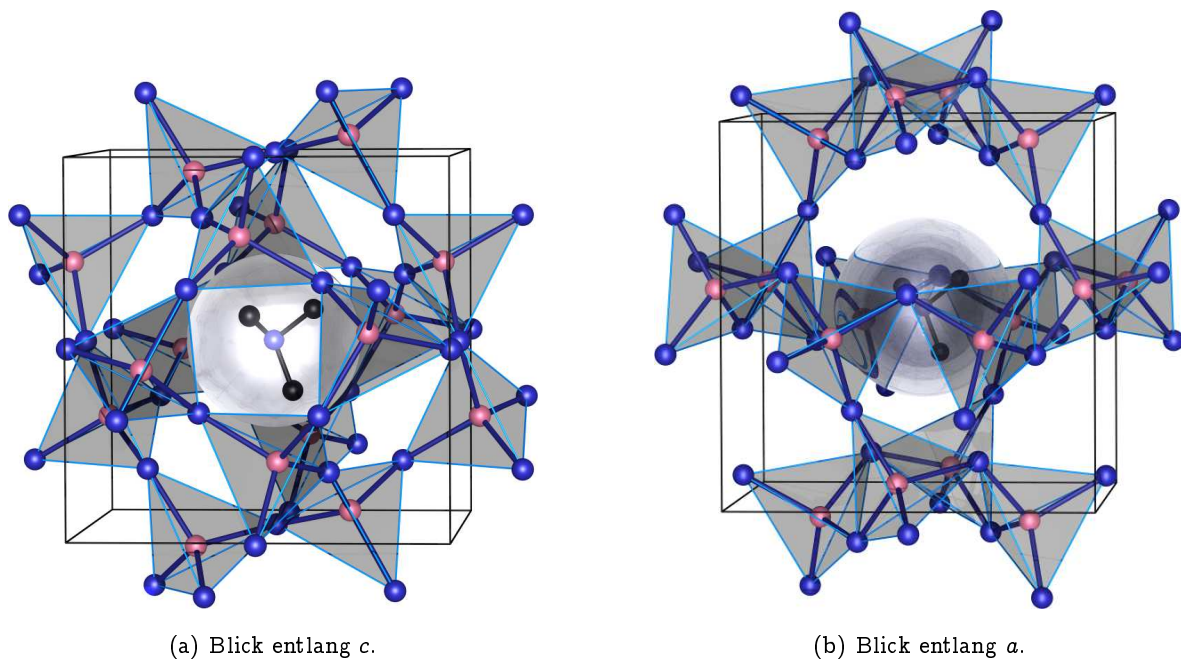
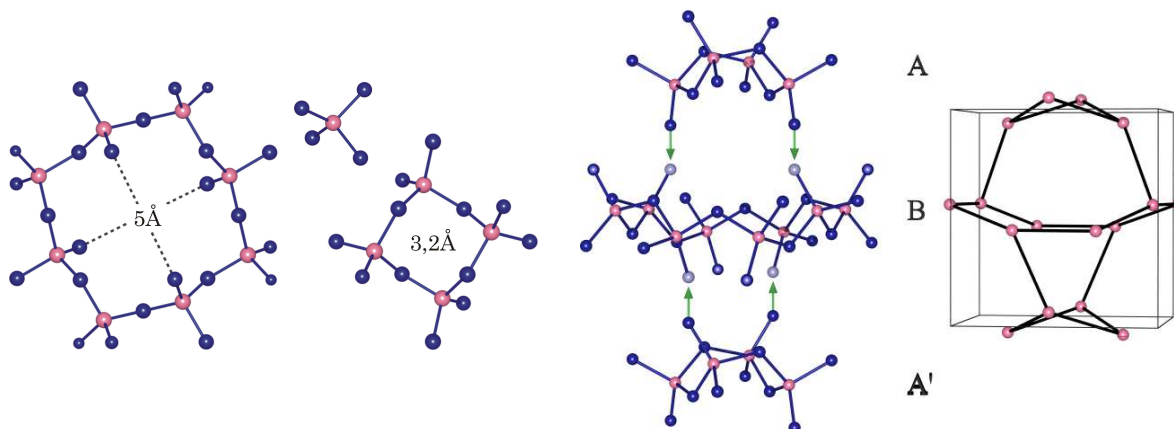


Abbildung 5.19: Die Kristallstruktur von  $P_4N_4(NH)_4NH_3$  in Polyederdarstellung. Die Hohlkugel, in der sich das  $NH_3$  Molekül befindet, gibt den VAN DER WAALS-Radius von  $NH_3$  wieder.

werden aus Achter-Ringen aufgebaut, die von jeweils einem Vierer-Ring oberhalb und unterhalb der Ringebene des Achter-Rings abgeschlossen werden. Abbildung 5.20(b) illustriert dies mit einer *Explosionszeichnung*. Dabei sind die Vierer-Ringe bei  $A$  und  $A'$  äquivalent. Die Achter-Ringe haben Wannenkongformation. Jeder Vierer-Ring ist über jeweils zwei Tetraederecken mit einem Achter-Ring entlang  $c$  verknüpft und verbrückt somit zwei Achter-Ringe miteinander (Abbildung 5.20(b) rechts zeigt dies besonders deutlich).

Der Hohlraum, der aus zwei Vierer-Ringen und einem Achter-Ring gebildet wird und ein Ammoniakmolekül enthält, hat nach McCUSKER und LIEBAU [170] das  *pore symbol* („Poren-“ oder „Hohlraum-Symbol“)  $p[0\ 4^2\ 8^4]$ . In dem Symbol  $p[0\ 4^2\ 8^4]$  ist  $p$  die Bezeichnung



(a) Baueinheiten in  $P_4N_4(NH)_4NH_3$ : links Achter-Ring, rechts Vierer-Ring (mit Durchmesser) und oben  $PN_4$ -Tetraeder. Der Achter-Ring wird aus den Atomen P(1), N(1), N(2), der Vierer-Ring aus P(1) und N(2) gebildet.

(b) Explosionszeichnung der  $P_4N_4(NH)_4NH_3$ -Struktur. Das  $NH_3$  Molekül ist der Übersichtlichkeit halber weggelassen worden. Die rechte Abbildung zeigt nur die Tetraederzentren.

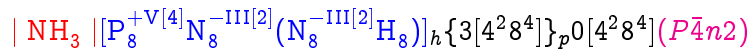
Abbildung 5.20: Baueinheiten in  $P_4N_4(NH)_4NH_3$ .

für „*pore*“ und 0 ist die Dimensionalität des Hohlraums. Nach McCUSKER und LIEBAU [170] unterscheidet man in Zeotypen drei verschiedene Typen von Hohlräumen, nämlich *cages* (Käfige), *cavities* (Kavitäten) und *channels* (Kanäle). Käfige sind *abgeschlossene* Hohlräume, d.h. solche, die durch Ringe abgeschlossen sind (sog. *Fenster*), die vom Gastmolekül nicht durchdrungen werden können und weisen daher immer die Dimension „0“ auf. Davon unterschieden sind die sog. Kavitäten (*cavities*), die mindestens ein Fenster aufweisen, welches vom Gastmolekül durchdrungen werden kann. Das hier besprochene Clathrat  $P_4N_4(NH)_4NH_3$  besitzt Käfige. Ferner gibt es noch *zweidimensionale* Hohlräume, sog. Kanäle. Das Oxidnitrid  $Li_xH_{12-x+y+z}[P_{12}O_yN_{24-y}]X_z$  mit  $X = Cl, Br$  [164] besitzt beispielsweise als einziges bekanntes Oxidnitrid zeolithartige Kanäle, die aus Zwölferringen aufgebaut sind<sup>1</sup>.  $4^28^4$  bezeichnet die Ringgröße und Häufigkeit der den Hohlraum begrenzenden Fenster (nicht etwa die relative Häufigkeit der Ringe des *Wirts*-Netzwerkes, siehe weiter unten). Bei  $P_4N_4(NH)_4NH_3$  besitzt ein Hohlraum zwei Vierer-Ringe ( $4^2$ ) und vier Achter-Ringe ( $8^4$ , siehe Abbildung 5.20(b) rechts). Ferner kann nach McCUSKER und LIEBAU [170] das Wirtsgitter über seine Hohlräume beschrieben werden. Bei  $P_4N_4(NH)_4NH_3$  bedient man sich des Symbols  $h[3\ 4^28^4]$ . Mit *h* wird in dieser Bezeichnungsweise das Wirtsgitter (von engl. *host*) bezeichnet. Die Zahl „3“ zeigt an, daß es sich um ein dreidimensionales Raumnetzwerk handelt und  $4^28^4$  bezeichnet in analoger Weise wie bei der Nomenklatur der Hohlräume die Beschaffenheit derselben.

<sup>1</sup>Ein Nitrid, das zeolithartige Kanäle besitzt und aus einem *rein nitridischen* Netzwerk aufgebaut ist, existiert bislang überhaupt nicht.

Die Topologie des  $P_4N_4(NH)_4NH_3$ -Netzwerks läßt sich am besten mit seinem Kreisklassenspektrum (Kapitel 3.2.2) beschreiben, das mit dem Programm TOPOLAN [42] berechnet wurde. Bei  $P_4N_4(NH)_4NH_3$  wurde die bislang unitäre relative Häufigkeit des Auftretens von  $[P_nN_n]$ -Ringen  $\{-, 0, 0, 4, 0, 0, 0, 36, 0, 168, \dots\}$  gefunden.

Mittels der *kristallchemischen Formel* [170] kann man die Struktur und die bei Zeotyphen besonders interessante Gestalt und Beschaffenheit der Hohlräume einfach beschreiben. Sie lautet für das Clathrat  $P_4N_4(NH)_4NH_3$ :

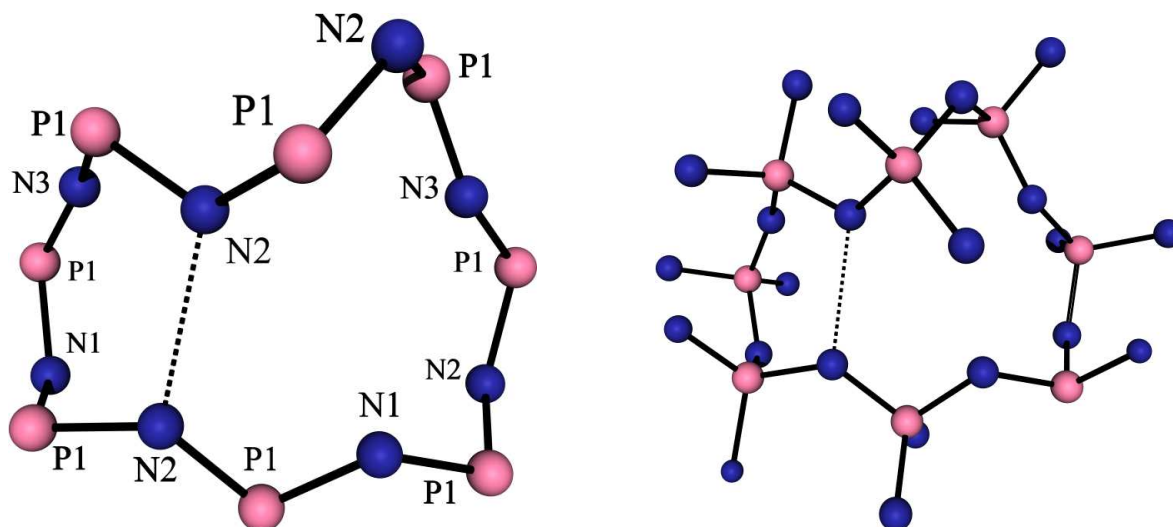


Hierin bezeichnet  $|NH_3|$  die intercalierte Spezies,  $[P_8^{+V[4]}N_8^{-III[2]}(N_8^{-III[2]}H_8)]$  enthält die chemische Formel, die Oxidationszahlen (römische Ziffern) und die Zahl der Bindungspartner (arabische Ziffern in eckigen Klammern)  $_h\{3[4^28^4]\}_p0[4^28^4]$  illustrieren das bereits besprochene Wirtsgitter und die Beschaffenheit der Hohlräume und  $(P\bar{4}n2)$  gibt die Raumgruppe der Struktur an.

Bei Oxosilicaten und Oxoalumosilicaten geht man davon aus [170], daß ab einer Ringgröße von 6 die Fenster eines Hohlräume für kleine Moleküle wie Wasser oder Ammoniak durchlässig werden, sich also Kavitäten oder Kanäle zuungunsten von Käfigen ausbilden. Bei vorliegender Verbindung ist dies anders. Wie massenchromatographische Untersuchungen (Kapitel 5.7.5) zeigten, sind selbst die Achter-Ringe, die die Fenster des Käfigs bilden, bei Normalbedingungen für das intercalierte  $NH_3$  nicht durchlässig. Dies ist aber nur scheinbar ein Widerspruch zu den bisherigen Erfahrungen [170]. Entscheidend für die Durchlässigkeit eines Fensters ist weniger die Ringgröße<sup>m</sup> als vielmehr die *lichte Weite* eines Ringes<sup>n</sup>. Diese hängt sowohl von der Ringgröße als auch von den *Bindungsabständen*, *Torsionswinkeln* und *Bindungswinkeln* ab. Erstere (Tabelle 5.9) liegen in einem Bereich, der auch bei Oxosilicaten (Si-O ca. 1,65 – 1,75 Å) beobachtet wird, letztere (Tabelle 5.9) jedoch können bei Nitridophosphaten wesentlich kleiner ausfallen. Eine genauere Analyse der Gestalt des Achter-Ringfensters (Abbildung 5.21) offenbart, daß es sich um einen eingeschnürten Ring handelt (Abbildung 5.21(a)), der an der engsten Stelle lediglich eine lichte Weite von 2,58 Å aufweist. Die größte lichte Weite des stark gefalteten Rings beträgt ca. 2,7 Å (Abbildung 5.21(b)) und ist damit für Ammoniakmoleküle nicht durchlässig, da  $NH_3$  einen VAN DER WAALS-Radius von 3,1 Å [171] hat. Im Käfig, der einen geringsten Durchmesser von etwa 3,5 Å aufweist (Achter-Ring, Abbildung 5.20(a)) hat ein Ammoniak-Molekül jedoch ausreichend Raum. Die Durchlässigkeit des den Käfig umschließenden Achter-Rings wird gegenüber

<sup>m</sup>Die Ringgröße ist eine *topologische* Eigenschaft (Kapitel 3.2.2), sie ist gleich der *Anzahl* der Ringatome.

<sup>n</sup>Im Gegensatz zur *Ringgröße* ist die *lichte Weite* eine *geometrische* (metrische) (Kapitel 3.2.2) Eigenschaft.



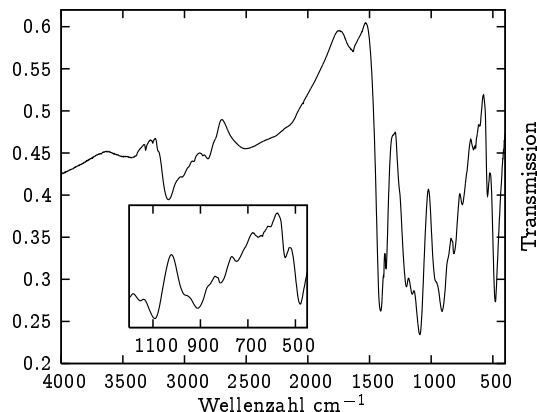
(a) Achter-Ringfenster des Käfigs. Die gestrichelte Linie markiert einen Abstand von 2,58 Å und damit die engste Stelle des eingeschnürten Achter-Rings, der aus den Atomen P(1), N(1), N(2) und N(3) aufgebaut wird.

(b) Das größte Auge des Achter-Ringfensters (Darstellung mit vollständig abgebildeter Koordinationssphäre von P(1)) hat nur eine lichte Weite von etwa 2,7 Å

Abbildung 5.21: Achter-Ringfenster des Käfigs in  $P_4N_4(NH)_4NH_3$  (Zentralprojektion).

der Undurchlässigkeit der Achter-Ringfenster auch durch Betrachtung der totalen Puckering-Amplituden (Kapitel 3.2.1.2) verdeutlicht. Die totale Puckering-Amplitude  $Q_T$  [40], die ein Maß für die Gesamtstörung eines Ringes gegenüber dem planaren Achter-Ring darstellt, beträgt beim Achter-Ringfenster 8,4, während sie bei dem Käfig-bildenden Achter-Ring nur einen Wert von 2,04 hat. Da die Ausbildung des ungestörteren und weniger gefalteten Ringes zwangsläufig zu relativ kleinen Winkeln P(1)–N(1,2)–P(1) führen muß (Tabelle 5.9), kommt dieser Strukturtyp für  $SiO_2$ -Clathrate eher nicht in Frage. Zwar wurde er durch Anwendung der Knotentheorie zur systematischen Suche nach möglichen Strukturkandidaten für  $SiO_2$ -Modifikationen von BELL und TREACY [172, 173] prinzipiell identifiziert, als Strukturkandidat aber wieder verworfen, da eben diese kleinen T–X–T-Winkel ungünstig erschienen [174]. Die geometrische Strukturoptimierung ergab für die hypothetische  $SiO_2$ -Modifikation Winkel Si–O–Si von 125° für Si(1)–O(1)–Si(1), 134° für Si(1)–O(2)–Si(1) und 134° für Si(1)–O(3)–Si(1). Im Vergleich hierzu betragen die analogen Winkel P(1)–N(1)–P(1) 121,35(29)°, P(1)–N(2)–P(1) 123,40(15)° und P(1)–N(3)–P(1) 153,77(29)° (Tabelle 5.9).

**5.7.4. IR-Spektroskopie.** Zum Nachweis der intercalierten Ammoniakmoleküle wurden unter anderem IR-Spektren (Abbildung 5.22) herangezogen. Es zeigen sich zwei für H–N–H-Deformationsschwingungen typische Bereiche, wie sie in Ammin-Komplexen und Ammoniumsalzen ebenfalls zu finden sind. Die symmetrische H–N–H-Deformationsschwingung

Abbildung 5.22: IR-Spektrum von  $P_4N_4(NH)_4NH_3$ .

$\delta_s(HNH)$  tritt beim Clathrat  $P_4N_4(NH)_4NH_3$  bei  $1091\text{ cm}^{-1}$  auf, die asymmetrische H–N–H-Deformationsschwingung  $\delta_{as}(HNH)$  liegt bei  $1635\text{ cm}^{-1}$ . Zwischen intercaliertem Ammoniak und intercaliertem Ammonium kann so jedoch nicht klar unterschieden werden, denn beide Moleküle zeigen H–N–H-Deformationsschwingungen im selben Bereich.

Die Banden um  $3130\text{ cm}^{-1}$  und  $3427\text{ cm}^{-1}$  sind den  $\nu_s(NH)$ - und  $\nu_{as}(NH)$ -Valenzschwingungen zuzuordnen. Dabei ist anzunehmen, daß die höherfrequenten Banden von intercaliertem  $NH_3$  herrühren, während die Banden bei niedriger Frequenz den Imid-Gruppen des  $PN(NH)$ -Netzwerkes zuzuordnen sind. Ferner treten im Spektrum von  $P_4N_4(NH)_4NH_3$   $\nu(PN)$ -Banden bei  $1366\text{ cm}^{-1}$  und  $1409\text{ cm}^{-1}$  auf. Mittels der IR-Spektroskopie gelingt der Nachweis, daß die Struktur intercaliertes  $NH_3$  enthält, anhand der  $\delta_s(HNH)$ -Deformationsschwingungen. Die Intercalation von Ammoniumionen ist aus chemischen Erwägungen unwahrscheinlich. Aufgrund der Hydrolysierbarkeit von  $LiPN_2$  und  $NaPN_2$  ist die große Basizität des  $PN(NH)$ -Netzwerkes bereits gegenüber Wasser ersichtlich. Da  $NH_4$ -Ionen bedeutend saurer reagieren als Wasser, wäre ein Ammoniumion in einem  $[PN_2]^-$ -Netzwerk nicht stabil.

**5.7.5. Massenchromatographie.** Mit der Methode der *Massenchromatographie* ist man in der Lage *zeitaufgelöste* Massenspektrometrie zu betreiben. Dabei nimmt man in festen zeitlichen Abständen ein Massenspektrum und den Gesamtionenstrom im Spektrometer auf. Letzterer gibt Auskunft über den Gesamtgasstrom, der in die Meßkammer des Spektrometers einströmt. Ersteres beinhaltet Informationen über die Zusammensetzung des Gases. Im vorliegenden Falle wurde untersucht, ob und wann  $P_4N_4(NH)_4NH_3$  das intercalierte  $NH_3$  abgibt, wann das Tetraedernetzwerk unter Bildung von  $P_3N_5$  und Abgabe von  $NH_3$  kondensiert (Gleichung 5.6 auf Seite 95, Rückreaktion) und wann Pyrolyse (Gleichung 4.1 auf Seite 43) eintritt. Dazu wurde eine Probe von etwa 1 mg der Verbindung in ein einseitig geschlossenes und über Nacht bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  im Hochvakuum ( $2 \cdot 10^{-6}$  mbar) ausgeheiztes Kieselglasrohr mit

einer lichten Weite von 8 mm und einer Länge von etwa 350 mm gegeben. Über einen Spindelhahn wurde nun das Rohr mit dem externen Gaseinlaß des Massenspektrometers verbunden und auf ca.  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar evakuiert. Nach etwa 15 min war Äquilibration der Spektren eingetreten. Dann wurde das Ende des Rohres, in dem sich die Probe befand, mit einer Heizrate von  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  auf  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Es wurden drei eindeutige Massenpeaks im zeitlichen Einklang mit einem Anstieg des Gesamtionenstroms bei drei verschiedenen Temperaturen beobachtet:

- (1) **Peak 1:**  $T = 565 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3 \longrightarrow 4 \text{PN}(\text{NH}) + \text{NH}_3 \uparrow$  ( $m/z$ ) = 17, Abgabe von intercaliertem  $\text{NH}_3$ .
- (2) **Peak 2:**  $T = 810 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $3 \text{PN}(\text{NH}) \longrightarrow \text{P}_3\text{N}_5 + \text{NH}_3 \uparrow$  ( $m/z$ ) = 17, Kondensation des  $\text{PN}(\text{NH})$ -Gerüsts zu Phosphor(V)-nitrid.
- (3) **Peak 3:**  $T = 890 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $4 \text{P}_3\text{N}_5 \longrightarrow 3 \text{P}_4 + 10 \text{N}_2 \uparrow$  ( $m/z$ ) = 28, Pyrolyse von Phosphor(V)-nitrid.
- (4) **Peak 4:**  $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $4 \text{P}_3\text{N}_5 \longrightarrow 10 \text{N}_2 \uparrow + 3 \text{P}_4 \uparrow$  ( $m/z$ ) = 124, Pyrolyse von Phosphor(V)-nitrid.

Es gilt als gesichert, daß  $\text{P}_3\text{N}_5$  thermolytisch in Phosphorsubnitride „PN“ gespalten wird (Gleichung 4.1 auf Seite 43), deren Bildung *massenspektroskopisch* hier aber nicht nachgewiesen werden konnte. Der Grund dafür ist die sehr geringe Flüchtigkeit von „PN“, das seinerseits wiederum Thermolyse zu weißem Phosphor erleidet (Gleichung 4.1 auf Seite 43). Weißer Phosphor ist bedeutend flüchtiger als PN und seine Bildung wurde durch Massenspektren bei  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  nachgewiesen. Die Entstehung von „PN“ konnte aber klar durch Abscheidung eines orangeroten Feststoffes an den kälteren Stellen des Kieselglasrohres beobachtet werden.

Zum Vergleich wurde das Experiment an kristallinem  $\text{PN}(\text{NH})$  [55] wiederholt. Die Temperatur des ersten Auftretens einer signifikanten Erhöhung des Gesamtionenstroms liegt hier bei  $860 \text{ }^\circ\text{C}$  bei ( $m/z$ ) = 17, was die Kondensation des Netzwerkes unter Abgabe von  $\text{NH}_3$  anzeigt. Im Temperaturbereich darüber ist bei  $\text{PN}(\text{NH})$  der Verlauf des Massenchromatogramms ähnlich wie bei  $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$ . Dieses Referenzergebnis bestätigt die oben vorgenommene Interpretation der Peaks.

Erwartungsgemäß verhält sich weitgehend amorphes  $\text{PN}(\text{NH})$  (Kapitel 5.4 auf Seite 93) ganz anders. Hier beginnt die schleichende Abgabe von  $\text{NH}_3$  bereits ab  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  ohne plötzlichen definierten Anstieg des Gesamtionenstroms wie bei den kristallinen Proben.

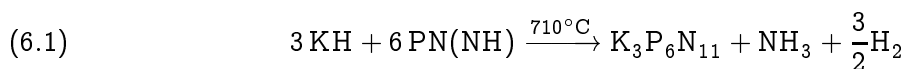


## Nitridophosphate

### 6.1. $K_3P_6N_{11}$ durch Komproportionierung von $PN(NH)$ und $KH$

$K_3P_6N_{11}$  wurde erstmals in kristalliner Form durch JACOBS und NYMWEGEN [175] durch Hochdrucksynthese im Autoklaven aus Kaliumamid und  $PN(NH)$  in überkritischem Ammoniak synthetisiert. Es ist somit das erste charakterisierte Nitridophosphat mit dem Kondensationsgrad  $\kappa = \frac{6}{11} = 0,5455$ . Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun ein einfacherer Syntheseweg gefunden, der auch die Darstellung von  $K_3P_6N_{11}$ , welches bislang *nicht* durch Hochdruck-Hochtemperatursynthese aus Kaliumazid und Phosphor(V)-nitrid gewonnen werden<sup>a</sup> konnte, im Gramm-Maßstab gestattet. Ursprünglich wurde ein ähnlicher wie der im Folgenden erläuterte Syntheseweg besprochen, um  $KPN_2$  zu synthetisieren, was jedoch nicht gelang (dazu später Kapitel 10.2).

**6.1.1. Präparation.** Zur Darstellung von  $K_3P_6N_{11}$  wurde amorphes Phosphor(V)-nitridimid  $PN(NH)$  (Kapitel 5.4) und Kaliumhydrid  $KH$  zur Reaktion gebracht. Dabei komproportioniert der *hydridische* Wasserstoff in Kaliumhydrid mit dem *protischen* Wasserstoff in  $PN(NH)$  unter Bildung von elementarem Wasserstoff. Die Kristallisation wird offenbar dadurch unterstützt, daß dem Reduktionsschritt noch ein weiterer Kondensationsschritt unter Bildung von Ammoniak folgt (Gleichung 6.1). Vermutlich wird durch die Anwesenheit von Imid-Gruppen im Netzwerk die Fehlstellendichte erhöht, was den Bindungsbruch erleichtert. Ein ähnlicher Effekt wurde bei der Kristallisation von Hochdruck  $PN(NH)$  (Kapitel 5.6.1 auf Seite 96) beobachtet, die in dieser Arbeit nur bei Anwesenheit eines Mineralisators (dort Ammoniumchlorid) gelang.



Kaliumhydrid und  $PN(NH)$  werden zunächst im molaren Verhältnis 1:2 unter strengem Luftausschluß (Handschuhkasten) in einem Mörser innig vermengt und fein zerrieben. Das Eduktgemenge wird dann in ein zuvor ausgeheiztes Korundschiffchen (1000 °C, 10 h) verbracht und in einem Strömungsrohr im Stickstoffstrom langsam (etwa 7 °C/h) auf 250 °C erwärmt. Nach 10 h wird das lockere weiße Pulver wiederum unter Luftausschluß in einem Mörser fein zerrieben und vermengt, gefolgt von einem analogen Reaktionsschritt mit einer

<sup>a</sup>Als einzige ternäre Kalium-haltige Phase konnte bislang  $KP_4N_7$  [176] durch Hochdruck-Hochtemperatursynthese über die Azidroute 4.1 dargestellt werden (siehe auch Kapitel 10.2).

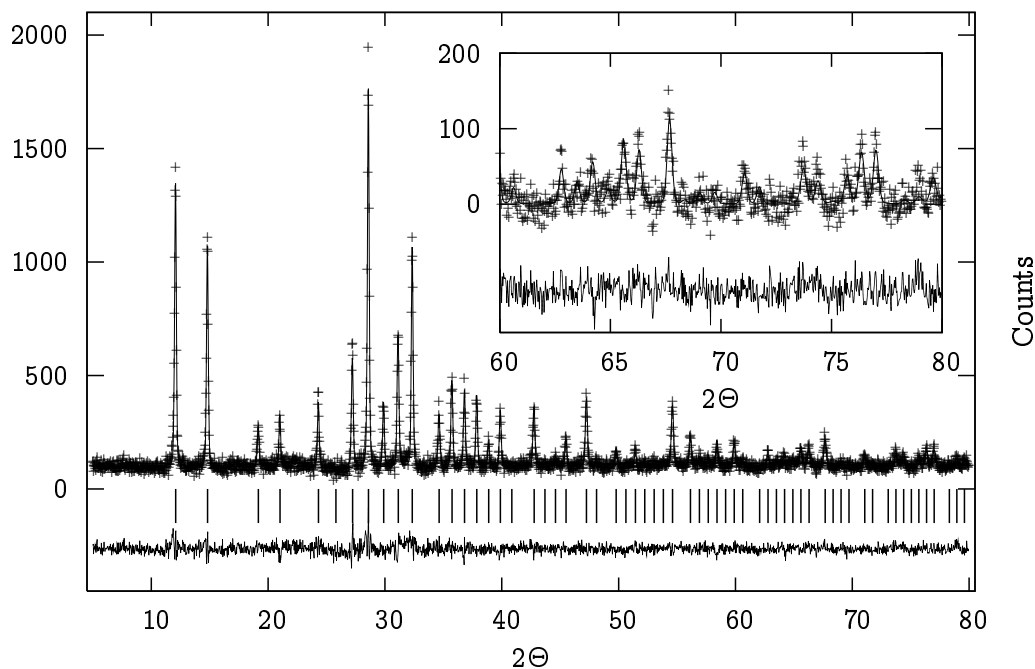


Abbildung 6.1: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) RÖNTGEN-Pulverdiffraktogramm (CuK $_{\alpha 1}$ -Strahlung) sowie Differenz-Profil der RIETVELD-Verfeinerung von K $_3$ P $_6$ N $_{11}$ .

Zieltemperatur von 300 °C. Es ist wichtig, zu Beginn der Reduktion des PN(NH) mit KH die Reaktionstemperatur *langsam* zu steigern, damit P $^{+V}$  nicht zu P $^{+III}$  oder elementarem Phosphor reduziert wird, was an Gelb- oder Rotfärbung erkennbar ist. Nach dem Abkühlen wird der farblose Feststoff im Handschuhkasten mit einer handelsüblichen Presse zur Herstellung von KBr-Preßlingen zu Tabletten mit einem Durchmesser von 12 mm und etwa 3 mm Dicke gepreßt, um den Kontakt der Pulverkörner zu verbessern. In einem Korundschiffchen werden diese Tabletten nun im Stickstoffstrom innerhalb einer Stunde auf 300 °C gebracht und dann mit 8 °C/h auf 500 °C erhitzt, dort 5 h belassen und im Folgenden mit einer Heizrate von 10 °C/h auf 680 °C erwärmt. Nach weiteren 5 h läßt man das Produkt abkühlen, zerreibt den Feststoff zu einem feinen Pulver und fertigt daraus wiederum Tabletten an. Der letzte Reaktions- und Kristallisationsschritt erfolgt bei 710 °C in einem Einschlußrohr aus Kieselglas in Stickstoffatmosphäre innerhalb von fünf Tagen. Man erhält K $_3$ P $_6$ N $_{11}$  als farblosen Feststoff.

**6.1.2. Kristallstrukturbestimmung.** Die Kristallstruktur von K $_3$ P $_6$ N $_{11}$  konnte aus RÖNTGEN-Pulverbeugungsdaten gelöst werden. Das an CuK $_{\alpha 1}$ -Strahlung registrierte Pulverdiffraktogramm (Abbildung 6.1) wurde mit Hilfe des VISSER- [127] und WERNER-Algorithmus [120] indiziert. Das Gitter erwies sich als kubisch primitiv mit dem Gitterparameter  $a = 10,4 \text{ \AA}$ . Anhand der Auslöschungsregeln konnte die Raumgruppe  $P4_332$  ermittelt werden. Die Strukturlösung gelang durch *Direkte Methoden* (Kapitel 2.1.3.1) mit dem Programmpaket EXPO [18]. Auf Grundlage des so gewonnenen Strukturmodells wurde eine

Tabelle 6.1: Kristallographische Daten von  $K_3P_6N_{11}$ .

chemische Formel	$K_3P_6N_{11}$	Schrittweite	$0,3^\circ$
Formelmasse	$457,21 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	interne Schrittweite	$0,01^\circ$
Formeleinheiten	4	gem. Datenpunkte	7499
Kristallsystem, RG	kub., $P4_332$ (Nr. 212)	$N_{obs}$	97
Gitterparameter	$a = 10,3537(3) \text{ \AA}$	Untergrundfunktion	Shifted Chebyshev
		Koeffizienten	18; Untergr. subtrahiert
Zellvolumen	$1109,90(4) \text{ \AA}^3$	röntgen. Dichte	$2,736 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Strahlung	$CuK_{\alpha 1}$	Profilfunktion	Pseudo Voigt
Diffraktometer	Stoe StadiP	R-Werte	$wR_p = 0,0484$
Detektor	lin. PSD, $\Delta 2\Theta = 5^\circ$		$R_p = 0,0379$
$2\Theta$ -Bereich [ $^\circ$ ]	$5 \leq 2\Theta \leq 80$		$wR_{pBknd} = 0,05$
Netzwerkdichte	$21,62 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$		$R_{pBknd} = 0,0442$ $R(F^2) = 0,1046$

Tabelle 6.2: Atomkoordinaten und isotrope bzw. äquivalente sowie anisotrope Auslenkungsparameter (in  $100 \text{ \AA}^2$ ) für  $K_3P_6N_{11}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{iso/eq}$		
K(1)	$8c$	$0,0027(3)$	$-0,0027(3)$	$0,4973(3)$	$5,89$	
	$U_{11} = 5,89(15)$	$U_{22} = 5,89(15)$	$U_{33} = 5,89(15)$	$U_{12} = -1,00(22)$	$U_{13} = -1,00(22)$	$U_{23} = 1,00(22)$
K(2)	$4a$	$0,125000$	$0,125000$	$0,125000$	$6,27$	
	$U_{11} = 6,27(29)$	$U_{22} = 6,27(29)$	$U_{33} = 6,27(29)$	$U_{12} = -2,34(28)$	$U_{13} = -2,34(28)$	$U_{23} = -2,34(28)$
P(1)	$24e$	$0,2829(4)$	$0,1962(3)$	$0,42467(27)$	$5,84(14)$	
N(1)	$8c$	$0,2996(5)$	$0,2996(5)$	$0,2996(5)$	$0,21(47)$	
N(2)	$12d$	$0,2933(6)$	$0,0433(6)$	$0,375000$	$3,55(56)$	
N(3)	$24e$	$0,1461(9)$	$0,2179(7)$	$0,4826(6)$	$3,89(29)$	

RIETVELD-Verfeinerung mit dem Programmpaket GSAS [21] durchgeführt (Abbildung 6.1). Alle Auslenkungsparameter konnten isotrop, diejenigen von Kalium anisotrop<sup>b</sup> verfeinert werden. Alle Lageparameter wurden frei verfeinert. Die Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerung sind in Tabelle 6.1 zusammengefaßt, Lage- und Auslenkungsparameter finden sich in Tabelle 6.2.

**6.1.3. Strukturbeschreibung.** Das  $[PN_2]^-$ -Gerüst von  $K_3P_6N_{11}$  (Abbildung 6.2, Kondensationsgrad  $\kappa = \frac{6}{11} = 0,5455$ ) ist vollständig aus eckenverknüpften Tetraedern aufgebaut, in dessen Hohlräumen sich  $K^+$ -Ionen befinden. Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit

<sup>b</sup>Anisotrope Verfeinerungen der thermischen Auslenkungsparameter sind bei Pulverdaten in der Regel wenig aussagekräftig, gelingt eine anisotrope Verfeinerung jedoch mit sinnvollen Werten, ist das ein Hinweis darauf, daß nicht etwa eine Überstruktur oder eine Splitlage übersehen wurde.

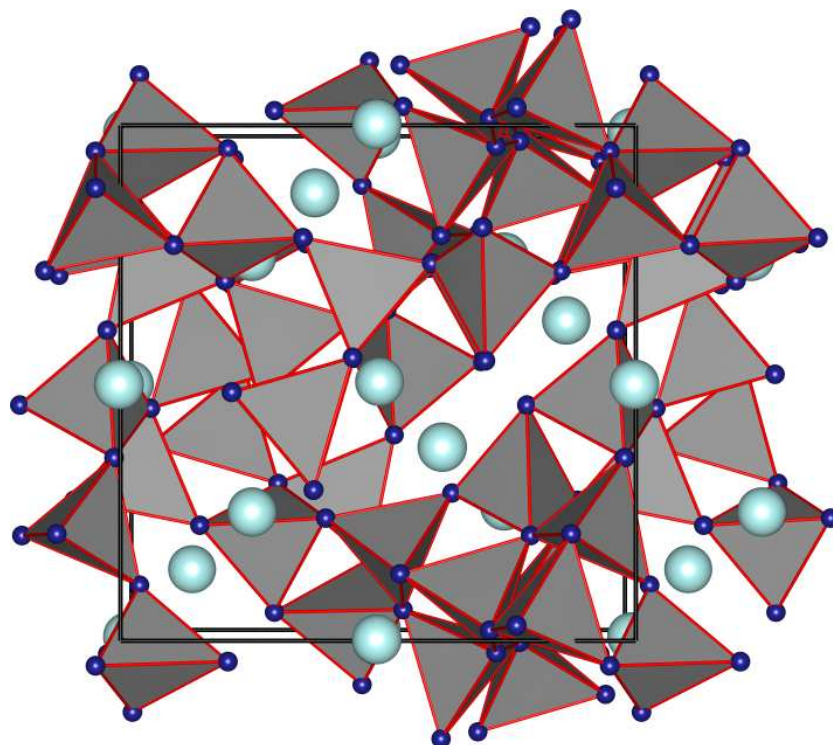


Abbildung 6.2: Kristallstruktur von  $K_3P_6N_{11}$ , Stickstoff blau, Kalium türkis, Blick entlang  $a$ . Deutlich zu erkennen sind die Dreier-Ringe und die  $\blacklozenge$ -Schraubenachsen auf  $[\frac{1}{4}00]$ .

hauptsächlich untersuchten Nitridophosphaten mit einem Kondensationsgrad  $\kappa$  von 0,5 sind in der Struktur neben  $N^{[2]}$ -Atomen auch  $N^{[3]}$ -Atome vorhanden. Der höhere Kondensationsgrad wird hier nicht wie bei  $KP_4N_7$  [176] ( $\kappa = 0,5714$ ) durch Kantenverknüpfung der  $PN_4$ -Tetraeder erreicht, sondern durch  $N^{[3]}$ -Atome. Alle bisher bekannten  $[PN_2]^-$ -Netzwerke weisen ausschließlich  $N^{[2]}$ -Brücken auf. Entlang  $a$ ,  $b$  und  $c$  existieren spiralgewundene Kanäle, bestehend aus  $[P_{10}N_{10}]$ -Ringen. Diese wiederum entstehen durch Eckenverknüpfung von  $[P_3N_3]$ -Ringen. Das Kreisklassenspektrum wurde mit dem Programm TOPOLAN [42] ermittelt und ist gleich demjenigen der isotypen Verbindungen  $Rb_3P_6N_{11}$  [177] und  $Cs_3P_6N_{11}$  [177]  $\{-, 0, 24, 12, 24, 56, 48, 72, \dots\}$ .

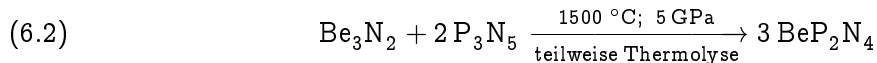
Näheres zu  $K_3P_6N_{11}$  und den isotypen Phasen  $Rb_3P_6N_{11}$  und  $Cs_3P_6N_{11}$  findet man unter [175, 177, 178].

## 6.2. $BeP_2N_4$

Während man sich die Kristallstruktur später zu besprechender Nitridophosphate wie z.B.  $BaP_2N_4$  (Kapitel 6.4) oder  $SrP_2N_4$  (Kapitel 7.1) durch ein eher kovalent aufgebautes  $[PN_2]^-$ -Netzwerk mit in Hohlräumen eingelagerten Kationen vorstellen kann, wurde zunächst vermutet, daß  $BeP_2N_4$  ein davon abweichendes kovalentes Netzwerk aus  $BeN_4$ - und  $PN_4$ -Tetraedern

ausbildet, bei dem die chemische Bindung zwischen Phosphor und Stickstoff derjenigen zwischen Beryllium und Stickstoff weitgehend ähnelt. BeP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> wäre dann als *Doppelnitrid* zu bezeichnen. Im Gegensatz zu den *Nitridophosphaten* wäre die Bindungswechselwirkung im Festkörper dann überwiegend *kovalenter* Natur. Solche Doppelnitride sollten dann mit Alumosilicaten vergleichbar sein. Im Folgenden wird die Darstellung von BeP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> beschrieben und anhand experimenteller Befunde gezeigt, weshalb die Verbindung doch eher als Nitridophosphat zu sehen ist.

**6.2.1. Präparation.** Als einziges in dieser Arbeit dargestelltes Nitridophosphat wurde BeP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> aus den binären Nitriden Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (Kapitel 5.1) und P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> (Kapitel 5.3) durch Hochdruck-Hochtemperatursynthese gewonnen (Gleichung 6.2), da kein Berylliumazid ausreichender Qualität zur Verfügung stand. Lediglich ein einziges weiteres Nitridophosphat LiPN<sub>2</sub> [50, 51, 179, 180], mit einem Kondensationsgrad  $\kappa = 0,5$  konnte bislang aus den binären Randphasen dargestellt werden.



Bei der Darstellung mit dem Multianvil-Verfahren wurden Chromoxid dotierte Magnesiumoxid-Oktaeder mit 18 mm Kantenlänge unter Verwendung des üblichen, unter Kapitel 1.5 beschriebenen Aufbaus benutzt. Die Bornitridkapsel wurde mit einem Gemenge aus Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub> und der doppelten molaren Menge teilkristallinen Phosphor(V)-nitrids (Kapitel 5.3) gefüllt, das zuvor in einer Kugelmühle innig vermengt wurde. Das Assembly wurde bei Raumtemperatur in 4,5 h auf 5 GPa gebracht und dann innerhalb von 40 min auf 1500 °C aufgeheizt. Nach 30 min wurde die Probe innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach erfolgter Reaktion (Gleichung 6.2) wurde das Assembly binnen 10 h langsam dekomprimiert, und es konnte nach Aufbrechen des Magnesiumoxid-Oktaeders BeP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> isoliert werden, das als Beimengung schwarzen Phosphor enthielt (siehe Kapitel 6.2.2). Das so gewonnene, äußerst harte<sup>c</sup> *Rohprodukt* war daher schwarz gefärbt. Offensichtlich wird bei dem gewählten Syntheseverfahren für BeP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> aus den binären Nitriden der N<sub>2</sub>-Partialdruck (siehe auch Kapitel 4.1), der zur Unterbindung der weiteren Thermolyse von P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> vonnöten ist (Gleichung 4.1 auf Seite 43), durch Thermolyse ebendesselben aufgebaut, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat und sich kein weiteres P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> mehr zersetzt. Um den dabei anfallende Phosphor aus dem Reaktionsgemenge durch Destillation zu entfernen, wurde das Produkt in einem Einschlußrohr aus Kieselglas unter Stickstoffatmosphäre innerhalb von 2 h auf 680 °C erwärmt und dort für 1 h belassen. Bei dieser Temperatur wandelt sich schwarzer Phosphor in weißen um, der wiederum verdampft und sich beim Erkalten des Einschlußrohres (etwa 100 °C/h) an dessen Wandungen niederschlägt. Erhitzt man BeP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> längere Zeit (ca. 5 h) auf über

<sup>c</sup>Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub> ritzt Achat. Bei der Vorbereitung von Pulvern für die Pulverdiffraktometrie kann der Achat-Abrieb mitunter störend wirken.

700 °C, so tritt Zersetzung und Amorphisierung ein. Das von elementarem Phosphor befreite Produkt weist nun jedoch Anteile von kristallinem hexagonalem und kubischem Berylliumnitrid auf. Dennoch gelang die anschließende Verfeinerung der Kristallstruktur (Kapitel 6.2.2) mit befriedigendem Ergebnis.

Um aufzuklären, in welchem molaren Verhältnis  $\text{Be}_3\text{N}_2$  und  $\text{P}_3\text{N}_5$  Mischkristalle bilden, wurden Hochdruckversuche zwischen 5 und 8 GPa und 700 bis 1800 °C mit Zusammensetzungen des Edukt-Gemenges zwischen „ $\text{BeP}_2\text{N}_4$ “ und „ $\text{Be}_2\text{PN}_3$ “ durchgeführt. Keines der Experimente lieferte jedoch Hinweise auf neue charakterisierbare Phasen. Es bildeten sich in kristalliner Form stets  $\text{BeP}_2\text{N}_4$ , schwarzer Phosphor, sowie Berylliumnitrid neben amorphen Anteilen. Die besten Ergebnisse wurden mit einem molaren Verhältnis  $\text{Be}_3\text{N}_2$  zu  $\text{P}_3\text{N}_5$  von 1 : 2 ( $\text{BeP}_2\text{N}_4$ ) erhalten. Eine Mischkristallreihe konnte bei den in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen nicht erhalten werden<sup>d</sup>. Aus den experimentellen Befunden kann geschlossen werden, daß sich die Bindung Be–N von der Bindung P–N signifikant unterscheidet und daß die Bildungstendenz des zu  $\text{SiO}_2$ -isolobalen  $[\text{PN}_2]^-$ -Netzwerks die treibende Kraft bei der Entstehung von  $\text{BeP}_2\text{N}_4$  ist. Die Verbindung scheint aufgrund ihrer Kristallstruktur (Kapitel 6.2.2) wegen des tetraedrisch koordinierten Berylliums zwar ein Doppelnitrid mit kovalenten Be–N-Bindungen zu sein, ist aber wohl ein Nitridophosphat mit ionischer Wechselwirkung zwischen  $\text{Be}^{2+}$  und dem  $[\text{PN}_2]^-$ -Netzwerk. Wegen des geringen Ionenradius von  $\text{Be}^{2+}$  sind die Hohlräume im  $[\text{PN}_2]^-$ -Netzwerk entsprechend klein. Tatsächlich kann diese Schlußfolgerung, die nur aufgrund der Tatsache, daß im Rahmen der Hochdruckexperimente keine Mischkristalle erzeugt werden konnten, angestellt wird, nur spekulativen Charakter haben. Gleichwohl könnte dieser Hinweis Anlaß zu zukünftigen DFT-Rechnungen geben, um näheren Einblick in die elektronische Struktur von Beryllium-nitridophosphaten zu erhalten.

**6.2.2. Kristallstrukturbestimmung.** Die Strukturbestimmung von  $\text{BeP}_2\text{N}_4$  erfolgte aus RÖNTGEN-Pulverbeugungsdaten. Die an  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung registrierten Pulverdiffraktogramme (Abbildung 6.3) konnten mittels des WERNER-Algorithmus [120] indiziert werden. Das Gitter erwies sich als rhomboedrisch primitiv mit den Gitterparametern  $a = 12,69 \text{ \AA}$  und  $c = 8,35 \text{ \AA}$  (hexagonale Aufstellung). Als Startmodell für die RIETVELD-Verfeinerung (Abbildung 5.18) mit dem Programmpaket GSAS [21] diente das modifizierte Strukturmodell von *Phenakit* [181, 182]. Dazu wurden im Phenakit-Modell die Beryllium-Positionen durch Phosphor, die Silicium-Positionen durch Beryllium-Atome und die Sauerstoff-Positionen mit Stickstoff besetzt. In der ungetemperten und nicht von Phosphor befreiten Probe (*Rohprodukt*) konnten die Atompositionen und die isotropen Auslenkungsparameter der P-Lagen frei

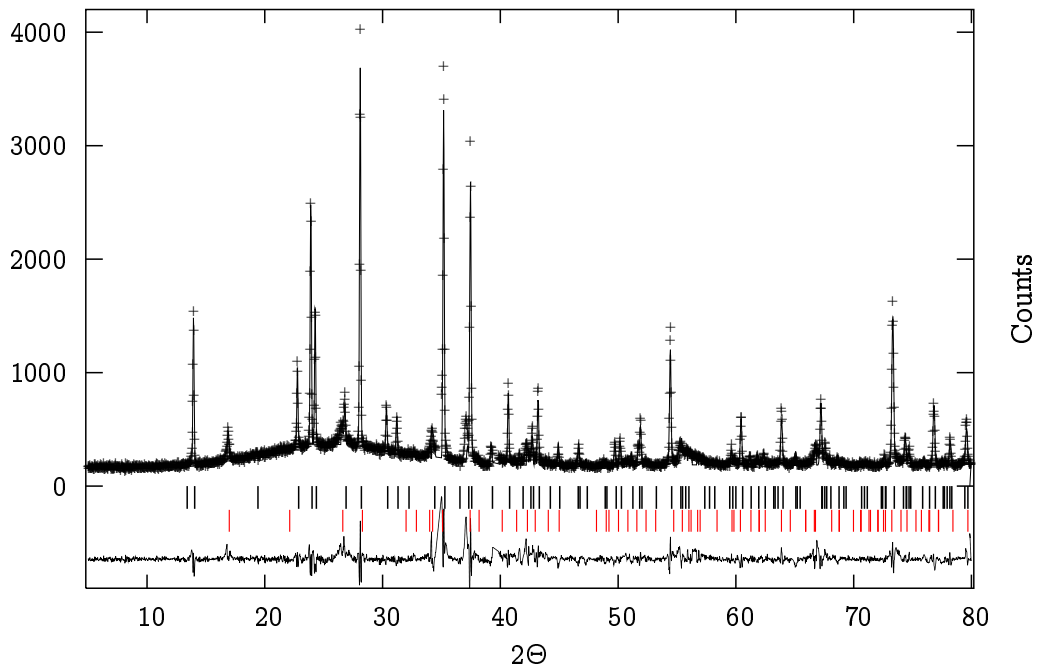
<sup>d</sup>Im Hinblick auf die Vermutung, bei  $\text{BeP}_2\text{N}_4$  handele es sich um ein Doppelnitrid, wurde besonders die Synthese der Phase „ $\text{Be}_2\text{PN}_3$ “ angestrebt, die Analogien zu einer diamantartigen Struktur (z.B. gefüllter Zinkblende-Typ ähnlich  $\text{SiPN}_3$  [54]) aufweisen und somit u.U. interessante Werkstoffeigenschaften haben könnte.

verfeinert werden. Wegen des geringen Streufaktors der Berylliumatome konnten deren thermische Auslenkungsparameter nicht verfeinert werden. Die isotropen Auslenkungsparameter der Stickstoffatome wurden bei der Verfeinerung auf gleiche Werte gesetzt.

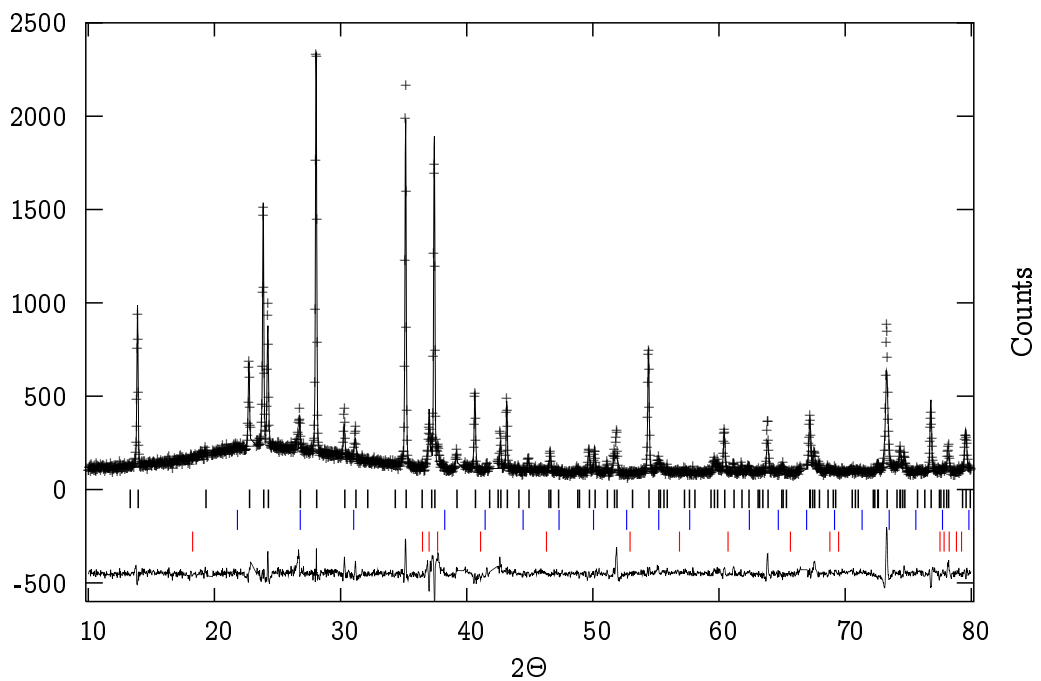
In allen röntgenographisch untersuchten Proben des Rohprodukts war orthorhombischer Phosphor (Tabelle 6.3) als Beimengung enthalten, dessen Reflexe mittels des LEBAIL-Verfahrens angepaßt und vom Pulverdiffraktogramm abgezogen wurden. Dennoch blieb die Anpassung der Reflexprofile problematisch (Abbildung 6.3, Differenzkurve), woraus sich auch die vergleichsweise schlechten  $wR_{pBknd}$ - und  $R(F^2)$ -Werte erklären.

Das von elementarem Phosphor befreite Produkt (Kapitel 6.2.1) wurde ebenfalls einer RIETVELD-Verfeinerung mit demselben Startmodell unterzogen (Abbildung 6.3(b)). Dabei konnten alle Atompositionen wie beim Rohprodukt frei verfeinert werden. Die thermischen Auslenkungsparameter von Beryllium wurden nicht, diejenigen von Phosphor isotrop und diejenigen von Stickstoff isotrop mit jeweils gleichen Werten verfeinert. Die Reflexe der kristallinen Nebenphasen *hex.*-Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub> und *kub.*-Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub> wurden mittels des LEBAIL-Verfahrens angepaßt und vom Pulverdiffraktogramm abgezogen. Alle kristallographischen Daten sind in Tabelle 6.3 zusammengefaßt, Atompositionen und isotrope thermische Auslenkungsparameter finden sich in Tabelle 6.4, Bindungsabstände und Bindungswinkel in den Tabellen 6.5, 6.6 und 6.7.

**6.2.3. Strukturbeschreibung.** BeP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> ist isotyp zu *Phenakit* Be<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> [181–183], *Willemit* Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> [184] und Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> [185]. Im Kristall liegen Dreier-, Vierer- und Sechser-Ringe vor, die aus PN<sub>4</sub>- und BeN<sub>4</sub>-Tetraedern aufgebaut werden (Abbildung 6.4). Vierer- und Sechser-Ringe sind in der Struktur entlang *c* sichtbar (Abbildung 6.4(a)), Vierer-Ringe zudem auch orthogonal zu *c* (Abbildung 6.5) und die Dreier-Ringe nur orthogonal zu *c* (Abbildung 6.5). Die Topologie des Netzwerks wird durch das Kreisklassenspektrum (d.h. die relative Häufigkeit des Auftretens von [(Be, P)<sub>n</sub>N<sub>n</sub>]-Ringen im Netzwerk für  $n = 1, 2, 3, \dots$ , Kapitel 3.2.2), das mit dem Programm TOPOLAN [42] berechnet wurde, wiedergegeben. Das Kreisklassenspektrum ist bei BeP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> gleich  $\{-, 3, 6, 21, 67, 264, 972, 4067, 16917, 72867, \dots\}$ . Entlang *c* treten bei BeP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> charakteristische Stränge auf, die ausschließlich aus Dreier- und Vierer-Ringen aufgebaut sind. Abbildung 6.5 zeigt einen solchen Strang. Jeder Strang wird durch leicht wellenförmig verlaufende Tetraederketten gebildet, bei denen auf jeweils zwei PN<sub>4</sub>-Tetraeder ein BeN<sub>4</sub>-Tetraeder folgt (...-Be-P-P-Be-P-...-Ketten). Die Spitzen der Tetraeder sind nahezu gleich orientiert und weichen entlang *c* nur wenig von einer gedachten Geraden ab. Somit geben die Stränge das Verhältnis der Kationen P/N = 1/2 in der Struktur wieder. Die Ketten sind nun dergestalt über Ecken zu annähernd kastenförmigen Strängen verknüpft, daß sich auf jeweils zwei gegenüberliegenden Flächen des Kastens Vierer- bzw. Dreier-Ringe bilden (Abbildung 6.5).



(a) Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) RÖNTGEN-Pulverdiffraktogramm sowie Differenz-Profil der RIETVELD-Verfeinerung von ungetempertem  $\text{BeP}_2\text{N}_4$ . Die Reflexe der Beimengung von orthorhombischem schwarzen Phosphor sind durch rote Balken markiert, diejenigen von  $\text{BeP}_2\text{N}_4$  mit schwarzen Balken.



(b) Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) RÖNTGEN-Pulverdiffraktogramm sowie Differenz-Profil der RIETVELD-Verfeinerung von getempertem  $\text{BeP}_2\text{N}_4$ . Die Reflexe der Beimengung von hexagonalem und kubischem  $\text{Be}_3\text{N}_2$  sind durch blaue bzw. rote Balken markiert, diejenigen von  $\text{BeP}_2\text{N}_4$  mit schwarzen Balken.

Abbildung 6.3: RIETVELD-Verfeinerung von  $\text{BeP}_2\text{N}_4$ .



Tabelle 6.3: Kristallographische Daten von BeP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>.

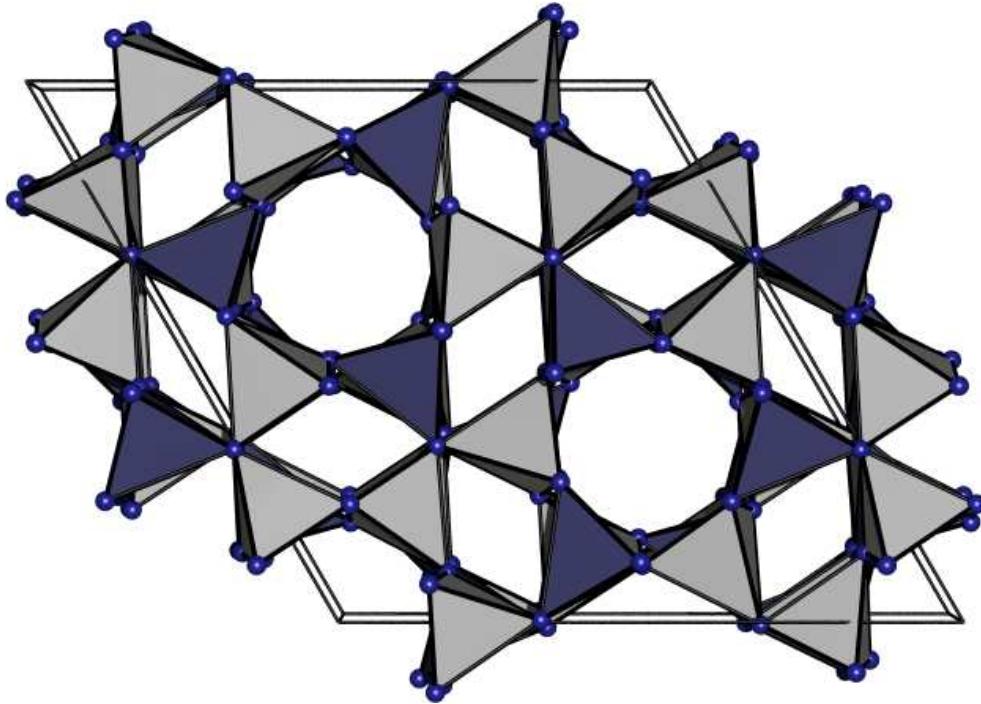
<b>Hauptphase BeP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, Rohprodukt</b>			
chemische Formel	BeP <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	Schrittweite	0,3 °
Formelmasse	126,99 g · mol <sup>-1</sup>	interne Schrittweite	0,01 °
Formeleinheiten	18	gem. Datenpunkte	7415
Kristallsystem, RG	rhomb., $R\bar{3}$ (Nr. 148)	$N_{obs}$	163
Gitterparameter	$a = 12,6897(2) \text{ \AA}$ $c = 8,3469(2) \text{ \AA}$	Untergrundfktn.	Shifted Chebyshev
Zellvolumen	1164,01(4) Å <sup>3</sup>	Koeffizienten	18
Strahlung	CuK <sub>α1</sub>	röntgen. Dichte	3,261 g · cm <sup>-3</sup>
Diffraktometer	Stoe StadiP	Profilfunktion	Pseudo Voigt
Detektor	lin. PSD, $\Delta 2\Theta = 5^\circ$	R-Werte	wR <sub>p</sub> = 0,1285
2Θ-Bereich [°]	5,0 ≤ 2Θ ≤ 80,0		R <sub>p</sub> = 0,0922
Netzwerkdichte	30,93 T/1000 Å <sup>3</sup>		wR <sub>pBknd</sub> = 0,1549
			R <sub>pBknd</sub> = 0,1128
			R(F <sup>2</sup> ) = 0,1489
<b>Nebenphase</b>			
chemische Formel	P	Kristallsystem, RG	orth., $Cmca$ (Nr. 64)
röntgen. Dichte	1,877 g · cm <sup>-3</sup>	Gitterparameter	$a = 3,294(2) \text{ \AA}$
Zellvolumen	152,0(2) Å <sup>3</sup>		$b = 4,374(5) \text{ \AA}$
Profilfunktion	Pseudo Voigt		$c = 10,547(3) \text{ \AA}$
<b>Hauptphase BeP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, getempert (680 °C)</b>			
chemische Formel	BeP <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	Schrittweite	0,3 °
Formelmasse	126,99 g · mol <sup>-1</sup>	interne Schrittweite	0,01 °
Formeleinheiten	18	gem. Datenpunkte	6785
Kristallsystem, RG	rhomb., $R\bar{3}$ (Nr. 148)	$N_{obs}$	163
Gitterparameter	$a = 12,6945(2) \text{ \AA}$ $c = 8,3486(2) \text{ \AA}$	Untergrundfktn.	Shifted Chebyshev
Zellvolumen	1165,13(4) Å <sup>3</sup>	Koeffizienten	18
Strahlung	CuK <sub>α1</sub>	röntgen. Dichte	3,258 g · cm <sup>-3</sup>
Diffraktometer	Stoe StadiP	Profilfunktion	Pseudo Voigt
Detektor	lin. PSD, $\Delta 2\Theta = 5^\circ$	R-Werte	wR <sub>p</sub> = 0,1161
2Θ-Bereich [°]	10,0 ≤ 2Θ ≤ 80,0		R <sub>p</sub> = 0,0864
Netzwerkdichte	30,96 T/1000 Å <sup>3</sup>		wR <sub>pBknd</sub> = 0,1264
			R <sub>pBknd</sub> = 0,0971
			R(F <sup>2</sup> ) = 0,1290
<b>Nebenphasen</b>			
chemische Formel	Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Kristallsystem, RG	kub., $Ia\bar{3}$ (Nr. 206)
röntgen. Dichte	2,707 g · cm <sup>-3</sup>	Gitterparameter	$a = 8,145(1) \text{ \AA}$
Zellvolumen	540,3(1) Å <sup>3</sup>		
Profilfunktion	Pseudo Voigt		
chemische Formel	Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Kristallsystem, RG	hex., $P6_3/mmc$ (194)
röntgen. Dichte	2,692 g · cm <sup>-3</sup>	Gitterparameter	$a = 2,8420(4) \text{ \AA}$
Zellvolumen	67,907(25) Å <sup>3</sup>		$c = 9,708(3) \text{ \AA}$
Profilfunktion	Pseudo Voigt		

Tabelle 6.4: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (in  $100 \text{ \AA}^2$ ) für  $\text{BeP}_2\text{N}_4$  aus der RIETVELD-Verfeinerung. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Die thermischen Auslenkungsparameter für Be wurden nicht verfeinert. Rohprodukt und getempertes Produkt unterscheiden sich im Rahmen der Meßfehler nicht, alle Atome auf WYCKOFF-Position 18f.

