

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

**Neue Synthesestrategien zur Darstellung von
Oxonitridocarbonaten und Nitridosilicaten**

Sandro Pagano

aus
München

2009

Erklärung:

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

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 18. September 2009

.....
Sandro Pagano

Dissertation eingereicht am 18.09.2009

1. Gutachter Prof. Dr. Wolfgang Schnick

2. Gutachter Prof. Dr. Hubert Huppertz

Mündliche Prüfung am 30.10.2009

Danksagung

Herrn Prof. Dr. W. Schnick danke ich meiner Leidenschaft für die Chemie ein großartiges Zuhause gegeben zu haben. Die nahezu perfekten Arbeitsbedingungen, eine liebevoll zusammengesetzte Gruppe und sein immer offenes Ohr haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Die Chance, in vielen Tagungen und DFG-Kolloquien einen Einblick in die deutsche Wissenschaftswelt zu erlangen bedeuten mir viel.

Seiner großen Wertschätzung von Kreativität sowie der außergewöhnlichen Freiheit bei der Durchführung der Arbeit gilt mein besonderer Dank!

Herrn Univ.-Prof. Dr. H. Huppertz danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Frau Prof. Dr. B. Lotsch, Herrn Prof. Dr. K. Karaghiosoff, Herrn PD. Dr. Müller-Buschbaum und Prof. Dr. D. Johrendt danke ich für die Bereitschaft als weitere Prüfer zur Verfügung zu stehen.

Bei Herrn Dr. O. Oeckler möchte ich mich für den stetigen Beistand in fast allen die Promotion betreffenden Angelegenheiten bedanken. Im Besonderen allerdings für die große Unterstützung bei kristallographischen Fragestellungen.

Herrn Dr. U. Baisch danke ich für den Aufbau eines hervorragenden Labors und eines spannenden Forschungsthemas.

Für das Messen diverser Einkristalle sowie die Durchführung von pulverdiffraktometrischen, IR-, NMR-, massenspektrometrischen und thermogravimetrischen Untersuchungen möchte ich den folgenden Wissenschaftlern danken (in alphabetischer Reihenfolge): Herrn Dr. G. Fischer, Herrn C. Höller, Herrn Prof. Dr. K. Karaghiosoff, Herrn W. Kinkelin, Frau C. Löhnert, Herrn Dr. P. Mayer, Herrn T. Miller, Herrn C. Minke, Herrn Dr. O. Oeckler, Frau I. Peter, Herr W. Wünschheim, Herrn A. Sattler, Herrn Dr. J. Schmedt auf der Günne und Frau M. Sokol.

Bei Herrn T. Miller, Herrn C. Minke und Herrn W. Wünschheim möchte ich mich extra für das Ertragen meiner stetigen Ungeduld bedanken.

Frau E. Hermanns gilt mein Dank für die Bearbeitung unzähliger Tagungsabrechnungen sowie für die Hilfe bei Verwaltungsangelegenheiten.

Herrn D. Bichler möchte ich für die Durchführung von SQUID-Messungen und die Einführung in die Magnetochemie danken.

Frau Prof. Dr. C. Wickleder und Herrn G. Montana danke ich für die Durchführung zahlreicher Lumineszenzuntersuchungen.

Herrn M. Tegel danke ich, dass er sich so viel Zeit für das TOPAS Programmpaket genommen hat

Die folgenden Studenten bzw. mittlerweile Doktoranden haben mit ihrer tatkräftigen Unterstützung innerhalb ihrer Bachelor-Arbeiten und Fortgeschrittenen-Praktika viel zu dieser Arbeit beigetragen (in alphabetischer Reihenfolge): Herr S. Hug, Herrn S. Schmiechen, Frau C. Schraml, Herrn T. Schröder, Herr A. Vaneski, Frau E. Wirnhier.

Ein besonderer Dank gilt: Cora Hecht, Florian Pucher und Stefan Sedlmaier für eine tolle Zeit in D2.110, Saskia Lupart für das Fortführen der Li-Flux-Route – ich wünsche Dir ganz viel Erfolg, Christoph Höller und Alex Zurawski für die Wahl Münchens als neue Heimat, Cora Hecht nochmals für das Korrekturlesen der Arbeit und natürlich meinem Arbeitskreis Bruder Martin Zeuner. Dir danke ich für die stets produktive und humorvolle Zusammenarbeit – ich denke es wäre uns vieles nicht so gut gelungen, wenn wir uns nicht so gut verstehen würden!

Selbstverständlich möchte ich mich bei allen ehemaligen und aktuellen Angehörigen der Arbeitskreise Schnick, Huppertz, Johrendt, Lotsch, Müller-Buschbaum, Oeckler und Schmedt auf der Günne für die familiäre Atmosphäre und das gute Arbeitsklima bedanken. Es war immer eine großartige wissenschaftliche sowie persönliche Unterstützung in allen erdenklichen Lebenslagen.

**„Wer nicht lernt seinem Schicksal zu folgen,
dem kann der Zufall auch nicht mehr helfen“**

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Arbeitstechniken und Analytik	4
2.1	Präparative Methoden	4
2.1.1	Gasreinigung	4
2.1.2	Vakuum-Vollglasschutzgasanlagen	5
2.1.3	Ammoniakgasanlage	6
2.1.4	Tantalampullen-Technik	8
2.1.5	Hochtemperatur-Rohröfen	9
2.1.6	Hochfrequenzofen-Technik	10
2.2	Analytische Methoden	11
2.2.1	Pulverdiffraktometrie	11
2.2.2	Einkristallstrukturanalyse	12
2.2.3	Gitterenergie-Berechnungen	13
2.2.4	Schwingungsspektroskopie	13
2.2.5	Elementaranalysen	14
2.2.6	Thermoanalyse	14
2.2.7	NMR-Spektroskopie	14
2.2.8	Elektronenmikroskopie	15
2.2.9	Lumineszenzuntersuchungen	15
2.2.10	Magnetische Messungen	16
3	Oxonitridcarbonate	17
3.1	Einleitung	17
3.2	Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-Lanthanoidcarbamate als Precursoren	18
3.3	Pyrolyse der Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-Lanthanoidcarbamate	19
3.4	Lanthanoid-dioxy-monocarbodiimide	20
3.4.1	Stand der Forschung	20
3.4.2	Salzschmelzen als Reaktionsmedien	21
3.4.3	Struktur von $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$	22
3.4.4	Spektroskopische Charakterisierung und Zersetzung	24
3.5	Reaktivität von Harnstoff mit Metallen	25
3.6	$[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ und $[\text{Sr}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$	26
3.6.1	Synthese	26
3.6.2	Struktur von $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$	26

3.6.3	Magnetische Eigenschaften	29
3.6.4	Spektroskopische Charakterisierung	31
3.6.5	Pyrolyseverhalten	32
3.6.6	Lumineszenz von $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ und $[\text{Sr}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]:\text{Eu}^{2+}$	33
3.7	$\text{Eu}(\text{OCN})_2$ und $\text{Sr}(\text{OCN})_2$	35
3.7.1	Synthese	35
3.7.2	Struktur von $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ und $\text{Sr}(\text{OCN})_2$	36
3.7.3	Spektroskopische Charakterisierung	38
3.7.4	Lumineszenz von $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ und $\text{Sr}(\text{OCN})_2:\text{Eu}^{2+}$	38
4	Nitridosilicate in Verbindung mit Carbodiimid-Gruppen	42
4.1	Einleitung	42
4.2	Stand der Forschung	43
4.3	Einbau von Carbodiimid-Gruppen in $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$	45
4.3.1	Synthese und Charakterisierung	45
4.3.2	Pyrolyseverhalten	48
4.4	Amorphes „ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ “	49
4.4.1	Synthese und Charakterisierung	49
4.4.2	Reaktionsverhalten	49
4.5	Reaktionen in Metallschmelzen	51
4.6	Zeolithanaloge Nitridosilicate	52
4.7	Das zeolithartige Oxonitridosilicat $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$	54
4.7.1	Synthese und Charakterisierung	54
4.7.2	Analyse der Röntgenbeugungsbilder	55
4.7.3	Beschreibung der mittleren Struktur	56
4.7.4	Gruppe-Untergruppe-Beziehungen und Möglichkeiten der Mehrlingsbildung	58
4.7.5	Kristallstrukturbeschreibung	60
5	Lithiumnitridosilicate	65
5.1	Einleitung	65
5.2	Flüssiges Lithium als Reaktionsmedium für Nitridosilicate	66
5.3	Der Ionenleiter Li_2SiN_2	68
5.3.1	Synthese und Charakterisierung	69
5.3.2	Struktur von Li_2SiN_2	69
5.3.3	Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE)	75
5.3.4	Festkörper-NMR-Spektroskopie	76

6	Lithium-Erdalkalimetall-Nitridosilicate	78
6.1	Überblick	78
6.2	Das Gruppensilicat $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$	80
6.2.1	Synthese und Charakterisierung	80
6.2.2	Struktur von $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$	80
6.2.3	Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE)	85
6.2.4	Dotierung von $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ mit Eu^{2+}	86
6.3	Das Gerüstsilicat $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$	86
6.3.1	Synthese und Charakterisierung	86
6.3.2	Struktur von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$	87
6.3.3	Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE)	92
6.3.4	Dotierung von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ mit Eu^{2+}	93
6.3.5	Festkörper-NMR-Spektroskopie	95
6.4	Der BCT-Zeolith $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$	96
6.4.1	Synthese und Charakterisierung	96
6.4.2	Struktur von $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$	96
6.4.3	Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE)	102
6.4.4	Charakterisierung mittels Festkörper-NMR- und Ramanspektroskopie	104
6.4.5	Dotierung von $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ mit Eu^{2+}	106
7	Nitridoalumosilicate und Nitridoaluminate	107
7.1	Flüssiges Lithium als Reaktionsmedium zur Synthese von Nitridoaluminaten	107
7.2	Aluminium- und Sauerstoffsubstitution in $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$	108
7.3	Synthese von CaAlSiN_3	110
7.4	Das schichtartige Nitridoaluminat LiCaAlN_2	111
7.4.1	Synthese und Charakterisierung	111
7.4.2	Struktur von LiCaAlN_2	111
7.4.3	Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE)	117
8	Ausblick	118
9	Zusammenfassung	123
10	Summary	128
11	Anhang	133
11.1	Ausgangsverbindungen	133
11.2	Synthesevorschriften und weitere Analytik	133
11.2.1	$\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$	133
11.2.2	$[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ und $[\text{Sr}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$	134

11.2.3	Eu(OCN) ₂ und Sr(OCN) ₂	136
11.2.4	Carbodiimidhaltiges Si(NH) ₂	138
11.2.5	Ba ₆ Si ₆ N ₁₀ O ₂ (CN ₂)	140
11.2.6	Li ₂ SiN ₂	140
11.2.7	Li ₄ Sr ₃ Si ₂ N ₆	141
11.2.8	Li ₂ SrSi ₂ N ₄	142
11.2.9	Li ₂ O@[SrSiN ₂] ₄	142
11.2.10	Li ₂ SrSi _{2-x} Al _x N _{4-x} O _x (x = 0.1 - 0.3)	143
11.2.11	CaAlSiN ₃	144
11.2.12	LiCaAlN ₂	144
11.2.13	[Ca(OCN) ₂ (OC(NH ₂) ₂) ₂]	145
11.2.14	„Li ₂ Sr ₅ Si ₂ N ₅ OCl ₃ “	145
11.2.15	„LiSr ₂ SiN ₃ “	146
11.3	Kristallographische Daten	147
11.3.1	Ho ₂ O ₂ CN ₂	147
11.3.2	[Eu(OCN) ₂ OC(NH ₂) ₂]	147
11.3.3	Eu(OCN) ₂ und Sr(OCN) ₂	148
11.3.4	Ba ₆ Si ₆ N ₁₀ O ₂ (CN ₂)	149
11.3.5	Li ₂ SiN ₂	150
11.3.6	Li ₄ Sr ₃ Si ₂ N ₆	150
11.3.7	Li ₂ SrSi ₂ N ₄	151
11.3.8	Li ₂ O@[SrSiN ₂] ₄	151
11.3.9	LiCaAlN ₂	151
11.3.10	[Ca(OCN) ₂ (OC(NH ₂) ₂) ₂]	152
11.3.11	„Li ₂ Sr ₅ Si ₂ N ₅ OCl ₃ “	154
11.3.12	„LiSr ₂ SiN ₃ “	155
12	Literaturverzeichnis	157
13	Publikationen	169
14	Lebenslauf	175

1 Einleitung

„Die präparative Erschließung neuer Festkörperverbindungen gilt allgemein als nicht gezielt planbar.“^[1] Mit diesem Satz unterstreicht *Jansen* in einem aktuellen Artikel zur Synthesepanung die Herausforderungen der Festkörperchemie.

Der Übergang von Molekülen zu dreidimensionalen Festkörperstrukturen sowie der Wechsel des Aggregatzustandes führen dazu, dass die Vorgehensweisen von Molekülsynthesen nicht auf die Festkörperchemie übertragen werden können. In der Organischen Chemie z.B. ist es möglich, existenzfähige Moleküle a priori zu entwerfen und diese mit einer Sequenz von planbaren und häufig hochselektiven Syntheseschritten zu realisieren.^[2,3] Während der Aufbau kovalenter Bindungen in Lösung bzw. in der Gasphase zunehmend gesteuert werden kann, liegt die Kontrolle über den Aufbau im Festkörper noch in weiter Ferne. Das komplexe Zusammenspiel von ionischen, kovalenten und Van-der-Waals-Bindungsanteilen sowie Packungseffekten machen die Strukturvorhersage von Verbindungen sehr aufwändig und oft nicht eindeutig. Darüber hinaus besteht in Festkörperreaktionen die Schwierigkeit, die Reaktionspartner über makroskopische Dimensionen einander räumlich, d.h. auf atomare Distanzen, nahe zu bringen. Der hierzu stets erforderliche Transport durch Diffusion im Festkörper setzt im Allgemeinen eine hohe thermische Aktivierung voraus. Wegen der daraus resultierenden hohen Synthesetemperatur und der demzufolge überwiegend thermodynamischen Kontrolle der Reaktion scheinen die Möglichkeiten für ein systematisches, auf ein vorherbestimmtes Syntheseziel ausgerichtetes Vorgehen begrenzt.^[1]

Zu diesem Zwecke wurde in der präparativen Festkörperchemie eine Vielzahl von Verfahren entwickelt, um die Diffusionsgeschwindigkeit zu erhöhen bzw. die Aktivität der Ausgangsstoffe zu steigern. Verfahren wie chemischer Transport, Solvothermalsynthesen oder die Zugabe von geeigneten Flussmitteln sind mögliche Alternativen, um die niedrige Diffusionsgeschwindigkeit im Festkörper zu umgehen.^[4-7] Darüber hinaus kann durch eine Erhöhung der Defektkonzentration der Edukte wie z.B. bei der Co-Präzipitation oder der Mechanochemie die Reaktivität verbessert werden.^[8,9] Eine weitere Möglichkeit bietet die molekulare Vororganisation aller an der Reaktion beteiligten Elemente in einem „single-source-precursor“.^[10]

Vor allem für die in dieser Arbeit untersuchten Hauptgruppennitride hat die Verwendung von molekularen Vorläuferverbindungen eine große Bedeutung.^[11-13] Auf Grund der höheren Vernetzungsmöglichkeiten (Koordinationszahlen) von N-Atomen im Vergleich zu O-Atomen zeigen nitridische Substanzen oftmals außerordentliche Härte und Stabilität (vgl. *c*-BN,

BC_2N , Si_3N_4).^[11,14-16] Dies führt allerdings dazu, dass die binären Nitride des Siliciums bzw. des Bors zur Darstellung ternärer oder quaternärer Verbindungen nur bei sehr hohen Temperaturen zur Reaktion gebracht werden können. So war für die Synthese von Materialien aus der Gruppe der Si-B-N-Keramiken der Einsatz des Precursors Trichlorosilylamino-dichloroboran (TADB) maßgeblich.^[14]

Im Gegensatz hierzu ist die Synthese eines binären Nitrids des Kohlenstoffs noch Gegenstand der aktuellen Forschung. Vor allem einer kovalent verknüpften kubischen Modifikation von C_3N_4 wurde eine Härte in der Größenordnung von Diamant zugesprochen.^[16-18] Die gesicherte Synthese einer solchen Verbindung ist bis zum heutigen Tag noch nicht gelungen. Gegenwärtig geht man davon aus, dass schichtartig aufgebautes graphitisches Kohlenstoffnitrid ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) die stabilste Modifikation bei Normalbedingungen darstellt.^[19] Die Synthese spezieller Precursoren oder der Einsatz der Vorläuferverbindungen Dicyandiamid bzw. Melamin führten bisher noch nicht zur Synthese von wasserstofffreiem C_3N_4 .^[20-23] Stattdessen konnten aufbauend auf systematischen Studien zur Kondensation von Melamin eine Reihe polymerer Kohlenstoffnitridimide mit potentiellen Anwendungsmöglichkeiten in der Solar-, Sensor- und Halbleitertechnologie^[24,25] sowie in der Katalyse dargestellt werden.^[21-23,26-29]

Das Zusammenführen von metallspezifischen Eigenschaften wie Magnetismus oder Lumineszenz mit Nitridocarbonat- bzw. Oxonitridocarbonat-Ionen eröffnete ebenfalls ein breites Anwendungsfeld.^[30-34]

Während der Einbau von Metallkationen in Kohlenstoffnitride bei erhöhten Temperaturen meist zur Synthese von isolierten Carbodiimid-Ionen führt,^[35] lassen sich durch den Einbau von Metallkationen in Si_3N_4 Nitridosilicate mit einem dreidimensionalen $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedernetzwerk aufbauen.^[36,37] Die hohe thermische Stabilität der Verbindung Si_3N_4 hat allerdings zur Folge, dass zur Synthese von Nitridosilicaten Reaktionstemperaturen von 1300 – 1700 °C realisiert werden müssen. Auch in diesem Falle verhalf erst die Verwendung des Precursors Siliciumdiimid, $\text{Si}(\text{NH})_2$, der Substanzklasse zu einer reichhaltigen Strukturvielfalt.^[36-39] Als Materialeigenschaften wurden zu Beginn vorwiegend Stabilität bzw. Härte, nicht-lineare optische Eigenschaften und im Falle von Li_2SiN_2 Lithiumionenleitung angeführt.^[40-42] Die systematische Untersuchung einer Reihe von Seltenerd-Nitridosilicaten deutete im Falle von $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ die Möglichkeit zu dessen Verwendung als Lumineszenzmaterial an.^[39,43,44] Heutzutage zählen die Seltenerd-dotierten Erdalkali-Nitridosilicate ($\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) und Oxonitridosilicate ($\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$) zu den bedeutendsten Materialien für phosphor-konvertierte LEDs (pcLEDs).^[45-48]

Den Großteil aller bisher beschriebenen Nitridosilicate stellen hochvernetzte Gerüststrukturen dar;^[37] niedrigere Kondensationsgrade wie bei Ketten- $(\text{La}_5\text{Si}_3\text{N}_9)^{[49]}$ oder Ringsilicaten $(\text{Pr}_9\text{Se}_6\text{Si}_3\text{N}_9)^{[50]}$ bilden bei Hochtemperatur-Synthesen die Ausnahme. Eine Reduktion der Synthesetemperaturen für Nitridosilicate wäre nicht nur aus Kostengründen von Interesse, sondern würde auch die Aussichten auf neue Verbindungen mit niedrigeren Kondensationsgraden verbessern. Daher war es ein zentrales Ziel dieser Arbeit, die synthetischen Zugänge zu Nitridosilicaten und Oxonitridosilicaten durch den Einsatz neuer Precursoren und Flussmittel in unserem Arbeitskreis zu erweitern. Darüber hinaus wurde versucht, Nitridocarbonate (Carbodiimid-Ionen) in Nitridosilicate einzubauen. Durch die Einlagerung komplexer Anionen sollten die Materialeigenschaften von Nitridosilicaten hin zu zeolithartigen Verbindungen erweitert werden.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von Nitridocarbonaten und Oxonitridocarbonaten, um die gewonnenen Erfahrungen im zweiten Teil auf das Gebiet der Nitridosilicate zu übertragen. Hierbei wurde stets der Vorsatz verfolgt, die Verbindungen bei deutlich niedrigeren Temperaturen darzustellen, um eine bessere Kontrolle über das Reaktionsgeschehen zu erlangen. Der kombinierte Einsatz von Precursoren und Flussmitteln ermöglichte es nun erstmals, Nitridosilicate mit allen für Oxosilicate bekannten Dimensionalitäten (0D: Gruppensilicat; 1D: Ketten- bzw. Bandsilicat; 2D: Schichtsilicat; 3D: Gerüstsilicat) mit einer einzigen Synthesestrategie darzustellen. Eine Ausweitung der Synthesemethode auf das Gebiet der Alumonitridosilicate (SiAlNe), Oxoalumonitridosilicate (SiAlONe) und Nitridoaluminat bildet den Abschluss der Arbeit.

2 Arbeitstechniken und Analytik

Im Rahmen dieser Arbeit wurden spezielle Apparaturen und Arbeitstechniken benutzt, auf die im Folgenden eingegangen wird (Kapitel 2.1). Kapitel 2.2 gibt einen Überblick über die verwendeten analytischen Methoden und Geräte, die innerhalb dieser Arbeit zum Einsatz kamen. Hierbei sollen nicht die theoretischen Grundlagen der einzelnen Analysen sondern vielmehr die speziellen Spezifikationen von Geräten oder Messmethoden im Vordergrund stehen.

2.1 Präparative Methoden

2.1.1 Gasreinigung

Da sich eine Großzahl der verwendeten Edukte und Produkte durch hohe Sauerstoff- und Hydrolyseempfindlichkeit auszeichnen, wurde in argonbefüllten Gloveboxen (Unilab, MBraun, Garching, $O_2 < 0.1$ ppm, $H_2O < 0.1$ ppm) oder mittels Schlenktechnik gearbeitet. Die verwendeten Inertgasmedien (Stickstoff, Argon) wurden vor Verwendung an einer Schlenklinie gereinigt (Abb. 2-1).

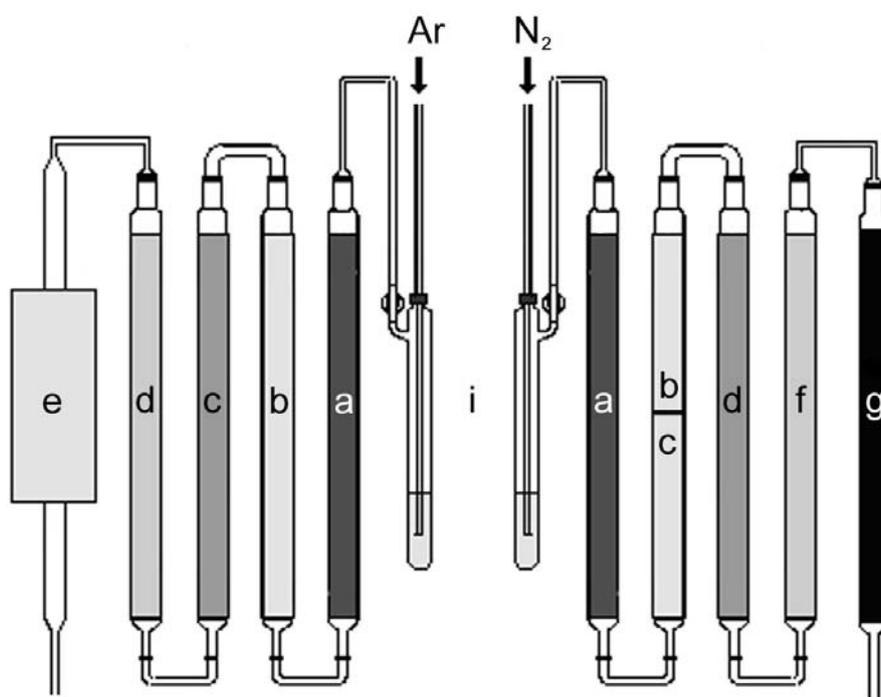


Abbildung 2-1: Schematischer Aufbau der Argon- und Stickstoffreinigungsanlage. Buchstaben kennzeichnen die wichtigsten Baueinheiten der Apparatur (Bild in leicht abgeänderter Form von Huppertz).^[44]

Argon wurde aus der Gasflasche (Messer-Griesheim, 99.998 %) zunächst über einen mit Paraffin gefüllten Blasenähler (i) und dann über Blaugel (a, VWR), Molekularsieb (b, 4 Å, VWR), Kaliumhydroxid (c, VWR, purum) und Phosphorpentoxid in granulierter Form (d, Granulopent[®], Roth, $\geq 99\%$) gereinigt. Alle beschriebenen Verbindungen trocknen das Gas, wobei ihre Affinität für Wasser von (a) nach (d) zunimmt. Kaliumhydroxid ist darüber hinaus in der Lage, Kohlendioxid zu binden. Molekularsieb vermag Reste von Alkanen und Kohlenmonoxid zu adsorbieren. Verunreinigungen durch Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff wurden durch Überleiten über Titanschwamm (e, ABCR) in einem vertikal ausgerichteten Strömungsrohrföfen bei 700 °C beseitigt. Eine Vorreinigung des Stickstoffes erfolgte wie bereits beschrieben (s. o.), jedoch wurde zur Entfernung von Sauerstoff das Gas zunächst über einen BTS-Katalysator (f, Fluka) und dann über einen nach *Krauss* et al. synthetisierten Oberflächen-Chrom(II)-Katalysator^[51] (g) geleitet.

2.1.2 Vakuum-Vollglasschutzgasanlagen

Das gereinigte Gas wurde über Glasleitungen oder über Stahl- bzw. Kupferleitungen zum Gasstrang der Schutzgasapparatur geführt und kam in Kombination mit einem Vakuumstrang an einer Vollglasschutzgasanlage mit fünf Abgriffen zum Einsatz (Abb. 2-2).



Abbildung 2-2: Vollglasschutzgasanlage mit Vakuumstrang im Abzug.^[52]

Der Vakuumstrang wird von einer Drehschieberpumpe (Leybold, $p \leq 10^{-3}$ mbar) über zwei Kühlfallen evakuiert. Gereinigtes Argon und Stickstoff werden über Leitungen von der Schutzgasreinigungsapparatur (s. Kapitel 2.1.1) geliefert. Über Flanschverbindungen wird das Schutzgas an den Schutzgasrechen angeschlossen und kann mit Glashähnen in das Reaktionsgefäß eingebracht werden. Die Hg-Überdruckventile sind zwischen den Abnahmehähnen und dem Schutzgasanschluß der Argonlinie an den Glasrechen angeschlossen. So können Reaktionen, die Gas produzieren, trotzdem am Rechen angeschlossen bleiben und der eventuell gebildete Überdruck kann unter Argonatmosphäre über die Hg-Überdruckventile entweichen.

2.1.3 Ammoniakgasanlage

Für Synthesen unter Ammoniakgasatmosphäre und in flüssigem Ammoniak stand eine fettfreie Vollglasschutzgasanlage, die von *Baisch* und *Karau* entwickelt und aufgebaut wurde, zur Verfügung.^[52,53] Ammoniak (Messer-Griesheim, 99.9 %) musste für die Synthese von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben hohen Reinheitsansprüchen genügen und wurde hierzu über Kaliumhydroxid-Plätzchen, BTS-Katalysator und ein Trocknungsreagenz auf Chrom(II)-Basis^[51] (Abb. 2-3, oben links) geleitet.

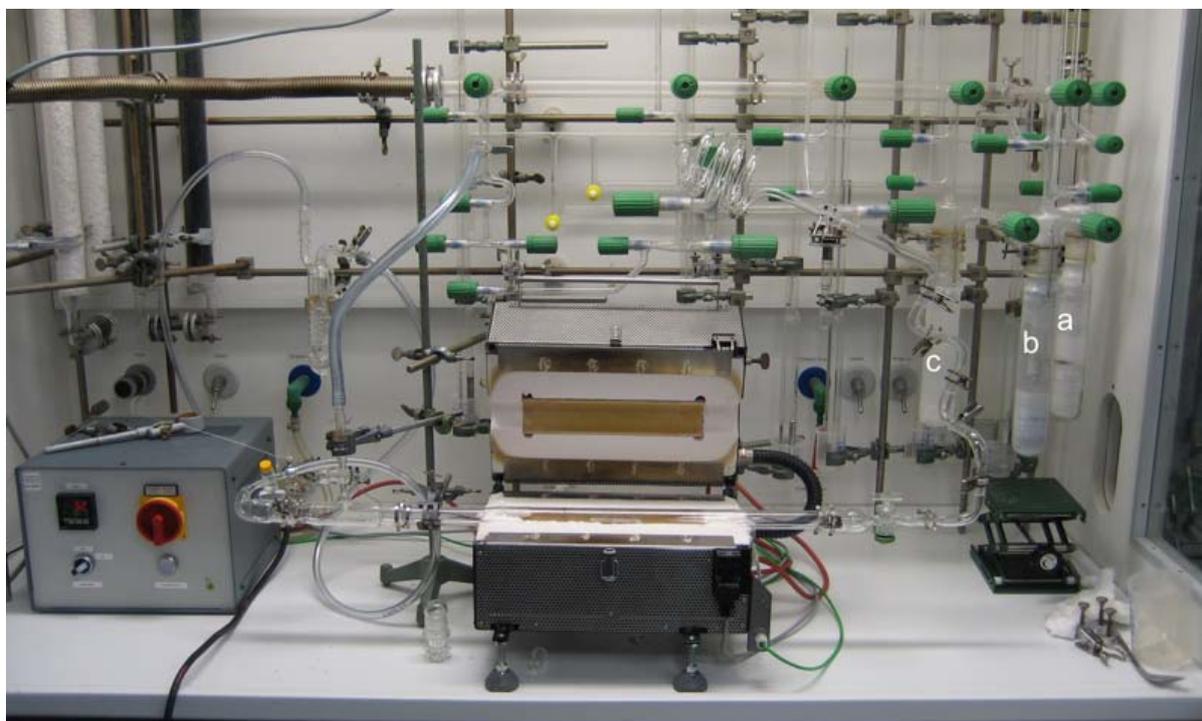


Abbildung 2-3: Vollglasapparatur der Ammoniakschutzgasanlage mit Klapprohrofen und Strömungsrohr.

Danach wurde das Gas zuerst durch Einkondensieren in Kühlfallen, gefüllt mit Natrium (a) und dann mit Kalium (b) von den letzten Spuren von Sauerstoff oder Feuchtigkeit befreit. Ein weiteres Überkondensieren in ein Vorratsgefäß (c) garantiert die Abtrennung von eventuell mitgerissenen Na-, K-, NaNH_2 - oder KNH_2 -Stäuben. Von dort kann das Ammoniak durch Aufwärmen bzw. Umkondensieren in die Schutzgasanlage eingeleitet werden.

Für die Durchführung von Pyrolysereaktionen unter Ammoniak-Atmosphäre wurde ein Strömungsrohr aus Kieselglas an die Anlage angeschlossen. Mittels eines Klapprohrofens der Firma Reetz (Typ LK-1100-45-250; Thermoregler OMRON, RE.LB.1.P16) konnten mehrere Heiz- und Abkühlrampen sowie Haltephasen bei konstanter Temperatur programmiert werden. Das Edukt wurde mit Hilfe einer Glasschleuse in einem ausgeheizten Korundschiffchen eingebracht. Die Abbildungen 2-3 zeigt die Ammoniakschutzgasanlage mit Strömungsrohraufbau im Detail.

2.1.4 Tantalampullen-Technik

Die verwendeten Tantalampullen wurden aus Tantalrohr (99.99 %; Euro-Tantalum, Glenhausen; Durchmesser: 1 cm; Wandstärke: 0.5 mm) und Tantalblech (99.99 %; Euro-Tantalum, Glenhausen; Dicke: 0.5 mm) im Department hergestellt. Hierzu wurde das Tantalrohr in 3 cm lange Stücke geschnitten und Deckel mit umgebogenem Rand (vgl. Abb. 2-4) aus Tantalblech gestanzt. Ein Deckel wurde als Boden in einer Lichtbogenschweißanlage (Abb. 2-4) unter Argon eingeschweißt. Die entstandene Ampulle wurde mit einem weiteren Deckel in einer Lösung aus Salpetersäure (konz.) und Flußsäure (40 %) kurz behandelt, um Verunreinigungen und Oxidreste von dem Metall abzulösen. Die gereinigten Ampullen wurden in der Glovebox aufbewahrt, dort mit den Edukten befüllt und mit dem zugehörigen Deckel fest verschlossen. Mit Hilfe eines Transporters wurden die Ansätze unter Argon in die Lichtbogenschweißanlage eingebracht und dort mittels einer Wasserkühlung während des Abschweißens vor zu hohen Temperaturen geschützt. Vorsicht ist jedoch bei Ansätzen mit NaN_3 oder LiN_3 geboten, da längere Schweißintervalle als 2 sec die Zersetzungstemperaturen der Azide erreichen können!



Abbildung 2-4: Tantalampullen-Technik: Lichtbogenschweiß-Apparatur (oben, links), Tantalampullen und Deckel (oben, rechts), Abschweißvorgang (unten, links), Tantalampulle bei ca. 1000 °C im HF-Ofen (unten, rechts).

2.1.5 Hochtemperatur-Rohröfen

Die verwendeten Glas- bzw. Tantalampullen wurden in Hochtemperatur-Rohröfen (Carbolite MTF12/38/250 und ähnliche; Controller: Eurotherm 808; Abb. 2-5) einem Temperaturprogramm bestehend aus Aufheizrate, Haltephase (Maximaltemperatur 1000 °C) und Abkühlrampe unterzogen. Wobei die Tantalampullen, um eine Oxidation mit Luftsauerstoff zu vermeiden, in Kieselglasrohren unter Argon in die Öfen eingebracht wurden. Die Kieselglasrohre wurden mit einem Hahn und einem Überdruckventil verschlossen (Abb. 2-5). Während der Aufheizrate wurde der Hahn geöffnet und der überschüssige Argondruck konnte entweichen. Nach Erreichen der Maximaltemperatur wurde der Hahn geschlossen und die Tantalampullen befanden sich während der Abkühlphase unter einem leichten Unterdruck. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass sich die Tantalampullen nicht wie üblich in evakuierten und abgeschmolzenen Kieselglasrohren befinden und so bei einem Überdruck in den Tantalampullen ein geringerer Druckunterschied herrscht. In den Ampullen kann so unter einem höheren Stickstoffpartialdruck gearbeitet werden und die Kieselglasrohre können wieder verwendet werden.

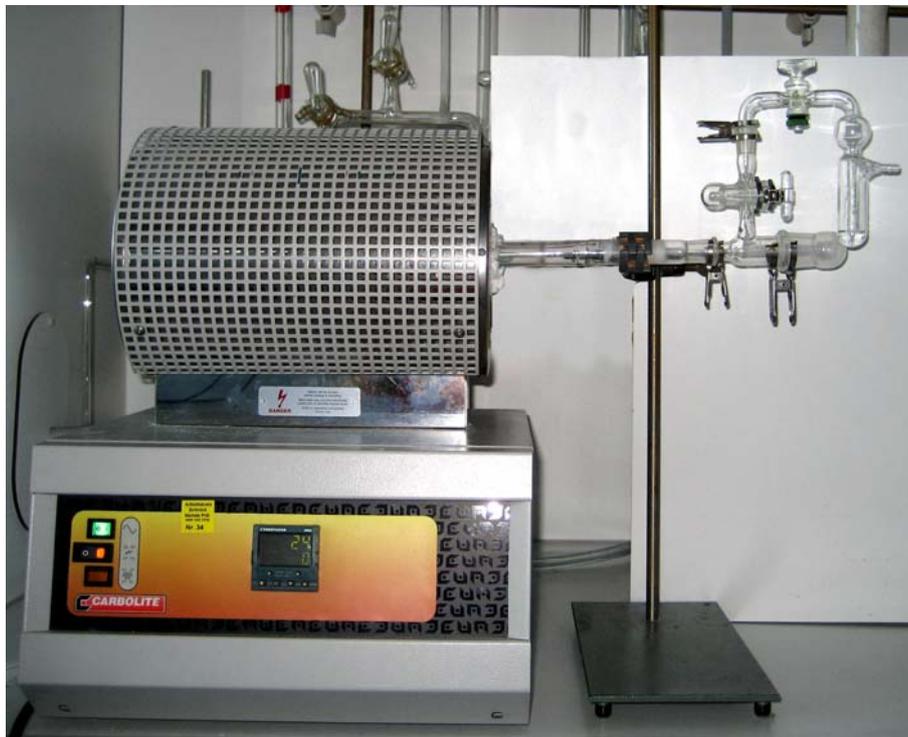


Abbildung 2-5: Hochtemperatur-Rohröfen mit Kieselglasschlenkrohr und Überdruckventil.

2.1.6 Hochfrequenzofen-Technik

Für Reaktionen über 1000 °C wurden Synthesen in so genannten Hochfrequenzöfen unter Nutzung der induktiven Erwärmung durchgeführt. Hiermit konnten in Wolfram- bzw. Tantaliegeln Temperaturen bis 2200 °C und schnelle Heizraten (bis 200 °C/min) erreicht werden. Die beschriebenen Versuche fanden in einer im Arbeitskreis selbst entwickelten Hochfrequenzofenanlage mit einem Hochfrequenzgenerator der Firma Hüttinger Elektronik GmbH (Typ TIG 10/100) statt (Abb. 2-6). Der detaillierte Aufbau und Steuerung der

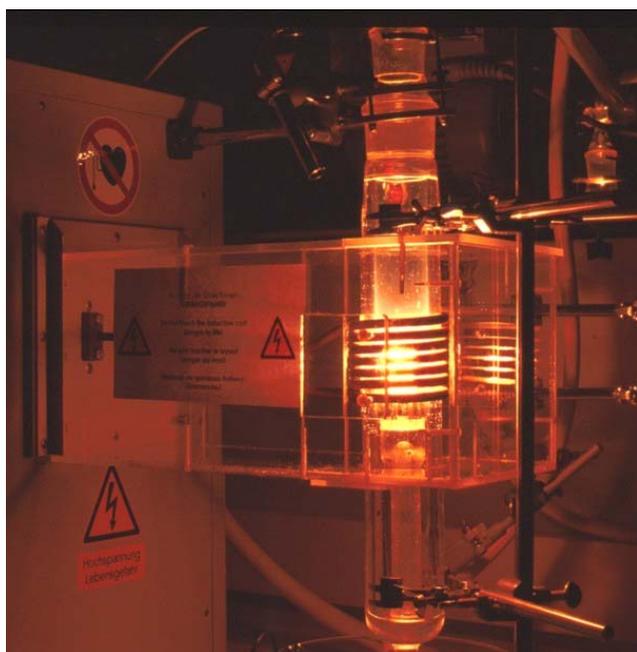


Abbildung 2-6: Induktionsspule eines HF-Ofens mit glühendem Tiegel.

Hochfrequenzofenanlage kann den Dissertationen von *Schlieper*, *Huppertz* und *Stadler* entnommen werden.^[44,54,55]

Die gereinigten Tiegel wurden in der Glovebox mit den Edukten befüllt und mit einem zugehörigen Deckel verschlossen. Mit Hilfe eines Transporters wurden die Ansätze unter Argon in die wassergekühlte Spule der Hochfrequenzofenanlage eingebracht und auch wieder heraus genommen. Die Reaktionen konnten wahlweise unter Vakuum, Stickstoff oder Argon durchgeführt werden.

2.2 Analytische Methoden

2.2.1 Pulverdiffraktometrie

Röntgenbeugungsuntersuchungen an Pulvern wurden an zwei STADI-P Pulverdiffraktometern (Stoe) mit Debye-Scherrer-Geometrie in Transmission durchgeführt. In den beiden Geräten werden unterschiedliche Wellenlängen zur Untersuchung der Pulverproben verwendet ($\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung bzw. $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung). Als Monochromatoren dienten gebogene $\text{Ge}(111)$ -Einkristalle. Die gebeugte Strahlung wurde über lineare PSDs (Position Sensitive Detectors, Firma Stoe, $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$) registriert. Alle Messungen wurden unter Argon-Atmosphäre in befüllten und abgeschmolzenen Kapillarröhrchen (0.2 – 0.5 mm) aus Lindemanglas (Hilgenberg) durchgeführt. Hochtemperaturmessungen konnten am Mo-Diffraktometer (20 - 1200 °C) mit einem integrierten Graphitofen (Firma Stoe) durchgeführt werden. Für Hochtemperaturmessungen wurden Kieselglaskapillaren nach einer Methode von *Rannabauer* präpariert (Abb. 2-7).^[56]

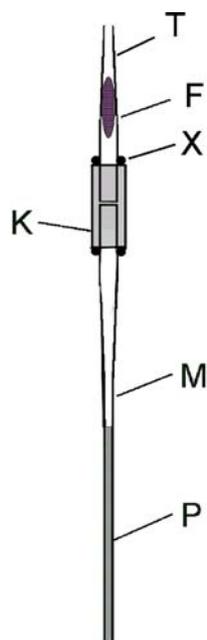


Abbildung 2-7: Markröhrchen zur Messung luftempfindlicher, stark gasentwickelnder Proben.

P : Probe

M: Markröhrchen

F: Dicht-Fett

K: PVC-Schlauchkupplung

X: Zweikomponenten-Klebstoff

T: Glastrichter eines abgebrochenen Markröhrchens

Es stand auch ein Diffraktometer mit Guinier-Geometrie (Huber Imaging Plate Guinier Diffraktometer G670, $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung) für die Untersuchung von luftstabilen Verbindungen zur Verfügung.

Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit dem Programm WINXPOW (Stoe).^[57] Für die Simulation von Pulverdiffraktogrammen aus Einkristalldaten wurde das Programm THEO

(WINXPOW package, Stoe) verwendet.^[57] Die Bestimmung bereits bekannter Phasen wurde mit der im Programm WINXPOW^[57] ebenfalls integrierten Suchroutine aus der JCPDS-ICDD-Datenbank durch direkten Vergleich mit dem selbst gemessenen Diffraktogramm durchgeführt. Für die graphische Darstellung der Beugungsdiagramme wurde das Programm ORIGIN verwendet.^[58] Rietveldverfeinerungen wurden zu Beginn der Arbeit mit dem Programm GSAS^[59] / EXPGUI^[60] und später mit dem leistungsfähigeren TOPAS-Programmpaket^[61] durchgeführt. Die Bestimmung der Diffraktometerparameter und Ausarbeitung der Template für TOPAS wurde dankenswerterweise von *Tegel* verwirklicht.^[62]

2.2.2 Einkristallstrukturanalyse

Viele synthetisierte Verbindungen konnten in Form von Einkristallen erhalten werden. Diese wurden, soweit sie an Luft nicht handhabbar waren, in einer argonbefüllten Glovebox unter einem Polarisationsmikroskop (Leica, MZ6) ausgesucht und mit Hilfe eines Glasfadens in mit Fett ausgekleidete Kapillarröhrchen (Hilgenberg, $\varnothing = 0.1 - 0.5$ mm) transferiert. Die Kapillarröhrchen wurden mit etwas Schliff fett verschlossen, in einem Reagenzglas unter Argon transportiert und mit einem kleinen Gasbrenner abgeschmolzen. Die präparierten Einkristalle wurden zuerst mit weißer Röntgenstrahlung unter Laue-Bedingung (Buerger-Präzessionskammer 205, Seifert) bestrahlt und anhand der gewonnenen Filmaufnahme hinsichtlich ihrer Eignung für eine Einkristallstrukturanalyse beurteilt. Die Filmaufnahmen erfolgten mit „imaging plates“^[63] (Scanner: BAS 2500 Bio Imaging Analyser, Fuji Photo Film Corporation). Die Programme BASREADER^[64] (Fuji Photo Film Corporation) und TINA^[65] (Raytest) wurden für die Auswertung der Filmaufnahmen verwendet.

Für die Einkristall-Röntgenbeugungsexperimente wurden verschiedene Geräte des Departments verwendet. Für Kristalle mit Abmessungen zwischen 0.1 - 0.5 mm Durchmesser standen ein XCalibur (Oxford, Mo-K α -Strahlung, Sapphire CCD Detektor) oder zwei IPDS I Diffraktometer (Stoe, Mo-K α -Strahlung) zur Verfügung. Für kleinere Kristalle wurde ein Kappa-CCD Diffraktometer (Bruker-AXS / Nonius) mit Mo-Drehanode verwendet. Graphitmonochromatoren wurde zur Filterung der Mo-K α -Strahlung verwendet. Alle Geräte waren für Messungen zwischen 100 und 293 K geeignet.

Die Rohdaten wurden mit den jeweils gerätespezifischen Programmen reduziert und auf hkl- und crs-Datenformat gebracht. Mit den Programmen XPREP^[66] oder XRED^[67] wurden die Datensätze anschließend analysiert, die möglichen Raumgruppen bestimmt und die Datensätze für eine Strukturlösung mit dem Programmpaket SHELX^[68] vorbereitet. Für die

Absorptionskorrekturen wurden ebenfalls die Programme XPREP^[66] oder XRED^[67] verwendet. Diese wurden entweder mit Hilfe des Programms XPREP (multi-scan) oder numerisch, unter Verwendung symmetrieäquivalenter Reflexe und unter Verfeinerung des internen *R*-Faktors, mit dem Programm XSHAPE^[69] (basierend auf dem Programm HABITUS^[70]) absorptionskorrigiert. Die Überprüfung der Raumgruppe sowie das Vorliegen einer möglichen Verzwilligung wurde mit dem Programm PLATON^[71] durchgeführt. Datensätze im HKLF5-Format wurden mit einer von *Oeckler* geschriebenen Software angefertigt.^[72] Die in den Strukturbeschreibungen abgebildeten Strukturen wurden mit dem Programm DIAMOND erstellt.^[73]

2.2.3 Gitterenergie-Berechnungen

Um den Madelung-Anteil der Gitterenergie zu berechnen, wurde das Programm MAPLE verwendet.^[74-76] Bei der Berechnung spielen hauptsächlich Ladung, Ionenradien und der Abstand der Ionen zueinander eine Rolle. Aus den Strukturdaten lassen sich somit nicht nur Aussagen über die Koordinationszahlen machen, sondern man erhält die partiellen MAPLE-Werte für jede kristallographische Lage sowie einen Gesamt-MAPLE-Wert für die Verbindung. MAPLE-Werte sind mit sehr hoher Genauigkeit additiv, d. h. die Summe der Gesamt-MAPLE-Werte der formalen Edukte kann mit dem Gesamt-MAPLE-Wert des Produktes verglichen werden. Die Abweichung der Werte liegt im Regelfall unter 1-2 %.

2.2.4 Schwingungsspektroskopie

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an einem Bruker IFS 66v/S FTIR-Spektrometer durchgeführt (Bruker Analytik GmbH). Spektren im MIR-Modus wurden im Bereich $7500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen (DLATGS-Detektor).

KBr-Presslinge wurden in einer argonbefüllten Glovebox hergestellt und im komplett evakuierten FTIR-Gerät gemessen. Zur Herstellung der Presslinge wurde gut ausgeheiztes KBr ($350 \text{ }^\circ\text{C}$, 10^{-3} mbar) im Mengenverhältnis 100:1 mit der Probe vermengt und im Achat-Mörser innig verrieben. Anschließend wurde das Gemenge in einer Pressvorrichtung mit 10 kN unter Vakuum zu einer Tablette gepresst. Die Auswertung der Spektren wurde mit dem Programm OPUS (Bruker Analytik GmbH) durchgeführt.^[77]

Raman Spektren wurden an einem Raman Mikroskop der Firma Jobin Yvon Horiba HR800 mit einem HeNe Laser (632.8 nm) aufgenommen. Für die graphische Darstellung der Spektren wurde das Programm ORIGIN verwendet.^[58]

2.2.5 Elementaranalysen

Synthetisierte Produkte wurden einer teilweisen bzw. vollständigen Elementaranalyse unterzogen. Den C/H/N/Cl-Gehalt ermittelte ein vollautomatischer Elementanalysator VARIO EL (Elementar). Für die Analyse von Schwermetallen wurde nach chemischem Aufschluss ein ICP-AES Spektrometer (Varian-Vista) verwendet. Die chemischen Gesamtanalysen erstellte das Mikroanalytische Labor Pascher in Remagen.

2.2.6 Thermoanalyse

Für thermogravimetrische Messungen stand eine mit DTA-Messköpfen ausrüstbare Thermowaage vom Typ TG-DTA 92-2400 (Setaram) zur Verfügung, die Messungen im Bereich 15 - 1000 °C und unter He ermöglichte. Die Untersuchungen wurden in ausgeheizten Korundtiegelchen mit einer maximalen Auflösung von etwa 1 µg durchgeführt.

DSC-Messungen konnten an einem DSC 25 (Mettler-Toledo) in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 800 °C in offenen und verschlossenen Aluminium- bzw. Kupfertiegeln durchgeführt werden. Die Auswertung erfolgte mit den gerätespezifischen Programmen der Gerätehersteller.

2.2.7 NMR-Spektroskopie

Für Lösungs-NMR-Spektren standen FT-NMR-Spektrometer mit Multikernprobenköpfen (5 mm, 10 mm) zur Verfügung, deren ¹H-Resonanzfrequenz bei 400 MHz (Eclipse-400, EX-400, Jeol) lagen. Zur Anfertigung der Spektren wurden die Proben in deuterierten Lösungsmitteln gelöst und in NMR-Röhrchen (Ø = 5 mm, Schott) unter Schutzgasatmosphäre transferiert. Durch eine „pump and freeze“-Prozedur wurde der Lösung das darin gelöste Gas entzogen, am Ende in flüssigem Stickstoff eingefroren und im Vakuum mit einem kleinen Gasbrenner abgeschmolzen. Die Proben waren so vor weiterer Kontamination mit Luft oder Feuchtigkeit geschützt.

Festkörper-NMR-Spektroskopische-Untersuchungen wurden mit einem FT-NMR-Spektrometer DSX 500 Avance (Bruker) durchgeführt. Die Basisfrequenz bei ¹H-Anregung betrug 500 MHz (11.4 T). Es wurde mit Doppelresonanzprobenköpfen (Bruker) gemessen, betrieben unter Verwendung von ZrO₂-Rotoren. Die ZrO₂-Rotoren (2.5 mm) wurden in einer Glovebox mit dem Feststoff gepackt und dicht mit dem Rotordeckel verschlossen. Die

Rotationsfrequenzen und Pulssequenzen sind bei der jeweiligen Messung aufgelistet. Die chemische Verschiebung (δ in ppm) der verschiedenen Kerne (^6Li , ^7Li , ^{29}Si) ist wie von IUPAC vorgeschlagen auf 1 % Tetramethylsilan in CDCl_3 bezogen.^[78] Die Auswertung erfolgte mit den gerätespezifischen Programmen der Gerätehersteller. Für die graphische Darstellung der Spektren wurde das Programm ORIGIN verwendet.^[58]

2.2.8 Elektronenmikroskopie

Zur Charakterisierung von unter Vakuum schwer flüchtigen Feststoffen konnten morphologische und elementaranalytische Untersuchungen an einem Rasterelektronenmikroskop (REM) JSM-6500F (Jeol, Beschleunigungsspannung ≤ 30 kV) durchgeführt werden. Ein energiedispersiver Röntgendetektor (EDX, Modell 7418, Oxford Instruments) stand für elementaranalytische Zwecke zur Verfügung.

Die Substanz wurde in einer Glovebox auf die selbstklebende Folie eines Messingprobenträgers aufgebracht und anschließend in ein Sputtergerät (BAL-TEC MED 020, BAL-TEC AG) transferiert. Dort wurde die Probe im Vakuum mit Kohlenstoff bedampft, um eine hinreichende Leitfähigkeit zu erreichen. Die maximale Auflösung des Gerätes liegt im Bereich 0.1 - 1 μm .

Der Einschleusungs-Prozess in das Sputtergerät und das Rasterelektronenmikroskop ist immer mit einem kurzen Luftkontakt (1-2 s) verbunden. Somit sind die Sauerstoffwerte und das damit verbundene molare Verhältnis O : N der luftempfindlichen Proben nicht zuverlässig. Darüber hinaus kommt es teilweise zu einer Überbestimmung der Leichtatome (N, O) im Gegensatz zu den Schweratomen (Al, Si, Sr, Ba). Die Auswertung der Messungen wurde mit gerätespezifischen Programmen durchgeführt.

2.2.9 Lumineszenzuntersuchungen

Lumineszenzuntersuchungen der Oxonitridcarbonate (Kapitel 3) wurden im Arbeitskreis von *Wickleder* (Universität Siegen) von *Montana* durchgeführt. Hierzu stand ein Fluorolog 3 Spektrometer der Firma Jobin-Yvon mit einem 0.22 m Doppelmonochromator (SPEX, 1680) und eine 450 W Xenon Lampe zur Verfügung. Die Proben konnten zwischen 10 K und RT mit Hilfe eines Flüssig-Helium-Kryostaten (Janis Research Co., VFN-100) gemessen werden. Korrekturen an den Spektren wurden auf Grund der Lampenintensität, der Sensitivität des Photomultipliers und der Transmission des Monochromators vorgenommen.

Lumineszenzuntersuchungen an Lithium-Erdalkalimetall-Nitridosilicaten (Kapitel 6) wurden von der Firma Philips in Aachen durchgeführt. Die Emissionsspektren von Eu^{2+} -dotierten Einkristallen konnten mit einem Fluoreszenzmikroskop des Typs Avantes 2000 (75 W Xenon Lampe) aufgenommen werden.

Für die graphische Darstellung der Spektren wurde das Programm ORIGIN verwendet.^[58]

2.2.10 Magnetische Messungen

Das magnetische Verhalten der Substanzen wurde im Arbeitskreis von *Johrendt* (Ludwig-Maximilians-Universität München) von *Bichler* gemessen. Hierzu stand ein SQUID Magnetometer (MPMS-XL5, Quantum Design Inc.) zur Verfügung. Die Proben konnten zwischen 1.8 K und 300 K mittels flüssigen Heliums als Kühlmittel gemessen werden. Die maximale magnetische Flussdichte lag bei 5 T. Als Probenhalter diente ein Plastikstrohhalm in dessen Mitte eine Gelatinekapsel mit der Probe (ca. 20 mg) fixiert wurde. Korrekturen wurden auf Grund des Diamagnetismus des Probenhalters und der Kernmagnetisierung vorgenommen.^[79]

3. Oxonitridocarbonate

3.1 Einleitung

Als Nitridocarbonate können im weitesten Sinne alle Verbindungen bezeichnet werden, die sich durch den vollständigen Ersatz der Sauerstoffatome durch Stickstoff im Carbonat-Ion ergeben. Oxonitridocarbonate werden schließlich durch die teilweise Substitution von N durch O erhalten. Die Oxidationsstufe +IV von Kohlenstoff muss dabei erhalten bleiben. Abbildung 3-1 gibt eine Auswahl verschiedener Nitridocarbonate und Oxonitridocarbonate wieder; darunter auch das 2008 entdeckte $[\text{N}(\text{CO}_2)_3]^{3-}$ -Ion.^[52,80]

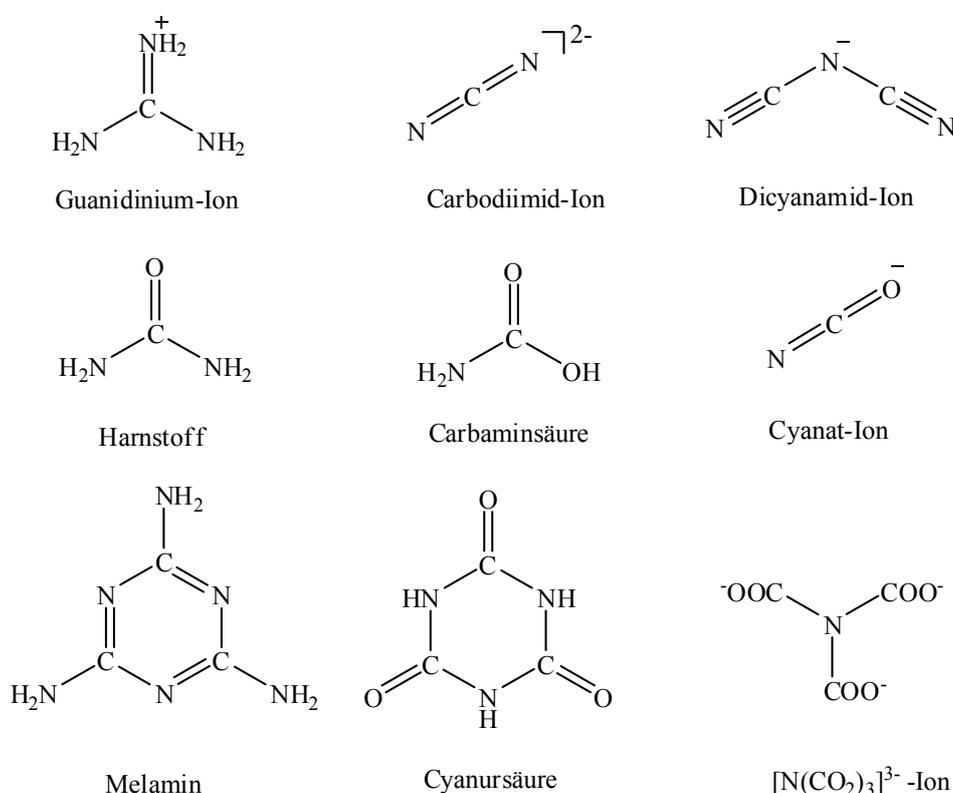


Abbildung 3-1: Ausgewählte Nitrido- und Oxonitridocarbonate.

Einige dieser Verbindungen wie Harnstoff, Melamin, Cyanursäure und Guanidin sind wichtige kommerzielle Chemikalien, die für die Synthese von Kunstharzen bis hin zu Kosmetika eingesetzt werden.^[81-83] Die teils hohe Basizität dieser Moleküle führt dazu, dass diese nur schwer deprotoniert werden können und infolgedessen bis auf Cyanurate nur wenig salzartige Verbindungen bekannt sind.^[84,85] Das Zusammenführen von metallspezifischen Eigenschaften wie Magnetismus oder Lumineszenz mit Nitridocarbonat- bzw. Oxonitridocarbonat-Ionen führt mit großer Wahrscheinlichkeit zu Materialien, die sich durch

niedrige Herstellungskosten sowie Ungiftigkeit auszeichnen würden. Als Kationen für solche Verbindungen sind vor allem Seltenerdmetalle wie z.B. Europium von Interesse. Da bei Carbodiimiden, Dicyanamiden und Cyanaten (Abb. 3-1) salzartige Spezies deutlich stabiler sind als die freien Säuren, wurden in den letzten Jahren eine Reihe dieser Seltenerd-Komplexe synthetisiert und charakterisiert.^[34,86-88] Dabei wurden unter anderen die Lumineszenzeigenschaften der Seltenerd-Dicyanamide $\text{Ln}[\text{N}(\text{CN})_2]_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$)^[30] und der Seltenerd-Carbodiimide $\text{Ln}(\text{CN}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Lu}$)^[33,86] intensiv untersucht. Von homoleptischen Cyanaten der Lanthanide gibt es bisher noch keine gesicherten Berichte. Jedoch existieren eine Reihe von Seltenerdkoordinationsverbindungen mit einem oder mehreren Cyanato-Liganden.^[78,89,90]

Zur Synthese neuer Nitridocarbonat- bzw. Oxonitridocarbonat-Verbindungen bietet die molekulare Vororganisation der Edukte in reaktiven „single-source-precursoren“ die Möglichkeit auch metastabile Spezies abzufangen und zu charakterisieren. Aus diesem Grunde wurde in vorhergehenden Arbeiten versucht an Tris(η^5 -cyclopentadienyl)-Lanthanoide (Cp_3Ln) ausgehend von Ammoniak und CO_2 neue „single-source-precursoren“ für Lanthanoid-Oxonitridocarbonate gezielt aufzubauen.^[52,91,92] Hierbei bildeten sich amorphe Lanthanoid-Carbamate als Zwischenprodukte, deren thermischer Abbau zu O/C/N-haltigen Lanthanoidverbindungen genau untersucht wurde.^[52,91,92] Es gelang allerdings bisher nicht, kristalline Lanthanoid-Oxonitridocarbonate mit dieser Synthesestrategie zu erhalten.

3.2 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-Lanthanoidcarbamate als Precursoren

In der dieser Dissertation vorhergegangenen Masterarbeit wurden erstmals kristalline Cyclopentadienyl-Carbamat-Komplexe als Precursoren dargestellt.^[93] Die Umsetzung von Tris(η^5 -cyclopentadienyl)-Lanthanoiden (Cp_3Ln) mit dem sterisch abgeschirmten *t*-Butylcarbamat (Abb. 3-2) ergab die Verbindungen $[\text{Ln}_2\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-OC}(\text{O}t\text{Bu})\text{NH}\}_2\text{Cp}_4]$ in nahezu quantitativen Ausbeuten.^[93]

Die genaue Charakterisierung der Verbindung $[\text{Ho}_2\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-OC}(\text{O}t\text{Bu})\text{NH}\}_2\text{Cp}_4]$ (**1a**) ermöglichte einen tieferen Einblick in alle bisher erhaltenen amorphen Lanthanoid-Carbamate,^[52,92] da nun strukturelle wie auch schwingungsspektroskopische Daten verglichen werden konnten.^[92] Die gleichzeitige Koordination von N sowie O an das Seltenerdion wurde bisher für Lanthanoid-Carbamate nicht beobachtet.^[94-96] Dieser Koordinationsmodus bietet

die Grundlange um mittels thermisch induzierter Abspaltung der *t*-Butylgruppe nach neuen Lanthanoid-Oxonitridocarbonaten zu suchen.

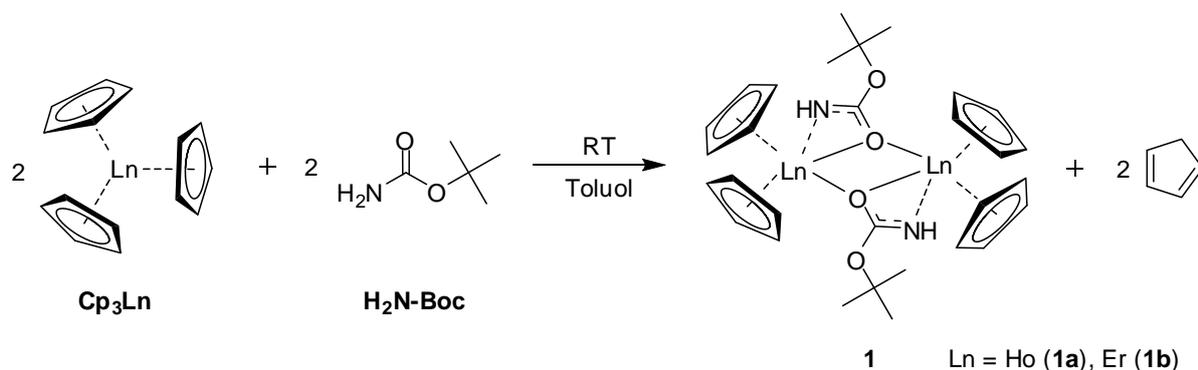


Abbildung 3-2: Reaktionsschema der Bildung von $[\text{Ln}_2\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-OC(O}t\text{Bu)NH}\}_2\text{Cp}_4]$.

3.3 Pyrolyse der Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-Lanthanoidcarbamate

Der thermische Abbau von **1a** wurde im Labor unter verschiedenen Bedingungen (N_2 , Ar, Vakuum, NH_3) untersucht und mit Hilfe von DSC Messungen und gekoppelter DTA/TG und Massenspektroskopie (in Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Schleid* aus Stuttgart) aufgeklärt.^[91]

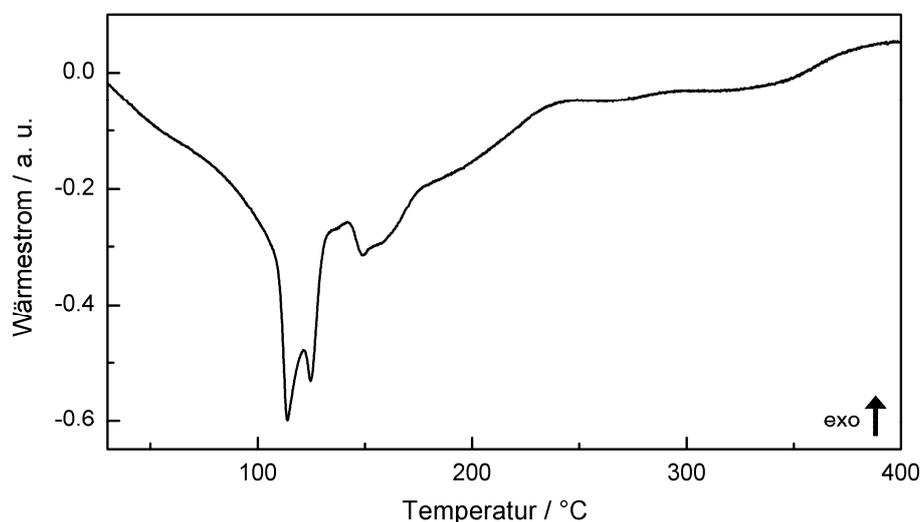


Abbildung 3-3: DSC-Messung von **1a** zwischen RT und 400 °C.

Abbildung 3-3 zeigt das DSC-Signal der Zersetzung von wenigen mg Probe unter N_2 Atmosphäre in einem geschlossenen Aluminiumtiegel. Die ersten zwei Signale bei 114 und 128 °C können mit dem Verlust der Cp-Ringe und dem Abbau der *t*-Butyl-Gruppe zu Isobuten in Verbindung gebracht werden, da die entsprechenden Massen als Hauptprodukte in

diesem Temperaturbereich detektiert wurden. Das Dritte etwas verbreiterte Signal bei 150 °C ist der Abspaltung von CO₂ zuordenbar. Dem zufolge kann aus den gewonnenen Ergebnissen folgende Reaktionsgleichung abgeleitet werden:

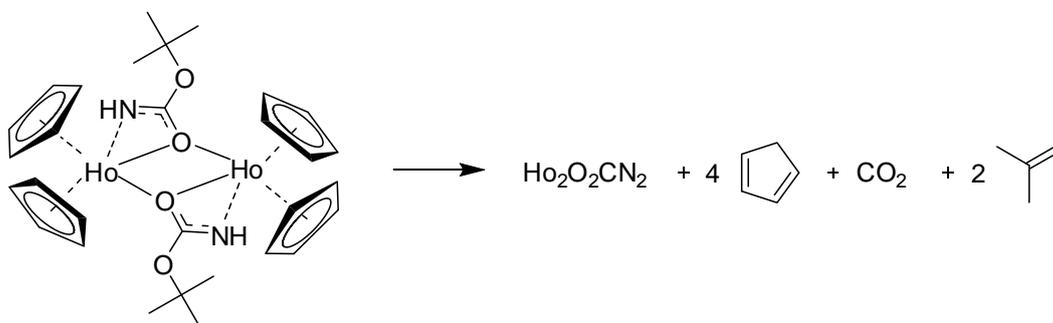


Abbildung 3-4: Reaktionsschema der Pyrolyse von [Ho₂{μ-η¹:η²-OC(O*t*Bu)NH}₂Cp₄] (**1a**).

Kristallines Holmium-dioxy-monocarbodiimid (Ho₂O₂CN₂) konnte nur bei der Pyrolyse unter Ammoniakatmosphäre erhalten werden. Eine Pyrolyse unter Schutzgas oder Vakuum lieferte amorphe Produkte. Für den Abbau von **1a** wurde die Substanz unter Schutzgas in der unter Kapitel 2.1.3 beschriebenen Ammoniakgasanlage umgesetzt. Unter einem leichten aber stetigen Ammoniakstrom wurde die Verbindung bei 250 °C analog zu Abbildung 3-4 von den Liganden befreit. Ein weiteres Erhitzen des amorphen Rückstandes unter Ammoniak auf 700 °C lieferte Ho₂O₂CN₂ mit verbreiterten Reflexen. Durch die Verwendung eines LiCl/KCl-Flussmittels wurde die Aufnahme eines zur Rietveldverfeinerung geeigneten Diffraktogramms erreicht (s. Kapitel 3.4.3).

3.4 Lanthanoid-dioxy-monocarbodiimide

3.4.1 Stand der Forschung

Bei salzartigen Lanthanoid-Oxonitridocarbonaten konnte man bis 2006 ausschließlich Lanthanoid-dioxy-monocarbodiimide (Ln₂O₂CN₂; Ln = La-Gd).^[97,98] Diese Verbindungsklasse wurde 1995 von *Hashimoto* et al. entdeckt und auf Grund ihrer strukturellen Verwandtschaft mit anerkannten Leuchtstoffen (Lumineszenzmaterialien) über die letzten Jahre intensiv untersucht.^[99-102] Die frühen Ln₂O₂CN₂ (Ln = La-Gd) können aus den Seltenerdoxidien durch Erhitzen (950 °C) in einem Graphitschiffchen im Ammoniakstrom dargestellt werden. Sie kristallisieren in zwei unterschiedlichen Strukturtypen, aufgebaut aus [Ln₂O₂]²⁺ Schichten, die über Carbodiimide verbrückt sind.^[97,98] Auf Grund des größeren Ionenradius von La³⁺ wird eine tetragonale Strukturvariante mit vier O- wie N-Kontakten

ausgebildet.^[98] Die $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ ($\text{Ln} = \text{Ce-Gd}$) hingegen kristallisieren in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}m1$ mit vier O- und nur drei N-Kontakten.^[97] Über $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ der kleineren Seltenerdmetalle wie z.B. Y oder Dy - Lu gab es bis vor kurzem keine Berichte, da die Seltenerdoxide nicht mehr zur Reaktion gebracht werden können. Erst Untersuchungen der Metathese-Reaktion von Lithiumcyanamid mit Lanthanoidchloriden bzw. Lanthanoidoxychloriden ergaben weitere Einblicke in das System Ln/O/C/N. Meyer et al. synthetisierten auf diesem Wege $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ und eine neue Strukturvariante der $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ mit der Verbindung $\text{La}_2\text{O}(\text{CN}_2)_2$.^[34,103] Die Reaktionen wurden meist in Gegenwart von geeigneten Flussmitteln (z.B. Alkalihalogenidmischungen wie LiCl/KCl) durchgeführt und erweiterten das Spektrum der Produkte auf halogenidhaltige Verbindungen (z.B. LaCN_2Cl , $\text{La}_2(\text{CN}_2)\text{NCl}$).^[87,104] Die Darstellung mittels Ampullenreaktion ist allerdings oft mit der Problematik fehlender Phasenreinheit behaftet und der daraus resultierenden Schwierigkeit, ausreichende Probenmengen für eine weiterführende Charakterisierung zu erhalten. Durch die Verwendung der Precursoren **1** ist man nun zum ersten Mal in der Lage, phasenreine Lanthanoid-dioxy-monocarbodiimide auch von den späten Seltenerdionen (Er, Ho) zu synthetisieren.^[91] Das synthetische Potential von Precursoren belegen auch die neuen Ergebnisse auf dem Gebiet der Nebengruppencarbodiimide (MnCN_2 , FeCN_2 , CoCN_2 , NiCN_2).^[32,105,106] Obwohl diese Verbindungsklasse mit Hilfe von DFT-Rechnungen als instabil vorausgesagt wurde,^[107] gelang es Dronskowski et al. erst über Precursoren die Verbindungen zu synthetisieren und zu charakterisieren.

3.4.2 Salzschnmelzen als Reaktionsmedien

Die Zugabe von geeigneten Salzen als geschmolzene „Lösemittel“ in Festkörperreaktionen ist von großer Bedeutung. Da die geschmolzenen Elektrolyte meist in Ionen dissoziiert vorliegen, bieten sie ein ausgezeichnetes Lösevermögen für Salze, Metalle und sogar Gase.^[4] Während Metalle in festen Salzen meist unlöslich sind, findet man in der Schmelze von korrespondierenden Halogeniden eine erhebliche Löslichkeit (z.B. 4.3 mol-% Na in NaCl bei 895 °C; 24.6 mol-% Sr in SrCl_2 bei 1000 °C; 30.5 mol-% Nd in NdCl_3 bei 841 °C).^[4] Der Einsatz von Salzschnmelzen bei Temperaturen unter 500 °C wird durch die Verwendung von eutektischen Gemischen zweier Salze erreicht. Als besonders geeignet für Nitridocarbonate^[20,108] und Oxonitridocarbonate^[87] hat sich das Eutektikum im System LiCl/KCl herausgestellt. Qualitative Untersuchungen über die Löslichkeit von Oxiden in dieser Schmelze führten bereits zu einer Reihe fast aller wichtigen Oxide, die nach guter bis

geringer Löslichkeit geordnet sind.^[109] Der Schmelzpunkt des Eutektikums liegt bei 59.2 mol-% LiCl und 353 °C, während LiCl und KCl einen Schmelzpunkt von 610 °C bzw. 771 °C aufweisen. Es muss allerdings beachtet werden, dass durch die Beimischung von Edukten der Schmelzpunkt erheblich zu höheren Temperaturen verschoben werden kann. Der LiCl/KCl-Flux eignet sich vor allem für die Synthese von hydrolysestabilen Verbindungen, da er nach der Synthese durch mehrmaliges Waschen mit Wasser rückstandsfrei entfernt werden kann.

3.4.3 Struktur von $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$

Eine ausführliche Synthesevorschrift für $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ ausgehend von **1a** im Ammoniakgasstrom findet sich in Kapitel 11.2.1. $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ wird als violett bis graues, mikrokristallines Pulver erhalten. Eine Zucht von Einkristallen blieb trotz einer Variation an Salzschnmelzen und Temperaturprogrammen erfolglos. Das erhaltene Pulverdiffraktogramm konnte in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ indiziert werden. Die trigonale Symmetrie der Verbindung lässt sich an geeigneten Mikrokristalliten im Rasterelektronenmikroskop (Abb. 3-5) nachvollziehen. Ein Vergleich der Gitterparameter mit $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ ($\text{Ln} = \text{Ce-Gd}$) zeigt, dass der trigonale Strukturtyp der $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ (vgl. Kapitel 3.4.1) bis zum Element Ho erhalten

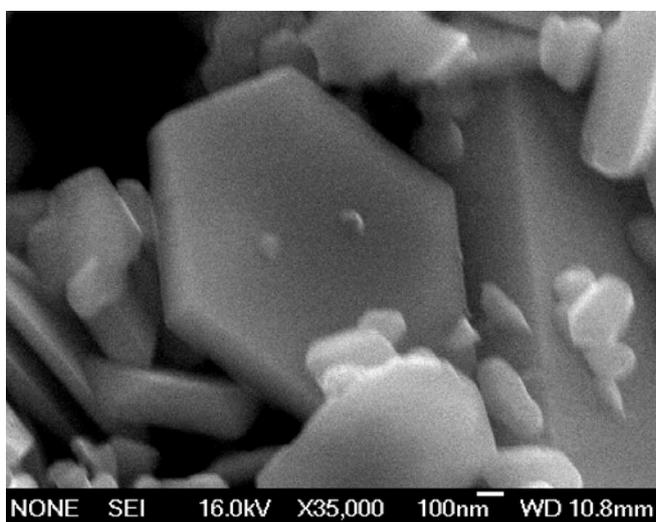
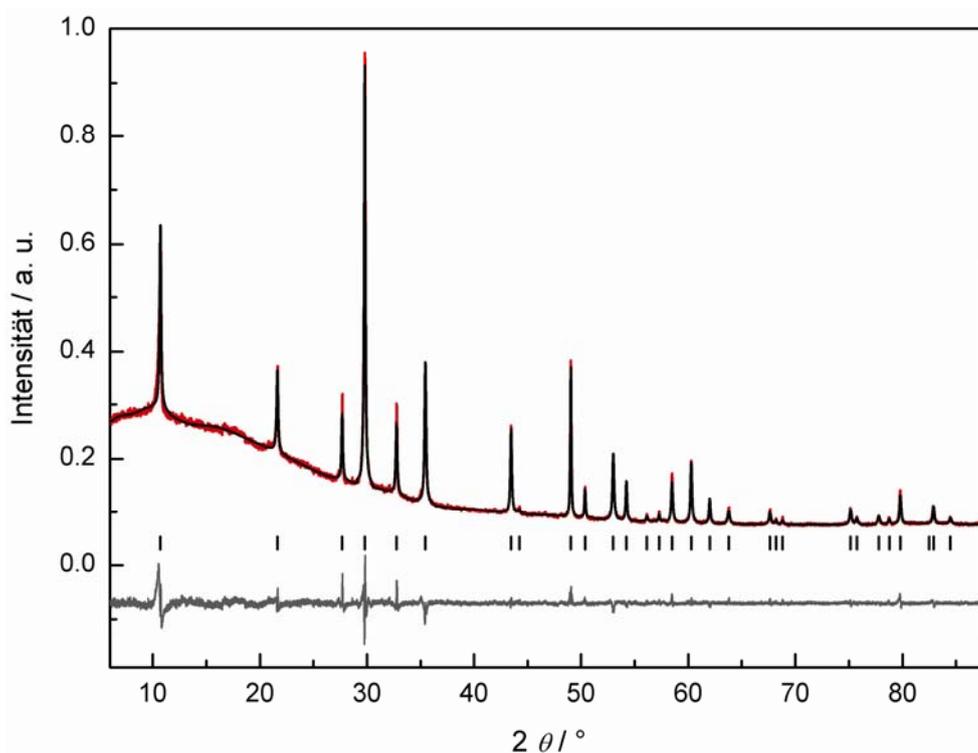


Abbildung 3-5: REM-Aufnahme eines Pulvers von $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$.

bleibt. Demzufolge wurde eine Rietveldverfeinerung ausgehend von den Startwerten der Struktur von $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ ^[97] in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ durchgeführt. Die Ergebnisse der Rietveldverfeinerung sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst, Abbildung 3-6 zeigt das zugehörige Pulverdiffraktogramm mit Anpassung und Differenzplot. Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter sind in Kapitel 11.3.1 aufgelistet.

Tabelle 3-1: Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$.

Summenformel	$\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}m1$ (Nr. 164)
Gitterkonstanten / Å	$a = 3.67440(5)$ $c = 8.16923(13)$
Zellvolumen / Å ³	97.07(3)
Formeleinheiten Z pro Zelle	1
röntgenographische Dichte ρ / g·cm ⁻³	6.87
Diffraktometer	Huber G670
Strahlung / pm, Monochr.	Cu-K α_1 ($\lambda = 154.06$), Ge
Messtemperatur / K	293(2)
Messbereich / °	3.0 – 43.95
Anzahl Datenpunkte	16380
Anzahl beobachteter Reflexe	29
Parameter	38
Programm	GSAS, EXPGUI
Gütefaktoren	$R_p = 0.0197$ $R_p = 0.0438$ (background) $wR_p = 0.0296$ $wR_p = 0.0643$ (background) $R_F^2 = 0.0470$ $\chi^2 = 1.477$

**Abbildung 3-6:** Beobachtetes (rot) und berechnetes (schwarz) Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu-K α_1) sowie Differenzplot (unten) und mögliche Reflexpositionen (Striche) von $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$.

Auf Grund der stark unterschiedlichen Streukurven von Ho im Gegensatz zu O/C/N konnten die Auslenkungsparameter der Leichtelemente nicht frei verfeinert werden. Auch der C-N-Abstand konvergierte zu zu kleinen Werten und wurde bei 1.22 Å festgehalten. Somit lassen sich Aussagen über die C-N-Bindung nur aus den spektroskopischen Daten (s. Kapitel 3.4.4) ableiten. Das verfeinerte Zellvolumen von $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ passt gut zu dem Verlauf der Zellvolumina der übrigen trigonalen $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$.^[97] Korreliert man diese mit den Ionenradien^[110] der dreiwertigen Seltenerdionen (vgl. Abb. 3-7) kann die Lanthanoidenkontraktion an dieser Verbindungsklasse nachvollzogen werden.

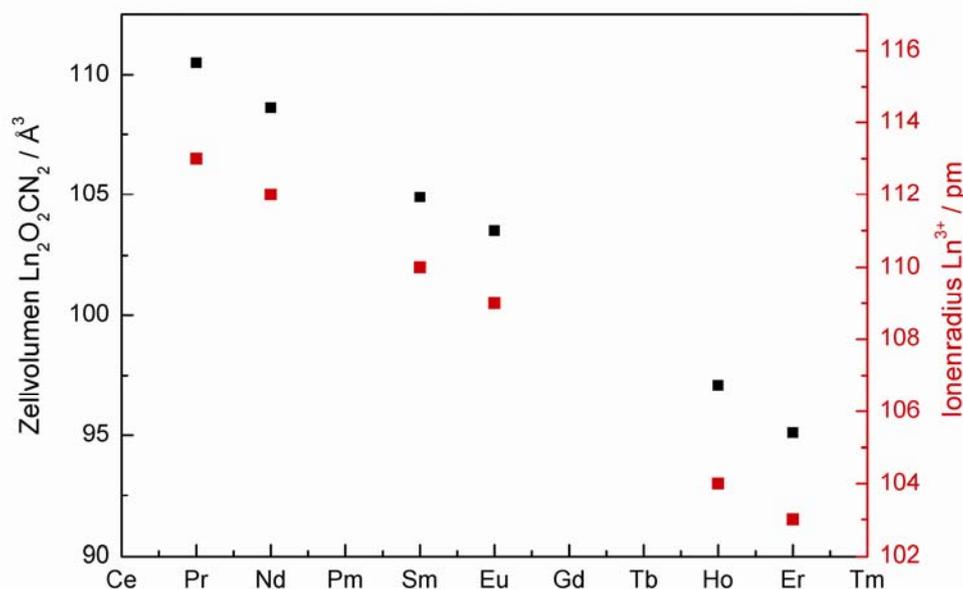


Abbildung 3-7: Diagramm der Zellvolumen der trigonalen $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ ^[97] (linke y-Achse) im Vergleich zu den Ln^{3+} Ionenradien^[110] (Koordinationszahl 6; rechte y-Achse).

3.4.4 Spektroskopische Charakterisierung und Zersetzung

Das IR-Spektrum von $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ zeigt die charakteristischen C-N-Schwingungen der Carbodiimid-Gruppe bei 2157 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$) und 652 cm^{-1} ($\delta\text{C}=\text{N}$). Im Vergleich zu den Verbindungen $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ ($\text{Ln} = \text{Ce-Gd}$) steigt die Energie der $\nu\text{C}=\text{N}$ -Schwingung mit der Abnahme der Ionenradien. Ein ähnlicher Effekt wurde auch bei den Erdalkalimetallcarbodiimiden ($\text{MgCN}_2 - \text{BaCN}_2$) beobachtet.^[35,111] Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ergibt sich aus dem reziproken Bezug der Polarisierbarkeit des N-Atoms zu der Größe des Kations (bei gleicher Ladung). Die Polarisierung reduziert die Abstoßung der freien Elektronenpaare am N-Atom, damit reduzieren sich die antibindenden Wechselwirkungen und dies führt schließlich zu einer Stabilisierung der C=N-Bindung. Die erhöhte Stabilität der C=N-Bindung findet sich auch in dem thermischen Abbau von $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$

wieder. Die DTA/TG Untersuchung unter Schutzgas (He) zeigt den Beginn der Zersetzung bei 1020 °C an. Dies ist deutlich über den Zersetzungstemperaturen der bereits bekannten $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$.^[97] Als Zersetzungsprodukte ließen sich Ho_2O_3 und HoN im Pulverdiffraktogramm des Rückstandes nachweisen.

Die Synthese von $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ aus molekularen „single-source-precursoren“ unterstreicht somit die Effizienz dieser Methode. Obwohl $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ eine höhere Stabilität als die übrigen trigonalen $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ aufzuweisen scheint, ist die Verbindung paradoxerweise mit klassischen Festkörpersynthesen nicht zugänglich.

3.5 Reaktivität von Harnstoff mit Metallen

Die Idee Harnstoff als Precursor für Oxonitridocarbonate zu verwenden, entsprang ursprünglich der Suche nach einem Analogon zu den Lanthanoid-dioxy-monocarbodiimiden mit zweiwertigen Kationen. Hiermit wären Verbindungen vom Typ M_2OCN_2 ($\text{M}^{2+} = \text{Eu}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) gemeint, über die es bisher keine Berichte gibt. Da in Harnstoff die Elemente O/C/N im richtigen molaren Verhältnis vorliegen (OCN_2H_4), wurde versucht, durch die gezielte Dehydrierung von Harnstoff neue Oxonitridocarbonate der zweiwertigen Metalle zu synthetisieren. Erste Versuche Eu und Harnstoff in flüssigem Ammoniak umzusetzen, ergaben neue Verbindungen aber ausschließlich in röntgenamorpher Form. Eine Behandlung bei erhöhten Temperaturen (> 500 °C) führte zur Bildung des bekannten $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CN}_2$.^[97] Weitere Untersuchungen zeigten, dass sich die Lanthanoid-dioxy-monocarbodiimide direkt aus den Metallen, Harnstoff und LiCl/KCl-Flux phasenrein bei 700 °C in geschlossenen Tantalampullen darstellen lassen.