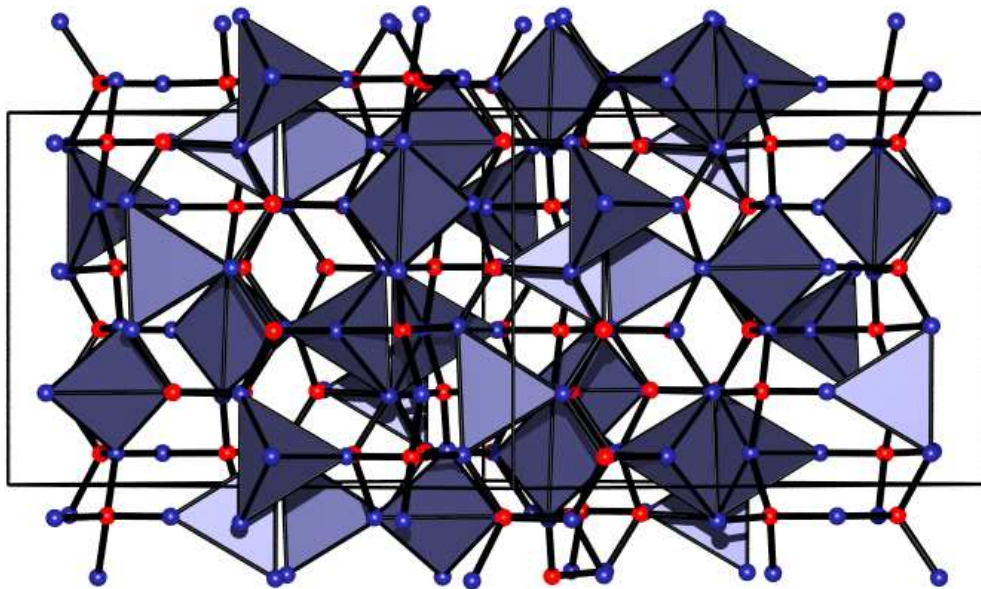
Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$
$\text{BeP}_2\text{N}_4$ , Rohprodukt				
Be(1)	0,2125(19)	0,2263(20)	0,255(8)	2,50
P(1)	0,2171(5)	0,0252(4)	0,4200(16)	2,19(15)
P(2)	0,1998(4)	0,0081(4)	0,0839(15)	3,81(20)
N(1)	0,1829(8)	0,0735(8)	0,2516(19)	0,47(11)
N(2)	0,3385(9)	0,3290(10)	0,2540(68)	0,47(11)
N(3)	0,1277(8)	0,2208(9)	0,0801(18)	0,47(11)
N(4)	0,1267(10)	0,2252(9)	0,4202(20)	0,47(11)
$\text{BeP}_2\text{N}_4$ , getempert				
Be(1)	0,2080(20)	0,2223(20)	0,249(4)	0,25
P(1)	0,2127(5)	0,0208(4)	0,4165(7)	2,24(17)
P(2)	0,2011(5)	0,0061(5)	0,0770(7)	4,14(20)
N(1)	0,1936(10)	0,0730(8)	0,2486(15)	0,29(11)
N(2)	0,3318(11)	0,3297(11)	0,2611(16)	0,29(11)
N(3)	0,1293(10)	0,2158(10)	0,0805(15)	0,29(11)
N(4)	0,1297(13)	0,2275(10)	0,4192(15)	0,29(11)

Tabelle 6.5: Bindungsabstände (in  $\text{Å}$ ) für  $\text{BeP}_2\text{N}_4$  aus der RIETVELD-Verfeinerung. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Rohprodukt und getempertes Produkt unterscheiden sich im Rahmen der Meßfehler nicht.

Atom	Abst.	Atom	Abst.	Atom	Abst.
$\text{BeP}_2\text{N}_4$ , Rohprodukt					
Be(1)-N(1)	1,781(27)	P(1)-N(1)	1,675(11)	P(2)-N(1)	1,695(10)
Be(1)-N(2)	1,474(18)	P(1)-N(2)	1,739(12)	P(2)-N(2)	1,653(11)
Be(1)-N(3)	1,80(5)	P(1)-N(4)	1,755(11)	P(2)-N(3)	1,572(8)
Be(1)-N(4)	1,75(5)	P(1)-N(4)	1,600(11)	P(2)-N(3)	1,680(10)
$\text{BeP}_2\text{N}_4$ , getempert					
Be(1)-N(1)	1,811(23)	P(1)-N(1)	1,619(12)	P(2)-N(1)	1,692(11)
Be(1)-N(2)	1,481(19)	P(1)-N(2)	1,720(14)	P(2)-N(2)	1,715(15)
Be(1)-N(3)	1,703(34)	P(1)-N(4)	1,730(13)	P(2)-N(3)	1,603(10)
Be(1)-N(4)	1,754(32)	P(1)-N(4)	1,640(11)	P(2)-N(3)	1,617(10)



(a) Blick entlang  $c$ . Deutlich zu erkennen sind die Vierer- und Sechser-Ringe sowie die Kanäle der Struktur, die parallel zu  $c$  verlaufen.



(b) Blick nahezu entlang  $[111]$ . Die  $\text{PN}_4$ -Tetraeder sind ausgelassen worden (P-Atome rot, N-Atome blau).

Abbildung 6.4: Kristallstruktur von  $\text{BeP}_2\text{N}_4$ . Die  $\text{BeN}_4$ -Tetraeder sind blau, die  $\text{PN}_4$ -Tetraeder grau eingezeichnet.

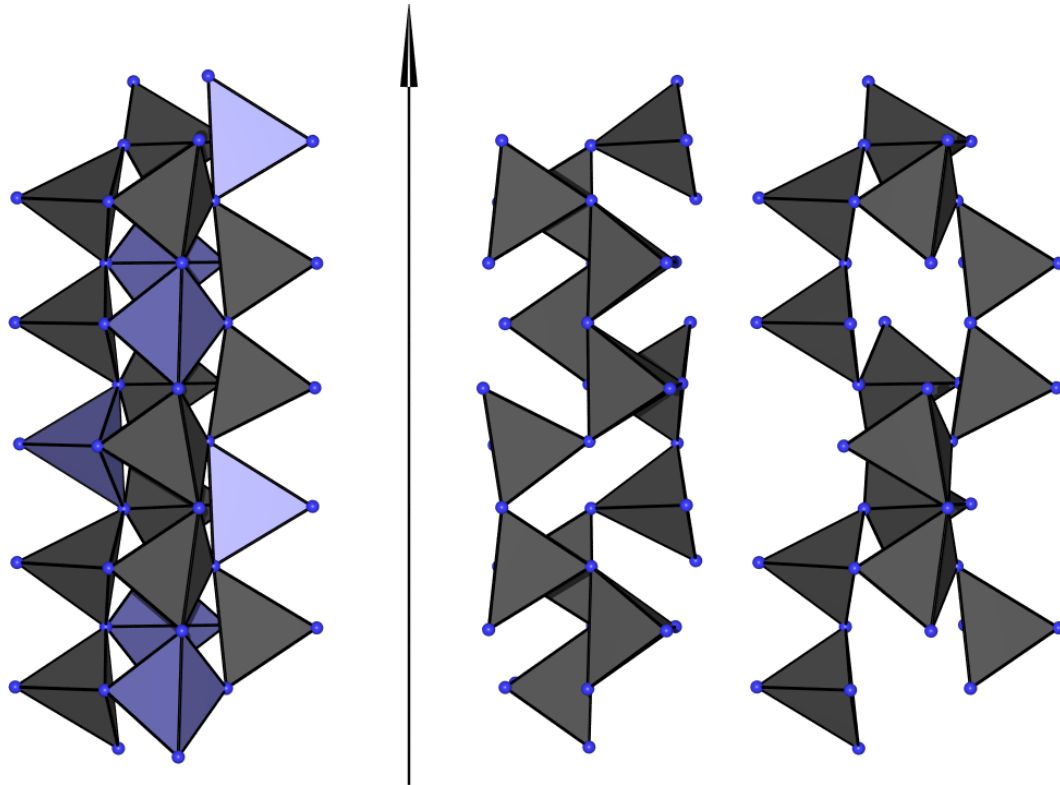


Abbildung 6.5: Im Kristall bilden  $\text{PN}_4$ - (grau) und  $\text{BeN}_4$ -Tetraeder (blau) gemeinsam Dreier- und Vierer-Ringe aus (linke Abbildung), die entlang  $c$  (Pfeilrichtung) Stränge bilden. Läßt man die  $\text{BeN}_4$ -Tetraeder fort, sind die kleinsten Ring-Einheiten im Kristall Sechser-Ringe (Abbildung Mitte und rechts), die als zwei verknüpfte Zickzackketten vorliegen. Die rechte Abbildung zeigt die gleiche Blickrichtung wie die linke, bei der mittleren Abbildung ist der Strang der Übersichtlichkeit halber um  $60^\circ$  gedreht. Ferner ist ersichtlich, daß innerhalb der Tetraederketten auf jeweils zwei  $\text{PN}_4$ -Tetraeder ein  $\text{BeN}_4$ -Tetraeder folgt.

Läßt man die  $\text{BeN}_4$ -Tetraeder fort, wird die Verknüpfung der Tetraederketten durchbrochen und es bleibt ein aus vollständig eckenverknüpften  $\text{PN}_4$ -Tetraedern bestehendes  $[\text{PN}_2]^-$ -Netzwerk, dessen kleinste Ringe  $[\text{P}_6\text{N}_6]$ -Ringe sind, zurück (Abbildung 6.5). Das Kreisklassenspektrum der  $\text{PN}_2$ -Teilstruktur, deren Strukturtyp bislang unbekannt ist, beträgt  $\{-, 0, 0, 0, 5, 0, 12, 0, 63, 0, 291, \dots\}$ . Ersetzt man im Phosphor und Beryllium durch Silicium, gelangt man zur  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Struktur [186].

Jedes der vier kristallographisch unabhängigen Stickstoff-Atome in  $\text{BeP}_2\text{N}_4$  ist mit zwei Phosphor-Atomen und einem Beryllium-Atom dreifach koordiniert (Abbildung 6.4(b) und 6.5). Dabei sind  $\text{N}(1)$  und  $\text{N}(2)$  jeweils mit  $\text{P}(1)$  und  $\text{P}(2)$  koordiniert, während  $\text{N}(3)$  und  $\text{N}(4)$  ausschließlich mit  $\text{P}(2)$  bzw.  $\text{P}(1)$  koordiniert sind. Die Umgebung der N-Atome ist dabei nahezu trigonal planar. Tabelle 6.6 gibt Auskunft über die Koordinationsverhältnisse der N-Atome.

Tabelle 6.6: Stickstoff-Koordination in  $\text{BeP}_2\text{N}_4$  (getemperte Probe). Winkel in  $^\circ$ , Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Winkel	Atom	Winkel	Atom	Winkel	Atom	Winkel
Be(1)-N(1)-P(1)	118,0(14)	Be(1)-N(2)-P(1)	120,8(12)	Be(1)-N(3)-P(2)	125,3(13)	Be(1)-N(4)-P(1)	123,5(12)
Be(1)-N(1)-P(2)	121,7(13)	Be(1)-N(2)-P(2)	125,9(13)	Be(1)-N(3)-P(2)	110,7(11)	Be(1)-N(4)-P(1)	111,1(11)
P(1)-N(1)-P(2)	118,1(5)	P(1)-N(2)-P(2)	112,6(6)	P(2)-N(3)-P(2)	122,5(8)	P(1)-N(4)-P(1)	120,9(9)

Tabelle 6.7: Tetraederwinkel N–P–N in  $\text{BeP}_2\text{N}_4$  (getemperte Probe). Winkel in  $^\circ$ , Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Winkel	Atom	Winkel	Atom	Winkel
N(1)-Be(1)-N(2)	117,9(15)	N(1)-P1-N(2)	110,8(6)	N(1)-P2-N(2)	109,4(7)
N(1)-Be(1)-N(3)	101,4(15)	N(1)-P1-N(4)	104,3(6)	N(1)-P2-N(3)	105,9(7)
N(1)-Be(1)-N(4)	106,1(15)	N(1)-P1-N(4)	118,5(6)	N(1)-P2-N(3)	112,9(6)
N(2)-Be(1)-N(3)	115,3(18)	N(2)-P1-N(4)	98,7(7)	N(2)-P2-N(3)	110,9(7)
N(2)-Be(1)-N(4)	105,7(18)	N(2)-P1-N(4)	107,4(7)	N(2)-P2-N(3)	101,0(7)
N(3)-Be(1)-N(4)	109,9(14)	N(4)-P1-N(4)	115,4(6)	N(3)-P2-N(3)	116,6(7)

Die Winkelsumme der drei T–N–T Winkel pro Stickstoffatom weicht vom Idealwert ( $360^\circ$ ) etwas nach unten ab, da die vier Atome, die die Winkel T–N–T aufspannen, nicht ganz in einer Ebene liegen. Die Tetraederwinkel der  $\text{PN}_4$ -Tetraeder liegen bei P(1) zwischen  $98,7(7)$  und  $118,5(6)^\circ$ , bei P(2) zwischen  $101,0(7)$  und  $116,6(7)^\circ$  und bei Be(1) zwischen  $101,4(15)$  und  $117,9(15)^\circ$  und damit nahe am idealen Tetraederwinkel (Tabelle 6.7).

Bei  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  [184] wird bei hohen Temperaturen eine Phasenumwandlung zur Spinellstruktur beobachtet. Bis zur Zersetzungstemperatur bei etwa  $680^\circ\text{C}$  konnte im Falle von  $\text{BeP}_2\text{N}_4$  kein Hinweis auf eine solche Phasenumwandlung festgestellt werden. Diese wäre wegen des größeren Ionenradienverhältnisses  $\text{N}^{3-}/\text{Be}^{2+}$  auch nicht zu erwarten. Bei der bislang noch nicht hergestellten Verbindung „ $\text{MgP}_2\text{N}_4$ “ (Kapitel 6.3) käme die Spinellstruktur als möglicher Strukturtyp jedoch in Frage.

### 6.3. Versuche zur Darstellung von $\text{MgP}_2\text{N}_4$

Wie in Kapitel 6.2 dargestellt, hat  $\text{BeP}_2\text{N}_4$  Phenakit-Struktur mit tetraedrisch koordinierten  $\text{Be}^{2+}$ -Ionen,  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  (Kapitel 7.2) kristallisiert jedoch bereits im Megakalsilit-Typ. Die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen liegen hier sechsfach bzw. neunfach koordiniert vor. Daher besteht Grund zu der Annahme, daß  $\text{MgP}_2\text{N}_4$  einen Strukturtyp mit sechsfach (oktaedrisch) koordinierten  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen ausbilden könnte. Die Spinellstruktur könnte insbesondere bei hohen Reaktionsdrücken für  $\text{MgP}_2\text{N}_4$  in Frage kommen. Spinelle – besonders nitridische – sind Phasen mit potentiell

interessanten Eigenschaften und meist von großer Härte (z.B.  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  [187]). Sie sind bereits in vielen Bereichen als Anwendungskeramik etabliert. Schon  $\text{BeP}_2\text{N}_4$  zeigte große Härte und mechanische Widerstandsfähigkeit. Daher ist die Erforschung von hochkondensierten Mg- und Be-haltigen Nitridophosphaten auch aus materialwissenschaftlicher Sicht interessant.

**6.3.1. Präparation.** In Ermangelung vollständig wasserstofffreien Magnesiumazids wurde zunächst versucht, aus den Nitriden  $\text{P}_3\text{N}_5$  (Kapitel 5.3) und  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  (Kapitel 5.1) in ähnlicher Weise wie in Kapitel 6.2 beschrieben,  $\text{MgP}_2\text{N}_4$  zu synthetisieren. Dazu wurden die Edukte in einer Kugelmühle unter strengem Luftausschluß (Handschuhkasten) vermengt, fein gemahlen und in einem Druckbereich zwischen 5 und 9 GPa bei einer Temperatur zwischen 600 und 1300 °C zur Reaktion gebracht, unter Verwendung des für Hochdruck-Hochtemperatursynthesen üblichen Aufbaus (Kapitel 1.5). Bei insgesamt 26(!) Experimenten konnten in keinem Falle brauchbare Produkte isoliert werden. Fast immer ereigneten sich sog. *blow-outs*, d.h. der Druck im Assembly fiel wegen mangelnder Widerstandsfähigkeit der Pyrophyllit-Dichtungen (Kapitel 1.5) plötzlich ab. Meist ist ein solcher Vorgang mit dem totalen Verlust des Reaktionsgemenges verbunden. Die Ursache dieses Phänomens, das in dieser drastischen Form ausschließlich bei einem Eduktgemenge bestehend aus  $\text{P}_3\text{N}_5$  und  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  auftrat, bleibt völlig unklar. Die Diffraktogramme des Assembly-Inhalts zeigten neben amorphen Anteilen nur die Anwesenheit von hexagonalem Bornitrid, welches als Kapselmaterial verwendet wurde.

Ausgehend von  $\text{P}_3\text{N}_5$  und  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2 \cdot x \text{NH}_3$ ,  $x = 0,678$  (siehe Kapitel 4.11 auf Seite 66) wurden bei Hochdruck-Hochtemperaturexperimenten bessere Ergebnisse erhalten, obgleich die Verbindung  $\text{MgP}_2\text{N}_4$  ebenfalls nicht synthetisiert werden konnte. Gleichwohl konnte bei einem Hochdruckexperiment, welches bei 7 GPa und 1100 °C durchgeführt wurde<sup>e</sup>, eine Phase mit der neuartigen Zusammensetzung „ $\text{Mg}_9\text{P}_{15}\text{N}_{31}$ “ identifiziert werden.

**6.3.2. Bestimmung von Elementarzelle und Zusammensetzung.** Pulverdiffraktogramme (Abbildung 6.6), die mit  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung aufgenommen wurden, konnten mit konventionellen Methoden nicht indiziert werden. Dies lag zum einen an der sehr schlechten Kristallinität der Proben, zum anderen an der Anwesenheit von Nebenphasen. Daher wurden die Parameter der Elementarzelle durch Elektronenbeugungsuntersuchungen bestimmt. Die Kippserien an verschiedenen Kristallen ergaben eine monokline Zelle mit den Gitterparametern  $a = 17,6$ ,  $b = 4,79$  und  $c = 10,95 \text{ \AA}$  sowie einen monoklinen Winkel  $\beta = 106,3$ . Das Volumen dieser Zelle beträgt  $886,5 \text{ \AA}^3$ . Aufgrund der aus den Beugungsbildern ersichtlichen integralen Auslöschung  $h+k = 2n$  kommen nur  $C$ -zentrierte Raumgruppen in Frage. Da in der  $h0l$ -Ebene keine zonale Auslöschung vorliegt, sind nur die Raumgruppen  $C2$ ,  $Cm$  und  $C2/m$  möglich. Abbildung 6.6 zeigt einen in der Raumgruppe  $C2/m$  durchgeführten LEBAIL-Fit.

<sup>e</sup>Aufheizen innerhalb von 35 min, Haltezeit 30 min und Abkühlphase 10 min, verwendet wurden Magnesiumoxid-Oktaeder mit 18 mm Kantenlänge.

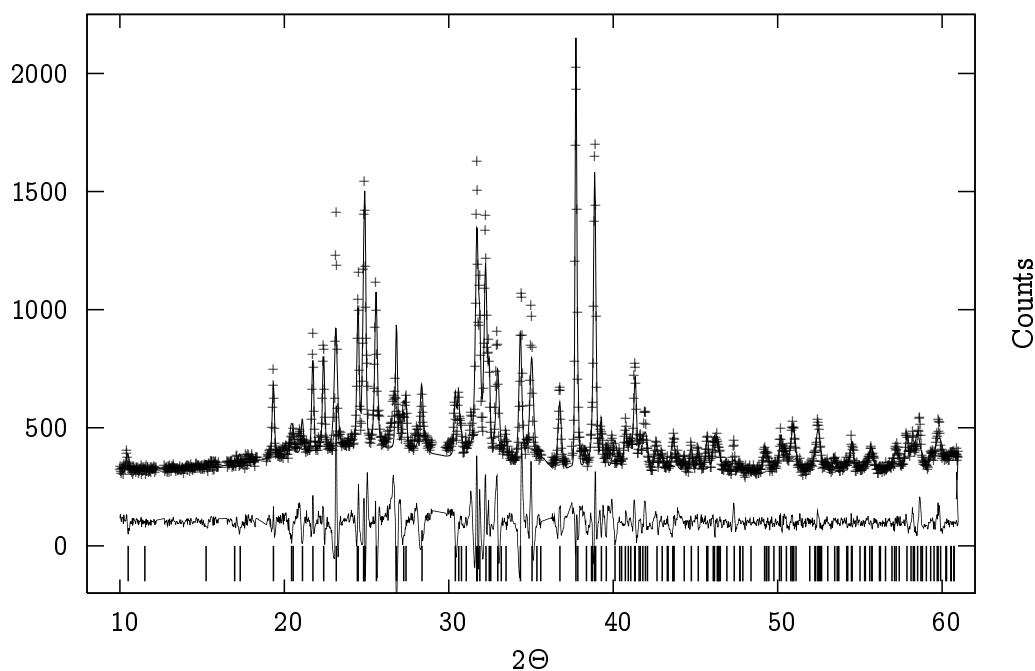


Abbildung 6.6: Pulverdiffraktogramm und LEBAIL-Fit von „ $\text{Mg}_9\text{P}_{15}\text{N}_{31}$ “. Die erlaubten Reflexe der mittels Elektronenbeugung gefundenen Elementarzelle sind durch senkrechte Balken markiert.

Daraus ist ersichtlich, daß die meisten Reflexe des Pulverdiffraktogramms durch die monokline Phase erklärt werden können. Die verfeinerte Zelle hat die Gitterparameter  $a = 17,506(2)$ ;  $b = 4,7626(4)$  und  $c = 10,854(1)$  Å sowie einem monoklinen Winkel  $\beta = 106,167(4)$ . Das Volumen der verfeinerten Zelle beträgt  $869,2(2)$  Å<sup>3</sup>. Aufgrund der vergleichsweise schwachen Beugungsdaten<sup>f</sup> waren *ab-initio* Strukturlösungen nicht erfolgreich. Tempern der Probe in einem Einschlußrohr aus Kieselglas unter Stickstoffatmosphäre verbesserte die Kristallinität der Probe nicht in einem Maße, wie es für eine Strukturlösung aus Pulver-Beugungsdaten notwendig gewesen wäre. Jedoch handelt es sich um die ersten kristallinen Proben im System hochkondensierter Mg/P/N-Phasen. Bislang konnte nur das aus eindimensional unendlichen Ketten eckenverknüpfter  $\text{PN}_4$ -Tetraeder aufgebaute Nitridophosphat  $\text{Mg}_2\text{PN}_3$  [49] mit einem Kondensationsgrad  $\kappa = \frac{1}{3}$  dargestellt werden.

Aufgrund der Anwesenheit zahlreicher unidentifizierter Nebenphasen kann sich die Bestimmung der Zusammensetzung der hochkondensierten Mg/P/N-Phase nur auf EDX-Analysen stützen. Es wurde anhand von zwölf monoklinen Kristallen die mittlere Zusammensetzung der Probe zu  $\text{Mg}_3\text{P}_5\text{N}_{9,8}$  bestimmt. Dies entspricht Mg 16,51; P 27,73 und N 54,01 Atom%. Außerdem enthielt die Probe im Mittel noch 1,76 Atom% Sauerstoff. Unter der Voraussetzung, daß Phosphor ausschließlich in der Oxidationsstufe +V vorliegt und Ladungsausgleich

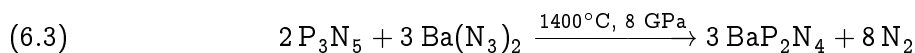
<sup>f</sup>Selbst nach 2,5 d Meßdauer in einem Winkelbereich von  $54^\circ 2\Theta$  (8 bis  $62^\circ 2\Theta$ ) konnte nur eine mäßige Zählstatistik erreicht werden, Abbildung 6.6.

herrscht, kommt man zur elektroneutralen Formel  $\text{Mg}_3\text{P}_5\text{N}_{10,33}$ , was der hier angenommenen Formel „ $\text{Mg}_9\text{P}_{15}\text{N}_{31}$ “ entspricht. Die Annahme einer solchen Zusammensetzung ist in Anbetracht der recht großen Meßfehler der EDX-Methode besonders bei Leichtatomen durchaus vertretbar und sinnvoll.

In früheren Versuchen mit lösungsmittelhaltigem Magnesiumazid (Lösungsmittel Ether, Kapitel 4.7) wurden ausschließlich amorphe Produkte erhalten, da offensichtlich der bei der Pyrolyse entstehende Kohlenstoff die Kristallisation mehr behindert als Ammoniak oder Amid/Imid-Gruppen (siehe auch Kapitel 4.10). Somit konnten mittels der Vorstufe  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2 \cdot x \text{NH}_3$ ,  $x = 0,678$  erstmals kristalline Produkte im hochkondensierten Mg/P/N-System dargestellt werden, und es ist zu erwarten, daß mit vollständig wasserstofffreiem Magnesiumazid ohne weiteres hochkondensierte kristalline Phasen im System Mg/P/N synthetisiert werden können, bei denen *ab-initio* Strukturösungen aus Pulverdaten mit Erfolg durchführbar sind.

#### 6.4. $\text{BaP}_2\text{N}_4$

**6.4.1. Präparation.** Wie die meisten Nitridophosphate in dieser Arbeit wurde auch  $\text{BaP}_2\text{N}_4$  durch Hochdruck-Hochtemperatursynthese dargestellt. Zur Verwendung kamen mit Chromoxid dotierte Magnesiumoxid-Oktaeder mit 18 mm Kantenlänge unter Verwendung des üblichen, unter Kapitel 1.5 beschriebenen Aufbaus. Die Bornitridkapsel wurde mit einem Gemenge aus Bariumazid (Kapitel 4.4 auf Seite 48) und teilkristallinem Phosphor(V)-nitrid [49] (Kapitel 5.3 auf Seite 93) gefüllt, das zuvor in einem Achatmörser innig vermeng und verrieben wurde. Das Assembly wurde bei Raumtemperatur in 3,5 h auf 8 GPa gebracht und dann innerhalb von 25 min auf 1400 °C aufgeheizt. Nach 45 min wurde die Probe innerhalb von 1 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach erfolgter Reaktion (Gleichung 6.3) wurde das Assembly binnen 11 h langsam dekomprimiert, und es konnten nach Aufbrechen des Magnesiumoxid-Oktaeders etwa 95 mg farbloses und feinpulvrige  $\text{BaP}_2\text{N}_4$  isoliert werden. Um phasenreine Proben zu erhalten, wurde das Eduktgemenge in späteren Versuchen nicht in einem Achatmörser, sondern in einer Kugelmühle innig vermeng und gemahlen. Dies führte zu einer deutlichen Verbesserung der Reproduzierbarkeit und Phasenreinheit (siehe auch Kapitel 6.4.2).



**6.4.2. Kristallstrukturbestimmung.** Die mit dem Labordiffraktometer mit  $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung registrierten Pulverdiffraktogramme der im Achatmörser vorbereiteten Ansätze konnten zunächst nicht indiziert werden. Daher wurde ein Pulverdiffraktogramm mit Synchrotronstrahlung aufgenommen (SNBL-Beamline, Grenoble, Abbildung 6.7), das die Anwesenheit einer Nebenphase zeigte (Abbildung 6.7(b)), die aufgrund der größeren instrumentenbedingten Halbwertsbreite und die dadurch resultierende Reflexüberlappung bei der

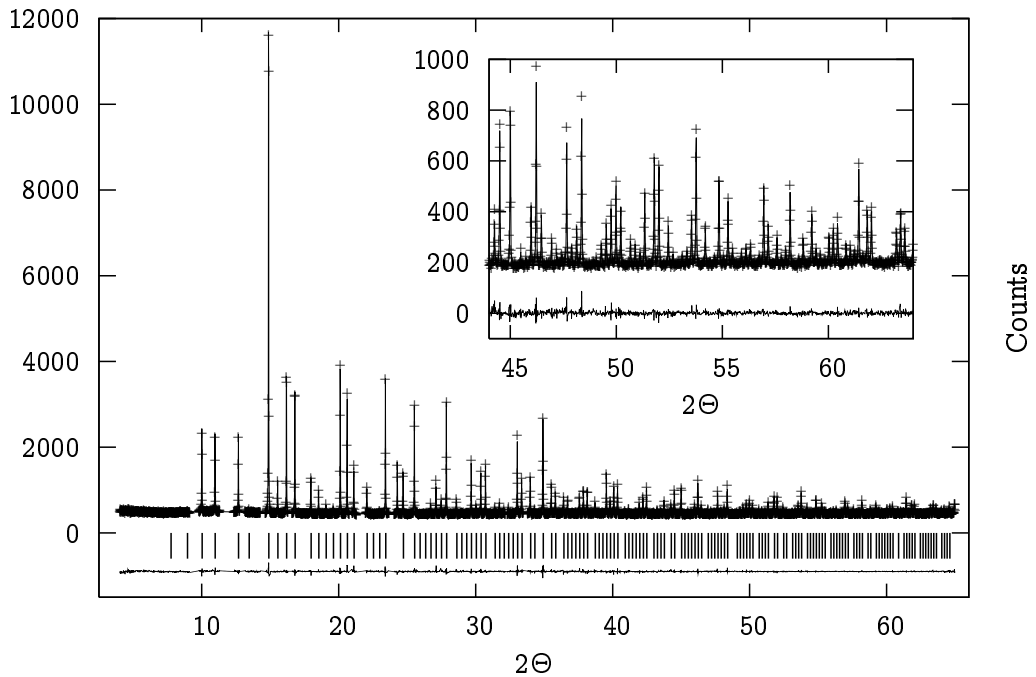


Messung mit dem Labordiffraktometer nicht erkannt werden konnte. Das Synchrotrondiffraktogramm offenbarte signifikante Unterschiede in den Halbwertsbreiten zwischen benachbarten Reflexen der Nebenphase und der Hauptphase. Ein Vergleich der Halbwertsbreiten der stärksten Nebenphasen-Reflexe mit benachbarten Reflexen von BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> ergab, daß die Reflexe der Nebenphase etwa doppelte Halbwertsbreiten aufweisen, z.B. BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>: 0,0237(3)° bei 14,88174(8)°2 $\Theta$  und Nebenphase: 0,045(2)° bei 14,4056(5)°2 $\Theta$ . Somit konnte anhand des Diffraktogramms die Anwesenheit einer zweiten, kristallinen Phase nachgewiesen werden. Die Halbwertsbreiten wurden mit dem Programm CMPR [188] unter Verwendung einer Pseudo-Voigt Funktion bestimmt. Nach dem Fortlassen der Nebenphasen-Reflexe konnte das Diffraktogramm mit Hilfe des WERNER-Algorithmus indiziert werden (implementiert in CMPR [188]). Das Gitter erwies sich als kubisch primitiv mit einem Gitterparameter  $a$  von 10,23 Å. Anhand der Auslöschungsregel  $0kl$ ,  $h0l$ ,  $hk0$  und  $00l$  konnte die Raumgruppe  $Pa\bar{3}$  eindeutig ermittelt werden<sup>g</sup>. Die Raumgruppe  $Pn\bar{3}$  konnte durch die Anwesenheit des *eindeutig* indizierten Reflexes (210) ausgeschlossen werden.

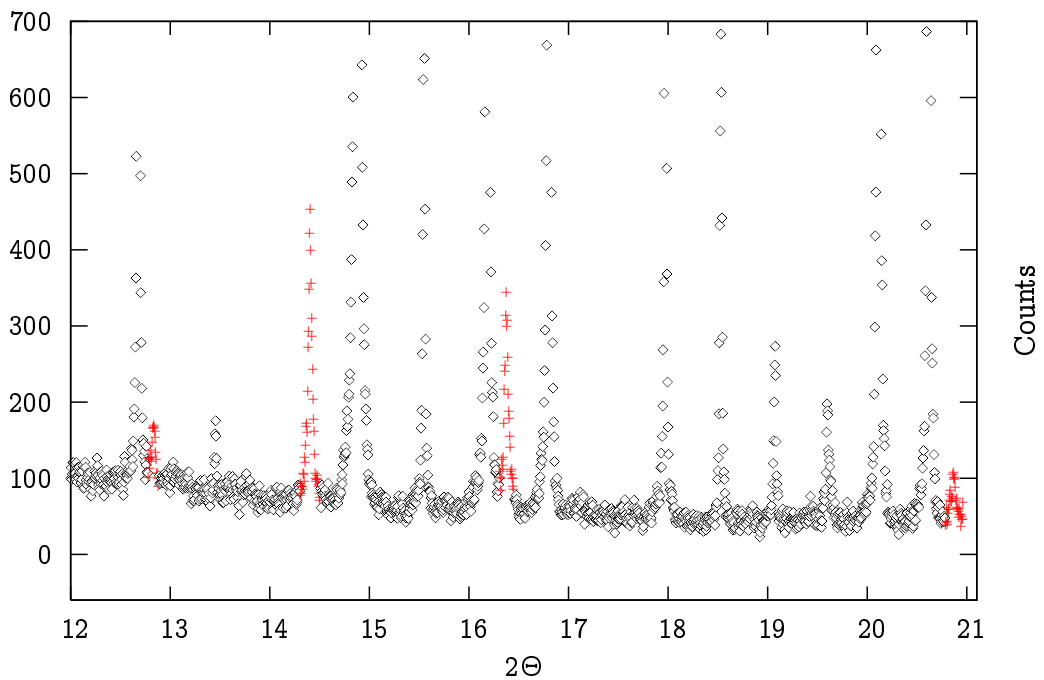
Die Strukturlösung erfolgte auf Grundlage der integrierten Intensitäten, die unter Annahme der indizierten Raumgruppe  $Pa\bar{3}$  mit Hilfe eines LEBAIL-Fits (Programmpaket GSAS [21]) gewonnen wurden. Durch das GSAS-Unterprogramm *refcalc* ist es möglich die integrierten Intensitäten mitsamt ihren MILLER-Indizes in eine Datei zu schreiben und diese mit der FORTRAN-Routine GSA2HKLF (siehe Anhang 10.2), ins *hklf6*-Format zu konvertieren und die dafür notwendige Skalierung durchzuführen. Die Lagen der Barium- und Phosphoratome konnten anschließend durch Direkte Methoden mit dem Programmpaket SHELXS [17] bestimmt werden. Die Lage der Stickstoffatome ergab sich aus der Auswertung der Differenzfourierkarte, die mit dem Programm GSAS [21] (Unterprogramm *forplot*) berechnet wurde. Die Strukturverfeinerung erfolgte ebenfalls mit GSAS [21] (RIETVELD-Verfeinerung, Abbildung 6.7(a):  $wR_p = 0,117$ ;  $R(F^2) = 0,053$ ). Dabei konnten alle Lageparameter und thermischen Auslenkungsparameter frei verfeinert werden. Die thermischen Auslenkungsparameter von Barium konnten anisotrop verfeinert werden.

Später gelang die *phasenreine* Darstellung von BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (siehe 6.4.1 auf der vorherigen Seite). Das an MoK <sub>$\alpha$ 1</sub>-Strahlung registrierte Pulverdiffraktogramm (Abbildung 6.8) dieser Probe konnte ohne weiteres kubisch indiziert werden. Eine RIETVELD-Verfeinerung ( $wR_p = 0,08$ ,  $R(F^2) = 0,063$ ) ergab im Rahmen der Meßabweichung die gleiche Struktur. Dabei konnten wie im vorhergehenden Fall alle thermischen Auslenkungsparameter und alle Lageparameter frei verfeinert werden. Es zeigen sich jedoch im Vergleich mit der Synchrotronmessung erwartungsgemäß größere Abweichungen bei den thermischen Auslenkungsparametern. Die Ergebnisse beider Strukturverfeinerungen (Synchrotron- und MoK <sub>$\alpha$ 1</sub>-Messung) sind in Tabelle 6.8 auf Seite 146 zusammengefaßt. Atompositionen und Auslenkungsparameter finden sich in Tabelle 6.9.

<sup>g</sup>für die Auslöschungsbedingung  $0kl$ ,  $h0l$  und  $hk0$  sind nur zyklische Permutationen zulässig.



(a) Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) RÖNTGEN-Pulverdiffraktogramm sowie Differenz-Profil der RIETVELD-Verfeinerung von  $\text{BaP}_2\text{N}_4$  (Synchrotronmessung). Die erlaubten Reflexe sind durch senkrechte Balken markiert.



(b) Die Reflexe der Nebenphase sind durch rote Kreuze dargestellt. Die Reflexe der Hauptphase durch schwarze Rauten.

Abbildung 6.7: Synchrotronmessung mit hoher Winkelauflösung einer  $\text{BaP}_2\text{N}_4$ -Probe mit der Wellenlänge  $0,7996002 \text{ \AA}$ , SNBL-Beamline, Grenoble.

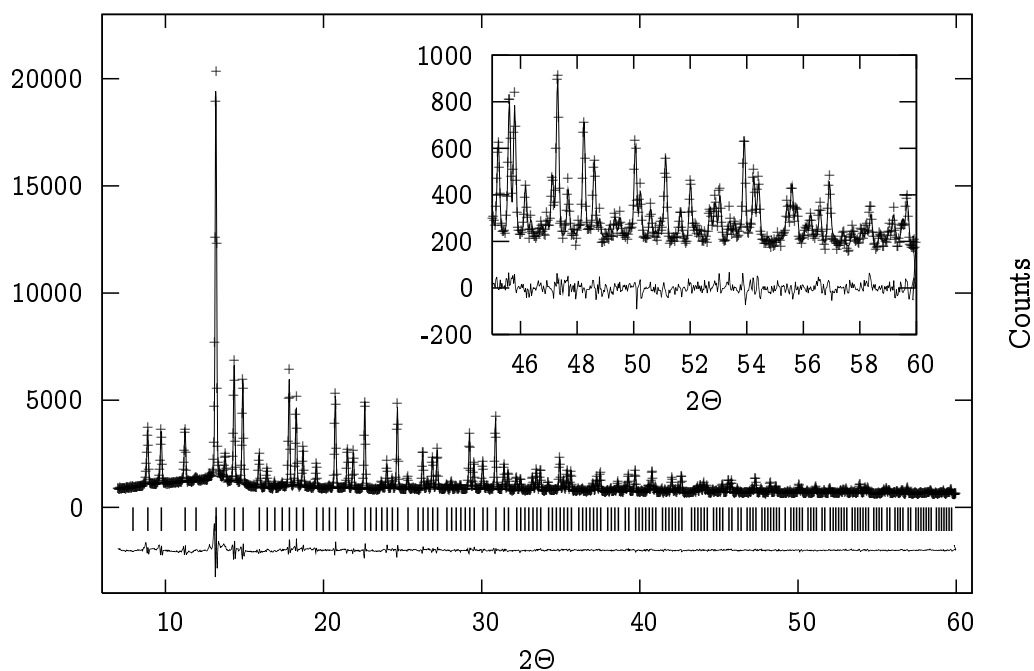


Abbildung 6.8: RIETVELD-Verfeinerung einer Messung mit MoK $\alpha_1$ -Strahlung von *phasenreinem* BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Die erlaubten Reflexe sind durch senkrechte Balken markiert.

**6.4.3. Strukturbeschreibung.** BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> kristallisiert im Hochdruck-CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-(IV)-Typ [189] und ist somit isotyp zu den Phasen CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-(IV) [189], BaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [190] und BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [190]. Charakteristische Baueinheit des eckenverknüpften [PN<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Raumnetzwerkes sind Dreier-Ringe, die Hohlräume bilden, in denen Ba<sup>2+</sup>-Ionen eingelagert sind. Eine genaue Strukturbeschreibung und der Vergleich der eng verwandten Strukturen von BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> und BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> findet sich im folgenden Kapitel 6.5.3 auf Seite 149. Alle drei Phasen bilden ein zu SiO<sub>2</sub> isoelektronisches Netzwerk derselben Topologie aus und unterscheiden sich hauptsächlich in unterschiedlicher Kationensubstitution und Bindungswinkeln. Atompositionen und atomare Auslenkungsparameter finden sich in Tabelle 6.9 auf Seite 147, Atomabstände und Winkel in Tabelle 6.13. Die einzige P-Lage steht in Einklang mit dem <sup>31</sup>P-Festkörper NMR-Spektrum von BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (ein Signal bei 0,4 ppm), das zusammen mit den gleichartigen Spektren der ähnlichen Phasen BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> und BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> in Kapitel 6.5.4 auf Seite 156 erläutert wird.

Tabelle 6.8: Kristallographische Daten von BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>.

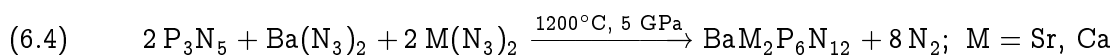
<b>Synchrotronmessung</b>			
chemische Formel	BaP <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	Schrittweite	0,005 °
Formelmasse	255,32 g · mol <sup>-1</sup>	interne Schrittweite	0,005 °
Formeleinheiten	12	gem. Datenpunkte	12292
Kristallsystem, RG	kubisch, <i>Pa</i> $\bar{3}$ (Nr. 205)	<i>N<sub>obs</sub></i>	465
Gitterparameter	<i>a</i> = 10,22992(2) Å	Untergrundfunktion	Shifted Chebyshev
Netzwerkdichte	22,42 T/1000 Å <sup>3</sup>	Koeffizienten	19
Zellvolumen	1070,575(3) Å <sup>3</sup>	röntgen. Dichte	4,752 g · cm <sup>-3</sup>
Strahlung	0,7996002 Å	Profilmfunktion	Pseudo Voigt
Diffraktometer	Synchrotron	R-Werte	wR <sub><i>p</i></sub> = 0,117
Detektor	NaI/proportional		R <sub><i>p</i></sub> = 0,093
2Θ-Bereich [°]	4,03 ≤ 2Θ ≤ 65,485		wR <sub><i>pBknd</i></sub> = 0,082 R <sub><i>pBknd</i></sub> = 0,074 R(F <sup>2</sup> ) = 0,053
<b>MoK<sub>α1</sub>-Messung</b>			
chemische Formel	BaP <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	Schrittweite	0,25 °
Formelmasse	255,32 g · mol <sup>-1</sup>	interne Schrittweite	0,01 °
Formeleinheiten	12	gem. Datenpunkte	5242
Kristallsystem, RG	kubisch, <i>Pa</i> $\bar{3}$ (Nr. 205)	<i>N<sub>obs</sub></i>	546
Gitterparameter	<i>a</i> = 10,2200(2) Å	Untergrundfunktion	Shifted Chebyshev
Netzwerkdichte	22,48 T/1000 Å <sup>3</sup>	Koeffizienten	19
Zellvolumen	1067,46(2) Å <sup>3</sup>	röntgen. Dichte	4,766 g · cm <sup>-3</sup>
Strahlung	MoK <sub>α1</sub>	Profilmfunktion	Pseudo Voigt
Diffraktometer	Stoe StadiP	R-Werte	wR <sub><i>p</i></sub> = 0,080
Detektor	lin. PSD, Δ2Θ = 5 °		R <sub><i>p</i></sub> = 0,061
2Θ-Bereich [°]	7 ≤ 2Θ ≤ 59,98		wR <sub><i>pBknd</i></sub> = 0,080 R <sub><i>pBknd</i></sub> = 0,063 R(F <sup>2</sup> ) = 0,063

Tabelle 6.9: Atomkoordinaten und isotrope/äquivalente sowie anisotrope thermische Auslenkungsparameter von BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Bedingt durch die Raumgruppensymmetrie gilt:  $U_{12} = U_{13} = U_{23}$ ,  $U_{11} = U_{22} = U_{33}$

		MoK <sub>α1</sub> -Strahlung			Synchrotron		
Atom	Wyck.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ba(1)	4 <i>a</i>	0	0	0	0	0	0
Ba(2)	8 <i>c</i>	0,36863(5)	<i>x</i>	<i>x</i>	0,36858(9)	<i>x</i>	<i>x</i>
P(1)	24 <i>d</i>	0,1850(4)	0,3341(4)	0,1083(3)	0,1861(2)	0,3342(2)	0,1088(2)
N(1)	24 <i>d</i>	0,3216(7)	0,2508(8)	0,1062(9)	0,3225(6)	0,2520(6)	0,1112(6)
N(2)	24 <i>d</i>	0,2181(8)	0,490(1)	0,0979(9)	0,2205(6)	0,4920(7)	0,0920(6)
Atom		$U_{11}$	$U_{12}$	$U_{iso/eq}$	$U_{11}$	$U_{12}$	$U_{iso/eq}$
Ba(1)		1,85(3)	−0,46(6)	1,85(3)	1,09(2)	−0,27(4)	1,09(2)
Ba(2)		1,17(2)	−0,14(4)	1,17(2)	0,35(1)	0,00(2)	0,35(1)
P(1)				1,25(8)			0,30(4)
N(1)				0,4(2)			0,06(9)
N(2)				0,5(2)			0,08(9)

### 6.5. BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> und BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub>

**6.5.1. Präparation.** Für die Hochdruck-Hochtemperatursynthese von BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> und BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> kam wie auch bei der Darstellung von BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> die Multianvil-Technik zum Einsatz (Kapitel 1.5 auf Seite 16). Verwendet wurden mit Chromoxid dotierte Magnesiumoxid-Oktaeder mit 18 mm Kantenlänge in Verbindung mit dem üblichen Aufbau. Die Bornitridkapsel wurde mit einem Gemenge aus Bariumazid, Strontiumazid bzw. Calciumazid (Kapitel 4.4) und teilkristallinem Phosphor(V)-nitrid [49] (Kapitel 5.3) gefüllt, das aufgrund der Erfahrungen bei BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> zuvor in einer Kugelmühle innig vermischt und gemahlen wurde. Das Assembly wurde bei Raumtemperatur innerhalb von 3,5 h auf einen Druck von 5 GPa gebracht. Bei diesem Druck wurde die Probe innerhalb von 15 min auf 1200 °C erhitzt, 20 min dort belassen und schließlich innerhalb von 30 min wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Dekompression des Assemblies erfolgte binnen acht Stunden bei Raumtemperatur. Nach erfolgter Reaktion (Gleichung 6.4) konnten aus dem Assembly farbloses und feinpulvriges BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> bzw. BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> isoliert werden.



Durch Variation des molaren Verhältnisses Ba(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Sr(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bzw. Ba(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Ca(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurde keine Mischkristallreihe erhalten, d.h. Phasen mit Zusammensetzungen zwischen BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> und BaM<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> (M = Sr, Ca) bzw. BaM<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> und den Phasen SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (Kapitel 7.1) bzw. CaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (Kapitel 7.2) konnten auf diese Weise nicht dargestellt werden. Die Begründung hierfür liegt wohl in den unterschiedlichen Kristallstrukturen die von BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> und BaM<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> (M = Sr, Ca) einerseits und von SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> bzw. CaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> andererseits ausgebildet werden (Megakalsilit-Strukturtyp Kapitel 7.1.3).

**6.5.2. Kristallstrukturbestimmung aus Pulverdaten.** Die Kristallstrukturen von BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> und BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> wurde aus RÖNTGEN-Pulverbeugungsdaten ermittelt. Die Pulverdiffraktogramme wurden bei BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> an CuK<sub>α1</sub>- und MoK<sub>α1</sub>- und bei BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> nur an CuK<sub>α1</sub>-Strahlung registriert. Die Reflexindizierung ergab in allen Fällen eine kubische Elementarzelle BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> (CuK<sub>α1</sub>):  $a = 9,95 \text{ \AA}$ , BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> (MoK<sub>α1</sub>):  $a = 9,96 \text{ \AA}$ ; BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> (MoK<sub>α1</sub>):  $a = 10,07 \text{ \AA}$ ; alle  $Z = 4$ ). Anhand der beobachteten Regeln für das systematische Auftreten von Beugungsreflexen wurde für beide Verbindungen die Raumgruppe  $P\bar{a}3$  (Nr. 205) in Analogie zu BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (Seite 143) eindeutig bestimmt.

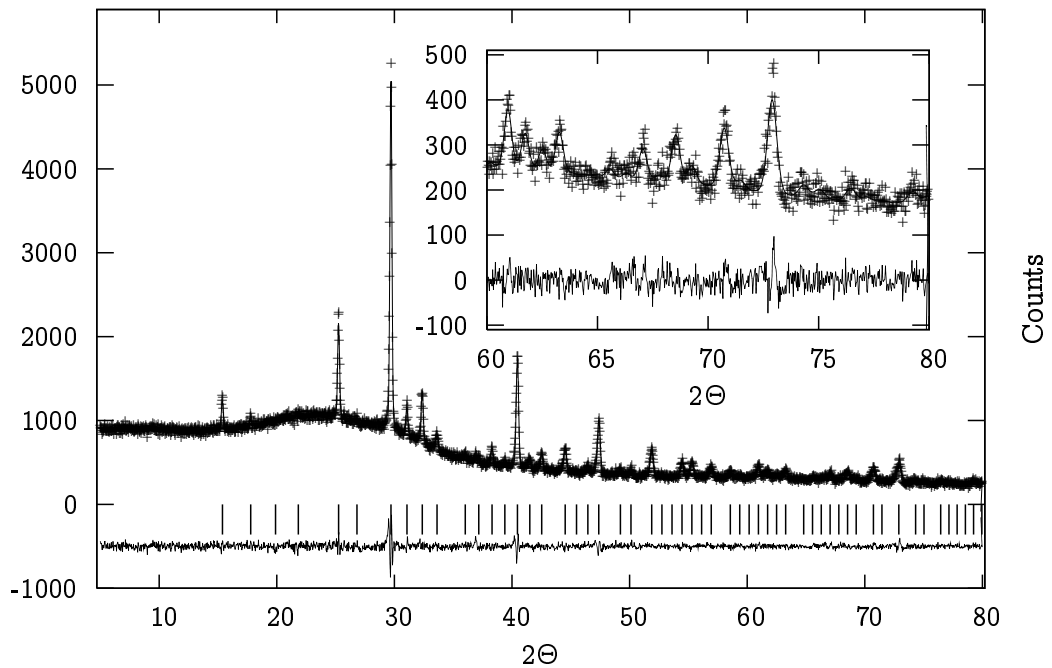
Als Startmodell für die RIETVELD-Verfeinerung mit dem Programm GSAS [21] diente ein von der BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>-Struktur [191] (Kapitel 6.4) abgeleitetes Strukturmodell. Sind bei BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> die WYCKOFF-Lagen 4a und 8c mit Ba<sup>2+</sup>-Ionen besetzt (Tabelle 6.9 auf der vorherigen Seite), so ist in den davon abgeleiteten Verbindungen BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> und BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> nur die WYCKOFF-Lage 4a mit Ba<sup>2+</sup>-Ionen besetzt (Tabelle 6.12). Die Analyse der isotropen Auslenkungsparameter zeigt bei BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> und BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub>, daß demgegenüber die Position

Tabelle 6.10: Kristallographische Daten von BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub>.

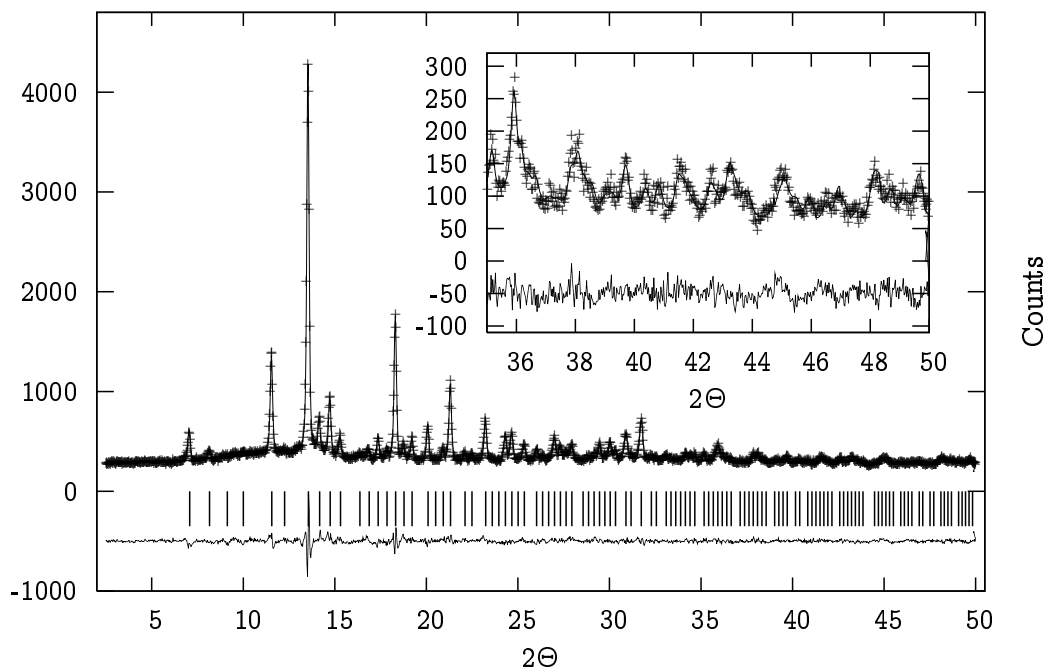
CuK <sub>α1</sub> -Messung			
chemische Formel	BaCa <sub>2</sub> P <sub>6</sub> N <sub>12</sub>	Schrittweite	0,25 °
Formelmasse	571,406 g · mol <sup>-1</sup>	interne Schrittweite	0,01 °
Formeleinheiten	4	gem. Datenpunkte	7499
Kristallsystem, RG	kubisch, <i>Pa</i> $\bar{3}$ (Nr. 205)	<i>N<sub>obs</sub></i>	108
Gitterparameter	<i>a</i> = 9,9578(2) Å	Untergrundfunktion	Shifted Chebyshev
Netzwerkdichte	24,31 T/1000 Å <sup>3</sup>	Koeffizienten	24
Zellvolumen	987,38(3) Å <sup>3</sup>	röntgen. Dichte	3,844 g · cm <sup>-3</sup>
Strahlung	CuK <sub>α1</sub> Å	Profilmfunktion	Pseudo Voigt
Diffraktometer	Stoe StadiP	R-Werte	wR <sub>p</sub> = 0,0424
Detektor	lin. PSD, Δ2Θ = 5 °		R <sub>p</sub> = 0,0322
2Θ-Bereich [°]	5,0 ≤ 2Θ ≤ 80,0		wR <sub>pBknd</sub> = 0,0651
			R <sub>pBknd</sub> = 0,0490
			R(F <sup>2</sup> ) = 0,0622
MoK <sub>α1</sub> -Messung			
chemische Formel	BaCa <sub>2</sub> P <sub>6</sub> N <sub>12</sub>	Schrittweite	0,25 °
Formelmasse	571,406 g · mol <sup>-1</sup>	interne Schrittweite	0,01 °
Formeleinheiten	4	gem. Datenpunkte	4750
Kristallsystem, RG	kubisch, <i>Pa</i> $\bar{3}$ (Nr. 205)	<i>N<sub>obs</sub></i>	321
Gitterparameter	<i>a</i> = 9,9581(5) Å	Untergrundfunktion	Shifted Chebyshev
Netzwerkdichte	24,29 T/1000 Å <sup>3</sup>	Koeffizienten	14
Zellvolumen	988,09(9) Å <sup>3</sup>	röntgen. Dichte	3,844 g · cm <sup>-3</sup>
Strahlung	MoK <sub>α1</sub>	Profilmfunktion	Pseudo Voigt
Diffraktometer	Stoe StadiP	R-Werte	wR <sub>p</sub> = 0,1015
Detektor	lin. PSD, Δ2Θ = 5 °		R <sub>p</sub> = 0,0804
2Θ-Bereich [°]	2,5 ≤ 2Θ ≤ 50,0		wR <sub>pBknd</sub> = 0,0954
			R <sub>pBknd</sub> = 0,0793
			R(F <sup>2</sup> ) = 0,0794

8c vollständig mit Ca<sup>2+</sup>- bzw. Sr<sup>2+</sup>-Ionen besetzt ist. Die thermischen Auslenkungsparameter aller Atome konnten isotrop verfeinert werden. Alle kristallographischen Daten und Ergebnisse der Strukturbestimmung von BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> sind in Tabelle 6.10 zusammengefasst, diejenigen von BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> in Tabelle 6.11. Tabelle 6.12 zeigt Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> und BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub>. Tabelle 6.13 enthält die relevanten Atomabstände und Winkel von BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> und BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub>.

**6.5.3. Vergleich der Strukturen von BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> und BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub>.**  
Die Kristallstruktur (Abbildung 6.10) der beiden isotypen Verbindungen BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> und BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> leitet sich von der Struktur von BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> [191] (Kapitel 6.4.3) ab, das in einer Hochdruckvariante des CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(IV)-Typs [189] kristallisiert. Im Kristall befinden sich die Metallionen Ba<sup>2+</sup> sowie Ca<sup>2+</sup>/Sr<sup>2+</sup> in Hohlräumen, die durch ein Raumnetzwerk, bestehend



(a) RIETVELD-Verfeinerung der  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Messung von  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  (0,1 mm Kapillare). Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) RÖNTGEN-Pulverdiffraktogramm sowie Differenz-Profil. Die erlaubten Reflexe sind durch senkrechte Balken markiert.



(b) RIETVELD-Verfeinerung der  $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Messung von  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ . Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) RÖNTGEN-Pulverdiffraktogramm sowie Differenz-Profil. Die erlaubten Reflexe sind durch senkrechte Balken markiert.

Abbildung 6.9: RIETVELD-Verfeinerungen von  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ .



Tabelle 6.11: Kristallographische Daten von BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub>.

chemische Formel	BaSr <sub>2</sub> P <sub>6</sub> N <sub>12</sub>	Schrittweite	0,25 °
Formelmasse	666,416 g · mol <sup>-1</sup>	interne Schrittweite	0,01 °
Formeleinheiten	4	gem. Datenpunkte	6999
Kristallsystem, RG	kubisch, <i>Pa</i> $\bar{3}$ (Nr. 205)	$N_{obs}$	108
Gitterparameter	$a = 10,0705(2) \text{ \AA}$	Untergrundfunktion	Shifted Chebyshev
Netzwerkdichte	23,50 T/1000 $\text{\AA}^3$	Koeffizienten	14
Zellvolumen	1021,32(5) $\text{\AA}^3$	röntgen. Dichte	4,335 g · cm <sup>-3</sup>
Strahlung	CuK $_{\alpha 1}$ $\text{\AA}$	Profilmfunktion	Pseudo Voigt
Diffraktometer	Stoe StadiP	R-Werte	wR <sub>p</sub> = 0,0773
Detektor	lin. PSD, $\Delta 2\Theta = 5^\circ$		R <sub>p</sub> = 0,0595
2 $\Theta$ -Bereich [°]	10,0 ≤ 2 $\Theta$ ≤ 80,0		wR <sub>pBknd</sub> = 0,0722
			R <sub>pBknd</sub> = 0,0646
			R(F <sup>2</sup> ) = 0,0584

Tabelle 6.12: Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> und BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub>.

		CuK $_{\alpha 1}$ -Strahlung				MoK $_{\alpha 1}$ -Strahlung			
		BaCa <sub>2</sub> P <sub>6</sub> N <sub>12</sub>							
Atom	Wyck	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}$	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}$
Ba(1)	4 <i>a</i>	0	0	0	7,91(7)	0	0	0	2,3(1)
Ca(2)	8 <i>c</i>	0,36863(5)	<i>x</i>	<i>x</i>	4,5(2)	0,36858(9)	<i>x</i>	<i>x</i>	0,8(1)
P(1)	24 <i>d</i>	0,1850(4)	0,3341(4)	0,1083(3)	8,3(2)	0,1861(2)	0,3342(2)	0,1088(2)	2,4(1)
N(1)	24 <i>d</i>	0,3216(7)	0,2508(8)	0,1062(9)	7,5(5)	0,3225(6)	0,2520(6)	0,1112(6)	0,8(3)
N(2)	24 <i>d</i>	0,2181(8)	0,490(1)	0,0979(9)	8,5(6)	0,2205(6)	0,4920(7)	0,0920(6)	2,0(4)
		BaSr <sub>2</sub> P <sub>6</sub> N <sub>12</sub>							
Atom	Wyck	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}$	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}$
Ba(1)	4 <i>a</i>	0	0	0	3,17(8)				
Sr(2)	8 <i>c</i>	0,3726(2)	<i>x</i>	<i>x</i>	1,80(7)				
P(1)	24 <i>d</i>	0,1888(4)	0,3401(5)	0,1124(4)	2,8(2)				
N(1)	24 <i>d</i>	0,3284(9)	0,263(1)	0,111(1)	0,6(4)				
N(2)	24 <i>d</i>	0,219(1)	0,496(1)	0,088(1)	0,7(5)				

aus eckenverknüpften PN<sub>4</sub>-Tetraedern gebildet werden. Zwar ist die PN<sub>2</sub><sup>-</sup>-Teilstruktur bei BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub>, BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> und BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> isoelektronisch zu SiO<sub>2</sub>, ihre Topologie unterscheidet sich jedoch signifikant von derjenigen irgendeiner bekannten SiO<sub>2</sub>-Modifikation oder eines Alumosilicates.