Erst die Umsetzung von Eu mit Harnstoff in Duranampullen bei niedrigen Temperaturen (< 200 °C), analog zu Experimenten der Arbeitsgruppe *Müller-Buschbaum*^[112-114] erbrachte neue Cyanat-Verbindungen $[\text{M}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Eu}$) (s. folgendes Kapitel). Die Dissoziation von Harnstoff in Isocyansäure (HNCO) und Ammoniak setzt bereits kurz über dem Schmelzpunkt von Harnstoff bei 130 °C ein.^[115] Die gebildete Isocyansäure ist somit in der Lage, die elektropositiven Erdalkali- und Seltenerdmetalle zu oxidieren. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit an den Verbindungen Ca, Sr, Ba, Y, La, Nd und Ho gezeigt werden. Es lassen sich allerdings nur von den Erdalkalimetallen kristalline Verbindungen isolieren. Über die direkte Umsetzung von Metallen mit Harnstoff konnte bisher wenig vergleichbare Literatur gefunden werden.^[116] Die Darstellung der Alkalimetalcyanate aus Harnstoff und basischen Alkalimetallsalzen (Oxide, Carbonate, Hydroxide) ist allerdings eine bekannte

Synthese im Labormaßstab.^[117] Es existieren hingegen keine systematischen Untersuchungen der Reaktivität von Harnstoff mit Erdalkalimetallsalzen. Lediglich zwei Patente verweisen auf die Bildung von Calciumcyanat und Nebenprodukten aus basischen Calciumsalzen und Harnstoff.^[118,119] Im Gesamten ist wenig Literatur zu homoleptischen Erdalkalimetallcyanaten bekannt.^[120] Es gibt über einen gezielten Zugang sowie über die Strukturen dieser Verbindungen keine Berichte. Folglich erschien es als aufschlussreich, die Reaktivität von Harnstoff an den Elementen Sr und Eu exemplarisch zu untersuchen. So wird in den folgenden Kapiteln gezeigt werden, dass es bei der Umsetzung von Harnstoff mit Eu und Sr zuerst zur Ausbildung eines Harnstoff-Komplexes $[M(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ ($M = \text{Sr}, \text{Eu}$) kommt und dieser zu homoleptischen Cyanaten abgebaut werden kann.^[121] Da die direkte Umsetzung der Metalle mit Harnstoff in geschlossenen Ampullen unter inerten Bedingungen geschieht, ist es somit auch möglich, Eu^{2+} -Verbindungen mit sehr interessanten Lumineszenzeigenschaften zu synthetisieren, auf die in Kapitel 3.6.6 und 3.7.4 eingegangen wird.

3.6 $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ und $[\text{Sr}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$

3.6.1 Synthese

Zur Synthese der Verbindungen $[M(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ ($M = \text{Sr}, \text{Eu}$) wurde das Metall fein gerieben und mit der dreifachen molaren Menge Harnstoff in einer Duranampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Wiederholtes Umsetzen bei 130 und 140 °C (für eine genaue Synthesevorschrift siehe Kapitel 11.2.2) erbrachte die Verbindungen $[M(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ ($M = \text{Sr}, \text{Eu}$) phasenrein und in nahezu quantitativer Ausbeute (vgl. Reaktionsgleichung Abb. 3-14). Für die Synthese der Verbindung $[\text{Sr}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]:\text{Eu}^{2+}$ mit einer Dotierung von 0.5 % Eu^{2+} wurde auf Grund der besseren Mischbarkeit der Edukte von $\text{Sr}(\text{NH}_2)_2$ und $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ ausgegangen.^[122] Es zeigte sich, dass die Amide unter Ammoniakabspaltung in analoger Weise wie die Metalle zur Bildung von Oxonitridocarbonaten geeignet sind. Da die Amide bereits als Pulver vorliegen, ist es ratsam, bei weiteren Untersuchungen gleich auf diese sehr hilfreichen Precursoren zurückzugreifen.

3.6.2 Struktur von $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$

Durch lange Umsatzzeiten und lange Abkühlrampen (130-120 °C, 1 °C/h) gelang es, gelbe plättchenförmige Einkristalle von $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ zu isolieren. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung wurde bei 130 K auf einem IPDS-

Diffraktometer der Firma STOE durchgeführt. Es konnten alle Atome bis auf die H-Atome anisotrop in der Raumgruppe $P2_1/c$ verfeinert werden. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst. Die verfeinerten Ortsparameter sowie die isotropen, äquivalenten Auslenkungsparameter sind in Kapitel 11.3.2 aufgelistet. Die Isotypie der Verbindungen $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ und $[\text{Sr}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ wurde mittels Pulvermethoden nachgewiesen (s. Kapitel 11.2.2).

Tabelle 3-2: Daten der Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$.

Summenformel	$[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	296.06
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten / Å	$a = 7.8266(16)$ $b = 7.1301(14)$ $c = 12.916(3)$ $\beta = 99.76(3)$
Zellvolumen / Å ³	710.3(3)
Formeleinheiten Z pro Zelle	4
röntgenographische Dichte ρ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.768
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	8.79
F(000)	548
Kristallgröße / mm^3	0.1 x 0.05 x 0.02
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Strahlung / pm, Monochr.	Mo-K α ($\lambda = 71.073$), Graphit
Messtemperatur / K	130(2)
Messbereich / °	2.3 – 30.45
h, k, l	$-11 \leq h \leq 11,$ $-10 \leq k \leq 10,$ $-17 \leq l \leq 17$
gemessene Reflexintensitäten	5444
symmetrieunabhängige Reflexintensitäten	1966
davon beobachtete Reflexe ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	1416
Strukturlösung	SHELXS-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	SHELXL-97
verfeinerte Parameter	101
Absorptionskorrektur	multi-scan
min. / max. Transmission	0.601 / 0.842
GoF	1.001
$R_{\text{int}} / R_{\sigma}$	0.0819 / 0.0669
R-Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	$R1 = 0.0399, wR2 = 0.0955$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0561, wR2 = 0.1020$
Wichtung	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.082 P)^2 + 0.0 P]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$
Max. / Min. Restelektronendichte / $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	1.575 / -1.190
Bemerkung	H-Atome berechnet

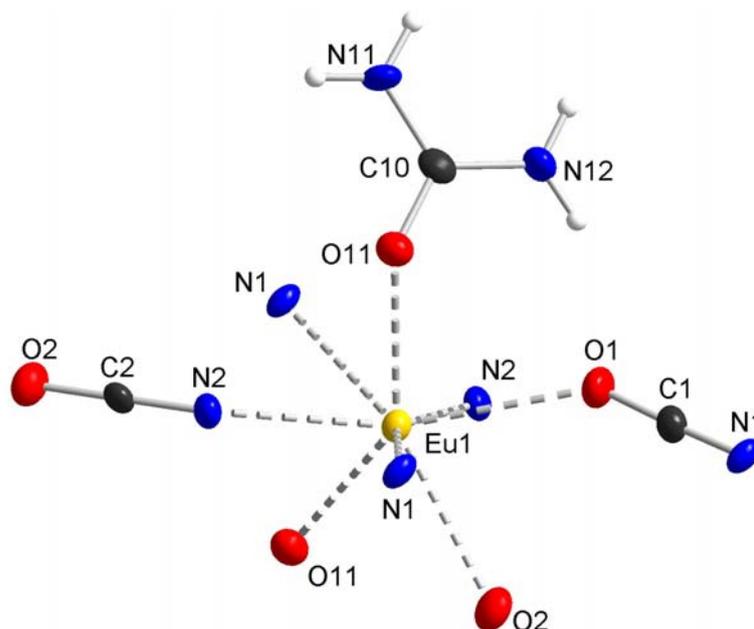


Abbildung 3-8: Koordinationssphäre der Eu^{2+} -Ionen in $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$, (Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 130 K).

Die asymmetrische Einheit besteht aus einer Formeleinheit $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ und damit zwei symmetrieunabhängigen Cyanato-Liganden. Abbildung 3-8 zeigt die Koordinationssphäre des Eu^{2+} -Ions. Auf Grund der nahezu identischen Streukurven von O und N bei der Röntgeneinkristallstrukturanalyse ist die Zuordnung dieser Atome in einem Cyanat-Fragment oft nicht eindeutig. Durch die Verbrückung zweier Metallatome durch den Cyanato-Liganden sind die C=N- wie auch C=O-Bindungslängen im Rahmen der Fehler identisch. Die Zuordnung in der Verbindung $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ beruht somit auf den unterschiedlichen Eu-O und Eu-N Abständen (Eu1-O1: 2.624(8) Å, Eu1-N1 2.662(7) Å) und wird durch die etwas besseren Gütefaktoren unterstrichen. Das Eu^{2+} -Ion ist quadratisch antiprismatisch von sechs Cyanato-Liganden und zwei O-Atomen des Harnstoffs umgeben. Somit koordiniert jede Cyanato-Gruppe an drei Metallzentren und das O-Atom des Harnstoffs verbindet zwei Eu-Atome. Dies führt zu einer Flächenverknüpfung der Eu-Polyeder unter Ausbildung eines Stranges entlang [010] (Abb. 3-9). Die Stränge werden über die Cyanato-Liganden zu einer Schicht parallel zu [010] verbunden. Die resultierende Struktur kann somit als Schichtstruktur beschrieben werden, wobei die $\text{C}(\text{NH}_2)_2$ -Gruppen des Harnstoffs die beiden Ebenen separieren. Die Schichten werden über Wasserstoffbrücken zwischen den NH_2 -Gruppen des Harnstoffs und den Cyanato-Liganden zusammengehalten. Da Azide und Cyanate oft isotype Strukturen bilden, ist es nicht überraschend, dass $[\text{Sr}(\text{N}_3)\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ ebenfalls diesen Strukturtyp aufweist.^[123]

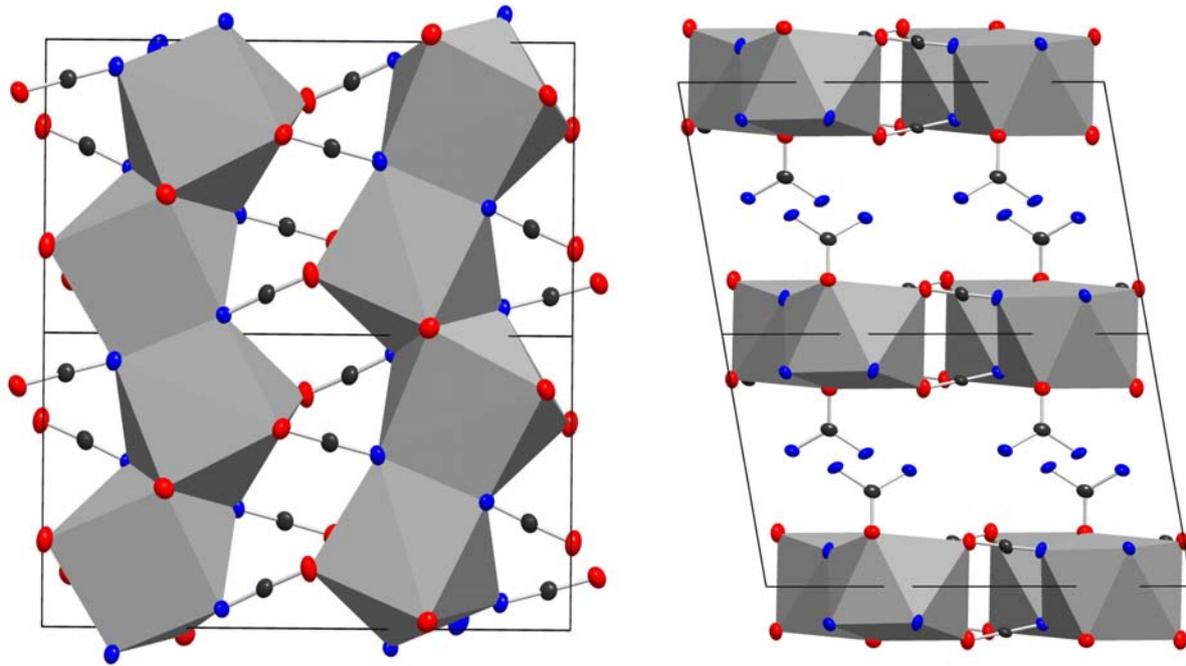


Abbildung 3-9: Blick entlang [100] (links) und [010] (rechts) in $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$, Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit (130 K). Eu-Polyeder grau, O rot, N blau und H nicht abgebildet.

Eine cyanat-verbrückte Kette von Eu-Atomen wurde mit ähnlichen Bindungsverhältnissen in der Verbindung $\{(\text{DMF})_6\text{Eu}_2\text{Ni}(\text{NCO})_8\}_\infty$ beobachtet.^[124] Über die vielfältigen Möglichkeiten des Cyanato-Liganden zwei, drei oder sogar vier Metallzentren zu verbinden wurde in Nebengruppen-Cyanat-Komplexen ausführlich berichtet.^[125,126] In der Verbindung $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ koordiniert das O-Atom des Cyanato-Liganden ein Eu-Atom, wohingegen das N-Atom zwei Eu-Atome verbindet. Auf Grund der hohen Oxophilie der Seltenenerdelemente mag diese Beobachtung irritierend erscheinen. Sie wird allerdings durch die Verbindung $\{(\text{DMF})_6\text{Eu}_2\text{Ni}(\text{NCO})_8\}_\infty$ bestätigt – hier verbrückt ausschließlich das N-Atom und das O-Atom steht frei. Durch die Flächenverknüpfung resultieren Eu-Eu-Abstände etwas unterhalb der Van-der-Waals Radien (Eu1-Eu1: 3.8969(8) Å).

3.6.3 Magnetische Eigenschaften

Auf Grund der Flächenverknüpfung der Eu-Polyeder und der entstehenden unendlichen Kette aus Eu-Atomen (Eu1-Eu1: 3.8969(8) Å) erschien es angebracht, das magnetische Verhalten der Verbindung zu analysieren. In Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis *Johrendt* wurde die magnetische Suszeptibilität von $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ in einem SQUID Magnetometer (s. Kapitel 2.2.10) von 300 K bis 1.8 K bestimmt.

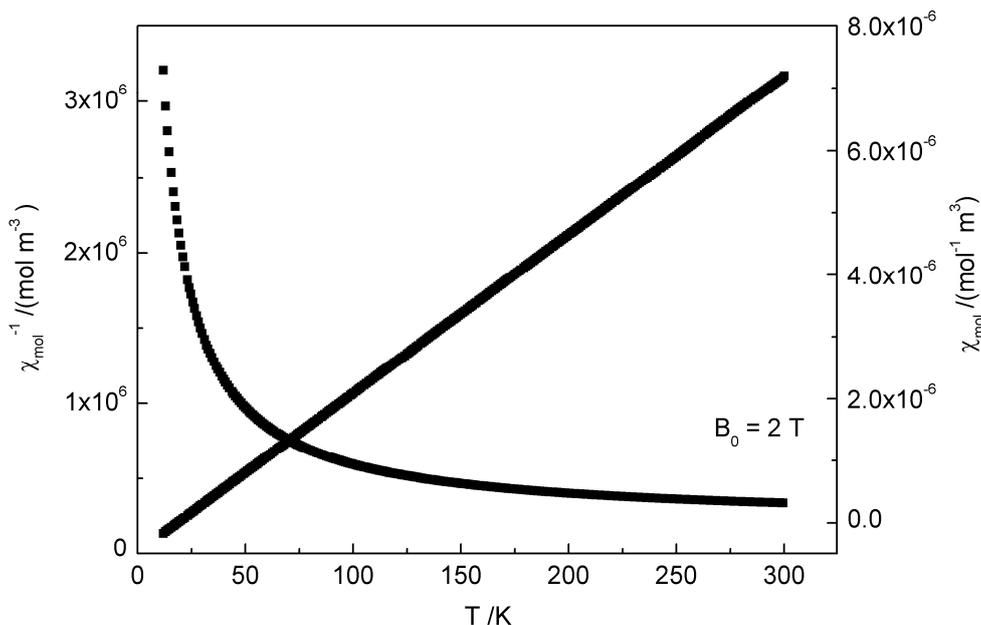


Abbildung 3-10: Magnetische Suszeptibilität $\chi_m(T)$ (gepunktete Linie) und inverse magnetische Suszeptibilität $\chi_m^{-1}(T)$ (Gerade) von $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ bei 2 T.

Abbildung 3-10 zeigt die magnetische Suszeptibilität und die inverse magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur bei einem Feld von 2 T. Die inverse magnetische Suszeptibilität wurde mit Hilfe des Curie-Weiss-Gesetzes und folgenden Parametern angepasst: $\mu_{\text{eff}} = 7.78(1)$ und $\theta = -1.22(2)$ K. Das effektive Moment von $7.78(1) \mu_B$ passt sehr gut zu dem erwarteten spin-only Wert für Eu^{2+} ($7.94 \mu_B$). $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ verhält sich paramagnetisch von 300 K bis 1.8 K. Bei tiefen Temperaturen und hohen Feldern konnte die Ausrichtung der Spins mit der Brillouin-Funktion beschrieben werden und es kommt nicht zur Ausbildung eines Ferromagneten. Eine Kopplung der Eu-Atome bei tiefen Temperaturen konnte nicht nachgewiesen werden. Somit belegt der nahezu perfekte Verlauf der inversen magnetischen Suszeptibilität die Reinheit von $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ und den Paramagnetismus von Eu^{2+} .

3.6.4 Spektroskopische Charakterisierung

Das IR-Spektrum von $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ ist zusammen mit dem IR-Spektrum von $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ (s. Kapitel 3.7.3) in Abbildung 3-11 dargestellt. Da die Schwingungsspektren der isotypen Sr- und Eu-Verbindungen nahezu identisch sind, ist das IR-Spektrum von $[\text{Sr}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ in Kapitel 11.2.2 zu finden und es wird ausschließlich die Eu-Verbindung diskutiert.

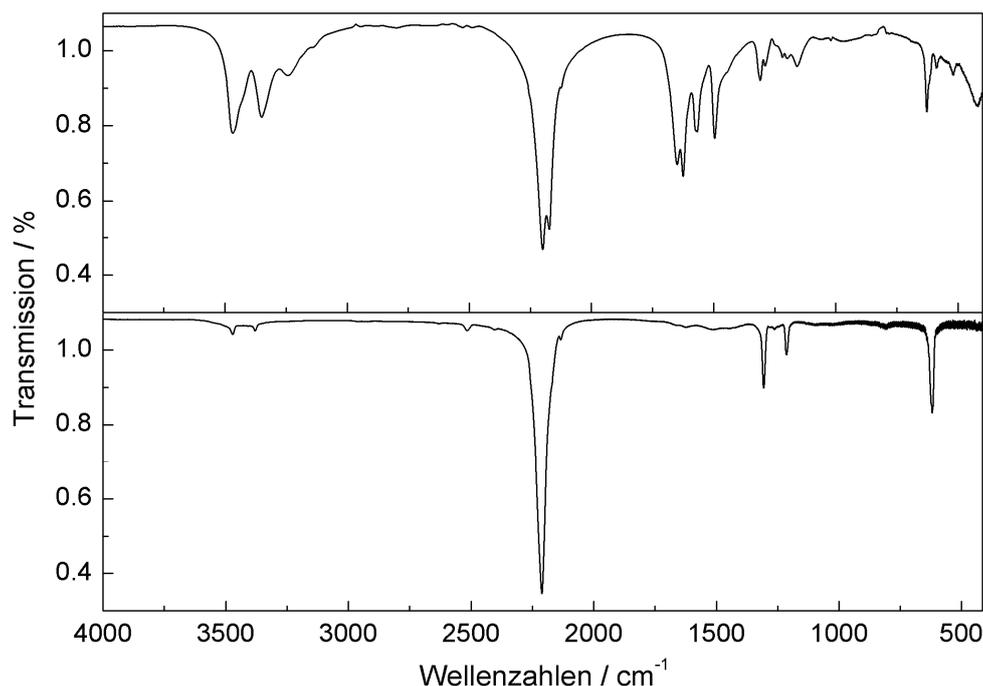


Abbildung 3-11: FTIR Spektren von $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ (oben) und $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ (unten), KBr-Pressling.

Die charakteristischen Schwingungen des Cyanato-Liganden finden sich bei $2200, 2172 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{C}=\text{N}$) und 627 cm^{-1} (δOCN).^[124] Das Vorhandensein von zwei symmetrieunabhängigen Cyanato-Liganden wie sie in der Einkristallstrukturanalyse gefunden wurden, wird durch die Aufspaltung der $\nu\text{C}=\text{N}$ Schwingung in zwei Signale bestätigt. Die Vibrationen des koordinierenden Harnstoffs ($3468, 3350, 3242 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{N-H}$), $1650, 1625 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{C}=\text{O}$), $1568, 1496 \text{ cm}^{-1}$ ($\delta\text{N-H} + \nu\text{CN}$)) sind zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, verglichen mit reinem Harnstoff.^[127]

Bei Wiederholung der Pulverdiffraktogramme und IR-Spektren von $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ nach mehrwöchiger Lagerung außerhalb der Glovebox zeigte sich, dass die Verbindung stabil ist und sich nicht zersetzt. Es handelt sich somit um einen einfach zugänglichen und problemlos zu lagernden Precursor zur Dotierung mit Eu^{2+} .

3.6.5 Pyrolyseverhalten

Der Abbau der Harnstoff-Komplexe ist vor allem hinsichtlich ihrer Überführbarkeit in homoleptische Cyanate von großem Interesse. Zu diesem Zweck wurden die Sr- und die Eu-Verbindung mittels DTA/TG und Hochtemperatur-in-situ-Pulverdiffraktometrie (HTPD) untersucht. Da die Daten von $[\text{Sr}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ denen der Eu-Verbindung sehr ähneln, sind diese in Kapitel 11.2.2 abgebildet. Die Ergebnisse des thermischen Abbaus werden an $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ exemplarisch vorgestellt (s. Abb. 3-12).

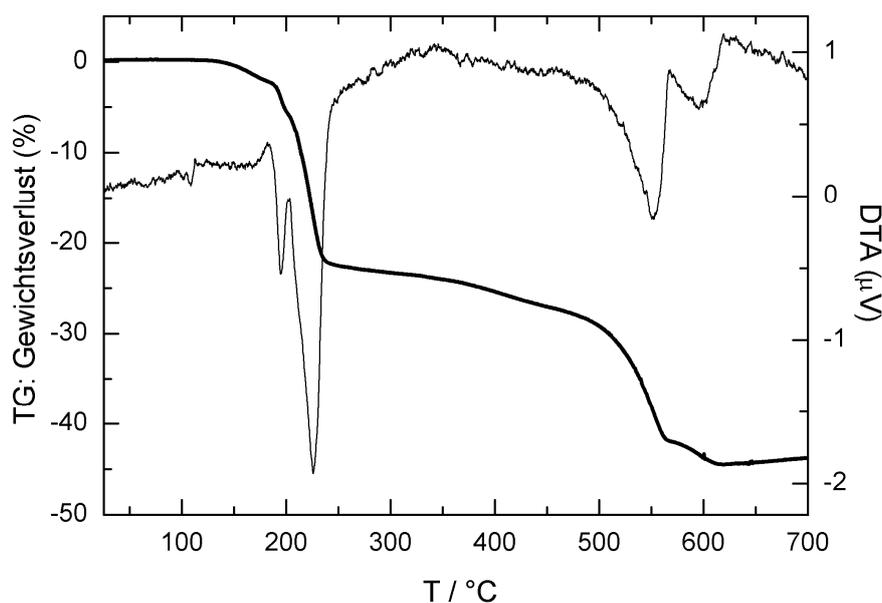


Abbildung 3-12: DTA/TG Heizkurven von $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$. Thermogravimetrie (dicke Linie, linke y-Achse) und DTA Signal (rechte y-Achse).

Der Beginn der Zersetzung von $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ kann nach der der DTA/TG-Daten bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ angenommen werden. In Übereinstimmung ist in der HTPD-Messung ab $150\text{ }^\circ\text{C}$ eine amorphe Phase bis $250\text{ }^\circ\text{C}$ detektiert worden. Die endothermen DTA-Signale bei 160 und $240\text{ }^\circ\text{C}$ in Verbindung mit einem Massenverlust von ca. 20% können dem vollständigen Verlust von Harnstoff zugeordnet werden. Ab 250 bis $500\text{ }^\circ\text{C}$ sind in der HTPD-Messung die Reflexe der homoleptischen Cyanate zu erkennen. Auf Grund der Aufspaltung des DTA-Signals kann angenommen werden, dass der Harnstoff in zwei Schritten abgegeben wird. Der erste Schritt ist die Abgabe von Ammoniak ($190\text{ }^\circ\text{C}$), während die Isocyan säure noch koordinativ an dem Metall gebunden bleibt und erst bei $230\text{ }^\circ\text{C}$ abgespalten wird. Interessanterweise wird dies nur bei der Eu-Verbindung beobachtet. Die Oxophilie der Sr-Verbindung scheint nicht ausreichend zu sein, um die Isocyan säure bei über $200\text{ }^\circ\text{C}$ noch in der Koordinationssphäre zu halten. Die hohe Oxophilie des Eu hat ebenso Auswirkungen auf

die Abbauprodukte der homoleptischen Cyanate. So zeigt der Rückstand der DTA/TG-Untersuchung nach 700 °C im Falle von $[\text{Sr}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ die Reflexe von $\beta\text{-SrCN}_2$ ^[128] während für $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ neben unbekanntem Reflexen hauptsächlich $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ ^[97] detektiert wurde. Im Vergleich zu den bereits gut untersuchten Thiocyanaten ($\text{Sr}(\text{SCN})_2$, $\text{Ba}(\text{SCN})_2$, $\text{Eu}(\text{SCN})_2$) zeigt sich, dass die Cyanate temperaturempfindlicher und nicht schmelzbar sind.^[129-131] $\text{Sr}(\text{SCN})_2$ z.B. schmilzt bei 331 °C und zersetzt sich ab 650 °C.^[131] Für $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ und $\text{Sr}(\text{OCN})_2$ kann eine Zersetzungstemperatur von ca. 500 °C angegeben werden.

3.6.6 Lumineszenz von $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ und $[\text{Sr}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]:\text{Eu}^{2+}$

Durch Aufschmelzen von $\text{Sr}(\text{SCN})_2$ und $\text{Eu}(\text{SCN})_2$ gelang es, homogen dotiertes $\text{Sr}(\text{SCN})_2:\text{Eu}^{2+}$ für Lumineszenzuntersuchungen zu synthetisieren.^[129] Da diese Vorgehensweise bei den Cyanaten nicht möglich ist, wurde wie bereit in Kapitel 3.6.1 erwähnt über die Verwendung der Amide ($\text{Sr}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$) eine homogene Dotierung in der Verbindung $[\text{Sr}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]:\text{Eu}^{2+}$ (0.5 % Eu^{2+}) erreicht. Beide Verbindungen $[\text{Sr}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]:\text{Eu}^{2+}$ und $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ zeigen starke, grüne Lumineszenz ausschließlich unter Kühlung, bei RT ist jegliche Lumineszenz gequenched. Die Aufnahme von Anregungs- und Emissionsspektren bei unterschiedlichen Temperaturen wurde im Arbeitskreis *Wickleder* (Universität Siegen) durchgeführt. In Abbildung 3-13 sind die Anregungs- und Emissionsspektren von $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ und $[\text{Sr}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]:\text{Eu}^{2+}$ bei 10 K abgebildet. Die Emissionsspektren zeigen die typische breite Bande des $4f^65d^1-4f^7$ Überganges im Eu^{2+} -Ion. In Übereinstimmung mit dem grünen Farbeindruck liegen die Emissionsmaxima bei 513 nm (19480 cm^{-1} ; Halbwertsbreite: 51 nm, 1935 cm^{-1}) für $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ und bei 501 nm (19960 cm^{-1} ; Halbwertsbreite: 55 nm, 2180 cm^{-1}) für $[\text{Sr}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]:\text{Eu}^{2+}$. Der Unterschied von 12 nm ist überraschend groß für isotype Verbindungen mit annähernd gleichem Ionenradius. Die Form der Emissionsbande entspricht nahezu einer symmetrischen Gaußfunktion. Diese Beobachtung bestätigt die Existenz von nur einer kristallographischen Eu^{2+} -Lage, wie sie in der Kristallstrukturanalyse gefunden wurde. Die Anregungsspektren weisen bei beiden Verbindungen ein breites Signal ohne jegliche Feinstruktur auf. Dies ist auf die Kopplung der 5d und 4f Elektronen im angeregten Zustand zurückzuführen. Lediglich in Ausnahmefällen ist jedoch eine ${}^7\text{F}_j$

Aufspaltung der verbleibenden $4f^6$ Konfiguration bei extrem niedrigen Dotierungsraten beobachtet worden.^[132]

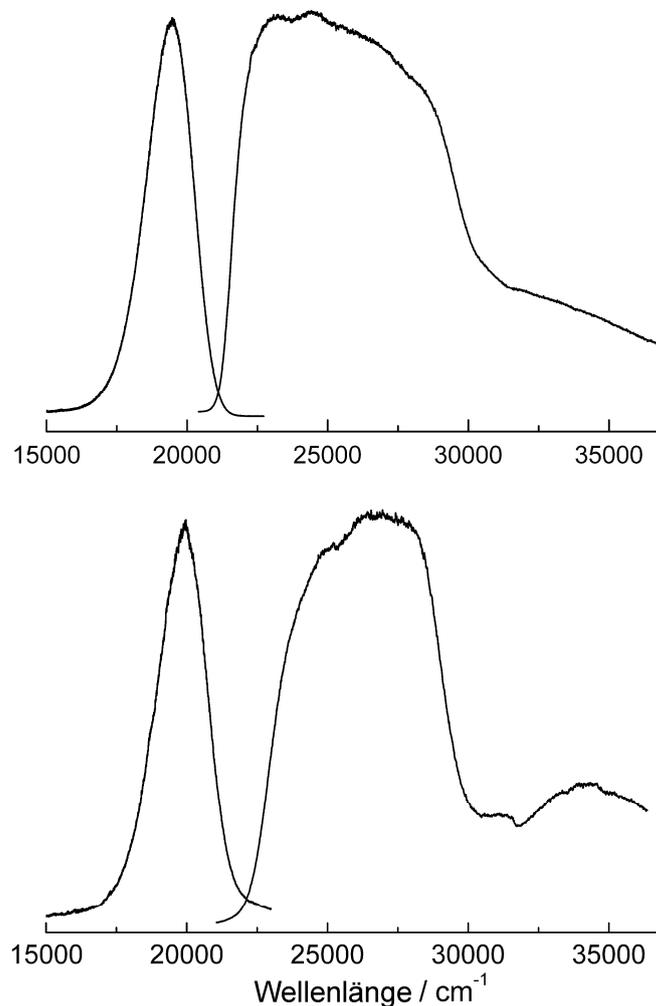


Abbildung 3-13: Anregungs- (rechts) und Emissionsspektren (links) von $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ (oben) und $[\text{Sr}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]:\text{Eu}^{2+}$ (unten).

Die Bestimmung des Maximums des niedrigsten angeregten $5d^14f^7(^7F_0)$ Zustandes kann auf Grund dieser Kopplung nur abgeschätzt werden. Die Lage des niedrigsten angeregten $5d^14f^7(^7F_0)$ Zustandes ist jedoch zur Bestimmung des Stokes-Shift von Bedeutung. Für $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ kann das Maximum bei 454 nm (22000 cm^{-1}) angenommen werden und bei $[\text{Sr}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]:\text{Eu}^{2+}$ liegt auf Grund einer Schulter die Peak-Position bei 425 nm (23500 cm^{-1}). Es lassen sich infolgedessen Stokes-Shifts von 59 nm (3500 cm^{-1}) und 76 nm (4500 cm^{-1}) berechnen. In Analogie zu der Lage der Maxima in den Emissionsspektren ist der Unterschied im Stokes-Shift der sehr ähnlichen Verbindungen nur schwer zu erklären. Die Aufnahme von Emissionsspektren im Abstand von 20 K ermöglichte es, die Abnahme der Emission quantitativ auszuwerten. Es zeigte sich, dass im Falle von $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$

über 140 K (T_{quench}) keine Emission mehr detektiert werden konnte. Die Temperatur, bei der nur noch die Hälfte der bei 10 K gemessenen Intensität vorliegt ($T_{1/2}$), lag bei 60 K. Die entsprechenden Daten der Sr-Verbindung sind $T_{\text{quench}} = 170$ K und $T_{1/2} = 65$ K. Untypisch für Thermal-Quenching ist, dass die Intensität von $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ schlagartig um 85 % zwischen 50 und 70 K abfällt. Im Normalfall wird ein linearer Verlauf beobachtet, wie es auch bei $[\text{Sr}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Sr}(\text{SCN})_2:\text{Eu}^{2+}$ der Fall ist.^[129,130] Eine weiterführende Diskussion der Lumineszenzeigenschaften ist in Kapitel 3.7.4 zusammen mit den homoleptischen Cyanaten zu finden. In diesem Kapitel sind auch die Lumineszenzparameter aller Verbindungen tabelliert (Tabelle 3-4) und es werden Vergleiche mit bereits bekannten oxidischen bzw. nitridischen Leuchtstoffen gezogen.

3.7 $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ und $\text{Sr}(\text{OCN})_2$

3.7.1 Synthese

Die Analyse des Pyrolyseverhaltens von $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ und $[\text{Sr}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ (Kapitel 3.6.5) legt die Annahme nahe, dass die Verbindungen bei erhöhten Temperaturen in die korrespondierenden Cyanate zu überführen sind. Im Vakuum (10^{-3} mbar) konnte der koordinierende Harnstoff bei 200 °C quantitativ abgetrennt werden (für eine genaue Synthesevorschrift siehe Kapitel 11.2.3).

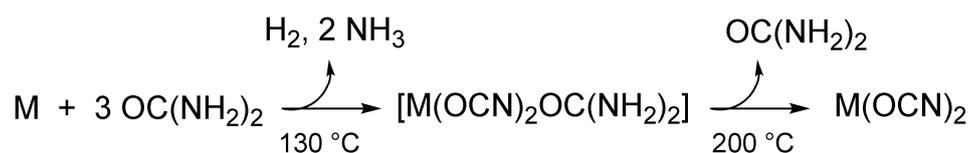


Abbildung 3-14: Reaktionsweg der Bildung der homoleptischen Cyanate $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ und $\text{Sr}(\text{OCN})_2$ ausgehend von den Metallen ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Eu}$) und Harnstoff ($\text{OC}(\text{NH}_2)_2$).

Die Temperatur liegt somit ca. 50 °C unter der Temperatur, die bei der DTA/TG-Analyse bei Normaldruck beobachtet wurde. Abbildung 3-14 gibt das gesamte Reaktionsschema ausgehend von den Metallen (Sr, Eu) und Harnstoff bis zu den homoleptischen Cyanaten wieder. Die C/H/N-Analyse der Endprodukte (Kapitel 11.2.3) sowie die Pulverdiffraktogramme und IR-Spektren belegen den phasenreinen Ablauf der gesamten Reaktion über zwei Schritte.

3.7.2 Struktur von $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ und $\text{Sr}(\text{OCN})_2$

Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme beider Verbindungen konnten in der orthorhombischen Raumgruppe $Fddd$ indiziert werden. Die Raumgruppe wie auch die Gitterparameter der Indizierung weisen auf eine Isotypie der Cyanate zu der Verbindung $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ hin.^[133-135] Die Kristallstruktur von $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ wurde erstmalig 1947 bestimmt und bisher weiter verfeinert. Mit den aktuellen Daten von $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ ^[133] als Startwerte wurden die Strukturen von $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ und $\text{Sr}(\text{OCN})_2$ mittels Rietveldverfeinerung angepasst. Die Kristallstruktur wird bei diesem Modell von nur drei symmetrieunabhängigen Lagen aufgebaut (Sr, C, N/O), so dass O und N auf derselben Position zu liegen kommen und mit einem Besetzungsfaktor von 0.5 verfeinert wurden. Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme konnten durch verschiedene Temperschnitte noch verbessert werden (vgl. Kapitel 11.2.3). Es zeigte sich jedoch, dass die Kristallinität der Proben zwar eine Verfeinerung der Schweratome zuließ, aber die Positionen der Leichtatome festgehalten werden mussten.

Tabelle 3-3: Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $\text{Sr}(\text{OCN})_2$ und $\text{Eu}(\text{OCN})_2$.

Summenformel	$\text{Sr}(\text{OCN})_2$	$\text{Eu}(\text{OCN})_2$
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		$Fddd$ (Nr. 70)
Gitterkonstanten / Å	$a = 6.1510(4)$ $b = 11.2675(7)$ $c = 11.8475(9)$	$a = 6.1514(6)$ $b = 11.2863(12)$ $c = 11.8201(12)$
Zellvolumen / Å ³	821.11(13)	820.63(15)
Formeleinheiten Z pro Zelle		8
röntgenographische Dichte ρ / g·cm ⁻³	2.78	3.82
Diffraktometer		STOE Stadi P
Strahlung / pm, Monochr.	Cu-K α_1 (154.06), Ge	Mo-K α_1 (70.933), Ge
Messtemperatur / K		293(2)
Messbereich / °	$5 \leq \theta \leq 30$	$3 \leq \theta \leq 20$
Anzahl Datenpunkte	5012	3220
Anzahl beobachteter Reflexe	31	100
Parameter	29	29
Programm		GSAS, EXPGUI
Gütefaktoren	$R_p = 0.0340$ $R_p = 0.0370$ (background) $wR_p = 0.0427$ $wR_p = 0.0451$ (background) $R_F^2 = 0.0277$ $\chi^2 = 1.046$	$R_p = 0.0471$ $R_p = 0.0490$ (background) $wR_p = 0.0593$ $wR_p = 0.0622$ (background) $R_F^2 = 0.0272$ $\chi^2 = 1.222$

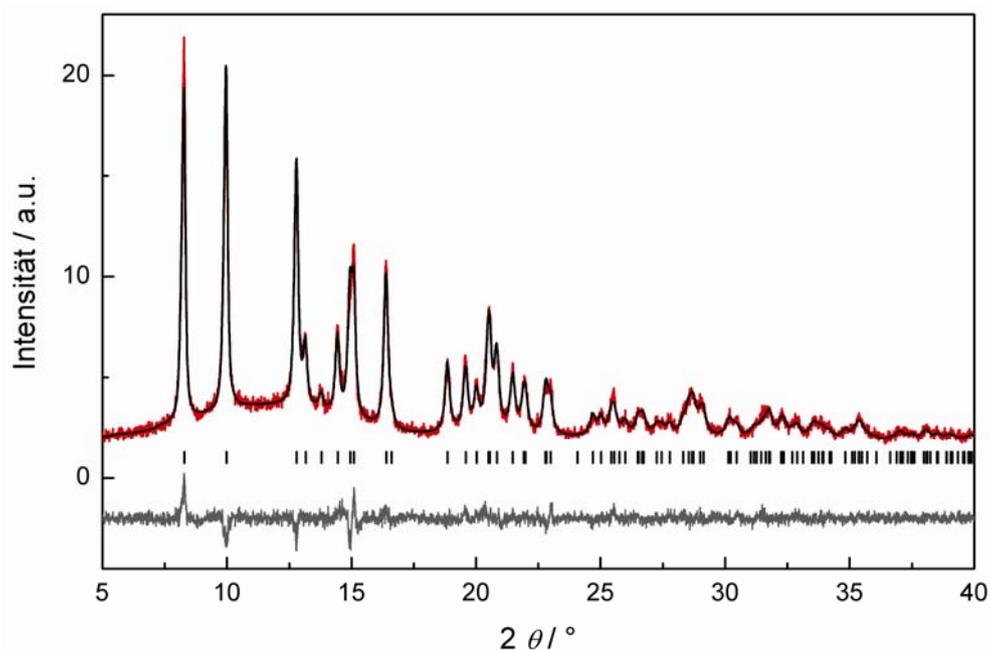


Abbildung 3-15: Beobachtetes (rot) und berechnetes (schwarz) Röntgenpulverdiffraktogramm (Mo-K α_1) sowie Differenzplot (unten) und mögliche Reflexpositionen (Striche) von Eu(OCN) $_2$.

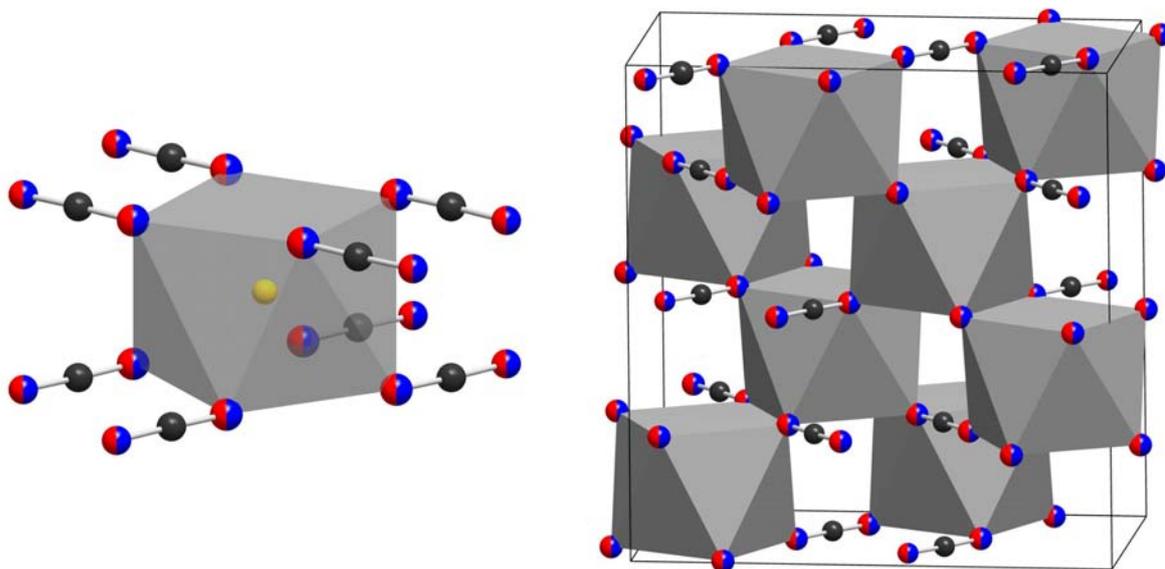


Abbildung 3-16: Links, Abbildung des M(OCN) $_8$ -Polyeders; rechts, erweiterte Elementarzelle von M(OCN) $_2$ Blickrichtung entlang [100]. Die Verknüpfung jedes Polyeders an vier weitere Polyeder ist aus Gründen der Übersichtlichkeit vernachlässigt. Eu gelb, C schwarz und N/O-Lagen blau/rot.

Die Ergebnisse der Rietveldverfeinerung sind in Tabelle 3-3 zusammengefasst, Abbildung 3-15 zeigt das zugehörige Pulverdiffraktogramm mit Anpassung und Differenzplot der Eu-Verbindung. Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter sowie die Abbildung der Verfeinerung von Sr(OCN) $_2$ sind in Kapitel 11 aufgelistet.

$\text{Eu}(\text{OCN})_2$ und $\text{Sr}(\text{OCN})_2$ kristallisieren isotyp, wobei die Eu-Verbindung auf Grund des kleineren Kationenradius (Ionenradius: Eu^{2+} 1.39 Å, Sr^{2+} 1.40 Å bei einer Koordinationszahl von VIII)^[110] eine minimal kleinere Elementarzelle aufweist. Die Verfeinerung zeigt, dass die korrespondierenden Thiocyanate in einer anderen Struktur, aber mit ähnlichen Koordinationspolyedern der Kationen kristallisieren.^[131] Jedes Kation ist unter Ausbildung eines quadratischen Anitprismas von acht Liganden umgeben (s. Abb. 3-16). Die Gestalt wie auch die Abstände des Koordinationspolyeders ($[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$: Eu-N/O 2.558(6) - 2.710(8); $\text{Eu}(\text{OCN})_2$: 2.6403(2) - 2.7204(2)) sind somit sehr ähnlich zur harnstoffhaltigen Ausgangsverbindung. Die in der Harnstoff-Verbindung auftretende Verknüpfung der Polyeder über zwei Flächen zu unendlichen Strängen wird in der Struktur der homoleptischen Cyanate zugunsten einer vierfachen Kantenverknüpfung aufgebrochen.

3.7.3 Spektroskopische Charakterisierung

In Abbildung 3-11 ist das IR-Spektrum von $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ zusammen mit der Harnstoff-Verbindung abgebildet. Das nahezu identische IR-Spektrum von $\text{Sr}(\text{OCN})_2$ ist in Kapitel 11.2.2 zu finden. Das Schwingungsspektrum zeigt die charakteristischen Schwingungen der Cyanat-Gruppe bei 2204 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$), 1304 cm^{-1} (δOCN), 1211 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$), 617 cm^{-1} (δOCN) und ist damit vergleichbar mit den gut untersuchten Alkalimetalcyanaten.^[136] Die Streckschwingungen der Sr-Verbindung sind, wie bei den Harnstoff-Komplexen auch zu beobachten ist, zu etwas höheren Energien verschoben.

3.7.4 Lumineszenz von $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ und $\text{Sr}(\text{OCN})_2:\text{Eu}^{2+}$

Beide Verbindungen zeigen starke, blau-grüne Lumineszenz ausschließlich unter Kühlung; bei RT ist jegliche Lumineszenz gequenched. Die Aufnahme von Anregungs- und Emissionsspektren bei unterschiedlichen Temperaturen wurde im Arbeitskreis von *Wickleder* (Universität Siegen) durchgeführt. In Abbildung 3-17 sind die Anregungs- und Emissionsspektren von $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ und $\text{Sr}(\text{OCN})_2:\text{Eu}^{2+}$ bei 10 K abgebildet. In Tabelle 3-4 sind die Lumineszenzeigenschaften aller in diesem Kapitel untersuchten Verbindungen zusammen mit $\text{Sr}(\text{SCN})_2:\text{Eu}^{2+}$ als Referenz zusammengefasst.^[129]

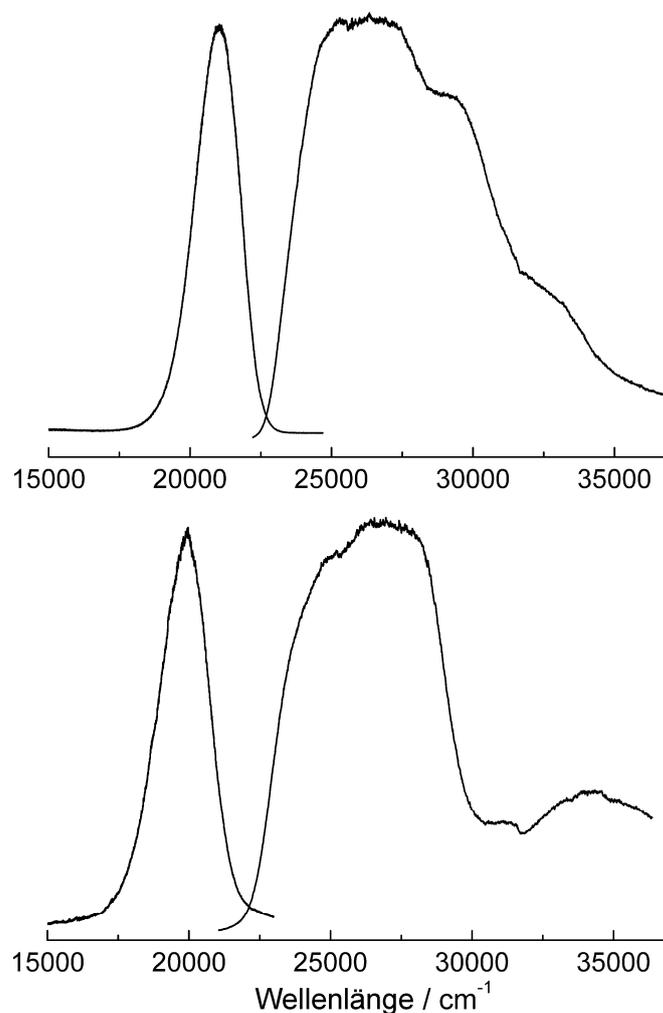


Abbildung 3-17: Anregungs- (rechts) und Emissionsspektren (links) von $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ (oben) und $\text{Sr}(\text{OCN})_2:\text{Eu}^{2+}$ (unten).

Die Emissionsspektren zeigen die typische breite Bande des $4f^65d^1-4f^7$ Überganges im Eu^{2+} -Ion. In Übereinstimmung mit dem blau-grünen Farbeindruck liegen die Emissionsmaxima bei 475 nm (21040 cm^{-1} ; Halbwertsbreite: 42 nm, 1870 cm^{-1}) für $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ und bei 457 nm (21900 cm^{-1} ; Halbwertsbreite: 44 nm, 2115 cm^{-1}) für $\text{Sr}(\text{OCN})_2:\text{Eu}^{2+}$. Der Unterschied von 18 nm fällt für isotype Verbindungen mit annähernd gleichem Ionenradius sehr groß aus. Auch die Stokes-Shifts ($\text{Eu}(\text{OCN})_2$: 53 nm; $\text{Sr}(\text{OCN})_2:\text{Eu}^{2+}$: 36 nm) weisen in Analogie zu den Harnstoff-Komplexen einen relativ großen Unterschied auf. Die Stokes-Shifts sind im Gegensatz zu den Harnstoff-Komplexen jedoch kleiner, da die Struktur der homoleptischen Cyanate wesentlich starrer ist und somit eine große Veränderung des Eu^{2+} -Anionen-Abstandes bei angeregten Zuständen verhindert wird. Der Harnstoff-Ligand übt einen kovalenten Einfluss auf die Koordinationssphäre des Eu^{2+} -Ions aus und es kommt somit zu einem nephelauxetischen Effekt, der zu einer

bathochromen Verschiebung der Emission führt. Die Emissionsmaxima der Harnstoff-Verbindungen liegen in der Region der Thiocyanate (Tabelle 3-4),^[129] während die homoleptischen Cyanate im Vergleich dazu eine deutliche Blauverschiebung aufweisen.

Tabelle 3-4: Lumineszenzeigenschaften von $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$, $[\text{Sr}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Eu}(\text{OCN})_2$, $\text{Sr}(\text{OCN})_2:\text{Eu}^{2+}$, und $\text{Sr}(\text{SCN})_2:\text{Eu}^{2+}$ ^[129] bei 10 K.

	$[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$	$[\text{Sr}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]:\text{Eu}^{2+}$	$\text{Eu}(\text{OCN})_2$	$\text{Sr}(\text{OCN})_2:\text{Eu}^{2+}$	$\text{Sr}(\text{SCN})_2:\text{Eu}^{2+}$
$\lambda_{\text{emmax}} / \text{nm}$	513	501	475	457	508
$\nu_{\text{emmax}} / \text{cm}^{-1}$	19480	19960	21040	21900	19685
FWHM / cm^{-1} (nm)	1935 (51)	2180 (55)	1870 (42)	2115 (44)	1550 (40)
$\lambda_{\text{exmax}} / \text{nm}$	454	425	422	421	426
$\nu_{\text{exmax}} / \text{cm}^{-1}$	22000	23500	23700	23770	23474
Stokes-Shift / cm^{-1} (nm)	3500 (59)	4500 (76)	2660 (53)	1870 (36)	3789 (82)
$T_{\text{quench}} / \text{K}$	140	170	140	160	220
$T_{1/2} / \text{K}$	60	65	35	65	157

Die Kristallstrukturen von $\text{Sr}(\text{OCN})_2$ und $\text{Sr}(\text{SCN})_2$ sind zwar nicht isotyp (vgl. Kapitel 3.7.2), aber die Übereinstimmung in den Koordinationspolyedern der Sr^{2+} -Ionen bietet eine gute Grundlage für die Vergleichbarkeit der Verbindungen. Folglich führt der formale Ersatz von Schwefel im Thiocyanat durch Sauerstoff im Cyanat zu einer deutlichen Blauverschiebung (Tabelle 3-4). Diese Beobachtung lässt sich mit der höheren Ionizität von oxidischen im Vergleich zu sulfidischen Wirtsgittern erklären und ist auf die Anhebung der $4f^65d^1$ Zustände im Eu^{2+} -Ion zurückzuführen (nephelauxetischer Effekt). Die hohe Ionizität des Cyanat-Wirtsgitters und die damit einhergehende Blauverschiebung wird im Vergleich mit anderen Lumineszenzmaterialien deutlich: So liegen die Emissionsmaxima von Nitriden ($\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$: $\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$,^[137] $\lambda_{\text{max}} = \text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$: 620 nm ^[138]) wie auch von Oxiden ($\text{SrO}:\text{Eu}^{2+}$: $\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$ ^[139]) bei deutlich niedrigeren Energien.

Emissionsspektren bei unterschiedlichen Temperaturen (vgl. Kapitel 3.5.6) zur Analyse des Thermal-Quenching wurden auch für $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ und $\text{Sr}(\text{OCN})_2:\text{Eu}^{2+}$ aufgenommen. Die erhaltenen Daten T_{quench} und $T_{1/2}$ sind in Tabelle 3-4 aufgelistet und Abbildung 3-18 zeigt den Verlauf der integralen Fluoreszenzintensitäten mit der Temperatur.

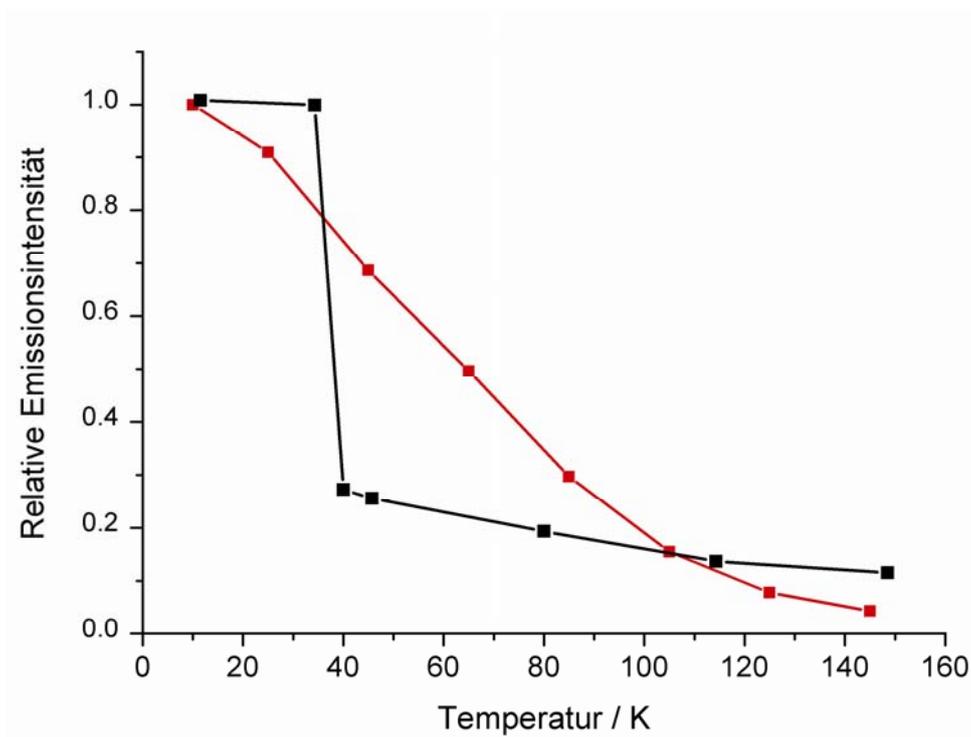


Abbildung 3-18: Abhängigkeit der integralen Fluoreszenzintensitäten von der Temperatur. $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ (schwarz) und $\text{Sr}(\text{OCN})_2:\text{Eu}^{2+}$ (rot).

Wie bereits bei den Harnstoff-Komplexen beobachtet (Kapitel 3.6.6) unterscheidet sich der Verlauf des Thermal-Quenching von $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ und $\text{Sr}(\text{OCN})_2:\text{Eu}^{2+}$ deutlich. Die Fluoreszenzintensität der Eu-Verbindung fällt schlagartig zwischen 35 und 40 K um 80 % ab. Da der plötzliche Abfall der Intensität sowohl bei beiden reinen Eu-Verbindungen zu beobachten ist, sowie die Tatsache, dass die Spektren auf Grund des außergewöhnlichen Phänomens mehrmalig gemessen worden sind, ist ein systematischer Fehler auszuschließen. Es scheint sich hierbei um ein intrinsisches Phänomen der Europiumcyanate zu handeln.

4 Nitridosilicate in Verbindung mit Carbodiimid-Gruppen

4.1 Einleitung

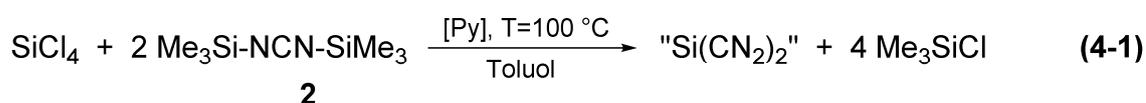
Silicate, Nitridosilicate und Oxonitridosilicate haben sich als Funktionsmaterialien auf dem Gebiet der Phosphore für warm-weiße LEDs einen Namen gemacht.^[47,140] Die aus $[\text{Si}(\text{N},\text{O})_4]$ -Tetraedern aufgebauten Strukturen zeichnen sich durch eine hohe thermische wie auch mechanische Belastbarkeit aus. Besonders die Erdalkalimetallverbindungen wurden auf Grund der Dotierbarkeit mit Eu^{2+} -Ion intensiv untersucht.^[47,137,141-143] Der paritätserlaubte $4f^6 5d^1 - 4f^7$ Bandübergang im Eu^{2+} -Ion macht diese Verbindungen mit Quantenausbeuten bis zu 100 % zu idealen Wirtsgittern für Phosphore, welche in phosphor-konvertierten LEDs (pcLEDs) zum Einsatz kommen.^[48] Durch die hohe Kovalenz der Si-N-Bindung und der damit einhergehenden Rotverschiebung der Eu^{2+} -Emission (nephelauxetischer Effekt) hat man im Falle der Nitridosilicate rote Phosphore mit hohem industriellen Potential in der Hand. Durch den gezielten Einbau von Sauerstoff und die Erschließung des Gebietes der Oxonitridosilicate ist man nun in der Lage die Emissionswellenlänge im Bereich Grün-Gelb-Rot einzustellen. Hierbei ist eine Korrelation der Wellenlänge mit dem Sauerstoffgehalt der Eu^{2+} -Koordinationsphäre zu beobachten. Die industriell eingesetzten Leuchtstoffe $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 505 \text{ nm}$)^[144] $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 537 \text{ nm}$)^[46] und $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ nm}$)^[138] belegen eindrucksvoll diesen Zusammenhang.

Über Silicate, die zu O^{2-} isolobale Gruppen Imid (NH_2^-) oder Carbodiimid (CN_2^{2-}) enthalten, gibt es bisher nur wenige Berichte.^[145-148] So ist nicht nur die Strukturchemie solcher Verbindungen von Interesse, sondern unter Umständen ließe sich das Tuning der Lumineszenzeigenschaften durch den Einbau neuer Gruppen in das Silicatgerüst oder als Anionen verbessern. In der Klasse der Imidosilicate^[146,148] gibt es bisher nur Berichte über sehr labile Alkalimetallverbindungen, die auf Grund ihrer Instabilität für zukünftige Anwendungen keine Rolle spielen dürften. Interessanter erscheint es daher, hydrolysestabile Carbodiimid-Gruppen in Nitridosilicate einzubauen. Hierbei konnte auf die große Erfahrung im Bereich der C/N-^[21-23,35,111] wie auch der Si/N-Chemie^[37] zurückgegriffen werden und möglicherweise führt der Einbau von stäbchenförmigen Carbodiimid-Ionen zu einer Aufweitung des Si/N-Gerüsts. Im folgenden Kapitel wird die Synthese von porösen

Nitridosilicaten mittels Carbodiimid-Ionen diskutiert und über die bisher in der Literatur bekannten Zugänge zu Carbodiimidosilicaten berichtet.

4.2 Stand der Forschung

Riedel et al. berichteten 1997 über die erste Synthese kristalliner Feststoffe im ternären Gebiet Si/C/N. Ausgehend von Siliciumtetrachlorid als Edukt und Bis(trimethylsilyl)carbodiimid (**2**) wurde unter Pyridin-Katalyse (Py) in Toluol als erster Schritt ein Gel dargestellt (Gl. 4-1).^[145,149]



Nach Abdestillation des Nebenprodukts Me₃SiCl und Calcination bei 350 °C wurde ein amorpher Feststoff mit der ungefähren Zusammensetzung (CH₃)₃Si-NCN-[Si₄(NCN)₈]-Si(CH₃)₃ erhalten, der im Folgenden als „Si(CN₂)₂“ bezeichnet wird. Mittels in-situ röntgenographischer Messungen wurde gezeigt, dass sich „Si(CN₂)₂“ bereits ab 400 °C in kubisches, polykristallines Silicumbiscarbodiimid (Si(CN₂)₂) umwandelt, welches die Topologie einer *anti*-Cuprit-Struktur aufweist (vgl. Abb. 4-1). Bei Temperaturen über 900 °C wird über die Zersetzung zu nanokristallinem Si₂CN₄ berichtet (Gl. 4-2).^[145]



Die Struktur der Verbindung Si₂CN₄ wurde ebenfalls aus in-situ röntgenographischen Messungen abgeleitet. Sie kristallisiert demzufolge in der Raumgruppe *Aba2* und ist aus Schichten kondensierter [SiN₃(CN₂)]-Tetraeder aufgebaut, die entlang [010] durch Carbodiimid-Einheiten verknüpft sind. Die Struktur kann somit von der des Minerals Sinoit (Si₂N₂O) durch Ersatz der Sauerstoffatome mit Carbodiimid abgeleitet werden. Die Umgebung des Si-Atoms ist in Abbildung 4-1 dargestellt. Dabei fällt auf, dass die berechneten Bindungslängen der Strukturanalysen sowohl für kristallines Si(CN₂)₂ als auch für Si₂CN₄ deutliche Fragen aufwerfen. So liegen C-N-Abstände in allen bisher beobachteten Cyanamiden und Carbodiimiden nicht unter 1.15 Å.^[150] Des Weiteren sind in Nitridosilicaten bisher keine Si-N-Abstände in eckenverknüpften Tetraedern unter 1.60 Å bzw. über 1.82 Å beschrieben worden.^[38,151] Am fragwürdigsten sind allerdings die Si-N-C-Winkel (Abb. 4-1), die im Falle von Si(CN₂)₂ bei 180° liegen und auf Grund der freien Elektronenpaare an den

N-Atomen deutlich von 180° abweichen sollten. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der von *Riedel* beschriebene Syntheseweg zwar Carbodiimidosilicate liefert, deren strukturelle Aufklärung aber wahrscheinlich noch nicht endgültig abgeschlossen ist. So konnten die für $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ und Si_2CN_4 beschriebenen Pulverdiffraktogramme in dieser Arbeit nicht beobachtet werden (vgl. Kapitel 4.4). Die Synthese des ersten $\text{Si}(\text{CN}_2)_4^{4-}$ -Anions und dessen strukturelle Aufklärung untermauern diese Zweifel.^[152]

2008 gelang es der Arbeitsgruppe um *Meyer* mittels Metathesereaktionen die ersten kristallinen Carbodiimidosilicate darzustellen und an Einkristallen die Struktur dieser neuen Verbindungsklasse zweifelsfrei aufzuklären.^[152] Die Synthese ist exemplarisch an $\text{RbLaSi}(\text{CN}_2)_4$ dargestellt (Gl. 4-3), dessen Si-Umgebung in Abbildung 4-1 verdeutlicht ist.



Die Bindungslängen dieser Verbindung decken sich mit den literaturbekannten Daten. Weiterhin zeigt der Si-N-C-Winkel von $122.7(7)^\circ$ (Abb. 4-1) den starken Einfluss des freien Elektronenpaares am N-Atom.

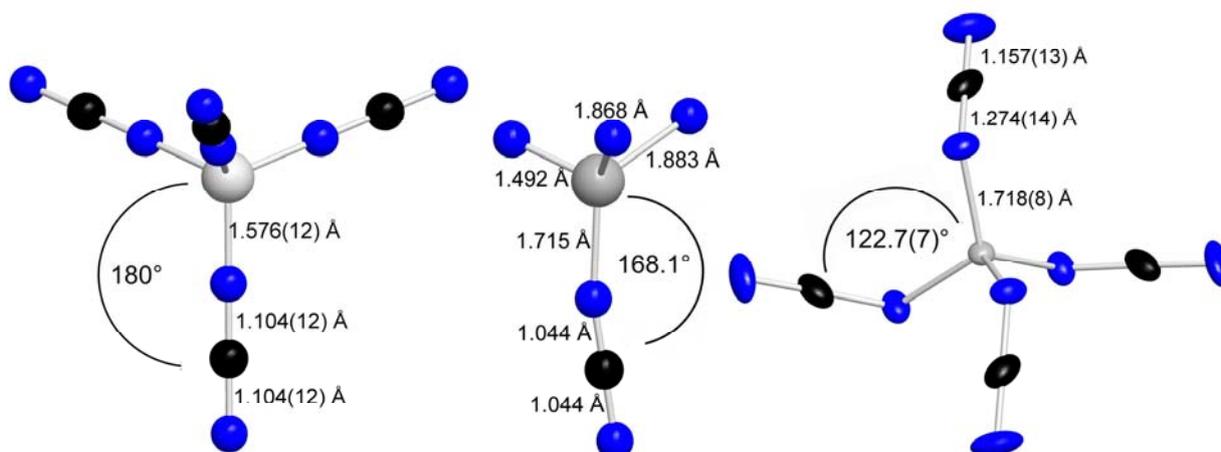


Abbildung 4-1: Umgebung der Si-Atome in $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ links,^[145] Si_2CN_4 ^[145] Mitte (Literaturdaten sind teils ohne Standardabweichungen) und $\text{RbLaSi}(\text{CN}_2)_4$ rechts^[152] Si-Atome grau, N-Atome blau und C-Atome schwarz.

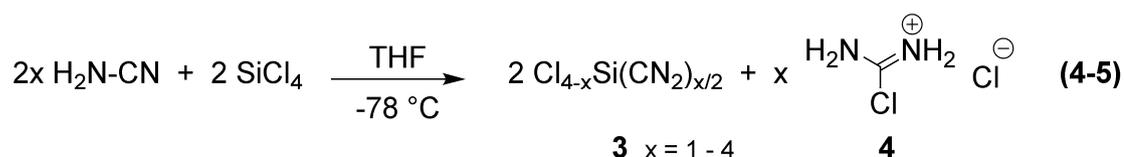
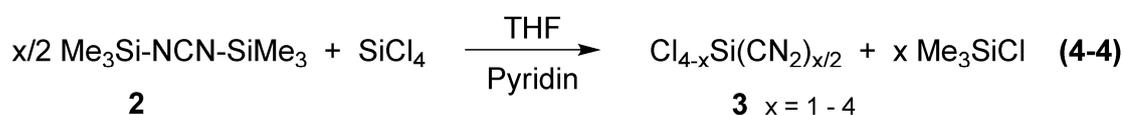
Somit bilden die Verbindungen vom Typ $\text{MLnSi}(\text{CN}_2)_4$ ($M = \text{Alkalimetall}$, $\text{Ln} = \text{Lanthanoid}$) die ersten Vertreter von inselförmigen Carbodiimidosilicaten. Über höhere Kondensationsgrade, wie auch über Carbodiimide als nicht an Si gebundene Anionen in Silicaten, gibt es bisher keine Berichte. Vor allem Letzteres könnte auf Grund der stäbchenförmigen Gestalt von Carbodiimid-Ionen zur unterstützenden Bildung von Kanälen herangezogen werden. Carbodiimid-Gruppen eingelagert in Nitridosilicate könnte somit ein

erster Schritt zur templatgestützten Synthese von zeolithanalogen Nitridosilicaten darstellen. Um dies zu erreichen, sind allerdings carbodiimidhaltige Precursoren und Tieftemperatur-Synthesewege für Nitridosilicate eine wichtige Voraussetzung. So werden in den nächsten Kapiteln zwei Syntheserouten zu carbodiimidhaltigen Precursoren beschrieben und am Beispiel der Verbindung $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$ der erste Vertreter eines Oxonitridosilicats mit eingelagerten Carbodiimid-Ionen vorgestellt.

4.3 Einbau von Carbodiimid-Gruppen in $\text{Si}(\text{NH})_2$

4.3.1 Synthese und Charakterisierung

Ausgehend von der bereits etablierten Synthese des Precursors Siliciumdiimid ($\text{Si}(\text{NH})_2$)^[11,36] wurde versucht, über die Cokondensation mit Cyanamid oder Bis(trimethylsilyl)carbodiimid (**2**) einen $\text{Si}(\text{NH})_{2-x}(\text{CN}_2)_x$ -Precursor zu synthetisieren. Hierzu wurde im ersten Schritt Siliciumtetrachlorid in THF laut Gleichung 4-4 oder 4-5 umgesetzt. Die entstehenden carbodiimierten Siliciumchloride **3** wurden dann durch Einkondensieren von Ammoniak (Gl. 4-6) aminiert.



Der genaue präparative Ablauf und weitere Analytik sind in Kapitel 11.2.4 beschrieben. Die Umsetzung mit Cyanamid (Gl. 4-5) bietet den Vorteil, dass Chlorformamidiniumchlorid (**4**) als Feststoff anfällt und mittels einer Schlenkfritte abgetrennt werden kann. Das Salz ist die formale Addition von zwei Äquivalenten HCl an Cyanamid.^[153] **4** stellt ein interessantes Reagenz zum Abfangen von Ammoniak dar, da HCl im Vakuum ab 120 °C wieder abgegeben wird und sich Cyanamid zurückbildet. Die Lösung von **3** in THF wurde mittels ²⁹Si-NMR Spektroskopie bei -40 °C analysiert (Abb. 4-2). Es zeigt sich, dass bei Zugabe von nur einem Äquivalent Cyanamid nicht ausschließlich die mono-carbodiimierte Spezies **3** ($x = 1$) gebildet wird, sondern eine statistische Verteilung aller vier möglichen Derivate entsteht (Abb. 4-3).

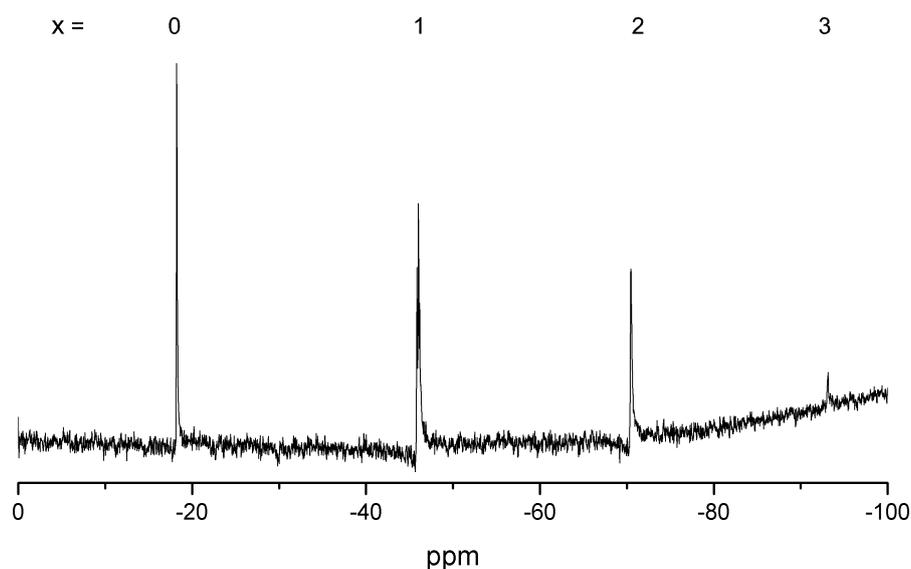


Abbildung 4-2: ^{29}Si -NMR-Spektrum in CDCl_3 der Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Cyanamid (1:1) nach Filtration von **4** bei -40°C . Die Signale entsprechen **3** mit unterschiedlichem Carbodiimidgehalt x .

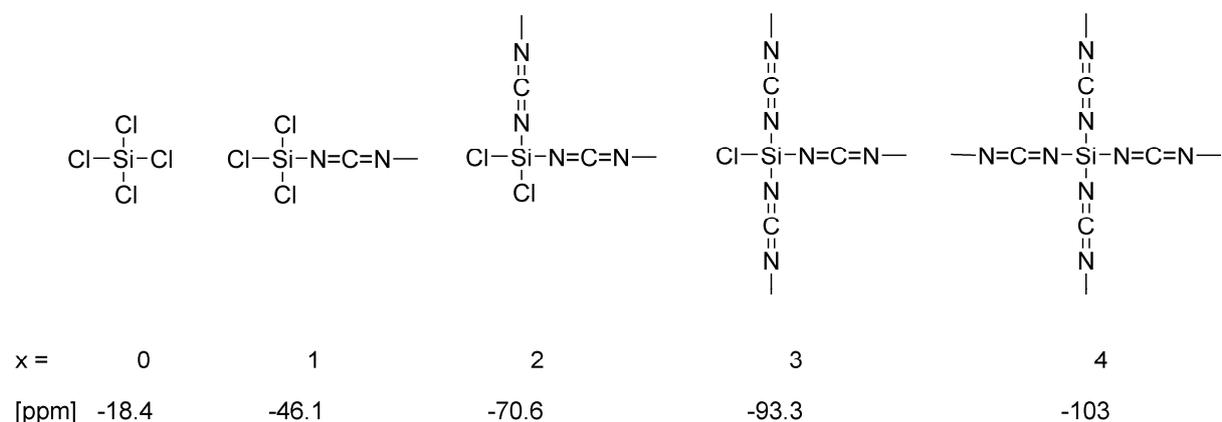


Abbildung 4-3: Mögliche Verbindungen **3** mit unterschiedlichem Carbodiimidgehalt x und deren chemische Verschiebungen (in ppm).

Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von -18.4 ppm kann dem Edukt SiCl_4 zugeordnet werden.^[154] Die weiteren drei Signale bei -46.1 , -70.6 und -93.3 ppm weisen auf das Vorliegen von verschieden stark verknüpften Fragmenten abnehmender Häufigkeit mit der Zusammensetzung **3** gemäß Abbildung 4-3 hin. Den höchsten Kondensationsgrad von $x = 4$ weist die Verbindung „ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ “ auf, für die eine chemische Verschiebung von -103 ppm (FK-NMR) berichtet wurde.^[145] Auf Grund der Schwerlöslichkeit wird diese Verbindung in dem Lösungs-NMR-Spektrum nicht detektiert (Abb. 4-2). Die Zuordnung der

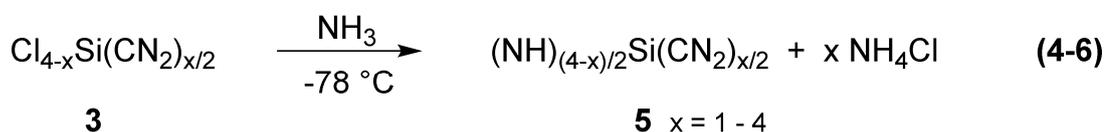
NMR-Signale ist auf Grund der Hochfeldverschiebung von N-Substituenten bei Si-Atomen möglich. Beispielhaft ist dies in Abbildung 4-4 an der Reihe $\text{Me}_x\text{Si}(\text{NMe}_2)_{4-x}$ gezeigt.^[154]

	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ (\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$
[ppm]	5.9	-1.7	-17.5	-28.1

Abbildung 4-4: Chemische Verschiebungen in der Reihe $\text{Me}_x\text{Si}(\text{NMe}_2)_{4-x}$ in ppm.^[154]

Die erhöhte Hochfeldverschiebung der Verbindungen **3** ist auf die Cl-Atome zurückzuführen. Dies zeigt der Vergleich der Verbindungen $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ (5.9 ppm) und $\text{Cl}_3\text{SiNMe}_2$ (-25.5 ppm).

Die Begünstigung des Kondensationsgrades $x = 1$ konnte mittels unterschiedlicher Temperaturen, Konzentrationen oder Lösemittel nicht erreicht werden. Es zeigte sich lediglich, dass bei höheren Temperaturen ($> -40\text{ }^\circ\text{C}$) und bei längerer Lagerung der Lösung vermehrt höher kondensierte Spezies gebildet werden. Folglich wurde das Ammoniak zügig und unter Vermeidung von erhöhten Temperaturen ($> -40\text{ }^\circ\text{C}$) nach Abtrennung von **4** sofort in die THF-Lösung einkondensiert (Gl. 4-6).



Das farblose Produkt ist ein Gemenge aus **5** und Ammoniumchlorid. Das Ammoniumchlorid wurde analog zur Synthese von $\text{Si}(\text{NH})_2$ im Ammoniakstrom bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt (s. Kapitel 11.2.4). In Abbildung 4-5 ist das entsprechende FTIR-Spektrum des Rohproduktes zusammen mit dem von reinem **5** abgebildet. Das Vorliegen von Ammoniumchlorid zeigen die Banden bei 3141 , 3047 cm^{-1} ($\nu\text{N-H}$) und 1404 cm^{-1} ($\delta\text{N-H}$).^[155,156] Die Schwingungen der Carbodiimid-Einheiten sind im Precursor bei 2194 cm^{-1} ($\nu\text{C=N}$) und 591 cm^{-1} (δNCN) zu erkennen.^[149] Das Auftreten von Absorptionen im Wellenzahlbereich von $1200 - 800\text{ cm}^{-1}$ ist Si-N-Schwingungen zuzuordnen.^[54] Nach der Behandlung im Ammoniakstrom sind keine Schwingungen von Ammoniumchlorid mehr zu erkennen. In **5** sind lediglich noch die Schwingungen der Carbodiimid-Gruppe (2212 cm^{-1} ($\nu\text{C=N}$), 587 cm^{-1} (δNCN)), der Amin-Gruppen (3390 cm^{-1} ($\nu\text{N-H}$)) und des Si-N-Gerüsts ($1200 - 800\text{ cm}^{-1}$) vertreten.

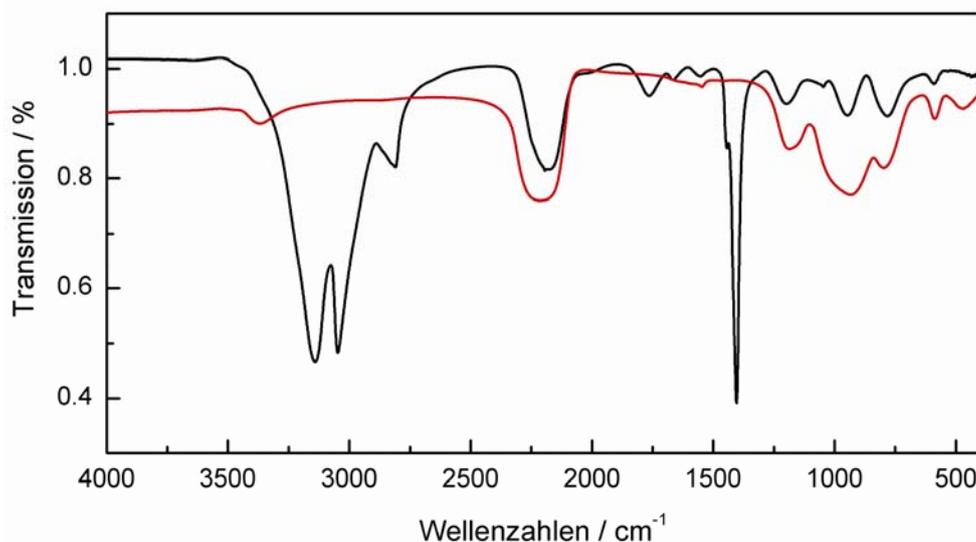


Abbildung 4-5: FTIR Spektren des Amminierungsproduktes (schwarz) und **5** (rot) nach der Entfernung von Ammoniumchlorid im Ammoniakstrom.

Es zeigt sich somit, dass mittels der beschriebenen Syntheseroute carbodiimidhaltiges $\text{Si}(\text{NH})_2$ synthetisiert werden kann, wobei es sich aber um einen inhomogenen Precursor mit unterschiedlichen Siliciumumgebungen handelt. Dies ist auf die unspezifische Reaktion des Cyanamides mit SiCl_4 zurückzuführen. Es finden sich in dem Precursor wahrscheinlich folgende Gruppen in abnehmender Häufigkeit: $\text{Si}(\text{NH})_2$, $\text{Si}_2(\text{NH})_3(\text{CN}_2)$, $\text{Si}(\text{NH})(\text{CN}_2)$, $\text{Si}_2(\text{NH})(\text{CN}_2)_3$ und $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$. Der Carbodiimidgehalt und damit das Verhältnis der einzelnen Fragmente zueinander kann mit den zur Reaktion gebrachten Äquivalenten an Cyanamid eingestellt werden.

4.3.2 Pyrolyseverhalten

Das Pyrolyseverhalten des Precursors **5** wurde im Temperaturbereich bis $1500\text{ }^\circ\text{C}$ mittels Hochtemperatur-in-situ-Pulverdiffraktometrie (HTPD), Pyrolyse im Klapprohrföfen und im HF-Ofen mit darauf folgender IR-Spektroskopie und Pulverdiffraktometrie sowie DTA/TG untersucht. Der Precursor **5** stellte sich als eine im Temperaturbereich bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$ röntgenamorphe Verbindung heraus, die sich ab $1300\text{ }^\circ\text{C}$ in kristallines $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ umwandelt. Die thermische Stabilität des Precursors konnte bis $800\text{ }^\circ\text{C}$ nachgewiesen werden. Die Zersetzung der Carbodiimid-Gruppen beginnt ab $900\text{ }^\circ\text{C}$ und ist erst nach $1000\text{ }^\circ\text{C}$ abgeschlossen. Auch in Ampullenreaktionen mit langen Temperzeiten bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ wurden im Produkt noch $\text{C}=\text{N}$ -Schwingungen detektiert.

4.4 Amorphes „Si(CN₂)₂“

Das Pyrolyseverhalten von carbodiimidhaltigem Si(NH)₂ (Kapitel 4.3.2) legt den Schluss nahe, dass sich die Carbodiimid-Einheiten bei erhöhten Temperaturen (> 900 °C) unter Dicyanentwicklung zu Nitriden abbauen, wie es auch von *Riedel* et al. beschrieben wurde.^[145,149] Da die Knüpfung neuer Si-N-Bindungen ebenfalls erhöhte Temperaturen benötigt, ist bei der Synthese von carbodiimidhaltigen Nitridosilicaten mit einer einsetzenden Zersetzung der Carbodiimideinheiten zu rechnen und es empfiehlt sich die Verwendung eines Precursors mit maximaler Carbodiimid-Konzentration. Zu diesem Zweck wurde versucht Si(CN₂)₂ nach der Vorschrift von *Riedel* et al. zu reproduzieren.^[145]

4.4.1 Synthese und Charakterisierung

In einem verkleinerten Ansatz wurde die bereits beschriebene Synthese von Si(CN₂)₂ reproduziert. Das nach dem ersten Calcinationsschritt bei 350 °C erhaltene amorphe „Si(CN₂)₂“ stimmt gemäß Elementaranalyse und IR-Spektroskopie gut mit der von *Riedel* et al. postulierten Summenformel (CH₃)₃Si-NCN-[Si₄(NCN)₈]-Si(CH₃)₃ überein.^[145,149] In ²⁹Si-FK-NMR-Spektren wurden allerdings eine Vielzahl von Signalen detektiert. Ein weiterer Abbau bei erhöhten Temperaturen zu kristallinem Si(CN₂)₂ wurde weder in Bulkproben noch bei der HTPD beobachtet. Die Substanz verhielt sich über den gesamten Temperaturbereich bis 1200 °C röntgenamorph. Für die Verbindung Si₂CN₄ konnten bei der Pyrolyse von „Si(CN₂)₂“ in der HTPD ebenfalls keine Anhaltspunkte gefunden werden.

Die einfache Synthese von „Si(CN₂)₂“ in größeren Mengen, ohne Behandlung im Ammoniakstrom wie es für Si(NH)₂ nötig ist, macht diese Verbindung dennoch zu einem interessanten Precursor. Die für „Si(CN₂)₂“ postulierte Summenformel (CH₃)₃Si-NCN-[Si₄(NCN)₈]-Si(CH₃)₃ verfügt noch über N-gebundene Trimethylsilyl-Gruppen, diese können allerdings bei erhöhten Temperaturen zu Nitriden abgebaut werden.^[157]

4.4.2 Reaktionsverhalten

Die direkte Umsetzung von „Si(CN₂)₂“ mit Metallen oder Metallnitriden analog zur Darstellung von Nitridosilicaten muss sich zur Darstellung von gemischten Nitrido-/Carbodiimidosilicaten auf Temperaturen von unter 1000 °C beschränken, da sonst Zersetzung der Carbodiimid-Gruppen eintritt. Die Erdalkalimetalle und Erdalkalimetallnitride zeigen keine ausreichende Reaktivität in diesem Temperaturbereich. Folglich wurde versucht, mittels

des deutlich reaktiveren Li_3N die Reaktivität von „ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ “ im Vergleich zu $\text{Si}(\text{NH})_2$ zu untersuchen. Im quasi-binären System $\text{Li}_3\text{N}-\text{Si}_3\text{N}_4$ ist eine Reihe von ternären Lithiumnitridosilicaten bekannt.^[158-161] Eine detaillierte Einleitung zu diesem Thema findet sich in Kapitel 5.3. An dieser Stelle sei nur kurz erwähnt, dass Li_2SiN_2 (Struktur und Eigenschaften siehe Kapitel 5.3) das bevorzugte Reaktionsprodukt bei Temperaturen von 800 -1200 °C (in geschlossenen Systemen) darstellt. Folglich lässt sich bei der Synthese von Li_2SiN_2 das Reaktionsverhalten von „ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ “ bereits unter 1000 °C untersuchen. Das Reaktionsverhalten wurde mittels DSC bis 700 °C und HTPD bis 900 °C aufgezeichnet. Ab 750 °C kommt es allerdings zur Reaktion der Kieselglaskapillaren, die als Probenträger für die HTPD dienen, mit den Edukten, so dass sich die Aussagen auf den Bereich bis 700 °C beschränken müssen.