Dreier-Ringe [P<sub>3</sub>N<sub>3</sub>], die ausschließlich aus P(1) und N(1)-Atomen aufgebaut werden (Tabelle 6.12, Abbildung 6.11), stellen die charakteristische Baueinheit dieses Strukturtyps

dar. Diese Ringe werden im Kristall über N(2)-Atome untereinander verknüpft. Die Dreier-Ringe weisen symmetriebedingt nahezu ideale Sesselkonformation auf. Dies wird durch Betrachtung der Puckering-Parameter deutlich (Kapitel 3.2.1.2 [40]). Die Puckering-Parameter werden für  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  mit  $q_2 = \Theta_2 = 0$ ,  $q_3 = Q_t = 0,4365$  und  $\Phi_2 = -124,84$ , für  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  mit  $q_2 = \Theta_2 = 0$ ,  $q_3 = Q_t = 0,4380$  und  $\Phi_2 = -79,30$  und für  $\text{BaP}_2\text{N}_4$  mit  $q_2 = \Theta_2 = 0$ ,  $q_3 = Q_t = 0,4094$  und  $\Phi_2 = 1,69$  jeweils für den Ring P(1a)–N(1a)–P(1b)–N(1b)–P(1c)–N(1c) (Abbildung 6.11(a)) angegeben (Ideale Sesselkonformation:  $\Theta = \Phi = 0$ ). Die Torsionswinkel [192] N(1b)–P(1a)–N(1a)–P(1c) in einem Dreier-Ring betragen  $40,53^\circ$  bei  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  bzw.  $41,24^\circ$  bei  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  und  $39,04^\circ$  im Falle von  $\text{BaP}_2\text{N}_4$  und sind somit vom Betrage her nahezu identisch mit den Torsionswinkeln N(2)–P(2)–N(3)–P(3) mit  $-41,49^\circ$ ,  $-41,92^\circ$  und  $-39,28^\circ$  für  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ ,  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  und  $\text{BaP}_2\text{N}_4$ . Die Displacement-Asymmetrie-Parameter (Kapitel 3.2.1.3 [39]), die ein Maß für die Abweichung eines Ringes vom planaren, sechsgliedrigen Ring angeben, bestätigen die leicht verzerrte Sesselkonformation der Dreier-Ringe sowohl von  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  und  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  als auch von  $\text{BaP}_2\text{N}_4$ . Sie sind in allen Fällen symmetriebedingt gleich Null für die Spiegelebenen (Abbildung 6.11(a)) durch N(1a), P(1a) und N(1b) und nahezu Null und symmetriebedingt jeweils gleich für die zweizähligen Achsen (Abbildung 6.11(a)) durch N(1a)–P(1c), P(1a)–N(1a) und P(1c)–N(1c) ( $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ : 0,0042,  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ : 0,0066 und  $\text{BaP}_2\text{N}_4$ : 0,0064). Alle Torsionswinkel, Puckering- und Displacement-Asymmetrie-Parameter wurden mit dem Programm PARST97 [41] berechnet.

Dementsprechend ist jede Dreier-Ringeinheit an weitere sechs Dreier-Ringe gebunden. Das daraus gebildete  $[\text{PN}_2]^-$ -Netzwerk enthält Dreier-, Sechser- und Siebener-Ringe (Abbildung 6.11(b)). Das Kreisklassenspektrum (d.h. die relative Häufigkeit des Auftretens von  $[\text{P}_n\text{N}_n]$ -Ringen im Netzwerk für  $n = 1, 2, 3, \dots$ , Kapitel 3.2.2) wurde mit dem Programm TOPOLAN [42] berechnet. Alle drei hier besprochenen Vertretern haben das gleiche Kreisklassenspektrum, d.h. die  $[\text{PN}_2]^-$ -Netzwerke von  $\text{BaP}_2\text{N}_4$ ,  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  und  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  haben die gleiche Topologie. Die Bestimmung der Kreisklassenspektrums ergab  $\{-, 0, 8, 0, 0, 4, 24, 72, \dots\}$ .

Die Bindungsabstände P–N (Tabelle 6.13) liegen zwischen  $1,57(2)$  und  $1,71(1)$  Å und somit in dem für Phosphornitride zu erwartenden Bereich (HPN<sub>2</sub>:  $1,599(4)$  Å [55], LiPN<sub>2</sub>:  $1,645(7)$  Å [50, 51, 179],  $\text{BaP}_2\text{N}_4$ :  $1,630(6)$ – $1,661(7)$  Å [191]). Die Winkel N–P–N variieren um den idealen Tetraederwinkel von  $109,5^\circ$  (Tabelle 6.13). Der Winkel P(1)–N(2)–P(1) (Tabelle 6.13) ist bei  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  größer als derjenige von  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ . Dies wird auf eine größere Deformation des Netzwerkes durch die größere Ionenradiendifferenz zwischen  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  gegenüber  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$  zurückgeführt.

Auffällig ist, daß die Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerungen der Messungen mit  $\text{MoK}_{\alpha 1}$ - und  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung bei  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  voneinander abweichen und daß die Abweichung bei den Lageparametern größer ist, als die Summe der Standardabweichungen der Lageparameter bei den einzelnen Messungen. Dieses Phänomen war zu erwarten. Es ist bekannt [193],

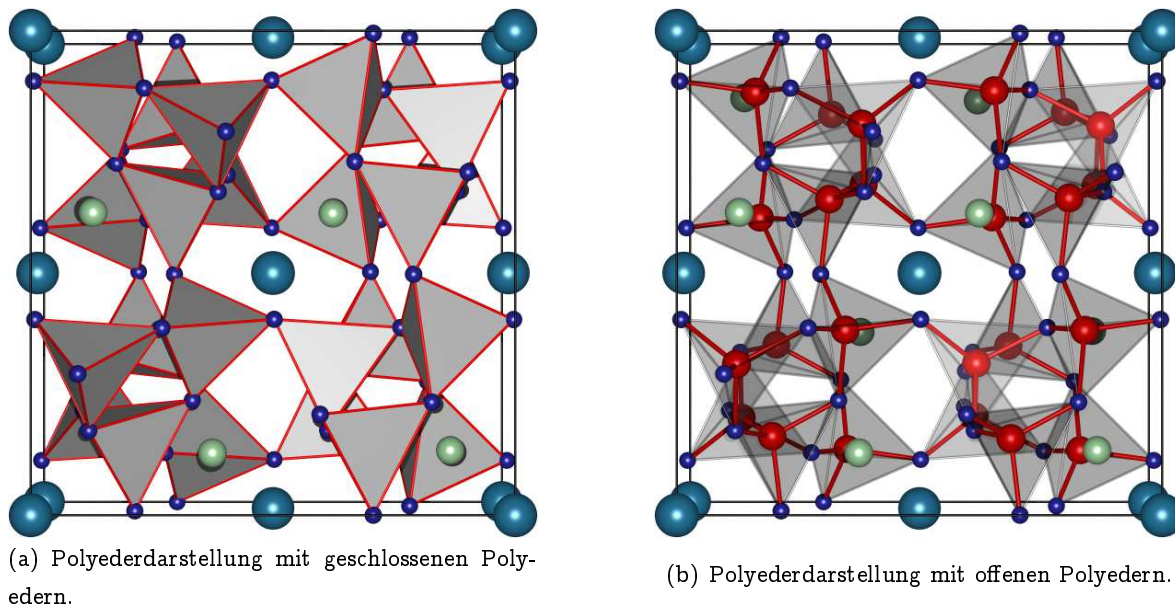


Abbildung 6.10: Die Strukturen von  $\text{BaP}_2\text{N}_4$ ,  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  und  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  (Blick entlang  $c$ ). Die großen stahlblauen Kugeln stellen die Ba-Atome, die dunkelblauen die N-Atome, die grünen die Ca- bzw. Sr-Atome und die roten Kugeln (nur rechte Abb.) die P-Atome dar. Für  $\text{BaP}_2\text{N}_4$  bezeichnen die grünen Kugeln ebenfalls Ba-Atome.

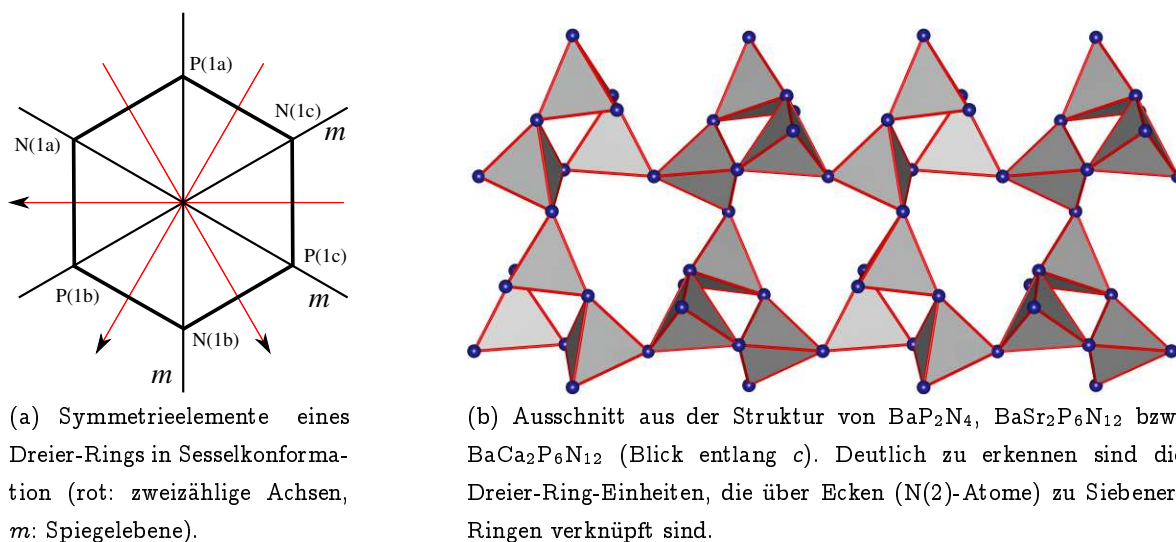
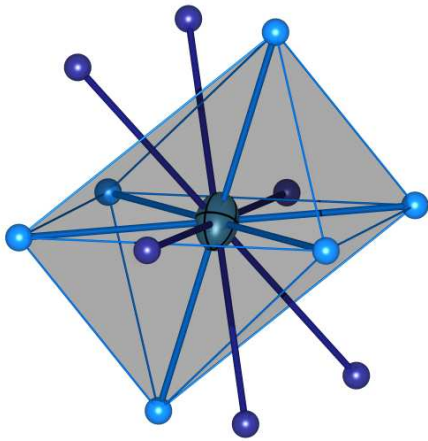
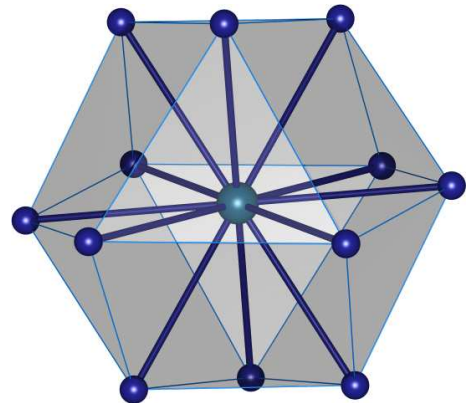


Abbildung 6.11: Dreier-Ringe: Symmetrieelemente und Verknüpfung in den Strukturen von  $\text{BaP}_2\text{N}_4$ ,  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  und  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ .

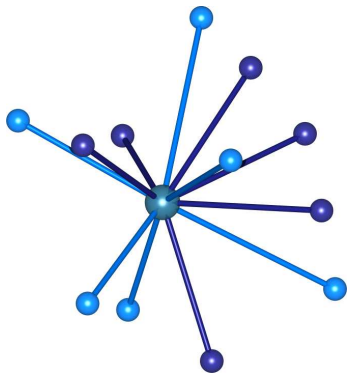


(a) Koordination von Ba(1) in  $\text{BaP}_2\text{N}_4$  (und  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ ).

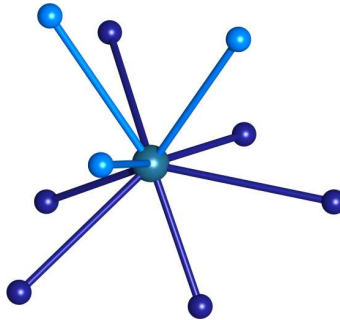


(b) Verzerrt kuboktaedrische (12-fach) Koordination von Ba(1) in  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  (idealisiert dargestellt).

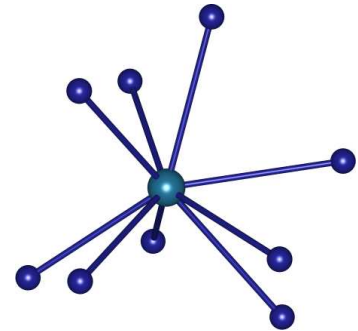
Abbildung 6.12: Koordination des Ba(1)-Atoms (WYCKOFF-Position 4a). Erwartungsgemäß sind die Koordinationspolyeder bei  $\text{BaP}_2\text{N}_4$  und  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  ähnlicher als bei  $\text{BaP}_2\text{N}_4$  und  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  bzw.  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  und  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ .



(a) Koordination von Ba(2) in  $\text{BaP}_2\text{N}_4$ .



(b) Koordination von Sr(1) in  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ .



(c) Koordination von Ca(1) in  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ .

Abbildung 6.13: Koordination der Metallkationen auf WYCKOFF-Position 8c ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) in  $\text{BaP}_2\text{N}_4$ ,  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  und  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ . Es wird hier kein annähernd regelmäßiges Koordinationspolyeder ausgebildet.

Tabelle 6.13: Bindungsabstände und -winkel in BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub>, BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> und BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Mit M<sup>2+</sup>[8c] wird hier das auf WYCKOFF-Position 8c befindliche Metallkation bezeichnet (je nach Verbindung Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> oder Ca<sup>2+</sup>).

Atom	BaP <sub>2</sub> N <sub>4</sub>		BaSr <sub>2</sub> P <sub>6</sub> N <sub>12</sub>	BaCa <sub>2</sub> P <sub>6</sub> N <sub>12</sub>	
	Synchrotron	MoK <sub>α1</sub>		CuK <sub>α1</sub>	MoK <sub>α1</sub>
P(1)-N(1)	1,630(6)	1,635(8)	1,606(8)	1,59(1)	1,611(8)
	1,658(6)	1,669(8)	1,71(1)	1,67(1)	1,684(9)
P(1)-N(2)	1,661(7)	1,63(1)	1,62(1)	1,60(2)	1,60(1)
	1,633(6)	1,60(1)	1,66(1)	1,57(2)	1,59(1)
Ba(1)-N(1)	3,320(6)	3,315(8)	2,96(1)	3,08(2)	3,08(1)
Ba(1)-N(1)	3,011(6)	3,051(8)	2,96(1)	3,06(2)	3,014(9)
M <sup>2+</sup> [8c]-N(1)	2,811(6); 2,930(6)	2,760(9); 2,978(9)	2,80(1); 2,89(1)	2,82(2)	2,83(1)
M <sup>2+</sup> [8c]-N(2)	2,843(7); 3,449(6)	2,893(9); 3,400(9)	2,70(1)	2,70(1)	2,63(1)
P(1)-N(1)-P(1)	121,7(4)	120,9(6)	120,9(6)	119,0(9)	120,8(7)
P(1)-N(2)-P(1)	125,3(4)	129,4(5)	121,3(6)	129,4(5)	123,8(6)
N(1)-P(1)-N(1)	110,2(4)	112,5(6)	112,0(9)	112,4(9)	110,0(7)
N(1)-P(1)-N(2)	108,7(4)	109,3(5)	107,5(6)	111,3(7)	110,6(5)
	109,8(3)	107,0(5)	110,9(7)	109,5(7)	109,9(5)
	105,1(3)	103,5(4)	106,9(5)	105,0(7)	106,2(5)
	110,46(3)	111,5(5)	108,6(6)	111,6(8)	109,8(6)
N(2)-P(1)-N(2)	112,5(4)	113,2(6)	111,0(8)	106,8(8)	110,3(7)

daß durch den *least squares* Algorithmus<sup>h</sup> der Verfeinerungsroutine vor allem statistische Fehler erfaßt werden, die umso kleiner werden, je besser die Zählstatistik und je größer die Dichte der Meßpunkte und der d-Wertebereich sind [194], was besonders bei Messungen mit MoK<sub>α1</sub>-Diffraktometern eine größere Genauigkeit vortäuscht. Systematische Fehler, wie falsche Profilform, Abweichungen in der Untergrundanpassung oder Schwächen im Strukturmodell, fließen jedoch nur unzureichend in die Berechnung der Standardabweichungen ein. Die tatsächlichen Standardabweichungen dürften also beträchtlich größer sein, als hier angegeben. Insofern relativiert sich unter diesen Voraussetzungen der bei diesen Daten nicht immer gegebene Überlapp der Fehlerbalken bei den Lageparametern der Atome. Aufgrund der schlechteren Winkelaufösung des MoK<sub>α1</sub>-Diffraktometers gegenüber dem CuK<sub>α1</sub>-Diffraktometer, ist – insbesondere was die Leichtatompositionen betrifft – von einer größeren Verlässlichkeit der Kupferdaten auszugehen.

Die Hohlräume im [PN<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Netzwerk werden durch Ba<sup>2+</sup> und Ca<sup>2+</sup>/Sr<sup>2+</sup>-Ionen ausgefüllt. Hierbei ähnelt die Ba(1)-Koordination bei BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> erwartungsgemäß mehr der Ba(1)-Koordination von BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, als derjenigen von BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub>: Ba(1) ist bei BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> verzerrt oktaedrisch von sechs N(2)-Atomen koordiniert (Abbildung 6.12(a), (Ba(1)–N(2) 2,96(1) Å)) und in etwas größerem Abstand von weiteren sechs N(1)-Atomen (Ba(1)–N(1) 3,15(2) Å,

<sup>h</sup>Methode der kleinsten Fehlerquadrate

6 + 6 Koordination). Hierbei beträgt die Abstandsdifferenz rund 0,19 Å (Tabelle 6.13) und ist somit etwas kleiner, als bei  $\text{BaP}_2\text{N}_4$  mit 0,31 Å. Bei  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  ist wegen der geringeren Differenzierung der Ba–N-Abstände (0,02 bzw. 0,06 Å, Tabelle 6.13, Abbildung 6.12(b)) nicht mehr von einer 6 + 6 Koordination zu sprechen. Ba(1)–N(1) beträgt 3,08(2) und Ba(1)–N(2) 3,06(2) Å. Ba(1) liegt in  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  verzerrt kuboktaedrisch zwölfach koordiniert vor.

Die Koordination der Ba(2)-, Sr(1)- und Ca(1)-Atome ist allen drei Verbindungen sehr ähnlich (Abbildung 6.13) und kann nicht von einem regelmäßigen Koordinationspolyeder abgeleitet werden. Im Gegensatz zur ternären Stammverbindung  $\text{BaP}_2\text{N}_4$  liegt bei  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  und  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  das Kation auf WYCKOFF-Position 8c nicht 12-fach koordiniert vor, sondern nur 9-fach (Abbildung 6.13(c) und 6.13(b)). Der Abstand Ca(1)–N(1) in  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  beträgt 2,82(2) Å, der Abstand Ca(1)–N(2) 2,67(2) Å (Tabelle 6.13). Die Abstandsdifferenz ist mit 0,15 Å deutlich kleiner als die betreffende Abstandsdifferenz Ba(2)–N(1)/Ba(2)–N(2) in  $\text{BaP}_2\text{N}_4$  mit 0,64 Å. Bei  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  beträgt die entsprechende Abstandsdifferenz Sr(1)–N(1)/Sr(1)–N(2) maximal 0,19 Å (Sr(1)–N(1) 2,89(1) bzw. 2,80 Å; Sr(1)–N(2) 2,70(1) Å; Tabelle 6.13) und liegt somit erwartungsgemäß zwischen denjenigen von  $\text{BaP}_2\text{N}_4$  und  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ .

Es besteht also in der Reihe  $\text{BaP}_2\text{N}_4$ ,  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ ,  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  die Tendenz zur Nivellierung der Kation/Stickstoff-Kontakte. Betrachtet man die sehr ähnlichen Puckering-Amplituden  $Q_T$  (Seite 152) von  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  und  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  und die demgegenüber recht große Änderung des Winkels P(1)–N(2)–P(1) in dieser Reihe, kommt man zu dem Schluß, daß die Nivellierung der Kation/Stickstoff-Kontakte ebenso wie die Kontraktion des Gitterparameters  $a$  bei  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  nicht mit einer nennenswerten Deformation der Dreier-Ringe einhergeht, sondern im wesentlichen durch Verkipfung der gesamten Dreier-Ring-Baueinheiten gegeneinander verursacht wird. Im Gegensatz dazu findet beim Übergang von  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  nach  $\text{BaP}_2\text{N}_4$  durchaus eine Deformation des Dreier-Rings statt, was an den Puckering-Amplituden und am Winkel P(1)–N(2)–P(1) erkennbar ist.

Die Überlegungen bezüglich der Deformation des Netzwerks in der Reihe  $\text{BaP}_2\text{N}_4$  bis  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  wurden auf Grundlage der Synchrotronmessung (bei  $\text{BaP}_2\text{N}_4$ ) bzw. der Kupferdaten (bei  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ ) durchgeführt.

**6.5.4. NMR-Spektroskopie an  $\text{BaP}_2\text{N}_4$ ,  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  und  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ .** Mit Hilfe der  $^{31}\text{P}$ -Festkörper NMR-Spektroskopie konnte die einzige, durch Beugungsmethoden gefundene kristallographische P-Atomposition (WYCKOFF-Lage 24d) in allen drei Verbindungen bestätigt werden. Die Spektren wurden mit einem BRUKER DSX-Avance NMR-Spektrometer mit 2,5 mm Doppelresonanzprobenkopf bei Rotationsfrequenzen  $\nu_{rot}$  zwischen 1 und 25 kHz (Konstanz 2 Hz) aufgenommen. Bedingt durch die Feldstärke des Magneten von 11,75 T, betrug die Resonanzfrequenz der  $^{31}\text{P}$ -Kerne 202,54 MHz. Die Wartezeit zwischen den einzelnen Experimenten betrug typischerweise 500 s. Die chemischen Verschiebungswerte sind gegen 85 %ige Phosphorsäure auf einer Abschirmungsskala angegeben. Im Spektrum von

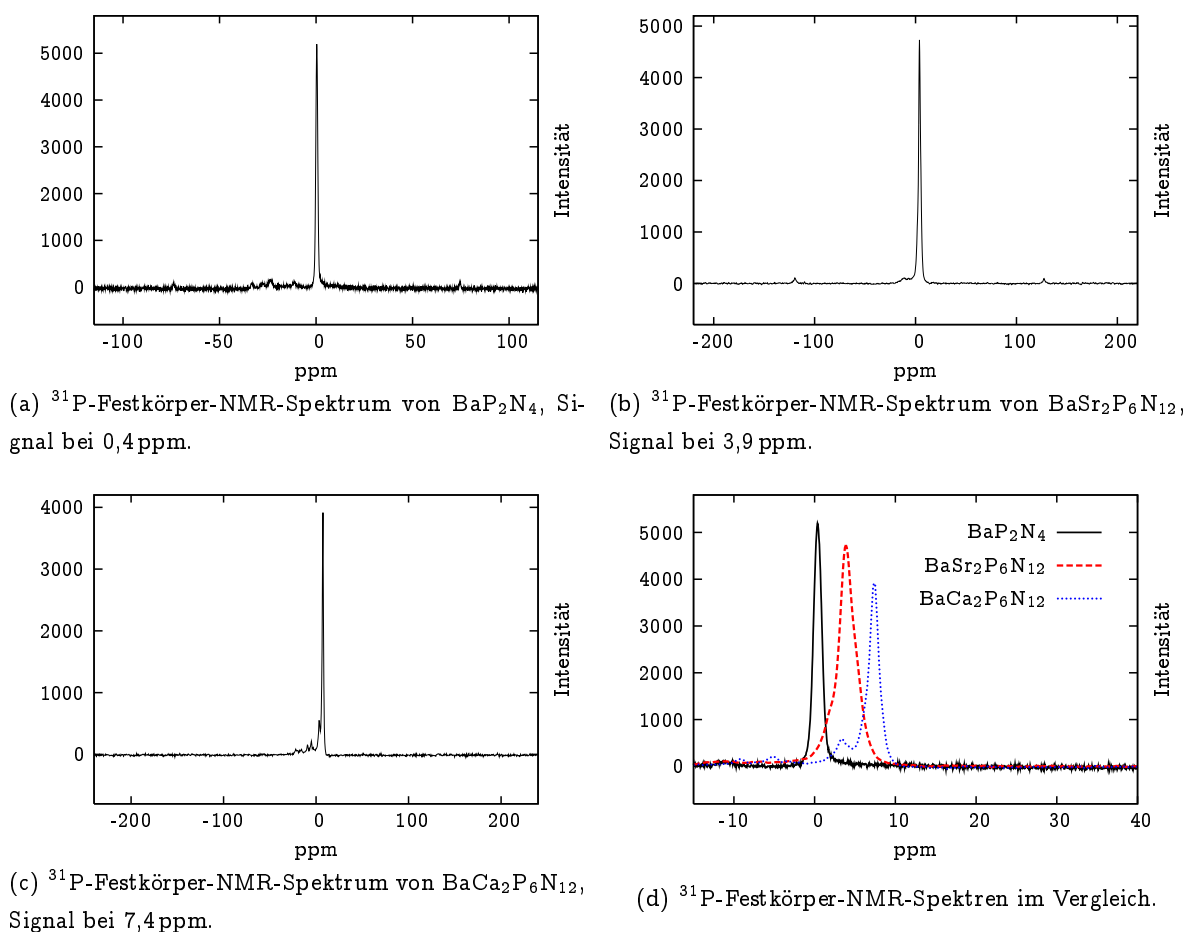


Abbildung 6.14: <sup>31</sup>P-Festkörper-NMR Spektren der Verbindungen BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> und BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> sowie deren Vergleich. Die amorphe Nebenphase in BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> zeigt sich in einem kleinen Signal bei ca. 4 ppm (siehe auch Pulverdiffraktogramm Abbildung 6.9(a) auf Seite 150). In der Reihe BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> — BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> steigt die chemische Verschiebung kontinuierlich an, was auf die ansteigende Entschirmung der <sup>31</sup>P-Kerne mit zunehmendem Ionenpotential in der Reihe Ba<sup>2+</sup> bis Ca<sup>2+</sup> begründet werden kann.

BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> und BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> ist jeweils ein Signal der einzigen P-Atomlage zuzuordnen. Bemerkenswert ist der kontinuierliche Anstieg der chemischen Verschiebung in der Reihe BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> — BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub>. Die Verschiebung  $\delta(^{31}\text{P})$  beträgt bei BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 0,4 ppm, bei BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> 3,9 ppm und bei BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> 7,4 ppm. Die Entschirmung der <sup>31</sup>P-Atome geht offensichtlich mit dem Anstieg des Ionenpotentials der eingelagerten Kationen einher.

Zusätzlich wurden die Anisotropie der chemischen Verschiebung  $\delta_{aniso}$  und der Asymmetrie-Parameter  $\eta$  für BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> und BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> durch Minimierung der quadratischen Differenz zwischen Experiment und Simulation unter Verwendung der SIMPSON MINUIT

[195] Routinen bestimmt. Für die Parameter der chemischen Verschiebung gelten dieselben Konventionen, die im Programmpaket SIMPSON [196] Verwendung finden. Der  $\delta_{aniso}$ -Wert beträgt bei  $BaCa_2P_6N_{12}$  -33 ppm und bei  $BaSr_2P_6N_{12}$  -31 ppm. Der  $\eta$ -Wert beträgt bei  $BaCa_2P_6N_{12}$  0,85 und bei  $BaSr_2P_6N_{12}$  0,78. Diese Meßdaten sollen in zukünftigen Arbeiten über Phosphornitride in einen größeren Zusammenhang gestellt werden. Ähnlich wie in [197] und [198] gezeigt, könnte man durch Vergleich der Daten wichtige Zusatzparameter für die Strukturlösung erhalten. Die  $^{31}P$ -Festkörper-NMR Spektren von  $BaP_2N_4$  wurden durch Herrn Professor Jürgen Senker (Univ. Bayreuth, vormals München) aufgenommen, diejenigen von  $BaSr_2P_6N_{12}$  und  $BaCa_2P_6N_{12}$  von Herrn Dr. Jörn Schmed auf der Günne (München).

### 6.6. Der Sodalith $Zn_8P_{12}N_{24}O_2$

Festkörper mit Sodalith-Struktur werden seit langem mit vielfältigem Interesse untersucht [199]. Wichtige Vertreter dieser Verbindungsklasse sind wegen ihrer Farbigkeit die Ultramarine [200–202], die seit Jahrhunderten ein wichtiges Farbpigment in der Malerei darstellen oder Nosean [203], an dem exemplarisch Fehlordnungsvarianten der Sodalith-Struktur sowie die Aluminium/Silicium-Verteilung intensiv studiert wurden.

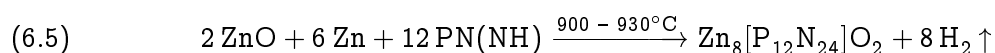
Bei hochkondensierten Nitridophosphaten und Oxonitridophosphaten wurden besonders viele Beispiele mit Sodalith-Struktur [165–167, 204, 205] gefunden. Diese Häufung scheint darin begründet zu sein, daß verhältnismäßig einfache, in der Festkörperchemie etablierte Syntheserouten für Nitrido- und Oxonitridosodalithe existieren und die Substitution des  $\beta$ -Käfigs einer Sodalith-Struktur mit Kationen und Anionen die Synthese vieler verschiedener Verbindungen erlaubt.

Neben den Verbindungen  $Zn_8[P_{12}N_{24}]X_2$  mit  $X = S, Se, Te$  [167] und  $Zn_7[P_{12}N_{24}]Y_2$  mit  $Y = Cl, Br, I$  [165, 204],  $Cd_8[P_{12}N_{24}]S_2$  [205] oder  $Cd_8[P_{12}N_{24}]Se_2$  und  $Cd_8[P_{12}N_{24}]Te_2$  [206], wurde auch über eine Verbindung „ $Zn_6[P_{12}N_{24}]$ “ [207–209] berichtet, die besonders wegen ihres interessanten Wirt–Gast-Verhaltens diskutiert wurde. Dabei wurde eine bemerkenswerte Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff von  $8,6 \text{ g/cm}^3$  beobachtet [209]. Die genaue Zusammensetzung und die genaue Kristallstruktur von „ $Zn_6[P_{12}N_{24}]$ “ konnten jedoch im Zuge der früheren Untersuchungen nicht abschließend aufgeklärt werden. In dieser Arbeit gelang die Bestimmung der Kristallstruktur und der genauen Zusammensetzung der bei obigen Untersuchungen erhaltenen Verbindung.

**6.6.1. Präparation.** Zur Darstellung bringt man Zinkmetall und Phosphor(V)-nitridimid  $PN(NH)$  (Kapitel 5.4 auf Seite 93) im Ammoniakstrom zur Reaktion. Dazu vermengt man zunächst  $PN(NH)$  und Zinkpulver innig unter Schutzgas (Handschuhkasten) in einer Kugelmühle, überführt das Gemenge in ein ausgeheiztes Korundschiffchen und erhitzt innerhalb von 5 h im  $NH_3$ -Strom auf  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Das Ammoniakgas wird zuvor getrocknet, indem man es über eine mit  $KOH$ -Plätzchen gefüllte Säule strömen läßt (analog Kapitel 5.3). Nach 17 h läßt



man auf Raumtemperatur abkühlen und verreibt das Reaktionsprodukt unter Inertgas (Argon gefüllter Handschuhkasten) zu einem feinen Pulver. Zur Verbesserung der Kristallisation und Vervollständigung des Umsatzes, hält man das mittels einer Presse für KBr-Preßlinge zu Tabletten von 12 mm Durchmesser und etwa 3 mm Dicke gepreßte Produkt 6 d bei 930 °C in einem Einschlußrohr aus Kieselglas. Es entsteht die Verbindung  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$  als farbloses Pulver. Damit wurde die in [208] gegebene Verfahrensweise, die auch der Präparation der in der Literatur [208, 209] diskutierten Proben zugrunde lag, weitgehend nachvollzogen. Einzige Änderung war das Herabsetzen der Temperatur und der Zeitdauer der Kristallisation, da oberhalb von 930 °C schon merklich Zersetzung der Probe unter Rotfärbung des Pulvers beobachtet wird. Längeres Erhitzen über 6 d hinaus verbessert die Kristallinität der Probe nicht. Man kann die Reaktion von Zink mit PN(NH) als Säure-Base-Reaktion auffassen, bei der das unedle Metall Zink in der (polymeren) Säure PN(NH) „aufgelöst“ wird. Eine vergleichbare Reaktion ist die Umsetzung von sog. Siliciumdiimid „Si(NH)<sub>2</sub>“ mit Lanthanoiden oder Erdalkalimetallen [210], die zur Bildung von Nitridosilicaten führt. Durch Sauerstoffkontamination (das feinkörnige, kommerzielle Zinkpulver (Korngröße  $\leq 40 \mu\text{m}$ ) ist vermutlich oberflächlich mit Zinkoxid belegt), bildet sich hier aber kein „ $\text{Zn}_6[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]$ “, wie bei früheren Untersuchungen [208, 209] angenommen, sondern eine sauerstoffhaltige Verbindung (siehe Kapitel 6.6.3) mit der Zusammensetzung  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$  [211], die als Nitridophosphat-oxid bezeichnet werden kann (Gleichung 6.5).



Bei der Reaktion bildet sich als Nebenprodukt in geringer Menge rotes Zinkphosphid, das sich am Ende der Umsetzung nach Abkühlen an der kalten Außenwand des Einschlußrohres in Form kleiner Einkristalle abscheidet. Dadurch entsteht reines  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$ .

**6.6.2. IR-Spektroskopie.** Um den Reaktionsverlauf zu untersuchen, wurden IR-Spektren (Abbildung 6.15) unmittelbar nach der Reaktion im  $\text{NH}_3$ -Strom und nach der Wärmebehandlung im Einschlußrohr aufgenommen. Nach Reaktion von Zink mit PN(NH) im  $\text{NH}_3$ -Strom ist erwartungsgemäß noch viel Wasserstoff in Form von NH- oder  $\text{NH}_2$ -Gruppen in dem Körper enthalten, was an den starken  $\nu(\text{NH})$ -Valenzschwingungen bei 3260 und 3430  $\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 6.15(a)) erkennbar ist. Die Anwesenheit von  $\text{NH}_2$ -Gruppen im Rohprodukt wird durch die deutlich ausgeprägte  $\delta_{as}(\text{HNN})$ -Schwingung bei 1630  $\text{cm}^{-1}$  untermauert. Das beweist, daß die Kondensation des Netzwerks zu diesem Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen sein kann. Erst der zweite Reaktionsschritt vervollständigt die Kondensation des Netzwerks zum  $\text{SiO}_2$ -isoelektronischen  $[\text{PN}_2]^-$ -Gerüst. Weder  $\delta_{as}(\text{HNN})$ -Banden noch  $\nu(\text{NH})$ -Valenzschwingungen werden beobachtet (Abbildung 6.15(b)).

Das IR-Spektrum von  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$  (Abbildung 6.15(b)) gleicht denen anderer Nitridosodalithe vom Typ  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{X}_2$  mit  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$  [167]. Die stärkste beobachtete Bande

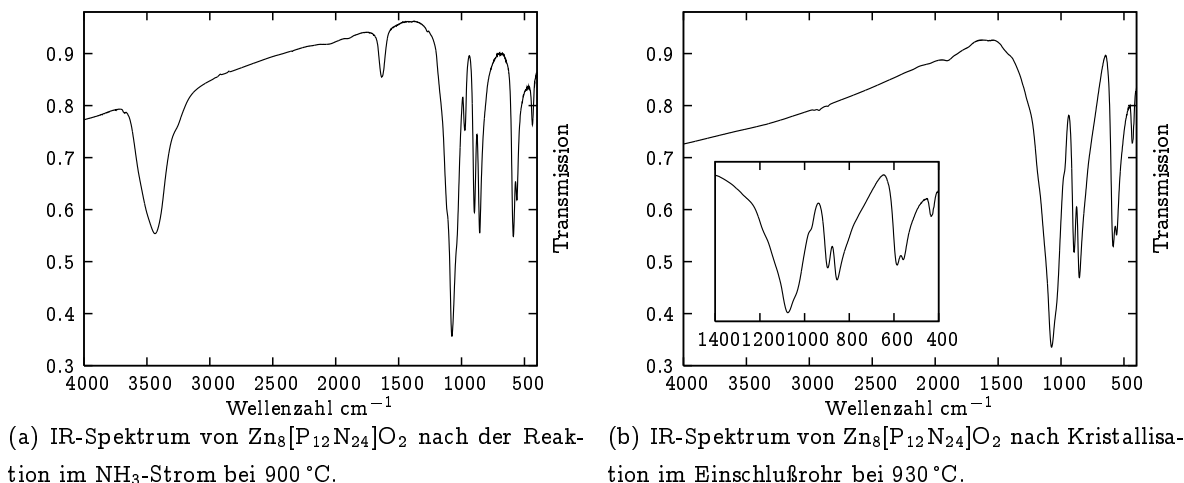


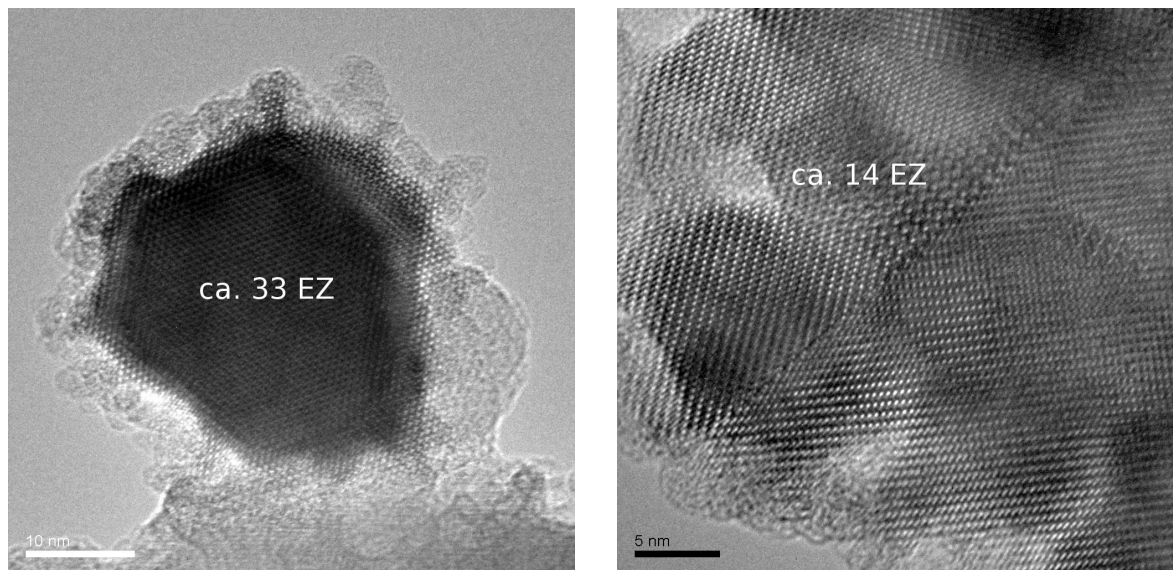
Abbildung 6.15: IR-Spektren von  $\text{Zn}_8\text{P}_{12}\text{N}_{24}\text{O}_2$  (KBr-Preßling,  $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ ).

ist die asymmetrische Tetraederschwingung  $\nu_{as}(\text{PNP})$  bei  $1075\text{ cm}^{-1}$ . Des weiteren werden zwei Banden  $\nu_s(\text{PNP})$  bei  $896$  und  $855\text{ cm}^{-1}$  beobachtet sowie drei gut aufgelöste  $\delta(\text{NPN})$ -Banden bei  $585$ ,  $559$  und  $433\text{ cm}^{-1}$ . RAMAN-Spektren konnten aufgrund hoher Fluoreszenz nicht ausgewertet werden.

**6.6.3. Elementaranalyse.** Es wurde eine Doppelanalyse durch das Mikroanalytische Labor Pascher, Remagen, für Sauerstoff mittels Vakuumheißextraktion und für Stickstoff mittels Trägergasheißextraktion (Verfahren nach DUMAS) durchgeführt. Hierbei ist anzumerken, daß erfahrungsgemäß die Stickstoffbestimmung in Nitriden nach dieser Methode relativ ungenau ist und in vielen Fällen zu etwas zu geringen Werten führt. Da die Gehalte an Phosphor und Zink wesentlich genauer bestimmbar sind, reichte hier eine Einfachbestimmung mittels Atomabsorptionsspektrometrie aus (ebenfalls Mikroanalytisches Labor Pascher, Remagen). Die Zusammensetzung des Pulvers ergibt sich nach der Elementaranalyse zu  $\text{Zn}_{8,0}\text{P}_{12,0}\text{N}_{20,1}\text{O}_{3,5}$ , dies entspricht  $41,5\text{ Gew.}\%$  Zn,  $29,5\text{ Gew.}\%$  P,  $4,52\text{ Gew.}\%$  O und  $22,4\text{ Gew.}\%$  N. Es wurden keinerlei Hinweise auf Abweichung von der Oxidationsstufe +V von Phosphor (siehe Kapitel 6.6.4) oder für eine Unterbesetzung der Atompositionen (siehe Kapitel 6.6.6) erhalten, so daß sich unter Zugrundelegung des Elektroneutralitätsprinzips die stöchiometrische Formel  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$  ergibt. Im Hinblick auf die leichte Abweichung der ermittelten analytischen Ergebnisse ist dies auch deswegen plausibel, da die Phosphor- und Zinkbestimmungen mit deutlich höherer Genauigkeit ausgeführt werden konnten, als die Sauerstoff- und vor allem Stickstoffbestimmung (s.o.). Ferner zeigt das IR-Spektrum (siehe Kapitel 6.6.2) keinerlei NH- oder OH-Valenzschwingungen. Somit ist ein Ersatz von O durch NH im Sodalith-Netzwerk ebenfalls sehr unwahrscheinlich.

**6.6.4. Kantenspektroskopie.** Um das Vorliegen von Phosphid-Ionen im Zentrum der  $\beta$ -Käfige ausschließen zu können, wurde die Energielage der Phosphor K-Kante bestimmt. Als Vergleich und Energiereferenzen wurden Proben von rotem Phosphor (Merck, Darmstadt) und  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  (Darstellung aus den Elementen nach [212]) unter gleichen Bedingungen untersucht. Zur Vorbereitung wurden die Proben zu ca. 7 mm dicken Tabletten mit einem Durchmesser von ca. 10 mm verpresst. Die XANES-Spektren wurden am Strahlrohr KMC-1 an der BESSY-Synchrotronstrahlungsquelle (Berlin) mit Synchrotronstrahlung im Energiebereich von 2,10 – 2,25 keV in Schritten von 0,25 eV bei einem durchschnittlichen Ringstrom von etwa 170 mA im Modus „total photoelectron-yield“ vermessen. Die Synchrotronstrahlung wurde mit einem Doppelkristallmonochromator mit InSb(111)-Kristallen ( $2d = 7,4806 \text{ \AA}$ ) monochromatisiert. Bei der gewählten Meßanordnung wird eine Energieauflösung von ca. 0,8 eV an der Phosphor K-Kante erreicht. Abbildung 6.18(a) zeigt das normierte Spektrum von  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$  im Vergleich mit den für roten Phosphor und  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  erhaltenen Spektren. Die Absorptionskante des K-Niveaus von Phosphor ist bei etwa 2,15 keV bei allen drei Proben klar zu erkennen. Während die Kanten von elementarem Phosphor und den formal in der Oxidationsstufe -III in  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  vorliegenden Phosphid-Ionen etwa bei gleicher Energie liegen, ist die Kante in  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$  mit einem Wert von 2150 eV deutlich um ca. 10 eV zu höherer Energie verschoben und zeigt keine signifikante Schulter im Bereich niedriger Energien. Die beobachtete Lage der Phosphor K-Kante bei 2150 eV ist identisch mit den für  $\text{LiPN}_2$  und  $\text{P}_3\text{N}_5$  mittels EXAFS ermittelten Werten [213] und kann somit als Beleg für die Oxidationsstufe +V gewertet werden. Im Vergleich zu typischen bei Oxophosphaten(V) beobachteten Werten (z.B. 2152 eV für  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  [214]) wird also eine leichte Absenkung der Kantenlage bei Nitridophosphaten(V) beobachtet, die durch die im Vergleich zu O geringere Elektronegativität von N begründet ist [215]. Die kantenspektroskopischen Untersuchungen wurden durch Herrn Professor Rainer Niewa, Department Chemie der Technischen Universität München, in Zusammenarbeit mit Dr. Franz Schäfers, Berliner Elektronenspeicherringgesellschaft für Synchrotronstrahlung BESSY G.m.b.H., durchgeführt.

**6.6.5. Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugung.** Aufgrund der in früheren Arbeiten aufgetretenen Schwierigkeiten bei der Kristallstrukturbestimmung [208] wurden zur weiteren Absicherung Elektronenbeugungsaufnahmen angefertigt, um Abweichungen von der kubischen Symmetrie oder Hinweise auf eine etwaige Überstruktur zu finden. Dies wurde unter anderem deswegen in Betracht gezogen, da die Reflexe des Pulverdiffraktogramms auffällig breit waren ( $\text{FWHM}(211) = 0,218(2)^\circ 2\Theta$ ). Ein Hinweis auf eine Abweichung von der kubischen Symmetrie (z.B. eine tetragonale Verzerrung), deren Reflexaufspaltungen im Pulverdiffraktogramm unter Umständen nicht auflösbar gewesen wären, sowie Hinweise auf eine



(a) Nanopartikel von typischer Größe (etwa 33 Elementarzellen, 272 Å).

(b) Domänengrenze in einem Nanopartikel von  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$  (von unten links nach oben rechts) von etwa 14 Elementarzellen Dicke (ca. 115 Å).

Abbildung 6.16: HRTEM-Aufnahmen von  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$ -Nanopartikeln. Die im Pulverdiffraktogramm beobachteten Reflexverbreiterungen (SCHERRER-Verbreiterung, Kapitel 2.1.4.1) sind auf die kleinen Domänen- bzw. Partikelabmessungen zurückzuführen.

Überstruktur fanden sich jedoch nicht<sup>i</sup>. Vielmehr konnte die beobachtete Reflexverbreiterung durch sehr kleine Partikelabmessungen im Nanometer-Bereich (Abbildung 6.16(a)) von 25 bis 50 Elementarzellentranslationen (21 — 41 nm) erklärt werden sowie durch die Anwesenheit kleiner Domänen mit Dicken bis hinunter zu 10 Elementarzellentranslationen (etwa 8 nm) (Abbildung 6.16(b)). Sowohl die HRTEM-Aufnahmen als auch die Beugungsuntersuchungen an  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$  wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV und einer Ortsauflösung von 0,19 nm am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart durchgeführt.

**6.6.6. Kristallstrukturbestimmung.** Die Kristallstruktur von  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$  wurde aus RÖNTGEN-Pulverbeugungsdaten ermittelt. Das Pulverdiffraktogramm (Abbildung 6.17) wurde mit  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung registriert. Die Reflexindizierung (FOM(16) = 60) ergab eine kubisch innenzentrierte Elementarzelle ( $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$ :  $a = 8,2422(2)$  Å;  $Z = 1$ ). Das Startmodell für die R1ETVBLD-Verfeinerung (Abbildung 6.17) mit dem Programm GSAS [21], wurde mittels Direkter Methoden in der Raumgruppe  $I\bar{4}3m$  (Nr. 217) durch das Programm EXPO [18] erhalten. Die thermischen Auslenkungsparameter aller Atome konnten isotrop

<sup>i</sup>Dies war in [208] durchaus in Betracht gezogen worden, da die Halbwertsbreiten der Reflexe einer Synchrotronmessung von  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$  stark unterschiedlich waren. Dies ist jedoch wohl auf die übliche,  $2\theta$ -Abhängigkeit der Halbwertsbreiten (siehe Kapitel 2.1.4.1) zurückzuführen.

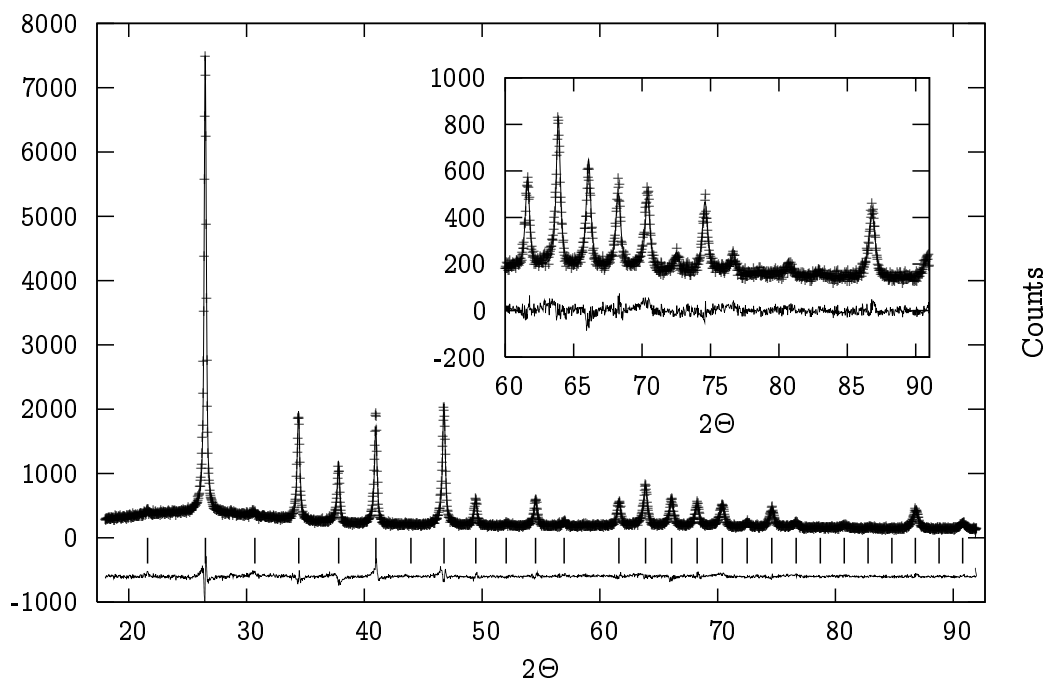


Abbildung 6.17: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) RÖNTGEN-Pulverdiffraktogramm sowie Differenz-Profil der RIETVELD-Verfeinerung von  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$ .

Tabelle 6.14: Kristallographische Daten von  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$ .

chemische Formel	$\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$	Schrittweite	$0,25^\circ$
Formelmasse (Zelle)	$1262,894 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	interne Schrittweite	$0,01^\circ$
Formeleinheiten	1	gem. Datenpunkte	7399
Kristallsystem, RG	kub., $I\bar{4}2m$ (Nr. 217)	$N_{obs}$	38
Gitterparameter	$a = 8,2422(2) \text{ \AA}$	Untergrundfunktion	Shifted Chebyshev
		Koeffizienten	8
Zellvolumen	$559,94(4) \text{ \AA}^3$	röntgen. Dichte	$3,745 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Strahlung	$\text{CuK}\alpha_1$	Profilfunktion	Pseudo Voigt
Diffraktometer	Stoe StadiP	R-Werte	$wR_p = 0,0744$
Detektor	lin. PSD, $\Delta 2\theta = 5^\circ$		$R_p = 0,0581$
$2\theta$ -Bereich [ $^\circ$ ]	$18,0 \leq 2\theta \leq 92$		$wR_{pBknd} = 0,0736$
Netzwerkdichte	$21,43 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$		$R_{pBknd} = 0,0614$
			$R(F^2) = 0,0798$

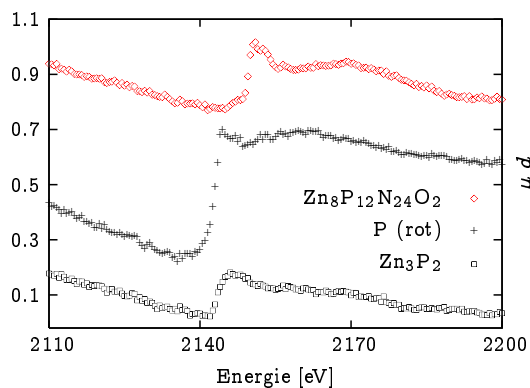
verfeinert werden, die von Zink anisotrop. Alle kristallographischen Daten und Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Tabelle 6.14 aufgeführt. Tabelle 6.15 zeigt Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$ . Tabelle 6.16 enthält die relevanten Atomabstände und Winkel.

Tabelle 6.15: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope bzw. anisotrope Auslenkungsparameter (Definition siehe 3.1.1) für  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$  aus der RIETVELD-Verfeinerung. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

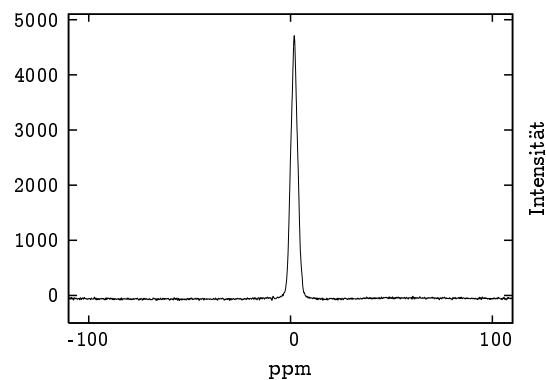
Atom	Wyck.	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}/iso$
O(1)	2a	0	0	0	0,02
Zn(1)	8c	0,1681(2)	$x$	$x$	0,0336
P(1)	12h	1/2	1/4	0	0,0149(7)
N(1)	24g	0,3996(4)	0,1368(3)	$y$	0,018(2)
			$U_{11} = U_{22} = U_{33}$		$U_{23} = U_{13} = U_{12}$
Zn(1)				0,0336(5)	0,0115(5)

Tabelle 6.16: Atomabstände und Bindungswinkel in  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$ . Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Atom	Abstand [ $\text{\AA}$ ]	Atome	Winkel
Zn(1)	N(1)	1,942(4)	N(1)-P(1)-N(1)	112,6(2) $^\circ$
	O(1)	2,400(2)		107,9(1) $^\circ$
P(1)	N(1)	1,681(2)	P(1)-N(1)-P(1)	120,1(2) $^\circ$
			Zn(1)-N(1)-P(1)	119,9(1) $^\circ$
			N(1)-Zn(1)-N(1)	104,1(2) $^\circ$



(a) XANES-Spektren (Nur jeder zweite Punkt ist eingezeichnet).



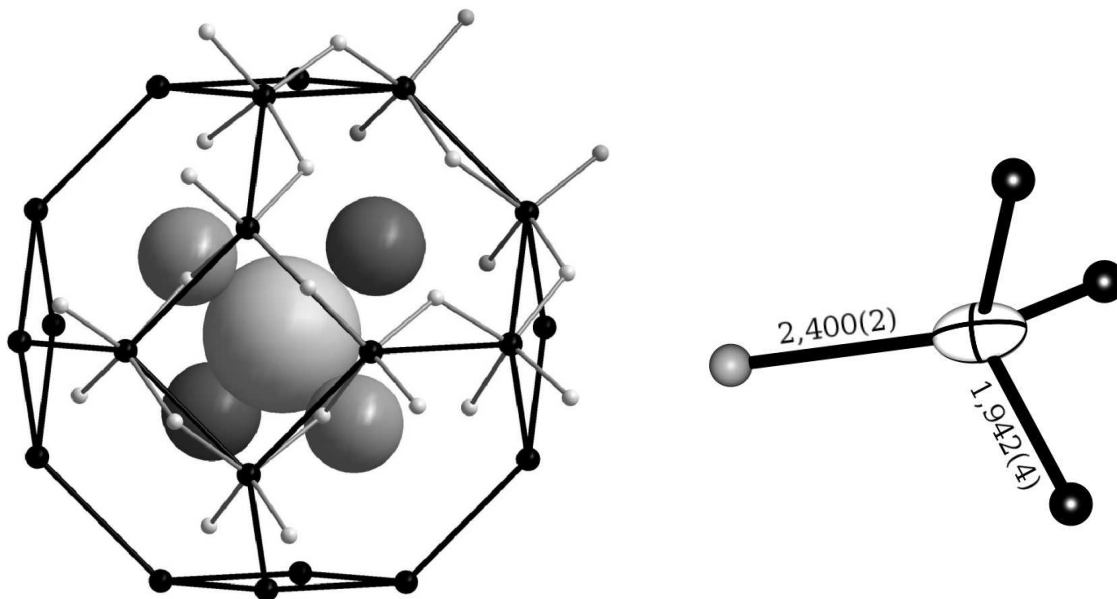
(b)  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektrum.

Abbildung 6.18:  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektrum von  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$  und XANES-Spektren von  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$ ,  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  und rotem Phosphor.

**6.6.7. Festkörper-NMR-Spektroskopie.**  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen von  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$  ergaben ein einziges Signal mit einer isotropen chemischen Verschiebung  $\delta(^{31}\text{P}) = 1,81 \text{ ppm}$  (Abbildung 6.18(b)). Diese Beobachtung steht in

Übereinstimmung mit dem Ergebnis der kristallographischen Untersuchungen, bei denen eine einzige Atomposition für Phosphor (WYCKOFF-Lage 12*d*) gefunden wurde. Das NMR-Spektrum wurde mit einem 2,5 mm-Doppelresonanzprobenkopf bei einer Rotationsfrequenz von  $\nu_{rot} = 25$  kHz (Konstanz 2 Hz) aufgenommen. Die Resonanzfrequenz der  $^{31}\text{P}$ -Kerne betrug 202,54 MHz und die Wartezeit zwischen den einzelnen Experimenten war 1024 s. Die chemischen Verschiebungswerte sind gegen 85 %ige Phosphorsäure auf einer Entschirmungsskala angegeben. Die Festkörper-NMR-spektroskopischen Messungen wurden von Herrn Professor Jürgen Senker, Universität Bayreuth (vormals LMU-München) durchgeführt.

**6.6.8. Strukturbeschreibung.**  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$  ist isotyp zu  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{X}_2$  mit  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$  [167],  $\text{Cd}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{S}_2$  [205],  $\text{Cd}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Se}_2$  und  $\text{Cd}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Te}_2$  [206] sowie der Hochdruckphase  $\text{Zn}_8[\text{B}_{12}\text{O}_{24}]\text{O}_2$  [216]. Die Verbindung weist die für P/N-Sodalithe typische dreidimensionale Gerüststruktur aus allseitig eckenverknüpften  $\text{PN}_4$ -Tetraedern (Abbildung 6.19(a)) auf. Diese bilden Vierer- und Sechseringe aus (Abbildung 6.19(a)), die wiederum gemeinsam die für Sodalithe und einige Zeolithe typischen Kuboktaeder, die sog.  $\beta$ -Käfige bilden (Abbildung 6.19(a), Hohlraum-Symbol  $_{p}[0\ 4^6\ 6^8]$ ). Im Zentrum dieser Käfige befindet sich ein  $\text{O}^{2-}$ -Ion, das tetraedrisch von vier  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen koordiniert ist. Zink ist seinerseits verzerrt tetraedrisch von einem  $\text{O}^{2-}$ -Ion und drei Stickstoffatomen des  $[\text{PN}_2]^-$ -Netzwerks koordiniert (Abbildung 6.19(b)). Die Bindungsabstände P-N (Tabelle 6.16) sind mit 1,681(2) Å erwartungsgemäß mit denen der isotypen Verbindungen  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{X}_2$  mit  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$  [167] vergleichbar ( $\text{X} = \text{S}$  1,645(5) Å;  $\text{X} = \text{Se}$  1,619(6) Å;  $\text{X} = \text{Te}$  1,630(4) Å). Ähnliches gilt für die Winkel N-P-N (Tabelle 6.16) der leicht bisphenoidisch verzerrten  $\text{PN}_4$ -Tetraeder, die in  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$  112,6(2) und 107,9(1)° betragen ( $\text{X} = \text{S}$  113,3(3), 107,6(2)°;  $\text{X} = \text{Se}$  114,0(3), 107,2(2)°;  $\text{X} = \text{Te}$  113,9(2), 107,3(1)°). Eine solche bisphenoidische Verzerrung ist typisch für viele Sodalithe. Hierdurch werden geringere Bindungswinkel P-N-P ermöglicht [217]. Die Winkel P-N-P sind mit 120,1(2)° deutlich kleiner als bei den Substitutionshomologen und ihre Beträge gehören zu den kleinsten bei hochkondensierten Phosphornitriden beobachteten (z.B. P-N-P ( $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ ) 119,0(9)° Kapitel 6.5, Tabelle 6.13 [218]). Bis zum  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Se}_2$  ist ein Anstieg des Winkels P-N-P zu verzeichnen. Er liegt bei  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{S}_2$  bei 124,2(4)° und bei  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Se}_2$  bei 128,2(1)°, während der Winkel P-N-P bei  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Te}_2$  etwa den gleichen Wert hat (128,1(3)°). Neben der bisphenoidischen Verzerrung der  $\text{PN}_4$ -Tetraeder liegt in  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$  wie auch in den isotypen Verbindungen eine gleichsinnige Verkippung [199] der  $\text{PN}_4$ -Tetraeder gegeneinander vor, was zu einer Symmetrierniedrigung zur Raumgruppe  $I\bar{4}3m$  gegenüber der topologisch höchstmöglichen Raumgruppensymmetrie  $Im\bar{3}m$  führt. Letztere wird z.B. bei  $[\text{Si}_{12}\text{O}_{24}](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$  [219] oder  $[\text{Si}_{12}\text{O}_{24}](\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2$  [220] beobachtet. Diese Verkippung bewirkt zudem eine Volumenverringerung der  $\beta$ -Käfige, was auch mit einer Verringerung der Winkel P-N-P einhergeht. Da eine weitere Verkippung der Tetraeder wegen zu kleiner Winkel P-N-P energetisch ungünstig wäre, kann das Volumen der  $\beta$ -Käfige in dieser Struktur nicht weiter reduziert werden. So ist der bemerkenswert



(a)  $\beta$ -Käfig in  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$  mit  $\text{OZn}_4$ -Tetraeder im Zentrum. Die Radien von O (Zentrum) und von den  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen entsprechen maßstabsgerecht den Ionenradien. Es sind nur die N-Atome (hellgrau) eines Sechser- und eines Viererrings eingezeichnet (P-Atome schwarz).

(b) Koordination von Zn(1) in  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$ . Die Bindungsabstände zu O(1) (grau) und N(1) (schwarz) sind in Å angegeben. Das Schwingungsellipsoid (70 % Wahrscheinlichkeit) von Zn(1) ist weiß eingezeichnet.

Abbildung 6.19: Kristallstruktur von  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$ .

große Bindungsabstand Zn–O von  $2,400(2)$  Å zu erklären, der im Bereich des Abstands Zn–S in  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{S}_2$  ( $2,358(2)$  Å) liegt und damit deutlich größer ist, als der Abstand Zn–O in Zinkoxid ( $1,975$  Å) [221]. Zink weicht aus, indem es drei Bindungen zu Stickstoffatomen des Tetraedernetzwerkes ausbildet, deren Bindungsabstand von  $1,942(4)$  Å im Bereich der Abstände Zn–N in Zinknitrid oder  $\text{ZnGeN}_2$  ( $2,01$  Å) [222] liegt. Dadurch entstehen elongierte Abstände Zn–O. Dieser Umstand wird auch durch das entlang der Raumdiagonalen elongierte Schwingungsellipsoid von Zn(1) sichtbar (Abbildung 6.19(b)). Der Abstand Zn–N ist darüberhinaus in allen isotypen Nitridophosphat-oxid Sodalithen erstaunlich ähnlich. Er beträgt bei  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{X}_2$  mit  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$   $2,024(6)$  Å,  $2,072(8)$  Å und  $2,030(5)$  Å. Aufgrund dieser Beobachtung kann darauf geschlossen werden, daß im Sodalith  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$  die drei Bindungen Zn–N gegenüber derjenigen zu O bevorzugt sind.

**6.6.9. Vorschläge für die Darstellung von  $\text{ZnP}_2\text{N}_4$ .** Die Reaktion zwischen Zinkmetall und  $\text{PN}(\text{NH})$  wird seit 1989 mit dem Hintergrund untersucht  $\text{ZnP}_2\text{N}_4$  darzustellen. Es wurde postuliert, daß dieses Nitridophosphat ausschließlich mit  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen gefüllte  $\beta$ -Käfige aufweist. Offenbar wurde aber die Kontamination käuflichen Zinkpulvers mit Sauerstoff unterschätzt, so daß die Darstellung von  $\text{ZnP}_2\text{N}_4$  (in der Sodalith-Bezeichnungsweise  $\text{Zn}_6\text{P}_{12}\text{N}_{24}$ ) nie gelang. Würde man frisch im Hochvakuum destilliertes Zinkmetall einsetzen, könnte die



Reduktion von  $\text{PN}(\text{NH})$  bei moderaten Temperaturen unterhalb von  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  gelingen. Alternativ könnte man die Reaktion von Zinknitrid mit  $\text{P}_3\text{N}_5$  unter Reinstbedingungen anstreben.

Gerade aber im Hinblick auf die Hochdruck-Hochtemperatursynthese könnte man zur Darstellung von  $\text{ZnP}_2\text{N}_4$  auf Zinkazid (Kapitel 4.15.3) und  $\text{P}_3\text{N}_5$  zurückgreifen. Es wäre interessant zu untersuchen, ob so die gleichen Phasen hergestellt werden können, oder ob sich unter Hochdruckbedingungen eine dichtere Phase zugunsten von  $\text{ZnP}_2\text{N}_4$  mit Sodalith-Struktur ausbildet. Erste Hinweise auf die Bildung einer neuen Phase wurden in dieser Arbeit bereits bei der Reaktion von Zinkazid mit  $\text{P}_3\text{N}_5$  bei 8 GPa und  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  gewonnen. Dabei wurden neben den Reflexen eines innenzentrierten kubischen Gitters auch Reflexe beobachtet, die sich wegen der ausgesprochen schlechten Kristallinität der Probe nicht indizieren ließen. Gleichwohl ist die Existenz von  $\text{ZnP}_2\text{N}_4$  unbewiesen und durchaus fraglich.

## 6.7. Manganhaltige Nitridophosphate

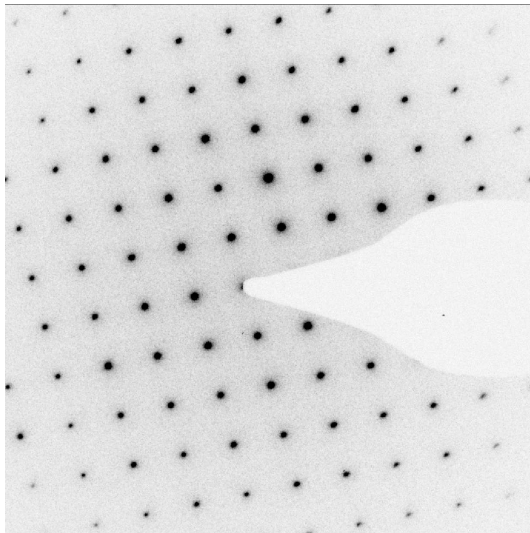
**6.7.1. Präparation.** In Ermangelung vollständig wasserstofffreien Manganazids wurde zunächst versucht, aus wasserstoffhaltigem Manganazid (Kapitel 4.14) und  $\text{P}_3\text{N}_5$   $\text{MnP}_2\text{N}_4$  zu gewinnen<sup>j</sup>. Dazu wurden die Edukte in einer Kugelmühle unter strengem Luftausschluß (Handschuhkasten) vermengt, fein gemahlen und bei 5 GPa und einer Temperatur von  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht, unter Verwendung des für Hochdruck-Hochtemperatursynthesen üblichen Aufbaus (Kapitel 1.5). Die Zeitspanne bis zum Erreichen der Reaktionstemperatur betrug 20 min, die Haltezeit 30 min und die Abkühlphase 15 min. Verwendet wurden Magnesiumoxid-Oktaeder mit 18 mm Kantenlänge. Das Reaktionsprodukt war ein grauer Feststoff.

**6.7.2. Bestimmung von Elementarzelle und Zusammensetzung.** Pulverdiffraktogramme (Abbildung 6.21), die an  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung aufgenommen wurden, konnten mit konventionellen Methoden nicht indiziert werden. Dies lag zum einen an der sehr schlechten Kristallinität der Proben, zum anderen an der Anwesenheit von Nebenphasen. Daher wurden die Zellparameter der in dem Produktgemenge vorhandenen kristallinen Hauptphase durch Elektronenbeugungsuntersuchungen bestimmt<sup>k</sup> (Abbildung 6.20). Die Kippserien an verschiedenen Kristallen ergaben für die Hauptphase eine orthorhombische Zelle mit den Gitterparametern  $a = 8,26$ ;  $b = 7,74$  und  $c = 4,64\text{ \AA}$  mit einem Zellvolumen von  $296,6\text{ \AA}^3$ . Anhand der beobachteten Regeln für das systematische Auftreten von Beugungsreflexen wurde die Raumgruppe  $Pnnm$  bestimmt. Abbildung 6.21 zeigt einen in der Raumgruppe  $Pnnm$

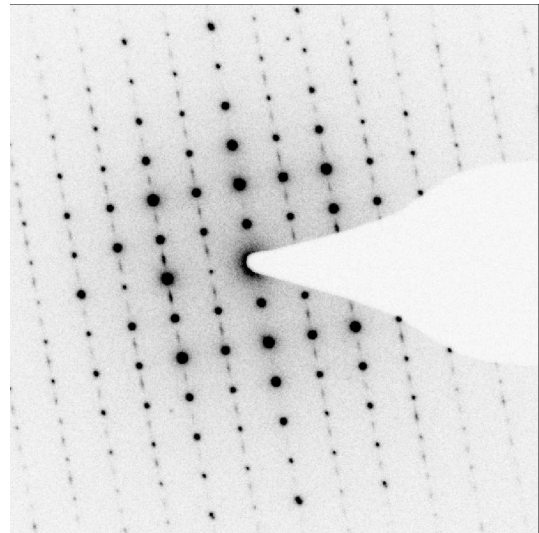
---

<sup>j</sup>wasserstofffreies Manganazid wurde erst gegen Ende dieser Arbeit synthetisiert, so daß Experiment damit nicht mehr durchgeführt werden konnten.

<sup>k</sup>An dieser Stelle sei Herrn T. Rosenthal für seine Unterstützung bei den Elektronenbeugungsuntersuchungen gedankt.



(a) Beugungsbild der Zone [001] eines Kristallites ohne Überstruktur.



(b) Beugungsbild der Zone [001] eines Kristallites mit Überstruktur.

Abbildung 6.20: Elektronenbeugungsbilder an „ $\text{MnP}_5\text{N}_9$ “.

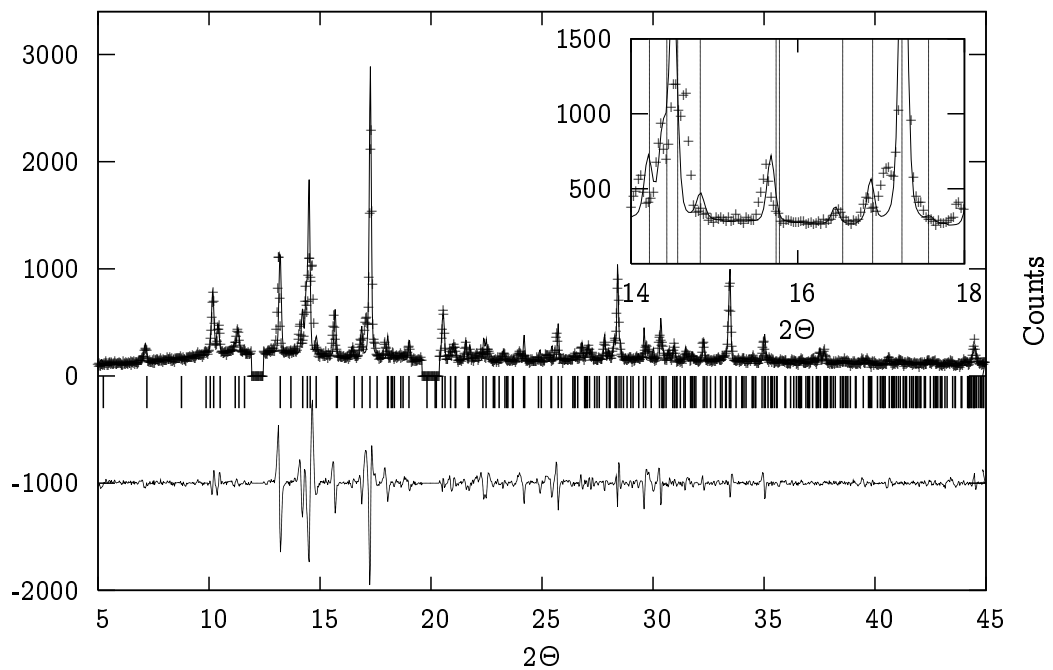


Abbildung 6.21: Pulverdiffraktogramm und LeBAIL-Fit von „ $\text{MnP}_5\text{N}_9$ “. Die erlaubten Reflexe der mittels Elektronenbeugung gefundenen Elementarzelle sind durch senkrechte Balken markiert.

durchgeführten LEBAIL-Fit unter Verwendung der aus den Elektronenbeugungsuntersuchungen gewonnenen Zellparametern. Daraus ist ersichtlich, daß die meisten Reflexe des Pulverdiffraktogramms durch die orthorhombische Phase erklärt werden können, die Reflexe von anderen kristallinen Beimengungen wurden ausgeschnitten. Die verfeinerte Zelle hat die Gitterparameter  $a = 8,195(1)$ ;  $b = 7,7586(7)$  und  $c = 4,6182(4)$  Å. Das Volumen der verfeinerten Zelle beträgt  $293,6(7)$  Å<sup>3</sup>. Aufgrund der sehr schwachen Beugungsdaten waren *ab-initio* Strukturlösungen nicht erfolgreich. Tempern der Probe in einem Einschlußrohr aus Kieselglas unter Stickstoffatmosphäre verbesserte die Kristallinität der Probe nur unwesentlich. Weiterhin enthielt das Gemenge Kristallite, welche klare Anzeichen von Überstrukturbildung zeigten (Abbildung 6.20(b)).

Aufgrund der Anwesenheit einiger unidentifizierter zum Teil kristalliner Nebenphasen kann sich die Bestimmung der Zusammensetzung der hochkondensierten orthorhombischen Mn/P/N-Phase nur auf EDX-Analysen stützen. Ihre mittlere Zusammensetzung wurde an 11 Kristalliten zu  $\text{Mn}_3\text{P}_{5,44}\text{N}_{9,46}$  bestimmt. Unter der Voraussetzung, daß Phosphor ausschließlich in der Oxidationsstufe +V vorliegt und Ladungsausgleich herrscht, kommt man zur elektroneutralen Formel  $\text{MnP}_5\text{N}_9$ . Die Annahme einer solchen Zusammensetzung ist in Anbetracht der recht großen Meßfehler der EDX-Methode besonders bei Leichtatomen durchaus vertretbar und sinnvoll. An dieser Stelle sei angemerkt, daß Nitridophosphate mit der Zusammensetzung  $\text{M}^{+II}\text{P}_5\text{N}_9$  (Kondensationsgrad  $\kappa = 0,5556$ ) bislang nicht existieren. Sollte sich die Existenz der Verbindung „ $\text{MnP}_5\text{N}_9$ “ in späteren Versuchen bestätigen, müßte diese auch einen neuen Strukturtyp aufweisen.

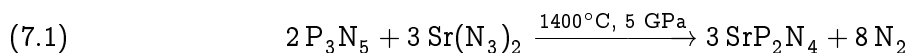


## Nitridophosphate mit Megakalsilit-Struktur

Die Synthese und vor allem die Strukturuntersuchungen an Nitridophosphaten, die die Megakalsilit-Überstruktur oder Abkömmlinge davon ausbilden, nehmen in dieser Arbeit einen besonderen Raum ein. Es konnte eine Reihe von Vertretern dieser Verbindungsklasse synthetisiert und umfassend charakterisiert werden. Gegenstand der folgenden Kapitel ist die Darstellung und Strukturbestimmung, sowie die Analyse und der Vergleich der Strukturen von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ ,  $\text{CaP}_2\text{N}_4$ ,  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$  mit  $x = 0,5$  und  $\text{CdP}_2\text{N}_4$ .

### 7.1. $\text{SrP}_2\text{N}_4$

**7.1.1. Präparation.**  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  wurde mittels Hochdruck-Hochtemperatursynthese dargestellt. Zur Druckübertragung wurden Chromoxid-dotierte Magnesiumoxid-Oktaeder mit 18 mm Kantenlänge verwendet, in Verbindung mit dem üblichen in Kapitel 1.5 beschriebenen Aufbau. Die Bornitridkapsel wurde mit einem Gemenge aus Strontiumazid (Kapitel 4.4 auf Seite 48) und teilkristallinem Phosphor(V)-nitrid [49] (Kapitel 5.3 auf Seite 93) gefüllt, das zuvor in einer Kugelmühle innig vermengt und verrieben wurde. Das Assembly wurde bei Raumtemperatur in 3 h auf 5 GPa gebracht und dann innerhalb von 25 min auf 1400 °C aufgeheizt. Nach 40 min wurde die Probe innerhalb von 70 min auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach erfolgter Reaktion (Gleichung 7.1) wurde das Assembly binnen 7 h langsam dekomprimiert, und es konnte nach Aufbrechen des Magnesiumoxid-Oktaeders 75 bis 95 mg farbloses, zu einem kompakten Körper gesintertes  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  isoliert werden.



**7.1.2. Strukturbestimmung durch Methodenkombination.** Wie bereits erwähnt, konnten von hochkondensierten Nitridophosphaten bislang keine Einkristalle gewonnen werden. So stützt sich auch bei  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  die Kristallstrukturlösung allein auf Experimente, die an Pulvern vorgenommen wurden. Nur anhand von RÖNTGEN-Beugungsexperimenten konnte die  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ -Struktur jedoch nicht bestimmt werden, da  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  eine komplizierte Überstruktur ausbildet. Daher war für die Strukturbestimmung die Kombination von Elektronenbeugung und Elektronenmikroskopie,  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie sowie Neutronen- und

Synchrotron-Beugungsexperimenten notwendig<sup>a</sup>. Es wurde die Strategie verfolgt, zunächst aus Elektronenbeugungsexperimenten (Kapitel 7.1.2.1) die Elementarzelle von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  zu ermitteln, da sich die Pulverdiffraktogramme einer Indizierung mit den gängigen Algorithmen entzogen (WERNER- [120] und VISSER-Algorithmus [127] *Überstrukturproblem*, Kapitel 7.1.2.3). Wichtige ergänzende Hinweise auf die Raumgruppe wurden mit  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-spektroskopischen Experimenten durch Auswertung der WYCKOFF-Spektren erhalten (Kapitel 7.1.2.2) sowie durch Bestimmung der *planaren Symmetriegruppen* von hochaufgelösten transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen (Kapitel 7.1.2.1) gewonnen. Die Strukturlösung erfolgte dann unter den entsprechenden einschränkenden Bedingungen aus den integrierten Intensitäten von Synchrotron-Beugungsdaten mittels Direkter Methoden sowie Differenz-FOURIER und Differenz-PATTERSON-Methoden.

Das so gewonnene Strukturmodell wurde mit dem RIETVELD-Verfahren verfeinert und anschließend durch Vergleich von Simulationen hochaufgelöster transmissionselektronenmikroskopischer Aufnahmen mit den Experimenten auf Richtigkeit geprüft (Kapitel 7.1.2.4). Weiterhin wurden RIETVELD-Verfeinerungen von Beugungsdaten (Kapitel 7.1.2.3), die mit Synchrotron- und Neutronenstrahlung gewonnen wurden, miteinander verglichen und auf Konsistenz geprüft. Mittels NMR-RIL- und NMR-TOBSY-Methoden wurde versucht, die NMR-Spektren möglichst umfassend zu erklären und detailliert zu interpretieren (Kapitel 7.1.2.5). Alle Experimente bestätigten die Richtigkeit des Strukturmodells im Rahmen der Meßgenauigkeit.

7.1.2.1. *Bestimmung der Elementarzelle.* Bei Pulverdiffraktogrammen von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ , die mit einem konventionellen Labordiffraktometer (Stoe, StadiP) unter Verwendung von  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung aufgenommen wurden, konnten lediglich die Hauptreflexe mit dem WERNER- [120] und VISSER-Algorithmus [127] indiziert werden (Basisstrukturzelle, hexagonal,  $a = 9,9$ ;  $c = 8,1 \text{ \AA}$ ;  $V = 685 \text{ \AA}^3$ ). Pulverdiffraktogramme, welche mit Synchrotronstrahlung aufgenommen werden, zeigen im allgemeinen wesentlich kleinere Halbwertsbreiten und – bedingt durch größere Strahlintensität und bessere Instrumentierung – ein deutlich größeres Signal-zu-Rausch-Verhältnis, als an konventionellen Diffraktometern erhaltene Beugungsdaten (Kapitel 2.1.5). Dennoch konnten nicht alle Reflexe des mit Synchrotronstrahlung registrierten Diffraktogramms ( $\lambda = 0,7996 \text{ \AA}$ , SNBL-Beamline, Grenoble; Abbildung 7.1(a)) wegen der schwachen Ausprägung der Überstruktur (Abbildung 7.1(b)) indiziert werden. Daher erfolgte die Indizierung der Elementarzelle von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  anhand von Elektronenbeugungsbildern (Abbildung 7.2) an kleinen  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ -Kristalliten, deren Abmessungen nach einer typischen Synthese (Kapitel 7.1.1) im Bereich von 200 bis maximal 800 nm liegen (Kapitel 7.1.2.4, Abbildung 7.4(d)). Die Beugungsaufnahmen wurden an einem Philips CM 30 Mikroskop (Kapitel 2.3) bei einer Wellenlänge  $\lambda = 0,01969 \text{ \AA}$ , die einer Beschleunigungsspannung von 300 keV entspricht, im

<sup>a</sup>Bereits LANDSKRON und SCHMID [178] hatten erste Versuche unternommen  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  darzustellen und dessen Kristallstruktur zu bestimmen. Die Überstruktur wurde jedoch nicht erkannt und ein gemitteltes Strukturmodell vorgeschlagen.

SAD-Modus aufgenommen. Dabei wurde die Indizierung anhand von Beugungsbildern der [001]-, [010]-, [111]- und [100]-Zone durchgeführt (Abbildung 7.2), die zu einer hexagonalen schwach ausgeprägten Überstrukturzelle mit  $a = 17,10 \text{ \AA}$ ;  $c = 8,10 \text{ \AA}$  und  $V = 2050 \text{ \AA}^3$  führte. Eine LEBAIL-Anpassung lieferte die verfeinerten Parameter  $a = 17,1029(8) \text{ \AA}$  und  $c = 8,10318(5) \text{ \AA}$  (LEBAIL-Anpassung der Synchrotronmessung siehe Kapitel 7.1.2.3). Abbildung 7.2(a) auf Seite 175 zeigt das Beugungsbild der [001]-Zone. Die durch Indizierung der Pulverdiffraktogramme gefundene Basisstrukturzelle (blau) und die Überstrukturzelle (rot) sind einander gegenübergestellt.

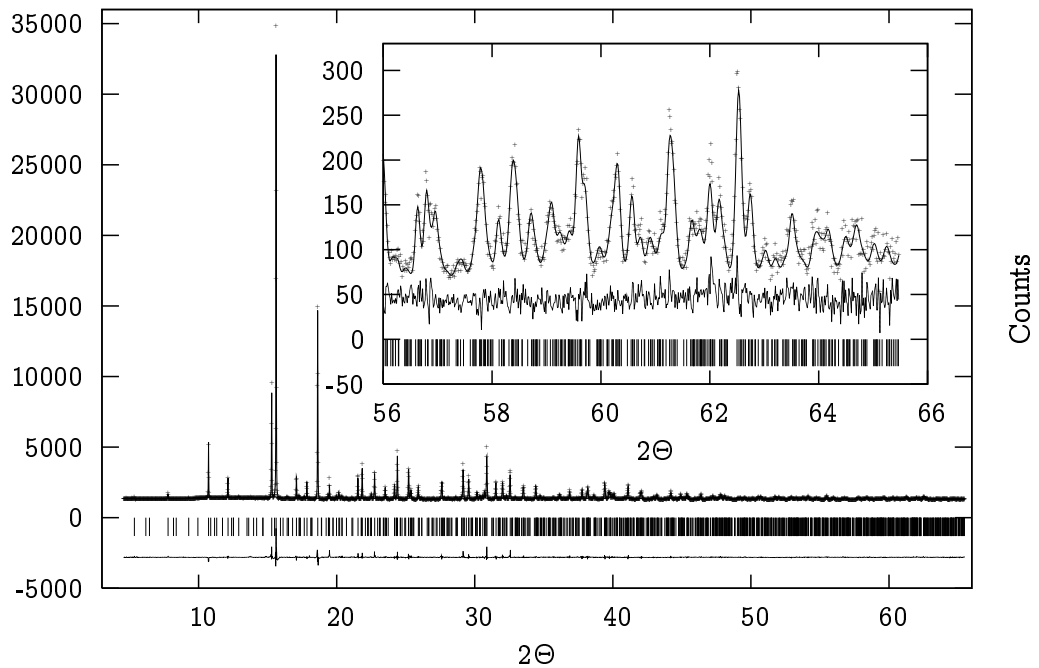
Durch Kippserien (Abbildung 7.3) um  $a^*$  und  $b^*$  konnte trigonale Symmetrie der Zelle ausgeschlossen werden, da sich die Beugungsbilder, die durch Kippung um den gleichen Winkelbetrag um  $a^*$  und  $b^*$  aufgenommen wurden, paarweise gleichen<sup>b</sup>. Feinbereichsbeugung in der [001]-Zone ergab für das Beugungsbild die LAUE-Symmetrie  $\frac{6}{m}$  wegen der *Abwesenheit* zweizähliger Achsen in der  $ab$ -Ebene. Der paarweise Vergleich der Reflex-Intensitäten neben den in Abbildung 7.2(d) eingezeichneten Achsen  $a^*$  und  $b^*$  offenbart deren unterschiedliche Intensitäten. Vergleich mit SAD-Beugungsbildern derselben Zone läßt den Schluß zu, daß die Mehrheit der SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>-Kristallite verzwillingt vorliegt, da die Beugungsaufnahmen mit vollem Elektronenstrahl durchaus zweizählige Achsen in der  $ab$ -Ebene aufweisen (Abbildung 7.2(a)).

Die Auswertung von HRTEM-Aufnahmen an SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>-Kristalliten ergab senkrecht zu [001] die planare Symmetriegruppe  $p6$  des Beugungsbildes und für [010] die planare Symmetriegruppe  $pg$  ( $b' = c$ ). Somit kommen von denjenigen Raumgruppen mit LAUE-Symmetrie  $\frac{6}{m}$  nur solche in Betracht, deren Projektionen entlang der Richtungen [001] und [010] entsprechende Symmetrie zeigen. Dies sind die Raumgruppen  $P6_1$  (Nr. 169),  $P6_5$  (Nr. 170) und  $P6_3$  (Nr. 173). Die planaren Symmetriegruppen von ebenen Projektionen bestimmter kristallographischer Richtungen können für alle Raumgruppen den *International Tables for Crystallography* [35] entnommen werden.

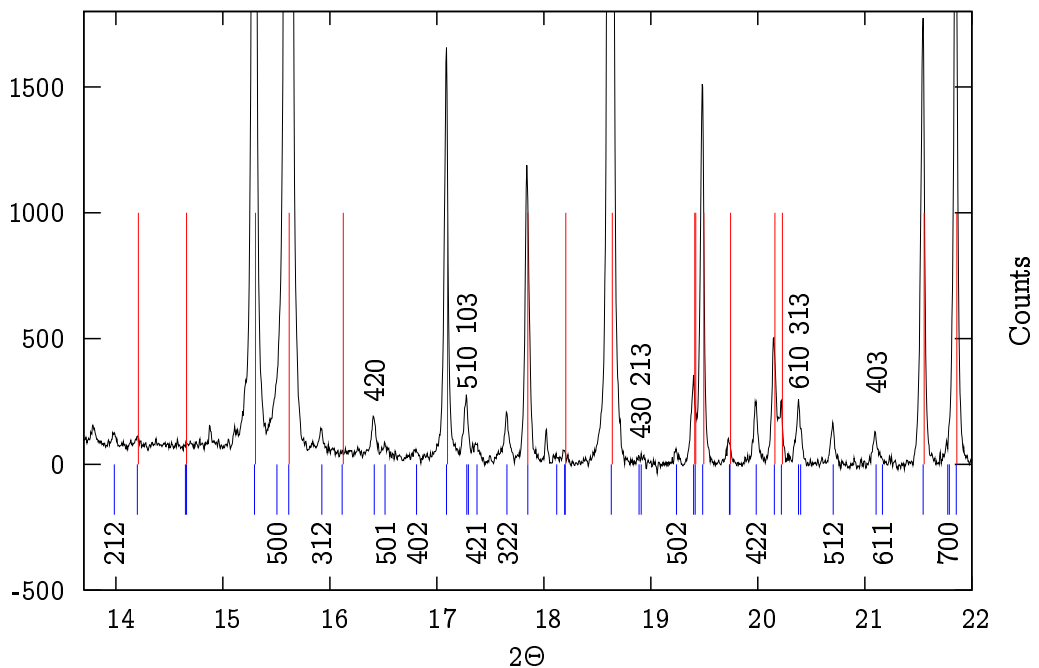
7.1.2.2. <sup>31</sup>P-Festkörper-NMR-Spektroskopie. Indirekte Informationen über die Raumgruppe kann auch aus Festkörper-NMR-Spektren gewonnen werden, da die Anzahl der beobachteten NMR-Resonanzen in direktem Zusammenhang mit der Anzahl der kristallographisch inäquivalenten Positionen steht und das Integral einer NMR-Resonanz mit der Multiplizität einer kristallographischen Lage, auf der sich das signalgebende Atom befindet, korrespondiert [223]. Das vollständig relaxierte, bei einer Feldstärke  $B_0 = 17,62 \text{ T}^c$  ( $\nu_0 = 303,7 \text{ MHz}$ ) gemessene <sup>31</sup>P-Festkörper-NMR-MAS-Spektrum zeigt fünf unterscheidbare Signale ( $A, B, \dots E$ ) bei  $-27,83$ ,  $-23,41$ ,  $-17,06$ ,  $-15,48$  und  $-14,10 \text{ ppm}$  mit einem Intensitätsverhältnis von  $1 : 1 : 3 : 2 : 1$  (Abbildung 7.5). Weiterhin zeigten <sup>31</sup>P-RIL-Experimente (Abbildung 7.5), mit denen man die räumliche Nachbarschaft resonanzgebender <sup>31</sup>P-Atome nachweisen kann, die

<sup>b</sup>Bei trigonaler Symmetrie ist der Blick entlang  $a^*$  und  $b^*$  *unterscheidbar* und somit ergeben Kippungen auch unterschiedliche Beugungsmuster.

<sup>c</sup>Die Festkörper-NMR-Experimente am  $17,62 \text{ T}$  Magneten wurden freundlicherweise durch Herrn Dr. S. Steuernagel, Bruker, Karlsruhe, durchgeführt.



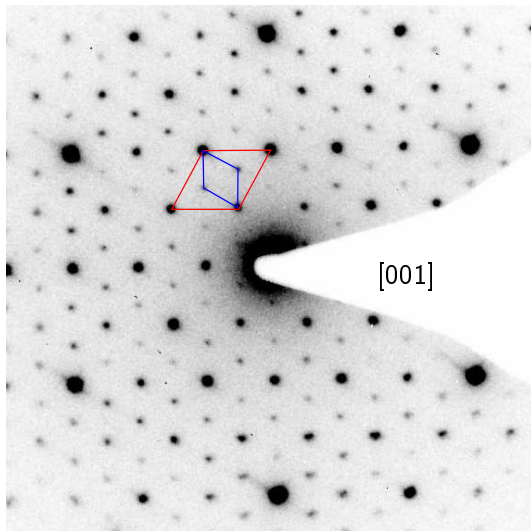
(a) Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) RÖNTGEN-Pulverdiffraktogramm sowie Differenz-Profil der RIETVELD-Verfeinerung von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  (Synchrotronmessung, Übersicht). Die erlaubten Reflexe sind mit senkrechten Balken markiert.



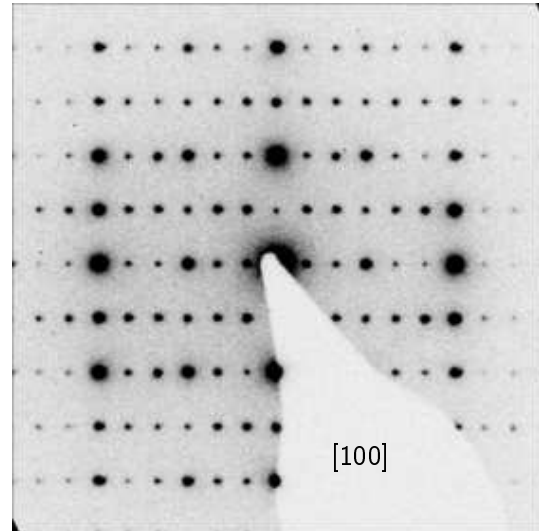
(b) Grundstruktureflexe (rot) und Reflexe der Überstrukturzelle (blau) an einem Pulverdiffraktogramm von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  (Synchrotronmessung). Erkennbar ist die geringe Intensität der Überstruktureflexe. So beträgt die Intensität des 422-Reflexes – eines der *stärkeren* Überstruktureflexe – nur 0,52% der Intensität des 222-Reflexes (Hauptreflex, neben 500).

Abbildung 7.1: Synchrotronmessung mit hoher Winkelauflösung an einer  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ -Probe mit der Wellenlänge  $\lambda = 0,7996 \text{ \AA}$ , SNBL-Beamline, Grenoble.

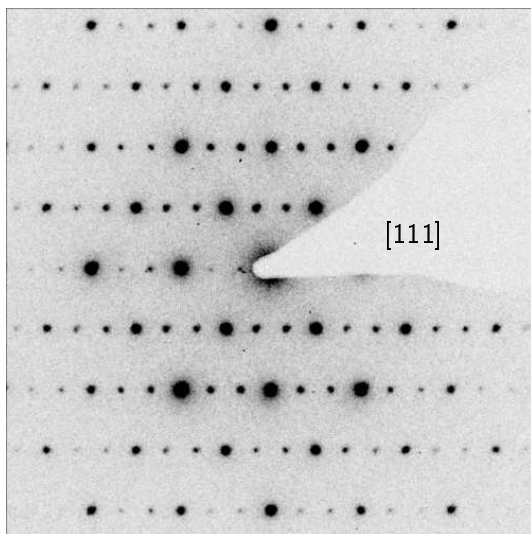




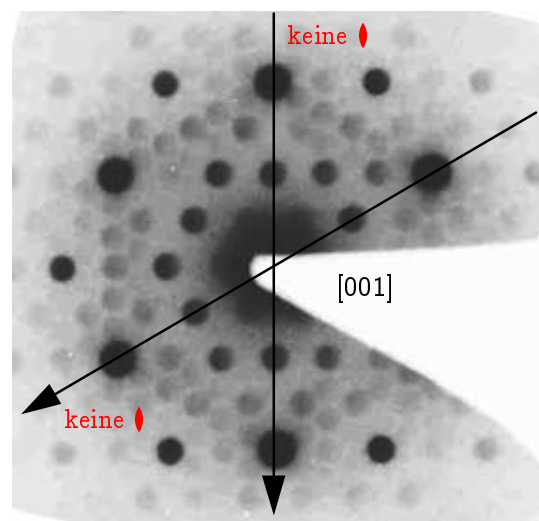
(a) [001]-Zone mit eingezeichneter Zelle der Basisstruktur (blau) und Überstrukturzelle (rot). Verzwilligung ist der Grund für das Auftreten von zweizähligen Achsen in den Richtungen [120] und [100].



(b) Beugungsbild der [100]-Zone.



(c) Beugungsbild der [111]-Zone.



(d) Feinbereichsbeugung an einem  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ -Kristalliten ([001]-Zone). In der  $ab$ -Ebene liegen keine zweizähligen Achsen. Die Pfeile zeigen  $a^*$  und  $b^*$ .

Abbildung 7.2: Feinbereichs- und SAD-Beugungsbilder verschiedener Zonen an  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ -Kristalliten. Die schwachen Überstrukturreflexe sind in den Abbildungen 7.2(a) bis 7.2(c) zur besseren Erkennbarkeit intensiviert worden und fallen in Wirklichkeit deutlich schwächer aus.

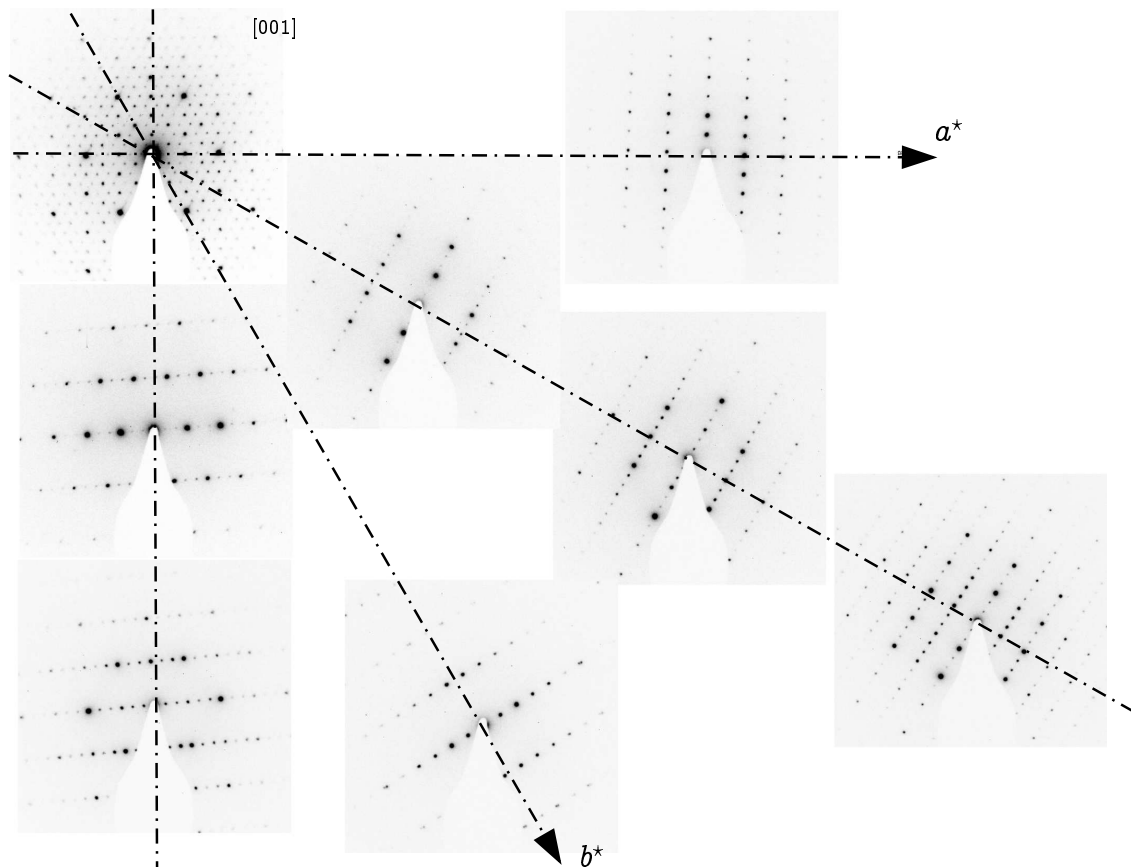
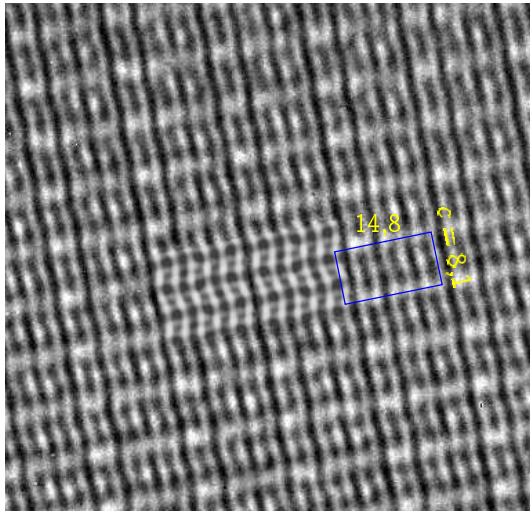


Abbildung 7.3:  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ : Kippserie um  $a^*$  und  $b^*$ . Die Beugungsbilder sind *paarweise* gleich (Kippung um jeweils gleiche Winkelbeträge). Daher können trigonale Raumgruppen ausgeschlossen werden.

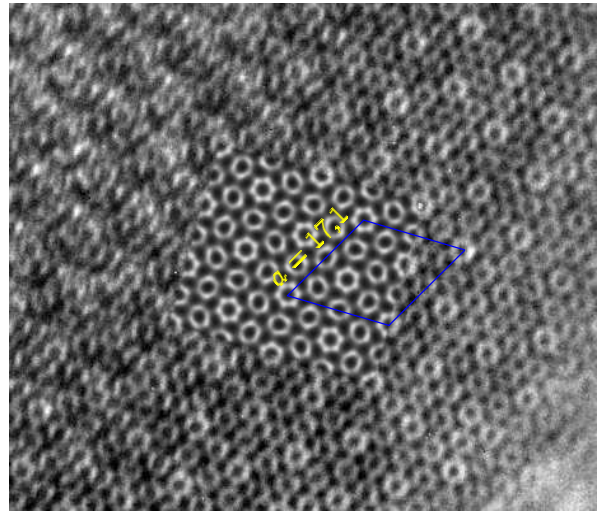
Phasenreinheit der untersuchten  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ -Proben. Die bei den  $^{31}\text{P}$ -RIL-Experimenten gewählte Mischzeit von 20 ms entspricht einem Spindiffusionsradius von etwa  $30 \text{ \AA}$  und liegt damit in der Größenordnung von zwei Zelltranslationen. Die Linienbreiten der Signale *C* und *D* im 1D-Spektrum sind mit einer Halbwertsbreite von 250 Hz signifikant größer als diejenige der Signale *A*, *B* und *E* (FWHM 200 Hz). Diese Verbreiterung der Signale *C* und *D* könnte drei unterschiedliche Ursachen haben:

- (1) Die Linienverbreiterung könnte durch Quadrupolkopplung mit benachbarten  $^{14}\text{N}$ -Kernen zustandekommen. Da dieser Effekt proportional zur Feldstärke des Magneten ist, ist er bei geringeren Feldstärken stärker ausgeprägt als bei hohen. Messungen bei  $\nu_0 = 162,0 \text{ MHz}$  ( $9,4 \text{ T}^{\text{d}}$ ) und  $\nu_0 = 202,5 \text{ MHz}$  ( $11,7 \text{ T}$ ) ergaben ähnliche Linienbreiten, so daß der Einfluß der  $^{14}\text{N}$ -Quadrupolkopplung als sehr gering eingeschätzt wird.

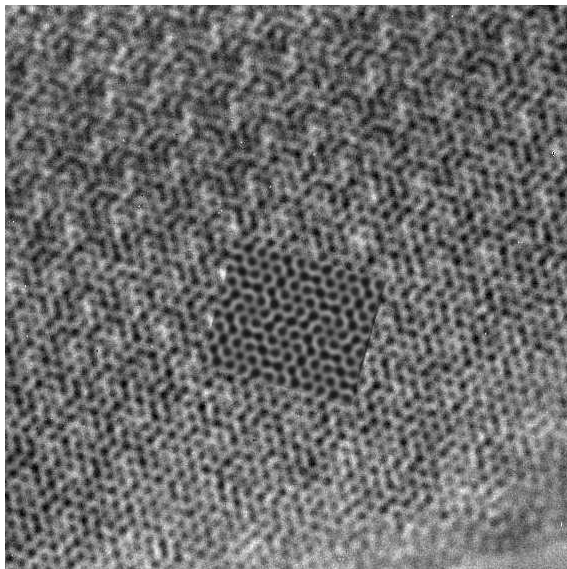
<sup>d</sup>Die Festkörper-NMR-Experimente am 9,4 T Magneten wurden an der Universität Bayreuth von Frau L. Seyfarth durchgeführt.



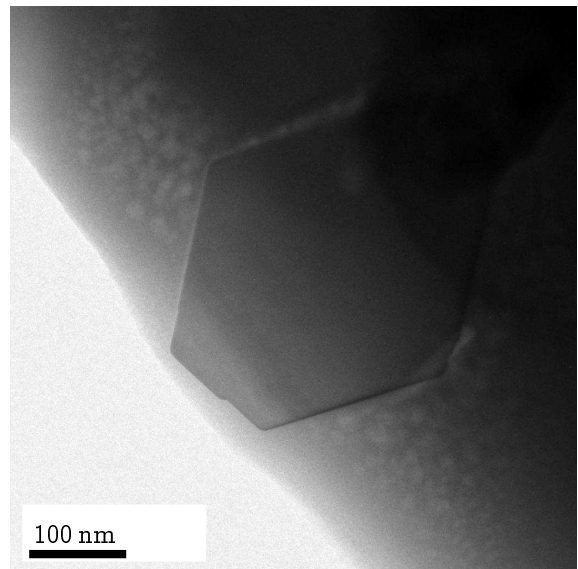
(a) HRTEM-Abbildung und Simulation senkrecht zur  $[010]$ -Zone mit eingezeichneter Elementarzelle (Überstruktur, blau) und Simulation.



(b) HRTEM-Abbildung und Simulation senkrecht zur  $[001]$ -Zone mit eingezeichneter Elementarzelle (Überstruktur, blau) und Simulation.



(c) HRTEM-Abbildung und Simulation senkrecht zur  $[001]$ -Zone.



(d) TEM-Abbildung eines  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ -Kristallits typischer Abmessung. Die Kantenwinkel betragen  $120^\circ$  ( $ab$ -Ebene, Zwillings).

Abbildung 7.4: HRTEM-Abbildungen und Simulationen derselben bei  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  in ausgewählten kristallographischen Richtungen. Es ist ersichtlich, daß die Simulationen mit den Messungen gut übereinstimmen und insbesondere die planaren Symmetrieelemente in Simulation und Experiment die gleichen sind. Abmessungen der eingezeichneten Elementarmaschen in  $\text{\AA}$ .

- (2) Anisotrope Größenverteilung sehr kleiner Kristallite könnte variierende Linienbreiten im  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-MAS-Spektrum verursachen, wenn die Kristallite nicht deutlich größer sind als der Spindiffusionsradius. Die Diagonalpeaks des  $^{31}\text{P}$ -RIL-Spektrums (Abbildung 7.5 (A) (c)) sind aber ähnlich breit wie die Crosspeaks, was zeigt, daß die Kristallite wesentlich *größer* sind als der Spindiffusionsradius. Weiterhin zeigten TEM-Aufnahmen (Kapitel 7.1.2.4), daß die kleinsten, in den  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ -Proben aufgefundenen Kristallite, einen Durchmesser von ca. 200 nm haben. Somit ist die Linienverbreiterung der Signale *C* und *D* nicht auf eine anisotrope Größenverteilung der  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ -Kristallite zurückzuführen.
- (3) Die wahrscheinlichste und naheliegendste Ursache für die Linienverbreiterung, die im Folgenden als Arbeitshypothese verwendet werden soll, sind ähnliche, aber nicht gleiche chemische Verschiebungen von  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen, die nicht einzeln aufgelöst werden können.

Folgt man der Arbeitshypothese (Ursache Nr. 3, s.o.), so sollte der Effekt der Linienverbreiterung der Signale *C* und *D* bei größeren magnetischen Feldstärken deutlicher hervortreten als bei kleinen Feldstärken. Die Brauchbarkeit von Arbeitshypothese 3 wird dadurch bestätigt, daß bei hohen Feldstärken (17,62 T) nur die Signale *C* und *D* Verbreiterung gegenüber den Signalen *A*, *B* und *E* zeigen. Messungen bei einer Feldstärke des Magneten von 9,4 T zeigten keine signifikanten Unterschiede in den Halbwertsbreiten der Signale *A*, *B*, ... *E*. Entfaltung des Spektrums (Abbildung 7.5 (A) (b)) unter Annahme gleicher Halbwertsbreiten ergab sieben Resonanzen mit einem Intensitätsverhältnis  $A : B : C1 : C2 : D1 : D2 : E = 1 : 1 : 2 : 1 : 1 : 1 : 1$ . Geht man zunächst davon aus, daß das Signal mit der höchsten Intensität (*C1*) zu einem P-Atom auf einer allgemeinen Lage mit der Multiplizität  $n$  gehört, dann müssen alle anderen Signale zu P-Atomen gehören, deren Lagemultiplizität  $\frac{n}{2}$  beträgt. In Verbindung mit den möglichen Raumgruppen  $P6_1$  (Nr. 169),  $P6_5$  (Nr. 170) und  $P6_3$  (Nr. 173) (Kapitel 7.1.2.1) ist dies bei einem dichten Netzwerk, wie es bei  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  ausgebildet wird, jedoch äußerst unwahrscheinlich. Ebenso sollten bei der erwarteten Netzwerkdichte von 22 bis 24 T/1000Å<sup>3</sup> (siehe auch Kapitel 7.1.3, Seite 188) und dem mittels Elektronenbeugung und LE<sub>B</sub>A<sub>I</sub>L-Fit bestimmten Zellvolumen von 2052,69(2) Å<sup>3</sup> etwa 48 P-Atome pro Zelle vorhanden sein. Daher können die beobachteten  $^{31}\text{P}$ -Signale nur sinnvoll unter der Annahme von *acht* Einzelsignalen mit jeweils *gleicher* Intensität erklärt werden, die von acht kristallographisch unterscheidbaren P-Atomen auf der allgemeinen Lage hervorgerufen werden. Die Lagen sollten aufgrund obiger Überlegungen eine Multiplizität von 6 aufweisen. Bei den Raumgruppen  $P6_1$  und  $P6_5$  erfüllt die allgemeine WYCKOFF-Lage *6a* diese Bedingung, bei der Raumgruppe  $P6_3$  ist es die allgemeine WYCKOFF-Lage *6c*.

7.1.2.3. *Pulverdiffraktometrie und Strukturlösung von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$* . Ein Modell-gewichteter LE<sub>B</sub>A<sub>I</sub>L-Fit zur Gewinnung der integrierten Intensitäten und Verfeinerung der Zellparameter wurde auf Basis der Synchrotrondaten (Abbildung 7.1(a) auf Seite 174) bei allen in Frage

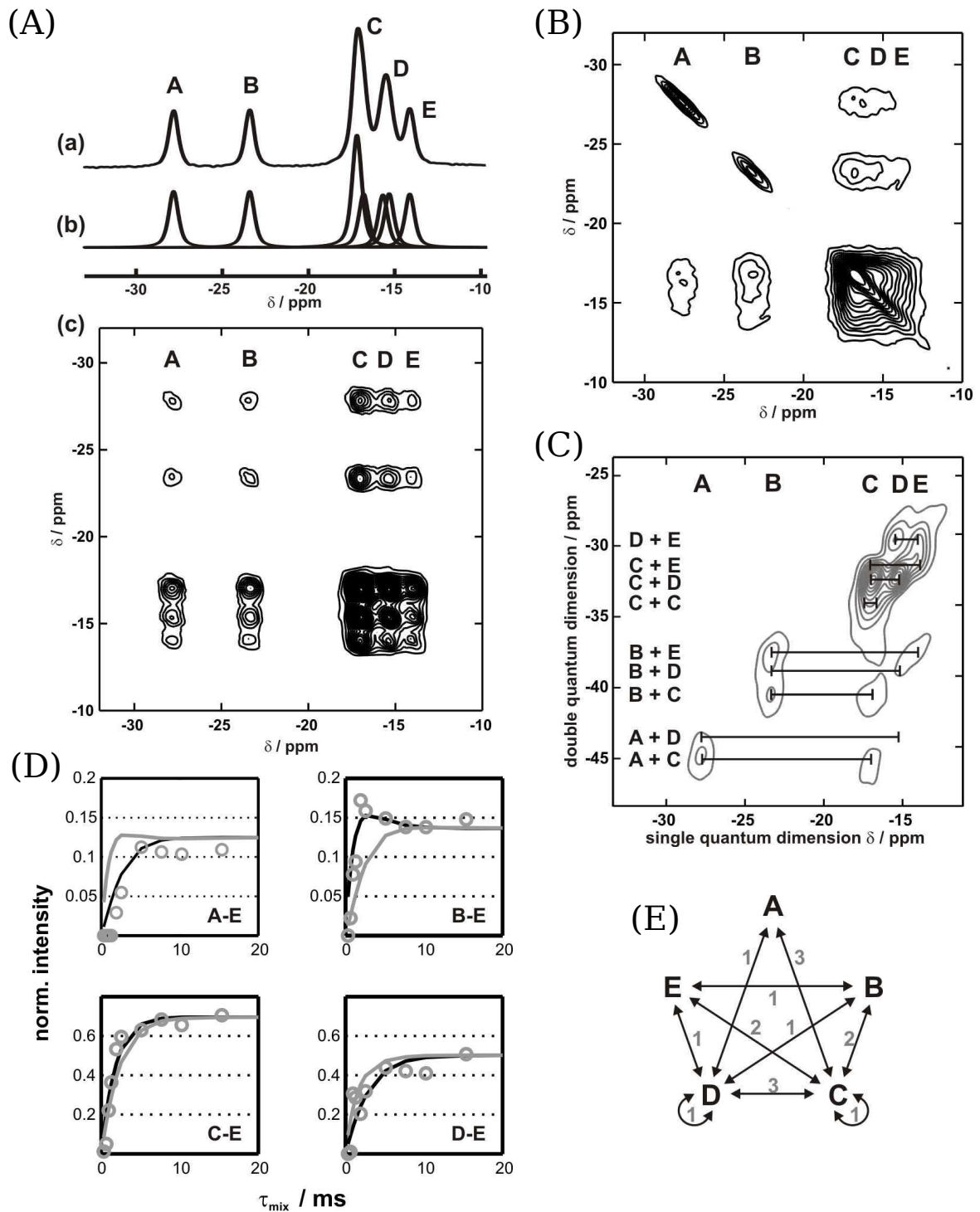


Abbildung 7.5: <sup>31</sup>P-Festkörper-NMR-Spektren von SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. (A): 1D-MAS-Spektrum (a), Entfaltung (b) und 2D-MAS-RIL-Spektrum (c),  $\nu_0 = 202,5$  MHz,  $\tau_{\text{misch}} = 20$  ms (Off-Diagonal Peaks erscheinen nur für räumlich benachbarte P-Atome innerhalb eines Radius von ca. 30 Å). (B): 2D-R-TOBSY-Spektrum,  $\tau_{\text{misch}} = 21$  ms,  $\nu_0 = 121,5$  MHz. Nur Paare von <sup>31</sup>P-Atomen, die über N-Brücken verbunden sind, ergeben im R-TOBSY-Spektrum Off-Diagonalpeaks. (C): INADEQUATE-Spektrum (D): Vergleich von experimentellen (Kreise) und mittels Strukturmodell (Kapitel 7.1.3) berechnete Aufbaukurven (Linie) aus RIL-Experimenten mit der besten Übereinstimmung. (E): Verbindungen zwischen den Signalen A bis E nach der Analyse der R-TOBSY- und INADEQUATE-Spektren.

kommenden Raumgruppen ( $P6_1$  (Nr. 169),  $P6_5$  (Nr. 170) und  $P6_3$  (Nr. 173)) mit dem Programmpaket GSAS [21] durchgeführt. Mit Ausnahme der Wichtung an einem unvollständigen Strukturmodell ist dieses Verfahren ähnlich dem in [224, 225]. Die Wichtung der Intensitäten überlappender oder symmetriebedingt bei gleichen Winkeln  $2\Theta$  auftretender Reflexe wurde durch willkürliche Besetzung der Lage (000) mit einem  $\text{Sr}^{2+}$ -Ion erhalten. Durch das GSAS-Unterprogramm *refcalc* ist es möglich, die integrierten Intensitäten mitsamt ihren MILLER-Indizes in eine Datei zu schreiben und diese mit der FORTRAN-Routine GSA2HKLF (siehe Anhang 10.2) in das für SHELX lesbare *hklf6*-Format zu konvertieren und die dafür notwendige Skalierung durchzuführen. Zunächst wurden die Strontiumatome durch Direkte Methoden mittels SHELXS [17] lokalisiert. Nachfolgend konnten einige Phosphor- und wenige Stickstoffatome durch Direkte Methoden sowie durch die Auswertung von Differenz-PATTERSON-Maps (Kapitel 2.1.3.2) dem Strukturmodell hinzugefügt werden. Danach wurde eine RIETVELD-Verfeinerung des unvollständigen Strukturmodells durchgeführt (GSAS [21]), um verlässlichere  $F_o^2$ -Werte zu erhalten. So konnten auch die restlichen noch fehlenden Stickstoffatome durch Auswertung von Differenz-FOURIER-Karten aufgefunden werden. Eine Strukturlösung konnte nur in der Raumgruppe  $P6_3$  mit den Gitterparametern  $a = 17,1029(8) \text{ \AA}$  und  $c = 8,10317(5) \text{ \AA}$  erhalten werden. Die abschließende RIETVELD-Verfeinerung des vollständigen Strukturmodells wurde mit dem Programmpaket GSAS [21] durchgeführt ( $R(F^2) = 0,0633$ ;  $wR_{pBknd} = 0,0926$ ;  $R_{pBknd} = 0,0742$ ; Absorptionskorrektur nach [226], Tabelle 7.1 auf Seite 182). Dabei wurden die thermischen Auslenkungsparameter aller Atome isotrop verfeinert und für alle N-Atome, alle P-Atome sowie alle Sr-Atome jeweils gleichgesetzt. Die Lageparameter aller Atome konnten frei verfeinert werden.

Um genauere thermische Auslenkungsparameter zu erhalten und das Strukturmodell über einen anderen Streukontrast zu verifizieren, wurden Neutronen-Streuexperimente (D20-Diffraktometer, ILL Grenoble) durchgeführt (Abbildung 7.6). Vor allem die Stickstoff-Atompositionen konnten wegen der großen Streulänge von  $^{14}\text{N}$  auf diese Weise bestätigt werden. Zur Aufnahme des Diffraktogramms wurde der Strahldivergenzwinkel am Kollimator auf  $10'$  eingestellt, um eine gute Winkelaufösung zu erhalten (siehe dazu Kapitel 5.6.3.2 auf Seite 99). Bei der mit den Neutronendaten durchgeführten RIETVELD-Verfeinerung (Tabelle 7.1) wurden die aus der Synchrotronmessung (Tabelle 7.1) sehr genau bestimmbaren Zellparameter verwendet und nicht mehr verfeinert. An Stelle der Zellparameter wurde die Neutronen-Wellenlänge verfeinert. Der verfeinerte Wert von  $1,8893(1) \text{ \AA}$  entspricht im Rahmen der Meßfehler dem mit Hilfe eines Silicium-Standards bestimmten Wert von  $1,88833 \text{ \AA}$  (Ge(115)-Monochromator,  $120^\circ$ ). Im Gegensatz zur Synchrotronmessung konnten die thermischen Auslenkungsparameter aller Atome individuell verfeinert werden. Wie bei der Verfeinerung der Synchrotrondaten konnten auch hier alle Lageparameter frei verfeinert werden.

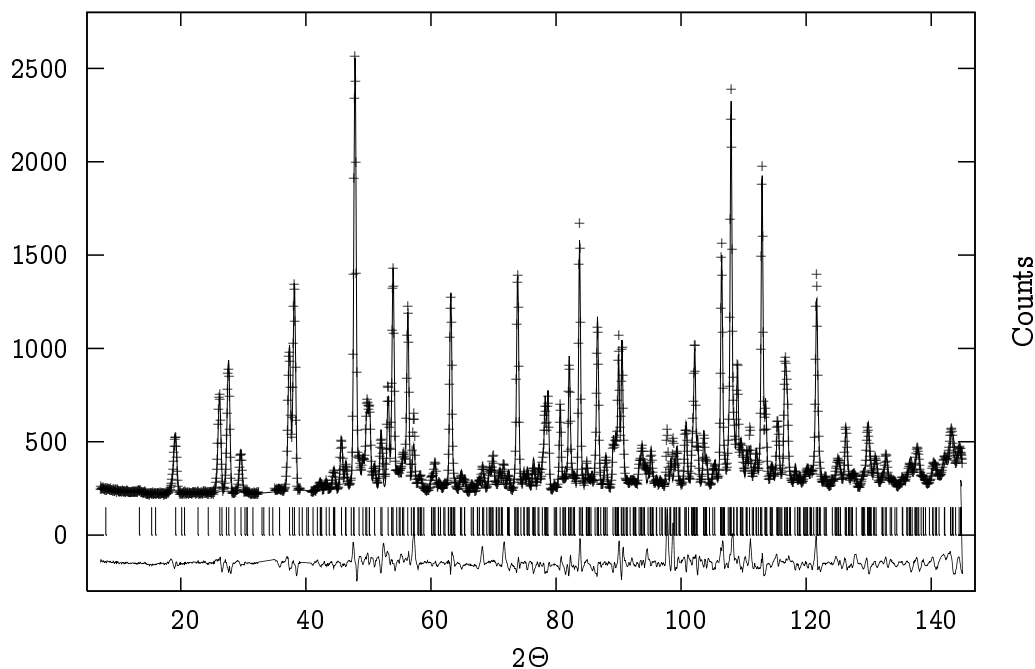


Abbildung 7.6: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Neutronen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenz-Profil der RIETVELD-Verfeinerung von SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> ( $\lambda = 1,8893(1) \text{ \AA}$ , verfeinert). Die erlaubten Reflexe sind durch senkrechte Balken markiert.

Die Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerung von Synchrotron- und Neutronendaten stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Die kristallographischen Daten aller Verfeinerungen von SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> sind in Tabelle 7.1 auf der nächsten Seite zusammengefaßt, Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter finden sich in Tabelle 7.2 auf Seite 183, und die relevanten Atomabstände sind in den Tabellen 7.4 auf Seite 185 und 7.3 auf Seite 184 aufgeführt. Über die Winkel P–N–P und N–P–N geben die Tabellen 7.6 auf Seite 187 und 7.5 auf Seite 186 Auskunft.