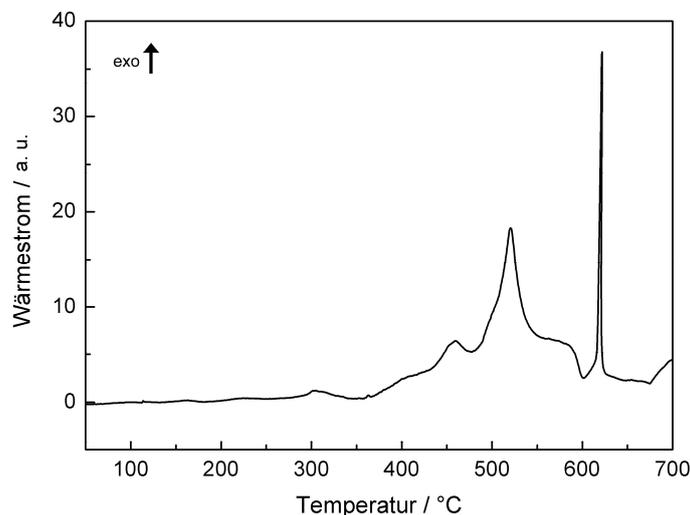


Abbildung 4-6: DSC-Messung der Reaktion zwischen „ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ “ und Li_3N im molaren Verhältnis 1:2 zwischen RT und 700 °C.

Im Falle der Reaktion von „ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ “ mit Li_3N wurden ab 450 °C die Reflexe von Li_2CN_2 im Röntgenpulverdiffraktogramm beobachtet. Die Bildung von Li_2CN_2 ist ebenfalls als Gruppe exothermer Signale von 450 bis 550 °C in der DSC-Kurve zu erkennen (Abb. 4-6). Das Auftreten von mehreren breiten Signalen deckt sich mit der Annahme, dass es sich bei „ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ “ um einen amorphen, uneinheitlichen Precursor handelt. Das scharfe Signal bei 600 °C kann womöglich der Vororganisation zu einer amorphen Li/Si/N-Phase zugeordnet werden, da keine weiteren Reflexe in der HTPD detektiert wurden. Zur Bildung von kristallinem Li_2SiN_2 kommt es erst ab 800 °C. Die Reaktion von „ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ “ mit Li_3N kann somit laut Gleichung 4-7 zusammengefasst werden.

Das Reaktionsverhalten von $\text{Si}(\text{NH})_2$ ist auf eine Kondensation zu amorphen Si_3N_4 unter Ammoniakabspaltung zurückzuführen. Es wird in der DSC-Kurve lediglich ein exothermes Signal bei 600 °C detektiert, das ebenfalls einer Vororganisation zu einer amorphen Li/Si/N-Phase zugeordnet werden kann. In der HTPD sind keine Reflexe bis 700 °C zu beobachten und die Bildung von kristallinem Li_2SiN_2 setzt ab 800 °C ein. Die Reaktion von $\text{Si}(\text{NH})_2$ mit Li_3N kann daher laut Gleichung 4-8 beschrieben werden. Es zeigt sich, dass „ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ “ in Form einer Metathesereaktion die Carbodiimid-Liganden bereits ab 450 °C gegen Nitrid austauscht. Folglich wird die Synthese von gemischten Carbodiimid-Nitridosilicaten bei einem Überschuss an Stickstoff oder Nitrid nur schwer realisierbar sein.



„ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ “ ist allerdings auf Grund des unterschiedlichen Reaktionsverhaltens zu $\text{Si}(\text{NH})_2$ ein vielversprechender Precursor für die Synthese neuer Nitridosilicate im Niedertemperaturbereich ($< 1000\text{ °C}$). Die Erschließung dieses Temperaturbereichs sollte es ermöglichen, bisher fehlende niederkondensierte oder metallreiche Nitridosilicate zu synthetisieren (s. Kapitel 6). Darüber hinaus bilden die abgespaltenen Carbodiimid-Ionen die Möglichkeit großporige Struktur motive durch Einlagerung oder Templateffekte zu unterstützen (s. Kapitel 4.6).

4.5 Reaktionen in Metallschmelzen

Die meisten bisher beschriebenen Nitridosilicate wurden durch die direkte Reaktion von $\text{Si}(\text{NH})_2$ mit Erdalkalimetallen oder Erdalkalimetallnitriden bei Temperaturen von 1200 °C bis 1700 °C erhalten.^[37] Da auf Grund der Zersetzung der Carbodiimid-Gruppen die Synthese auf maximal 1000 °C beschränkt ist, wurde nach Niedertemperatursynthesewegen für nitridische Verbindungen Ausschau gehalten. Die Verwendung von Salzschnmelzen analog zu Kapitel 3.4.2 wurde versucht, führte aber auf Grund der Hydrolyseempfindlichkeit der Produkte nicht zum Erfolg. Eine Behandlung mit Wasser zur Entfernung der Salzschnmelze schließt die Synthese von eventuell interessanten aber hydrolyseempfindlichen Verbindungen aus.

Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit stellt das Arbeiten in Metallschnmelzen dar. Hierbei beschränkten sich in der Vergangenheit die Flussmittel auf

klassische, niederschmelzende Metalle wie Zn, Sn, Pb und Al.^[7] Allerdings bietet das von den Arbeitsgruppen *DiSalvo* und *Simon* entwickelte Arbeiten in flüssigem Na exzellente Voraussetzungen für die Synthese sensibler und hydrolyseempfindlicher Nitride.^[162,163] In geschlossenen Niob- bzw. Tantalampullen können die Reaktionen durch Zugabe von metallischem Na in einem breiten Temperaturbereich (200 - 1200 °C) durchgeführt werden.^[162,163] Das Na wird nach abgeschlossener Reaktion bei 320 °C im Vakuum abdestilliert und die Produkte können unter Schutzgas analysiert werden. Zur Darstellung von nitridischen Verbindungen hat sich die Zugabe von Natriumazid bewährt. Da Natriumnitrid bei diesen Bedingungen nicht stabil ist, zersetzt sich Natriumazid zu N₂ und Na.^[164,165] In Niob- und Tantalampullen können somit Stickstoff-Partialdrücke von bis zu 30 bar erzielt werden. Die hohe Löslichkeit von Erdalkalimetallen in flüssigem Na (Phasendiagramme siehe Kapitel 5.1) ermöglichte die Darstellung einer Vielzahl bisher unbekannter Verbindungen mit unerwarteten strukturellen und physikalischen Eigenschaften. Hierbei seien zum einen Subnitride wie NaBa₃N^[163] der Arbeitsgruppe *Simon* und ternäre Nebengruppen-Nitride wie Ag₈Ca₁₉N₇ und Ca₃CrN₃^[166,167] der Arbeitsgruppe *DiSalvo* erwähnt. Letzterem gelang es auch erstmals ein Nitridosilicat Ba₅Si₂N₆ mit [Si₂N₆]¹⁰⁻ Baueinheiten mittels der Na-Flux-Methode darzustellen. Der für Nitridosilicate extrem niedrige Kondensationsgrad und somit die Charakterisierung des ersten Gruppen-Nitridosilicates ist wahrscheinlich auf die niedrigen Synthesetemperaturen von 760 °C zurückzuführen. Durch langsames Abkühlen der Schmelze ist man zudem in der Lage, gute Einkristalle der Verbindungen zu züchten. Die Einkristalle von MSiN₂ (M = Ca, Sr, Ba) zur Aufklärung der Strukturen wurden ebenfalls aus flüssigem Na erhalten.^[168] Das Gebiet der Nitridogermanate und Nitridogallate wurde ebenfalls maßgeblich durch die Na-Flux-Methode voran getrieben.^[169,170] In diesem Zusammenhang kam es durch Kohlenstoffverunreinigungen in den Tiegelmaterialien gelegentlich zur zufälligen Synthese von carbodiimidhaltigen Nitriden. So lassen u.a. die Verbindungen Ca₄N₂CN₂,^[171] Sr₄GaN₃(CN₂)^[172] und (Sr₆N)[CoN₂](CN₂)₂^[173] die gezielte Synthese von gemischten Nitrid-Carbodiimid-Verbindungen für möglich erscheinen.

4.6 Zeolithanaloge Nitridosilicate

Das vielfältige Anwendungsspektrum für zeolithartige oder poröse Materialien ruft das Interesse wach, solche Strukturen aus hochtemperaturbeständigen [Si(O,N)₄]-Tetraedern aufzubauen. Auf Grund der hohen Synthesetemperaturen und der vielfältigeren Verknüpfungsmöglichkeit von Stickstoffatomen wurden bisher fast ausschließlich

hochkondensierte Nitridosilicate ohne Kanäle oder Poren erhalten.^[37,174] Die Verwendung von klassischen Templaten aus der hydrothermalen Zeolithsynthese scheidet durch die hohen Synthesetemperaturen aus. Infolgedessen existieren bisher keine gezielten Zugänge zur Synthese von zeolithartigen Nitrido- oder Oxonitridosilicaten. Die wenigen Beispiele für Oxo-/ Nitridosilicate mit einer Framework Density im Bereich der zeolithartigen Strukturen beruhen daher auf Zufallsentdeckungen. Die Framework Density ist ein Maß für die Porosität von Zeolithen und beschreibt die Anzahl der Tetraederzentren in einem Volumen von 1000 Å. Sie liegt für oxidische Zeolithe im Bereich von 12.5 bis 20.2.^[175] 1997 wurde von *Huppertz et al.* mit $\text{Ba}_2\text{Nd}_7\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$ erstmals eine Verbindung mit einer Framework Density in diesem Bereich (FD = 18.5) beschrieben.^[39] Es handelt sich um eine zeolithanalogue Struktur, deren Kanäle mit Ionen besetzt sind, über deren Austausch aber noch nichts bekannt ist. Das Oxonitridosilicat $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{N}_5\text{OCl}$ (s. Kapitel 4.6.3) besitzt mit einer Framework Density von 13.6 das bisher poröseste Si/N-Netzwerk.^[176] Es ist allerdings zu bedenken, dass $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder größer als $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder sind und damit das für Reaktionen bzw. Speicherung zur Verfügung stehende Volumen in nitridischen Zeolithen deutlich reduziert ist. Auch wenn die mittlere Si-O-Bindung von 1.62 Å nur um 7 % von der mittleren Si-N-Bindung (1.74 Å) abweicht (vgl. Tabelle 4-1), ergibt sich durch die dritte Potenz bei der Volumenberechnung ein deutlicher Unterschied.

Tabelle 4-1: Berechnung der Tetraedervolumina von $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern im Vergleich zu $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern.

	Si-X-Bindung	Tetraederwinkel	Tetraederkantenlänge a	Tetraedervolumen ($=a^3/12 \cdot 2^{-1/2}$)
$[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder	1.62 Å	109.47°	2.65 Å	2.19 Å ³
$[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder	1.74 Å	109.47°	2.84 Å	2.69 Å ³
Differenz in %	7 %		7 %	19 %

Tabelle 4-2: Berechnung einer sphärischen Näherung für $[\text{SiO}_4]$ - und $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder ausgehend von einem Radius, der sich aus Atomabstand plus des halben Ionenradius^[110] des Liganden zusammensetzt.

	Si-X-Bindung + ½ Ionenradius X	Sphärisches Volumen ($=r^3 \cdot \pi \cdot 4/3$)
$[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder	2.28 Å	49.64 Å ³
$[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder	2.47 Å	63.12 Å ³
Differenz in %	8 %	21 %

In Tabelle 4-1 ist zur Abschätzung das Tetraedervolumen von $[\text{SiO}_4]$ - bzw. $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern berechnet. Es ergibt sich eine Volumenzunahme von ca. 19 % beim Übergang von $[\text{SiO}_4]$ - zu $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern. Werden die Tetraeder nach einem sphärischen Modell angenähert, welches den größeren Ionenradius von N^{3-} im Gegensatz zu O^{2-} zusätzlich berücksichtigt (s. Tabelle 4-2) ergibt sich ein Unterschied von ca. 21 % zwischen $[\text{SiO}_4]$ - und $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern. Es ist somit ratsam, nitridische Tetraederdichten mit dem gemittelten Faktor 1.2 zu multiplizieren, um sie mit oxidischen Zeolithen vergleichen zu können. In Tabelle 4-3 ist dieser Vergleich vorgenommen. Um vergleichbare Hohlräume wie im Faujasit in nitridischen Zeolithen aufzubauen müssten Tetraederdichten von 10.2 realisiert werden.

Tabelle 4-3: Framework Density bekannter Zeolithe im Vergleich mit zeolithanalogen Nitridosilicaten. In Anführungszeichen stehen berechnete Werte, basierend auf einer Kontraktion der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder im Gegensatz zu $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern um 20 %.

	Zeolith beta ^[175]	Faujasit ^[175]	$\text{Ba}_2\text{Nd}_7\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$ ^[39]	$\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{N}_5\text{OCl}$ ^[176]	$\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$ ^[177]
$[\text{SiO}_4]$ - Tetraeder	15.1	12.7	„22.2“	„16.3“	„17.3“
$[\text{SiN}_4]$ - Tetraeder	„12.1“	„10.2“	18.5	13.6	14.4

4.7 Das zeolithartige Oxonitridosilicat $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$

4.7.1 Synthese und Charakterisierung

Durch die Verwendung von flüssigem Na als Lösemittel (s. Kapitel 4.5) und durch den Einsatz des Precursors „ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ “ wurde das erste Nitridosilicat mit eingelagerten Carbodiimid-Ionen $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$ synthetisiert. Da Sr und Ba im Gegensatz zu Ca in flüssigem Na ^[178] gut löslich sind (vgl. Kapitel 6), wurden systematische Untersuchungen nur im System $\text{Na}/(\text{Sr},\text{Ba})/„\text{Si}(\text{CN}_2)_2“/\text{NaN}_3$ (800 - 1200 °C) durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass ausgehend von Sr-Metall ausschließlich SrSiN_2 gebildet wurde, während im Falle von Barium BaSiN_2 ^[168] und $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$ auftraten. Auf Grund der höheren Dichte von BaSiN_2 im Gegensatz zu $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$ ist davon auszugehen, dass es sich bei BaSiN_2 um das thermodynamisch stabilere Produkt handelt.^[168] Dies konnte durch Variation der Temperaturprogramme bestätigt werden. Die Bildung von BaSiN_2 wird bei höheren

Temperaturen sowie bei längeren Temperzeiten begünstigt. Folglich konnte $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$ auch nach intensiven Bemühungen nicht phasenrein erhalten werden und wurde manuell aus der Reaktionsmischung separiert. Die optimierten Reaktionsbedingungen für einen möglichst großen Anteil an $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$ sind in Kapitel 11.2.5 beschrieben. $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$ kristallisiert in Form von gelben, hexagonalen Stäbchen (Abb. 4-7). Die Zusammensetzung der Verbindung wurde mittels EDX-Analysen bestätigt. Es wurden vier Kristallite untersucht und die molare Zusammensetzung der Elemente zu Ba 16(2) %, Si

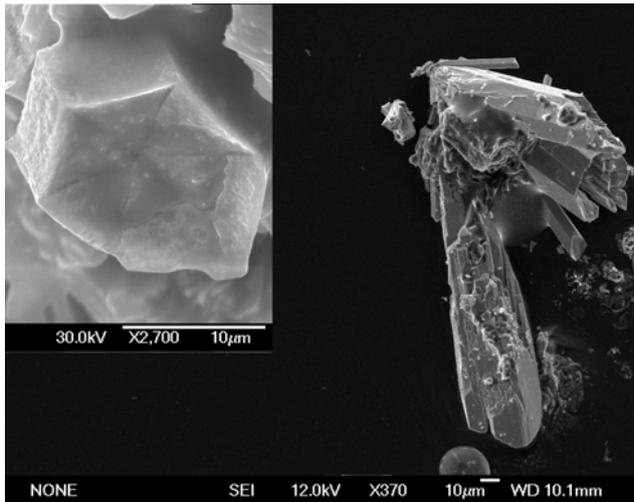


Abbildung 4-7: REM-Aufnahme von $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$.

17(2) %, N 54(2) %, O 11(4) % bestimmt. Dies passt bis auf eine Überbestimmung der Leichtatome gut zu der Summenformel $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$. Die charakteristischen Schwingungen der Carbodiimid-Ionen wurden mittels IR-Spektroskopie detektiert. Die Absorptionen bei 1974 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$) und $674, 665\text{ cm}^{-1}$ ($\delta\text{C}=\text{N}$) sind in Analogie zu BaCN_2 ($1947, 673, 662\text{ cm}^{-1}$) den Carbodiimid-Ionen zuzuordnen.^[35]

4.7.2 Analyse der Röntgenbeugungsbilder

Für die Strukturbestimmung von $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$ wurde von drei Kristalliten aus unterschiedlichen Ansätzen jeweils ein Datensatz aufgenommen. Es wurde für alle Datensätze das gleiche Überstrukturphänomen (Abb. 4-8) beobachtet, so dass der Kristallit mit den schärfsten und intensivsten Reflexprofilen auf einem IPDS-Diffraktometer der Firma STOE bei langen Belichtungszeiten (30 min) und Tieftemperatur (100 K) präzise gemessen wurde. Abbildung 4-8 zeigt ein rekonstruiertes Beugungsbild der $hk0$ -Ebene. Die Lauesymmetrie der Beugungsbilder kann eindeutig zu $6/mmm$ bestimmt werden. Die starken Reflexe können mit einer hexagonalen Elementarzelle (rot) mit $a_{\text{basic}} = 9.4210$ und $c_{\text{basic}} = 5.4770\text{ \AA}$ indiziert werden. Unter Einbeziehung der schwachen Überstrukturreflexe ergibt sich eine größere (im Realraum), hexagonale Zelle mit $a = 16.2550$ und $c = 5.4770\text{ \AA}$. Die starken Reflexe für sich allein ergeben eine mittlere Struktur, welche einer Projektion der Überstruktur in eine

Substrukturzelle entspricht. Die Zellparameter der mittleren Struktur passen gut zu den Gittertranslationen des NPO-Zeolithtyps, der im Folgenden beschrieben wird.

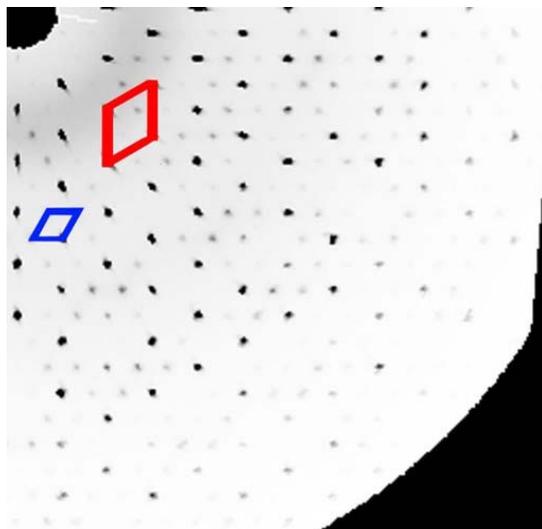


Abbildung 4-8: Reziproke $hk0$ -Schicht (rekonstruiert aus den Imaging-Plate Daten) mit eingezeichneten Elementarzellen: Rot für die mittlere Struktur ($a_{basic} = 9.4210$, $c_{basic} = 5.4770$ Å) und blau für die Überstruktur ($a = 16.2550$, $c = 5.4770$ Å).

4.7.3 Beschreibung der mittleren Struktur

Der NPO-Zeolithtyp wurde bereits 1992 von *O'Keeffe*^[179] als hypothetische SiO_2 -Modifikation vorhergesagt, aber erst 2003 an dem Oxonitridophosphat $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) beobachtet.^[180,181] In Anlehnung an Oxonitridophosphat **one** wurde der Name NPO von der *IZA Structure Commission* vergeben.^[182] Im NPO liegt ein Netzwerk aus allseitig eckenverknüpften Tetraedern vor. Die Gerüsttopologie lässt sich in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$ beschreiben. Das grundlegende Motiv stellen Dreier-Ringe dar, die entlang $[001]$ zu Zick-Zack-Ketten verbunden sind (Abb. 4-9). Diese Ketten spannen Sechser-Ringe entlang $[100]$ und $[010]$ auf. In der (100) -Ebene sind die Dreier-Ringe so miteinander verknüpft, dass ein dreidimensionales Netzwerk entsteht.

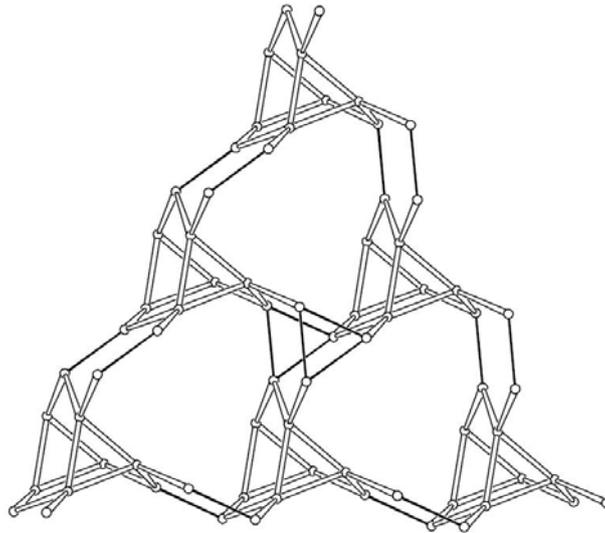


Abbildung 4-9: Schematische Darstellung des NPO-Zeolithgerüsts entlang [001].^[182]

In diesem Netzwerk spannen je sechs Dreier-Ringe einen Zwölfer-Ring-Kanal entlang [001] auf (Abb. 4-9). Im Falle von $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ist die Struktur aus $\text{P}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraedern aufgebaut und die Li- und Cl-Atome befinden sich in den zwölf-Ring-Kanälen. Mit der Verbindung $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{N}_5\text{OCl}$, die erstmals von *Hecht*^[183] vorgestellt und von *Francesconi* et al. etwas später publiziert wurde, ist der NPO Zeolithyp auch für Oxonitridosilicate beobachtet worden.^[176] $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{N}_5\text{OCl}$ kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P\bar{6}2c$ mit sehr ähnlichen Gitterparametern wie die der Subzelle von $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$. Unter Berücksichtigung ausschließlich der starken Reflexe konnte die Struktur von $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$ ebenfalls in der Raumgruppe $P\bar{6}2c$ gelöst werden.

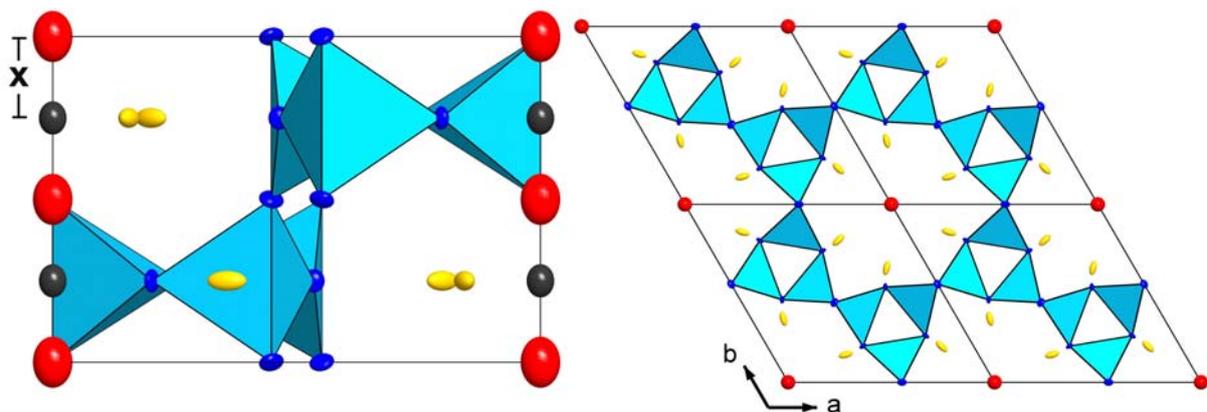


Abbildung 4-10: Kristallstruktur der mittleren Struktur von $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$ in der Raumgruppe $P\bar{6}2c$. [Si(O,N)₄]-Tetraeder hellblau, Ba gelb, N rot, C schwarz. Links: Elementarzelle entlang [010] mit eingezeichneten C-N-Abstand x von 1.37(1) Å. Rechts: 2x2 Zellen entlang [001].

Auch wenn sich die Struktur bis zu einem $R1$ von 0.021 verfeinern ließ, zeigen sich doch deutliche Probleme (Abb. 4-10). Die Kanäle sind wie bei der Verbindung $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{N}_5\text{OCl}$ mit Ba-Atomen gefüllt, welche kreisförmig um eine Kette von Atomen angeordnet sind. Werden diese Atome als ein fehlgeordneter Strang von Carbodiimid-Ionen interpretiert, muss die C-Position halb und die N-Position ganz besetzt werden. So entstünden zwei alternative Anionen-Reihungen, deren Überlagerung in der mittleren Struktur beobachtet wird. Auffällig sind hierbei allerdings die relativ großen Temperaturfaktoren, sowie der deutlich zu lange C-N-Abstand von 1.37 \AA (Abb. 4-10), welcher für Carbodiimid-Ionen in der Literatur zwischen 1.21 und 1.28 \AA angegeben wird.^[133] Da die Ba-Atome einer Fehlordnung der Carbodiimid-Ionen folgen würden, wie an den prolaten Auslenkungsfaktoren ersichtlich ist, müsste in den Beugungsbildern ein erhebliches Maß an diffuser Streuung beobachtet werden. Die diffuse Streuung in den Beugungsbildern ist allerdings zu vernachlässigen und die Überstrukturreflexe lassen darauf schließen, dass die Struktur in einer größeren Elementarzelle zu beschreiben ist.

4.7.4 Gruppe-Untergruppe-Beziehungen und Möglichkeiten der Mehrlingsbildung

Um zu einer geordneten Anionenverteilung in den Kanälen zu gelangen, benötigt man, mindestens zwei symmetrieunabhängige Kanäle. Die Verbindung $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit zwei Kanälen pro Elementarzelle, so dass zuerst vermutet wurde, dass es sich hier um dasselbe kristallographische Problem einer partiell-pseudomeroedrischen Verdrillung handeln könnte.^[180,181] Vergleicht man aber die Beugungsbilder von $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$, so fällt auf, dass sie sich deutlich unterscheiden.

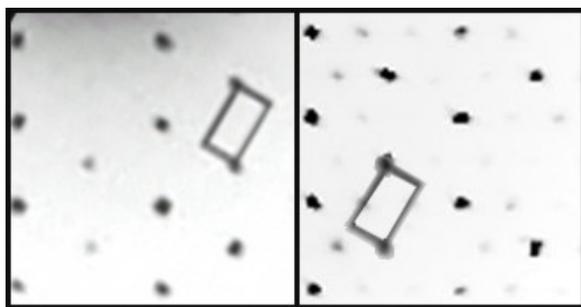


Abbildung 4-11: Vergleich der reziproken $hk0$ -Schichten (rekonstruiert aus den Imaging-Plate Daten) von $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$ (rechts) und $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (links) mit eingezeichneter orthorhombischer Zelle von $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).^[180,181]

Würde man dieselbe orthorhombische Zelle wie in $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) zu Grunde legen, so wären die Überstrukturreflexe nicht auf reziproken Gitterpunkten lokalisiert (Abb. 4-11). $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ist die einzige Möglichkeit für einen partiell-pseudomeroedrischen Drilling mit nicht ausgedünntem hexagonalen Zwillingsgitter realisiert. Da in dem Beugungsbild von $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$ keine systematischen Auslöschungen zu beobachten sind und die Überstruktur das dreifache Volumen der mittleren Struktur besitzt, gibt es keine weitere Möglichkeit der Überlagerung von kleineren Elementarzellen. Das heißt, dass die verdreifachte, hexagonale Elementarzelle die richtige ist und dass zusätzlich pseudo-meroedrische und meroedrische Mehrlinge in Betracht gezogen werden müssen. Die Überstruktur-Zelle ist mit der Zelle der mittleren Struktur wie folgt verknüpft: $a = -a_{\text{basic}} + b_{\text{basic}}$, $b = 2a_{\text{basic}} + b_{\text{basic}}$ and $c = c_{\text{basic}}$. Sie besitzt somit drei Kanäle pro Elementarzelle und im Beugungsbild die Lauesymmetrie $6/mmm$. Es handelt sich um eine klassengleiche Untergruppe vom Index 3, die zu einem Strukturmodell in der Raumgruppe $P\bar{6}c2$ führt. In Abbildung 4-12 sind die unterschiedlichen Elementarzellen in Bezug auf die Gerüsttopologie verdeutlicht und der Symmetrieabbau mittels Gruppe-Untergruppebeziehungen nachvollzogen.

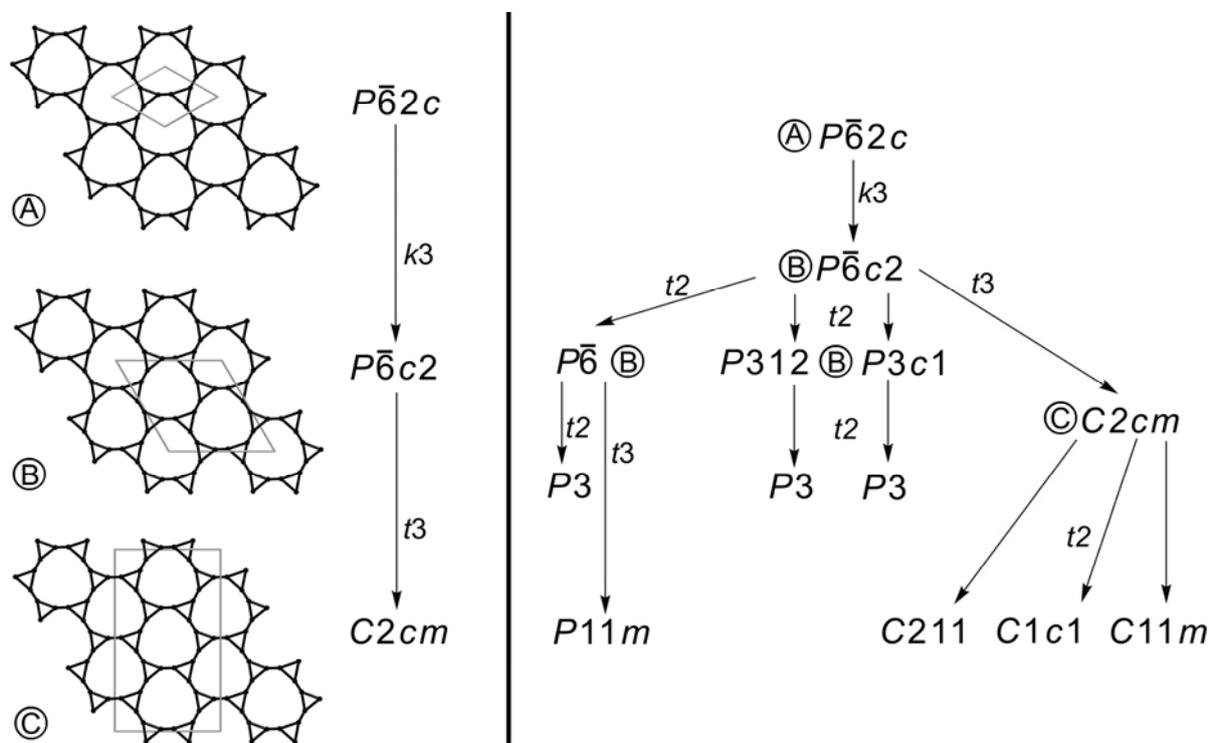


Abbildung 4-12: Links: schematische Darstellung des Zeolithgerüsts (schwarz) von $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$ in Projektion [001] mit korrespondierenden Elementarzellen (grau). Rechts: Gruppe-/ Untergruppe-Beziehung mit Index der Symmetriereduktion. Eingekreiste Großbuchstaben verweisen auf die jeweiligen Elementarzellen links.

In der Raumgruppe $P\bar{6}c2$ sind die drei Kanäle durch Gleitspiegelebenen miteinander gekoppelt und eine Verfeinerung in dieser Symmetrie ergab demzufolge kein befriedigendes Ergebnis. Eine Ausordnung der Carbodiimid-Ionen benötigt einen weiteren Symmetrieabbau unter Zuhilfenahme von Zwillingsgesetzen, da die Lauesymmetrie des Beugungsbildes $6/mmm$ ist. Es wurde in allen möglichen Untergruppen von $P\bar{6}c2$, wie in Abbildung 4-12 dargestellt, eine Verfeinerung durchgeführt. Die Aufstellungen $P312$ und $P3c1$ wurden vernachlässigt, da sie Obergruppen von $P3$ darstellen. Eine Verfeinerung in $P3$ blieb jedoch ohne Erfolg. Die komplexen Mehrlinge, die durch zweifachen Symmetrieabbau entstehen, wurden mit SHELX im hklf5-Format behandelt.^[68] Nach dem Vergleich aller Verfeinerungen zeigte sich, dass das Resultat in der Raumgruppe $P\bar{6}$, mit einer Verzwilligung hervorgerufen durch eine zweizählige Achse $\parallel [210]$, das sinnvollste Resultat liefert. Alle Auslenkungsparameter sind positiv definiert, die R -Werte sind besser als in symmetrieäquivalenten Rechnungen, die Verfeinerung ist stabil und die Carbodiimid-Ionen zeigen eine Ausordnung in den Kanälen. Interessanterweise besitzen beide Zwillingsdomänen die gleiche Polarität. Ein zusätzlicher Inversionszwilling wurde nicht gefunden und der Flack-Parameter weist ebenfalls auf nur eine Polarität hin. Die Temperaturfaktoren der Carbodiimid-Ionen sind nur noch leicht vergrößert und unter der Voraussetzung, dass in allen drei Kanälen die Bindungslängen der Carbodiimid-Ionen gleich sind, ergibt sich ein C-N-Abstand von 1.27(1) Å.

4.7.5 Kristallstrukturbeschreibung

Die kristallographischen Daten der endgültigen Strukturverfeinerung sind in Tabelle 4-4 zusammengefasst. Die statistische Verteilung der O-Atome auf das Gerüst wurde durch gekoppelte O- und N-Atome auf derselben Position mit einem Besetzungsfaktor von 0.83 für N und 0.17 für O erreicht. Dies entspricht einem sechstel O analog zu der Summenformel $Ba_6Si_6N_{10}O_2(CN_2)$. Die verfeinerten Ortsparameter sowie die isotropen bzw. äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sind in Kapitel 11.3.4 aufgelistet. Abbildung 4-13 zeigt den Vergleich eines simulierten Röntgenpulverdiffraktogramms der Verbindung $Ba_6Si_6N_{10}O_2(CN_2)$ mit dem gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramm einer Bulkprobe. Die mit einem Stern markierten Reflexe sind dem Nebenprodukt $BaSiN_2$ zuzuschreiben.

Tabelle 4-4: Daten der Zwillingsverfeinerung von Ba₆Si₆N₁₀O₂(CN₂).

Summenformel	Ba ₆ Si ₆ N ₁₀ O ₂ (CN ₂)
Molmasse / g·mol ⁻¹	1204.59
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{6}$ (Nr. 174)
Gitterkonstanten / Å	<i>a</i> = 16.225(2) <i>c</i> = 5.4690(11)
Zellvolumen / Å ³	1251.4(3)
Formeleinheiten <i>Z</i> pro Zelle	3
röntgenographische Dichte ρ / g·cm ⁻³	4.796
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	14.40
F(000)	1578
Kristallgröße / mm ³	0.24 x 0.08 x 0.05
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Strahlung / pm, Monochr.	Mo-K α (λ = 71.073), Graphit
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich / °	2.3 – 30.45
h, k, l	-23 ≤ h ≤ 23, -22 ≤ k ≤ 23, -7 ≤ l ≤ 7
gemessene Reflexintensitäten	13335
symmetrieunabhängige Reflexintensitäten	2648
davon beobachtete Reflexe ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	2139
Strukturlösung	SHELXS-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	SHELXL-97
Zwillingsgesetz	-1 0 0 1 1 0 0 0 -1
BASF Faktor	0.49694
verfeinerte Parameter	100
Absorptionskorrektur	numerisch
min. / max. Transmission	0.046 / 0.251
GoF	1.001
R_{int} / R_{σ}	0.0921 / 0.0585
<i>R</i> -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	<i>R</i> 1 = 0.0299, <i>wR</i> 2 = 0.0775
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0387, <i>wR</i> 2 = 0.0799
Wichtung	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0389 P)^2 + 0.0 P]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$
Max. / Min. Restelektronendichte / e Å ⁻³	1.334 / -1.259
Bemerkung	N/O-Atome gekoppelt, isotrop verfeinert

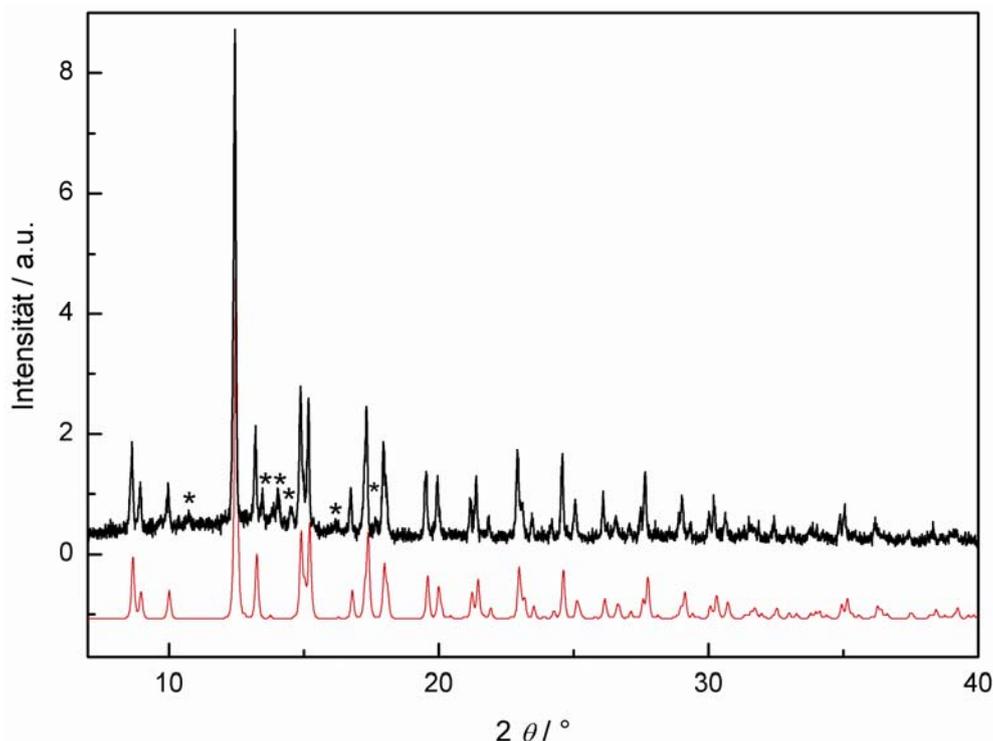


Abbildung 4-13: Röntgenpulverdiffraktogramm (Mo-K α_1) von Ba₆Si₆N₁₀O₂(CN₂) (Simulation unten) im Vergleich mit dem gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramm einer Bulkprobe von Ba₆Si₆N₁₀O₂(CN₂) (oben). Die mit einem Stern markierten Reflexe stammen von dem Nebenprodukt BaSiN₂.

In Abbildung 4-14 ist das endgültige Strukturmodell illustriert. Die Struktur ist aus allseitig eckenverknüpften [Si(N,O)₄]-Tetraedern aufgebaut. Die Si-(N,O)-Abstände (1.64(3) – 1.79(3) Å) sowie die Ba-(O,N)-Abstände (2.71(1) – 3.16(2) Å) decken sich mit denjenigen literaturbekannter Barium-Oxonitridosilicate.^[184,185] Jedes Ba-Atom ist von einer Seite von dem Oxonitridosilicatgerüst koordiniert und verfügt auf der anderen Seite über zwei Ba-N-Kontakte stammend von den Carbodiimid-Ionen (vgl. Abb. 4-15). Hierbei sind die Ba-N-Abstände (3.118(7) – 3.126(8) Å) im Vergleich zu BaCN₂ (2.77(1) – 2.84(1) Å) deutlich verlängert. Die N-Atome der Carbodiimid-Ionen sind jeweils oktaedrisch von Ba-Atomen umgeben (Abb. 4-15). Der Abstand zweier Ba-Atome (6.386(1) Å) auf gegenüberliegenden Seiten des Zwölf-Rings ist kürzer als in der Verbindung Ba₃Si₃N₅OCl (6.692(2) Å).^[176] Die Kontraktion des Anionenkanals um ca. 31 pm, lässt sich auf den kleineren Ionenradius der Stickstoffatome im Carbodiimid im Gegensatz zu den Cl⁻-Ionen zurückführen. Der Ionenradius für N³⁻ ist nach *Shannon* um ca. 35 pm kleiner als für Cl⁻ (Koordinationszahl VI).^[110] Die berechnete Framework Density für Ba₆Si₆N₁₀O₂(CN₂) liegt mit 14.4 in einem für Zeolithe typischen Bereich (Zeolith beta: 15.1, Faujasit: 12.7).^[175] Es sei an dieser Stelle an die größeren [SiN₄]-Tetraeder im Gegensatz zu [SiO₄]-Tetraeder erinnert (s. Kapitel 4.5).