7.1.2.4. *Verifizierung mittels Elektronenmikroskopie.* Um das mit Beugungsmethoden erhaltene Strukturmodell zu verifizieren wurde Simulationen von HRTEM-Abbildungen bestimmter kristallographischer Richtungen ([001] und [010]) mit dem Programmpaket EMS [34] im Multislice-Verfahren angefertigt und mit den experimentell ermittelten HRTEM-Abbildungen verglichen. Wie aus Abbildung 7.4(a), 7.4(b) und 7.4(c) auf Seite 177 ersichtlich ist, entsprechen die simulierten HRTEM-Bilder sehr gut den aufgenommenen Bildern. Die Zellparameter sind bei den Simulationen wie auch bei den experimentell aufgenommenen HRTEM-Abbildungen klar ersichtlich. Bei den Abbildungen für die Zonenachse [001] können darüberhinaus die  $\bullet$ -Schraubenachsen, die im HRTEM-Bild als  $\bullet$ -Achse erscheinen (HRTEM-Abbildungen geben nur die PATTERSON-Symmetrie wieder), klar erkannt werden (Abbildung 7.4(b)). Die  $\bullet$ -Schraubenachsen durchstechen die Bildebene an den Ecken der



Tabelle 7.1: Kristallographische Daten von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Synchrotrondaten, SNBL-Beamline, Grenoble			
chemische Formel	$\text{SrP}_2\text{N}_4$	Schrittweite	$0,005^\circ$
Formelmasse	$205,596 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	interne Schrittweite	$0,005^\circ$
Formeleinheiten	24	gem. Datenpunkte	12185
Kristallsystem, RG	hex., $P6_3$ (Nr. 173)	$N_{obs}$	1930
Gitterparameter	$a = 17,1029(8) \text{ \AA}$ $c = 8,10317(5) \text{ \AA}$	Untergrundfunktion	Shifted CHEBYSHEV
Zellvolumen	$2052,69(2) \text{ \AA}^3$	Koeffizienten	14
Strahlung	Synchrotron, $0,7996003 \text{ \AA}$	röntgen. Dichte	$3,992 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Diffraktometer	SNBL-Beamline	Profilmfunktion	Pseudo Voigt
Detektor	Tl/NaI-Detektor	R-Werte	$wR_p = 0,0928$
$2\Theta$ -Bereich [ $^\circ$ ]	$4,552 \leq 2\Theta \leq 65,477$		$R_p = 0,0737$
Netzwerkdichte	$23,4 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$		$wR_{pBknd} = 0,0926$
			$R_{pBknd} = 0,0742$
			$R(F^2) = 0,0633$
Neutronendaten, ILL, Grenoble			
chemische Formel	$\text{SrP}_2\text{N}_4$	Schrittweite	$0,0235^\circ$
Formelmasse	$205,596 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	interne Schrittweite	$0,0235^\circ$
Formeleinheiten	24	gem. Datenpunkte	5865
Kristallsystem, RG	hex., $P6_3$ (Nr. 173)	$N_{obs}$	853
Gitterparameter	$a = 17,1029 \text{ \AA}$ $c = 8,10317 \text{ \AA}$	Untergrundfunktion	Shifted CHEBYSHEV
Zellvolumen	$2052,69(6) \text{ \AA}^3$	Koeffizienten	6
Strahlung	$1,8893(1) \text{ \AA}$ (verf.)	neut. Dichte	$3,992 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Diffraktometer	D20 Diffraktometer	Profilmfunktion	Pseudo Voigt
Detektor	1600 Zellen, $^3\text{He}/\text{CF}_4$	R-Werte	$wR_p = 0,0638$
$2\Theta$ -Bereich [ $^\circ$ ]	$7,16 \leq 2\Theta \leq 144,99$		$R_p = 0,0483$
Netzwerkdichte	$23,4 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$		$wR_{pBknd} = 0,0802$
			$R_{pBknd} = 0,0604$
			$R(F^2) = 0,0873$

Elementarmasche, die in Abbildung 7.4(b) mit blauer Farbe eingezeichnet ist. Die regelmäßigen Sechs-Ring-Muster, welche um die  $\blacklozenge$ -Schraubenachsen angeordnet sind, können von den gestörten Sechs-Ring-Mustern, die keine  $\bullet$ -Achsen aufweisen, klar unterschieden werden. Diese weisen im HRTEM-Bild eine  $\blacklozenge$ -Achse auf und repräsentieren die  $\blacklozenge$ -Schraubenachsen der Kristallstruktur (Abbildung 7.4(b)). Die Lage der Schraubenachsen im  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ -Kristall wird außerdem durch das Strukturbild in Abbildung 7.7(a) verdeutlicht. Abbildung 7.4(d) zeigt einen typischen Kristallit im TEM-Bild. Die Kantenwinkel betragen  $120^\circ$  und die Verzwilligung ist deutlich zu erkennen.

7.1.2.5. *Verifizierung mittels NMR-Methoden.* Um die Kristallstruktur von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  mit unabhängigen Methoden zu überprüfen, wurden 2D-MAS spektroskopische Methoden zum



Tabelle 7.2: Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (in 100 Å<sup>2</sup>) für SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> aus den RIETVELD-Verfeinerungen der Pulver-Synchrotrondaten und Pulver-Neutronendaten. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	SrP <sub>2</sub> N <sub>4</sub> -Synchrotronmessung				SrP <sub>2</sub> N <sub>4</sub> -Neutronenmessung			
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>iso</sub>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>iso</sub>
Sr(1)	0	0	0,8493(10)	1,461(18)	0	0	0,8491(61)	0,52(40)
Sr(2)	0,15256(32)	0,81751(33)	-0,1774(11)	1,461(18)	0,1517(8)	0,8137(6)	-0,1897(16)	0,93(18)
Sr(3)	0,33433(48)	0,19507(31)	-0,1793(11)	1,461(18)	0,3304(8)	0,1925(5)	-0,1852(17)	1,82(21)
Sr(4)	0,333300	0,666700	0,7994(13)	1,461(18)	0,333300	0,666700	0,7922(13)	0,49(35)
Sr(5)	0,333300	0,666700	0,2986(13)	1,461(18)	0,333300	0,666700	0,2891(15)	2,89(51)
Sr(6)	0,47842(38)	-0,00435(29)	0,3301(7)	1,461(18)	0,4844(5)	-0,0083(7)	0,3250(12)	0,62(19)
P(1)	0,1574(10)	0,1683(9)	0,1330(18)	0,378(34)	0,1582(11)	0,1638(11)	0,1262(16)	1,90(40)
P(2)	0,1671(10)	0,0050(11)	0,0166(17)	0,378(34)	0,1676(10)	0,0035(10)	0,0118(16)	1,40(39)
P(3)	0,3385(11)	-0,0002(13)	0,0138(13)	0,378(34)	0,3328(14)	-0,0049(11)	0,0069(13)	2,26(33)
P(4)	0,3356(9)	1,0003(13)	0,6257(14)	0,378(34)	0,3297(12)	1,0008(13)	0,6227(14)	2,18(33)
P(5)	0,3382(10)	0,8353(9)	0,6354(20)	0,378(34)	0,3392(11)	0,8294(11)	0,6106(15)	1,24(37)
P(6)	0,3420(9)	0,8319(9)	0,0189(18)	0,378(34)	0,3341(12)	0,8250(11)	0,0260(17)	1,73(37)
P(7)	0,4944(9)	0,1732(9)	0,6320(18)	0,378(34)	0,4948(12)	0,1678(11)	0,6463(16)	1,49(40)
P(8)	0,5029(10)	0,1731(10)	0,0055(16)	0,378(34)	0,5021(12)	0,1746(11)	-0,0054(16)	1,40(38)
N(1)	0,3927(17)	0,7985(22)	0,5330(38)	0,25(9)	0,4005(8)	0,8041(6)	0,5139(9)	1,59(17)
N(2)	0,0922(19)	0,8966(15)	0,0126(36)	0,25(9)	0,0925(6)	0,8966(6)	0,0146(9)	1,17(14)
N(3)	0,1268(19)	0,0624(16)	0,1116(37)	0,25(9)	0,1239(6)	0,0599(7)	0,1134(10)	1,61(16)
N(4)	0,2303(16)	0,9593(15)	0,5793(39)	0,25(9)	0,2280(7)	0,9613(5)	0,5681(10)	0,87(17)
N(5)	0,2679(18)	0,0302(27)	0,0846(37)	0,25(9)	0,2659(7)	0,0310(5)	0,0918(9)	0,03(13)
N(6)	0,2592(15)	0,7316(15)	0,0301(34)	0,25(9)	0,2736(5)	0,7319(6)	0,0321(9)	1,57(17)
N(7)	0,1705(21)	0,0343(22)	-0,1808(25)	0,25(9)	0,1802(5)	0,0397(5)	-0,1815(12)	1,30(15)
N(8)	0,3092(22)	0,8991(18)	0,0820(40)	0,25(9)	0,3071(5)	0,9020(8)	0,0770(9)	1,38(18)
N(9)	0,4388(18)	0,0730(17)	0,0829(43)	0,25(9)	0,4401(5)	0,0656(6)	0,0751(9)	1,52(19)
N(10)	0,3626(24)	0,9325(18)	0,5534(46)	0,25(9)	0,3632(5)	0,9337(6)	0,5415(9)	0,60(15)
N(11)	0,3766(18)	0,8531(18)	-0,1793(25)	0,25(9)	0,3788(5)	0,8502(5)	-0,1903(12)	1,33(15)
N(12)	0,4012(18)	0,0996(17)	0,5519(45)	0,25(9)	0,3980(5)	0,0991(5)	0,5470(8)	0,04(13)
N(13)	0,4191(18)	0,5489(13)	0,1124(38)	0,25(9)	0,4372(6)	0,5673(5)	0,1111(9)	1,41(15)
N(14)	0,4844(20)	0,1908(18)	-0,1785(24)	0,25(9)	0,4836(6)	0,1942(5)	-0,1848(13)	1,51(16)
N(15)	0,3257(17)	1,0022(15)	-0,1834(23)	0,25(9)	0,3323(8)	1,0108(5)	-0,1787(18)	1,82(14)
N(16)	0,4742(19)	0,2317(20)	0,1280(36)	0,25(9)	0,4824(5)	0,2351(7)	0,1330(10)	1,39(16)

detaillierten Verständnis der <sup>31</sup>P-Festkörper-NMR-Spektren herangezogen. Zunächst wurden die 8! = 40320 Zuordnungsmöglichkeiten der 8 <sup>31</sup>P-NMR-Signale aus dem <sup>31</sup>P-Festkörper-NMR-MAS-Spektrum auf 3360 Möglichkeiten reduziert, da 5 <sup>31</sup>P-NMR-Signale einzeln aufgelöst werden konnten (Kapitel 7.1.2.2 auf Seite 173). Durch die spektrale Überlappung der Signale *C* und *D* waren hier lediglich Zuordnungen zu den *Signalgruppen* möglich. Abbildung 7.5 auf Seite 179 (B) zeigt ein 2D R-TOBSY-Spektrum [227] von SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (ν<sub>0</sub> = 121,49 MHz) mit einer Mischzeit von 21 ms. Bei dieser Mischzeit erscheinen Off-Diagonal Peaks nur für solche <sup>31</sup>P-Kerne, die über Stickstoffbrücken (<sup>2</sup>*J*-Kopplung) miteinander verbunden sind. Mit dieser Information konnten folgende Paare identifiziert werden: <sup>31</sup>P(*A*)—<sup>31</sup>P(*C*), <sup>31</sup>P(*A*)—<sup>31</sup>P(*D*), <sup>31</sup>P(*B*)—<sup>31</sup>P(*C*), <sup>31</sup>P(*B*)—<sup>31</sup>P(*D*), <sup>31</sup>P(*B*)—<sup>31</sup>P(*E*), <sup>31</sup>P(*C*)—<sup>31</sup>P(*D*), <sup>31</sup>P(*C*)—<sup>31</sup>P(*E*) und <sup>31</sup>P(*D*)—<sup>31</sup>P(*E*). Paare <sup>31</sup>P(*A*)—<sup>31</sup>P(*B*) und <sup>31</sup>P(*A*)—<sup>31</sup>P(*E*)

Tabelle 7.3: Abstände P-N für  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  (Synchrotronmessung (S) sowie Neutronenmessung (N)),  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  und  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ ,  $x = 0,5$  ( $\text{SrCaP}_4\text{N}_8$ ). Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$\text{SrP}_2\text{N}_4$ (S)	$\text{SrP}_2\text{N}_4$ (N)	$\text{CaP}_2\text{N}_4$	$\text{SrCaP}_4\text{N}_8$
P(1)-N(2)	1,567(32)	1,585(21)	1,76(4)	1,86(6)
P(1)-N(3)	1,623(21)	1,571(21)	1,609(20)	1,669(17)
P(1)-N(4)	1,740(33)	1,684(20)	1,72(5)	1,99(9)
P(1)-N(7)	1,557(22)	1,639(17)	1,74(4)	1,84(7)
P(2)-N(2)	1,645(20)	1,626(16)	1,641(19)	1,811(17)
P(2)-N(3)	1,647(20)	1,700(23)	1,601(20)	1,603(17)
P(2)-N(5)	1,649(21)	1,637(20)	1,749(20)	1,733(17)
P(2)-N(7)	1,668(20)	1,659(16)	1,615(18)	1,452(17)
P(3)-N(5)	1,637(21)	1,691(27)	1,658(20)	1,611(18)
P(3)-N(8)	1,631(20)	1,534(22)	1,638(20)	1,629(16)
P(3)-N(9)	1,636(20)	1,706(19)	1,691(20)	1,676(16)
P(3)-N(15)	1,616(17)	1,528(18)	1,596(16)	1,561(15)
P(4)-N(4)	1,617(22)	1,582(22)	1,614(20)	1,668(16)
P(4)-N(10)	1,561(21)	1,653(27)	1,644(20)	1,544(17)
P(4)-N(12)	1,611(20)	1,614(18)	1,649(20)	1,553(17)
P(4)-N(15)	1,558(17)	1,617(18)	1,594(17)	1,689(15)
P(5)-N(1)	1,594(20)	1,535(24)	1,627(20)	1,626(18)
P(5)-N(10)	1,639(21)	1,712(21)	1,656(20)	1,643(17)
P(5)-N(11)	1,606(19)	1,716(16)	1,660(19)	1,563(18)
P(5)-N(16)	1,634(33)	1,609(19)	1,79(5)	1,71(9)
P(6)-N(6)	1,590(21)	1,401(17)	1,664(20)	1,592(17)
P(6)-N(8)	1,593(21)	1,651(26)	1,694(20)	1,635(17)
P(6)-N(11)	1,687(20)	1,875(17)	1,594(19)	1,689(21)
P(6)-N(13)	1,807(25)	1,617(20)	1,505(29)	1,49(5)
P(7)-N(6)	1,527(27)	1,822(17)	1,69(4)	1,68(7)
P(7)-N(12)	1,593(21)	1,680(16)	1,679(20)	1,745(17)
P(7)-N(13)	1,464(30)	1,683(25)	1,84(5)	1,69(10)
P(7)-N(14)	1,590(19)	1,483(18)	1,712(19)	1,770(19)
P(8)-N(1)	1,615(20)	1,525(24)	1,668(20)	1,608(16)
P(8)-N(9)	1,628(22)	1,747(17)	1,669(20)	1,540(20)
P(8)-N(14)	1,584(19)	1,560(18)	1,627(19)	1,468(19)
P(8)-N(16)	1,650(20)	1,670(22)	1,525(20)	1,693(18)

Tabelle 7.4: Kation-N-Abstände in  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  (Synchrotron (S), Neutronen (N)),  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  und  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ ,  $x = 0,5$  ( $\text{SrCaP}_4\text{N}_8$ ), Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$\text{SrP}_2\text{N}_4$ (S)	$\text{SrP}_2\text{N}_4$ (N)	$\text{CaP}_2\text{N}_4$	$\text{SrCaP}_4\text{N}_8$	Atom	$\text{SrP}_2\text{N}_4$ (S)	$\text{SrP}_2\text{N}_4$ (N)	$\text{CaP}_2\text{N}_4$	$\text{SrCaP}_4\text{N}_8$
Sr(1)-N(2)	3,187(30)	3,199(24)		3,08(8)	Sr(4)-N(1)	2,913(34)	3,038(12)	3,03(6)	3,31(9)
Sr(1)-N(3)	2,836(32)	2,82(4)	2,73(5)	2,92(9)	Sr(4)-N(1)	2,914(34)	3,039(12)		3,32(9)
Sr(1)-N(3)	2,690(28)	2,65(4)	2,64(4)	2,59(6)	Sr(4)-N(6)	2,781(29)	2,684(12)	2,23(5)	2,53(9)
Sr(1)-N(3)	2,836(32)	2,82(4)	2,73(5)	2,92(9)	Sr(4)-N(6)	2,782(29)	2,685(12)		
Sr(1)-N(3)	2,690(28)	2,65(4)	2,64(4)	2,59(6)	Sr(4)-N(11)	2,895(26)	2,835(9)	2,47(4)	2,68(10)
Sr(1)-N(3)	2,836(32)	2,82(4)	2,73(5)	2,92(9)	Sr(4)-N(11)	2,896(26)	2,836(9)		
Sr(1)-N(3)	2,690(28)	2,65(4)	2,64(4)	2,59(6)	Sr(4)-N(11)	2,897(26)	2,837(9)		
Sr(1)-N(7)	2,683(31)	2,815(10)	3,208(34)	3,21(5)	Sr(4)-N(16)	3,173(28)	3,021(9)	3,06(4)	3,34(7)
Sr(2)-N(2)	2,581(27)	2,685(17)	2,64(4)	3,04(5)	Sr(4)-N(16)	3,171(28)	3,019(9)		3,33(7)
Sr(2)-N(3)				3,37(10)	Sr(5)-N(1)	2,726(31)	2,731(12)	2,37(4)	2,49(8)
Sr(2)-N(4)	2,883(28)	2,937(13)	3,20(4)	2,89(6)	Sr(5)-N(1)	2,727(31)	2,732(12)		
Sr(2)-N(4)			3,178(33)		Sr(5)-N(6)	2,996(24)	2,786(13)	2,83(5)	2,71(8)
Sr(2)-N(5)	2,649(30)	2,524(14)	2,45(4)	2,72(8)	Sr(5)-N(6)	2,997(24)	2,787(13)		
Sr(2)-N(8)	3,13(4)	3,162(14)	2,77(6)	3,25(10)	Sr(5)-N(13)	3,384(21)	3,338(12)	2,97(4)	
Sr(2)-N(9)	3,34(4)	3,380(15)		3,30(11)	Sr(5)-N(13)	3,382(21)	3,337(12)		
Sr(2)-N(12)	2,565(31)	2,543(14)	2,46(4)	2,45(7)	Sr(5)-N(14)	2,845(29)	2,839(7)	2,87(4)	2,68(9)
Sr(2)-N(15)	3,065(25)	3,239(11)	2,79(4)	3,07(11)	Sr(5)-N(14)	2,844(29)	2,837(7)		
Sr(2)-N(16)	2,600(30)	2,584(16)	2,55(4)	2,53(10)	Sr(6)-N(1)	3,359(33)	3,177(14)		3,11(9)
Sr(3)-N(2)	3,284(32)	3,193(15)	3,05(5)	3,17(8)	Sr(6)-N(8)	3,22(4)	3,306(12)		3,21(11)
Sr(3)-N(4)	2,565(31)	2,536(16)	2,23(5)	2,26(8)	Sr(6)-N(9)	2,668(29)	2,688(15)	2,52(4)	2,96(10)
Sr(3)-N(5)	3,26(4)	3,292(13)	3,15(6)	3,07(9)	Sr(6)-N(9)	3,04(4)	2,829(15)	2,69(5)	2,68(8)
Sr(3)-N(5)	3,16(4)	3,092(16)		3,32(9)	Sr(6)-N(10)	2,495(31)	2,510(11)	2,37(4)	3,36(12)
Sr(3)-N(7)	2,776(32)	2,592(10)	2,40(4)	1,88(6)	Sr(6)-N(10)	3,25(4)	3,221(12)		2,45(8)
Sr(3)-N(8)	2,589(29)	2,584(14)	2,20(4)	2,39(8)	Sr(6)-N(11)	2,536(27)	2,544(11)	2,61(4)	2,55(10)
Sr(3)-N(10)	3,12(4)	3,134(13)	2,88(5)	3,08(12)	Sr(6)-N(12)	3,24(4)	3,391(15)	3,16(5)	3,17(11)
Sr(3)-N(12)	3,25(4)	3,232(16)	3,09(5)	3,01(11)	Sr(6)-N(13)	2,632(32)	2,508(15)	2,54(4)	2,92(5)
Sr(3)-N(14)	2,604(30)	2,606(17)	2,34(4)	2,72(10)	Sr(6)-N(13)				2,77(9)
Sr(3)-N(15)	3,227(22)	3,125(15)		2,98(11)	Sr(6)-N(13)	3,030(24)	3,104(14)		3,40(8)
Sr(3)-N(16)				3,17(8)	Sr(6)-N(15)	3,334(26)	3,158(18)		

Tabelle 7.5: Winkel N–P–N für SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (Synchrotronmessung (S) und Neutronenmessung (N)), CaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> und Sr<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>P<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, x = 0,5 (SrCaP<sub>4</sub>N<sub>8</sub>). CaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> und SrCaP<sub>4</sub>N<sub>8</sub>, jeweils Labordiffraktometerdaten.

Atom	SrP <sub>2</sub> N <sub>4</sub> (S)	SrP <sub>2</sub> N <sub>4</sub> (N)	CaP <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	SrCaP <sub>4</sub> N <sub>8</sub>	Atom	SrP <sub>2</sub> N <sub>4</sub> (S)	SrP <sub>2</sub> N <sub>4</sub> (N)	CaP <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	SrCaP <sub>4</sub> N <sub>8</sub>
N(2)-P(1)-N(3)	110,9(18)	113,8(10)	110,4(26)	94,(4)	N(1)-P(5)-N(10)	106,7(18)	106,6(9)	112,4(24)	99,(5)
N(2)-P(1)-N(4)	107,9(12)	105,3(9)	116,1(13)	134,3(22)	N(1)-P(5)-N(11)	107,3(19)	106,5(12)	105,1(25)	108,(4)
N(2)-P(1)-N(7)	114,6(21)	106,9(13)	76,6(20)	72,5(31)	N(1)-P(5)-N(16)	107,0(18)	117,4(11)	104,7(19)	115,(5)
N(3)-P(1)-N(4)	107,0(18)	112,7(13)	119,0(22)	105,8(34)	N(10)-P(5)-N(11)	108,3(19)	103,1(9)	121,6(27)	120,(6)
N(3)-P(1)-N(7)	100,5(18)	105,1(9)	113,5(20)	114,5(22)	N(10)-P(5)-N(16)	115,3(20)	118,5(14)	114,0(22)	107,(5)
N(4)-P(1)-N(7)	115,5(19)	113,1(9)	113,9(19)	129,8(33)	N(11)-P(5)-N(16)	111,9(18)	103,0(8)	97,0(22)	108,(5)
N(2)-P(2)-N(3)	111,0(16)	107,9(10)	94,1(20)	78,5(25)	N(6)-P(6)-N(8)	108,5(17)	123,8(14)	110,2(23)	119,(4)
N(2)-P(2)-N(5)	115,1(21)	116,0(13)	92,4(25)	74,(4)	N(6)-P(6)-N(11)	108,3(16)	106,2(10)	90,7(26)	109,(6)
N(2)-P(2)-N(7)	102,2(18)	108,4(8)	131,7(23)	142,(4)	N(6)-P(6)-N(13)	124,6(14)	121,8(15)	103,9(20)	91,5(33)
N(3)-P(2)-N(5)	112,6(19)	109,0(9)	98,4(20)	99,(4)	N(8)-P(6)-N(11)	111,3(17)	107,1(10)	126,9(25)	131,(5)
N(3)-P(2)-N(7)	103,3(20)	104,9(12)	126,2(24)	138,(5)	N(8)-P(6)-N(13)	106,0(18)	99,0(9)	101,5(31)	96,(6)
N(5)-P(2)-N(7)	111,6(18)	110,1(9)	104,9(25)	104,(4)	N(11)-P(6)-N(13)	97,6(15)	94,6(9)	120,6(25)	93,(5)
N(5)-P(3)-N(8)	109,3(20)	109,4(10)	110,8(31)	112,(5)	N(6)-P(7)-N(12)	106,5(15)	104,0(10)	110,9(16)	122,7(28)
N(5)-P(3)-N(9)	107,1(20)	107,2(10)	119,4(22)	119,(7)	N(6)-P(7)-N(13)	113,9(18)	104,5(10)	108,9(21)	116,(4)
N(5)-P(3)-N(15)	102,0(16)	105,8(15)	102,6(22)	93,(4)	N(6)-P(7)-N(14)	111,3(17)	103,1(11)	107,8(26)	94,(4)
N(8)-P(3)-N(9)	110,0(19)	105,2(13)	109,4(26)	105,(5)	N(12)-P(7)-N(13)	101,2(18)	107,9(11)	124,5(23)	114,(4)
N(8)-P(3)-N(15)	112,8(18)	121,5(11)	97,3(27)	118,(7)	N(12)-P(7)-N(14)	112,6(20)	115,0(12)	100,7(23)	100,(5)
N(9)-P(3)-N(15)	115,0(19)	107,1(10)	115,1(20)	110,(5)	N(13)-P(7)-N(14)	110,9(19)	120,3(12)	102,2(18)	104,(5)
N(4)-P(4)-N(10)	105,6(21)	106,3(10)	97,7(21)	82,(5)	N(1)-P(8)-N(9)	109,0(18)	102,9(13)	110,6(23)	107,(5)
N(4)-P(4)-N(12)	114,1(15)	114,0(14)	104,0(19)	121,4(33)	N(1)-P(8)-N(14)	111,6(18)	111,0(10)	101,2(24)	93,(5)
N(4)-P(4)-N(15)	97,5(16)	106,8(12)	111,7(23)	99,(4)	N(1)-P(8)-N(16)	110,7(19)	108,6(9)	104,1(24)	118,(5)
N(10)-P(4)-N(12)	109,6(19)	104,5(11)	107,7(23)	115,(5)	N(9)-P(8)-N(14)	118,0(17)	119,8(9)	114,2(26)	123,(5)
N(10)-P(4)-N(15)	117,6(20)	117,9(14)	120,7(28)	121,(5)	N(9)-P(8)-N(16)	99,1(19)	102,0(8)	111,5(29)	101,(6)
N(12)-P(4)-N(15)	111,9(20)	107,5(10)	112,9(27)	113,(6)	N(14)-P(8)-N(16)	107,6(17)	111,6(14)	114,2(26)	115,(5)

Tabelle 7.6: Winkel P–N–P für SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, CaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> und Sr<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>P<sub>2</sub>N<sub>4</sub>,  $x = 0,5$ . Die rot markierten Winkel gehören zu den die Schichten *A* und *B* verknüpfenden P–N–P-Brücken.

Atom	SrP <sub>2</sub> N <sub>4</sub> (Synchrotron)	SrP <sub>2</sub> N <sub>4</sub> (Neutronen)	CaP <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	Sr <sub>x</sub> Ca <sub>1-x</sub> P <sub>2</sub> N <sub>4</sub>
P(1)-N(2)-P(2)	127,9(18)	130,7(10)	141,6(29)	159,(5)
P(1)-N(3)-P(2)	135,8(22)	130,7(9)	114,8(23)	108,4(32)
P(1)-N(4)-P(4)	123,4(18)	123,7(11)	111,5(25)	97,(4)
<b>P(1)-N(7)-P(2)</b>	149,2(24)	142,9(10)	122,5(26)	110,(4)
P(2)-N(5)-P(3)	129,8(20)	121,3(9)	118,1(21)	141,(5)
P(3)-N(8)-P(6)	128,3(20)	133,3(10)	121,4(26)	120,(5)
P(3)-N(9)-P(8)	124,7(21)	119,8(10)	113,1(22)	126,(6)
<b>P(3)-N(15)-P(4)</b>	164,4(19)	164,4(14)	158,1(22)	158,(4)
P(4)-N(10)-P(5)	125,6(22)	127,4(9)	123,2(27)	126,(5)
P(4)-N(12)-P(7)	125,2(22)	119,6(9)	126,5(28)	127,(4)
P(5)-N(1)-P(8)	136,9(23)	143,5(9)	116,8(24)	135,(5)
<b>P(5)-N(11)-P(6)</b>	141,5(20)	139,3(9)	136,5(27)	132,(4)
P(5)-N(16)-P(8)	133,2(21)	124,9(9)	122,3(29)	129,(6)
P(6)-N(6)-P(7)	138,0(21)	127,7(13)	126,5(28)	118,3(31)
P(6)-N(13)-P(7)	131,8(20)	133,1(11)	113,3(26)	131,(7)
<b>P(7)-N(14)-P(8)</b>	145,3(21)	136,4(14)	136,6(28)	158,(6)

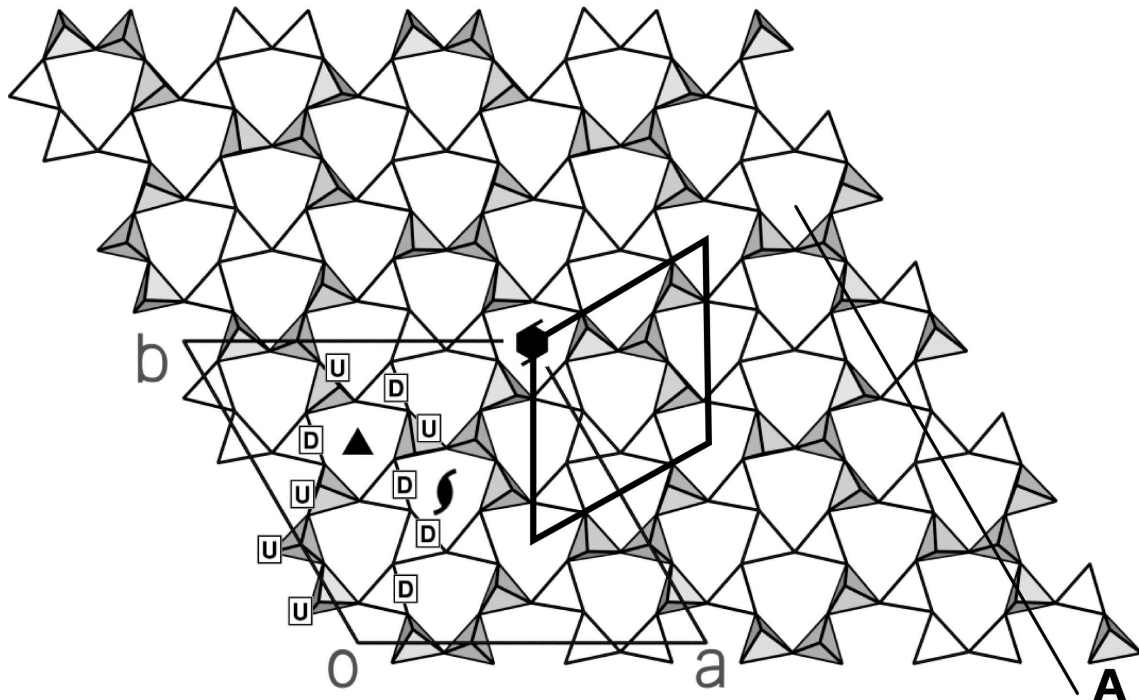
treten nicht auf. Diese Zuordnung reduziert die zuvor 3360 Möglichkeiten auf 64 Möglichkeiten. Korrelationen zwischen Kernen mit nahezu der gleichen chemischen Verschiebung können im 2D R-TOBSY-Spektrum nicht unterschieden werden. Daher wurden INADEQUATE-Experimente [228] mit verschiedenen Mischzeiten durchgeführt, von denen jenes mit einer Mischzeit von 4 ms ( $\nu_0 = 202,5$  MHz) in Abbildung 7.5 (C) zu sehen ist. Über <sup>2</sup>*J*-Kopplungen korrelierte Kerne sind hier an den Signalpaaren zu erkennen. Neben den bereits aus den 2D R-TOBSY-Spektren bekannten Paaren kann aus den INADEQUATE-Experimenten noch ein weiteres Paar <sup>31</sup>P(*C*)—<sup>31</sup>P(*C*) abgeleitet werden (Abbildung 7.5 (C)). So reduziert sich die Anzahl der möglichen Zuordnungen weiter auf 16. Abbildung 7.5 (E) zeigt das Zuordnungsschema nach Auswertung der TOBSY- und INADEQUATE-Spektren. Die schwarzen Pfeile symbolisieren die Kopplungen, die grau eingezeichneten Zahlen stellen die Anzahl der Kopplungen zwischen den jeweiligen Signalen dar, und als Halbkreise eingezeichneten Pfeile stehen für Korrelationen zwischen verschiedenen Resonanzen, die wegen der geringen Verschiebungsdifferenz unter demselben Signal liegen (*C* und *D*). Eine weitere Einschränkung der Signaluordnungen mittels *J*-Kopplungsexperimenten gelang nicht.

Zusätzlich wurde eine Serie von 12 2D-RIL-Experimenten ( $\nu_0 = 202,5$  MHz) mit Mischzeiten  $\tau_{mix}$  zwischen 0 und 31 ms gemessen [229–231]. Die Aufbaukurven (Abbildung 7.5 (D)) für alle acht kristallographischen P-Lagen wurden bestimmt und für alle Permutationen den fünf beobachteten Signalen zugeordnet. Jedoch konnte von allen noch verbliebenen 16

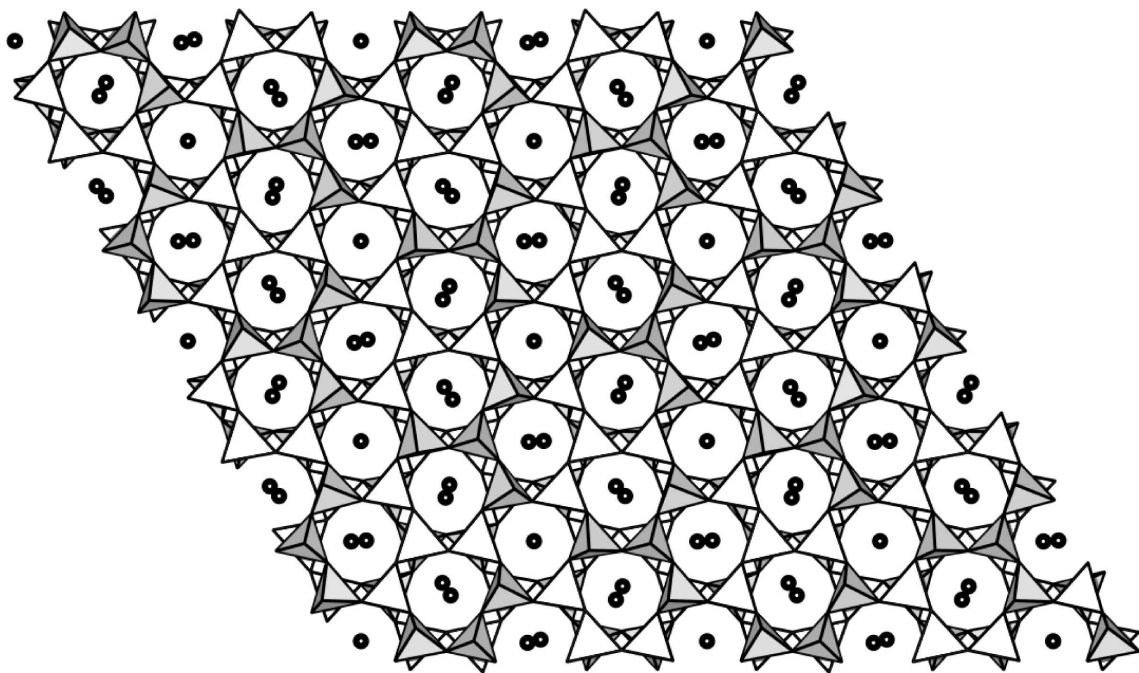
Zuordnungsmöglichkeiten keine signifikant bessere Zuordnung anhand der RIL-Experimente gefunden werden. Im Rahmen der Möglichkeiten der NMR-Methoden wird somit das durch Beugungsdaten gewonnene Strukturmodell von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  bestätigt. Ausführlichere Erläuterungen zu den NMR-RIL-, TOBSY- und INADEQUATE-Experimenten findet man unter [232].

**7.1.3. Strukturbeschreibung.** Die Kristallstruktur von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  ist isotyp zu derjenigen von  $\text{BaGa}_2\text{O}_4$  [233],  $\text{KAlGeO}_4$  [234],  $\text{KCoPO}_4$  [235] und  $\text{KZnPO}_4$  [236] und gehört zum *Megakalsilit*-Strukturtyp ( $\text{KAlSiO}_4$  [237]), einem schichtartig aufgebauten kationengefüllten Raumnetzwerk. Die Schichten, die parallel zur *ab*-Ebene verlaufen, werden durch allseitig eckenverknüpfte  $\text{PN}_4$ -Tetraeder aufgebaut, die innerhalb der Schicht Sechser-Ringe bilden. Abbildung 7.7 zeigt die orthographische Projektion einer solchen Schicht (Blick entlang *c*). Bei Abbildung 7.7(a) sind die  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen der Übersichtlichkeit halber fortgelassen worden. Die in  $[001]$  und  $[00\bar{1}]$ -Richtung weisenden Spitzen der  $\text{PN}_4$ -Tetraeder verbinden die Schichten untereinander ( $\text{PN}_{4/2}$ -Netzwerk). Die Tetraederspitzen innerhalb eines Rings liegen nicht genau in einer Ebene, sondern sind in  $[001]$ -Richtung ausgelenkt. Weiterhin lenken diejenigen Tetraederspitzen, die die Schichten verknüpfen, parallel zu *a* und *b* paarweise aus, wie in Abbildung 7.7(a) durch Linie „A“ gekennzeichnet. Abbildung 7.9 verdeutlicht diesen Sachverhalt exemplarisch anhand der P(3)–N(15)–P(4)-Brücke. Entlang *c* bilden die  $\text{PN}_4$ -Tetraeder erwartungsgemäß eine energetisch günstige gestaffelte Konformation aus (Abbildung 7.7(b)). Das Netzwerk besteht aus zwei symmetrieäquivalenten Schichten *A* und *B*, die durch eine Drehung von  $30^\circ$  und einer Translation von  $\frac{1}{2}$  entlang *c* ineinander überführt werden können (Abbildung 7.8). Jede Schicht hat die *planare Raumgruppensymmetrie*  $P(3)11$  [238].

Die Sechser-Ringe einer Schicht können anhand der Orientierung ihrer Tetraederspitzen entlang  $[001]$  unterschieden werden. Es kommen Tetraederspitzen vor, die „hoch“ (U für *up*) zeigen und solche, die „hinunter“ (D für *down*) zeigen. Ein Viertel der Sechser-Ringe weist UDUDUD-Topologie auf (Abbildung 7.7(a)). Sie sind um die  $\blacklozenge$ - und  $\blacktriangle$ -Achsen angeordnet, die in der Raumgruppe  $P6_3$  parallel zu *c* verlaufen. Die übrigen Sechser-Ringe haben ausschließlich UUUUDD-Topologie. Ein Drittel davon (also ein Viertel *aller* Ringe) umgeben die  $\blacklozenge$ -Achse (Abbildung 7.7(a)). Ferner enthält die Kristallstruktur Vierer-, Achter-, und Zehnerringe orthogonal zu  $[210]$  und  $[120]$ . Die Topologie der  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ -Struktur wird durch das Kreisklassenspektrum (d.h. die relative Häufigkeit des Auftretens von  $[\text{P}_n\text{N}_n]$ -Ringen im Netzwerk für  $n = 1, 2, 3, \dots$ , Kapitel 3.2.2), das mit dem Programm TOPOLAN [42] berechnet wurde, angegeben und ist  $\{-, 0, 0, 6, 0, 16, 0, 42, 0, 96, \dots\}$ . Die Netzwerkdicke von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  beträgt  $23,4 \text{ T}/1000\text{\AA}^3$  und bewegt sich in der Größenordnung anderer hochkondensierter Nitridophosphate, z.B.  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  mit  $23,5 \text{ T}/1000\text{\AA}^3$  und  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  mit  $24,3 \text{ T}/1000\text{\AA}^3$  (beide Kapitel 6.5) oder  $\text{BaP}_2\text{N}_4$  mit  $22,4 \text{ T}/1000\text{\AA}^3$  (Kapitel 6.4) sowie Hochdruck-PN(NH) (Kapitel 5.6) und  $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$  (Kapitel 5.7) mit einer Netzwerkdicke von  $27,3 \text{ T}/1000\text{\AA}^3$  bzw.  $25,1 \text{ T}/1000\text{\AA}^3$ .

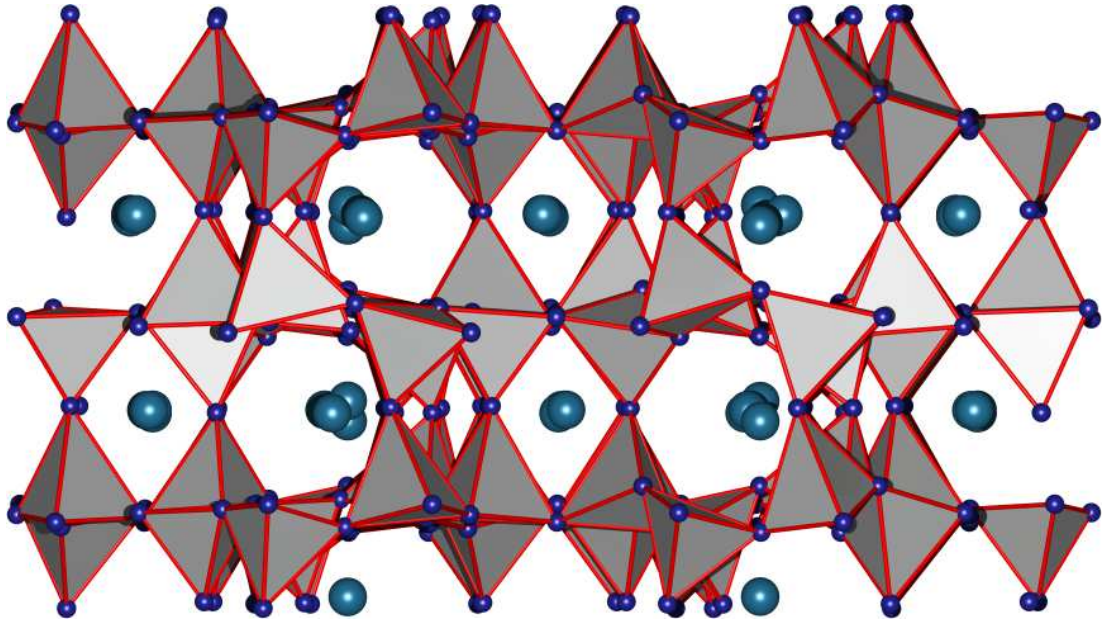


(a) Hexagonale Schichten in  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ . Die Tetraeder mit nach oben weisenden Spitzen (U) sind grau, diejenigen mit nach unten weisenden Spitzen (D) farblos gezeichnet. Die Elementarmasche der Basisstruktur ist fett, diejenige der Überstruktur mit dünnem Strich eingezeichnet. Zur besseren Übersicht sind die Sr-Atome fortgelassen worden.

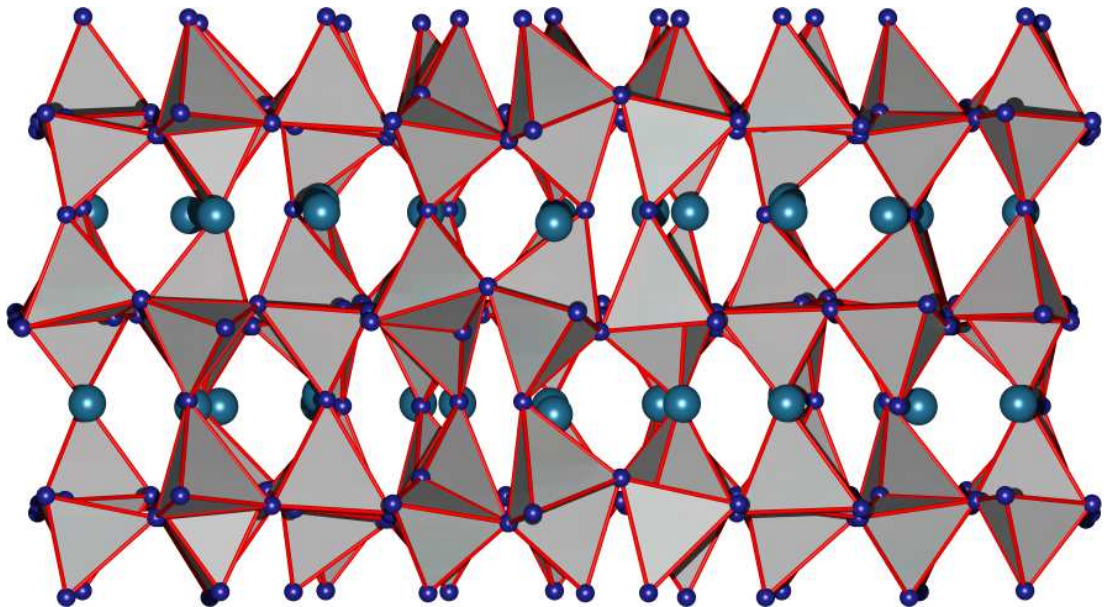


(b) Hexagonale Schichten in  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  mit eingezeichneten Sr-Atomen.

Abbildung 7.7: Kristallstruktur von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ . Blick entlang  $b$ .



(a) Blick entlang  $b$ . Deutlich zu erkennen ist die Verkipfung der Tetraeder, die die Schichten  $A$  und  $B$  verknüpfen.



(b) Blick entlang  $[110]$ . Die  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen liegen zwischen Schichten bestehend aus Sechser-Ringen.

Abbildung 7.8: Kristallstruktur von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ . Blick entlang  $b$  und  $[110]$ .



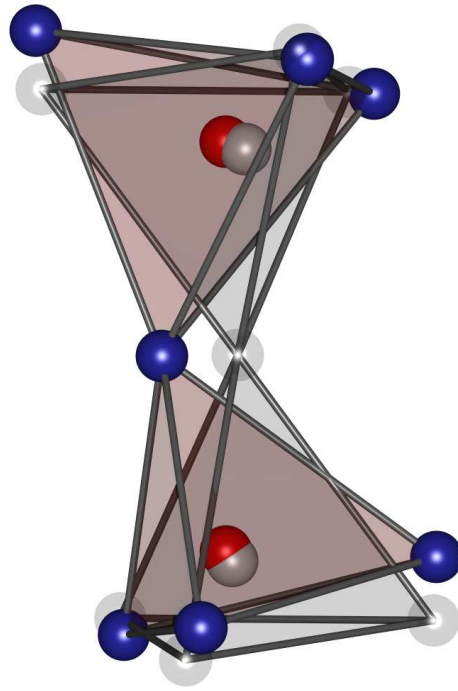


Abbildung 7.9: Auslenkung der  $\text{PN}_4$ -Tetraeder in  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ . Die Abbildung verdeutlicht das Ausordnen der P–N–P-Brücken in der  $ab$ -Ebene, das sich beim Übergang von der Basisstrukturzelle zur Überstrukturzelle vollzieht. Die roten P-Atome und blauen N-Atome repräsentieren zwei Tetraeder der Megakalsilit-Struktur (Raumgruppe  $P6_3$ ), die grau gezeichneten Atome zeigen die Anordnung der Tetraeder der höhersymmetrischen Basisstruktur (Raumgruppe  $P6_322$ ) mit einem Winkel P–N–P von  $180^\circ$  (symmetriebedingt).

Interessanterweise zeigt die Kristallstruktur deutliche Pseudosymmetrie und ist nahezu in Raumgruppe  $P6_322$  (Nr. 182) beschreibbar. In  $P6_322$  wäre dann die planare Raumgruppensymmetrie einer Schicht  $P(3)21$ , und es existierten  $\diamond$ -Achsen in den Richtungen  $[120]$  und  $[100]$ . Die Pseudo- $\diamond$ -Achse entlang  $[120]$  und  $[100]$  erklärt weiterhin, weshalb die  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ -Kristalle verzwilligen (Kapitel 7.1.2.1). Beschriebe man die Struktur in der Basiszelle (ebenfalls Raumgruppe  $P6_322$ ), erfolgte die Verknüpfung der Schichten über energetisch ungünstige P–N–P-Brücken mit einem Winkel von  $180^\circ$  (Abbildung 7.9). Ein weiterer Schritt zu höherer Raumgruppensymmetrie wäre Raumgruppe  $P6_3/mcm$ , die keine Wellung der Schichten mehr erlaubt. Bei ausschließlicher Betrachtung der Tetraederzentren hätten die UDUDUD-Ringe dann ideale Sesselkonformation. Die topologisch höchstmögliche Symmetrie dieses Strukturtyps wird in Raumgruppe  $P6_3/mmc$  und der Basisstrukturzelle  $[233]$  (Abbildung 7.2(a) auf Seite 175) beschrieben. Die gestaffelte Konformation der Tetraeder entlang  $c$  wird dann durch eine ekliptische und damit energetisch ungünstige ersetzt. Die Basiszelle, welche auch aus Pulver-Beugungsdaten ermittelt werden konnte (Kapitel 7.1.2.1, Abbildung

7.2(a)), kann in die Überstrukturzelle mittels folgender Transformation überführt werden (siehe auch Abbildung 7.4(a) und 7.7(a)):

$$(7.2) \quad a' = 2a + b; \quad b' = -a + b; \quad c' = c$$

Die Kristallstruktur von  $\text{CdP}_2\text{N}_4$  wird in der Raumgruppe  $P6_322$  beschrieben (Überstrukturzelle) und leitet sich ebenfalls vom Megakalsilit-Typ ab (Kapitel 7.4 auf Seite 202).

Auf Basis der Synchrotrondaten variieren die Abstände P–N zwischen 1,46 und 1,81 Å, während die RIETVELD-Verfeinerung auf Grundlage von Neutronendaten Abstände P–N zwischen 1,45 und 1,87 Å ergibt (Tabelle 7.4 auf Seite 185). Die Streuung der Bindungsabstände P–N ist auffallend groß, sie liegt ansonsten typischer Weise zwischen 1,55 und 1,70 Å, z.B.  $\text{PN}(\text{NH})$ : 1,599(4) Å [55],  $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$ : 1,5939(14) – 1,6762(21) Å (Kapitel 5.7.2),  $\text{LiPN}_2$ : 1,645(7) Å [51] oder  $\text{BaP}_2\text{N}_4$ : 1,630(6) – 1,661(7) Å (Kapitel 6.4). Die Ursache der gegenüber anderen Nitridophosphaten stärkeren Streuung der Atomabstände kann nicht abschließend geklärt werden. Zwar ist bekannt, daß bei RIETVELD-Verfeinerungen, insbesondere bei guter Zählstatistik und kleiner Schrittweite (Synchrotronmessung), die berechneten Standardabweichungen deutlich zu klein sind (z.B. [194]), es ist aber unwahrscheinlich, daß dies der einzige Grund für die beobachteten großen Bindungslängendivergenzen ist. *Distance least squares* (DLS) Verfeinerungen der Struktur mit dem Programm DLS76 [239] (Abschnitt 10.2 auf Seite 241) ergaben zwar kleinere Bindungslängendivergenzen, ließen sich jedoch nicht mit den pulverdiffraktometrischen Daten in Übereinstimmung bringen. Beim DLS-Verfahren werden anhand von Erfahrungswerten Bindungslängen und Bindungswinkel durch einen least-squares-Algorithmus egalisiert, ohne die Topologie oder Symmetrie einer Struktur zu verändern. Die Resultate der Anwendung dieses Verfahrens auf die  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ -Struktur legen jedoch nahe, daß offenbar die P–N-Abstände tatsächlich größeren Schwankungen unterworfen sind.

Die  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ -Struktur enthält zwei Typen von Hohlräumen, die mit  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen gefüllt sind. Der erste Hohlraum-Typ wird von zwei UDUDUD-Ringen (aus Schicht A und Schicht B) gebildet und wird somit von den  $\blacklozenge$ - und  $\blacktriangle$ -Achsen durchdrungen (Abbildung 7.10). Die Hohlräume ermöglichen eine nahezu sphärische Koordination für Sr(1), Sr(4) und Sr(5), die eine  $3 + 3 + 3 = 9$  Koordination aufweisen (siehe Abbildung 7.10, Beispiel Sr(4)). Bei allen drei Hohlräumen sind die Koordinationsverhältnisse für Sr(1) (WYCKOFF-Lage  $2a$ ,  $\blacklozenge$ -Achse), Sr(4) und Sr(5) (beide  $2b$ ,  $\blacktriangle$ -Achse), die sich genau im Zentrum der Hohlräume auf speziellen Lagen befinden, sehr ähnlich. Der *innere Durchmesser*<sup>e</sup> des Hohlraums von Sr(1), der durch drei N(7)-Atome, die mit Sr(1) nahezu in einer Ebene liegen, und durch sechs N(3)-Atome, die ein gleichseitiges Dreieck über- und unterhalb der N(7)/Sr(1)-Ebene bilden, erzeugt wird, beträgt 2,67 Å. Demgegenüber beträgt der innere Durchmesser der den Hohlraum abschließenden Dreiecke, bestehend aus drei N(3)-Atomen, nur 1,88 Å. Der zu Sr(4)

<sup>e</sup>Unter *innerem Durchmesser* wird hier der Durchmesser des größten, in ein Dreieck einschreibbaren Kreis verstanden.

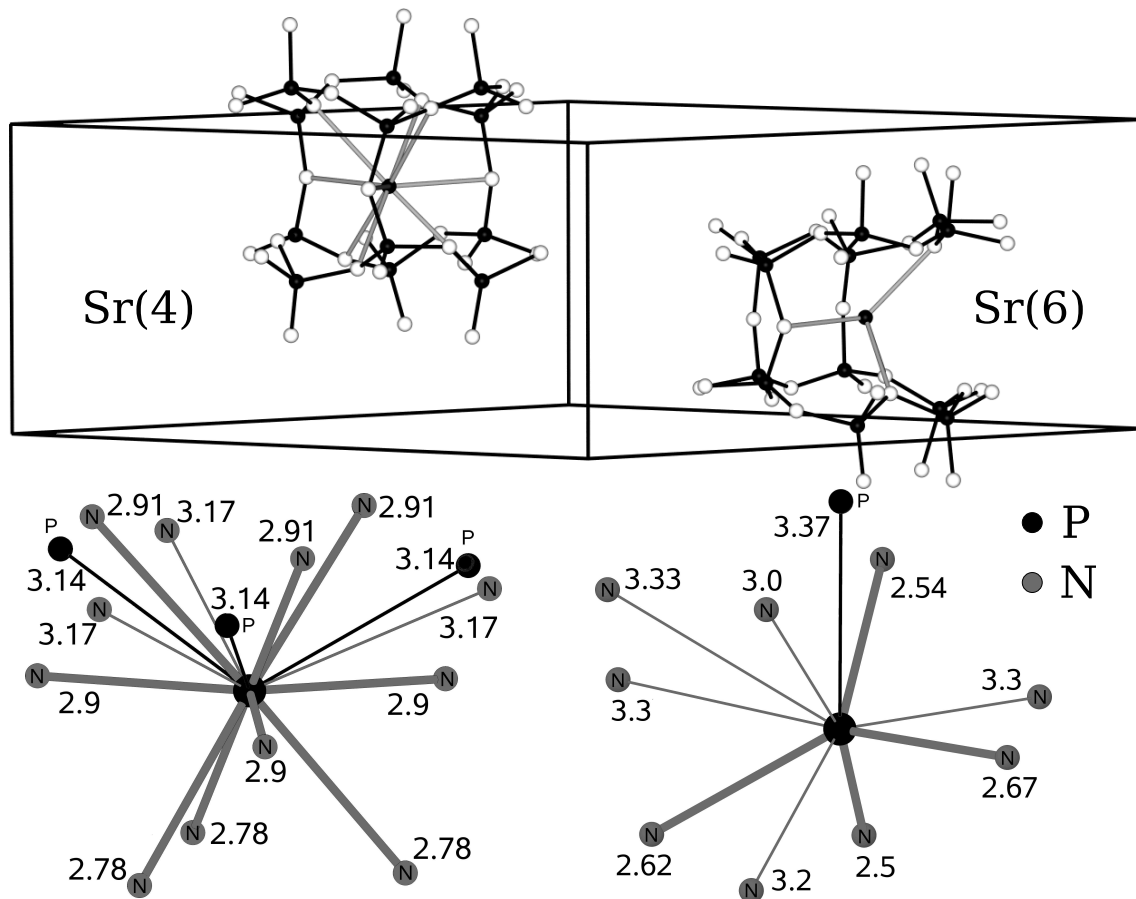


Abbildung 7.10: Hohlräume und Koordination von  $\text{Sr}^{2+}$  im Kristall. Die Abbildung zeigt exemplarisch anhand der Beispiele Sr(4) und Sr(6) die beiden unterschiedlichen Hohlraum-Typen in  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ , die durch jeweils zwei UDUDUD-Ringe (Hohlraum oben links) und zwei UUUDDD-Ringe gebildet werden. Die tetraedrisch koordinierten P-Atome sind schwarz eingezeichnet, die N-Atome grau und die in der Mitte eines Hohlräume befindlichen  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen sind ebenfalls schwarz eingezeichnet. Der untere Teil der Abbildung zeigt die Koordinationsverhältnisse anhand der Beispiele von Sr(4) und Sr(6). Diejenigen Abstände Sr-N (in Å), welche zur Koordinationssphäre eines  $\text{Sr}^{2+}$ -Ions gezählt werden, sind mit fetten schwarzen Linien gezeichnet, diejenigen welche außerhalb der Koordinationssphäre liegen, sind mit dünnen Linien eingezeichnet. Alle Abstände wurden aus der RIETVELD-Verfeinerung der Synchrotrondaten gewonnen.

gehörige Hohlraum wird von drei N(11)-Atomen mit einem inneren Durchmesser von 2,89 Å und drei N(6)-Atomen mit einem inneren Durchmesser von 2,06 Å sowie drei N(1)-Atomen (innerer Durchmesser 1,96 Å), die in Form zweier Dreiecke den Hohlraum nach oben und unten abschließen, aufgebaut. Sr(5) koordiniert mit denselben Atomen (N(1), N(6), N(11) und N(14)) in ähnlicher Weise. Die Abstände Sr-N variieren bei den aus UDUDUD-Ringen aufgebauten Hohlräumen zwischen 2,683(31) Å (Sr(1)-N(7)) und 2,997(24) Å (Sr(5)-N(6), Tabelle 7.4 auf Seite 185).

Der zweite, bei  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  ausgebildete Hohlraum-Typ, umschließt Sr(2), Sr(3) und Sr(6). Diese Hohlräume werden aus jeweils zwei UUUDDD-Ringen aufgebaut und sind im Gegensatz zum ersten Hohlraum-Typ an einer Seite „geöffnet“. Somit ergibt sich keine sphärische Koordination (Abbildung 7.10, Beispiel Sr(6)) von Sr(2), Sr(3) und Sr(6): Nur vier kurze Sr(6)–N Abstände ( $< 2,7 \text{ \AA}$ , deutlich kürzer als die entsprechenden Abstände bei Sr(1), Sr(4) und Sr(5)), die ein verzerrtes Tetraeder bilden treten auf. Gemeinsam mit zwei langen Abständen Sr–N hat Sr(6) eine 4+2-Koordination. Interessanterweise ist die 5+1-Koordination von Sr(2) (verzerrtes Oktaeder) ähnlich wie diejenige  $\text{Sr}^{2+}$ -Koordination in SrN [240] mit fünf kurzen Abständen zwischen 2,56 und 2,88  $\text{ \AA}$  und einem längeren von 3,13  $\text{ \AA}$ . Die Koordination von Sr(3) gleicht derjenigen von Sr(6).

Nur auf den ersten Blick ist die Koordination der  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen zwischen den UUUDDD-Ringen ungünstiger als zwischen den UDUDUD-Ringen. Zwar haben Sr(1), Sr(4) und Sr(5) eine nahezu sphärische neunfache Koordination, die Abstände Sr–N sind jedoch wesentlich länger als bei Sr(2), Sr(3) und Sr(6). Die für Sr(2), Sr(3) und Sr(6) „zufriedenstellende“ Koordination wird auch durch Berechnung der Valenzsummen (Kapitel 3.2.3) deutlich. Die Valenzsummen für die Kationen Sr(1), Sr(4) und Sr(5) (zwischen UDUDUD-Ringen) betragen 2,56, 1,88 und 1,87, während die Valenzsummen für Sr(2), Sr(3) und Sr(6) (zwischen UUUDDD-Ringen) 1,95, 1,86 und 2,09 betragen. Die an der Multiplizität gewichtete Valenzsumme  $\bar{V}$  eines  $\text{Sr}^{2+}$ -Ions liegt mit 1,99 sehr nahe am Erwartungswert von 2,0. Die Variation der Valenzsummen der  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen in den scheinbar günstigeren, Tridymit-artigen Hohlräumen (aufgebaut aus UUUDDD-Ringen) ist größer als die Variation derjenigen Valenzsummen, die für die scheinbar energetisch ungünstigeren UUUDDD-Hohlräume berechnet wurden. Dies zeigen die Standardabweichungen  $\sigma(V)$  der Valenzsummen, die bei den UDUDUD-Hohlräumen 0,4 und bei den UUUDDD-Hohlräumen 0,1 beträgt. Die Valenzsummen wurden mit den Parametern nach O'KEEFE [47] berechnet, auf Grundlage der mittels Synchrotron-Pulverdiffraktogrammen erhaltenen Abstände Sr–N (Tabelle 7.4).

Nach dieser eingehenden Strukturbetrachtung lassen sich zumindest Hinweise auf die Beantwortung der Frage finden, weshalb bei  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  (wie im übrigen auch bei  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  und  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ ) die komplizierte Megakalsilit-Struktur ausgebildet wird und nicht beispielsweise ein Kationen-gefüllter vom Tridymit abgeleiteter Strukturtyp, der vor allem bei Silicaten und Alumosilicaten weit verbreitet ist. Der Hauptgrund hierfür sind wohl die Winkel P–N–P der N-Atome, die die Schichten A und B miteinander verknüpfen. Bei  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  sind dies im Einzelnen die Winkel P(1)–N(7)–P(2), P(3)–N(15)–P(4), P(5)–N(11)–P(6) und P(7)–N(14)–P(8), die zwischen 142(2) und 164(2)° betragen (Tabelle 7.6 auf Seite 187). Bei einer Tridymit-Topologie können im wesentlichen keine Winkel T–X–T kleiner als 170° zwischen den hexagonalen Schichten auftreten, selbst nicht in Tief-Tridymit Netzwerken, ohne daß die tetraedrische Koordination der T-Atome zu sehr von der Idealform eines regulären Tetraeders abweichen würde (hier  $\text{PN}_4$ -Tetraeder, Tabelle 7.5 auf Seite 186). Die Megakalsilit-Struktur

ermöglicht jedoch solch kleine Winkel P–N–P durch *Wellung* der Schichten in [001]-Richtung, die durch Zusammendrücken der einseitig offenen UUUDD-Ring-Paare hervorgerufen wird. Gleichwohl sind die Winkel P–N–P *innerhalb* einer Schicht deutlich kleiner und liegen zwischen 125(2) und 137(3)° (Tabelle 7.6 auf Seite 187).

Substituiert man Sr<sup>2+</sup> durch größere Kationen wie Ba<sup>2+</sup>, gelangt man zu einem gänzlich anderen Strukturtyp. Ausreichend kleine Winkel P–N–P können dann durch Ausbildung von Dreerringen ermöglicht werden, wie sie im Kristall bei BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> und BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> (Hochdruck-CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Struktur, Kapitel 6.4) als Baueinheiten vorhanden sind. Ein weiteres Beispiel für eine AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub>-Struktur mit vergleichsweise kleinen Winkeln T–X–T ist BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-II [241], das Schichten mit UUDUDD-Sechser-Ringen enthält und Winkel Fe–O–Fe zwischen den Schichten von 114(2) und 158(2)° aufweist.

Während BaGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [242], KZnPO<sub>4</sub> [236] und Megakalsilit selbst (KAlSiO<sub>4</sub> [237]) Phasenumwandlungen zweiter Ordnung zu Tridymit-artigen Phasen bei hohen Temperaturen erleiden, konnten bei SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> keinerlei Hinweise auf thermisch induzierte Phasenumwandlungen gefunden werden. Vielmehr tritt ab 1100 °C bei Normaldruck Pyrolyse der Verbindung (Rotfärbung) und Amorphisierung ein. Unterhalb von 1100 °C, so haben DTA<sup>f</sup> und temperaturabhängige pulverdiffraktometrische Untersuchungen gezeigt, findet keine Phasenumwandlung statt. Dies entspricht den Erwartungen, da eine Phasenumwandlung zweiter Ordnung mit Bindungsbruch und Neuknüpfung von Bindungen einhergehen müßte. Dies führt nach den in dieser Arbeit gemachten Erfahrungen bei Normaldruck jedoch stets zur Bildung von Stickstoff und subvalenten Phosphornitriden (Kapitel 4.1, Gleichung 4.1). Ferner ist unklar, ob es sich bei SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> um eine Hochdruckphase handelt, da vor der Pyrolyse bei Normaldruck keine weiteren Phasenumwandlungen mehr durchlaufen werden, wie temperaturabhängige pulverdiffraktometrische Untersuchungen ergaben.

Bei Hochdruck-Hochtemperaturexperimenten mit Kaliumazid, Strontiumazid und Phosphor(V)nitrid im molaren Verhältnis 1 : 1 : 1 bei 5 GPa und 1300 °C wurde neben hexagonalem SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> und amorphen Phasen auch eine kubische Phase der Zusammensetzung „SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>“ gefunden. Die Zusammensetzung der Phase wurde durch EDX-Analysen bestimmt. Durch Elektronenbeugungsexperimente wurde der Gitterparameter *a* zu 10,0 Å erhalten. Der entsprechende Parameter beträgt bei BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 10,22992(2) Å (Kapitel 6.4.2), bei BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> 10,0705(2) Å und bei BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub> 9,9578(2) Å (beide Kapitel 6.5.2). Vermutlich existiert also eine kubische SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>-Phase, die zu BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> isotyp ist, ein Zellvolumen von etwa 1000 Å<sup>3</sup> aufweist und eine Dichte von ca. 4,097 g · cm<sup>-3</sup> hat. Diese SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>-Modifikation konnte jedoch bislang nicht in ausreichender Phasenreinheit erhalten werden, so daß eine detaillierte Strukturbestimmung noch nicht möglich war.

---

<sup>f</sup>Für die Durchführung der DTA-Messungen sei Herrn Prof. Dr. Schweda (Tübingen) herzlich gedankt.

## 7.2. $\text{CaP}_2\text{N}_4$

Da die Darstellung von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  erfolgreich war, lag es nahe, auch die Synthese von  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  aus  $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$  und  $\text{P}_3\text{N}_5$  zu versuchen. Da die Ionenradien von  $\text{Ca}^{2+}$  (1,32 Å) und  $\text{Sr}^{2+}$  (1,45 Å, beide neunfache Koordination) sehr ähnlich sind, wurde eine isotype Verbindung erwartet und auch erhalten.

**7.2.1. Präparation.**  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  wurde analog zu  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  dargestellt. Zur Druckübertragung wurden Chromoxid-dotierte Magnesiumoxid-Oktaeder mit 18 mm Kantenlänge verwendet, in Verbindung mit dem üblichen in Kapitel 1.5 beschriebenen Aufbau. Die Bornitridkapsel wurde mit einem Gemenge aus Calciumazid (Kapitel 4.4 auf Seite 48) und teilkristallinem Phosphor(V)-nitrid gefüllt, das zuvor in einer Kugelmühle innig vermengt und verrieben wurde. Das Assembly wurde bei Raumtemperatur in 3 h auf 5 GPa gebracht und dann innerhalb von 25 min auf 1400 °C aufgeheizt. Nach 40 min wurde die Probe innerhalb von 70 min auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach erfolgter Reaktion (analog Gleichung 7.1) wurde das Assembly binnen 7 h langsam dekomprimiert, und es konnten nach Aufbrechen des Magnesiumoxid-Oktaeders 70 bis 85 mg farbloses, zu einem kompakten Körper gesintertes  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  isoliert werden.

**7.2.2. Strukturbestimmung.** Als Startmodell für die RIETVELD-Verfeinerung von  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  (Tabelle 7.7) diente das Strukturmodell von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  (Kapitel 7.1.2 auf Seite 171), bei dem die  $\text{Sr}^{2+}$ -Positionen durch  $\text{Ca}^{2+}$ -Positionen ausgetauscht wurden. Das Pulverdiffraktogramm, welches an einem konventionellen Labordiffraktometer (Stoe StadiP) mit  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung aufgenommen wurde, beinhaltet naturgemäß nicht die Information, die die hochaufgelöste Synchrotronmessung von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  aufwies. Deswegen konnten bei  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  lediglich alle Lageparameter frei verfeinert werden. Die thermischen Auslenkungsparameter der Calciumatome und Phosphoratome wurden mit jeweils gleichen Werten verfeinert, diejenigen der Stickstoffatome konnten nicht verfeinert werden und wurden auf sinnvolle gleiche Werte gesetzt (Tabelle 7.8 auf Seite 199). Alle kristallographischen Daten der RIETVELD-Verfeinerung von  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  sind in Tabelle 7.7 zusammengefasst. Über die Atomabstände geben die Tabellen 7.4 auf Seite 185 und 7.3 auf Seite 184 Auskunft. Die Winkel P–N–P und N–P–N in  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  finden sich in den Tabellen 7.6 auf Seite 187 und 7.5 auf Seite 186.

**7.2.3.  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie.** Das  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektrum von  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  (Abbildung 7.12(a)) zeigt ebenso wie dasjenige von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  (Abbildung 7.5 auf Seite 179) fünf unterscheidbare Signale mit den gleichen Intensitätsverhältnissen (1 : 1 : 3 : 2 : 1). Signal *A* (Bezeichnungsweise analog zu Kapitel 7.1.2.2) erscheint bei –20, 1, Signal *B* bei –15, 9, Signal *C* bei –5, 1 und die Signale *D* und *E* erscheinen bei –3, 6 bzw. –2, 7 ppm. Bei  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  werden die entsprechenden Signale bei kleineren chemischen Verschiebungen (–27, 83, –23, 41, –17, 06, –15, 48 und –14, 10 ppm, Kapitel 7.1.2.2) beobachtet, was durch die größer werdende Entschirmung der  $^{31}\text{P}$ -Kerne mit zunehmendem Ionenpotential der eingelagerten

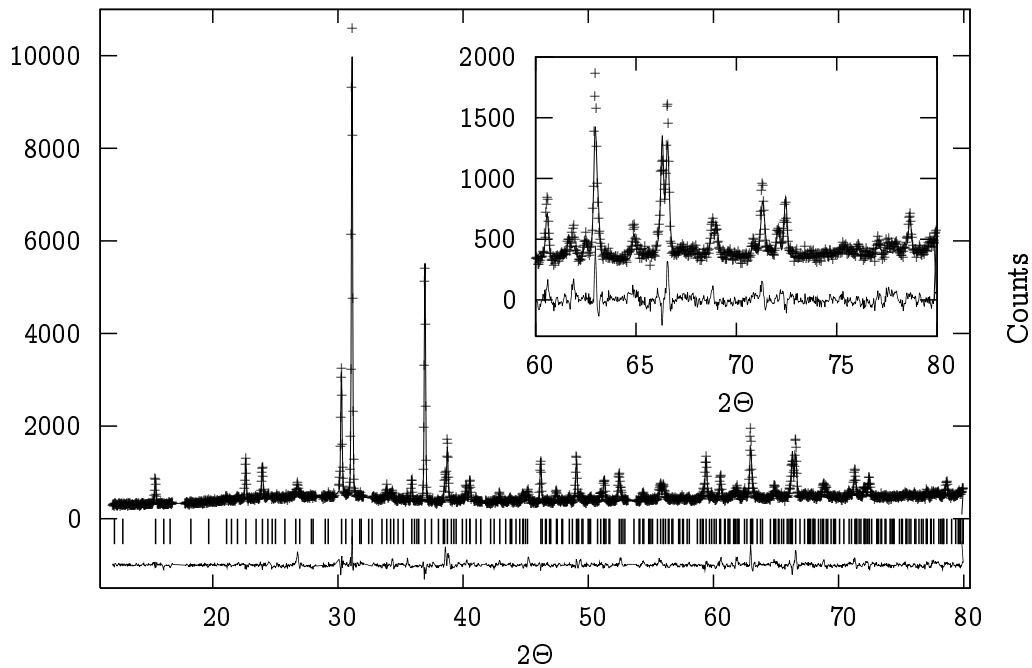


Abbildung 7.11: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) RÖNTGEN-Pulverdiffraktogramm ( $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung) sowie Differenz-Profil der RIETVELD-Verfeinerung von  $\text{CaP}_2\text{N}_4$ . Die erlaubten Reflexe sind durch senkrechte Balken markiert.

Kationen begründet werden kann. In Verbindung mit den Resultaten der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen (Kapitel 7.2.2) wird die Interpretation des Spektrums in analoger Weise vorgenommen wie bei  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  (Kapitel 7.1.2.2). Nach Arbeitshypothese 3 auf Seite 178 handelt es sich wiederum um die Überlagerung von acht Signalen mit jeweils gleichen Intensitäten. Das  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektrum von  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  wurde mit einem BRUKER DSX-Avance NMR-Spektrometer mit 2,5 mm Doppelresonanzprobenkopf bei Rotationsfrequenzen  $\nu_{rot}$  zwischen 1 und 25 kHz (Konstanz 2 Hz) aufgenommen. Bedingt durch die Feldstärke des Magneten von 11,75 T, betrug die Resonanzfrequenz der  $^{31}\text{P}$ -Kerne 202,48 MHz. Die Wartezeit zwischen den einzelnen Experimenten betrug typischerweise 1024 s.

**7.2.4. Strukturbeschreibung.** Die Struktur von  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  ist isotyp zu derjenigen von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  (Kapitel 7.1.3 auf Seite 188). Bedingt durch den etwas kleineren Ionenradius von  $\text{Ca}^{2+}$  (1,32 Å, neunfache Koordination) gegenüber  $\text{Sr}^{2+}$  (1,45 Å, neunfache Koordination) fallen die Gitterparameter  $a$  und  $c$  kleiner aus als bei  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ . Dabei nimmt der Betrag von  $c$  verglichen mit dem entsprechenden Parameter in  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  um 3,16 % ab und derjenige von  $a$  gegenüber  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  um 1,52 % ab. Damit ist das Verhältnis  $\frac{a}{c}$  in  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  2,145 und in  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  2,1106 (siehe auch Abbildung 7.14 auf Seite 203). Die Vergrößerung des Verhältnisses  $\frac{a}{c}$  geht mit einer stärkeren Wellung der hexagonalen Tetraederschichten in  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  einher. Deutlich wird dies daran, daß die Winkel P–N–P, die die hexagonalen Schichten  $A$  und  $B$  (siehe

Tabelle 7.7: Kristallographische Daten von  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  und  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ ,  $x = 0,5$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

<b>CaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub></b>			
chemische Formel	CaP <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	Schrittweite	0,25°
Formelmasse	158,052 g · mol <sup>-1</sup>	interne Schrittweite	0,01°
Formeleinheiten	24	gem. Datenpunkte	6461
Kristallsystem, RG	hex., P6 <sub>3</sub> (Nr. 173)	N <sub>obs</sub>	446
Gitterparameter	$a = 16,8466(4) \text{ \AA}$ $c = 7,855(2) \text{ \AA}$	Untergrundfunktion	Shifted CHEBYSHEV
Zellvolumen	1930,7(1) Å <sup>3</sup>	Koeffizienten	16
Strahlung	CuK <sub>α1</sub>	röntgen. Dichte	3,263 g · cm <sup>-3</sup>
Diffraktometer	Stoe StadiP	Profilfunktion	Pseudo Voigt
Detektor	lin. PSD, Δ2Θ = 5°	R-Werte	wR <sub>p</sub> = 0,0993 R <sub>p</sub> = 0,0760
2Θ-Bereich [°]	12 ≤ 2Θ ≤ 80		wR <sub>pBknd</sub> = 0,1002
Netzwerkdichte	24,86 T/1000 Å <sup>3</sup>		R <sub>pBknd</sub> = 0,0796 R(F <sup>2</sup> ) = 0,1391
<b>Sr<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>P<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, x = 0,5</b>			
chemische Formel	Sr <sub>x</sub> Ca <sub>1-x</sub> P <sub>2</sub> N <sub>4</sub> , x = 0,5	Schrittweite	0,25°
Formelmasse	181,824 g · mol <sup>-1</sup>	interne Schrittweite	0,01°
Formeleinheiten	24	gem. Datenpunkte	6831
Kristallsystem, RG	hex., P6 <sub>3</sub> (Nr. 173)	N <sub>obs</sub>	396
Gitterparameter	$a = 16,962(3) \text{ \AA}$ $c = 7,9682(2) \text{ \AA}$	Untergrundfunktion	Shifted CHEBYSHEV
Zellvolumen	1985,5(1) Å <sup>3</sup>	Koeffizienten	20
Strahlung	CuK <sub>α1</sub>	röntgen. Dichte	3,637 g · cm <sup>-3</sup>
Diffraktometer	Stoe StadiP	Profilfunktion	Pseudo Voigt
Detektor	lin. PSD, Δ2Θ = 5°	R-Werte	wR <sub>p</sub> = 0,0684 R <sub>p</sub> = 0,0516
2Θ-Bereich [°]	7 ≤ 2Θ ≤ 75		wR <sub>pBknd</sub> = 0,0902
Netzwerkdichte	24,18 T/1000 Å <sup>3</sup>		R <sub>pBknd</sub> = 0,0684 R(F <sup>2</sup> ) = 0,1005

Strukturbeschreibung von SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, Kapitel 7.1.3) verknüpfen, alle kleiner sind, als die entsprechenden Winkel in SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Die rot markierten Winkel in Tabelle 7.6 auf Seite 187 geben die schichtverknüpfenden P–N–P-Brücken wieder. Sie liegen zwischen 123(3) und 158(2)°, während die entsprechenden Winkel bei SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> im Bereich von 142(2) und 164(2)° liegen. Gleichzeitig werden durch die Verkipfung der Tetraeder auch die Winkel P–N–P innerhalb der hexagonalen Schichten kleiner.

### 7.3. Sr<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>P<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, x = 0,5

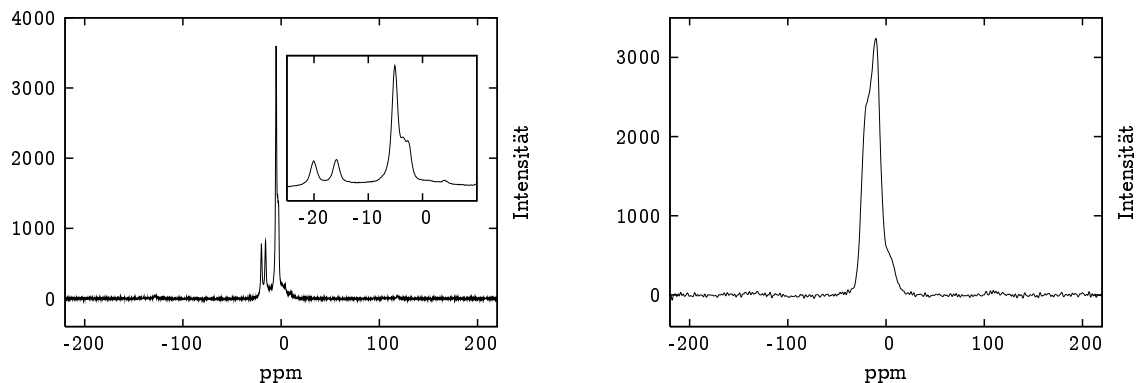
Da die Synthese der isotypen Phasen SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> und CaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> erfolgreich war, lag die Frage nahe, ob CaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> und SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> Mischkristalle bilden können. Diese Frage kann durch die erfolgreiche Darstellung der bezüglich des [PN<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Netzwerkes zu SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> und CaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> isotypen



Tabelle 7.8: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2$ ) für  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  und  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ ,  $x = 0,5$  aus den RIETVELD-Verfeinerungen der Pulver-RÖNTGEN-Daten. „M“ bedeutet „Ca“ bei  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  und „Sr/Ca“ bei  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ ,  $x = 0,5$ , Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$\text{CaP}_2\text{N}_4$				$\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ $x = 0,5$			
	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$
M(1)	0	0	0,8451(38)	4,06(14)	0	0	0,869(8)	6,21
					Besetzung Sr/Ca: 0,8(1)/0,3(1)			
M(2)	0,1527(11)	0,8192(11)	-0,1717(26)	4,06(14)	0,1416(12)	0,8122(13)	-0,152(7)	3,50
					Besetzung Sr/Ca: 0,58(5)/0,42(5)			
M(3)	0,3483(15)	0,2101(11)	-0,1964(27)	4,06(14)	0,3378(17)	0,1863(14)	-0,161(7)	1,44
					Besetzung Sr/Ca: 0,28(4)/0,72(4)			
M(4)	0,333300	0,666700	0,8377(49)	4,06(14)	0,333300	0,666700	1,850(8)	2,80
					Besetzung Sr/Ca: 0,46(6)/0,54(6)			
M(5)	0,333300	0,666700	0,3011(46)	4,06(14)	0,333300	0,666700	-1,627(8)	3,46
					Besetzung Sr/Ca: 0,63(8)/0,37(8)			
M(6)	0,4824(11)	0,0020(13)	0,3365(26)	4,06(14)	0,5197(17)	-0,0012(16)	0,860(7)	5,30
					Besetzung Sr/Ca: 0,50(6)/0,50(6)			
P(1)	0,1684(15)	0,1685(15)	0,1009(22)	2,65(9)	0,1724(22)	0,1793(27)	0,159(7)	2,37
P(2)	0,1711(15)	0,0209(14)	-0,0274(21)	2,65(9)	0,1715(22)	0,0451(21)	-0,015(8)	2,37
P(3)	0,3340(16)	0,0042(16)	0,0223(18)	2,65(9)	0,3263(32)	-0,0028(41)	0,045(6)	2,37
P(4)	0,3288(18)	0,9947(18)	0,6240(19)	2,65(9)	0,3397(33)	1,0036(29)	0,645(6)	2,37
P(5)	0,3458(14)	0,8315(15)	0,6276(27)	2,65(9)	0,3416(28)	0,8373(30)	0,658(7)	2,37
P(6)	0,3464(16)	0,8383(17)	0,0121(28)	2,65(9)	0,3298(25)	0,8327(29)	0,030(7)	2,37
P(7)	0,5025(16)	0,1737(17)	0,6249(28)	2,65(9)	0,5121(28)	0,1789(26)	0,631(4)	2,37
P(8)	0,4977(15)	0,1733(15)	0,0199(30)	2,65(9)	0,4948(30)	0,1661(29)	0,028(8)	2,37
N(1)	0,3886(19)	0,7806(28)	0,5155(55)	0,27	0,4015(39)	0,8123(59)	0,5319(97)	2,45
N(2)	0,1116(30)	0,9149(15)	0,0413(50)	0,27	0,1073(50)	0,9336(24)	0,0804(97)	2,45
N(3)	0,1252(24)	0,0590(19)	0,1034(48)	0,27	0,1295(56)	0,0668(31)	0,15(1)	2,45
N(4)	0,2356(22)	0,9599(22)	0,5163(48)	0,27	0,2347(40)	0,9354(28)	0,573(12)	2,45
N(5)	0,2666(23)	0,0422(37)	0,0946(48)	0,27	0,2506(46)	0,0254(63)	0,0856(92)	2,45
N(6)	0,2738(22)	0,7258(20)	0,0166(62)	0,27	0,2917(32)	0,7316(37)	0,097(12)	2,45
N(7)	0,2118(25)	0,0626(28)	-0,2129(28)	0,27	0,2163(38)	0,0903(45)	-0,1696(84)	2,45
N(8)	0,2917(30)	0,8957(21)	0,0689(56)	0,27	0,3019(70)	0,8999(45)	0,128(10)	2,45
N(9)	0,4470(19)	0,0622(20)	0,0700(54)	0,27	0,4348(42)	0,0691(43)	0,098(12)	2,45
N(10)	0,3617(29)	0,9271(22)	0,5369(50)	0,27	0,3567(75)	0,9304(46)	0,565(11)	2,45
N(11)	0,3793(22)	0,8305(27)	-0,1741(29)	0,27	0,3777(45)	0,8419(70)	-0,1600(74)	2,45
N(12)	0,3971(22)	0,0994(21)	0,5528(48)	0,27	0,3997(37)	0,1016(35)	0,576(12)	2,45
N(13)	0,4478(32)	0,5927(19)	0,1639(39)	0,27	0,4472(50)	0,5823(32)	0,121(13)	2,45
N(14)	0,4776(28)	0,1933(28)	-0,1734(30)	0,27	0,4990(65)	0,1883(50)	-0,1509(34)	2,45
N(15)	0,3108(18)	0,9914(31)	-0,1762(24)	0,27	0,3147(52)	1,0005(76)	-0,1491(65)	2,45
N(16)	0,4815(28)	0,2281(33)	0,1561(46)	0,27	0,4655(53)	0,2270(58)	0,156(11)	2,45

Verbindung  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ ,  $x = 0,5$  bejaht werden. Insbesondere konnte nun aufgeklärt werden, in welcher Weise das  $[\text{PN}_2]^-$ -Netzwerk auf eine Veränderung des Radius der eingelagerten Metall-Kationen reagiert.



(a)  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektrum von  $\text{CaP}_2\text{N}_4$ . Das Spektrum ähnelt demjenigen von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  (Abbildung 7.5 auf Seite 179). Die chemischen Verschiebungen der fünf Signale liegen bei höheren Werten als bei  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  (geringere Abschirmung).

(b) Beim  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektrum von  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ ,  $x = 0,5$  sind die fünf, bei  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  (Abbildung 7.5 auf Seite 179) und  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  noch unterscheidbaren Signale durch Fehlordnung der  $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ -Lagen nicht einzeln auflösbar.

Abbildung 7.12:  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektren von  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  und  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ ,  $x = 0,5$ .

**7.3.1. Präparation.**  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ ,  $x = 0,5$  wurde analog zu  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  und  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  dargestellt. Zur Druckübertragung wurden, genau wie unter 7.1.1 und 7.2.1 erläutert, Chromoxid-dotierte Magnesiumoxid-Oktaeder mit 18 mm Kantenlänge in Verbindung mit einer Multianvilapparatur verwendet. Die Bornitridkapsel wurde mit einem äquimolaren Gemenge aus Strontiumazid, Calciumazid (Kapitel 4.4) und teilkristallinem Phosphor(V)-nitrid gefüllt, das zuvor in einer Kugelmühle innig vermengt und verrieben wurde. Hier ist es besonders wichtig, daß die Durchmischung der Edukte möglichst vollständig erfolgt, denn ansonsten kann es neben der Bildung der Mischphase  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ ,  $x = 0,5$  auch zur Entstehung der ternären Randphasen  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  und  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  kommen. Das Assembly wurde bei Raumtemperatur in 3 h auf 5 GPa gebracht und dann innerhalb von 25 min auf 1400 °C aufgeheizt. Nach 40 min wurde die Probe innerhalb von 70 min auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach erfolgter Reaktion (analog Gleichung 7.1) wurde das Assembly binnen 7 h langsam dekomprimiert, und es konnten nach Aufbrechen des Magnesiumoxid-Oktaeders 70 bis 80 mg farbloses, zu einem kompakten Körper gesintertes  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ ,  $x = 0,5$ , isoliert werden.

**7.3.2. Strukturbestimmung.** Als Startmodell für die RIETVELD-Verfeinerung von  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ ,  $x = 0,5$  (Tabelle 7.7) diente das Strukturmodell von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  (Kapitel 7.1.2 auf Seite 171), bei dem die  $\text{Sr}^{2+}$ -Positionen zunächst durch eine  $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ -Mischbesetzung im Verhältnis 1 : 1 ersetzt wurden. Das Pulverdiffraktogramm, welches an einem konventionellen Labordiffraktometer (Stoe StadiP) mit  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung aufgenommen wurde, beinhaltete naturgemäß nicht die Information, die die hochaufgelöste Synchrotronmessung von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  aufwies. Deswegen konnten bei  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ ,  $x = 0,5$  lediglich alle Lageparameter frei verfeinert werden. Die thermischen Auslenkungsparameter wurden nicht verfeinert,

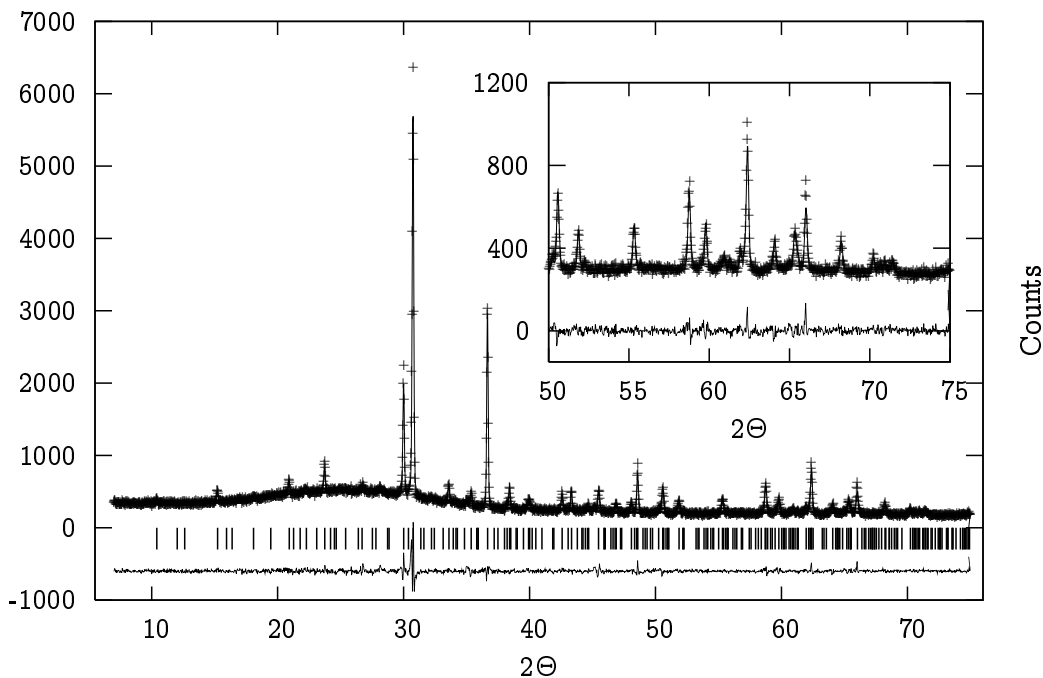


Abbildung 7.13: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) RÖNTGEN-Pulverdiffraktogramm ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung) sowie Differenz-Profil der RIETVELD-Verfeinerung von  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ ,  $x = 0,5$ . Die erlaubten Reflexe sind durch senkrechte Balken markiert.

sondern für die N-Atome und die P-Atom auf jeweils gleiche sinnvolle Werte gesetzt (Tabelle 7.8 auf Seite 199). Die Auslenkungsparameter für die Sr/Ca-Lagen wurden für die jeweilige Lage gleichgesetzt und nicht verfeinert. Um abschätzen zu können, ob gewisse Metall-Kationenpositionen von  $\text{Sr}^{2+}$  oder  $\text{Ca}^{2+}$  bevorzugt werden, wurden die Besetzungsfaktoren jeder  $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ -Mischposition verfeinert und das gesamte an der Multiplizität gewichtete Besetzungsverhältnis  $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$  auf 1 : 1 gehalten. Die Summe der Besetzungsfaktoren von  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  einer jeweiligen kristallographischen Lage wurde dabei stets auf 1 gesetzt. Tabelle 7.8 auf Seite 199 zeigt, daß es nicht zu einer Ausordnung kommt, wohl aber einige Metall-Kationenpositionen bevorzugt von  $\text{Ca}^{2+}$ - bzw. von  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen eingenommen werden.

Alle kristallographischen Daten der RIETVELD-Verfeinerung von  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  sind in Tabelle 7.7 zusammengefaßt. Über die Atomabstände geben die Tabellen 7.4 auf Seite 185 und 7.3 auf Seite 184 Auskunft. Die Winkel P–N–P und N–P–N in  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  finden sich in den Tabellen 7.6 auf Seite 187 und 7.5 auf Seite 186.

**7.3.3.  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie.** Das  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektrum von  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ ,  $x = 0,5$  (Abbildung 7.12 auf der vorherigen Seite) zeigt im Gegensatz zu demjenigen von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  (Abbildung 7.5 auf Seite 179) nur ein breites Signal, welches zwei Schultern aufweist. Die Signalmittelpunkt befindet sich bei ca.  $-14$  ppm. In Verbindung mit

den Resultaten der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen (Kapitel 7.3.2) wird die starke Verbreiterung des Signals auf Fehlordnung der in das Netzwerk eingelagerten  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen zurückgeführt. Es ist davon auszugehen, daß es sich in Wirklichkeit um eine Signalgruppe bestehend aus acht einzelnen Signalen handelt, die bedingt durch die Fehlordnung der  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ -Ionen stark verbreitert sind (siehe Arbeitshypothese 3 auf Seite 178). Das  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektrum von  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ ,  $x = 0,5$  wurde mit einem BRUKER DSX-Avance NMR-Spektrometer mit 2,5 mm Doppelresonanzprobenkopf bei Rotationsfrequenzen  $\nu_{rot}$  zwischen 1 und 25 kHz (Konstanz 2 Hz) aufgenommen. Bedingt durch die Feldstärke des Magneten von 11,75 T, betrug die Resonanzfrequenz der  $^{31}\text{P}$ -Kerne 202,48 MHz. Die Wartezeit zwischen den einzelnen Experimenten betrug typischerweise 200 s.

**7.3.4. Strukturbeschreibung.** Die Struktur von  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ ,  $x = 0,5$  ist – das  $[\text{PN}_2]^-$ -Netzwerk betreffend – isotyp zu derjenigen von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  und  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  (Kapitel 7.1.3 und 7.2.4). Die Gitterparameter  $a$  und  $c$  liegen mit 16,962(3) Å und 7,9682(2) Å erwartungsgemäß zwischen denjenigen von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  und  $\text{CaP}_2\text{N}_4$ . Ebenso liegt das Verhältnis  $\frac{a}{c}$  in  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ ,  $x = 0,5$  mit 2,129 zwischen demjenigen von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  und  $\text{CaP}_2\text{N}_4$ . Der Gang der Gitterparameter  $a$  und  $c$  (und damit auch  $\frac{a}{c}$ ) folgt der VEGARDSchen Regel (Gleichung 7.3). Abbildung 7.14 auf der nächsten Seite stellt die Änderung der Gitterparameter mit dem Molenbruch  $\chi$  graphisch dar.

$$(7.3) \quad g_{AB} = g_A \cdot (1 - \chi_B) + g_B \cdot \chi_B$$

$g$ : Gitterparameter  $a$  oder  $c$ ,  $\chi_B$  Molenbruch der Phase  $B$  ( $\text{CaP}_2\text{N}_4$ ).

Wie aus Tabelle 7.8 hervorgeht, werden die Hohlräume in der Struktur, die sich zwischen UDUDUD-Ringen befinden von  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen bevorzugt, besonders aber WYCKOFF-Position 2a (M(1)), die zu etwa 81 % mit  $\text{Sr}^{2+}$  besetzt ist. Diese Bevorzugung derjenigen Hohlräume, welche dem eingelagerten Kation eine nahezu sphärische Koordinationssphäre bieten, ist darauf zurückzuführen, daß die Abstände  $\text{M}^{2+}-\text{N}$  hier relativ lang sind (vgl. Kapitel 7.1.3), was bei dem etwas größeren  $\text{Sr}^{2+}$ -Ion günstiger ist als bei  $\text{Ca}^{2+}$ .

## 7.4. $\text{CdP}_2\text{N}_4$

**7.4.1. Präparation.**  $\text{CdP}_2\text{N}_4$  wurde mittels Hochdruck-Hochtemperatursynthese dargestellt. Zur Druckübertragung wurden Chromoxid-dotierte Magnesiumoxid-Oktaeder mit 18 mm Kantenlänge verwendet, in Verbindung mit dem üblichen in Kapitel 1.5 beschriebenen Aufbau. Die Bornitridkapsel wurde mit einem Gemenge aus Cadmiumazid (Kapitel 4.9 auf Seite 50) und teilkristallinem Phosphor(V)-nitrid [49] (Kapitel 5.3 auf Seite 93) gefüllt, das zuvor in einer Kugelmühle innig vermengt und verrieben wurde. Dabei ist äußerste Vorsicht geboten, da Cadmiumazid sehr stoß- und wärmeempfindlich ist und die Mahl-Prozedur

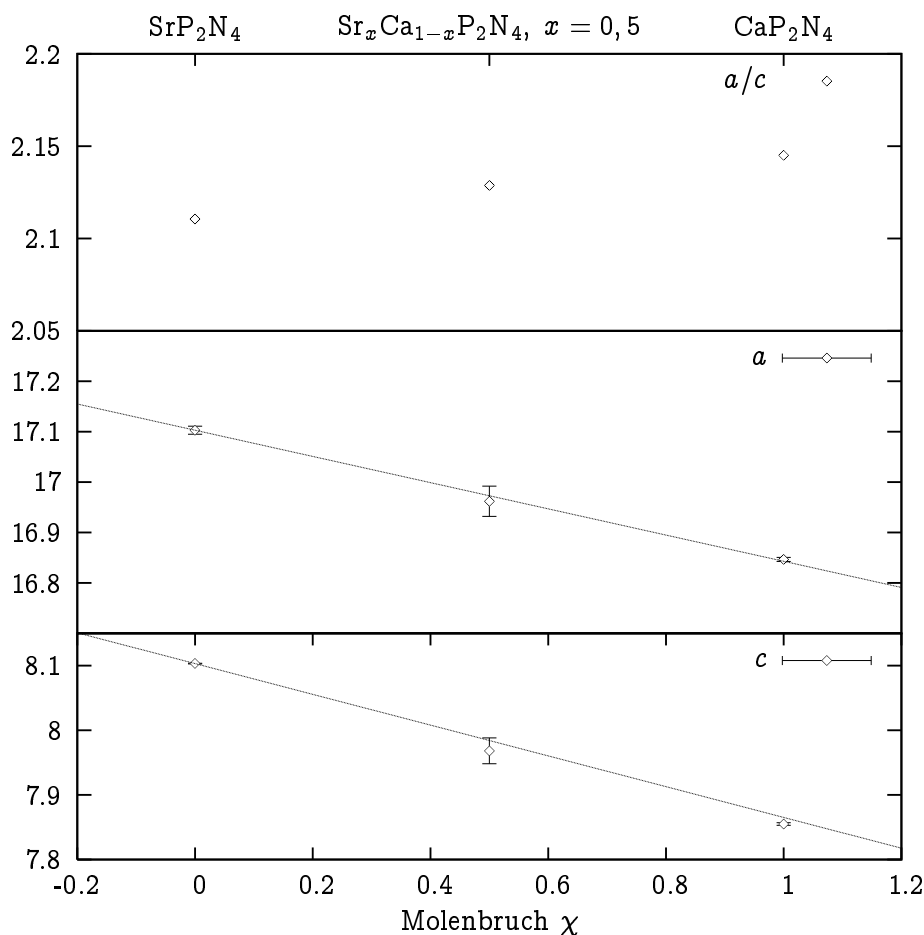


Abbildung 7.14: Parameter  $a$ ,  $c$  und Verhältnis  $\frac{a}{c}$  in Abhängigkeit vom Molenbruch  $\chi$ . Die Abnahme der Gitterparameter  $a$  und  $c$  von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  bis  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  folgt der VEGARDSchen Regel. Das Verhältnis  $\frac{a}{c}$  wird von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  bis  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  stetig geringer. Die Höhe der Fehlerbalken für die Gitterparameter  $a$  und  $c$  sind mit dem Faktor 10 multipliziert worden, um den tatsächlichen Standardabweichungen, die deutlich größer sind als die durch das RIETVELD-Verfahren berechneten, näherzukommen [193, 194].

schwere Explosionen auslösen kann (siehe Kapitel 4.9.1 und Fußnote d auf Seite 51). Daher ist es ratsam, entsprechende Sicherheitsvorkehrungen zu treffen (Kapitel 4 auf Seite 43). Das Assembly wurde bei Raumtemperatur in 6 h auf 8 GPa gebracht und dann innerhalb von 35 min auf 1100 °C aufgeheizt. Nach 25 min wurde die Probe auf Raumtemperatur abgeschreckt. Nach erfolgter Reaktion (Gleichung 7.1 auf Seite 171) wurde das Assembly binnen 12 h langsam dekomprimiert, und es konnte nach Aufbrechen des Magnesiumoxid-Oktaeders tiefschwarzes, zu einem kompakten Körper gesintertes  $\text{CdP}_2\text{N}_4$  isoliert werden.

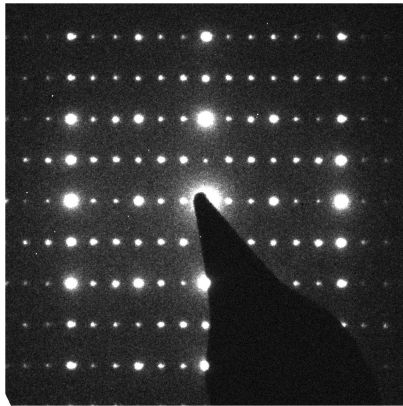
**7.4.2. Elektronenbeugung an  $\text{CdP}_2\text{N}_4$ .** Um die Elementarzelle von  $\text{CdP}_2\text{N}_4$  zu bestimmen, wurden Elektronenstreuexperimente durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß in dem Produktgemenge drei verschiedene Kristalltypen vorkommen. Kristalltyp 1 zeigt schwach

ausgeprägte Überstruktureffekte analog zu  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ , Kristalltyp **2** zeigt diffuse Überstruktureffekte und Kristalltyp **3** zeigt Überstruktureffekte einer inkommensurabel modulierten Phase. Elektronenbeugungsaufnahmen aller drei Spezies sind in Abbildung 7.15 auf der nächsten Seite den entsprechenden Aufnahmen von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  gegenübergestellt und die Überstruktureffekte sind wie bei den entsprechenden Aufnahmen für  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  (Abbildung 7.2 auf Seite 175) zur besseren Erkennbarkeit intensiviert worden. Die Überstruktureffekte sind mit gelben und die Satelliten der modulierten Struktur sind mit roten Strichen gekennzeichnet. Beim Vergleich der Beugungsbilder von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  und  $\text{CdP}_2\text{N}_4$  der Zonen [100] und [111] (Indizierung mit Referenz der Überstrukturzelle, Abbildung 7.15) erkennt man die gegenüber  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  schwächere Ausprägung der Überstruktureffekte (Kristalltyp **1**) bzw. der modulierten Struktur (Kristalltyp **3**) von  $\text{CdP}_2\text{N}_4$ . Da die Bildung der *Megakalsilit*-Überstruktur in der Hauptsache auf Ausordnung der Stickstoffatome zurückzuführen ist, werden die im Vergleich zu  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  schwächeren Überstruktureffekte bzw. Satelliten mit dem größeren Streukontrast zwischen Cadmium und Stickstoff gegenüber Strontium und Stickstoff erklärt. Ansonsten gleichen die Beugungsaufnahmen entsprechender Zonen von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  und  $\text{CdP}_2\text{N}_4$  einander (Abbildung 7.15). Die Satelliten der modulierten Struktur zeichnen sich dadurch aus, daß sie im Gegensatz zu den Überstruktureffekten der kommensurablen Struktur näher an die Hauptreflexe heranrücken. Dieser Effekt ist zwar gering, wird jedoch bei Beugungsaufnahmen der [111]-Zone an  $\text{CdP}_2\text{N}_4$ -Kristalliten besonders deutlich (Abbildung 7.15). Die diffusen Reflexe der Beugungsaufnahmen in Abbildung 7.15 haben ihre Ursache in Fehlordnungsphänomenen (Kristalltyp **2**). Diese Reflexe erscheinen im Beugungsbild zu den Hauptreflexen hin „ausgeschmiert“. Jedoch ist bei den Elektronenbeugungsaufnahmen von  $\text{CdP}_2\text{N}_4$  schwer zwischen Kristalliten mit diffuser Fehlordnung und geordneter Überstruktur zu unterscheiden, denn der Übergang ist fließend. Aufgrund der Tatsache, daß sehr viele Kristallite untersucht und deren Beugungsbilder eingehend vermessen wurden, kann man sagen, daß das Produktgemenge bei Raumtemperatur aus einer Vielzahl von Phasen besteht, deren Kristallstruktur Übergangsformen zwischen kommensurabler Überstruktur (*Megakalsilit*-Überstruktur (Kristalltyp **1**) wie bei  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ , Kapitel 7.1.3), modulierter Struktur (Kristalltyp **3**) und fehlgeordneter Überstruktur (Kristalltyp **2**) bildet.

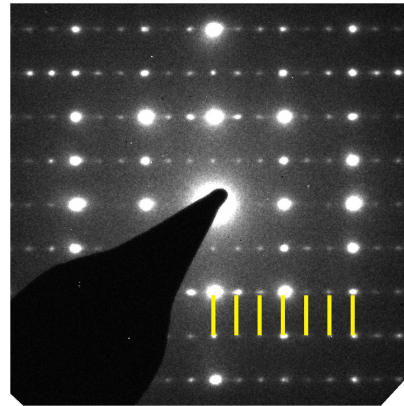
**7.4.3. Pulverdiffraktometrie und temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie.** Da die Wärmebehandlung von  $\text{CdP}_2\text{N}_4$ -Produktgemengen bestehend aus den Kristalltypen **1**, **2** und **3** (Kapitel 7.4.2) keine einheitlichen Proben ergab<sup>§</sup>, wurde das Verhalten bei verschiedenen Temperaturen mittels RÖNTGEN-Beugung an Pulverproben unter Verwendung von  $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung an Pulverdiffraktogrammen mit einem  $2\Theta$ -Bereich von 17,5 bis 22,5  $^\circ 2\Theta$ , die bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 1100  $^\circ\text{C}$  registriert wurden, untersucht. Die Diffraktogramme wurden mit einem konventionellen Pulverdiffraktometer (Stoe StadiP),

<sup>§</sup>Damit sind Proben gemeint, die *ausschließlich* aus einer der sehr eng verwandten Kristalltypen **1**, **2** oder **3** bestehen.

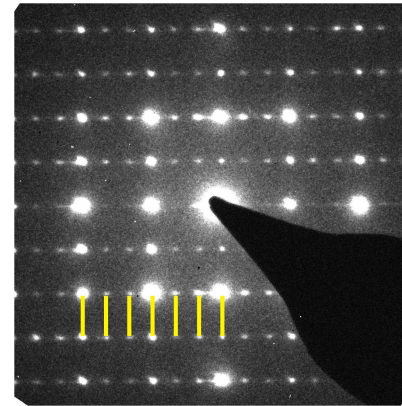
Basiszelle [210], Überstrukturzelle [100]



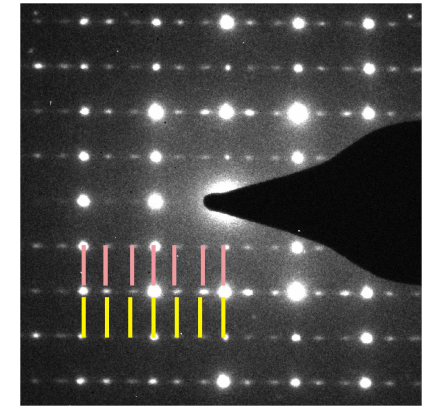
(a)  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  Überstruktur



(b)  $\text{CdP}_2\text{N}_4$  Überstruktur (KT 1)

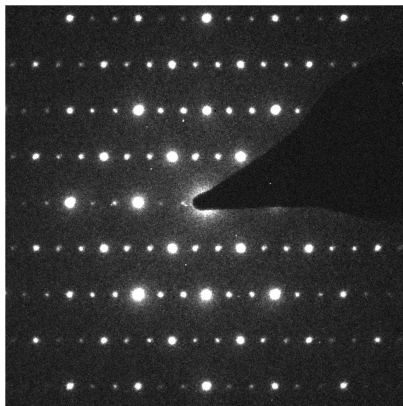


(c)  $\text{CdP}_2\text{N}_4$  diffus (KT 2)

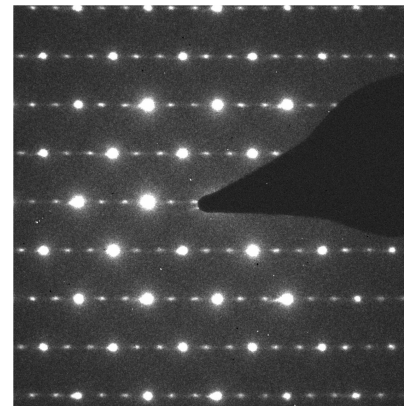


(d)  $\text{CdP}_2\text{N}_4$  moduliert (KT 3)

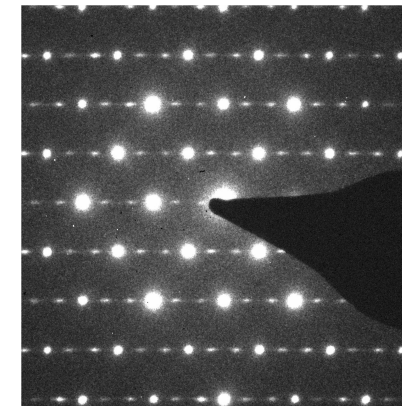
Basiszelle  $[1\bar{1}2]$ , Überstrukturzelle  $[111]$



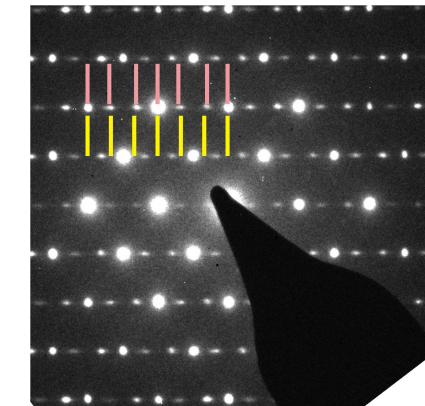
(e)  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  Überstruktur



(f)  $\text{CdP}_2\text{N}_4$  Überstruktur (KT 1)



(g)  $\text{CdP}_2\text{N}_4$  diffus (KT 2)



(h)  $\text{CdP}_2\text{N}_4$  moduliert (KT 3)

Abbildung 7.15: Vergleich von Elektronenbeugungsbildern der Zonen  $[100]$  und  $[111]$  von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  und  $\text{CdP}_2\text{N}_4$  (KT = Kristalltyp).

das mit einem elektrischen Widerstandsofen ausgerüstet war, aufgenommen. Die Meßzeit pro Messung betrug 30 min. Abbildung 7.16 zeigt alle 14 Messungen. Daraus ist eine Pyrolysetemperatur von ca. 1050 °C ersichtlich. Auch  $\text{CdP}_2\text{N}_4$  hat offensichtlich eine bemerkenswert hohe Pyrolysetemperatur, die im Bereich derjenigen von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  oder  $\text{BaP}_2\text{N}_4$  liegt.

Weiterhin zeigt sich bei Erhöhung der Temperatur, daß die Satelliten der modulierten Phase (Kristalltyp 3) verschwinden. Dies sei exemplarisch an dem BRAGG-Reflex (621), der in der modulierten Phase als Satellit auftritt (Abbildung 7.17(a)), erläutert. Bei Raumtemperatur ist der Satellit der modulierten Phase näher zum BRAGG-Reflex (413) hin verschoben, die  $2\Theta$ -Differenz beträgt 0,135°. Zwischen 400 °C und etwa 650 °C befindet sich der Reflex (621) genau auf seiner BRAGG-Position und verschwindet dann bei weiterem Erwärmen ganz. Offensichtlich ist bei Temperaturen ab 400 °C die Megakalsilit-Überstruktur stabil, die modulierte Phase jedoch nicht. Zwischen der fehlgeordneten Phase, welche bei Elektronenstreuexperimenten diffuse Reflexe zeigte, und der geordneten Überstruktur kann im Pulverdiffraktogramm nicht unterschieden werden. BRAGG-Überstrukturreflexe mit diffuser Ausschmierung hin zu den jeweiligen Hauptreflexen erscheinen im Pulverdiffraktogramm als Summe eines scharfen Reflexes mit geringer Halbwertsbreite und eines diffusen Streuananteils (Näherungsweise beschreibbar als LORENTZ-Funktion großer Halbwertsbreite). Insbesondere bei vergleichsweise schwach aufgelösten und technisch bedingt kurzen Messungen mit  $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung (Heizmessung mit Ofen) ist die Korrelation zwischen Untergrund und diffussem Anteil eines BRAGG-Reflexes nahezu 100 %. Die Bildung der in der Raumgruppe  $P6_322$  (Basiszelle) beschreibbaren hochsymmetrischen Phase (Kapitel 7.1.3 auf Seite 188) konnte auch bei hoher Temperatur nicht nachgewiesen werden, ebenso nicht die Bildung einer vom Tridymit abgeleiteten Phase, die sich bei höheren Temperaturen z.B. bei  $\text{BaGa}_2\text{O}_4$  [242] (Megakalsilit-Struktur, Seite 195) ausbildet. Zur weiteren Verifizierung der oben dargelegten Schlußfolgerung wurden im Folgenden temperaturabhängige Festkörper-NMR-Experimente durchgeführt (Kapitel 7.4.4).

Die RIETVELD-Verfeinerung zur Gewinnung eines brauchbaren Strukturmodells wurde auf Grundlage von bei Raumtemperatur aufgenommenen Pulverdiffraktogrammen, welche mit  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung registriert wurden, durchgeführt. Als Startmodell diente ein Strukturmodell, das eine Mittelung über alle drei, bei Raumtemperatur existierenden und mittels Elektronenstreuung nachgewiesenen Phasen darstellt und von der Megakalsilit-Struktur abgeleitet ist. Ein Strukturmodell in der Raumgruppe  $P6_322$  (Nr. 182) in Verbindung mit der Überstrukturzelle, die aus der Basiszelle durch die Transformation 7.2 auf Seite 192 erhalten wurde, erwies sich als gut geeignet. Es zeigte sich, daß die Kristallstruktur von  $\text{CdP}_2\text{N}_4$  in der Raumgruppe  $P6_322$  besser beschreibbar ist als diejenige von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ , die diesbezüglich jedoch Pseudosymmetrie zeigt (Kapitel 7.1.3 Seite 191). Vermutlich ist die Megakalsilit-Überstruktur bei  $\text{CdP}_2\text{N}_4$  weniger ausgeprägt. Das verwendete Strukturmodell entspricht



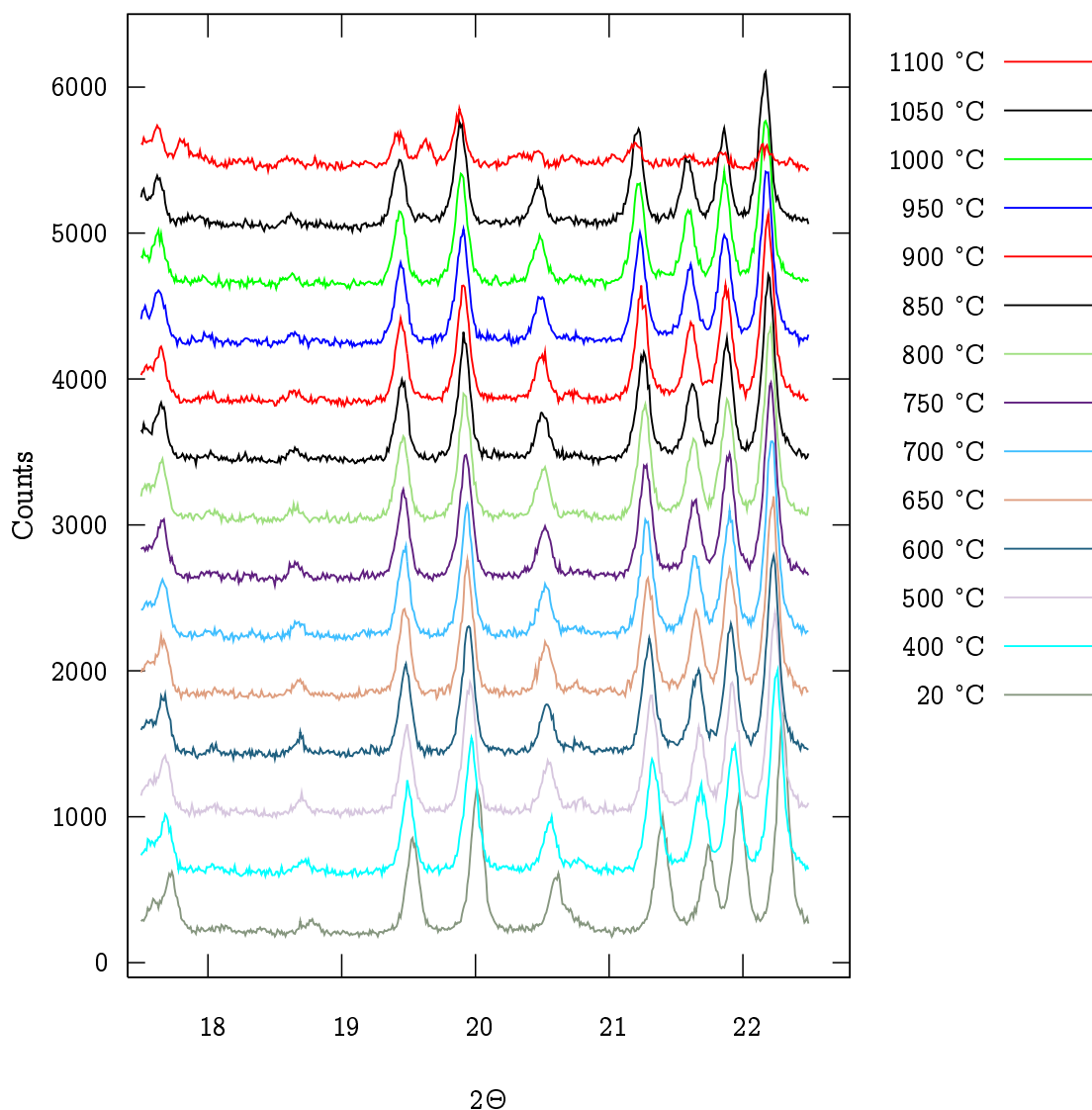


Abbildung 7.16: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme bei Temperaturen zwischen 20 und 1100 °C von CdP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (MoK<sub>α1</sub>-Strahlung). Der (621)-Reflex tritt bei Raumtemperatur als Satellit des (413)-Reflexes auf. Zwischen 400 °C und etwa 650 °C bewegt sich der Satellit auf die (621)-Position, um bei höheren Temperaturen ganz zu verschwinden (siehe auch Abbildung 7.17(a)). Oberhalb von 1050 °C beginnt Pyrolyse und Amorphisierung von CdP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>.

dem ersten Schritt des Symmetrieabbaus (Kapitel 7.4.5.2) von der Basisstruktur (Raumgruppe  $P6_322$ ,  $a = 9,6573(2)$  Å,  $c = 7,6408(2)$  Å) zur Megakalsilit-Überstruktur (näheres siehe Strukturbeschreibung Kapitel 7.4.5). Alle Lageparameter der Atome konnten frei verfeinert werden, die isotropen Auslenkungsparameter der Cadmium- und Phosphoratome wurden ebenfalls frei verfeinert. Die isotropen Auslenkungsparameter der Stickstoffatome wurden frei

Tabelle 7.9: Kristallographische Daten von  $\text{CdP}_2\text{N}_4$  (RIETVELD-Verfeinerung). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

chemische Formel	$\text{CdP}_2\text{N}_4$	Schrittweite	$0,25^\circ$
Formelmasse	$230,385 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	interne Schrittweite	$0,01^\circ$
Formeleinheiten	24	gem. Datenpunkte	7599
Kristallsystem, RG	hex., $P6_322$ (Nr. 182)	$N_{obs}$	313
Gitterparameter	$a = 16,7271(2) \text{ \AA}$ $c = 7,6408(1) \text{ \AA}$	Untergrundfunktion	Shifted Chebyshev
Zellvolumen	$1851,45(4) \text{ \AA}^3$	Koeffizienten	8
Strahlung	$\text{CuK}_{\alpha 1}$	röntgen. Dichte	$5,034 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Diffraktometer	Stoe StadiP	Profilfunktion	Pseudo Voigt
Detektor	lin. PSD, $\Delta 2\Theta = 5^\circ$	R-Werte	$wR_p = 0,1410$
$2\Theta$ -Bereich [ $^\circ$ ]	$10 \leq 2\Theta \leq 86$		$R_p = 0,1092$
Netzwerkdichte	$25,93 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$		$wR_{pBknd} = 0,1451$
			$R_{pBknd} = 0,1183$
			$R(F^2) = 0,107$

verfeinert und auf jeweils gleiche Werte gesetzt. Wegen der hohen Absorption der Cadmiumverbindung an  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung war eine Absorptionskorrektur nach [226] unabdingbar. Die Variation der Bindungslängen P–N wurde durch *soft-constrains* gedämpft. Die Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerung, die mit dem Programmpaket GSAS [21] durchgeführt wurde, sind in Tabelle 7.9 wiedergegeben, Lage- und Auslenkungsparameter finden sich in Tabelle 7.10 und die relevanten Atomabstände und interatomaren Winkel in Tabelle 7.12.

**7.4.4.  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie.** Um die temperaturabhängigen Phasenumwandlungen (Kapitel 7.4.3) bei  $\text{CdP}_2\text{N}_4$  näher zu verstehen, wurden  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-MAS-Spektren von  $\text{CdP}_2\text{N}_4$  bei Raumtemperatur, 100, 200, 300, 400, 450, 500, 550 und  $600^\circ\text{C}$  aufgenommen (Abbildung 7.18<sup>h</sup>). In allen Spektren sind zwei Signalgruppen ( $-8,6$  und  $5,6$  ppm, Raumtemperatur) zu sehen, deren Intensitätsverhältnis etwa  $3 : 1$  ist. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen der RIETVELD-Verfeinerung der hochsymmetrischen *Basisstruktur* bei Raumtemperatur ( $a = 9,6573(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,6408(2) \text{ \AA}$ , RG  $P6_322$ ,  $R(F^2) = 0,1412$ , Tabelle 7.11) überein, aus denen hervorgeht, daß das Verhältnis der Lagemultiplizitäten von P(1) (WYCKHOFF-Position  $12i$ ) und P(2) (WYCKHOFF-Position  $4e$ ) ebenfalls  $3 : 1$  beträgt.

Aufgrund der Tatsache, daß die Anzahl der beobachteten NMR-Resonanzen in direktem Zusammenhang mit der Anzahl der kristallographisch inäquivalenten Positionen steht und das Verhältnis der Integrale der NMR-Resonanzen mit dem Verhältnis der Multiplizitäten der kristallographischen Lagen, auf denen sich die signalgebenden Atome befinden, übereinstimmt [223], bestätigen die Spektren zunächst die *Basiszelle* und die Kristallstruktur in

<sup>h</sup>Für die Aufnahme der temperaturabhängigen MAS-Spektren sei Herrn Dr. L. van Wüllen (Münster) und Herrn Dr. J. Schmedt auf der Günte herzlich gedankt.

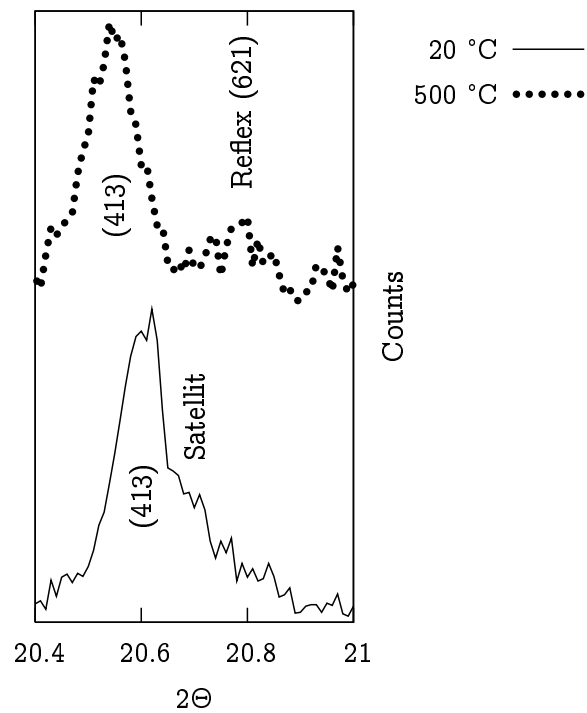
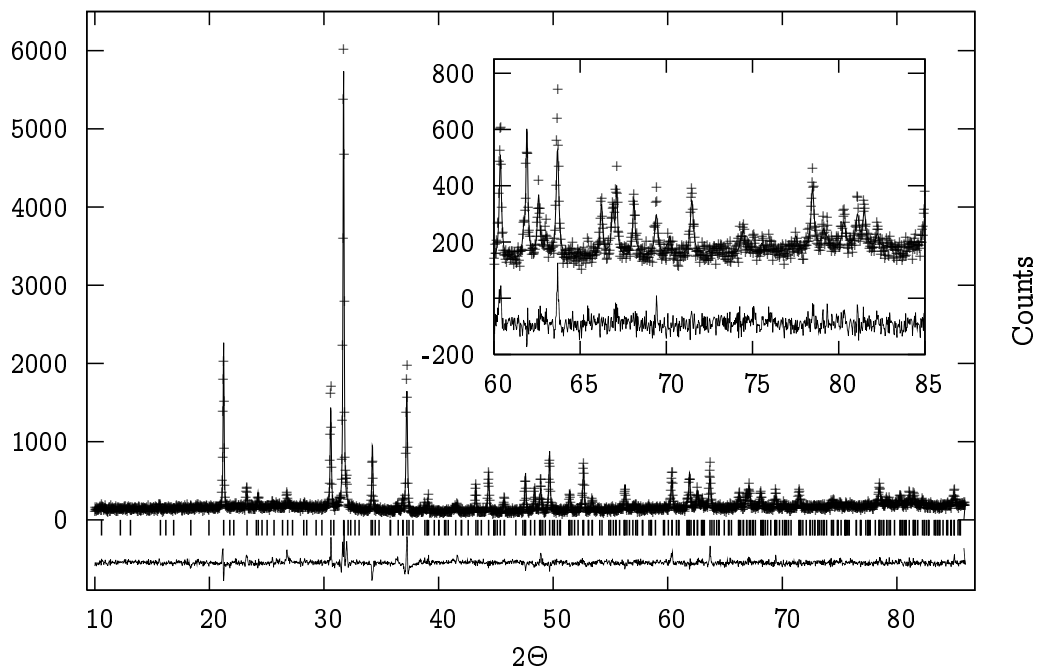
(a) Reflexe (431) und (621) (MoK<sub>α1</sub>-Strahlung).(b) Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) RÖNTGEN-Pulverdiffraktogramm sowie Differenz-Profil der RIETVELD-Verfeinerung von CdP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (CuK<sub>α1</sub>-Strahlung). Die erlaubten Reflexe sind durch senkrechte Balken markiert.Abbildung 7.17: RIETVELD-Verfeinerung von CdP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>.