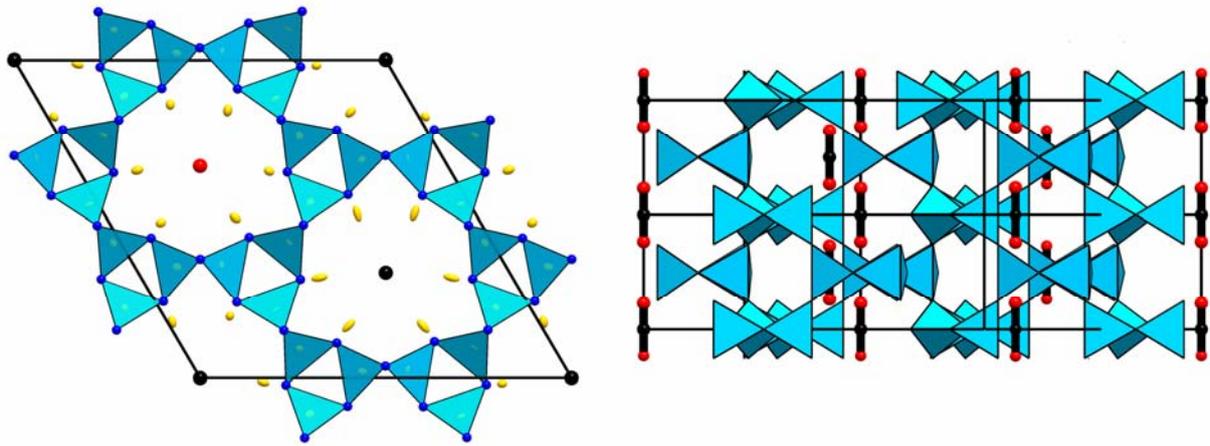


Abbildung 4-14: Kristallstruktur von $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$. $[\text{Si}(\text{O},\text{N})_4]$ -Tetraeder hellblau, N/O blau, Ba gelb, N rot, C schwarz. Links: Elementarzelle entlang $[001]$, Auslenkungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit (100 K). Rechts: 2×2 Zelle entlang $[120]$, Ba-Atome nicht gezeigt zur Illustration der zwei unterschiedlichen Carbodiimid-Reihungen.

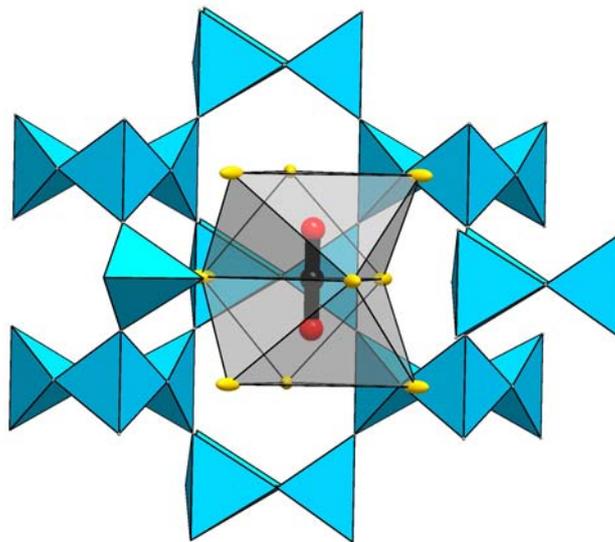


Abbildung 4-15: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$. $[\text{Si}(\text{O},\text{N})_4]$ -Tetraeder hellblau, Ba gelb, N rot, C schwarz. Die oktaedrische Koordination der N-Atome der Carbodiimid-Ionen durch Ba^{2+} ist in grau verdeutlicht.

Das Modell in der Raumgruppe $P\bar{6}$ verfügt über drei symmetrieunabhängige Kanäle pro Elementarzelle. In den Kanälen sind aber nur zwei unterschiedliche Reihenungen für die Carbodiimid-Ionen möglich, so dass es zu einer Verteilung von 1:2 für die unterschiedlichen Reihenungen kommt. Betrachtet man die Reihenungen über einen größeren Strukturausschnitt wie in Abbildung 4-16 dargestellte, so ergibt sich ein Bienenwabenmuster.

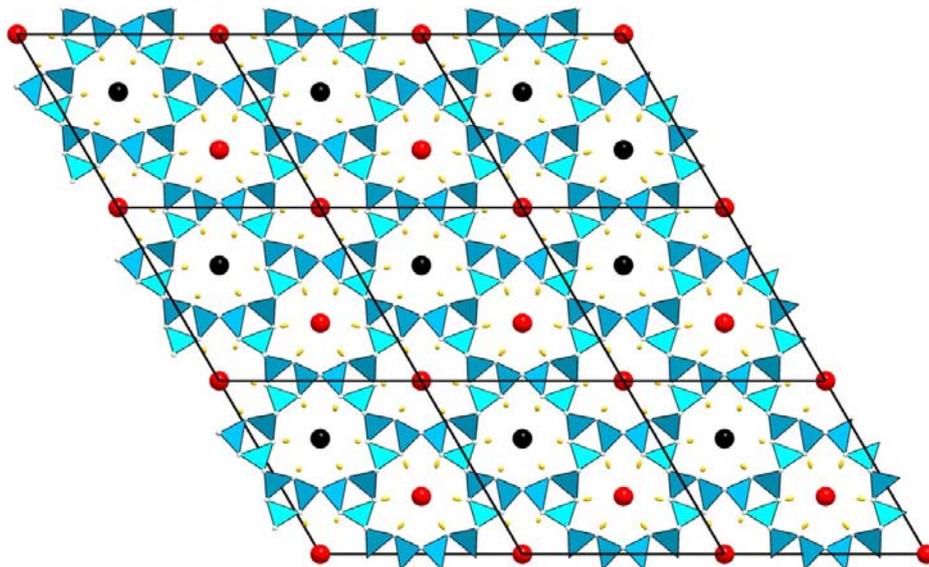


Abbildung 4-16: 3x3 Zelle von $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$. $[\text{Si}(\text{O},\text{N})_4]$ -Tetraeder grau, Ba gelb, die unterschiedlichen Reihungen der Carbodiimid-Ionen sind mit rot bzw. schwarz gekennzeichnet.

Diese Beobachtung kann auf einfache Art und Weise das Auftreten der Verzwillingung in allen untersuchten Kristalliten erklären. Die 1:2 Verteilung der Carbodiimid-Reihungen ist in den unterschiedlichen Individuen invertiert. Zu klären bleibt allerdings noch, warum keine Inversionsverzwillingung beobachtet wird. Als logische Erklärung ergibt sich die Annahme einer Hochtemperaturphase mit Punktsymmetrie $\bar{6}2m$ und fehlgeordneten Carbodiimid-Ionen. Das $\text{Si}(\text{N},\text{O})$ -Gerüst ist an sich polar, wobei in der Hochtemperaturphase nur eine Polarität vorliegt. Bei zunehmender Abkühlung kommt es zur Ausordnung der Carbodiimid-Gruppen in den Kanälen, Symmetriereduktion und folglich Verzwillingung. Die thermische Energie ist zu diesem Zeitpunkt allerdings nicht mehr ausreichend, um das $\text{Si}(\text{N},\text{O})$ -Gerüst komplett zu verformen und somit die Domänenorientierung zu ändern. Dementsprechend bleibt die Polarität der Hochtemperaturphase für beide Domänen erhalten. Dies würde auch bedeuten, dass die Carbodiimid-Ionen eventuell bei erhöhten Temperaturen mobil sind und das Zeolith-Gerüst erhalten bleibt. Die Untersuchung der Ionenleitfähigkeit an Carbodiimid-Ionen wäre mit Sicherheit eine spannende Angelegenheit. Ebenso wäre es interessant, ob sich die Carbodiimid-Gruppen bei erhöhten Temperaturen (Hecht^[183] berichtete über Stabilitäten der Verbindung $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{N}_5\text{OCl}$ bis 1400 °C) zersetzen ließen und welche Ionen dann in den Kanälen verbleiben würden. Die Carbodiimid-Ionen könnten dann im allgemeinen Sinne als Template verstanden werden. Leider beschränkt sich die Synthese von $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$ auf mg-Mengen, die manuell aussortiert werden müssen und somit konnte diesen Ideen nicht nachgegangen werden.

5 Lithiumnitridosilicate

5.1 Einleitung

Die Synthese der Verbindung $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$ (Kapitel 4.7) bei Temperaturen unter $1000\text{ }^\circ\text{C}$ basiert neben der Verwendung des Precursors „ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ “ hauptsächlich auf der vollständigen Löslichkeit von Ba in flüssigem Na.^[177] Das Phasendiagramm Na-Ba (Abb. 5-1) weist für einen Ba-Anteil <50 Atom-% eine Schmelztemperatur von unter $300\text{ }^\circ\text{C}$ auf. Im Phasendiagramm Na-Sr liegt die Schmelztemperatur (für einen Sr-Anteil von <50 Atom-%) bei ca. $450\text{ }^\circ\text{C}$ wohingegen im Phasendiagramm Na-Ca (Abb. 5-1) Temperaturen von über $710\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden müssen.^[178,186] Die Synthese der Nitridosilicate MSiN_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) ausgehend von „ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ “ bzw. $\text{Si}(\text{NH})_2$ in einem Na-Flux wurde im Rahmen dieser Arbeit reproduziert.^[168] Es zeigte sich jedoch, dass das Nitridosilicat CaSiN_2 im System Na/Ca/Si/N bei Temperaturen unterhalb $1000\text{ }^\circ\text{C}$ nur noch in Spuren gebildet wurde und keine weiteren Phasen bei der Verwendung von „ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ “ auftraten. Um die Synthese von Ca-Nitridosilicaten dennoch auf den Temperaturbereich unter $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ausweiten zu können, wurde ausgehend von Phasendiagrammen eine neue Synthesestrategie erarbeitet.

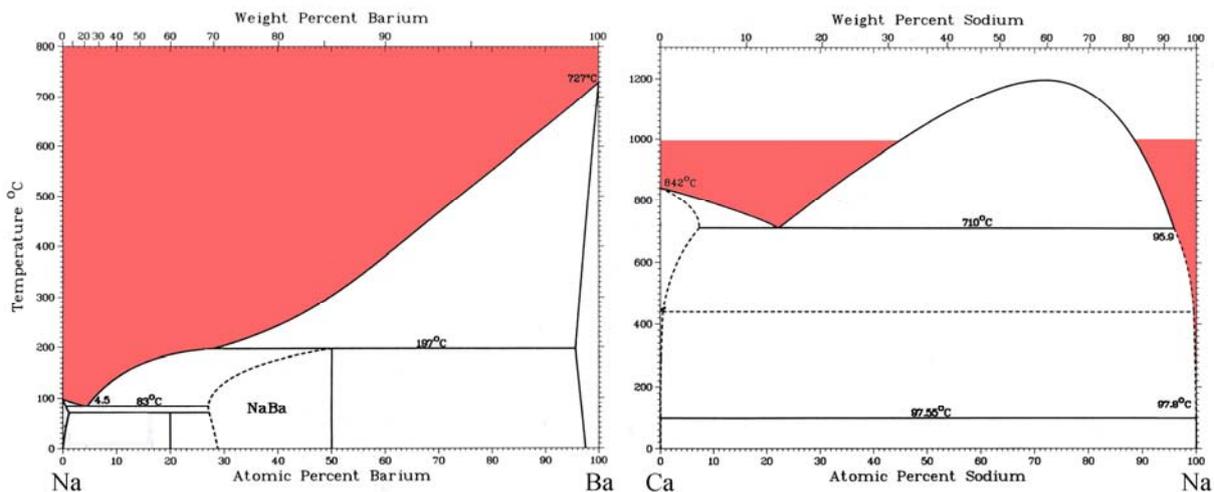


Abbildung 5-1: Phasendiagramm Ba-Na (rechts) im Vergleich zum Phasendiagramm Ca-Na (links). Rot eingefärbte Bereiche: Homogene Schmelze beider Elemente unter $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Phasendiagramme in leicht abgeänderter Form von *ASM International*.^[186]

5.2 Flüssiges Lithium als Reaktionsmedium für Nitridosilicate

Die beiden niederschmelzenden Metalle Li und Na wurden als Kühlmittel für Nuklearanlagen in den achziger Jahren intensiv untersucht.^[187] Aus diesem Anlass verfügt man über systematische Literatur, die das Lösungsvermögen und Reaktionsverhalten dieser Metalle mit in Rohrleitungen typischen Elementen (Fe, Cr, Ni, O, N, Si) untersucht.^[159,187,188] Hierbei stellte sich heraus, dass Li ein aggressiveres Lösungsverhalten für Metalle und Halbmetalle aufweist als Na.^[187] In Abbildung 5-2 sind die Phasendiagramme für Li-Ca, Li-Si, Li-N und Li-Ta abgebildet. In flüssigem Li lassen sich 30 Atom-% Ca bereits ab 300 °C lösen, wobei das Phasendiagramm große Ähnlichkeit mit dem Phasendiagramm Na-Ba (Abb. 5-1) besitzt. Ähnliches gilt für die weiteren Erdalkalimetalle Mg, Sr und Ba.^[178] In flüssigem Li als Flussmittel lassen sich somit im Gegensatz zu Na auch größere Mengen Ca und Mg lösen.^[178] Ta kann als Ampullenmaterial weiter verwendet werden, da selbst für gasförmiges Li und Temperaturen von 3000 °C keine Mischbarkeit oder Verbindungsbildung im binären System Li-Ta auftritt (Abb. 5-2 unten rechts). Elementares Si wird hingegen von Li wesentlich besser gelöst als von Na. Bei Temperaturen über 600 °C im lithiumreichen Bereich kommt es zur Ausbildung einer homogenen Lösung, die im Subsolidus-Bereich eine Reihe von Lithiumsiliciden aufweist (Abb. 5-2 oben rechts). Der entscheidende Unterschied zwischen Na und Li bei der Synthese von Nitriden besteht in der unterschiedlichen Reaktion der Metalle mit N₂. Während Li mit N₂ unter Ausbildung von Li₃N reagiert, ist Na₃N nur mittels plasmaaktiviertem N₂ unterhalb 100 °C zugänglich.^[164,165] Über 104 °C zersetzt sich Na₃N in die Elemente und Natriumazid,^[164] während Li₃N bei einem N₂-Druck von 1 bar bei 815 °C schmelzbar ist.^[178] Der große Unterschied in den Bildungsenthalpien von Li₃N (-164.56 kJ·mol⁻¹)^[189] zu Na₃N (+64 kJ·mol⁻¹)^[165] ist mit Sicherheit auch dafür verantwortlich, dass man wesentlich mehr ternäre Lithiumnitride als Natriumnitride kennt.^[42,159-161,190] So weist z.B. das System Li/Si/N eine Reihe von Lithiumnitridosilicaten^[188] auf (eine genauer Überblick findet sich in Kapitel 5.3.1), während bisher nur ein Natriumnitridosilicat (NaSi₂N₃) in einer stabilen Wurtzit-Variante beobachtet worden ist.^[190] Systematische Untersuchungen in dem ternären System Li/Si/N zeigten, dass es sogar möglich ist, Si und N in flüssigem Li unter Ausbildung einer homogenen Schmelze zu lösen.^[188] Für erdalkalimetallhaltige Lithiumschmelzen wurde ebenfalls über eine homogene Lösung bei niedrigen N-Konzentrationen berichtet.^[191] Folglich bietet die Löslichkeit der Elemente Mg, Ca, Sr, Ba, Si und N in flüssigem Li eine vielversprechende Grundlage für die Synthese von ternären und quaternären Nitridosilicaten bereits unter 1000 °C.

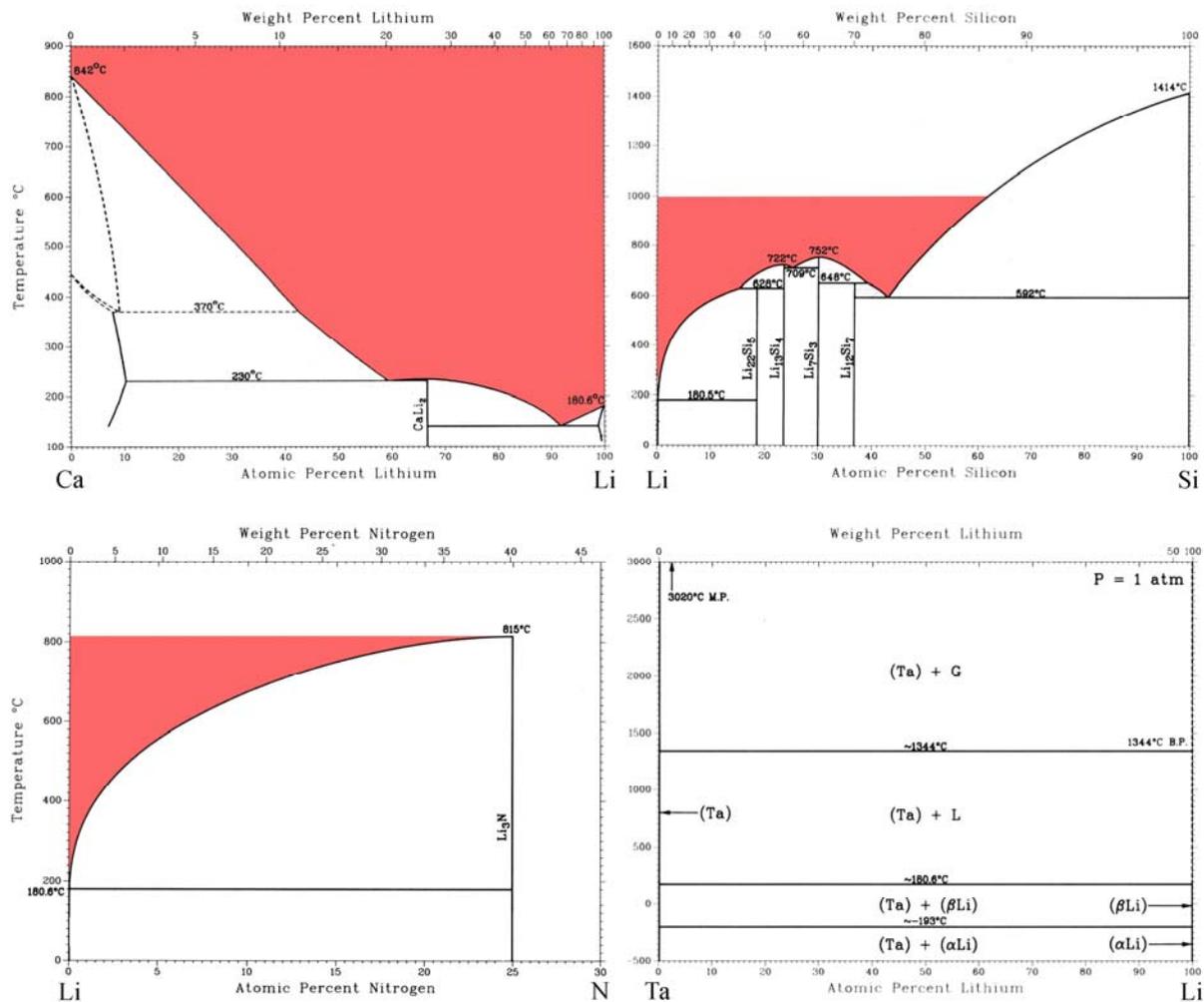


Abbildung 5-2: Phasendiagramm Li-Ca (oben links), Li-Si (oben rechts), Li-N (unten links) und Li-Ta (unten rechts). Rot eingefärbte Bereiche: homogene Schmelze beider Elemente unter 1000 °C. Phasendiagramme in leicht abgeänderter Form von *ASM International*.^[186]

Dieser Temperaturbereich ist vor allem hinsichtlich niederkondensierter oder metallreicher Nitridosilicate von großem Interesse. Es wird angenommen, dass hochkondensierte Si/N-Netzwerke bei Synthesetemperaturen oberhalb 1000 °C thermodynamisch bzw. kinetisch bevorzugt sind. In den folgenden Kapiteln wird gezeigt, dass mittels der Li-Flux-Route sowohl niederkondensierte ($\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$, Kapitel 6.1) als auch hochkondensierte Nitridosilicate (Li_2SiN_2 , Kapitel 5.3; $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$, Kapitel 6.2; $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$, Kapitel 6.3) mit außergewöhnlichen Strukturelementen und Eigenschaften zugänglich gemacht werden können. Auf Grund der hohen Reaktivität von Li_3N kann es allerdings zur Reaktion mit dem Tiegelmaterial (Ta) kommen. Die Bildung von $\text{Li}_7\text{Ta}_4\text{N}_4$ scheint allerdings gegenüber der Abscheidung von Nitridosilicaten kinetisch gehemmt zu sein, so dass bei geeigneter Reaktionsführung Synthesen von phasenreinen Verbindungen möglich sind.

5.3 Der Ionenleiter Li_2SiN_2

Im quasi-binären System $\text{Li}_3\text{N}-\text{Si}_3\text{N}_4$ sind bereits seit 1953 ternäre Lithiumnitridosilicate bekannt.^[161] Über die Verbindungen LiSi_2N_3 ,^[192,193] Li_2SiN_2 ,^[158,160,194-196] Li_5SiN_3 ,^[161] Li_8SiN_4 ,^[160] $\text{Li}_{18}\text{Si}_3\text{N}_{10}$ ^[160] und $\text{Li}_{21}\text{Si}_3\text{N}_{11}$ ^[42] lassen sich gegenwärtig Berichte in der Literatur finden. Vor allem Untersuchungen der Lithiumionenleitfähigkeit haben dazu geführt, dass Lithiumnitridosilicaten noch heute großes Interesse zu Teil wird.^[194,197] Hierbei ist die Ionenleitung hauptsächlich an den Verbindungen Li_2SiN_2 ($\sigma_{400\text{k}} = 1.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) und Li_8SiN_4 ($\sigma_{400\text{k}} = 5 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) untersucht worden.^[42,194,196,197] Die Verbindungen wurden meist durch die Reaktion von Si_3N_4 mit Li_3N bei Temperaturen über 1000°C erhalten. Das große Interesse an dem hydrolysestabilen Ionenleiter Li_2SiN_2 hat aber auch dazu geführt, dass für diese Verbindung in jüngster Zeit eine Reihe weiterer Zugänge entwickelt wurden.^[194,197] Von der strukturellen Seite aus betrachtet ist das Gebiet der Lithiumnitridosilicate nur sehr rudimentär untersucht worden. Lediglich von LiSi_2N_3 wurde bisher die Struktur aufgeklärt - eine verzerrte Ordnungsvariante des Wurtzittyps. In Anlehnung an das quasi-binäre System $\text{Li}_3\text{N}-\text{P}_3\text{N}_5$ (z.B. $\text{Li}_{10}\text{P}_4\text{N}_{10}$ mit isolierten Hetero-Adamantan-Einheiten)^[198] könnten vor allem im metallreichen Gebiet interessante Strukturmerkmale zu finden sein. So wurden bisher noch keine isolierten $[\text{SiN}_4]^{8-}$ -Tetraeder bei Strukturanalysen beobachtet, wie sie wahrscheinlich in der Verbindung Li_8SiN_4 vorliegen. Im Falle der Verbindungen Li_2SiN_2 gab es in der Vergangenheit bereits Bestrebungen die Kristallstruktur aufzuklären.^[158,195] *Hillebrecht* et al. gelang es 1994 erstmals Einkristalle von Li_2SiN_2 zu erhalten, indem sie Si und Li_3N bei 1227°C in Tantaltiegeln umsetzten.^[158] Die Struktur fand jedoch nie Eingang in die Datenbanken, so dass *Esmaeilzadeh* et al. 2004 mittels Neutronenpulverbeugung und Strukturverfeinerung in der Raumgruppe $I4_1acd$ das $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedergerüst aufklären konnten.^[195] Die im Folgenden beschriebene Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigt allerdings, dass es sich nur um eine pseudo-tetragonale Kristallsymmetrie handelt und Li_2SiN_2 in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ kristallisiert. Folglich ist es auch nicht verwunderlich, dass in der Strukturverfeinerung in der Raumgruppe $I4_1acd$ die Li-Lagen nicht bestimmt werden konnten.^[195] Ausgehend von den Precursoren „ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ “ bzw. $\text{Si}(\text{NH})_2$ und der Reaktionsführung in flüssigem Li konnten auf einfache Weise große Einkristalle von Li_2SiN_2 isoliert werden. Die Verbindung Li_2SiN_2 wird im ternären Gebiet Li/Si/N auch bei variierenden Einwaagen stets als Hauptprodukt in geschlossenen Systemen und Temperaturen zwischen 800 und 1200°C beobachtet. In quaternären Systemen Li/M/Si/N (M = Ca, Sr; vgl. Kapitel 6) kann Li_2SiN_2 als Nebenprodukt auftreten.

5.3.1 Synthese und Charakterisierung

Die Synthese geeigneter Einkristalle von Li_2SiN_2 konnte ausgehend von Li_3N und $\text{Si}(\text{NH})_2$ oder „ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ “ in flüssigem Li durchgeführt werden. Da sich die Reaktionsmechanismen für $\text{Si}(\text{NH})_2$ und „ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ “ unterscheiden (vgl. Kapitel 4.4.2), wurden die Precursoren analog zu Gleichung 4-7 bzw. 4-8 (Kapitel 4.4.3) mit Li_3N umgesetzt. Bei 900 °C in geschlossenen Tantaliegeln konnte in beiden Fällen durch langsame Abkühlrampen (eine genaue Synthesevorschrift findet sich in Kapitel 11.2.6) geeignete Einkristalle von Li_2SiN_2 erhalten werden. Auf Grund der pseudo-tetragonalen Kristallsymmetrie wurde für alle untersuchten Kristalle, die aus Ansätzen mit $\text{Si}(\text{NH})_2$ stammen, eine pseudo-meroedrische Verzwillingung beobachtet. Die ausgewählten Kristalle, synthetisiert mittels „ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ “, zeigten hingegen

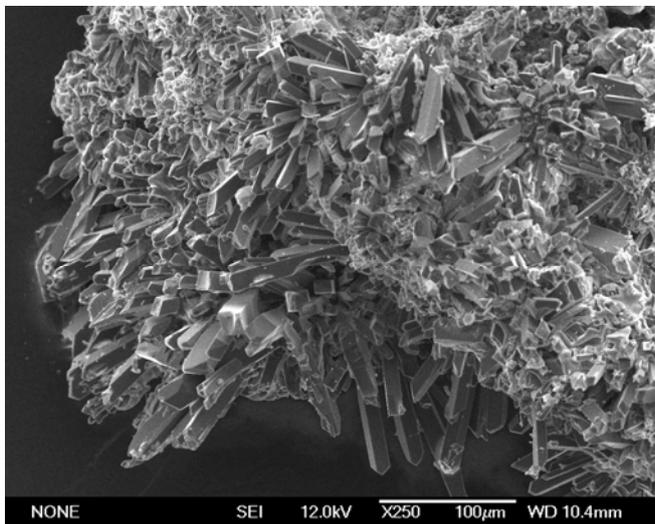


Abbildung 5-3: REM-Aufnahme von Li_2SiN_2 .

keine Verzwillingung und wurden für die Einkristallröntgenstrukturanalyse verwendet. Abbildung 5-3 zeigt agglomerierte, stäbchenförmige Kristalle von Li_2SiN_2 . Phasenreine Proben für die Aufnahme von FK-NMR-Spektren wurden aus $\text{Si}(\text{NH})_2$ und Li_3N ohne Li-Flux bei 1200 °C im HF-Ofen in geschlossenen Tantalampullen dargestellt.

5.3.2 Struktur von Li_2SiN_2

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung wurde bei RT mit einem IPDS-Diffraktometer der Firma STOE durchgeführt. Aus den allgemeinen Auslöschungsbedingungen konnte eindeutig die orthorhombische Raumgruppe $Pbca$ ermittelt werden. Es konnten alle Atome anisotrop verfeinert werden. Auf Grund des Verhältnisses von Daten zu Parametern (<10:1) wurden die Li-Atome jedoch isotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst. Die verfeinerten Ortsparameter sowie die isotropen, bzw. äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sind in Kapitel 11.3.5 aufgelistet. Die Ergebnisse der Rietveldverfeinerung sind in Einklang mit der Einkristallstrukturanalyse und in Tabelle 5-2 und Abbildung 5-4 zusammengefasst.

Tabelle 5-1: Daten der Einkristallstrukturanalyse von Li_2SiN_2 .

Summenformel	Li_2SiN_2
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	69.98
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)
Gitterkonstanten / Å	$a = 9.907(2)$ $b = 9.907(2)$ $c = 15.014(3)$
Zellvolumen / Å ³	1473.5(5)
Formeleinheiten <i>Z</i> pro Zelle	32
röntgenographische Dichte ρ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.524
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	0.768
F(000)	1088
Kristallgröße / mm^3	0.1 x 0.09 x 0.08
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Strahlung / pm, Monochr.	Mo-K α ($\lambda = 71.073$), Graphit
Messtemperatur / K	293(2)
Messbereich / °	2.71 – 28.5
<i>h, k, l</i>	$-13 \leq h \leq 13,$ $-13 \leq k \leq 13,$ $-17 \leq l \leq 20$
gemessene Reflexintensitäten	12479
symmetrieunabhängige Reflexintensitäten	1865
davon beobachtete Reflexe ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	1460
Strukturlösung	SHELXS-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	SHELXL-97
verfeinerte Parameter	142
GoF	1.026
$R_{\text{int}} / R_{\sigma}$	0.0636 / 0.0386
<i>R</i> -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	$R1 = 0.0381, wR2 = 0.0915$
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0525, wR2 = 0.0964$
Wichtung	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0610 P)^2 + 0.0 P]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2 F_{\sigma}^2) / 3$
Max. / Min. Restelektronendichte / $\text{e}\ \text{Å}^{-3}$	0.509 / -0.559

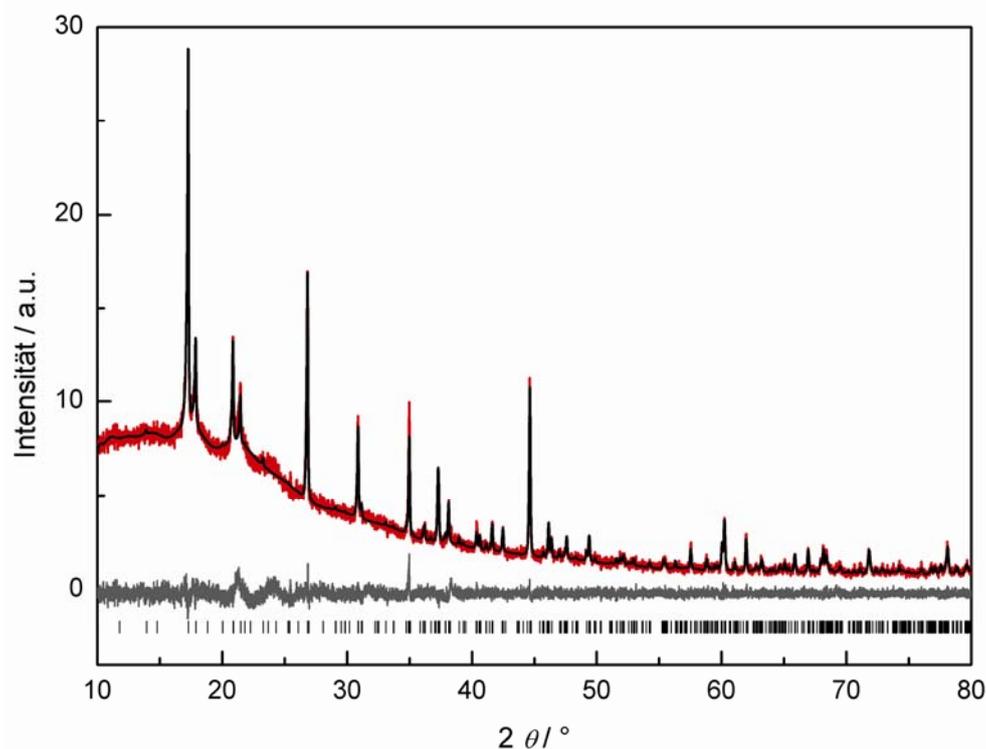


Abbildung 5-4: Beobachtetes (rot) und berechnetes (schwarz) Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu-K α_1) sowie Differenzplot (unten) und mögliche Reflexpositionen (Striche) von Li₂SiN₂.

Tabelle 5-2: Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von Li₂SiN₂.

Summenformel	Li ₂ SiN ₂
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)
Gitterkonstanten / Å	$a = 9.9026(3)$ $b = 9.9135(3)$ $c = 15.0152(3)$
Zellvolumen / Å ³	1474.04 (7)
röntgenographische Dichte ρ / g·cm ⁻³	2.524
Diffraktometer	Huber G670
Formeleinheiten Z pro Zelle	32
Strahlung / pm, Monochr.	Cu-K α_1 ($\lambda = 154.06$), Ge
Messtemperatur / K	293(2)
Messbereich / °	5.0 – 40.0
Anzahl Datenpunkte	14001
Anzahl beobachteter Reflexe	447
Parameter	58
Programm	TOPAS
Gütefaktoren	$R_p = 0.01368$ $R_p = 0.39236$ (background) $wR_p = 0.01795$ $wR_p = 0.24236$ (background) $R_F^2 = 0.0099$ $\chi^2 = 0.578$

Die Raumgruppe *Pbca* wurde auch von *Hillebrecht* et al. ermittelt. Die 1993 durchgeführte Strukturanalyse basierte auf einer pseudo-meroedrischen Verzwilligung und deckt sich in großen Teilen mit den im Folgenden vorgestellten Ergebnissen.^[158] Die asymmetrische Einheit besteht aus einer $[\text{Si}_4\text{N}_6]\text{N}_{4/2}$ Hetero-Adamantan-Einheit (Super-Tetraeder) und 8 Li-Atomen. Die Ausordnung der Li-Atome bei RT ist im Einklang mit der Beobachtung, dass Lithiumionenleitung erst bei erhöhten Temperaturen einsetzt.^[194] Das SiO_2 -isolobale $[\text{SiN}_2]^{2-}$ -Netzwerk ist aufgebaut aus allseitig eckenverknüpften $[\text{Si}_4\text{N}_6]\text{N}_{4/2}$ -Super-Tetraedern. Diese bilden zwei interpenetrierende Cristobalit-Netzwerke aus, die über das Inversionszentrum ineinander überführt werden. Die Lage der $[\text{Si}_4\text{N}_6]\text{N}_{4/2}$ -Zentren entsprechen topologisch dem Diamantgitter. Abbildung 5-5 (links) zeigt einen Strang des Cristobalit-Netzwerks unter Vernachlässigung, dass alle Ecken der Super-Tetraeder zu weiteren Super-Tetraedern verknüpft sind. Das Auftreten von Hetero-Adamantan-Einheiten, wie sie z.B. bei $\text{Li}_{10}\text{P}_4\text{N}_{10}$ vorkommen, wurde bei Nitridosilicaten bis jetzt noch nicht beobachtet.^[198] Dies unterstreicht die zunehmende Strukturvielfalt der Nitridosilicate mit einem molaren Si:N Verhältnisses von 1:2 (MSiN_2 , M = Mg, Ca, Sr, Ba;^[168] $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$, Kapitel 6.2; $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$, Kapitel 6.3).

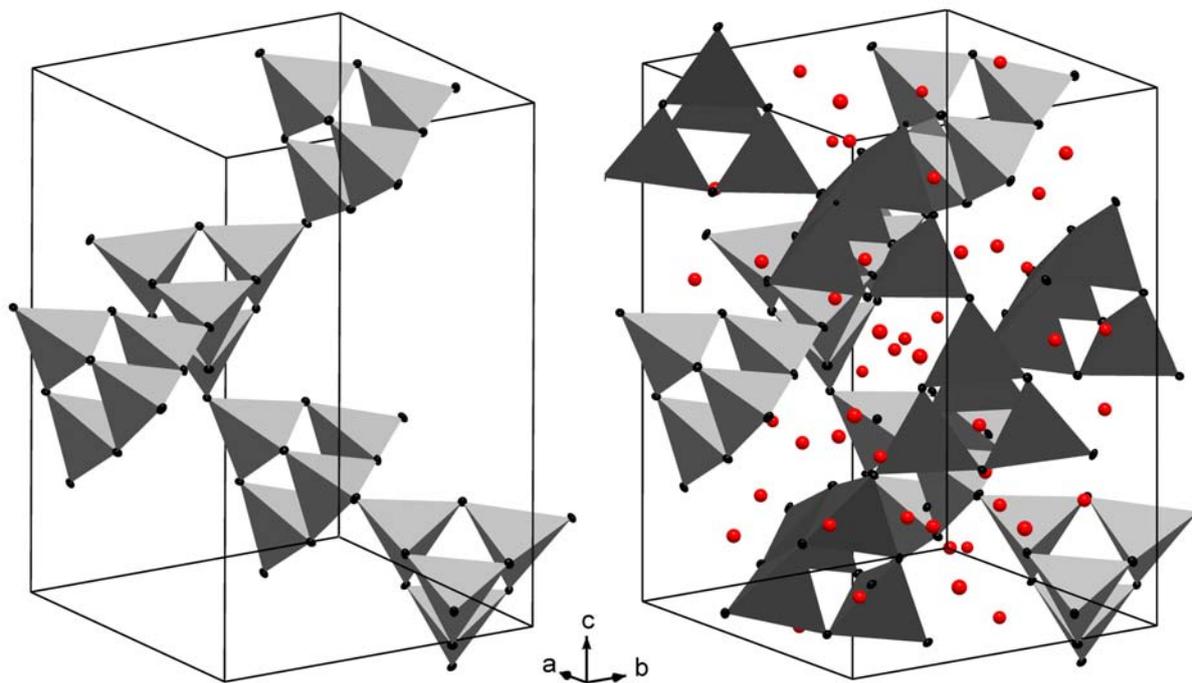


Abbildung 5-5: Aufbau der Kristallstruktur von Li_2SiN_2 ($[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder grau, Li rot); Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Links: Ein Strang des $[\text{Si}_4\text{N}_6]\text{N}_{4/2}$ -Netzwerks unter Vernachlässigung, dass alle Ecken der Super-Tetraeder zu weiteren Super-Tetraedern verknüpft sind. Rechts: Erweiterte Elementarzelle von Li_2SiN_2 ; die zwei interpenetrierenden Cristobalit-Netzwerke sind in hellgrau und dunkelgrau dargestellt.

Die Si-N-Abstände in Li_2SiN_2 liegen bis auf Si1-N8 (1.820(2) Å) zwischen 1.724(2) und 1.790(2) Å und befinden sich im üblichen Bereich für $\text{Si}^{[4]}\text{-N}^{[2]}$ -verknüpfte Nitridosilicate.^[38] Die Li-Atome liegen mit stark variierenden Li-N-Abständen (1.963(5) - 2.455(6) Å) zwischen den beiden Cristobalit-Netzen (Abb. 5-5, rechts). Hierbei ergeben sich acht unterschiedliche Li-Koordinationspolyeder (Abb. 5-6). Zur Ermittlung der Koordinationszahlen der Li^+ -Ionen wurden MAPLE-Berechnungen durchgeführt (s. Kapitel 5.3.3).^[74,110] Hierbei ergaben sich vier vierfach koordinierte Li-Atome, drei fünfach koordinierte Li-Atome und Li8 verfügt nur über drei N-Kontakte, die für den Madelung-Anteil an der Bindungsenergie maßgeblich sind (Abb. 5-6). Den Berechnungen zur Folge liefert das vierte N-Atom N2 (Li8-N2: 2.790(6) Å) keinen signifikanten Beitrag zur Bindungsenergie. Die unregelmäßigen Koordinationspolyeder sowie Li-N-Bindungslängen legen die Vermutung nahe, dass die Struktur durch die zwei sich durchdringenden Cristobalit-Gitter dominiert wird. Die strukturellen und elektrostatischen Kompromisse in den Li-Koordinationspolyedern werden mit Sicherheit eine Rolle spielen bei der Umwandlung von Li_2SiN_2 in LiSi_2N_3 bei erhöhten Temperaturen.^[197] LiSi_2N_3 kristallisiert in einer sehr stabilen, verzerrten Ordnungsvariante des Wurtzittyps mit gleichmäßig, tetraedrisch koordinierten Li-Atomen.^[192]

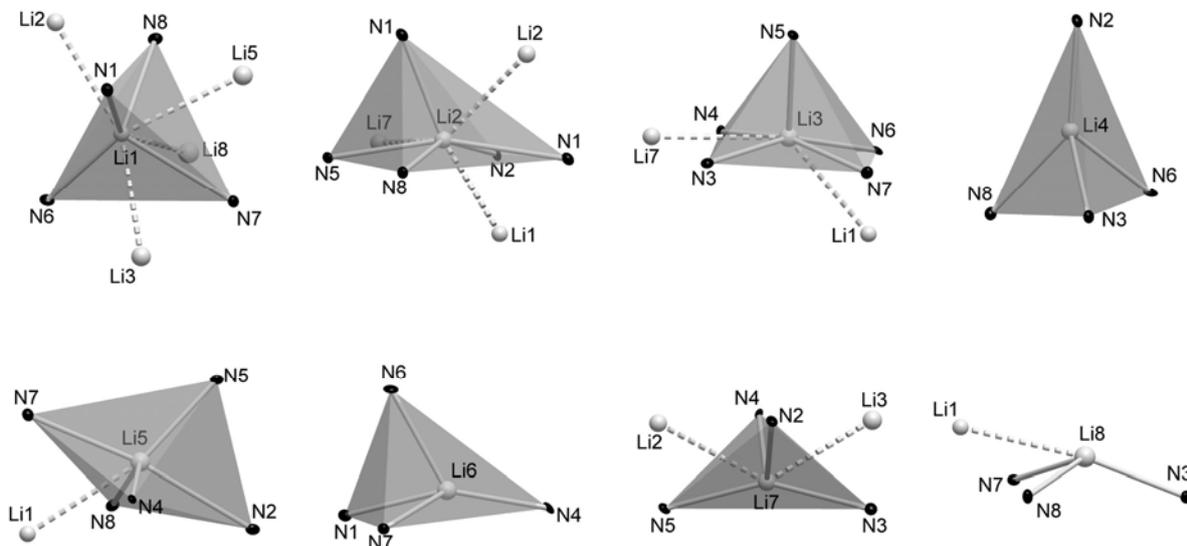


Abbildung 5-6: Koordinationspolyeder der acht kristallographisch unterscheidbaren Li-Lagen in Li_2SiN_2 , Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Betrachtet man die Abstände benachbarter Li^+ -Ionen in Li_2SiN_2 , fallen eine Reihe kurzer Li-Li-Kontakte unter 2.5 Å auf (vgl. LiSi_2N_3 Li-Li: 2.92(1) Å).^[192] Darüber hinaus sind diese Li-N-Koordinationspolyeder zusätzlich flächen- bzw. kantenverknüpft. Diese strukturelle Besonderheit könnte maßgeblich für die Lithiumionenleitfähigkeit von Li_2SiN_2 verantwortlich

sein – auch wenn Lithiumionenleitfähigkeit aus einem Zusammenspiel vieler Phänomene wie Leerstellen, Defekten o.ä. resultiert. In Abbildung 5-7 wurde versucht durch Illustration der kurzen Li-Li-Abstände Pfade der Lithiumionenleitfähigkeit in Li_2SiN_2 anzudeuten. Hierzu wurden Li1, Li2, Li3 und Li7 verbunden (Li4 und Li6: keine kurzen Li-Li-Abstände; Li5 und Li8 nur ein kurzer Li-Li-Kontakt: Dies würde zu einer Sackgasse führen). Demzufolge könnten sich die Li^+ -Ionen bei erhöhten Temperaturen in Schichten parallel zu (001) bewegen. Zeichnet man zusätzlich das $[\text{SiN}_2]^{2-}$ -Netzwerk ein (Abb. 5-8), erkennt man, dass die Schicht entlang der Berührungsflächen der interpenetrierenden Cristobalit-Gitter verläuft.