Tabelle 7.10: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (in  $100 \text{ \AA}^2$ ) für  $\text{CdP}_2\text{N}_4$  aus der RIETVELD-Verfeinerung ( $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Wyck.	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$
Cd(1)	$2a$	0	0	0	2,7(5)
Cd(2)	$4f$	1/3	2/3	0,507(3)	1,2(2)
Cd(3)	$6g$	0,5225(3)	0	0	1,3(2)
Cd(4)	$12i$	0,1960(3)	0,8564(3)	0,502(2)	1,20(8)
P(1)	$12i$	0,1605(4)	0,9890(4)	0,8042(8)	0,8(6)
P(2)	$12i$	0,8272(4)	0,3225(4)	0,8058(9)	1,7(6)
P(3)	$12i$	0,4950(4)	0,6553(4)	0,804(1)	2,1(6)
P(4)	$12i$	0,3408(4)	0,3154(5)	0,7131(7)	2,4(6)
N(1)	$6g$	0,318(3)	0	0	3,8(4)
N(2)	$6h$	0,6144(4)	0,2287(8)	1/4	3,8(4)
N(3)	$12i$	0,9473(5)	0,8956(6)	0,254(4)	3,8(4)
N(4)	$6h$	0,2818(4)	0,5635(8)	1/4	3,8(4)
N(5)	$6g$	0,207(1)	0	0	3,8(4)
N(6)	$12i$	0,873(2)	0,543(2)	0,500(1)	3,8(4)
N(7)	$12i$	0,2338(7)	0,2664(9)	0,803(2)	3,8(4)
N(8)	$12i$	0,8846(9)	0,5964(8)	0,823(2)	3,8(4)
N(9)	$12i$	0,5746(8)	0,9380(8)	0,787(2)	3,8(4)
N(10)	$6g$	0,4307(5)	0,862(1)	1/4	3,8(4)
N(11)	$6g$	0,7639(5)	0,528(1)	1/4	3,8(4)
N(12)	$6g$	0,0971(5)	0,194(1)	1/4	3,8(4)

Tabelle 7.11: P-Atomkoordinaten für die Basisstruktur von  $\text{CdP}_2\text{N}_4$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Wyck.	$x$	$y$	$z$
P(1)	$12i$	0,327(1)	0,153(2)	0,5521(9)
P(2)	$4e$	1/3	2/3	0,457(2)

der Raumgruppe  $P6_322$ . Bei genauerer Betrachtung der Spektren fällt jedoch auf, daß es sich um *Signalgruppen* handeln muß, da sich insbesondere bei dem bei 5,6 ppm erscheinenden Signal (Raumtemperatur) Schultern abzeichnen. Die Schultern werden mit zunehmender Temperatur deutlicher und haben ihre stärkste Ausprägung bei  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  (Abbildung 7.18). Bei  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  tritt auch die Aufspaltung des bei  $-8,6 \text{ ppm}$  beobachteten Signals in zwei Signale, die bei Raumtemperatur noch nicht zu unterscheiden sind, deutlich hervor. Die Signalgruppe bei 5,6 ppm spaltet in drei Signale auf, so daß insgesamt *fünf* Signale erkannt werden. Dies

Tabelle 7.12: Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°) in CdP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Abstand	Atom	Abstand	Atom	Winkel
P(1)–N(3)	1,636(14)	P(2)–N(4)	1,650(9)	P(4)–N(1)–P(4)	169,(4)
P(1)–N(5)	1,652(9)	P(2)–N(6)	1,646(13)	P(3)–N(2)–P(3)	106,4(8)
P(1)–N(7)	1,656(14)	P(2)–N(8)	1,665(14)	P(1)–N(3)–P(1)	107,1(7)
P(1)–N(12)	1,656(8)	P(2)–N(10)	1,659(8)	P(2)–N(10)–P(2)	145(1)
P(3)–N(2)	1,654(9)	P(4)–N(1)	1,677(8)	P(3)–N(11)–P(3)	147(1)
P(3)–N(6)	1,652(13)	P(4)–N(7)	1,695(12)		
P(3)–N(9)	1,666(14)	P(4)–N(8)	1,581(14)		
P(3)–N(11)	1,665(8)	P(4)–N(9)	1,775(14)		
Cd(1)–N(3)	2,461(22)	Cd(2)–N(4)	2,395(18)		
Cd(1)–N(3)	2,413(22)	Cd(2)–N(4)	2,471(18)		
Cd(3)–N(6)	2,831(34)	Cd(4)–N(6)	2,74(3)		
Cd(3)–N(9)	2,321(17)	Cd(4)–N(7)	2,21(2)		
Cd(3)–N(10)	2,80(1)	Cd(4)–N(8)	2,00(3)		
		Cd(4)–N(11)	2,73(2)		

korrespondiert, wie zu erwarten war, nicht mit dem hier zur Beschreibung der Struktur benutzten *gemittelten* Modell, da in diesem lediglich *vier* kristallographisch unterscheidbare P-Atompositionen vorkommen (Tabelle 7.10), sondern spricht vielmehr für einen zu SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> analogen Sachverhalt (Kapitel 7.2.3 auf Seite 196), was in Verbindung mit dem pulverdiffraktometrischen Befund (Kapitel 7.4.3) bedeutet, daß die Struktur bei höheren Temperaturen zu ungunsten der inkommensurabel modulierten Phase ausordnet (Bildung der Megakalsilit-Überstruktur). Bei der Megakalsilit-Überstruktur, deren Bildung für höhere Temperaturen angenommen wird, wären *acht* kristallographisch inäquivalente P-Lagen mit jeweils gleichen Multiplizitäten vorhanden (Kapitel 7.5 und 7.1.2.3). Betrachtet man das <sup>31</sup>P-Festkörper-NMR-MAS-Spektrum von SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (Abbildung 7.5 auf Seite 179 (a)) so fällt auf, daß die Signale *A* und *B* im Gegensatz zu den eng benachbarten Signalen *C*, *D* und *E* eine deutlich kleinere chemische Verschiebung aufweisen. So ist es wahrscheinlich, daß die Signalgruppe bei –8,6 ppm im Spektrum von CdP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, die bei höherer Temperatur sichtbar aufspaltet, den Signalen *A* und *B* im Spektrum von SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> entspricht. Den Signalen *C*, *D* und *E* bei SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> entspräche dann die Signalgruppe bei 5,6 ppm im CdP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>-Spektrum, welche bei höherer Temperatur ebenso sichtbar aufspaltet. Somit kann die Kristallstruktur von CdP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> ab ca. 400 °C als isotyp zu derjenigen von SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> betrachtet werden. Unterhalb dieser Temperatur existieren drei nachgewiesene Phasen: Megakalsilit-Überstruktur, inkommensurabel modulierte Struktur und fehlgeordnete Überstruktur (Kapitel 7.4.2).

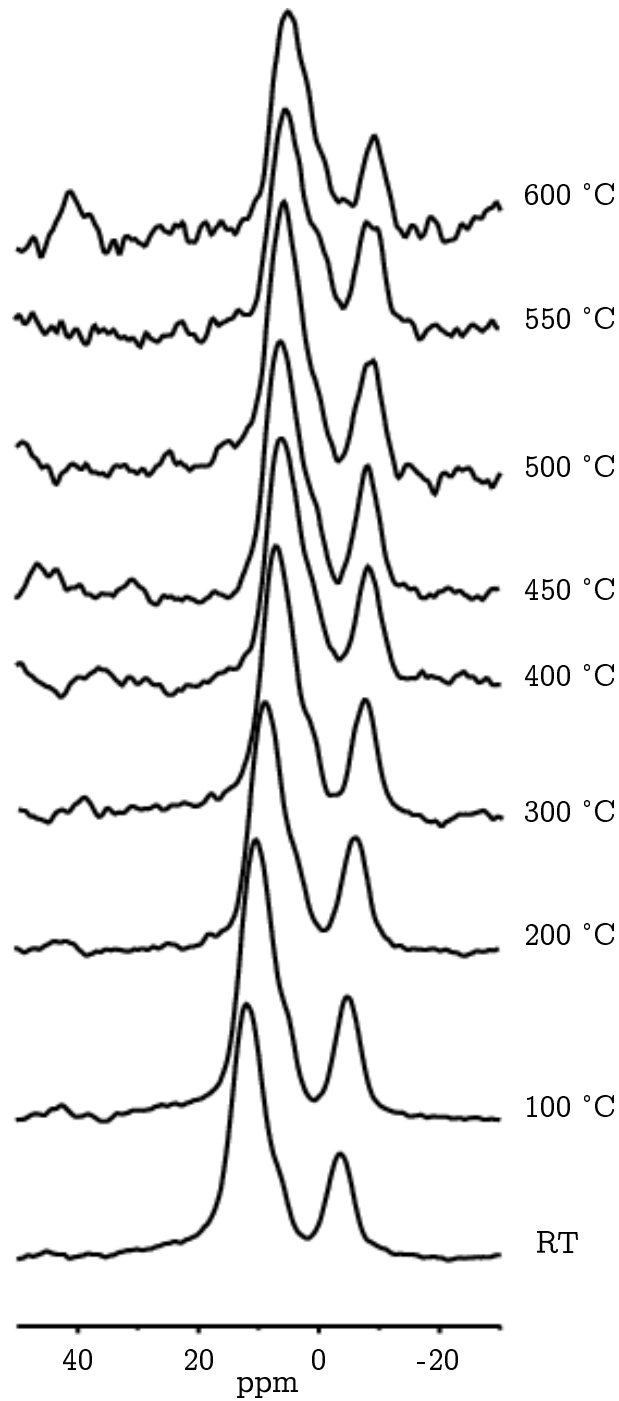


Abbildung 7.18: Bei verschiedenen Temperaturen aufgenommene  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-MAS-Spektren von  $\text{CdP}_2\text{N}_4$ . Deutlich zu erkennen sind jeweils zwei Signalgruppen mit einem Intensitätsverhältnis von 3 : 1, übereinstimmend mit dem Verhältnis der Multiplizitäten der beiden P-Atomlagen der Basisstruktur (Tabelle 7.11). Ferner wird deutlich, daß die Schultern der NMR-Signale bei höheren Temperaturen ausgeprägter erscheinen.

### 7.4.5. Strukturbeschreibung.

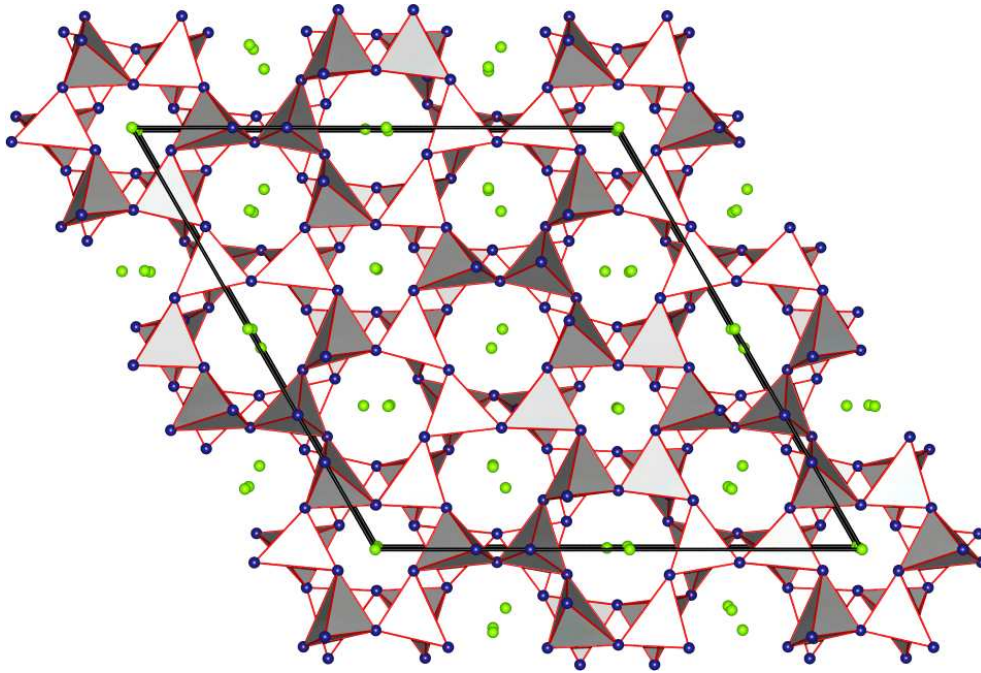
7.4.5.1. *Gemittelttes Strukturmodell.* Auf Grundlage der bei Raumtemperatur registrierten Beugungsdaten und dem Umstand, daß stets drei Spezies bei Raumtemperatur vorliegen, wird die Kristallstruktur von CdP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> zweckmäßigerweise mit einem *gemittelten* Strukturmodell beschrieben. Von der Basisstruktur in Raumgruppe  $P6_322$  (Nr. 182, Kapitel 7.1.3) gelangt man mittels eines klassengleichen Übergangs nach Gleichung 7.2 zur Überstrukturzelle (Raumgruppe ebenfalls  $P6_322$ ) und in einem zweiten Schritt durch Entfernen der zweizähligen Drehachsen aus der *ab*-Ebene zur Überstruktur in der Raumgruppe  $P6_3$  (translationsgleicher Übergang). Das hier verwendete Modell entspricht dem ersten Schritt des Symmetrieabbaus und hat gegenüber der Basisstruktur den Vorteil, daß nicht zwangsläufig Winkel P–N–P von 180° auftreten. Die planare Raumgruppensymmetrie einer Schicht ist  $P(3)21$  und es existieren  $\bullet$ -Achsen in den Richtungen [120] und [100]. Abbildung 7.19 zeigt das gemittelte Strukturmodell. Es sind deutlich die UUUDDD- und UDUDUD-Ringe einer Schicht zu erkennen (Abbildung 7.19(a)). Das Ausordnungsschema der Stickstoffatome in der *ab*-Ebene entspricht im gemittelten Modell demjenigen der Realstruktur (Megakalsilit-Typ). Bedingt durch die zweizähligen Drehachsen in der *ab*-Ebene, kommt es jedoch kaum zur Ausordnung in [001]- bzw.  $[00\bar{1}]$ -Richtung (Abbildung 7.19(b) und 7.19(c)). Vergleiche mit RIETVELD-Verfeinerungen von SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> mit dem gleichen Strukturmodell ( $R(F^2) = 0,21$  bei SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> im Gegensatz zu 0,107 bei CdP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, Tabelle 7.9) lassen die Einschätzung zu, daß die Pseudosymmetrie der CdP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>-Struktur stärker ausgeprägt ist als bei SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, d.h., daß CdP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> eher in der Raumgruppe  $P6_322$  beschreibbar ist als SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Offensichtlich hängt die Ausprägung der Überstruktur nicht nur vom Ionenradius ab, der bei Cd<sup>2+</sup> kleiner ist als bei Sr<sup>2+</sup> oder Ca<sup>2+</sup>. Demnach sollte bei CdP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> die Überstruktur am stärksten ausgeprägt sein, da beim Gang von SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> über Sr<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>P<sub>2</sub>N<sub>4</sub>,  $x = 0,5$  nach CaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> die Ausprägung der Überstruktur zunimmt (Kapitel 7.1.3, 7.2.4 und 7.3.4). Allerdings hat auch der größere Streukontrast zwischen Cd und Sr einen Einfluß auf den  $R(F^2)$ -Wert.

Die Cd<sup>2+</sup>-Ionen sind im Kristall mit sechs bis acht Stickstoffatomen koordiniert. Cd(1) und Cd(2) befinden sich dabei in Hohlräumen, die durch jeweils zwei UDUDUD-Ringe gebildet werden. Cd(1) ist mit sechs Atomen N(3) trigonal antiprismatisch koordiniert (Abbildung 7.20(a)) und Cd(2) mit jeweils drei Atomen N(2) und N(4) ebenfalls trigonal antiprismatisch. Cd(3) und Cd(4) befinden sich hingegen in Hohlräumen, welche aus jeweils zwei UUUDDD-Ringen gebildet werden. Cd(3) ist ebenfalls sechsfach koordiniert, Cd(4) hingegen achtfach. Die Koordinationspolyeder leiten sich von keinem bekannten Polyeder-Typ ab. Erwartungsgemäß ist die Variation in den Cd–N-Abständen bei Cd(3) und Cd(4) größer als bei Cd(1) und Cd(2) (analog SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> Kapitel 7.1.3 Seite 192). Die Abstände Cd(3)–N variieren zwischen 2,321(17) und 2,831(34) Å, die Abstände Cd(4)–N zwischen 2,00(3) und 2,74(3) Å.

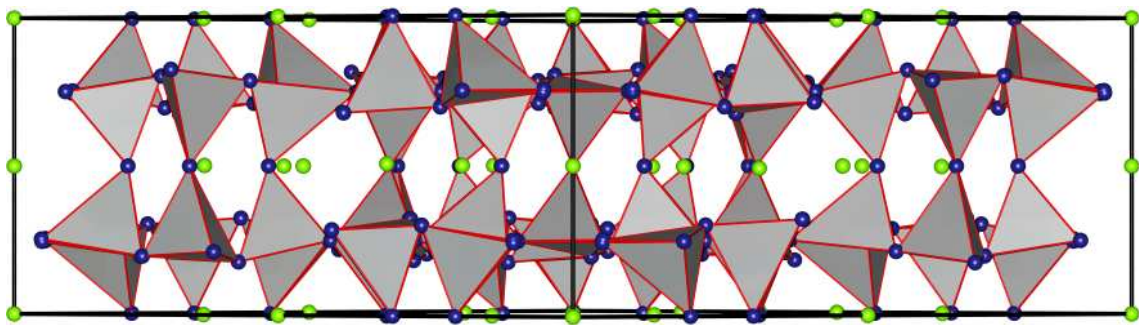
7.4.5.2. *Realstruktur.* Wie insbesondere aus den Festkörper-NMR-Experimenten folgt, ist die Realstruktur von CdP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> ab 400 °C isotyp zu SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (*Megakalsilit*-Strukturtyp

$\text{KAlSiO}_4$  [237], Raumgruppe  $P6_3$ ). Dies entspricht dem zweiten Schritt des Symmetrieabbaus der Basisstruktur. Zwar konnte keine RIETVELD-Verfeinerung mit  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  (Kapitel 7.4.3) bei dieser Temperatur durchgeführt werden, die Elektronenbeugungsaufnahmen (Kristalltyp 1, Abbildung 7.15) entsprechen jedoch denjenigen der äquivalenten Zonen der entsprechenden Beugungsaufnahmen von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ . Die ebenfalls hexagonale Elementarzelle der Überstruktur hat die gleichen Gitterparameter wie die der gemittelten Struktur. Damit hat  $\text{CdP}_2\text{N}_4$  von allen in dieser Arbeit dargestellten Nitridophosphaten mit Megakalsilit-Struktur das kleinste Zellvolumen und damit auch die größte Netzwerkdicke mit  $25,93 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$  (Tabelle 7.9). Dies steht in Übereinstimmung mit dem gegenüber  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  kleineren Ionenradius von  $\text{Cd}^{2+}$  ( $1,24 \text{ \AA}$ , bei achtfacher Koordination). Unterhalb von  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  tritt Phasentrennung in die Phasen 1, 2 und 3 auf (Kapitel 7.4.2).

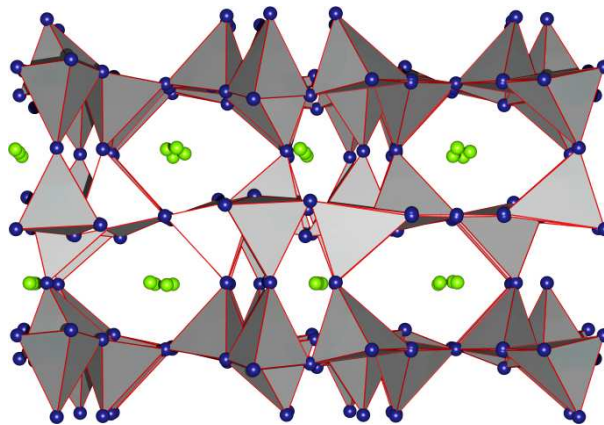




(a) Blick entlang  $c$ . Gut zu erkennen sind die UUUDDD- und UDUDUD-Ringe einer Schicht.

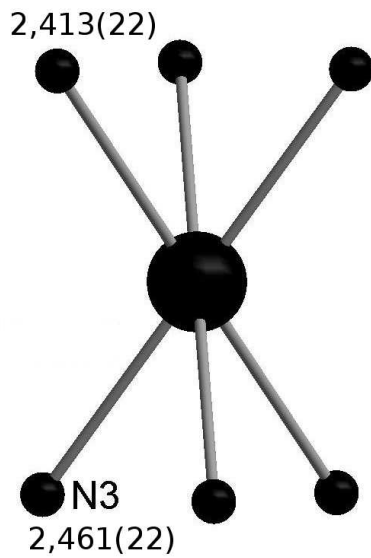


(b) Blick entlang  $[110]$ .

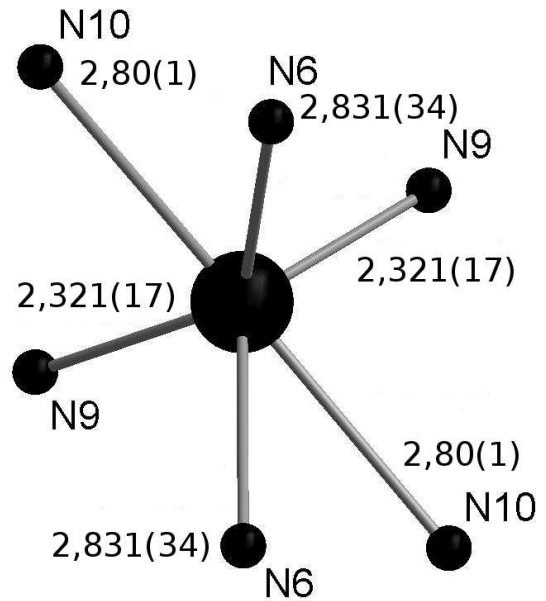


(c) Blick entlang  $b$ .

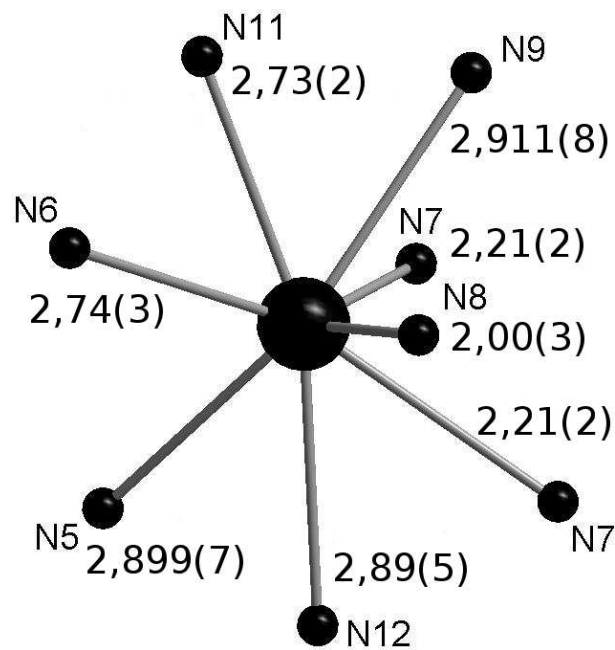
Abbildung 7.19: Gemittelttes Strukturmodell von  $\text{CdP}_2\text{N}_4$ . Cadmiumatome grün, Stickstoffatome blau.



(a) Koordination von Cd(1) in  $\text{CdP}_2\text{N}_4$ .



(b) Koordination von Cd(3) in  $\text{CdP}_2\text{N}_4$ .



(c) Koordination von Cd(4) in  $\text{CdP}_2\text{N}_4$ .

Abbildung 7.20: Koordination von Cd in  $\text{CdP}_2\text{N}_4$ . Die Bindungslängen sind in Å angegeben. Es wurden Abstände Cd-N bis zu 3 Å berücksichtigt. Die Koordination von Cd(2) ist analog zur Koordination von Cd(1) (Tabelle 7.12 auf Seite 211).

## Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Darstellung und umfassende Charakterisierung neuer hochkondensierter Nitridophosphate, vornehmlich solcher mit einem molaren Verhältnis P:N von 1:2. Die Nitridophosphate wurden in der Hauptsache mittels Hochdruck-Hochtemperatursynthese (Multianvil-Verfahren, Kapitel 1.5 auf Seite 16) synthetisiert. Wichtiges Edukt waren dabei – neben Phosphor(V)-nitrid – binäre und lösungsmittelfreie Metallazide. Gleichung 4.3 auf Seite 44 gibt das allgemeine Prinzip des angewandten Syntheseverfahrens wieder (Azidroute). Die bei der Thermolyse des Azids unter Hochdruck-Hochtemperaturbedingungen erzeugbaren hohen  $N_2$ -Partialdrücke sind nötig, um die Thermolyse des Phosphor(V)-nitrids in subvalente Phosphornitride oder gar elementaren Phosphor und Stickstoff zu unterdrücken (Gleichung 4.1 auf Seite 43). Gleichzeitig bildet sich bei der Thermolyse intermediär das entsprechende Metallnitrid, das unter Hochdruck-Hochtemperaturbedingungen mit  $P_3N_5$  zu Nitridophosphaten weiterreagiert (Kapitel 4.1 auf Seite 43). Da bislang nur wenige binäre Metallazide in lösungsmittelfreier Form erhalten wurden, war es u.a. Voraussetzung für die Ausweitung der Azidroute, neue Zugänge zur Synthese der bislang weitgehend uncharakterisierten und meist hochexplosiven Azide zu schaffen.

Die Kristallstrukturbestimmungen dieser Arbeit basieren hauptsächlich auf Pulvermethoden, da die hier untersuchten Verbindungen mit einzelnen Ausnahmen sehr schlecht kristallisieren. Dabei war in vielen Fällen die Kombination mehrerer unabhängiger Untersuchungsmethoden nötig.

### Azide

**Cadmiumazid  $Cd(N_3)_2$ .** Cadmiumazid wurde durch Behandlung von Cadmiumcarbonat mit konzentrierter Stickstoffwasserstoffsäure gewonnen (Kapitel 4.9 auf Seite 50). Die Kristallstrukturbestimmung gelang durch Einkristallstrukturanalyse. Weiterhin wurde eine detaillierte RAMAN- und IR-spektroskopische Charakterisierung (Kapitel 4.9.4 auf Seite 57) vorgenommen und in Bezug zur Kristallstruktur (Kapitel 4.9.3 auf Seite 52) gesetzt. Im Gegensatz zu den meisten anderen hinsichtlich ihrer Kristallstruktur untersuchten binären Metallaziden, handelt es sich bei Cadmiumazid um ein eher kovalentes Azid. Dies zeigt sich auch in der Kristallstruktur, die einen neuen Strukturtyp darstellt. Die charakteristische Baueinheit in der Cadmiumazid-Struktur ist ein kantenverknüpftes  $Cd_2(N_3)_{10}$ -Oktaederdoppel (siehe Abbildung 4.3 auf Seite 56).

$\text{Cd}(\text{N}_3)_2$ : orthorhombisch, *Pbca* (Nr. 61);  $a = 7,820(2)$ ;  $b = 6,440(2)$ ;  $c = 16,073(3)$  Å;  $V = 809,3(3)$  Å<sup>3</sup>;  $wR_2 = 0,0444$  (Einkristall)

Zur Synthese von Metallaziden wurden weiterhin zwei *neue* Verfahren ausgearbeitet:

- (1) Darstellung durch Reaktion eines basischen Metallnitrids mit Ammoniumazid in reinstem, flüssigen Ammoniak.
- (2) Darstellung durch Reaktion eines unedlen Metalls mit in Reinst-Ammoniak gelöstem Silberazid.

Magnesiumdiammindiazid  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$ . Nach der ersten Methode (s.o.) wurde Magnesiumdiammindiazid (Kapitel 4.10 auf Seite 59) durch Reaktion von  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  mit  $\text{NH}_4\text{N}_3$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  dargestellt (Gleichung 4.10 auf Seite 60) und dessen Kristallstruktur aus RÖNTGEN-Pulverbeugungsdaten bestimmt. Weiterhin wurde eine IR-spektroskopische Charakterisierung (Kapitel 4.10.4 auf Seite 64) vorgenommen und die Spektren anhand der Kristallstruktur interpretiert. Die Struktur ist eine Variante des vom  $\text{ReO}_3$ -Typ abgeleiteten  $\text{SnF}_4$ -Typs (Kapitel 4.10.3 auf Seite 62). Im Gegensatz zum  $\text{SnF}_4$ -Typ erlaubt das dreiatomige Azidion eine gleichsinnige Verdrehung aller Oktaeder. Es existiert bislang keine weitere Struktur mit zwei- oder dreiatomigen Anionen, die sich in der beschriebenen Weise vom  $\text{SnF}_4$ -Typ herleitet. Aus amorphem  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  ließ sich  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2 \cdot x \text{NH}_3$ ,  $x = 0,678$  gewinnen, welches der zur Zeit beste Precursor für die Darstellung hochkondensierter magnesiumhaltiger Nitridophosphate ist (Kapitel 4.11 auf Seite 66).

$\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$ : tetragonal,  $I\frac{4}{m}$  (Nr. 87);  $a = 6,3519(1)$ ;  $c = 7,9176(2)$  Å;  $V = 319,446(2)$  Å<sup>3</sup>;  $wR_{pBkd} = 0,0864$ ;  $R(F^2) = 0,11619$

Zinn(II)azid  $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ . Nach der zweiten Methode (Seite 218) wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals Zinn(II)azid durch Reaktion von  $\text{AgN}_3$  mit Sn-Pulver in flüssigem  $\text{NH}_3$  erhalten (Kapitel 4.13 auf Seite 67). Die Charakterisierung dieser äußerst feuchtigkeits- reibungs- und wärmeempfindlichen Verbindung erfolgte durch Elementaranalyse und IR-Spektroskopie (Kapitel 4.13.3 auf Seite 70).

Mangan(II)azid  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$ . Mangan(II)azid wurde in analoger Weise wie Zinnazid synthetisiert. Die Charakterisierung der ebenfalls feuchtigkeits- reibungs- und wärmeempfindlichen Verbindung erfolgte hauptsächlich durch Elementaranalyse und IR-Spektroskopie (Kapitel 4.14.3 auf Seite 72).

Zinkazide. Die bei Mangan- und Zinnazid erprobte Methode konnte erfolgreich auf die Darstellung von Zinkaziden ausgeweitet werden (Kapitel 4.15 auf Seite 73). So konnte sowohl das bereits zuvor bekannte Zinkdiammindiazid  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  dargestellt und mittels Pulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie charakterisiert werden (Kapitel 4.15.1.1 auf Seite 74), als auch binäres Zinkazid durch Behandlung von  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  im Hochvakuum erhalten

werden (Kapitel 4.15.3 auf Seite 78). Bei Umsetzungen von Zinkazid mit Ammoniumazid in Einschlußrohren wurde ein neuartiges Zinkamminazid erhalten (Kapitel 4.15.5 auf Seite 79).

$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$ : orthorhombisch, *Pnma* (Nr. 87);  $a = 9,56250(15)$ ;  $b = 7,15489(11)$ ;  $c = 18,98140(32)$  Å;  $V = 1298,68(5)$  Å<sup>3</sup>;  $wR_{pBkd} = 0,0838$ ;  $R(F^2) = 0,0881$

**Europium(II)azid  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2$ .** Weiterhin gelang durch Ausweitung des für obige Azide erprobten Verfahrens auf Seltenerdmetalle die Darstellung des ersten Seltenerdazids  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2$ . Dabei wurde in analoger Weise Europium mit  $\text{AgN}_3$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  zur Reaktion gebracht und das Reaktionsprodukt nach Aufbereitung mittels IR-Spektroskopie und Elementaranalyse als  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2$  identifiziert.

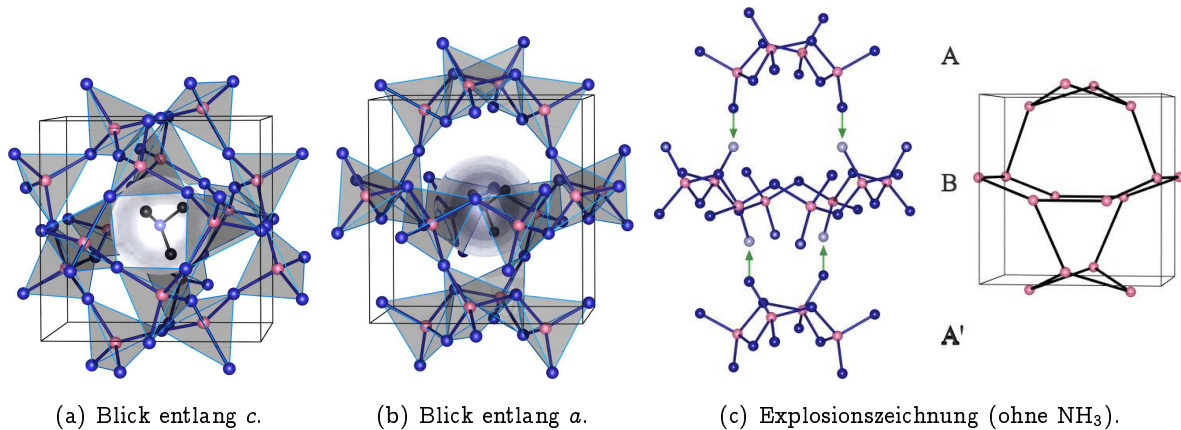
**Berylliumazide.** Berylliumazide sind seit langem Gegenstand der Forschung. Es konnten im Rahmen dieser Arbeit insoweit neue Beiträge zur Darstellung und Charakterisierung von Berylliumaziden geleistet werden, als solche durch Reaktion von  $\text{Be}_3\text{N}_2$  mit  $\text{NH}_4\text{N}_3$  in Einschlußrohren wie auch durch Reaktion von Berylliummetall mit  $\text{AgN}_3$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  als unbeständige Verbindungen erhalten wurden (Kapitel 4.17 auf Seite 84). Zwar gelang eine umfassende Charakterisierung der synthetisierten Berylliumazide sowie der Nachweis binären, lösungsmittelfreien Berylliumazids  $\text{Be}(\text{N}_3)_2$  in dieser Arbeit noch nicht, es sind aber die Grundlagen für eine spätere Charakterisierung durch erfolgreiche Adaption der neuen Verfahren zur Azidsynthese auf Berylliumazide gelegt worden.

### Binäre und pseudobinäre Nitride

**Cadmiumnitrid  $\text{Cd}_3\text{N}_2$ .** Mit dem Leitgedanken, Azide ganz allgemein als Vorstufen für die Synthese von Nitriden nutzbar zu machen, wurden Versuche zur Darstellung von  $\text{Cd}_3\text{N}_2$  aus  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$  durch Thermolyse im Hochvakuum angestrengt. Die Synthese gelang unter Bildung schwarzen Cadmiumnitrids (Kapitel 5.2 auf Seite 87, Gleichung 5.2), dessen Kristallstruktur aus RÖNTGEN-Pulverbeugungsdaten erstmals bestimmt wurde (Kapitel 5.2.2 auf Seite 89).  $\text{Cd}_3\text{N}_2$  kristallisiert in der Antibixbyit-Struktur und ist isotyp zu  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ . Die Cd-Atome sind dabei verzerrt tetraedrisch von N-Atomen umgeben und N ist verzerrt oktaedrisch von Cd koordiniert.

$\text{Cd}_3\text{N}_2$ : kubisch, *Ia $\bar{3}$*  (Nr. 206);  $a = 10,8286(9)$  Å;  $1269,7(2)$  Å<sup>3</sup>;  $wR_{pBkd} = 0,1457$ ;  $R(F^2) = 0,117$

**Hochdruck-PN(NH).** Ausgehend von hochvernetztem amorphem PN(NH) (Kapitel 5.4 auf Seite 93) wurden druckabhängige Phasenumwandlungen dieser zu  $\text{SiO}_2$  isoelektronischen Verbindung untersucht. Dabei konnte die Kristallstruktur einer neuen Hochdruckphase von PN(NH) mittels RÖNTGEN-Pulverbeugung aufgeklärt werden (Kapitel 5.6.3 auf Seite 98). Festkörper-NMR- und IR-Spektren wurden anhand des Strukturmodells interpretiert. Bei



### Kristallstruktur von $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$ .

temperaturabhängigen Neutronen-Streuexperimenten wurden Phasenumwandlungen beobachtet (Kapitel 5.6.3.2 auf Seite 99). Die Struktur wurde durch topologische Merkmale und Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zu verwandten  $\text{SiO}_2$ - und PON-Modifikationen charakterisiert (Kapitel 5.6.4 auf Seite 109).

$\text{PN}(\text{NH})$ : monoklin,  $P2/c$  (Nr. 13);  $a = 7,89559(10)$ ;  $b = 4,81449(5)$ ;  $c = 8,0945(1) \text{ \AA}$ ;  
 $\beta = 107,9403(7)^\circ$ ;  $V = 292,736(6) \text{ \AA}^3$ ;  $wR_{pBknd} = 0,0686$ ;  $R(F^2) = 0,0511$

Das Clathrat  $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$ . Ebenfalls durch Hochdrucksynthese gelang im Rahmen dieser Arbeit erstmals die Darstellung eines nitridischen Clathrats  $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$  (Kapitel 5.7 auf Seite 116) durch Reaktion von  $\text{NH}_4\text{N}_3$  mit amorphem  $\text{PN}(\text{NH})$  bei 11 GPa. Die Kristallstruktur wurde aus RÖNTGEN-Pulverbeugungsdaten bestimmt.  $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$  kristallisiert in einem neuen Strukturtyp mit bislang beispielloser Topologie des  $[\text{PN}_2]^-$ -Netzwerks, in das  $\text{NH}_3$ -Moleküle eingelagert sind (Kapitel 5.7.3 auf Seite 120). Charakteristische Baueinheiten in  $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$  sind aus eckenverknüpften  $\text{PN}_4$ -Tetraedern aufgebaute Vierer- und Achter-Ringe. Die Hohlräume, in denen  $\text{NH}_3$  eingelagert ist, haben nach McCUSKER und LIBBAU das Hohlraum-Symbol  $p[0\ 4^2\ 8^4]$ . Die Einlagerung von  $\text{NH}_3$  in das Netzwerk wurde durch IR-Spektroskopie sowie temperaturabhängige Massenspektroskopie (*Massenchromatographie*) verifiziert (Kapitel 5.7.4 und 5.7.5 auf Seite 125).

$\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$ : tetragonal,  $P\bar{4}n2$  (Nr. 118);  $a = 6,73436(5)$ ;  $c = 7,03995(8) \text{ \AA}$ ;  
 $V = 319,273(6) \text{ \AA}^3$ ;  $wR_{pBknd} = 0,0688$ ;  $R(F^2) = 0,062$

### Nitridophosphate

$\text{K}_3\text{P}_6\text{N}_{11}$  durch Komproportionierung von  $\text{PN}(\text{NH})$  und  $\text{KH}$ . Zur Darstellung des bereits vormals bekannten Nitridophosphates  $\text{K}_3\text{P}_6\text{N}_{11}$  wurde ein Verfahren entwickelt, das die Darstellung größerer Mengen auf verhältnismäßig einfache Weise gestattet. Durch Komproportionierung von  $\text{PN}(\text{NH})$  und  $\text{KH}$  im Stickstoffstrom bei hoher Temperatur und

anschließende Wärmebehandlung in Einschlußrohren 710 °C kann man nun die Verbindung phasenrein im Gramm-Maßstab erhalten (Kapitel 6.1 auf Seite 127).

$\text{K}_3\text{P}_6\text{N}_{11}$ : kubisch,  $P4_332$  (Nr. 212);  $a = 10,3537(3) \text{ \AA}$ ;  $V = 1109,90(4) \text{ \AA}^3$ ;  $wR_{pBknd} = 0,05$ ;  $R(F^2) = 0,1046$

$\text{BeP}_2\text{N}_4$ . Mit  $\text{BeP}_2\text{N}_4$  gelang mittels Hochdruck-Hochtemperatursynthese die Darstellung eines Nitridophosphates mit Phenakit-Struktur aus den Nitriden (Kapitel 6.2 auf Seite 130). Die Kristallstruktur wurde mit RÖNTGEN-Pulverbeugungsmethoden bestimmt. Man gelangt zum Strukturmodell, indem man im Phenakit die kristallographischen Beryllium-Positionen durch Phosphor, die Silicium-Positionen durch Beryllium-Atome und die Sauerstoff-Positionen mit Stickstoff besetzt. Bei  $\text{BeP}_2\text{N}_4$  handelt es sich um einen außerordentlich harten Feststoff, der Achat ritzt.

$\text{BeP}_2\text{N}_4$ : rhomboedrisch,  $R\bar{3}$  (Nr. 148);  $a = 12,6945(2)$ ;  $c = 8,3486(2) \text{ \AA}$ ;  $V = 1165,13(4) \text{ \AA}^3$ ;  $wR_{pBknd} = 0,1264$ ;  $R(F^2) = 0,1290$

**Magnesiumhaltige Nitridophosphate.** Durch Hochdruck-Hochtemperatursynthese wurde aus  $\text{P}_3\text{N}_5$  und  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2 \cdot x \text{ NH}_3$ ,  $x = 0,678$  das erste hochkondensierte magnesiumhaltige Nitridophosphat  $\text{Mg}_9\text{P}_{15}\text{N}_{31}$  erhalten (Kapitel 6.3 auf Seite 139), dessen Gitterparameter und mögliche Raumgruppen durch Elektronenstreuung bestimmt wurden.

$\text{Mg}_9\text{P}_{15}\text{N}_{31}$ : monoklin,  $C2$ ,  $Cm$ ,  $C2/m$ ;  $a = 17,506(2)$ ;  $b = 4,7626(4)$ ;  $c = 10,854(1) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 106,167(4)$ ;  $V = 869,2(2) \text{ \AA}^3$

$\text{BaP}_2\text{N}_4$ ,  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  und  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ . Die eng verwandten Nitridophosphate  $\text{BaP}_2\text{N}_4$ ,  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  und  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  wurden mittels Hochdruck-Hochtemperatursynthese aus  $\text{P}_3\text{N}_5$  und den entsprechenden Metallaziden erhalten (Kapitel 6.4 und 6.5 auf Seite 148). Ihre Kristallstruktur wurde mit RÖNTGEN-Pulverbeugungsmethoden bestimmt (Synchrotron und konventionelles Diffraktometer) und anhand von  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-MAS-Spektren verifiziert. Besetzt man in  $\text{BaP}_2\text{N}_4$  eine  $\text{Ba}^{2+}$ -Lage mit  $\text{Sr}^{2+}$  bzw.  $\text{Ca}^{2+}$ , so erhält man die Struktur von  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  bzw.  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  (Kapitel 6.5.3 auf Seite 149). Die Adaption des  $[\text{PN}_2]^-$ -Netzwerks an die unterschiedlichen Kationenradien wurde detailliert mittels Puckering- bzw. Displacement-Asymmetrie-Analyse untersucht und beschrieben.

$\text{BaP}_2\text{N}_4$ : kubisch,  $Pa\bar{3}$  (Nr. 205);  $a = 10,22992(2) \text{ \AA}$ ;  $V = 1070,575(3) \text{ \AA}^3$ ;  $wR_{pBknd} = 0,082$ ;  $R(F^2) = 0,053$

$\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ : kubisch,  $Pa\bar{3}$  (Nr. 205);  $a = 10,0705(2) \text{ \AA}$ ;  $V = 1021,32(5) \text{ \AA}^3$ ;  $wR_{pBknd} = 0,0722$ ;  $R(F^2) = 0,0584$

$\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ : kubisch,  $Pa\bar{3}$  (Nr. 205);  $a = 9,9578(2) \text{ \AA}$ ;  $V = 987,38(3) \text{ \AA}^3$ ;  $wR_{pBknd} = 0,0651$ ;  $R(F^2) = 0,0622$

**Der Sodalith  $\text{Zn}_8\text{P}_{12}\text{N}_{24}\text{O}_2$ .** Die Verbindung  $\text{Zn}_8\text{P}_{12}\text{N}_{24}\text{O}_2$ , die lange für  $\text{ZnP}_2\text{N}_4$  gehalten wurde, warf seit den 90er Jahren Fragen auf: Weder die genaue Zusammensetzung, noch die Kristallstruktur konnten ermittelt werden. In dieser Arbeit wurde die Darstellung von  $\text{Zn}_8\text{P}_{12}\text{N}_{24}\text{O}_2$  rekapituliert und soweit verbessert, daß die Verbindung nun in größeren Mengen phasenrein erhalten werden kann (Kapitel 6.6 auf Seite 158). Die früheren Probleme bei der Strukturbestimmung aus RÖNTGEN-Pulverbeugungsdaten wurden durch die Kombination von Elektronenstreuung, Elektronenmikroskopie,  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-MAS-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, XANES-Spektroskopie, Elementaranalyse und RÖNTGEN-Pulverbeugungsmethoden überwunden.

$\text{Zn}_8\text{P}_{12}\text{N}_{24}\text{O}_2$ : kubisch,  $I\bar{4}2m$  (Nr. 217);  $a = 8,2422(2)$  Å;  $V = 559,94(4)$  Å<sup>3</sup>;  
 $wR_{pBknd} = 0,0614$ ;  $R(F^2) = 0,0798$

**Mangahaltige Nitridophosphate.** Durch Hochdruck-Hochtemperatursynthese wurde aus  $\text{P}_3\text{N}_5$  und Manganazid das erste hochkondensierte manganhaltige Nitridophosphat  $\text{MnP}_5\text{N}_9$  erhalten (Kapitel 6.7 auf Seite 167), dessen Gitterparameter und Raumgruppe durch Elektronenstreuung bestimmt wurden.

$\text{MnP}_5\text{N}_9$ : orthorhombisch,  $Pnmm$ ;  $a = 8,195(1)$ ;  $b = 7,7586(7)$ ;  $c = 4,6182(4)$  Å;  
 $V = 293,6(7)$  Å<sup>3</sup>

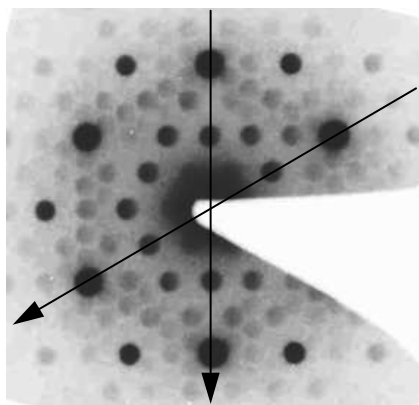
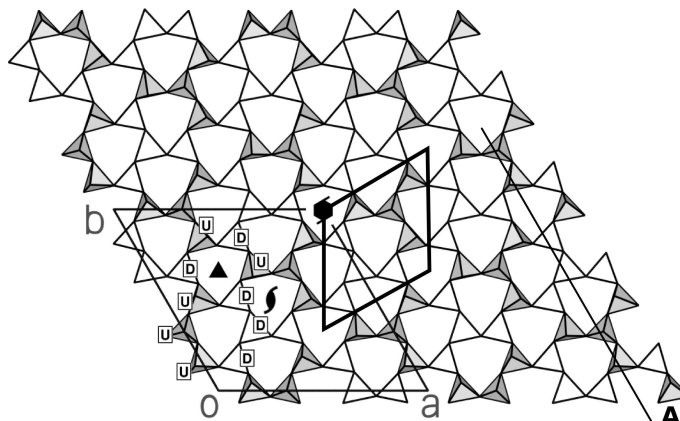
#### Nitridophosphate mit Megakalsilit-Struktur

**$\text{SrP}_2\text{N}_4$ .**  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  wurde aus  $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$  und  $\text{P}_3\text{N}_5$  mittels Hochdruck-Hochtemperatursynthese dargestellt (Kapitel 7.1 auf Seite 171). Die Strukturbestimmung der komplizierten Überstruktur stellte eine besondere Herausforderung dar und gelang durch die Kombination von Pulverbeugungsmethoden (Synchrotron- und Neutronen-Streuung), Transmissions-Elektronenmikroskopie, Elektronenbeugung und Festkörper-NMR-Methoden (Kapitel 7.1.2 auf Seite 171).  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  kristallisiert im Megakalsilit-Strukturtyp, einem schichtartig aufgebauten kationengefüllten Raumnetzwerk (Kapitel 7.1.3 auf Seite 188). Die Überstruktur zeigt sich in der Ausordnung der die Schichten verknüpfenden N-Atome der entsprechenden P–N–P-Brücken und in der Wellung der Schichten. Das Verhalten von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  bei hohen Temperaturen wurde durch DSC- und temperaturabhängige Pulver-Beugungsmethoden untersucht.

$\text{SrP}_2\text{N}_4$ : hexagonal,  $P6_3$  (Nr. 173);  $a = 17,1029(8)$ ;  $c = 8,10317(5)$  Å;  $V = 2052,69(2)$  Å<sup>3</sup>;  
 $wR_{pBknd} = 0,0926$ ;  $R(F^2) = 0,0633$

**$\text{CaP}_2\text{N}_4$ .**  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  ist isotyp zu  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  (Kapitel 7.2 auf Seite 196). Die Kristallstruktur wurde ebenfalls aus RÖNTGEN-Pulverbeugungsdaten bestimmt unter Verwendung des Strukturmodells von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  als Startmodell (Kapitel 7.2.2 auf Seite 196). Zur Verifizierung der Struktur mit einer unabhängigen Methode wurden wiederum Festkörper-NMR-Methoden erfolgreich bemüht (Kapitel 7.2.3 auf Seite 196).



(d) Feinbereichsbeugung an  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ .(e) Struktur von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ 

### Überstruktur von $\text{SrP}_2\text{N}_4$ .

$\text{CaP}_2\text{N}_4$ : hexagonal,  $P6_3$  (Nr. 173);  $a = 16,8466(4)$ ;  $c = 7,855(2)$  Å;  $V = 1930,7(1)$  Å<sup>3</sup>;  $wR_{pBknd} = 0,1002$ ;  $R(F^2) = 0,1391$

$\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ ,  $x = 0,5$ . Da  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  und  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  isotyp sind, lag es nahe, etwaige Mischkristallbildung zu untersuchen. Die Phase  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ ,  $x = 0,5$  stellt eine feste Lösung von  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  und  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  im molaren Verhältnis 1:1 dar (Kapitel 7.3 auf Seite 198). Es wurden Ausordnungsphänomene der  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ -Besetzung untersucht und anhand der Beschaffenheit der Hohlräume in der Struktur begründet. Die Ergebnisse von Festkörper-NMR-Methoden konnten das Strukturmodell von  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$  bestätigen.

Ferner wurde die Frage erläutert, worin die treibende Kraft der Überstruktur-Bildung besteht. Hinweise zur Klärung dieser Frage wurden u.a. durch vergleichende Betrachtung der Kristallstrukturen in der Reihe  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  bis  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  gefunden und detailliert begründet und erläutert.

$\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ ,  $x = 0,5$ : hexagonal,  $P6_3$  (Nr. 173);  $a = 16,962(3)$ ;  $c = 7,9682(2)$  Å;  $V = 1985,5(1)$  Å<sup>3</sup>;  $wR_{pBknd} = 0,0684$ ;  $R(F^2) = 0,1005$

$\text{CdP}_2\text{N}_4$ .  $\text{CdP}_2\text{N}_4$  ist der letzte Vertreter der Nitridophosphate mit Megakalsilit-Struktur in dieser Arbeit. Die Verbindung wurde wiederum durch Hochdruck-Hochtemperatursynthese aus  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$  und  $\text{P}_3\text{N}_5$  erhalten (Kapitel 7.4 auf Seite 202). Bei Normalbedingungen liegen drei Spezies vor: Überstruktur (Megakalsilit-Typ), inkommensurabel modulierte Überstruktur und fehlgeordnete Überstruktur. Die Spezies wurden mittels Elektronenstreuung unterschieden. Temperaturabhängige RÖNTGEN-Pulverbeugung und temperaturabhängige Festkörper-NMR-Methoden zeigten Ausordnung oberhalb von 400 °C. Ein gemittelt Strukturmodell wurde aus RÖNTGEN-Pulverbeugungsdaten gewonnen und in Zusammenhang mit den Ergebnissen von Elektronenstreuung und NMR-Experimenten gesetzt (Kapitel 7.4.5 auf Seite 211).

**CdP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>**: hexagonal,  $P6_322$  (Nr. 182);  $a = 16,7271(2)$ ;  $c = 7,6408(1)$  Å;  $V = 1851,45(4)$  Å<sup>3</sup>;  
 $wR_{pBkd} = 0,1451$ ;  $R(F^2) = 0,107$

## Summary

The goal of this work was the synthesis and extensive characterization of new highly condensed nitridophosphates, especially those with a molar ratio  $P:N = 1:2$ . The nitridophosphates were primarily synthesized by high-pressure high-temperature synthesis utilizing the multianvil technique (chapter 1.5 page 16). Relevant starting materials were binary and solvent free metal azides besides phosphorus nitride. Equation 4.3 on page 44 shows the general principle of the procedure, the so-called „azide route“. High  $N_2$  partial pressures due to in situ thermolysis of azides, prevent  $P_3N_5$  from dissociation into the elements (equation 4.1 page 43). Thus, the respective metal nitride is generated in situ forming nitridophosphates by reaction with  $P_3N_5$  (chapter 4.1 page 4.1). To expand the azide route, new approaches to the synthesis of mostly uncharacterized and unknown solvent-free binary azides had to be undertaken.

The crystal structure determinations in this work are primarily based on powder methods, because most of the compounds synthesized suffer from very poor crystallization. In some cases combination of various methods was necessary.

### Azides

**Cadmium Azide  $Cd(N_3)_2$ .** Cadmium azide was obtained by the reaction of cadmium carbonate with concentrated  $HN_3$  (chapter 4.9 page 50). The crystal structure determination was carried out by single-crystal diffraction. Furthermore, a detailed RAMAN and IR characterization was accomplished (chapter 4.9.4 page 57) and discussed with reference to the crystal structure (chapter 4.9.3 page 52). In contrast to most of the structurally characterized binary azides, cadmium azide is a rather covalent azide. This is also apparent from the crystal structure, which constitutes a new structure type. The fundamental building unit of the structure are edge connected twinned octahedra  $Cd_2(N_3)_{10}$  (figure 4.3 on page 56).

$Cd(N_3)_2$ : orthorhombic,  $Pbca$  (No. 61);  $a = 7,820(2)$ ;  $b = 6,440(2)$ ;  $c = 16,073(3)$  Å;  
 $V = 809,3(3)$  Å<sup>3</sup>;  $wR_2 = 0,0444$  (single crystal)

Two *new* procedures for the synthesis of metal azides were elaborated:

- (1) Synthesis by reaction of a basic metal nitride with ammonium azide in liquid ammonia.
- (2) Synthesis by reaction of an electropositive metal with silver azide in liquid ammonia.

**Diammin Magnesium Diazide**  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$ . Using the first of the above listed methods,  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  was obtained by reaction of  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  with  $\text{NH}_4\text{N}_3$  in liquid ammonia (chapter 4.10 on page 59, equation 4.10 page 60). The crystal structure, which is a  $\text{SnF}_4$  variant, was solved by X-ray powder methods. IR spectra were interpreted with respect to the crystal structure (chapter 4.10.4 on page 64). In contrast to  $\text{SnF}_4$ , the triatomic azide ligand allows rotation of the  $\text{Mg}(\text{N}_3)_4(\text{NH}_3)_2$  octahedra in the same direction. Until now, there is no other example of a structure deduced from the  $\text{SnF}_4$  type in that manner.

$\text{Mg}(\text{N}_3)_2 \cdot x \text{NH}_3$ ,  $x = 0,678$  was yielded from  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  and is currently the best precursor for the synthesis of magnesium containing highly condensed nitridophosphates (chapter 4.11 on page 66).

$\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$ : tetragonal,  $I_{\frac{4}{m}}$  (No. 87);  $a = 6,3519(1)$ ;  $c = 7,9176(2)$  Å;  
 $V = 319,446(2)$  Å<sup>3</sup>;  $wR_{pBknd} = 0,0864$ ;  $R(F^2) = 0,11619$

**Tin(II) Azide**  $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ . Using the second method (page 225), tin azide could be prepared for the first time by the reaction between  $\text{AgN}_3$  (dissolved in liquid ammonia) and tin powder (chapter 4.13 on page 67).  $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$  is very sensitive against moisture, friction, and heat and was characterized by IR spectroscopy and elemental analysis (chapter 4.13.3 on page 70).

**Manganese(II) Azide**  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$ . Manganese(II) azide was prepared like  $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$  in an analogous procedure. The compound is also very sensitive against moisture friction and heat and was basically characterized by IR spectroscopy and elemental analysis (chapter 4.14.3 on page 72).

**Zinc Azides**. The method for the synthesis of  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$  and  $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$  was successfully adapted to the synthesis of zinc azides (chapter 4.15 on page 73). Former known  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  was prepared with this method and characterized by means of X-ray powder diffraction and IR spectroscopy (chapter 4.15.1.1 on page 74). Binary  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  was yielded by the thermolysis of  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$  in a high vacuum apparatus (chapter 4.15.3 page 78). The reaction between zinc azide and ammonium azide resulted in a new ammine zinc azide (chapter 4.15.5 on page 79).

$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$ : orthorhombic,  $Pnma$  (No. 87);  $a = 9,56250(15)$ ;  $b = 7,15489(11)$ ;  
 $c = 18,98140(32)$  Å;  $V = 1298,68(5)$  Å<sup>3</sup>;  $wR_{pBknd} = 0,0838$ ;  $R(F^2) = 0,0881$

**Europium(II) Azide**  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2$ . The extension of the procedure to rare earth metals successful and yielded the first rare earth metal azide  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2$ , which was characterized with elemental analysis and IR spectroscopy.

**Beryllium Azides**. Beryllium azides have been investigated for a long time. In this work, a contribution was made to the preparation and characterization of beryllium azides, inasmuch these compounds were yielded by the reaction between  $\text{Be}_3\text{N}_2$  and  $\text{NH}_4\text{N}_3$  in sealed

ampules and by converting beryllium with  $\text{AgN}_3$  in liquid ammonia (chapter 4.17 on page 84).

### Binary and pseudo binary Nitrides

**Cadmium Nitride  $\text{Cd}_3\text{N}_2$ .** Following the guiding idea to generally utilize azides for the preparation of nitrides, experiments for the preparation of cadmium nitride by thermolysis of cadmium azide in high vacuum were performed. The synthesis was successful and yielded  $\text{Cd}_3\text{N}_2$  as a black powder (chapter 5.2 on page 87, equation 5.2). The crystal structure of  $\text{Cd}_3\text{N}_2$  was solved by means of X-ray powder diffraction.  $\text{Cd}_3\text{N}_2$  crystallizes in the anti-bixbyite structure type and is isotopic with  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  (chapter 5.2.2 on page 89).

$\text{Cd}_3\text{N}_2$ : cubic,  $Ia\bar{3}$  (No. 206);  $a = 10,8286(9) \text{ \AA}$ ;  $1269,7(2) \text{ \AA}^3$ ;  $wR_{pBknd} = 0,1457$ ;  
 $R(F^2) = 0,117$

**High-Pressure PN(NH).** Taking amorphous PN(NH) as starting material (chapter 5.4 on page 5.4), pressure induced phase transformations were investigated, and a new high pressure phase of PN(NH) was obtained. The crystal structure was solved using X-ray powder diffraction (chapter 5.6.3 page 98). Solid-state NMR and IR spectra were interpreted on the basis of the structural model. During temperature dependent neutron diffraction experiments, phase transformations were observed (chapter 5.6.3.2 on page 99). The structure was analyzed topologically and by means of group-subgroup relations to known  $\text{SiO}_2$  and PON modifications (chapter 5.6.4 on page 109).

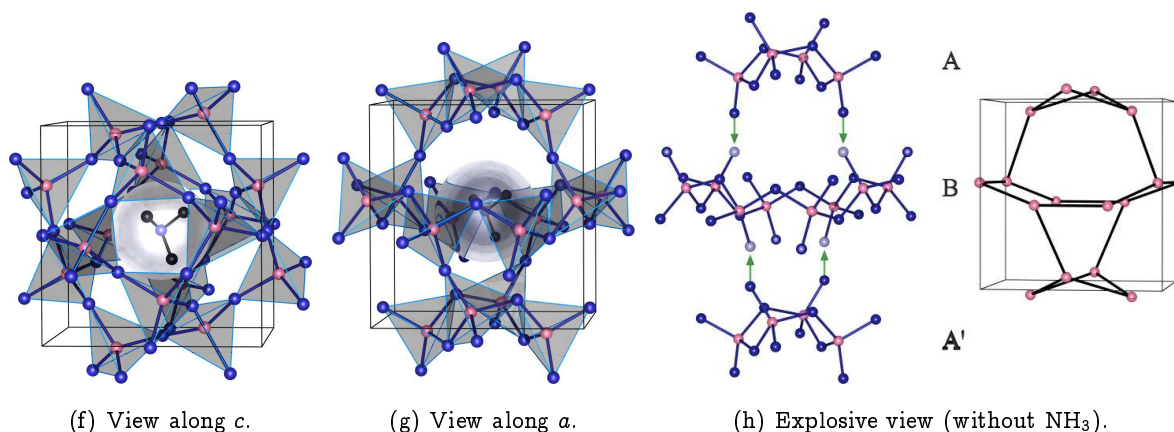
PN(NH): monoclinic,  $P2/c$  (No. 13);  $a = 7,89559(10)$ ;  $b = 4,81449(5)$ ;  $c = 8,0945(1) \text{ \AA}$ ;  
 $\beta = 107,9403(7)^\circ$ ;  $V = 292,736(6) \text{ \AA}^3$ ;  $wR_{pBknd} = 0,0686$ ;  $R(F^2) = 0,0511$

**The Clathrate  $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$ .** The first nitridic clathrate  $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$  was prepared by high-pressure synthesis (11 GPa) using  $\text{NH}_4\text{N}_3$  and amorphous PN(NH) as starting materials (5.7 on page 116). The crystal structure was solved by X-ray powder diffraction.  $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$  builds up a new structure type with unprecedented topology, forming pores with encapsulated ammonia molecules (chapter 5.7.3 on page 120). Fundamental building units are vierer and achter rings. Following MCCUSKER and LIEBAU, the pore symbol of the cavities is  $p[0 4^2 8^4]$ . The intercalation of  $\text{NH}_3$  was proven by temperature dependent mass chromatography and IR spectroscopy (chapter 5.22 and 5.7.5 on page 125).