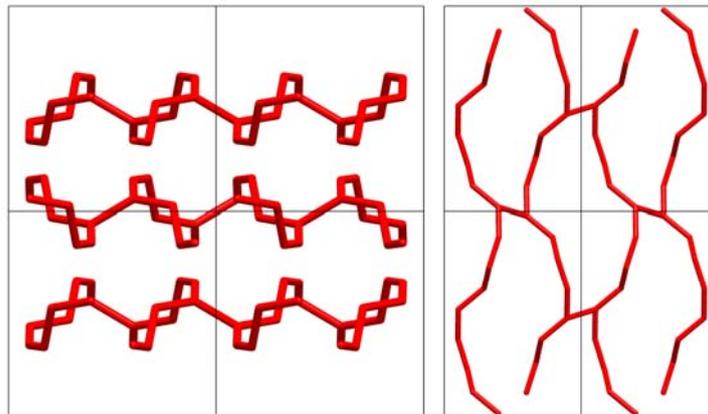


Abbildung 5-7: Illustration möglicher Pfade der Li^+ -Ionenleitung in Li_2SiN_2 durch Verbindung benachbarter, kurzer Li-Abstände. Li1, Li2, Li3 und Li7 sind durch rote Bindungen verbunden. Blickrichtung entlang [001] links und [010] rechts.

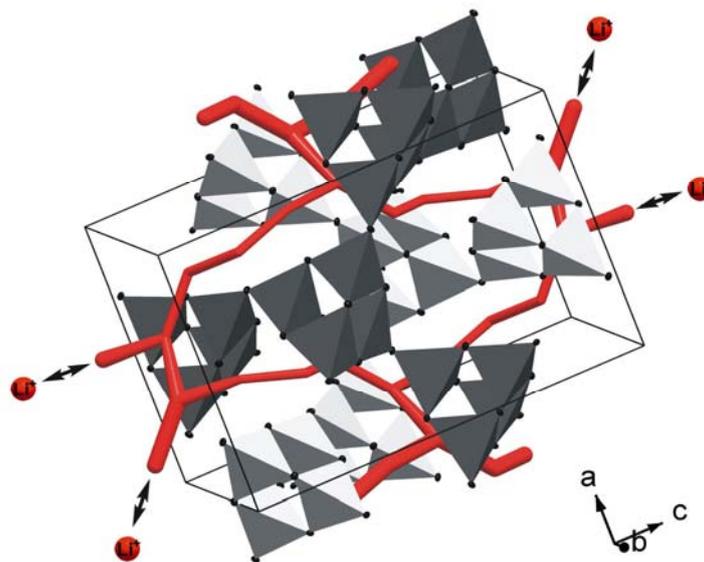


Abbildung 5-8: Illustration möglicher Pfade der Li^+ -Ionenleitung in Li_2SiN_2 .

5.3.3 Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE)

Zur Ermittlung der Koordinationssphären der Li-Atome wurden Gitterenergie-Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept durchgeführt.^[74] Die ermittelten partiellen MAPLE-Werte aller kristallographischer Lagen sind in Tabelle 5-3 aufgelistet und liegen für die betrachteten Ionen in typischen Bereichen.^[54,199-201] Unter Zugrundelegung der ermittelten Kristallstruktur berechnet sich der Gesamt-MAPLE-Wert für Li_2SiN_2 zu $21910 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dieser Wert stimmt mit der aus den Gesamt-MAPLE-Werten von Li_3N ^[202] ($6346 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ^[203] ($53018 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) gemäß einer hypothetischen Reaktionsgleichung (Tabelle 5-4) berechneten Summe mit einer Abweichung von 0.03 % überein.

Tabelle 5-3: Partielle MAPLE-Werte der Verbindung Li_2SiN_2 [kJ/mol].

Atom	MAPLE [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	Atom	MAPLE [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	Atom	MAPLE [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
Li1	788	Si1	9255	N1	5696
Li2	606	Si2	9305	N2	5583
Li3	606	Si3	9296	N3	5726
Li4	629	Si4	9254	N4	5566
Li5	720			N5	5722
Li6	616			N6	5670
Li7	775			N7	5542
Li8	728			N8	5554

Charakteristische MAPLE-Bereiche [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]:^[200,201] Si^{4+} 9000 – 10200;
 Li^+ 600 – 860; N^{3-} 5000 – 6000.

Tabelle 5-4: Vergleich des theoretischen und des aus Strukturdaten bestimmten Madelunganteils an der Gitterenergie der Verbindung Li_2SiN_2 .

MAPLE (Li_2SiN_2) _{exp.}		MAPLE (Li_2SiN_2) _{theor.}
Strukturdaten ↓		+ 1/3 x MAPLE (Si_3N_4) + 2/3 x MAPLE (Li_3N)
= 21910 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\longleftrightarrow \Delta = 0.03 \% \longleftrightarrow$	= 21903 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

5.3.4 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Für die Kerne ^6Li , ^7Li und ^{29}Si wurden MAS-NMR-Spektren aufgezeichnet, die in Abbildung 5-9 dargestellt sind (detaillierte Messparameter sind in Kapitel 11.2.6 aufgelistet). Die systematischen Festkörper-NMR-Untersuchungen an Erdalkali-Nitridosilicaten, die über die letzten Jahre durchgeführt wurden, ergaben einen Bereich der chemischen Verschiebung für ^{29}Si von -28 ppm für reduzierte Nitridosilicate (SrSi_6N_8)^[38] bis zu -68 ppm für Oxonitridosilicate ($\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$)^[184]. Die chemische Verschiebung für $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder liegt gewöhnlich in einem Bereich von -40 bis -60 ppm. Für Li_2SiN_2 wurde ein unaufgelöstes Signal mit einer Zentrierung bei -36.7 ppm detektiert. Die chemische Verschiebung liegt, eventuell bedingt durch die kompakten $[\text{Si}_4\text{N}_6]\text{N}_{4/2}$ Hetero-Adamantan-Einheit am oberen Ende des bisher beobachteten Bereichs. Die hohe Symmetrie der $[\text{Si}_4\text{N}_6]\text{N}_{4/2}$ -Super-Tetraeder führt zu einem Zusammenfallen der vier kristallographisch unabhängigen Si-Lagen, so dass nur ein, möglicherweise zwei Si-Signale aufgelöst werden können.

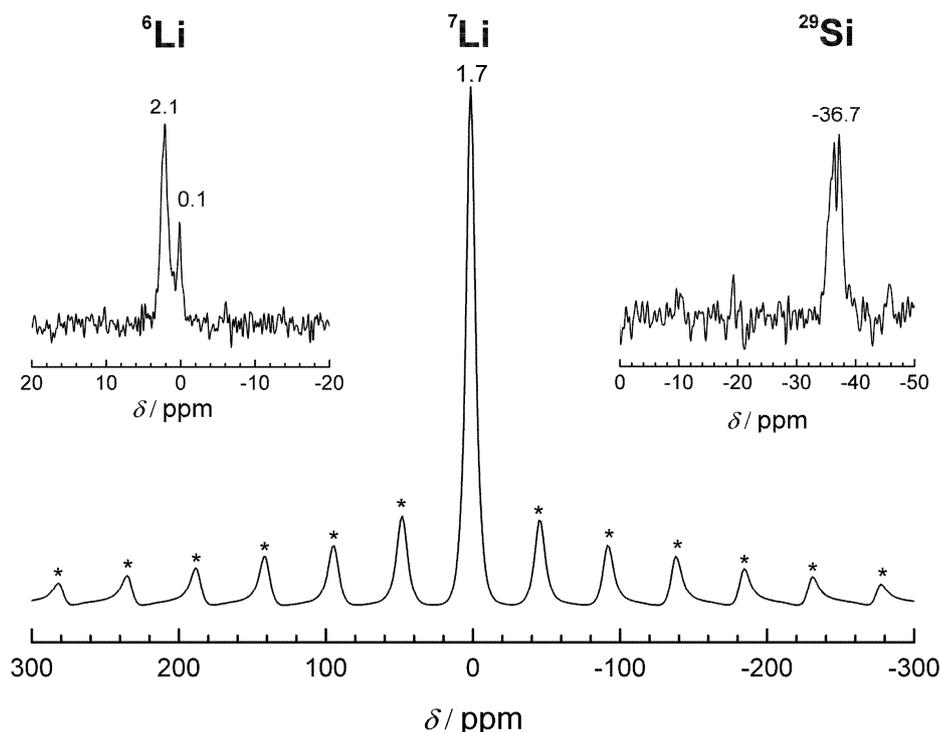


Abbildung 5-9: FK-NMR-MAS-Spektren von ^6Li (oben links), ^7Li (Mitte) und ^{29}Si (oben rechts) von Li_2SiN_2 . Die genauen Parameter sind Kapitel 11.2.6 zu entnehmen. Rotationsseitenbanden sind mit Sternen markiert.

Das ^7Li -MAS-NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei 1.7 ppm (FWHM: 1460 Hz, 7.5 ppm). ^7Li verfügt über eine sehr geringe Auflösung in einem sehr kleinen ppm-Bereich.

Eine Auflösung der Li-Positionen ist somit nicht zu erwarten. Da allerdings Li-FK-NMR-Untersuchungen an LiSi_2N_3 durchgeführt worden sind, lässt sich die chemische Verschiebung von 1.3 ppm für LiSi_2N_3 gut mit dem Signal von 1.7 ppm für Li_2SiN_2 vergleichen.^[204] ^6Li bietet gegenüber ^7Li eine deutlich bessere Auflösung bei niedrigerer Sensitivität. Leider sind käufliche Lithiumproben oft an ^6Li abgereichert, so dass die relative Häufigkeit von 7,4 % oftmals deutlich unterschritten wird. Im Falle von Li_2SiN_2 war es dennoch möglich ein ausrelaxiertes ^6Li -Spektrum bei einer Wiederholzeit von 32000 s aufzunehmen (Abb. 5-9). Es zeigt zwei Signale bei 0.1 und 2.1 ppm in einem Intensitätsverhältnis von 1 : 3.4(4). Es kann folglich angenommen werden, dass 2 Li-Atome unter dem Signal bei 0.1 ppm liegen und sechs bei ca. 2.1 ppm. Die chemische Verschiebung von regelmäßig, tetraedrisch koordinierten $^6\text{Li}^+$ -Ionen in LiSi_2N_3 liegt im Vergleich bei 1.3 ppm.^[204]

6 Lithium-Erdalkalimetall-Nitridosilicate

Die in Kapitel 5.2 besprochene Löslichkeit der Elemente Mg, Ca, Sr, Ba, Si und N in flüssigem Li bietet die Möglichkeit Erdalkalimetall-Nitridosilicate unter 1000 °C zu synthetisieren. Auf dem Gebiet der Nitridogallate und Nitridogermanate wurde bei der Zugabe von Li zu Na-Schmelzen bereits über einen Li-Einbau und die Darstellung von quaternären Verbindungen berichtet (vgl. LiCaGaN_2 ; $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Ge}_2\text{N}_6$).^[169,170] Über quaternäre Lithium-Nitridosilicate existierten hingegen noch keine Berichte in der Literatur. Die nächsten Kapitel sollen zeigen, dass durch die gezielte Verwendung von Li-Schmelzen eine neue Verbindungsklasse von Lithium-Erdalkalimetall-Nitridosilicaten erschlossen werden kann. Bedingt durch die deutlich niedrigeren Synthesetemperaturen, im Gegensatz zur klassischen Nitridosilicat-Synthese mittels HF-Öfen, scheinen die Verbindungen eine rational steuerbare Strukturchemie zu besitzen, bei der bisher keine $\text{N}^{[3]}$ - bzw. $\text{N}^{[4]}$ -Stickstoffatome aufgetreten sind. Den Großteil aller bisher beschriebenen Nitridosilicate stellen hochvernetzte Gerüststrukturen dar,^[37] niedrigere Kondensationsgrade wie bei Ketten- ($\text{La}_5\text{Si}_3\text{N}_9$)^[49] oder Ringsilicate ($\text{Pr}_9\text{Se}_6\text{Si}_3\text{N}_9$)^[50] bilden bei Hochtemperatur-Synthesen die Ausnahme. Durch die Syntheseführung in einer Schmelze ist man nun in der Lage, gezielt nach niederkondensierten bzw. metallreichen Nitridosilicaten zu suchen und diese in Form geeigneter Einkristalle für die Strukturanalyse darzustellen. In manchen Fällen ist es durch Optimierung der Reaktionsbedingungen und/oder Hydrolyse von verbleibendem Li zudem möglich Bulkproben der Verbindungen zu synthetisieren.

6.1 Überblick

Abbildung 6-1 gibt einen schematischen Überblick über alle bisher synthetisierten Lithium-Erdalkalimetall-Nitridosilicate. Durch die Zugabe von Alkalimetallsalzen kann die Dimensionalität der $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder-Verknüpfung gesteuert werden (0D: Gruppensilicat; 1D: Ketten- bzw. Bandsilicat; 2D: Schichtsilicat; 3D: Gerüstsilicat). Das eingesetzte Mengenverhältnis von Li_3N zu Li scheint zwischen der Entstehung von Gruppen- oder Bandsilicaten zu unterscheiden.^[205] Durch einen Überschuss an Li_3N , so wird vermutet, kann die Höherkondensation des Si/N-Netzwerks unterdrückt werden und die Gruppensilicate $\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ und $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ werden gezielt erhalten. Die Zugabe von LiN_3 dagegen fördert nach unseren Erfahrungen die Bildung von 3D-Strukturen. Die Gerüstsilicate $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$, $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ und $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ wurden unter der Verwendung von LiN_3 erhalten. Werden

Alkalimetallsalze wie Li_2O der Reaktionsmischung zugesetzt, so entstehen neue Strukturmerkmale: Durch den Einbau von Li_2O in die Verbindung $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ wird ein zeolithartiges 3D-Netzwerk aufgebaut. Das Screening weiterer Alkalimetallsalze (CsI) führte zur Synthese des Schichtnitridosilicats „ $\text{LiSr}_2\text{SiN}_3$ “ (s. Kapitel 8.3) dessen Charakterisierung noch nicht abgeschlossen ist. Es ist folglich mit dieser Synthesestrategie möglich alle unterschiedlichen Dimensionalitäten der Oxo-Silicate auf Nitridosilicate zu übertragen. Das vermehrte Auftreten von SiO_2 isolobalen $[\text{SiN}_2]^{2-}$ -Strukturen eröffnet auch die Möglichkeit, mit Hilfe von anorganischen Templaten vermehrt zeolithartige Nitridosilicate zu synthetisieren.

In den folgenden Kapiteln werden nur die Sr-Verbindungen vorgestellt, da die Arbeiten an den Lithium-Calcium-Nitridosilicaten von *Lupart* und *Zeuner* fortgeführt wurden.^[205,206]

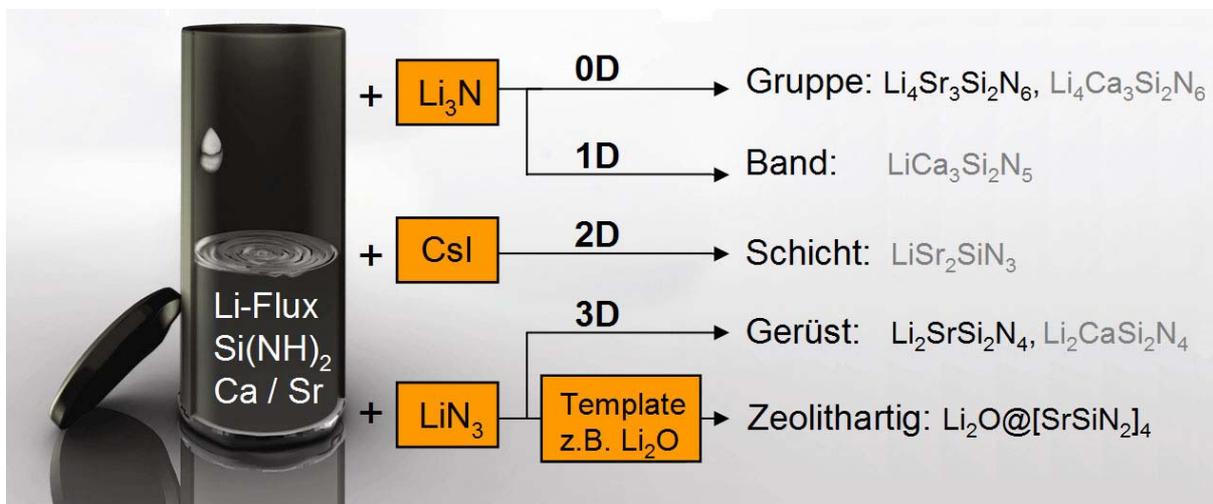


Abbildung 6-1: Übersicht aller über die Li-Flux-Route dargestellte Lithium-Erdalkalimetall-Nitridosilicate. Verbindungen in grau wurden bereits in anderen Arbeiten beschrieben^[205,206] oder sind noch nicht vollständig aufgeklärt ($\text{LiSr}_2\text{SiN}_3$). Es können durch Zugabe geeigneter Salze (orange) Gruppen-, Band-, Schicht- und Gerüstsilicate gezielt synthetisiert werden.

6.2 Das Gruppensilicat $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$

6.2.1 Synthese und Charakterisierung

Die Synthese von $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ wurde ausgehend von Li_3N und $\text{Si}(\text{NH})_2$ oder „ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ “ in flüssigem Li bei 900 °C durchgeführt (eine genaue Synthesevorschrift findet sich in Kapitel 11.2.6). Es zeigte sich, dass bei einem eingesetzten Überschuss an Li_3N sogar auf Li-Metall verzichtet werden kann. Der Schmelzpunkt von Li_3N bei 815 °C sorgt bereits für ausreichende Diffusion bzw. Löslichkeit der Reaktionspartner. Eine hohe Konzentration an

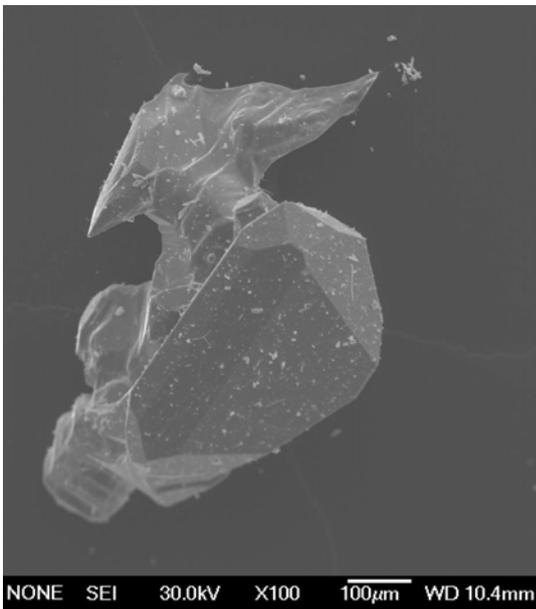


Abbildung 6-2: REM-Aufnahme von $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$.

Li_3N , so wird vermutet, hemmt die Höherkondensation zu einem Si/N-Netzwerk und das Gruppensilicat $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ wird als Hauptprodukt erhalten. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits bei Nitridometallaten beobachtet. Dort wurde eine Abnahme des Kondensationsgrades der $[\text{MN}_4]$ -Tetraeder ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{W}$) mit steigendem Gehalt an Alkalimetallionen (Na^+) beobachtet.^[207,208] $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ kristallisiert in Form von großen, farblosen, hydrolyselabilen Blöcken (Abb. 6-2) und ist isotyp zu $\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_2\text{N}_6$.^[205]

6.2.2 Struktur von $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung wurde bei 200 K mit einem XCalibur Diffraktometer der Firma Oxford durchgeführt. Auf Grund des großen Streukurvenunterschiedes zwischen Sr und Li wurden die Li-Atome isotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 6-1 zusammengefasst. Die verfeinerten Ortsparameter sowie die isotropen bzw. äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 6-2 aufgelistet. Der Aufbau der Kristallstruktur ist in Abbildung 6-3 dargestellt.

Tabelle 6-1: Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$.

Summenformel	$\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	430.86
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$ (Nr. 12)
Gitterkonstanten / Å	$a = 6.1268(12)$ $b = 9.6866(19)$ $c = 6.2200(12)$ $\beta = 90.24(3)$
Zellvolumen / Å^3	369.14(12)
Formeleinheiten Z pro Zelle	2
röntgenographische Dichte ρ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.876
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	21.86
F(000)	392
Kristallgröße / mm^3	0.14 x 0.12 x 0.05
Diffraktometer	Oxford Diffraction XCalibur
Strahlung / pm, Monochr.	Mo-K α ($\lambda = 71.073$), Graphit
Messtemperatur / K	200(3)
Messbereich / °	3.89 – 29.99
h, k, l	$-8 \leq h \leq 7$, $-12 \leq k \leq 13$, $-8 \leq l \leq 8$
gemessene Reflexintensitäten	878
symmetrieunabhängige Reflexintensitäten	539
davon beobachtete Reflexe ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	456
Strukturlösung	SHELXS-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	SHELXL-97
verfeinerte Parameter	36
Absorptionskorrektur	numerisch
min. /max. Transmission	0.0467 / 0.466
GoF	1.122
$R_{\text{int}} / R_{\sigma}$	0.0371 / 0.0393
R-Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	$R1 = 0.0314$, $wR2 = 0.0903$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0370$, $wR2 = 0.0935$
Wichtung	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0595 P)^2 + 0.0 P]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2 F_{\sigma}^2) / 3$
Max. / Min. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	1.816 / -1.741

Tabelle 6-2: Atompositionen, Wyckoff-Positionen und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å^2) von $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$. Die Li-Lage wurde isotrop verfeinert.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Sr1	4h	0	0.30841(6)	1/2	0.0056(3)
Sr2	2b	1/2	0	0	0.0110(3)
Si1	4i	0.1108(3)	0	0.3279(3)	0.0047(4)
N1	8j	0.2013(7)	0.1498(4)	0.2040(7)	0.0059(8)
N2	4i	-0.1821(9)	0	0.3789(10)	0.0066(11)
Li1	8j	0.3620(15)	0.3236(9)	0.1216(16)	0.0098(17)

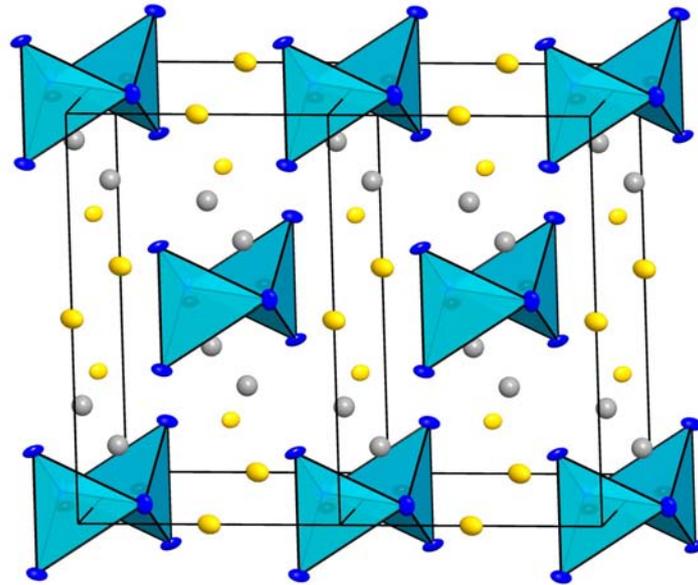


Abbildung 6-3: Aufbau der Kristallstruktur von $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$. Blick entlang [001] ($[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder hellblau, N blau, Sr gelb, Li grau; Auslenkungsellipsoide mit 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

$\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ kristallisiert isotyp zu $\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ ^[205] und $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Ge}_2\text{N}_6$ ^[170] in der Raumgruppe $C2/m$. Die Verbindung enthält als Si/N-Bausteine isolierte kantenverknüpfte $[\text{Si}_2\text{N}_6]^{10-}$ -Anionen, wie sie bereits in $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ ^[209] und $\text{Ba}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ ^[162] beobachtet worden sind. Bei allen Verbindungen kommt es auf Grund der Kantenverknüpfung (Abbildung 6-4) zu einer Abweichung von den regulären Tetraederwinkeln (N2-Si1-N2: 91 - 96°; s. Tabelle 6-3) und die Si1-N2-Abstände der verbrückenden N-Atome werden auf 1.80 – 1.85 Å gestreckt. Dies führt zu einem relativ kurzen Si-Si-Abstand (2.4 – 2.55 Å), wie er bei allen bereits bekannten $[\text{Si}_2\text{N}_6]^{10-}$ -Anionen (Tabelle 6-3) beobachtet wird. Betrachtet man die Paare $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ ^[209] / $\text{Ba}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ ^[162] und $\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ ^[205] / $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ so ist eine Verkürzung des Si-Si-Abstandes mit abnehmendem Ionenradius des Kations zu beobachten.

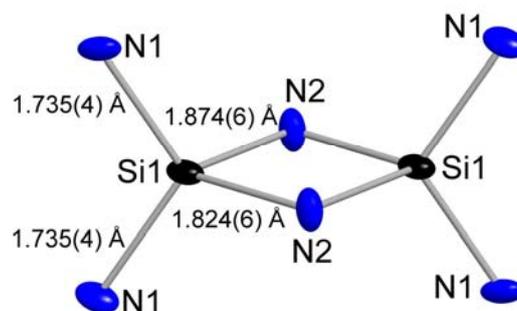


Abbildung 6-4: Bindungslängen der kantenverknüpften $[\text{Si}_2\text{N}_6]^{10-}$ -Einheit von $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ (Auslenkungsellipsoide mit 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 6-3: Überblick aller bisher bekannten Verbindungen mit isolierten $[\text{Si}_2\text{N}_6]^{10-}$ -Einheiten. Die Zuweisung der Abstände und Winkel bezieht sich auf Abbildung 6-4.

	$\text{Ba}_5\text{Si}_2\text{N}_6$	$\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$	$\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$	$\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$
Arbeitskreis, Jahr	<i>DiSalvo</i> , 1996 ^[162]	<i>Nesper</i> , 2005 ^[209]	<i>Schnick</i> , 2009 ^[205]	<i>Schnick</i> , 2009
Synthesemethode	Na-Flux	Festkörpersynthese	Li-Flux	Li-Flux
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$C2/c$	$C2/m$	$C2/m$
Sym.-unabhängige Si-Atome	2	1	1	1
Si-Si-Abstand / Å	2.556(7)	2.40(1)	2.453(1)	2.540(4)
Si-N2-Abstand / Å	1.83(2)*	1.81(1)*	1.83(1)*	1.85(1)*
N2-Si-N2-Winkel / °	91.1(1)*	96.7(1)*	95.9(1)	93.2(3)
Si-N1-Abstand / Å	1.75(2)*	1.73(1)*	1.711(2)	1.735(4)

* gemittelte Werte

Eine mögliche Erklärung liefert die zunehmende Lewis-Acidität des Erdalkalimetall-Ions bei abnehmendem Ionenradius. Das N2-Atom wird stärker von den Kationen angezogen, welches mit einer Verlängerung des Si-N2-Abstandes und einer Aufweitung des N2-Si-N2-Winkels einhergeht (Tabelle 6-3). In der Verbindung $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ existieren zwei unterschiedliche Sr-Lagen, deren Koordinationssphären in Abbildung 6-5 dargestellt sind. In Analogie zu $\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ ist das Sr2-Atom von sechs N-Atomen oktaedrisch koordiniert. Das Sr1-Atom ist laut Berechnungen mit dem Programm MAPLE^[74] (s. Kapitel 6.1.3) im Gegensatz zu $\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ von zwei weiteren N2-Atomen umgeben, so dass ein zweifach überkappter Oktaeder als Koordinationspolyeder entsteht. Die Sr-N-Abstände liegen mit 2.622(4) bis 3.276(2) Å im zu erwartenden Bereich.^[38,40]

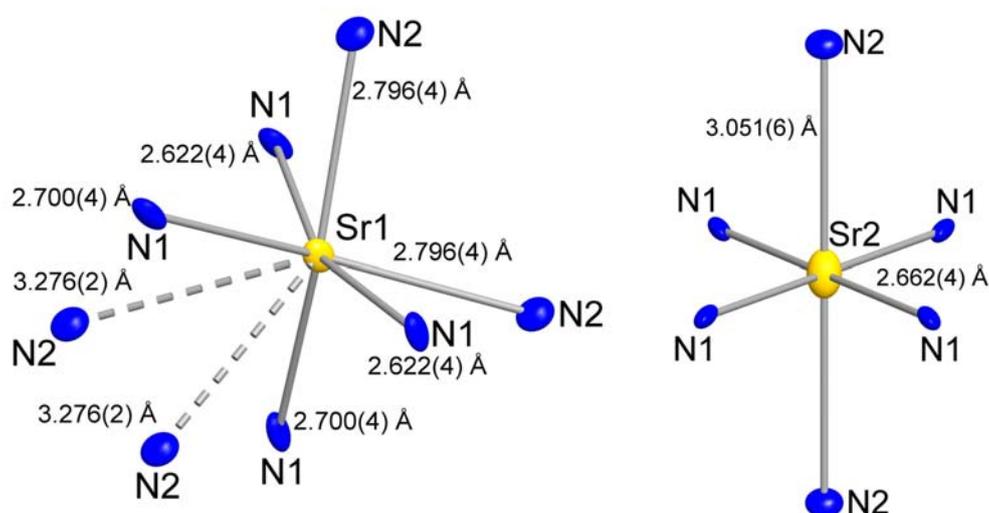


Abbildung 6-5: Koordinationssphäre der beiden Sr-Lagen in $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$, Auslenkungsellipsoide mit 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

$\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ verfügt über nur eine Li-Lage, deren Koordinationssphäre in Abbildung 6-6 verdeutlicht ist. Das Li-Atom ist mit typischen Li-N-Abständen ($2.018(11) - 2.357(10) \text{ \AA}$) tetraedrisch koordiniert.^[151,192] Die resultierenden $[\text{LiN}_4]$ -Tetraeder sind miteinander über zwei Kanten und drei Ecken zu Schichten parallel (001) verknüpft. Die Li-Li-Abstände liegen für die kantenverknüpften Tetraeder bei $2.27(1)$ und $2.49(1) \text{ \AA}$ und für die eckenverknüpften Tetraeder zwischen $3.38(1)$ und $3.42(1) \text{ \AA}$. Somit ergeben sich für die kantenverknüpften Tetraeder ähnlich kurze Li-Li-Abstände wie sie bei dem Lithiumionenleiter Li_2SiN_2 auftreten.

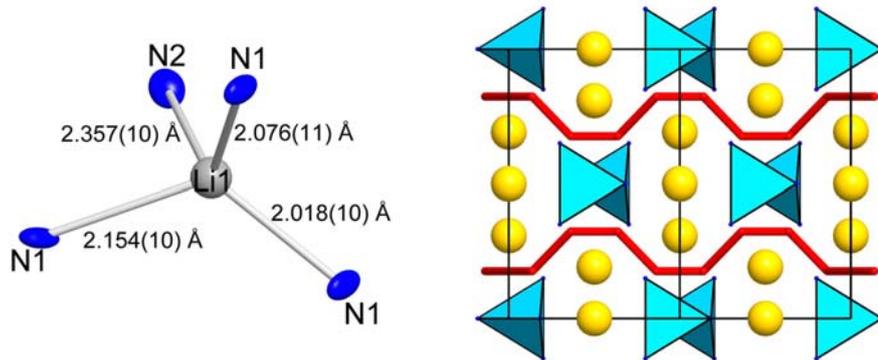


Abbildung 6-6: Links, Koordinationssphäre der Li-Lage in $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ (Auslenkungsellipsoide mit 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Rechts, Illustration möglicher Li^+ -Pfade in $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ durch Verbindung kantenverknüpfter Li-Polyeder in Form roter Bindungen zwischen den Li-Atomen (Blickrichtung entlang [001]).

Zusätzlich bilden diese kurzen Li-Li-Kontakte einen unendlich langen Strang entlang [100] aus, wie in Abbildung 6-6 rechts dargestellt. Anders als in der Verbindung Li_2SiN_2 sind die Li-Atome in $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ allerdings regelmäßig tetraedrisch koordiniert und somit wahrscheinlich deutlich fester gebunden. Eine gezielte Untersuchung der Lithiumionenleitfähigkeit der Lithium-Erdalkalimetall-Nitridosilicate wird bereits in einer Kooperation mit dem Arbeitskreis *Wiemhöfer* (Universität Münster) exemplarisch an den Verbindungen $\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ und $\text{LiCa}_3\text{Si}_2\text{N}_5$ von *Lupart* vorbereitet.^[205]

6.2.3 Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE)

Zur Ermittlung der Koordinationssphären der Sr-Atome wurden Gitterenergie-Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept durchgeführt.^[74] Die ermittelten partiellen MAPLE-Werte aller kristallographischen Lagen sind in Tabelle 6-4 aufgelistet und liegen für Sr1 und N1 am unteren Ende der bereits beobachteten Bereiche.^[54,199,201,210] Eine analoge Beobachtung wurde auch für die korrespondierenden Lagen der Verbindung $\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ gemacht.^[199] Unter Zugrundelegung der ermittelten Kristallstruktur berechnet sich der Gesamt-MAPLE-Wert für $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ zu $56781 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dieser Wert stimmt mit der aus den Gesamt-MAPLE-Werten von Li_3N ^[202] ($6346 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ^[203] ($53018 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und LiSrN ^[211] ($6527 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) gemäß einer hypothetischen Reaktionsgleichung (Tabelle 6-5) berechneten Summe mit einer Abweichung von 0.46 % überein. Da im Falle von Sr keine binären Nitride ohne kovalente Anteile existieren,^[212,213] wurde auf die ternäre Verbindungen LiSrN zurückgegriffen.

Tabelle 6-4: Partielle MAPLE-Werte der Verbindung $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$].

Atom	Sr1	Sr2	Si1	N1	N2	Li1
MAPLE [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	1698	1754	9264	4851	5285	782

Charakteristische MAPLE-Bereiche [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$].^[200,201] Sr^{2+} 1500 – 2100; Si^{4+} 9000 – 10200;
 Li^+ 600 – 860; N^{3-} 5000 – 6000.

Tabelle 6-5: Vergleich des theoretischen und des aus Strukturdaten bestimmten Madelunganteils an der Gitterenergie der Verbindung $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$.

MAPLE ($\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$) _{exp.}		MAPLE ($\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$) _{theor.}
Strukturdaten ↓		+ 2/3 x MAPLE (Si_3N_4) + 3 x MAPLE (LiSrN) + 1/3 x MAPLE (Li_3N)
= $56781 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\longleftrightarrow \Delta = 0.46 \% \longleftrightarrow$	= $57042 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

6.2.4 Dotierung von $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ mit Eu^{2+}

Im Zuge der Suche nach neuen Phosphoren für pcLEDs wurden alle erdalkalimetallhaltigen Nitridosilicate mit Eu^{2+} dotiert. Um eine homogene Verteilung von Eu^{2+} in der Verbindung $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ zu erhalten, wurde dem Reaktionsgemenge 2 % (bezogen auf den gesamt Sr-Gehalt) $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ zugegeben. $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6:\text{Eu}^{2+}$ kristallisiert in hydrolyselabilen, dunkelroten Blöcken (Abb. 6-7) die bei einer Anregungswellenlänge von 254 und 366 nm bei RT keine

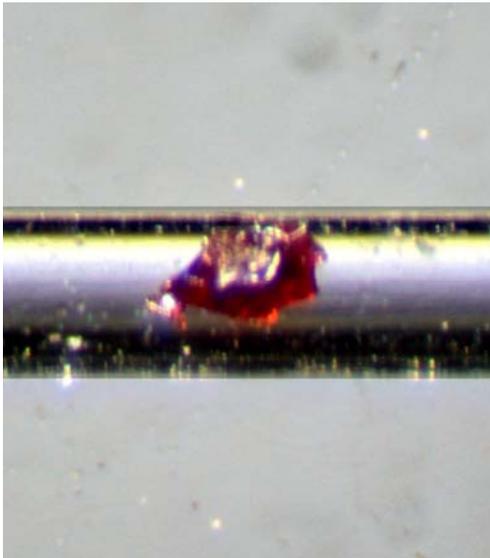


Abbildung 6-7: Fotografie eines Kristalls der Verbindung $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6:\text{Eu}^{2+}$ (2 % Eu^{2+} Dotierung).

Lumineszenz zeigen. Auch bei den Verbindungen $\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{LiCa}_3\text{Si}_2\text{N}_5:\text{Eu}^{2+}$ trat keine Lumineszenz der Eu^{2+} -Ionen auf.^[199] Obwohl alle Verbindungen über ähnliche M^{2+} -N-Koordinationspolyeder wie bekannte Erdalkalimetall-Nitridosilicat-Phosphore (z.B. $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$) verfügen, wird für diese Verbindungsklasse keine Lumineszenz beobachtet. Generell tritt bei nicht dreidimensional vernetzten, sauerstofffreien Si/N-Netzwerken, die $\text{N}^{[1]}$ -Stickstoffatome enthalten selten Lumineszenz bei Seltenerd-dotierung auf. Die Ausnahme bilden jedoch die Schichtsilicate $\text{MSiN}_2:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$).^[214]

6.3 Das Gerüstsilicat $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$

6.3.1 Synthese und Charakterisierung

In Analogie zur etablierten Synthese von Nitriden in flüssigem Na unter gezielter Zersetzung von NaN_3 ,^[138,162,168-170] wurden Reaktionen von Erdalkalimetallen und $\text{Si}(\text{NH})_2$ oder „ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ “ mit Li-Metall und LiN_3 durchgeführt. Auch wenn die Zersetzung von LiN_3 in Gegenwart von Li-Metall zur Bildung von Li_3N führen sollte, zeigten sich in der Praxis gänzlich unterschiedliche Produkte, wenn von LiN_3 anstelle von Li_3N ausgegangen wurde. So wurde die Verbindung $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ (Kapitel 6.2) auch bei der Verwendung kleiner molarer Verhältnisse $\text{LiN}_3:\text{Li}$ nicht beobachtet. Als Hauptprodukt bei Umsetzungen von Sr, LiN_3 und $\text{Si}(\text{NH})_2$ oder „ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ “ in flüssigem Li bei 900 °C stellte sich das Gerüstsilicat $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$

heraus (eine genaue Synthesevorschrift findet sich in Kapitel 11.2.8). Die Verbindung ist luft- und hydrolysestabil und kristallisiert in Form von großen, farblosen Kristallblöcken (Abb. 6-8). Durch das Waschen mit Ethanol konnten die Kristallite von Verunreinigungen befreit

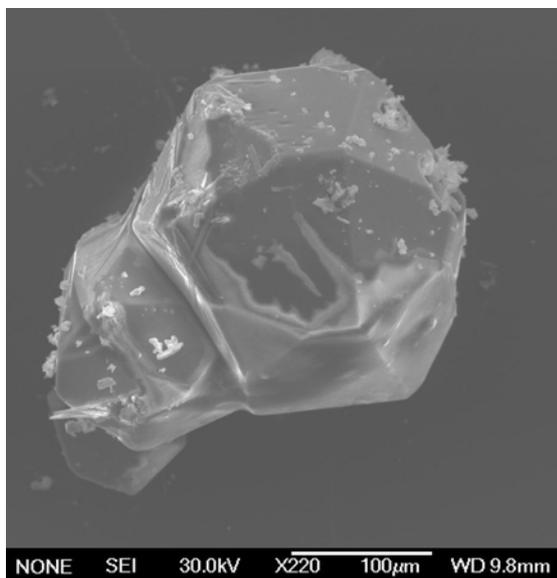


Abbildung 6-8: REM-Aufnahme von Li₂SrSi₂N₄.

werden und es wurden größere Probenmengen für weitere Analytik erhalten. Die isotype Verbindung Li₂CaSi₂N₄ wurde analog im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert; weitere Informationen, sowie die Mischkristallreihe Li₂Ca_xSr_{x-1}Si₂N₄ sind der Dissertation von *Zeuner* zu entnehmen, der die Untersuchungen an dieser Verbindungsklasse in Zusammenarbeit mit der Firma Philips auf Grund der außergewöhnlichen Lumineszenzeigenschaften (Kapitel 6.2.4) ausgeweitet hat.^[206]

6.3.2 Struktur von Li₂SrSi₂N₄

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung wurde bei RT mit einem IPDS Diffraktometer der Firma Stoe durchgeführt. Aus den allgemeinen Auslöschungsbedingungen konnte eindeutig die kubische Raumgruppe $Pa\bar{3}$ ermittelt werden. Auf Grund des großen Streukurvenunterschiedes zwischen Sr und Li wurden die Li-Atome isotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 6-6 zusammengefasst. Die verfeinerten Ortsparameter sowie die isotropen bzw. äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 6-7 aufgelistet. Der Aufbau der Kristallstruktur ist in Abbildung 6-10 dargestellt. Die Ergebnisse einer Rietveldverfeinerung sind in Einklang mit der Einkristallstrukturanalyse und in Tabelle 6-8 und Abbildung 6-9 zusammengefasst.

Tabelle 6-6: Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$.