$\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$ : tetragonal,  $P\bar{4}n2$  (No. 118);  $a = 6,73436(5)$ ;  $c = 7,03995(8) \text{ \AA}$ ;  
 $V = 319,273(6) \text{ \AA}^3$ ;  $wR_{pBknd} = 0,0688$ ;  $R(F^2) = 0,062$

### Nitridophosphates

**$\text{K}_3\text{P}_6\text{N}_{11}$  by synproportionation of PN(NH) and KH.** For the pure-phase synthesis of the known nitridophosphate  $\text{K}_3\text{P}_6\text{N}_{11}$  in gram scale, a new procedure was elaborated.



*Crystal structure of  $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4\text{NH}_3$ .*

$\text{K}_3\text{P}_6\text{N}_{11}$  was prepared by synproportionation of  $\text{PN}(\text{NH})$  and  $\text{KH}$  by heating in a  $\text{N}_2$  gas flow. Afterwards, the reaction was completed in a sealed ampule at  $710^\circ\text{C}$  (chapter 6.1 on page 127).

$\text{K}_3\text{P}_6\text{N}_{11}$ : cubic,  $P4_332$  (No. 212);  $a = 10,3537(3) \text{ \AA}$ ;  $V = 1109,90(4) \text{ \AA}^3$ ;  $wR_{pBknd} = 0,05$ ;  $R(\text{F}^2) = 0,1046$

$\text{BeP}_2\text{N}_4$ . The phenakite analogous framework  $\text{BeP}_2\text{N}_4$  was obtained by high-pressure high-temperature synthesis using  $\text{Be}_3\text{N}_2$  as starting materials (chapter 6.2 on page 130). The crystal structure was solved by X-ray powder diffraction. Replacing the crystallographic beryllium positions with phosphorus, the silicon positions with beryllium and the oxygen positions with nitrogen leads to the crystal structure of  $\text{BeP}_2\text{N}_4$ .  $\text{BeP}_2\text{N}_4$  is a very hard solid which scratches agate.

$\text{BeP}_2\text{N}_4$ : rhombohedral,  $R\bar{3}$  (No. 148);  $a = 12,6945(2)$ ;  $c = 8,3486(2) \text{ \AA}$ ;  
 $V = 1165,13(4) \text{ \AA}^3$ ;  $wR_{pBknd} = 0,1264$ ;  $R(\text{F}^2) = 0,1290$

**Magnesium containing Nitrido Phosphates.**  $\text{Mg}_9\text{P}_{15}\text{N}_{31}$  was synthesized by means of high-pressure high-temperature synthesis as the first highly condensed magnesium containing nitridophosphate (chapter 6.3 on page 139).  $\text{P}_3\text{N}_5$  and  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2 \cdot x \text{NH}_3$ ,  $x = 0,678$  were used as starting materials. The lattice parameters and possible space groups were determined with electron diffraction experiments.

$\text{Mg}_9\text{P}_{15}\text{N}_{31}$ : monoclinic,  $C2$ ,  $Cm$ ,  $C2/m$ ;  $a = 17,506(2)$ ;  $b = 4,7626(4)$ ;  $c = 10,854(1) \text{ \AA}$ ;  
 $\beta = 106,167(4)$ ;  $V = 869,2(2) \text{ \AA}^3$

$\text{BaP}_2\text{N}_4$ ,  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  and  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ . The closely related nitridophosphates  $\text{BaP}_2\text{N}_4$ ,  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  and  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  were obtained by high-pressure high-temperature synthesis (chapter 6.4 on page 142 and chapter 6.5). The crystal structure was solved by

X-ray powder diffraction (synchrotron diffraction data and conventional data) and proven by solid-state NMR experiments. The structures of  $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  and  $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  are derived from  $\text{BaP}_2\text{N}_4$  by replacing the  $\text{Ba}^{2+}$  of from one crystallographic position in  $\text{BaP}_2\text{N}_4$  with  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ , respectively (chapter 6.5.3 on page 149). The adaptation of the  $[\text{PN}_2]^-$  framework to different diameters of the cations was studied by the analysis of puckering and displacement asymmetry parameters.

**BaP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>**: cubic,  $Pa\bar{3}$  (No. 205);  $a = 10,22992(2)$  Å;  $V = 1070,575(3)$  Å<sup>3</sup>;

$wR_{pBknd} = 0,082$ ;  $R(F^2) = 0,053$

**BaSr<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub>**: cubic,  $Pa\bar{3}$  (No. 205);  $a = 10,0705(2)$  Å;  $V = 1021,32(5)$  Å<sup>3</sup>;

$wR_{pBknd} = 0,0722$ ;  $R(F^2) = 0,0584$

**BaCa<sub>2</sub>P<sub>6</sub>N<sub>12</sub>**: cubic,  $Pa\bar{3}$  (No. 205);  $a = 9,9578(2)$  Å;  $V = 987,38(3)$  Å<sup>3</sup>;

$wR_{pBknd} = 0,0651$ ;  $R(F^2) = 0,0622$

**The Sodalithe Zn<sub>8</sub>P<sub>12</sub>N<sub>24</sub>O<sub>2</sub>**. For a long time,  $\text{Zn}_8\text{P}_{12}\text{N}_{24}\text{O}_2$  was supposed to be  $\text{ZnP}_2\text{N}_4$ . The crystal structure analysis, as well as the composition of  $\text{Zn}_8\text{P}_{12}\text{N}_{24}\text{O}_2$  was ambiguous since the nineties. In this work, the preparation of  $\text{Zn}_8\text{P}_{12}\text{N}_{24}\text{O}_2$  was reinvestigated and optimized to obtain a phase pure material in gram scale (chapter 6.6 on page 158). The former difficulties solving the crystal structure from X-ray powder data were resolved by utilizing a combination of X-ray powder diffraction, electron diffraction, electron microscopy, <sup>31</sup>P solid-state NMR spectroscopy, IR spectroscopy, XANES spectroscopy and elemental analysis.

**Zn<sub>8</sub>P<sub>12</sub>N<sub>24</sub>O<sub>2</sub>**: cubic,  $I\bar{4}2m$  (No. 217);  $a = 8,2422(2)$  Å;  $V = 559,94(4)$  Å<sup>3</sup>;

$wR_{pBknd} = 0,0614$ ;  $R(F^2) = 0,0798$

**Manganese containing Nitrido Phosphates**.  $\text{MnP}_5\text{N}_9$  was synthesized by means of high-pressure high-temperature synthesis as the first highly condensed manganese containing nitridophosphate (chapter 6.7 on page 167).  $\text{P}_3\text{N}_5$  and manganese azide were used as starting materials. Lattice parameters and space group were determined with electron diffraction experiments.

**MnP<sub>5</sub>N<sub>9</sub>**: orthorhombic,  $Pn\bar{n}m$ ;  $a = 8,195(1)$ ;  $b = 7,7586(7)$ ;  $c = 4,6182(4)$  Å;

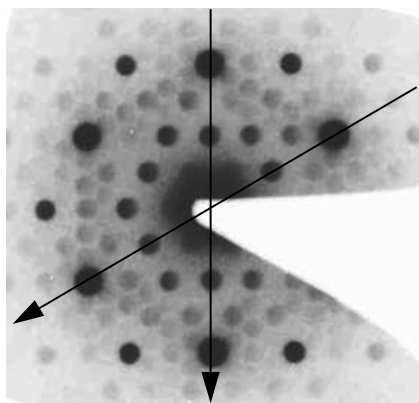
$V = 293,6(7)$  Å<sup>3</sup>

### Nitridophosphates with Megakalsilite Structure

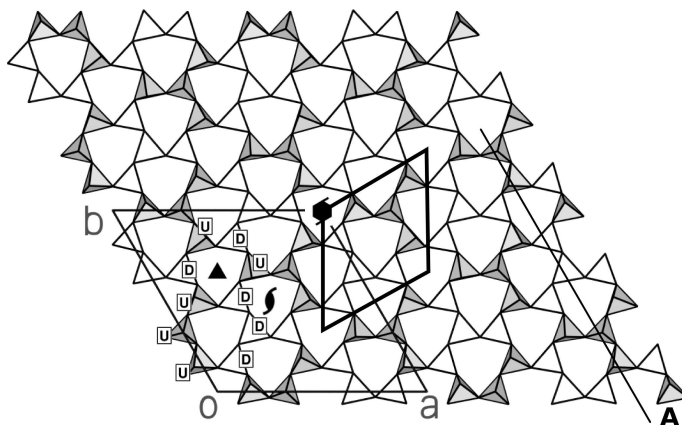
**SrP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>**.  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  was obtained by high-pressure high-temperature synthesis from reaction of  $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$  with  $\text{P}_3\text{N}_5$  (chapter 7.1 page 171). The structure solution of the complicated superstructure was a special challenge and was accomplished by a combination of methods: X-ray powder diffraction (synchrotron and neutron diffraction), electron microscopy, electron diffraction and solid-state NMR methods (chapter 7.1.2 on page 171).  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  crystallizes

in the megakalsilite type, a layered stuffed framework structure (chapter 7.1.3 on page 188). Compared with the aristotype, the superstructure appears in rearranging the N atoms of the interlayer P–N–P bridges and in the corrugation of the layers. Furthermore, the behaviour of the structure at high temperatures was studied by means of DSC and temperature dependent X-ray powder diffraction.

$\text{SrP}_2\text{N}_4$ : hexagonal,  $P6_3$  (No. 173);  $a = 17,1029(8)$ ;  $c = 8,10317(5)$  Å;  $V = 2052,69(2)$  Å<sup>3</sup>;  $wR_{pBknd} = 0,0926$ ;  $R(F^2) = 0,0633$



(i) Microfocus electron beam diffraction with  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  crystallites.



(j) Crystal structure of  $\text{SrP}_2\text{N}_4$

#### *Superstructure of $\text{SrP}_2\text{N}_4$ .*

$\text{CaP}_2\text{N}_4$ .  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  is isotopic with  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  (chapter 7.2 on page 196). The crystal structure was determined by X-ray powder diffraction using the structural model of  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  as starting model (chapter 7.2.2 on page 196). To confirm the structure with an independent method, solid-state NMR spectra were acquired (chapter 7.2.3 on page 196).

$\text{CaP}_2\text{N}_4$ : hexagonal,  $P6_3$  (No. 173);  $a = 16,8466(4)$ ;  $c = 7,855(2)$  Å;  $V = 1930,7(1)$  Å<sup>3</sup>;  $wR_{pBknd} = 0,1002$ ;  $R(F^2) = 0,1391$

$\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ ,  $x = 0,5$ . Due to the successful synthesis of  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  and  $\text{CaP}_2\text{N}_4$ , a solid solution of  $\text{SrP}_2\text{N}_4$  and  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  with the molar ratio 1:1 was prepared by high-pressure high-temperature synthesis (chapter 7.3 on page 198). The  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  occupation was studied and explained based on the properties of the cavities. The results of a solid-state NMR investigation confirmed the crystal structure.

Furthermore, the driving force for the superstructure formation was revealed and illustrated by comparing the structures of  $\text{SrP}_2\text{N}_4$ ,  $\text{CaP}_2\text{N}_4$  and  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ ,  $x = 0,5$ .

$\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$ ,  $x = 0,5$ : hexagonal,  $P6_3$  (No. 173);  $a = 16,962(3)$ ;  $c = 7,9682(2)$  Å;  $V = 1985,5(1)$  Å<sup>3</sup>;  $wR_{pBknd} = 0,0684$ ;  $R(F^2) = 0,1005$



**CdP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>.** CdP<sub>2</sub>N<sub>4</sub> is a further example of a nitridophosphate with megakalsilite structure. It was prepared by high-pressure high-temperature synthesis taking cadmium azide and P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> as starting materials (chapter 7.4 on page 202). At ambient conditions three crystal types are present: superstructure (megakalsilite type), incommensurable modulated structure and disordered superstructure. The crystal types could be distinguished by electron diffraction experiments. Temperature dependent X-ray diffraction and solid-state NMR spectroscopy showed ordering above 400 °C. An averaged structure model was obtained from powder diffraction data and associated with the results from electron diffraction and solid-state NMR investigation (chapter 7.4.5 on page 211).

**CdP<sub>2</sub>N<sub>4</sub>:** hexagonal, *P*6<sub>3</sub>22 (No. 182); *a* = 16,7271(2); *c* = 7,6408(1) Å; *V* = 1851,45(4) Å<sup>3</sup>; *wR*<sub>*pBknd*</sub> = 0,1451; *R*(F<sup>2</sup>) = 0,107



## Ausblick

### 10.1. Wege zu neuen Verbindungen

Durch die Reindarstellung neuer Metallazide und der Entwicklung zweier universeller Verfahren zur Darstellung derselben (Kapitel 4 auf Seite 43) läßt sich die die Anwendung der Azidroute (Kapitel 4.1 auf Seite 43) auf die Darstellung neuer Nitridophosphate signifikant erweitern. Es wurde gezeigt, daß sich beispielsweise durch Reaktion von Magnesiumazid (Kapitel 6.3 auf Seite 139) und Manganazid (Kapitel 6.7 auf Seite 167) mit  $P_3N_5$  unter Hochdruck-Hochtemperaturbedingungen Nitridophosphate erzeugen lassen. Weiterhin stehen nun auch  $Eu(N_3)_2$  (Kapitel 4.16 auf Seite 81),  $Zn(N_3)_2$  (Kapitel 4.15.3 auf Seite 78 oder  $Sn(N_3)_2$  (Kapitel 4.13 auf Seite 67) zur Verfügung. Mit diesen neuen Edukten werden künftig sicherlich neue Nitridophosphate dargestellt werden. Ebenso könnte man in Zukunft das Potential der Hochdruck-Hochtemperatursynthese auf die Synthese anderer Substanzklassen wie z.B ternärer Nitridoaluminat, Nitridocarbonate oder Nitridosulfate ausdehnen. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der Hochdruck-Hochtemperatursynthese ist die Möglichkeit der Koordinationszahlerhöhung im Festkörper. Theoretische Auseinandersetzung mit möglichen Phasenumwandlungen bei  $P_3N_5$  lassen vermuten, daß bei sehr hohen Drücken eine weitere neue  $P_3N_5$ -Modifikation mit oktaedrisch koordiniertem Phosphor beständig sein könnte [243]. Aller Voraussicht nach ist eine solche Synthese jedoch nicht mit der Multianvil-Technik (WALKER-Modul) durchführbar, jedenfalls konnte im Rahmen dieser Arbeit in dem zur Verfügung stehenden Druckbereich bis etwa 15 GPa keine neuen Hochdruckphasen von  $P_3N_5$  abgefangen werden. Ferner ist es lohnend druckabhängige Phasenumwandlungen bei  $SiO_2$ -isoelektronischen Nitridophosphaten und Phosphornitriden weiter zu verfolgen. Nicht nur  $PN(NH)$  ist ein aussichtsreicher Kandidat für höhere Koordinationszahlen am P-Atom, sondern auch Oxidnitride wie  $PON$ .

Bei der Evaluierung der Möglichkeiten der Hochdruck-Hochtemperatursynthese im Rahmen dieser Arbeit stellte sich heraus, daß auch bei Phosphornitridimiden mit einem Kondensationsgrad  $\kappa = 0,570$  und  $0,545$  ( $HP_4N_7$  bzw.  $H_3P_6N_{11}$ ) druckabhängige Phasenumwandlungen stattfinden.

Neu ist auch die Synthese poröser Phasen durch Hochdruckverfahren. Neben dem in dieser Arbeit besprochenen Clathrat  $P_4N_4(NH)_4NH_3$  ist durch Variation von Druck und Temperatur die Darstellung weiterer Clathrate aus Ammoniumazid und  $P_3N_5$  möglich. Abbildung

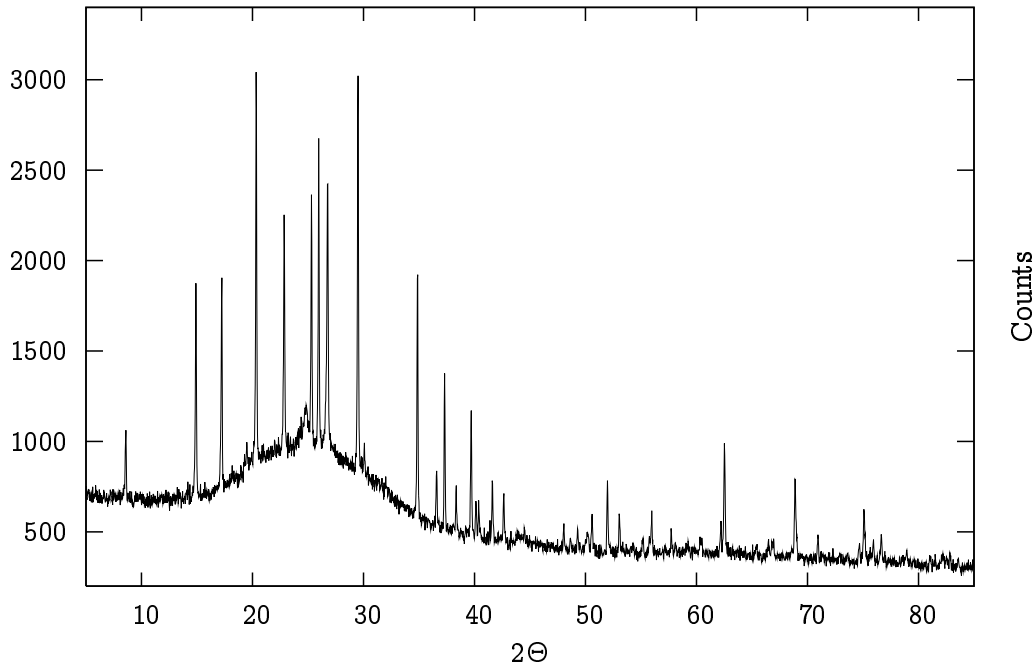


Abbildung 10.1: Neues Clathrat mit Cancrinit-Struktur.

10.1 zeigt das Pulverdiffraktogramm eines Clathrats mit Cancrinit-Gerüststruktur (hexagonal  $P6_3$ ,  $a = 11,8760(2)$ ;  $c = 4,8166(1)$  Å;  $V = 588,32(2)$  Å<sup>3</sup>).

Weiterhin ist die Darstellung niedrig kondensierter Nitridophosphat durch Hochdruck-Hochtemperatursynthese weitgehend unerforscht. Verbindungen wie  $\text{Sr}_2\text{PN}_3$  könnten durch Reaktion von  $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$  und  $\text{P}_3\text{N}_5$  dargestellt werden.

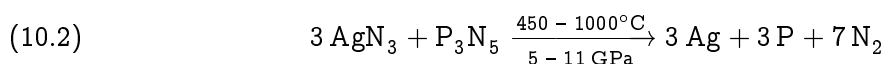
Für die Darstellung von Nitridophosphaten sind die Möglichkeiten älterer Synthesemethoden wie der Komproportionierung von Hydriden mit  $\text{PN}(\text{NH})$  noch nicht ausgeschöpft wie am Beispiel der Synthese von  $\text{K}_3\text{P}_6\text{N}_{11}$  (Kapitel 6.1 auf Seite 127) gezeigt wurde. Nach Vorversuchen, die im Rahmen dieser Arbeit angestellt wurden, erscheint die Komproportionierung von  $\text{LiAlH}_4$  und  $\text{LiBH}_4$  besonders sinnvoll. Ein weiterer möglicher Zugang zu neuen Nitridophosphaten könnte durch Reaktion von basischem  $\text{P}(\text{NH}_2)_4\text{Cl}$  mit sauren Halogeniden eröffnet werden (Gleichung 10.1).



## 10.2. Grenzen der Azidroute

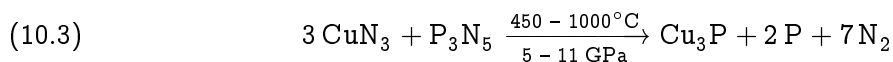
Die Darstellung von Nitridophosphaten über die Azidroute ist zur Zeit das universellste und vielversprechendste Verfahren. Dennoch ist es interessant mögliche Grenzen des Verfahrens auszuloten. Diese liegen nach den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen und

Erfahrungen beispielsweise dort, wo Azide edler Metalle oder zur Phosphidbildung neigender Metalle mit  $P_3N_5$  zur Reaktion gebracht werden. Bei Umsetzungen von Silberazid  $AgN_3$  mit  $P_3N_5$  wurde stets elementares Silber erhalten und pulverdifraktometrisch nachgewiesen (Gleichung 10.2). Die Reduktion von  $Ag^{+I}$  zu elementarem Silber konnte auch durch Variation der Reaktionsbedingungen im Rahmen der apparativen Möglichkeiten nicht verhindert werden.



Offenbar reichen selbst sehr hohe  $N_2$ -Partialdrücke nicht aus um die Reduktion von  $Ag^{+I}$  und  $P^{+V}$  zu verhindern.

Beim Übergang von Silberazid zum leichteren homologen Kupfer(I)azid  $CuN_3$  (Kapitel 4.6 auf Seite 49) beobachtet man hingegen Phosphidbildung (Gleichung 10.3)



Bereits bei den ersten Experimenten zur Darstellung von  $CdP_2N_4$  wurde die Bildung von Cadmiumphosphiden beobachtet, die aber durch Erhöhung des Druckes bei der Hochdruck-Hochtemperatursynthese unterbunden werden konnte.

Ein weiteres Hindernis für die Synthese von Nitridophosphaten mittels Hochdruck-Hochtemperatursynthese taucht dann auf, wenn die Eduktgemenge bei den erforderlichen Reaktionstemperaturen schmelzen. Dies war eines der Haupthindernisse bei der Umsetzung von  $KN_3$  mit  $P_3N_5$  im molaren Verhältnis 3 : 1. Auf diese Weise sollte  $KPN_2$  erhalten werden. Nach Erreichen der Thermolysetemperatur von  $KN_3$  im Assembly wurden eine rote amorphe Phase und schwarzer Phosphor erhalten. Die amorphe Phase mit der geringeren Dichte befand sich in der Bornitridkapsel schwerkraftbedingt über dem schwarzen Phosphor. Bei anderen molaren Verhältnissen der Eduktgemenge wird dieses Phänomen nicht beobachtet<sup>a</sup>. Bringt man die amorphe Phase mit Wasser in Berührung, so ist deutlich der Geruch von  $PH_3$  wahrnehmbar. Offensichtlich begünstigt das Aufschmelzen des Eduktgemenges die Reduktion von  $P^{+V}$  zu  $P^{+III}$ . Ähnliche Erscheinungen wurden ganz allgemein beim Überhitzen der Eduktgemenge beobachtet.

<sup>a</sup>Bei Eduktgemengen mit geringerem  $KN_3$ -Anteil schmilzt dieses nicht, siehe Darstellung von  $KP_4N_7$  [176].



# Anhang

## Abkürzungen

Tabelle 10.1: Häufig verwendete Abkürzungen und Einheiten

Å	Ångstrom	Fa.	Firma
$\lambda$	Wellenlänge	EDX	<i>Energy Dispersive X-ray Analysis</i>
bzgl.	bezüglich	bzw.	beziehungsweise
REM	Rasterelektronenmikroskop	MAS	<i>Magic Angle Spinning</i>
MAPLE	<i>Madelung Part of Lattice Energy</i>	min	Minuten
mmol	Millimol ( $10^{-3}$ mol)	mg	Milligramm ( $10^{-3}$ g)
$t$	Zeit	vgl.	vergleiche
h	Stunden	DFT	<i>Density Functional Theory</i>
S.	Seite	IR	Infrarot
$\text{cm}^{-1}$	Wellenzahl	Hz	Hertz
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>	PSD	<i>Position Sensitive Detector</i>
WYCK.	WYCKOFF-Lage	p.s.	pro synthese
p.a.	pro analysi	DAP	<i>Displacement Asymmetry Parameter</i>
RG	Raumgruppe	GOF	<i>Goodness of Fit</i>
Gew. %	Gewichtsprozent	Abst.	Abstand
HV	Hochvakuum	FV	Feinvakuum
SAED	<i>Selected Area Electron Diffraction</i>	HRTEM	<i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>	ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
s.o.	siehe oben	o.ä.	oder ähnliches
z.T.	zum Teil	DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>

## Programme/Routinen

## GSA2HKLF

Das FORTRAN-Programm „GSA2HKLF“ gestattet die Formatierung von Reflexintensitäten sowie deren Skalierung. Als Eingabeformat wird vom Programm das durch das GSAS-Unterprogramm [21] erzeugte Format (3I4,I8,F10.7,2F10.3,F10.0,F10.1,F10.4,I4,F10.3) erwartet, das üblicherweise von GSAS in eine Datei mit der Endung „.RFL“ geschrieben wird. Es werden zwei Ausgabedateien „OUT-hklf.RFL“ und „OUT-e.RFL“ erzeugt. Erstere enthält einen von SHELXS oder SHELXL [17] lesbaren hklf4-Datensatz, letztere einen von ENDEAVOUR [128] lesbaren pks-Datensatz.

```

1      program gsa2hklf

      DIMENSION STOL(700), TTH(700),FWHM(700),FOSQ(700),SIG(700),
1     FOBS(700),ID(700),PHAS(700)
      DIMENSION HM(700), KM(700), LM(700), MUL(700)
6     INTEGER i, STAT
      CHARACTER*14 INNAME
      CHARACTER*1 ANSWER
      REAL DIVISOR, MAXFOBS, DIV

11     IN=13
      OUTHKLF=15
      OUTE=16

      MAXFOBS=0
16     DIVISOR=1

      write(* ,*) " "
      write(* ,*) " converts GSAS reflight output (r_option) to HKLF6 and PKS format "
      write(* ,*) " suitable for SHELX and ENDEAVOUR. "
21     write(* ,*) " remove first and last line from RFL-file "
      write(* ,*) " when gsa2hklf fails , check if reflight output contains *s "
      write(* ,*) " By F.W. Karau , LMU Muenchen 2006 "
      write(* ,*) " "

26     write(* ,*) 'Type in EXPNAM.RFL'
      read(* ,101) INNAME

101    FORMAT(A)
102    FORMAT(3I4 ,I8 ,F10.7 ,2F10.3 ,F10.0 ,F10.1 ,F10.4 ,I4 ,F10.3)

31     OPEN(UNIT=13,FILE=INNAME, FORM=FORMATTED , ACCESS=SEQUENTIAL)
      OPEN(UNIT=15,FILE='OUT-hklf.RFL' ,FORM=FORMATTED)
      OPEN(UNIT=16,FILE='OUT-e.pks' ,FORM=FORMATTED)

36     STAT=0

      DO WHILE (STAT.EQ.0)
      READ(13, 102, iostat=STAT)
1     HM(i), KM(i), LM(i), MUL(i),STOL(i),
41    2 TTH(i),FWHM(i),FOSQ(i),SIG(i),FOBS(i),ID(i),PHAS(i)

      IF((FOBS(i)).GT.MAXFOBS)THEN
      MAXFOBS=FOBS(i)
      ELSE
46    MAXFOBS=MAXFOBS
      ENDIF

```



```

3      END DO
51     CONTINUE

      IF (MAXFOBS.GT.310) THEN
          DIVISOR=MAXFOBS/310
          write(*,'('MAX-FOBS is: ', F20.3)') MAXFOBS
          ELSE
56     DIVISOR=DIVISOR
          ENDIF

      IF (DIVISOR.GT.1) THEN
61     write(*,* ) "Data_must_be_scaled_down!"
          write(* ,104) DIVISOR
104    FORMAT('Should we divide through Divisor: ', F10.5, ' (y/n)')

          write(* ,105)
66    105 FORMAT(' >>')
          READ(* ,*) ANSWER

          IF (ANSWER.EQ.'y') then
71     write(* ,*) "Answer_was_y"
          goto 333
          ELSE
          write(* ,*) 'Answer was "no", no data written '
          goto 222
          ENDIF
76

          ELSE

          write(* ,*) "No_scaling_necessary"

81     ENDIF

333    CONTINUE

C      Schreiben der Daten
86     REWIND(UNIT=13)
          STAT=0

          DIV=DIVISOR

91     DO WHILE (STAT.EQ.0)
          READ(13, 102, iostat=STAT)
1      HM(i), KM(i), LM(i), MUL(i),STOL(i),
2      TTH(i),FWHM(i),FOSQ(i),SIG(i),FOBS(i),ID(i),PHAS(i)

96     FOBS(i)=FOBS(i)/DIV
          SIG(i)=SIG(i)/DIV

C      WRITE(* , '(3I4, 2F8.2, I4)') HM(i), KM(i), LM(i), FOBS(i)**2, SIG(i), MUL(i)
101    WRITE(16, '(F6.3,2x,F8.2)') TTH(i), FOBS(i)**2
          WRITE(15, '(3I4, 2F8.2, I4)') HM(i), KM(i), LM(i), FOBS(i)**2, SIG(i), MUL(i)

          IF (STAT.GT.0) THEN
          WRITE(15, '(3I4, 2F8.2)') 0, 0, 0, 0, 0
          write(* ,*) 'End of Data'
106    write(* ,*) 'hklf6 data set in      OUT-hklf.RFL'
          write(* ,*) 'endeavour data set in OUT-e.RFL'
          ELSE
444    CONTINUE

111    END IF

      END DO

```

```
116 222  CONTINUE  
      C  CLOSE(UNIT=13)  
        CLOSE(UNIT=15)  
        CLOSE(UNIT=16)  
  
121    stop  
      end
```

## REFORM

Das BASH-Script „REFORM“ gestattet das Erstellen einer Atomkoordinaten-Datenbank für die Programme KRIBER und DLS76 [239] aus SHELX-Eingabedateien. Enthält die SHELX-Datei die Raumgruppe in dem bei ICSD-Daten üblichen Format, besteht die Option diese automatisch zu übernehmen. Das Script arbeitet interaktiv und wurde für den Kommandointerpreter BASH (für LINUX) Version 3.1.17 erprobt.

```
#!/bin/bash

4  echo "#####"
echo "#script zum erstellen eines KRIBER atominputblocks aus shelx ins-dateien#"
echo "#von F.W. Karau"
echo "#Universität München"
echo "#November 2004"
echo "#For GNU LINUX/BSD/UNIX"
9  echo "#####"
echo ""

    grep -A 1 ~* $2

14 echo -n "Geben sie EXPNAM ein :_"
    read EXPNAM

    if grep -w ~*"${EXPNAM} $2" ; then
19    echo "Eintrag " $EXPNAM " existiert bereits!"
    exit
    else
    echo "Eintrag " $EXPNAM " existiert nicht und wird erzeugt."
    fi

24

    TIT='grep TITL $1 | awk -F 'TITL' '{ print $2}''
    echo "title on file " $1 ":"
    echo $TIT

29

    echo -n "should we use this title?(y/n)_"
    read ANSWER_TIT

    if [ $ANSWER_TIT = y ] ; then
34    echo "title " $TIT " will be used"

    else

echo -n "give a new title :_"

39    read TIT_NEW

    TIT=$TIT_NEW
    echo "title " $TIT " will be used"
    fi

44

echo "Geben Sie eine durch Leerzeichen getrennte Liste von Elementsymbolen ein"
    read ATOM

49    echo -n "Geben Sie die Literaturstelle ein :_"
    read LIT

    SPGR='grep TITL $1 | awk -F '[' '{ print $2}' | awk -F ']' '{ print $1}''
    echo -n "spacegroup found in file " $1 ":"
    echo $SPGR
54    echo -n "should we use this spacegroup?(y/n)_"
    read ANSWER_SPGR
```

```

    if [ $ANSWER_SPGR = y ] ; then
        echo "spacegroup_" $SPGR "_will_be_used"
59
        else

echo -n "Geben_sie_das_Raumgruppensymbol_(HMG)_ein:_"

64
    read SPGR_NEW
    SPGR=$SPGR_NEW
        echo "spacegroup_" $SPGR "_will_be_used"

    fi
69
        echo "*" $EXPNAM >> $2
        echo $TIT >> $2
        echo $LIT >> $2
        echo $SPGR >> $2

74
        grep "CELL" $1 | awk '{ print $3 , $4 , $5 , $6 , $7 , $8 } ' >> $2

        for i in $ATOM
        do
79
            echo "KZ_fuer_" $i
            read KZ
                awk ' /^$i[0-9]./' { printf "%s%%10s%%10s%%10s%%2s\n", $1 , $3 , $4 , $5 ,
                    '$KZ' }' \
                    $1 >> $2
84
            done

        echo "-----" >> $2

echo "Atomkoordinaten_an_"$2"_angehaengt"

```

## Hinterlegungsnummern der Kristallstrukturen

Tabelle 10.2: CSD-Nummern (Hinterlegungsnummern) für Kristallstrukturen, die in dieser Arbeit bestimmt wurden. Der jeweilige Datensatz kann unter Angabe der CSD-Nummer beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76334 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland (Fax: +(49)7247-808-666), oder per e-mail (crysdata@fiz-karlsruhe.de) angefordert werden.

$\text{Cd}(\text{N}_3)_2$	CSD-415357	$\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$	CSD-415714
$\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$	CSD-415716	$\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$	CSD-415715
$\text{Mg}(\text{NH}_3)(\text{N}_3)_2$	CSD-415531	$\text{Cd}_3\text{N}_2$	CSD-416908
$\text{SrP}_2\text{N}_4$	CSD-416930	$\text{CaP}_2\text{N}_4$	CSD-417294
$\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{P}_2\text{N}_4$	CSD-417295	$\text{Zn}_8\text{P}_{12}\text{N}_{24}\text{O}_2$	CSD-417324



## Zuschriften

Wesentliche Ergebnisse dieser Arbeit sind bereits in folgenden Publikationen erschienen bzw. zur Veröffentlichung angenommen worden:

### **The Stuffed Framework of $\text{SrP}_2\text{N}_4$ : Challenges to Synthesis and Crystal Structure Determination.**

F. W. Karau, L. Seyfarth, O. Oeckler, J. Senker, K. Landskron, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, (im Druck).

### **$\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{O}_2$ – ein Nitridophosphat-oxid mit Sodalith-Struktur.**

F. Karau, O. Oeckler, F. Schäfers, R. Niewa, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, (im Druck).

### **Synthese von Cadmiumnitrid $\text{Cd}_3\text{N}_2$ durch thermischen Abbau von Cadmiumazid $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$ und Strukturbestimmung aus Röntgen-Pulverbeugungsdaten.**

F. Karau, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 223.

### **A Nitridic Clathrate: $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4(\text{NH}_3)$ .**

F. Karau, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4617; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4505.

### **Hochdrucksynthese von $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ und $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ und Strukturvergleich der Reihe $\text{BaP}_2\text{N}_4$ , $\text{BaCa}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ und $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$ .**

F. Karau, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 231.

### **Darstellung und Kristallstruktur von Diamminmagnesiumdiazid $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$ .**

F. Karau, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 49.

### **Darstellung und Kristallstruktur von Cadmiumazid $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$ .**

F. Karau, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2315.

### **High-pressure Synthesis and X-ray Powder Structure Determination of the Nitridophosphate $\text{BaP}_2\text{N}_4$ .**

F. Karau, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 135.

## Vorträge

**Pulverdatenanalyse von Verbindungen des Typs  $M^{+II}P_2N_4$  und  $M^{+II}[M', +II]_2P_6N_{12}$ .**

DGK Jahrestagung, Köln, 28.02. – 04.03. **2005**

F. Karau, O. Oeckler, W. Schnick.

**The first high-pressure polymorph of PN(NH): Synthesis crystal structure determination from X-Ray Powder Data and  $^{31}P$ -MAS NMR Investigation.**

International NRW Graduate School of Chemistry — University of Münster, 08.09. – 10.09.

**2003**

F. Karau, W. Schnick.

**The first high-pressure polymorph of PN(NH).**

Workshop des AK2 der DGK „Hochdruckkristallographie und -synthese“, Dresden, 28.08. – 29.08. **2003**

F. Karau, W. Schnick.

## Posterbeiträge

**The First Nitridic Clathrate —  $P_4N_4(NH)_4NH_3$ .**

13. Vortragstagung Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung der GDCh, Aachen, 20.09. – 22.09. **2006**

F. Karau, W. Schnick.

**Order-Disorder Phenomena in Nitridosilicates and Nitridophosphates.**

GDCh-Jahrestagung Chemie, Düsseldorf, 11.09. – 14.09. **2005**

O. Oeckler, F. Karau, F. Stadler, C. Schmolke, W. Schnick.

**Order-Disorder Phenomena in Nitridosilicates and Nitridophosphates.**

XX Congress of the International Union of Crystallography, Florenz, 23.08. – 31.08. **2005**

O. Oeckler, F. Karau, F. Stadler, C. Schmolke, W. Schnick.

**The first high-pressure polymorph of PN(NH): Synthesis, crystal structure determination from X-Ray-Powder Data and  $^{31}P$ -MAS NMR Investigation.**

9th European Conference on Solid State Chemistry Stuttgart, 03.09. – 06.09. **2003**

F. Karau, W. Schnick.



**The first high-pressure polymorph of PN(NH).**

Workshop des AK2 der DGK „Hochdruckkristallographie und -synthese“, Dresden,  
28.08. – 29.08. **2003**

F. Karau, W. Schnick.



## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Friedrich Wilhelm Karau

Geb. am 22.01.1975 in Minden (Westf.), ledig, Deutscher

### Schulbildung

1981 – 1985 Besuch der JOSEF – SCHAEBEN Grundschule in Weilerswist

1985 – 1994 Besuch des „Ville-Gymnasiums“ in Erftstadt-Liblar

1992 Betriebspraktikum bei den Rheinischen Olefinwerken, Wesseling

### Wehrdienst

1994 – 1995 Wehrdienst beim 7. Schnellbootgeschwader (Kiel) und Signalstelle Olpenitz

### Studium

1995 – 2001 Studium der Chemie und Mathematik (nicht abgeschlossen) an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

24.11.1997 Diplom-Vorprüfung

1998 Forschungspraktikum im Arbeitskreis von Prof. Dr. K. Wandelt, Lehrstuhl für Physikalische Chemie (Festkörpergrenzflächen), Universität Bonn

1999 Dreimonatiges Forschungspraktikum am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart, Betreuer: Prof. Dr. M. Jansen

15.03.2001 Diplom im Fach Chemie an der Universität zu Bonn,

Thema der Diplomarbeit:

*Synthese und Strukturanalyse potentieller Vorläufer für*

*Quarz – Analoga im System Si–S–N–O und Strukturuntersuchungen an Keramiken im System Si–B–N–C mittels elektronenmikroskopischer Methoden.*

Betreuer: Prof. Dr. W. Mader

seit 04.2001 Anfertigung einer Dissertation über das Thema:

*Hochdrucksynthese neuer SiO<sub>2</sub> – analoger Nitride des Phosphors sowie neue Verfahren zur Darstellung von Metallaziden.*

### Stipendium

1999 – 2000 Fritz-Ter-Meer-Stipendium

## **Berufstätigkeit**

- 1998    Werkstudententätigkeit bei der Bayer AG, Werk Monheim (Rhld.)
- 2000    Studentische Hilfskraft am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung,  
Stuttgart, Arbeitskreis Prof. Dr. M. Jansen
- seit 04.2001    Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von  
Prof. Dr. W. Schnick am Lehrstuhl für Anorganische Festkörperchemie der  
Ludwigs-Maximilians-Universität München mit dem Ziel der Promotion.

## **Mitgliedschaften**

- seit 2003    Deutsche Gesellschaft für Kristallographie (DGK)  
Arbeitskreis Hochdruckkristallographie.





## Literaturverzeichnis

- [1] D. F. Shriver, M. A. Dreuzdon, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, Wiley, 2. edition, 1986.
- [2] H. L. Krauss, H. Stach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *366*, 34.
- [3] *Jenaer Glaswerk Schott und Gen. Mainz, Druckschrift 1962, 2180/1, 1.*
- [4] *Jenaer Glaswerk Schott und Gen. Mainz, Druckschrift 1962, 2185/1, 1.*
- [5] M. Wutz, H. Adam, W. Walcher, *Handbuch Vakuumtechnik, Theorie und Praxis*, Friedrich Vieweg u. Sohn, Wiesbaden, 1997.
- [6] D. Walker, M. A. Carpenter, C. M. Hitch, *Am. Mineral.* **1990**, *75*, 1020.
- [7] H. Huppertz, *Habilitationsschrift*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 2003.
- [8] H. Huppertz, *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 330.
- [9] D. Walker, *Am. Mineral.* **1991**, *76*, 1092.
- [10] D. C. Rubie, *Phase Trans.* **1999**, *68*, 431.
- [11] P. Debye, P. Scherrer, *Physik. Z.* **1916**, *17*, 277.
- [12] H. Krischner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, Friedrich Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 1974.
- [13] L. V. Azaroff, M. J. Buerger, *The powder method in X-ray crystallography*, Mc Graw-Hill, New York, 1958.
- [14] R. Anwander, W. A. Herrmann, *Chemie in unserer Zeit* **1995**, *29*, 241.
- [15] C. Giaccovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, N. Catti, *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, Oxford, 1. edition, 1992.
- [16] J. M. Cowley, *Diffraction Physics*, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1984.
- [17] G. M. Sheldrick, *SHELX-97, Programs for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Göttingen Germany, 1997.
- [18] A. Altomare, M. C. Burla, B. Carrozzini, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 339.
- [19] A. L. Patterson, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 372.
- [20] A. L. Patterson, *Z. Kristallogr.* **1935**, *A90*, 517.
- [21] A. C. Larson, R. B. v. Dreele, *Los Alamos National Laboratory Report 2000, LAUR*, 86.
- [22] Abbildung: <http://nobelprize.org>.
- [23] Abbildung: <http://www.wikipedia.de>.

- [24] Abbildung: <http://home.planet.nl/rietv025/>.
- [25] H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 151.
- [26] R. A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, Oxford, **1996**.
- [27] W. Parrish, T. C. Huang, G. L. Ayers, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* **1976**, *12*, 55.
- [28] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten* **1918**, *1*, 98.
- [29] A. L. Patterson, *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 978.
- [30] G. Caglioti, A. Paoletti, F. P. Ricci, *Nucl. Instrum. Methods.* **1958**, *3*, 223.
- [31] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner Verlag, 3. edition, **2005**.
- [32] Gatan, *Digital Micrograph, Version 2.5.4*, **1991**.
- [33] J. M. Cowley, A. F. Moodie, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 609.
- [34] P. Stadelmann, *Ultramicroscopy* **1987**, *21*, 131.
- [35] *International Tables for Crystallography*, volume A, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 3. edition, **1992**.
- [36] M. Päsler, *Grundzüge der Vektor- und Tensorrechnung*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1. edition, **1977**.
- [37] G. O. Brunner, W. M. Meier, *Nature* **1989**, *337*, 146.
- [38] R. Bucourt, *Topics in Stereochemistry* **1975**, *8*, 159.
- [39] M. Nardelli, *Acta Crystallogr.* **1983**, *C39*, 1141.
- [40] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Soc.* **1975**, *97*, 1354.
- [41] M. Nardelli, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 659.
- [42] G. Thimm, S. Schumacher, W. Uhr, W. E. Klee, *TOPOLAN, Topological analysis of crystal structures*, Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe, Germany, **2001**.
- [43] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc* **1947**, *69*, 542.
- [44] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 385.
- [45] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 244.
- [46] I. D. Brown, *Acta Crystallogr.* **1977**, *B33*, 1305.
- [47] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1990**, *B47*, 192.
- [48] P. Morgan, *J. Mat. Sci.* **1986**, *21*, 4305.
- [49] V. Schultz-Coulon, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 69.
- [50] P. Eckerlin, C. Langereis, I. Maak, A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 268.
- [51] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *588*, 19.
- [52] J. Curry, L. Herzberg, G. Herzberg, *Z. Phys.* **1933**, *86*, 348.
- [53] J. Curry, L. Herzberg, H. Herzberg, *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 749.
- [54] H. P. Baldus, W. Schnick, J. Lücke, U. Wannagat, G. Bogedain, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 845.
- [55] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *610*, 121.
- [56] S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 221.



- [57] S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2085, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1992.
- [58] S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1938, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1873.
- [59] A. Vitola, J. Ronis, T. Millers, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser.* **1990**, *90*, 35.
- [60] J. Evers, M. Münsterkötter, G. Oehlinger, K. Polborn, B. Sendlinger, *J. Less. Comm. Met.* **1990**, *162*, 17.
- [61] L. F. Audrieth, *Chem. Rev.* **1934**, *15*, 169.
- [62] B. L. Evans, A. D. Yoffe, P. Gray, *Chem. Rev.* **1959**, *59*, 515.
- [63] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5320, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188.
- [64] J. L. Choi, E. G. Gillan, *Abstracts of Papers, 229th ACS National Meeting, San Diego, CA, United States, March 13-17 2005, INOR*, 601.
- [65] R. Haiges, J. A. Boatz, R. Bau, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1894, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1860.
- [66] O. Reckeweg, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **2003**, *58B*, 1097.
- [67] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 347.
- [68] L. Wöhler, F. Martin, *Chem. Ber.* **1917**, *50*, 586.
- [69] T. M. Klapötke, B. Krumm, J. C. Galvez-Ruiz, H. Nöth, I. Schwab, *Eu. J. Inorg. Chem.* **2004**, *24*, 4767.
- [70] D. Williams, B. Pleune, A. Leineweber, J. Kouvetakis, *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 244.
- [71] K. Banert, Y.-H. Joo, T. Ruffer, B. Walfort, H. Lang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1187, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1168.
- [72] V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. v. Maarseveen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *1*, 51.
- [73] L. F. Audrieth, C. F. Gibbs, *Inorg. Synth.* **1939**, *1*, 77.
- [74] R. Steudel, P. W. Schenk, in G. Brauer, ed., *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, volume 1, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 3. edition, **1978**, 456.
- [75] G. E. Pringle, D. E. Noakes, *Acta Crystallogr.* **1968**, *B24*, 262.
- [76] N. Wiberg, W. C. Joo, K. H. Z. Schmid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *394*, 197.
- [77] E. Knaggs, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1935**, *A150*, 576.
- [78] S. R. Aghdaee, A. I. M. Rae, *Phase Trans.* **1992**, *38*, 127.
- [79] E. Wiberg, H. Michaud, *Z. Naturforsch.* **1954**, *9B*, 500.
- [80] M. Göbel, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6183, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *118*, 6039.
- [81] E. D. Stevens, *Acta Crystallogr.* **1977**, *A33*, 580.

- [82] R. Haiges, J. A. Boatz, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3210, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3148.
- [83] I. Agrell, S. Lamnevik, *Acta Crystallogr.* **1968**, *B24*, 450.
- [84] H. Wilsdorf, *Acta Crystallogr.* **1948**, *1*, 115.
- [85] H. Winkler, H. Krischner, *Indian J. Chem.* **1975**, *13*, 611.
- [86] S. R. Yoganasimhan, R. C. Jain, *Indian J. Chem.* **1969**, *7*, 808.
- [87] R. Haiges, J. A. Boatz, A. Vij, V. Vij, M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6844, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6676.
- [88] M. Hargittai, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, M. Kolonitz, I. Hargittai, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 773, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 759.
- [89] C. S. Choi, E. Prince, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4510.
- [90] R. Haiges, J. A. Boatz, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4948, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4830.
- [91] A. D. Joffe, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1951**, *A208*, 188.
- [92] G.-C. Guo, Q.-M. Wang, T. C. W. Mak, *J. Chem. Crystallogr.* **1999**, *29*, 561.
- [93] C. L. Schmidt, R. Dinnebier, U. Wedig, M. Jansen, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 907.
- [94] F. Karau, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2315.
- [95] T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, O. P. Ruscitti, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5426.
- [96] P. Buzek, T. M. Klapötke, P. v. Rague Schleyer, I. C. Tornieporth-Oetting, P. S. White, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 289, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 275.
- [97] U. Müller, *Phase Trans.* **1972**, *38*, 127.
- [98] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *399*, 183.
- [99] C. S. Choi, E. Prince, W. L. Garrett, *Acta Crystallogr.* **1977**, *B33*, 3536.
- [100] W. J. Frierson, *Inorg. Synth.* **1946**, *8*, 136.
- [101] P. Ehrlich, H. J. Seifert, in G. Brauer, ed., *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, volume 2, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 3. edition, **1978**, 930.
- [102] P. Remy-Gennete, *Ann. Chim.* **1933**, *19*, 289.
- [103] K. Ziegler, K. Nagel, M. Patheiger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *282*, 345.
- [104] L. Birckenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, *214*, 94.
- [105] T. Curtius, J. Rissom, *J. prakt. Chem.* **1898**, *58*, 261.
- [106] M. Bassiere, *204* **1937**, *C.R. Hebd Seances Acad. Sci.*, 1573.
- [107] W. Herrendorf, *Dissertation*, Technische Universität Karlsruhe, **1993**.
- [108] E. Q. Gao, Y. F. Yue, S. Q. Bai, Z. He, S. W. Zhang, C. H. Yan, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1590.
- [109] X. Liu, A. Decker, D. Schmitz, R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 103.

- [110] N. G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* **1962**, *16*, 2263.
- [111] A. Escuer, M. A. S. Goher, F. A. Mautner, R. Vicente, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2107.
- [112] J. Ribas, A. Escuer, M. Monfort, R. Vicente, R. Cortes, L. Lezama, T. Rojo, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *1027*, 193.
- [113] G. A. Mc Lachlan, G. D. Fallon, R. L. Martin, B. Moubaraki, K. S. Murray, L. Spiccia, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4663.
- [114] J. Rabis, M. Monfort, B. Kumar-Gosh, R. Cortes, X. Solans, M. Font-Bardia, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 864.
- [115] Z. E. Serna, L. Lezama, M. K. Urutiaga, M. I. Arriortua, M. G. B. Barandika, R. Cortes, T. Rojo, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 352, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 344.
- [116] F. A. Mautner, M. A. M. Abu-Youssef, M. A. S. Goher, *Polyhedron* **1997**, *16*, 235.
- [117] W. Clegg, H. Krischner, A. I. Saracoglu, G. M. Sheldrick, *Z. Kristallogr.* **1982**, *161*, 307.
- [118] N. Mondal, M. K. Saba, S. Mitra, V. Gramlich, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3218.
- [119] M. A. S. Goher, F. A. Mautner, A. M. Abu-Youssef, A. K. Hafez, A. M. A. Badr, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3009.
- [120] P.-E. Werner, *Z. Kristallogr.* **1964**, *120*, 375.
- [121] W. Biltz, G. F. Hüttig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1921**, *119*, 115.
- [122] A. Leineweber, M. W. Friedriszik, H. Jacobs, *J. Solid State Chem.* **1999**, *147*, 229.
- [123] F. W. Bergstrom, *J. Phys. Chem.* **1928**, *32*, 433.
- [124] I. Agrell, N. G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 1630.
- [125] C. R. Noller, *Org. Synth.* **1943**, *2*, 184.
- [126] H. Puff, R. Sievers, in G. Brauer, ed., *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, volume 3, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 3. edition, **1978**, 1034.
- [127] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 89.
- [128] H. Putz, C. Schön, M. Jansen, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 864.
- [129] O. Reckeweg, F. J. Di Salvo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 371.
- [130] J. Choi, E. G. Gillan, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7385.
- [131] N. Scotti, W. Kockelmann, J. Senker, S. Trassel, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1435.
- [132] R. Juza, A. Neuber, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1938**, *239*, 273.
- [133] D. E. Partin, D. J. Williams, M. O'Keeffe, *J. Solid State Chem.* **1997**, *132*, 56.
- [134] H. Hahn, R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1940**, *244*, 111.
- [135] R. Juza, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1940**, *244*, 125.
- [136] R. Juza, A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *285*, 212.
- [137] H. Hahn, E. Gilbert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1949**, *258*, 77.

- [138] A. M. Heyns, L. C. Prinsloo, K.-J. Range, M. Stassen, *J. Solid State Chem.* **1998**, *137*, 33.
- [139] B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, *34*, 210.
- [140] MINCRYST-Datenbank <http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php>.
- [141] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 925.
- [142] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.
- [143] C. Chateau, J. Haines, J.-M. Leger, A. L. Sauze, R. Marchand, *Am. Mineral.* **1999**, *84*, 207.
- [144] J. Haines, C. Chateau, J. M. Leger, A. L. Sauze, N. Diot, R. Marchand, S. Hull, *Acta Crystallogr.* **1999**, *B55*, 677.
- [145] J.-M. Leger, J. Haines, L. S. d. Oliveira, C. Chateau, A. L. Sauze, R. Marchand, S. Hull, *J. Phys. Chem. Sol.* **1999**, *60*, 145.
- [146] J. M. Leger, J. Haines, C. Chateau, G. Bocquillon, M. W. Schmidt, S. Hull, F. Gorelli, A. Lesauze, R. Marchand, *Phys. Chem. Mineral.* **2001**, *28*, 388.
- [147] A. Le Sauze, J. Haines, C. Chateac, J. M. Leger, R. Marchand, *Materials Science Forum* **2000**, *325-326*, 77.
- [148] J.-M. Leger, J. Haines, L. S. De Oliveira, C. Chateau, A. Le Sauze, R. Marchand, S. Hull, *J. Phys. Chem. Sol.* **1998**, *60*, 145.
- [149] J.-M. Leger, J. Haines, L. S. De Oliveira, C. Chateau, A. Le Sauze, R. Marchand, *Compt. Rend.* **1998**, *Iic 1*, 237.
- [150] J. M. Leger, J. Haines, L. S. de Oliveira, C. Chateau, A. Le Sauze, R. Marchand, *J. Phys.* **1996**, *8*, L773.
- [151] N. Jacobs, R. Nymwegen, S. Doyle, T. Wroblewski, W. Kockelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1467.
- [152] K. J. Kingma, R. Pacalo, P. F. Mc Millan, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, *34*, 679.
- [153] H. Huppertz, *persönliche Mitteilung*.
- [154] A. C. Larson, R. B. v. Dreele, *GSAS-Handbook, Los Alamos National Laboratory Report* **2004**, *LAUR*, 86.
- [155] W. Kraus, G. Nolze, *PowderCell 2.4*, Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany, **2000**.
- [156] R. T. Downs, D. C. Palmer, *Am. Mineral.* **1994**, *79*, 9.
- [157] D. R. Peacor, *Z. Kristallogr.* **1973**, *138*, 274.
- [158] M. T. Dove, M. S. Craig, D. A. Keen, W. G. Marshall, S. A. T. Redfern, K. O. Trachenko, M. G. Tucker, *Mineral. Magazine* **2000**, *64*, 569.
- [159] K. D. Hammonds, M. T. Dove, A. P. Giddy, V. Heine, B. Winkler, *Am. Mineral.* **1996**, *81*, 1057.
- [160] D. C. Palmer, L. W. Finger, *Am. Mineral.* **1994**, *79*, 1.

- [161] L. Boukbir, R. Marchand, Y. Laurent, P. Bacher, G. Roult, *Ann. Chim.* **1989**, *14*, 475.
- [162] J. M. Leger, J. Haines, C. Chateau, R. Marchand, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, *61*, 1447.
- [163] D. E. Palin, H. M. Powell, *J. Chem. Soc.* **1948**, *61*, 815.
- [164] S. Correll, O. Oeckler, N. Stock, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3674, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3549.
- [165] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 2014.
- [166] W. Schnick, N. Stock, J. Lücke, M. Volkmann, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 987.
- [167] F. Wester, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1281.
- [168] F. Karau, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4617.
- [169] M. Pouchard, *Nature* **2006**, *442*, 878.
- [170] L. B. Mc Cusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Pure. Appl. Chem.* **2001**, *73*, 381.
- [171] G. M. Barrow, *Physikalische Chemie*, Friedrich Vieweg u. Sohn, Braunschweig/Wiesbaden, 6. edition, **1984**.
- [172] M. D. Foster, O. D. Friedrichs, R. G. Bell, F. A. A. Paz, J. Klinowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9769.
- [173] M. M. J. Treacy, K. H. Randall, S. Raho, J. A. Perry, D. J. Z. Chadi, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 768.
- [174] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin Heidelberg New York Tokyo, **1985**.
- [175] H. Jacobs, R. Nymwegen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *623*, 429.
- [176] K. Landskron, E. Irran, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2548.
- [177] K. Landskron, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2001**, *156*, 390.
- [178] K. Landskron, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2001**.
- [179] P. Eckerlin, C. Langereis, I. Maak, A. Rabenau, in P. Popper, ed., *Special Ceramics*, volume 3, Academic Press, London, **1965**, 79.
- [180] A. Rabenau, H. Schulz, *Z. Elektrochem.* **1935**, *41*, 102.
- [181] R. W. Hazen, L. W. Finger, *Phys. Chem. Mineral.* **1987**, *14*, 426.
- [182] R. W. Hazen, A. Y. Au, *Phys. Chem. Mineral.* **1986**, *13*, 69.
- [183] W. H. Zachariasen, *Sov. Phys. Kristallogr.* **1967**, *16*, 1021.
- [184] K.-H. Klaska, J. C. Eck, D. Pohl, *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 3324.
- [185] A. V. Barinova, R. K. Rastsvetaeva, Y. V. Nekrasov, D. Y. Pushcharovskii, *Dokl. Akad. Nauk.* **2001**, *376*, 343.
- [186] P. Hartmann, *Z. Kristallogr.* **1989**, *187*, 139.
- [187] A. Zerr, G. Miehe, M. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fueß, P. Kroll, R. Boehler, *Nature* **1999**, *400*, 340.

- [188] B. H. Toby, *Program CMPR*, Brian.Toby@NIST.gov.
- [189] M. Marezio, J. P. Remeika, P. D. Dernier, *Acta Crystallogr.* **1969**, B25, 965.
- [190] B. Eisenmann, M. Jankowski, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* **1982**, 17, 1169.
- [191] F. Karau, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 135.
- [192] W. Klyne, V. Prelog, *Experientia* **1960**, 16, 521.
- [193] D. L. Bish, J. E. Post, in P. H. Ribbe, ed., *Modern Powder Diffraction*, volume 20, The mineralogical Society of America, Washington D.C., **1989**, 1.
- [194] J.-F. Berar, P. Lelann, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 1.
- [195] T. Vosegaard, A. Malmendal, N. C. Nielsen, *Monatsh. Chem.* **2002**, 133, 1555.
- [196] M. Bak, J. T. Rasmussen, N. C. Nielsen, *J. Magn. Reson.* **2000**, 147, 296.
- [197] R. K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, 263, 1.
- [198] H. Eckert, C. S. Liang, G. D. Stucky, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 452.
- [199] L. Pauling, *Z. Kristallogr.* **1930**, 74, 213.
- [200] H. Endemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1880**, 2, 381.
- [201] E. Podschus, U. Hofmann, K. Leschewski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1936**, 228, 305.
- [202] S. E. Tarling, P. Barnes, J. Klinowski, *Acta Crystallogr.* **1988**, B44, 128.
- [203] H. Schulz, *Z. Kristallogr.* **1970**, 131, 114.
- [204] W. Schnick, J. Lücke, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 208, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 213.
- [205] J. Ronis, V. V. Krasnikov, B. Y. Bondars, A. A. Vitola, T. Millers, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser.* **1988**, 12, 643.
- [206] J. Lücke, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **1994**.
- [207] A. Stein, *Chemtracts* **1997**, 10, 882.
- [208] F. Wester, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1996**.
- [209] J. Weitkamp, S. Ernst, F. Cubero, F. Wester, W. Schnick, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 247.
- [210] W. Schnick, H. Huppertz, R. Lauterbach, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 289.
- [211] F. Karau, O. Oeckler, F. Schäfers, R. Niewa, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, (im Druck).
- [212] H. Puff, R. Sievers, in G. Brauer, ed., *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, volume 3, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 3. edition, **1978**, 1031.
- [213] W. Schnick, J. Lücke, F. Krumeich, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 281.
- [214] C. Engelmann, G. Kohring, A. Pantelouris, J. Hormes, S. Grimme, S. D. Peyerimhoff, J. Clade, F. Frick, M. Jansen, *Chem. Phys.* **1997**, 221, 189.
- [215] G. Küper, J. Hormes, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 1741.
- [216] O. S. Bondareva, Y. K. Egorov-Tismenko, M. A. Simonov, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1978**, 241, 815.
- [217] W. Depmeier, *Acta Crystallogr.* **1984**, B40, 185.
- [218] F. Karau, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 231.

- [219] M. Sato, E. Kojima, H. Uehara, M. Miyake, *Studies in Surface Science and Catalysis* **1997**, *105*, 509.
- [220] O. Oeckler, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **1997**.
- [221] K. Yoshio, A. Onodera, H. Satoh, N. Sakagami, H. Yamashita, *Ferroelectrics* **2001**, *264*, 133.
- [222] M. Wintenberger, M. Maunaye, Y. Laurent, *Mater. Res. Bull.* **1973**, *8*, 1049.
- [223] F. Taulelle, *Solid State Sci.* **2004**, *6*, 1053.
- [224] A. Le Bail, *J. Solid State Chem.* **1989**, *83*, 267.
- [225] A. Le Bail, J.-P. Laval, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1998**, *35*, 357.
- [226] N. N. Lobanov, L. A. d. Veiga, in *6th EPDIC, Abstract, Aug.22-25*, 12.
- [227] J. C. C. Chan, G. Brunklaus, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *349*, 104.
- [228] A. Lesage, M. Bardet, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10987.
- [229] M. Baldus, B. H. Meier, *J. Magn. Reson.* **1997**, *128*, 172.
- [230] B. Elena, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9140.
- [231] P. Robyr, M. Tomaselli, J. Straka, C. Grob-Pisano, U. W. Suter, B. H. Meier, R. R. Ernst, *Mol. Physics* **1995**, *84*, 995.
- [232] F. Karau, L. Seyfahrt, O. Oeckler, J. Senker, K. Landskron, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, (im Druck).
- [233] V. Kahlenberg, R. X. Fischer, J. B. Parise, *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 612.
- [234] P. A. Sandomirskii, S. S. Meshalkin, I. V. Rozhdestvenskaya, L. M. Dem'yanets, T. G. Uvarova, *Kristallografiya* **1986**, *31*, 883.
- [235] M. Lujan, F. Kubel, H. Schmid, *Z. Naturforsch.* **1994**, *B49*, 1256.
- [236] M. Andratschke, K. J. Range, H. Haase, U. Klement, *Z. Naturforsch.* **1992**, *B47*, 1249.
- [237] A. P. Khomyakov, G. N. Nechelyustov, E. Sokolova, E. Bonaccorsi, S. Merlino, M. Pasero, *Canadian Mineral.* **2002**, *40*, 961.
- [238] H. Grell, C. Krause, J. Grell, *Tables of the 80 plane space groups in three dimensions*, Institut für Informatik und Rechentechnik der Akademie der Wissenschaften der DDR, **1988**.
- [239] C. Baerlocher, A. Hepp, W. M. Meier, *DLS-76, a program for the simulation of crystal structures by geometric refinement*, **1977**.
- [240] G. Auffermann, Y. Prots, R. Kniep, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 565, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 547.
- [241] W. Leib, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *538*, 71.
- [242] V. Kahlenberg, C. Weidenthaler, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 963.
- [243] P. Kroll, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2003**, *8*, 3530.