Summenformel	$\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	213.70
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Pa\bar{3}$ (Nr. 205)
Gitterkonstanten / Å	$a = 10.7137(12)$
Zellvolumen / Å^3	1229.8(2)
Formeleinheiten Z pro Zelle	12
röntgenographische Dichte ρ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.463
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	13.567
F(000)	1200
Kristallgröße / mm^3	0.3 x 0.28 x 0.26
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Strahlung / pm, Monochr.	Mo-K α ($\lambda = 71.073$), Graphit
Messtemperatur / K	293(3)
Messbereich / $^\circ$	3.29 – 29.98
h, k, l	-15 $\leq h \leq 15$, -15 $\leq k \leq 12$, -15 $\leq l \leq 12$
gemessene Reflexintensitäten	7811
symmetriunabhängige Reflexintensitäten	602
davon beobachtete Reflexe ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	528
Strukturlösung	SHELXS-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	SHELXL-97
verfeinerte Parameter	37
Absorptionskorrektur	numerisch
min. /max. Transmission	0.152 / 0.234
GoF	1.112
$R_{\text{int}} / R_\sigma$	0.0961 / 0.0323
R -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	$R1 = 0.0438, wR2 = 0.1231$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0487, wR2 = 0.1273$
Wichtung	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0936 P)^2 + 0.0 P]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$
Max. / Min. Restelektronendichte / $\text{e}\text{Å}^{-3}$	3.107/ -1.702

Tabelle 6-7: Atompositionen, Wyckoff-Positionen und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å^2) von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$. Die Li-Lage wurde isotrop verfeinert.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Sr1	8c	0.78387(4)	0.28387(4)	0.21613(4)	0.0105(3)
Sr2	4a	1/2	0	1/2	0.0172(3)
Si1	24d	0.52143(10)	0.13097(10)	0.24398(10)	0.0058(3)
N1	24d	0.6241(3)	0.0092(3)	0.2711(3)	0.0068(7)
N2	24d	0.3753(3)	0.0623(4)	0.2305(4)	0.0126(7)
Li1	24d	0.7259(8)	0.0309(9)	0.1074(9)	0.0230(18)

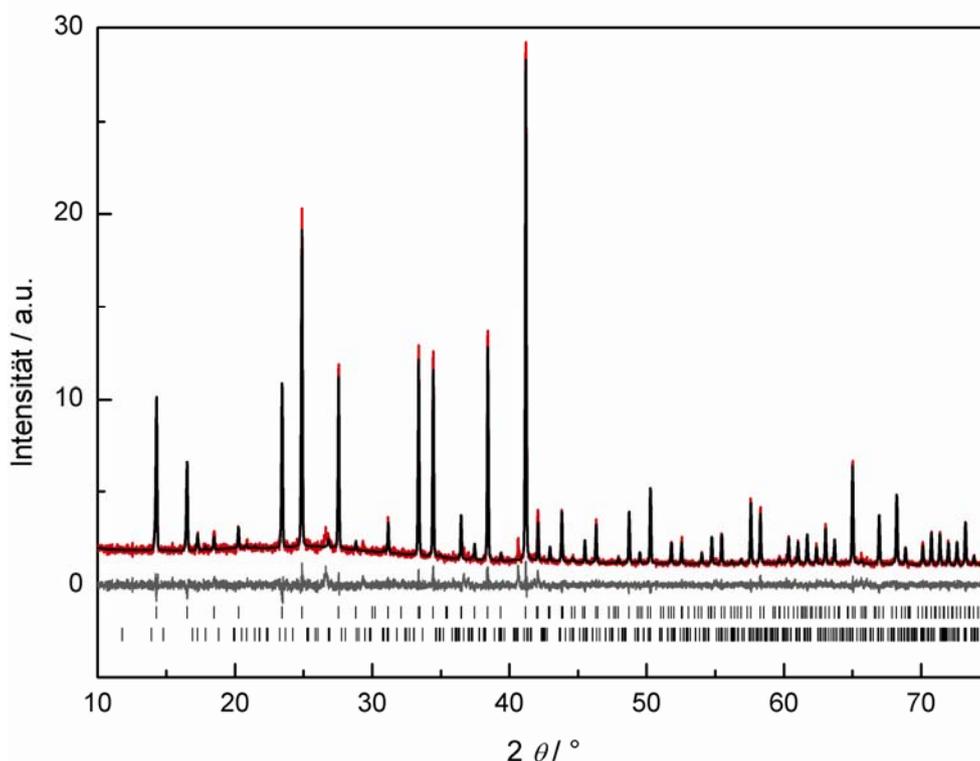


Abbildung 6-9: Beobachtetes (rot) und berechnetes (schwarz) Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu-K α_1) sowie Differenzplot (unten) und mögliche Reflexpositionen (obere Striche) von Li₂SrSi₂N₄ (92 %). Reflexpositionen (untere Striche) beziehen sich auf die Nebenphase Li₂SiN₂ (8 %).

Tabelle 6-8: Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von Li₂SrSi₂N₄.

Summenformel	Li ₂ SrSi ₂ N ₄
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Pa\bar{3}$ (Nr. 205)
Gitterkonstanten / Å	$a = 10.73229(6)$
Zellvolumen / Å ³	1236.16(2)
röntgenographische Dichte ρ / g·cm ⁻³	3.463
Formeleinheiten Z pro Zelle	12
Diffraktometer	STOE Stadi P
Strahlung / pm, Monochr.	Cu-K α_1 ($\lambda = 154.06$), Ge
Messtemperatur / K	293(2)
Messbereich / °	5.0 – 32.5
Anzahl Datenpunkte	6520
Anzahl beobachteter Reflexe	112
Parameter	49
Programm	TOPAS
Gütefaktoren	$R_p = 0.07259$ $R_p = 0.25028$ (background) $wR_p = 0.0963$ $wR_p = 0.22565$ (background) $R_F^2 = 0.0299$ $\chi^2 = 1.101$

$\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ ist aus Li^+ , Sr^{2+} und einer Raumnetzstruktur aus allseits eckenverknüpfter $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder aufgebaut. Gemäß $[\text{Si}^{[4]}\text{N}_2^{[2]}]^{2-}$ sind alle N-Atome kovalent an jeweils zwei Si-Atome gebunden. Es sind keine $\text{N}^{[1]}$ Stickstoffatome wie in $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ oder dreifach verknüpfte Stickstoffatome wie in $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ vorhanden.^[40] Das grundlegende Motiv des Si/N-Gerüsts stellen Dreier-Ringe dar, die zu Siebener-Ringen verknüpft sind (Abb. 6-10). Durch die kubische Symmetrie entsteht so aus der einen Si-Lage (Wyckoff $24d$) ein Netzwerk aus acht Dreier-Ringen, die sechs Siebener-Ringe pro Elementarzelle bilden. Die Struktur ist das erste Beispiel für ein Silicat, das in dem von *O'Keefe* benannten Tetraeder-Netzwerk *Net 39* kristallisiert.^[179] Bisher bekannte Vertreter des *Net 39* sind BaGa_2S_4 , BaAl_2S_4 und die Hochdruckmodifikationen von MB_2O_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$).^[179]

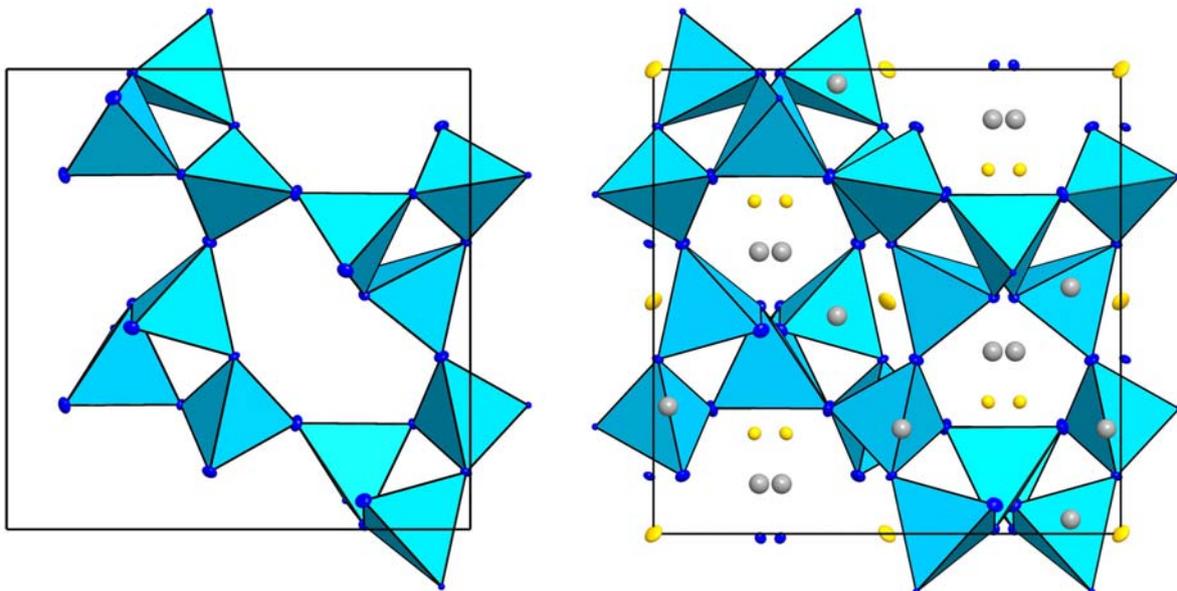


Abbildung 6-10: Aufbau der Kristallstruktur von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$. Blick entlang $[100]$ ($[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder hellblau, N blau, Sr gelb; Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Links: Verdeutlichung eines Siebener-Rings aufgebaut aus vier Dreier-Ringen. Rechts: Erweiterte Elementarzelle.

Das Si/N-Netzwerk bildet vier Kanäle pro Elementarzelle entlang der Achsen, in welchen ein Teil der Li^+ - und Sr^{2+} -Ionen lokalisiert sind. Für die Verbindung ergibt sich auf Grund der großen Kanäle eine Framework Density von 19.5. Wird, wie in Kapitel 4.6 für Nitridosilicate vorgeschlagen, die Framework Density mit dem Faktor 1.2 multipliziert, erhält man einen Vergleichswert von 23.4. Folglich ist bedingt durch die größeren $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder nicht von einer zeolithartigen Struktur auszugehen. Die Koordinationssphäre der Sr^{2+} -Ionen ist in Abbildung 6-11 dargestellt.

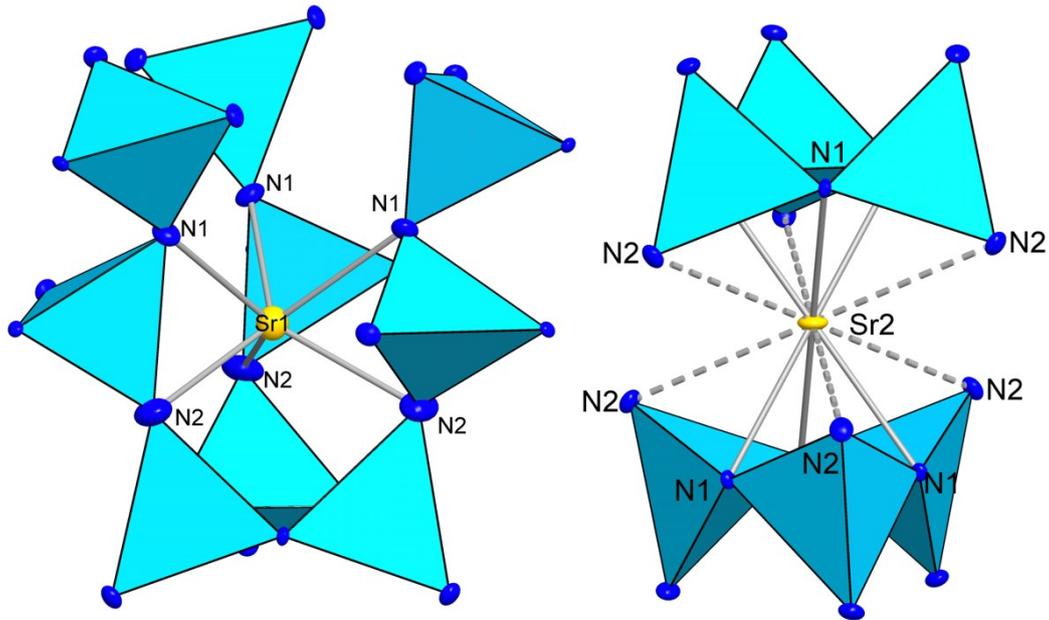


Abbildung 6-11: Koordinationssphären der beiden Sr-Lagen in $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ ($[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder hellblau, N blau, Sr gelb, Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

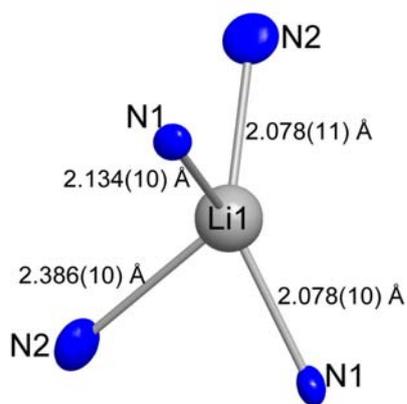


Abbildung 6-12: Koordinationssphäre der Li-Lage in $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$, Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Sr1-Lage befindet sich zwischen drei Siebener-Ringen, wohingegen die Sr2-Lage zwei Dreier-Ringe „sandwichartig“ koordiniert. Die Zuweisung der Stickstoffatome zur Koordinationssphäre stützt sich auf das Programm MAPLE^[74] (s. Kapitel 6.2.3). Die Koordinationssphäre der Sr1-Lage ist ein regelmäßiges trigonales Prisma mit zwei symmetrieunabhängigen, aber sehr ähnlichen Sr-N-Abständen von 2.674(3) und 2.631(4) Å. Die Sr2-Lage ist in der ersten Koordinationssphäre verzerrt oktaedrisch mit einem symmetrieunabhängigen Si-N1-Abstand von 2.791(3) Å umgeben und etwas entfernter von N2 (Sr2-N2: 3.251(3) Å) ebenfalls verzerrt oktaedrisch koordiniert (Abb. 6-11). Es lässt sich folglich eine 6+6 Koordination in Form eines Ikosaeders für Sr2 postulieren. In $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ ist die Li-Lage verzerrt tetraedrisch von vier N-Atomen umgeben (vgl. Abb. 6-12). Infolge der hohen

Symmetrie der Verbindung bilden auch die Li^+ -Ionen hoch symmetrische Polyeder um die Sr-N-Einheiten, wie in Abbildung 6-13 dargestellt. Im Falle von Sr1 bilden die Li^+ -Ionen im Abstand von 2.893(10) und 3.015(10) Å ebenfalls ein trigonales Prisma um das Sr-Atom. Die gestrichelte Bindung zwischen Li1-N2 (Abb. 6-13) besitzt mit 2.77(1) Å laut Berechnungen mit dem Programm MAPLE keinen Einfluss auf den Madelunganteil der Gitterenergie von Li1. Der Sr2-N-Ikosaeder ist an 6 Flächen von Li^+ -Ionen überkappt, so dass das Sr2-Atom im Abstand von 3.17 Å verzerrt oktaedrisch von Li^+ -Ionen umgeben ist. Die Li^+ -Ionen verknüpfen die zwei symmetrieunabhängigen Sr-N-Polyeder miteinander, so dass es zu großen Abständen zwischen den $[\text{LiN}_4]$ -Tetraedern (Li-Li: 3.39(1) Å) kommt. Die $[\text{LiN}_4]$ -Tetraeder sind folglich lediglich eckenverknüpft und Lithiumionenleitung scheint für diese Verbindungsklasse eher unwahrscheinlich.

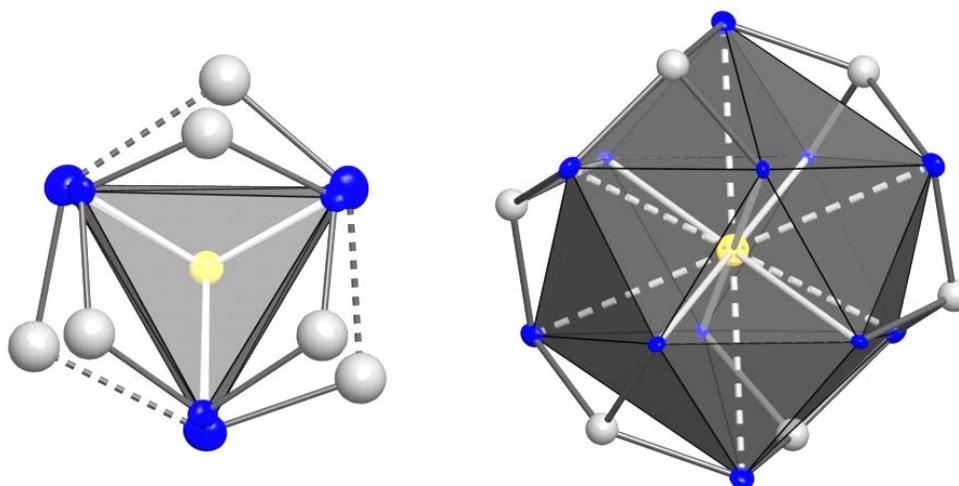


Abbildung 6-13: Überlappung der Koordinationspolyeder der beiden Sr-Lagen (Sr1 links, Sr2 rechts) durch Li-Atome in $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ ($[\text{SrN}_x]$ -Polyeder grau, N blau, Sr gelb, Li grau; Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

6.3.3 Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE)

Zur Ermittlung der Koordinationssphären der Sr- und Li-Atome wurden Gitterenergie-Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept durchgeführt.^[74] Die ermittelten partiellen MAPLE-Werte aller kristallographischen Lagen sind in Tabelle 6-9 aufgelistet und liegen für Sr2 am unteren Ende des bereits beobachteten Bereichs.^[54,199,201,210] Eine analoge Beobachtung wurde auch für die korrespondierende Lage der Verbindung $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$ ^[206] gemacht und ist im Falle der Sr-Verbindung eventuell auf die hohe Koordinationszahl von 12

zurückzuführen. Unter Zugrundelegung der ermittelten Kristallstruktur berechnet sich der Gesamt-MAPLE-Wert für $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ zu $44580 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dieser Wert stimmt mit der aus den Gesamt-MAPLE-Werten von Li_2SiN_2 ^[151] ($21910 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und SrSiN_2 ^[168] ($22183 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) gemäß einer hypothetischen Reaktionsgleichung (Tabelle 6-10) berechneten Summe mit einer Abweichung von 1.09 % überein.

Tabelle 6-9: Partielle MAPLE-Werte der Verbindung $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$].

Atom	Sr1	Sr2	Si1	N1	N2	Li1
MAPLE [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	1748	1649	9821	5447	5452	712
Charakteristische MAPLE-Bereiche [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]. ^[200,201]			Sr^{2+} 1500 – 2100; Si^{4+} 9000 – 10200; Li^+ 600 – 860; N^{3-} 5000 – 6000.			

Tabelle 6-10: Vergleich des theoretischen und des aus Strukturdaten bestimmten Madelunganteils an der Gitterenergie der Verbindung $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$.

MAPLE ($\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$) _{exp.}		MAPLE ($\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$) _{theor.}						
Strukturdaten ↓		<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black; padding: 2px;">+</td> <td style="padding: 2px;">1</td> <td style="padding: 2px;">x MAPLE (Li_2SiN_2)</td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 2px;">+</td> <td style="padding: 2px;">1</td> <td style="padding: 2px;">x MAPLE (SrSiN_2)</td> </tr> </table>	+	1	x MAPLE (Li_2SiN_2)	+	1	x MAPLE (SrSiN_2)
+	1	x MAPLE (Li_2SiN_2)						
+	1	x MAPLE (SrSiN_2)						
= $44580 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta = 1.09 \%$ \longleftrightarrow	= $44094 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						

6.3.4 Dotierung von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ mit Eu^{2+}

Die Dotierung der farblosen Verbindung $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ mit Eu^{2+} führt zu einer Gelb- bis Orangefärbung der Kristallite (Abb. 6-14). Unter UV-Bestrahlung wird eine starke orange- bis rote Lumineszenz beobachtet. Mittels eines Fluoreszenzmikroskops (s. Kapitel 2.2.9) in Zusammenarbeit mit der Firma Philips wurden Emissionsspektren einzelner Kristalle aufgenommen. Die Emissionsspektren bei einer Anregungswellenlänge von 360 und 470 nm sind in Abbildung 6-15 abgebildet. $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ zeigt bei beiden Anregungswellenlängen eine nahezu identische Emission mit einem Maximum bei 615 nm. Das Emissionsspektrum zeigt die typische breite Bande, die auf den $4f^6 5d^1 - 4f^7$ -Übergang im Eu^{2+} -Ion zurückzuführen ist. Die Halbwertsbreite liegt mit ca. 88 nm in einem für rot-orange Leuchtstoffe sehr interessanten Bereich für industrielle Anwendungen. Diese schmale Emission ist wahrscheinlich auf die hohe kubische Symmetrie der Verbindung mit zwei sehr ähnlichen M^{2+} -Umgebungen zurückzuführen.

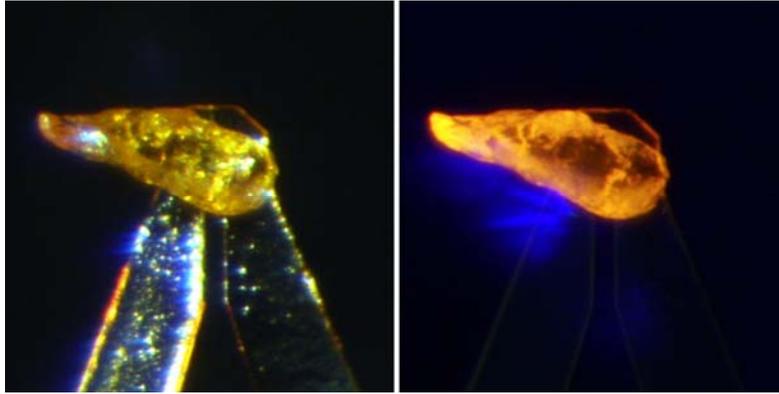


Abbildung 6-14: Fotografie der mit 2 % Eu^{2+} dotierten Verbindung $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$. Links, Einkristall bei Tageslicht. Rechts, Einkristall unter UV-Bestrahlung ($\lambda = 366 \text{ nm}$).

Die ebenfalls im *Net 39* kristallisierenden Verbindungen BaAl_2S_4 und BaGa_2S_4 weisen bei Eu^{2+} -Dotierung eine blaue bzw. blau-grüne Emission auf.^[179,215] Im Falle von $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ handelt es sich um einen blauen Phosphor der bereits Anwendung findet.^[216] Das Emissionsmaximum der Verbindung $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ ist auf Grund der höheren Kovalenz der Si-N-Bindung im Vergleich zu den Thiolaten stark rotverschoben. Die Emission ist sehr ähnlich zu dem Phosphor $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 609 \text{ nm}$, Halbwertsbreite = 88 nm).^[54,217] Auch die Farbkoordinaten sowie Lumenäquivalente liegen sehr nahe beieinander ($\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$: $x = 0.619$, $y = 0.380$, $\text{LE} = 267 \text{ lm/W}$; $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$: $x = 0.621$, $y = 0.377$, $\text{LE} = 251 \text{ lm/W}$).^[54] Die Mischkristallreihe $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) befindet sich bereits in der industriellen Produktion, so dass weitere Untersuchungen an dem vergleichbaren Leuchtstoff $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ sehr lohnenswert erscheinen und aufgenommen wurden.^[206]

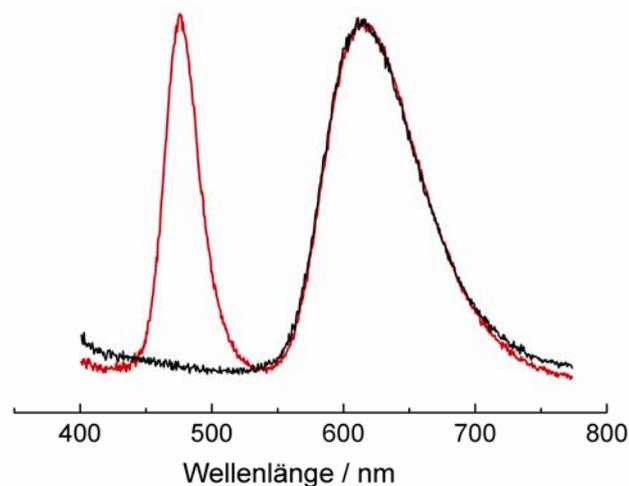


Abbildung 6-15: Emissionsspektren eines Einkristalls der Verbindung $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ bei Anregung mit $\lambda = 360 \text{ nm}$ (schwarz) und $\lambda = 470 \text{ nm}$ (rot). Das linke Signal (rote Kurve) ist der Anregungsquelle bei 470 nm zuzuordnen.

6.3.5 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die für Lumineszenzmessungen synthetisierte Probe mit einem Eu-Gehalt von 2 % diente ebenso als Grundlage für die ^7Li - und ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren (Abb. 6-16, detaillierte Messparameter sind in Kapitel 11.2.8 aufgelistet). Die Anwesenheit geringer Mengen paramagnetischer Ionen (Eu^{2+}) führt zwar zur Herabsetzung der Relaxationszeiten der zu messenden Kerne und damit zu einer Verkürzung der Messzeiten, es kann allerdings auch zu einer Veränderung der Signalform und der chemischen Verschiebung kommen. Die ^7Li - und ^{29}Si -Signale zeigen eine gewisse Verbreiterung liegen aber in den zu erwartenden Bereichen für $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder sowie für N-koordinierte Li^+ -Ionen. Die chemische Verschiebung für $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder liegt gewöhnlich einem Bereich von -40 bis -60 ppm,^[54] so dass der Wert von -55.7 ppm sich gut in die Erfahrungswerte einfügen lässt. Für ^7Li wurden bei Lithiumnitridosilicaten bisher Signale zwischen 0 und 2.7 ppm (LiSi_2N_3 : 1.3 ppm, Li_2SiN_2 : 1.3 ppm, $\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$; 2.0 ppm, $\text{LiCa}_3\text{Si}_2\text{N}_5$: 2.7 ppm) detektiert.^[151,192,205] Die Verbindung $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4\cdot\text{Eu}^{2+}$ zeigt ein breites Signal mit einer Zentrierung bei 2.0 ppm. Die Aufspaltung der Signale bei mehreren Atomlagen bleibt bei einer Eu^{2+} Dotierung unverändert, so dass die beobachteten Singulette in Übereinstimmung mit der Kristallstrukturanalyse stehen.

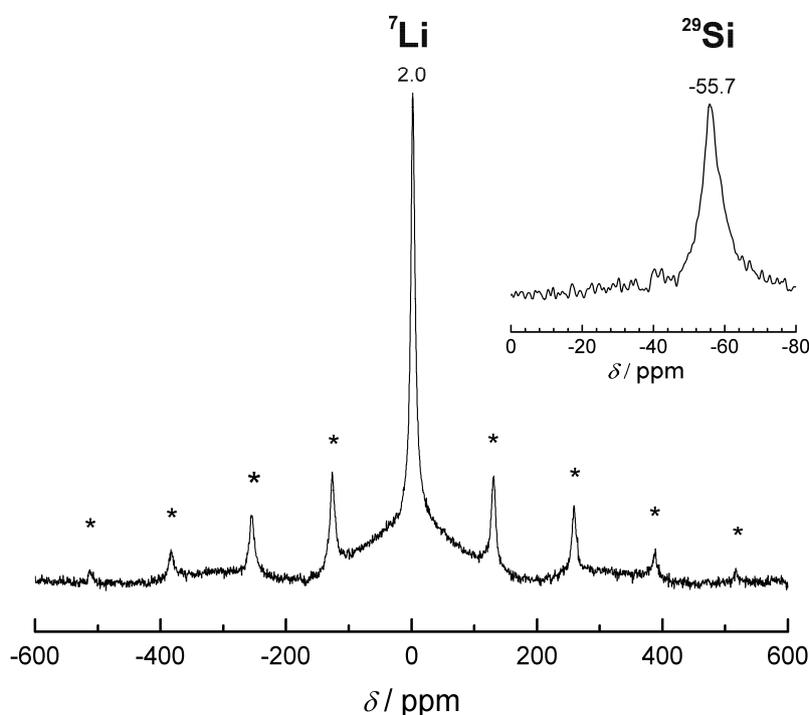


Abbildung 6-16: FK-MAS-NMR-Spektren von ^7Li (Mitte) und ^{29}Si (oben rechts) von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4\cdot\text{Eu}^{2+}$. Die genauen Parameter sind Kapitel 11.2.8 zu entnehmen. Rotationsseitenbanden sind mit Sternen markiert.

6.4 Der BCT-Zeolith $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$

6.4.1 Synthese und Charakterisierung

Die Anwesenheit geringer Mengen Li_2O in dem Reaktionsgemenge von Li, Sr, LiN_3 und $\text{Si}(\text{NH})_2$ führten zur Ausbildung einer neuen Phase. Durch den Zusatz von einem Äquivalent Li_2O auf vier Äquivalente Sr bzw. Si kann die Verbindung $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ gezielt und ohne Verunreinigungen an $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ dargestellt werden (eine genaue Synthesevorschrift findet sich in Kapitel 11.2.9). $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ kristallisiert in farblosen, tetragonalen Stäbchen (Abb. 6-17) und ist resistent gegen Luft, Wasser und verdünnte Säuren. Durch Waschen mit Ethanol konnten die Kristallite von Verunreinigungen befreit werden und es wurden größere Probenmengen für die weitere Analytik erhalten. Der Einbau von Sauerstoff lässt sich nicht

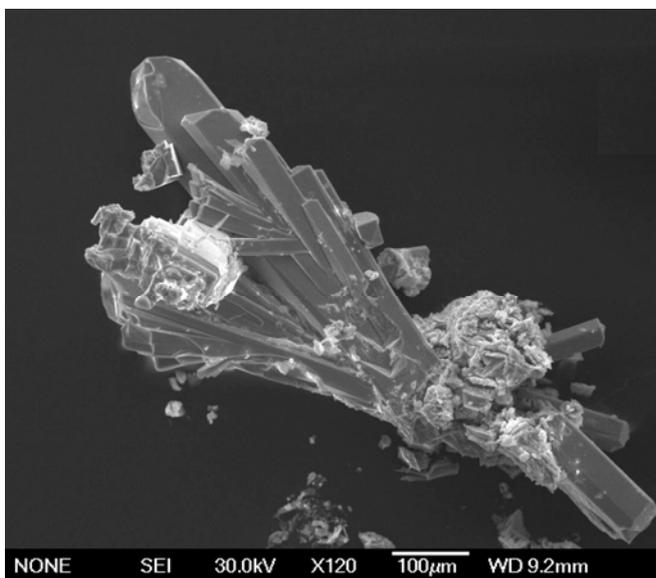


Abbildung 6-17: REM-Aufnahme von $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$.

nur eindeutig in der Einkristallröntgenstrukturanalyse nachvollziehen, sondern findet sich auch in den EDX-Analysen ($\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$; Sr 18 (ber. 20), Si 19 (20), N 50 (42), O 8 (6) mol-%) reproduzierbar wieder. Die Fähigkeit von flüssigem Lithium eine Vielzahl an Salzen und sogar komplexen Anionen (CN_2^{2-}) zu solvatisieren, erweitert die mittels der Lithium-Flux-Methode darstellbaren Verbindungen nochmals deutlich.

6.4.2 Struktur von $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung wurde bei RT auf einem IPDS Diffraktometer der Firma Stoe durchgeführt. Die sinnvollsten und besten Verfeinerungen wurden in der tetragonalen Raumgruppe $P4/mnc$ erreicht. Es wurden alle Atome anisotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 6-11 zusammengefasst. Die verfeinerten Ortsparameter sowie die isotropen bzw. äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 6-12 aufgelistet. Der Aufbau der Kristallstruktur ist in Abbildung 6-18 dargestellt. Die Ergebnisse einer Rietveldverfeinerung sind in Einklang mit der Einkristallstrukturanalyse und in Tabelle 6-13 und Abbildung 6-19 zusammengefasst.

Tabelle 6-11: Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$.

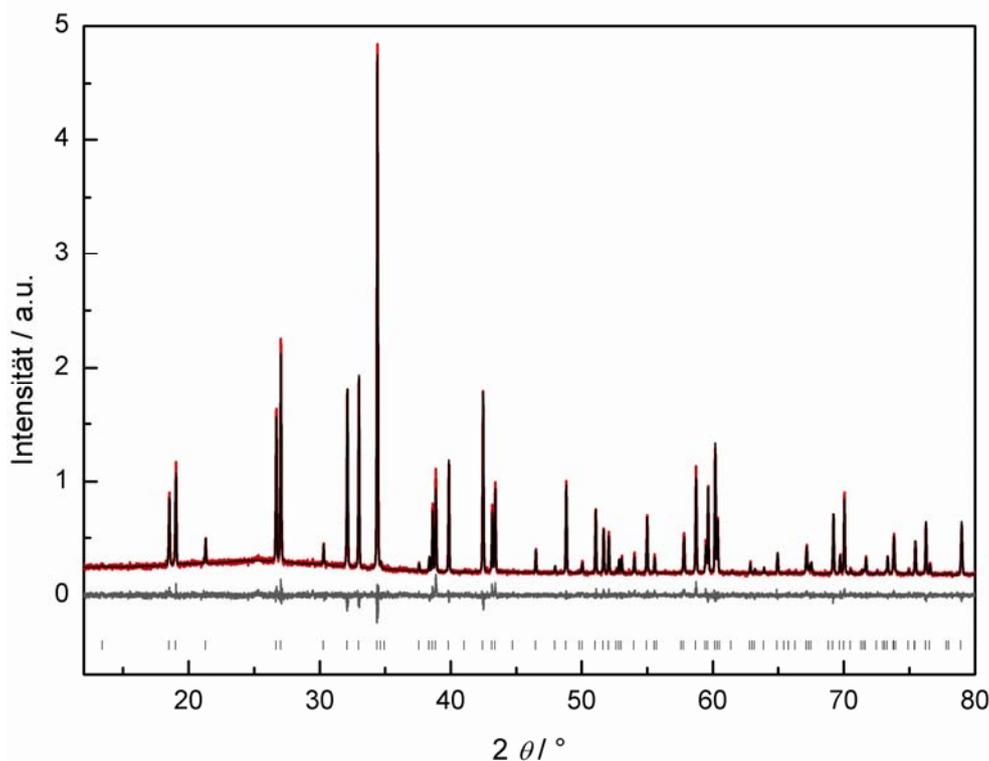
Summenformel	$\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	604.76
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P4/mnc$ (Nr. 128)
Gitterkonstanten / Å	$a = 9.2957(13)$ $c = 5.5528(11)$
Zellvolumen / Å^3	479.82(13)
Formeleinheiten Z pro Zelle	2
röntgenographische Dichte ρ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.186
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	22.606
F(000)	556
Kristallgröße / mm^3	0.2 x 0.15 x 0.11
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Strahlung / pm, Monochr.	Mo-K α ($\lambda = 71.073$), Graphit
Messtemperatur / K	293(2)
Messbereich / $^\circ$	2.6 – 30
h, k, l	$-13 \leq h \leq 11,$ $-13 \leq k \leq 13,$ $-6 \leq l \leq 6$
gemessene Reflexintensitäten	4575
symmetrieunabhängige Reflexintensitäten	358
davon beobachtete Reflexe ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	329
Strukturlösung	SHELXS-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	SHELXL-97
verfeinerte Parameter	30
Absorptionskorrektur	numerisch
min. /max. Transmission	0.020 / 0.080
GoF	1.071
$R_{\text{int}} / R_\sigma$	0.0624 / 0.0214
R-Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	$R1 = 0.0311, wR2 = 0.0805$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0336, wR2 = 0.0817$
Wichtung	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0480 P)^2 + 0.0 P]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$
Max. / Min. Restelektronendichte / $\text{e}\text{Å}^{-3}$	1.046 / -1.163

Tabelle 6-12: Atompositionen, Wyckoff-Positionen und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å^2) von $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Sr1	8h	0.44370(6)	0.23384(6)	0	0.0135(3)
Si1	8h	0.11958(17)	0.23108(16)	0	0.0101(4)
N1	8h	-0.0622(5)	0.2059(6)	0	0.0153(10)
N2	8g	0.1745(4)	0.3255(4)	1/4	0.0139(10)
Li1	4e	1/2	1/2	0.321(3)	0.021(3)
O1	2b	1/2	1/2	0	0.0203(18)

Tabelle 6-13: Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$.

Summenformel	$\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P4/mnc$ (Nr. 61)
Gitterkonstanten / Å	$a = 9.3230(4)$ $c = 5.5723(6)$
Zellvolumen / Å ³	484.26(6)
röntgenographische Dichte ρ / g·cm ⁻³	4.186
Formeleinheiten Z pro Zelle	2
Diffraktometer	STOE Stadi P
Strahlung / pm, Monochr.	Cu-K α_1 ($\lambda = 154.06$), Ge
Messtemperatur / K	293(2)
Messbereich / °	6.0 – 40
Anzahl Datenpunkte	6810
Anzahl beobachteter Reflexe	90
Parameter	54
Programm	TOPAS
Gütefaktoren	$R_p = 0.0632$ $R_p = 0.1999$ (background) $wR_p = 0.0809$ $wR_p = 0.1739$ (background) $R_F^2 = 0.0327$ $\chi^2 = 1.032$

**Abbildung 6-18:** Beobachtetes (rot) und berechnetes (schwarz) Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu-K α_1) sowie Differenzplot (unten) und mögliche Reflexpositionen (Striche) von $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$.

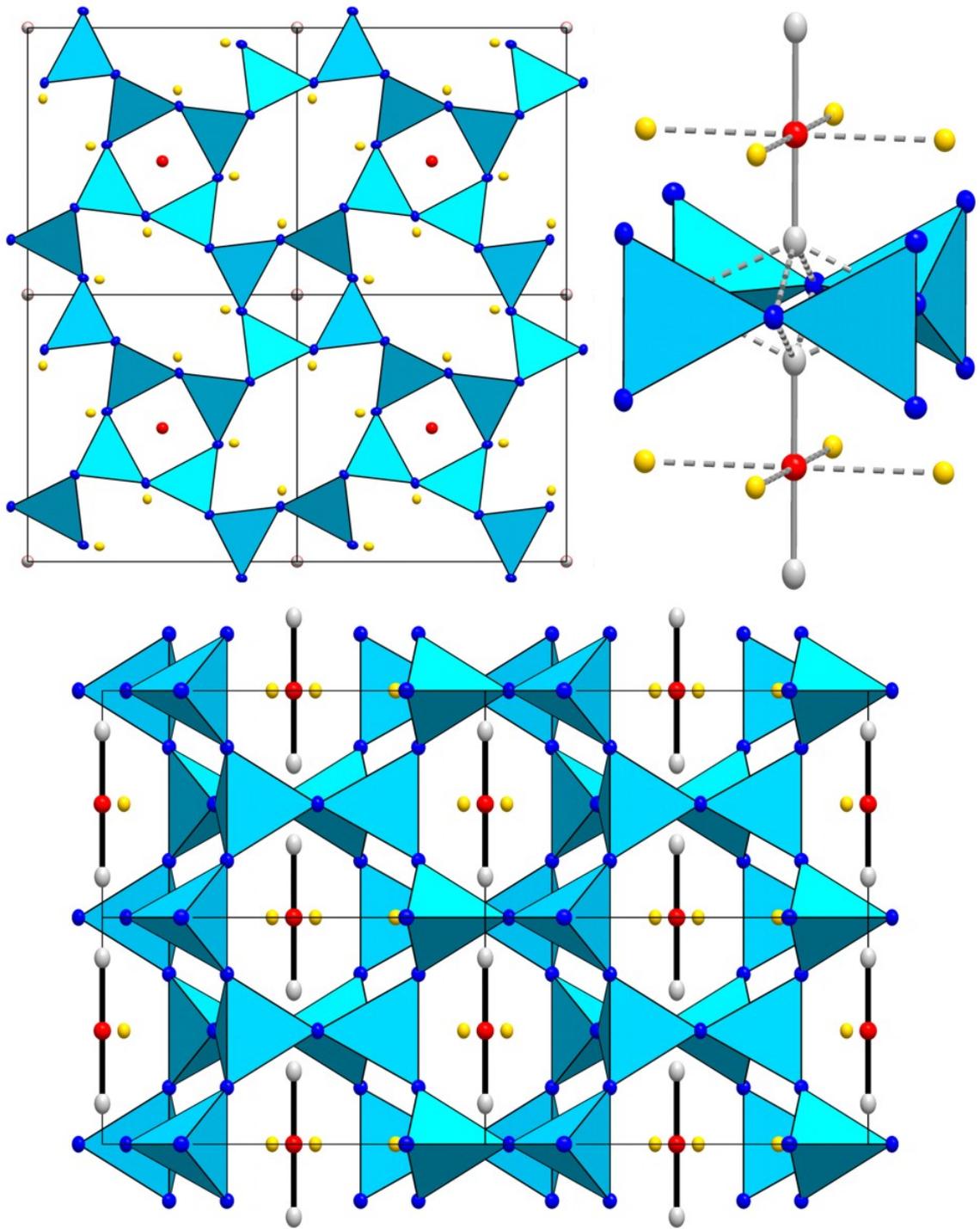


Abbildung 6-19: Aufbau der Kristallstruktur von $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$, $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder hellblau, O rot, N blau, Sr gelb, Li grau; Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Li_2O -Einheiten sind mit Bindungen hervorgehoben. Oben links: Blick entlang $[001]$; Oben rechts: Li_2O -Einheiten in $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ und unten Blick entlang $[100]$.

Bei der Verbindung $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ handelt es sich nicht um ein Oxonitridosilicat, da die O-Atome nicht an Si-Atome gebunden sind. Die O^{2-} -Ionen liegen als freie Anionen zusammen mit den Li^+ -Ionen in den Kanälen des Si/N-Netzwerks vor. Die regelmäßigen Si-N-Bindungslängen (1.706(5) - 1.763(5) Å) und deutlich kürzeren Li-O (1.78(1) Å) bzw. Sr-O-Abstände (2.5289(6) Å) im Gegensatz zu den Li-N (2.234(9) Å) bzw. Sr-N-Abständen (vgl. Abb. 6-22), lassen diese Zuordnung aus Röntgendaten mit großer Sicherheit treffen. Das grundlegende Motiv des Si/N-Netzwerks stellen Vierer-Ringe aus allseitig eckenverknüpften $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern dar. Das Si/N-Gerüst lässt sich folglich als oxosilicatanaloges $[\text{SiN}_2]^{2-}$ -Netzwerk beschreiben und erweitert nochmals die Strukturvielfalt für Nitridosilicate mit einem molaren Verhältnis Si:N 1:2 (vgl. MSiN_2 , M = Mg, Ca, Sr, Ba;^[168] Li_2SiN_2 ; $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$). In der Summenformel $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ sind die beschriebenen Bindungssituationen berücksichtigt. Das $[\text{SiN}_2]^{2-}$ -Netzwerk weist eine Verknüpfung auf, wie sie für den BCT-Zeolithtyp bekannt ist (Abb. 6-20).^[182]

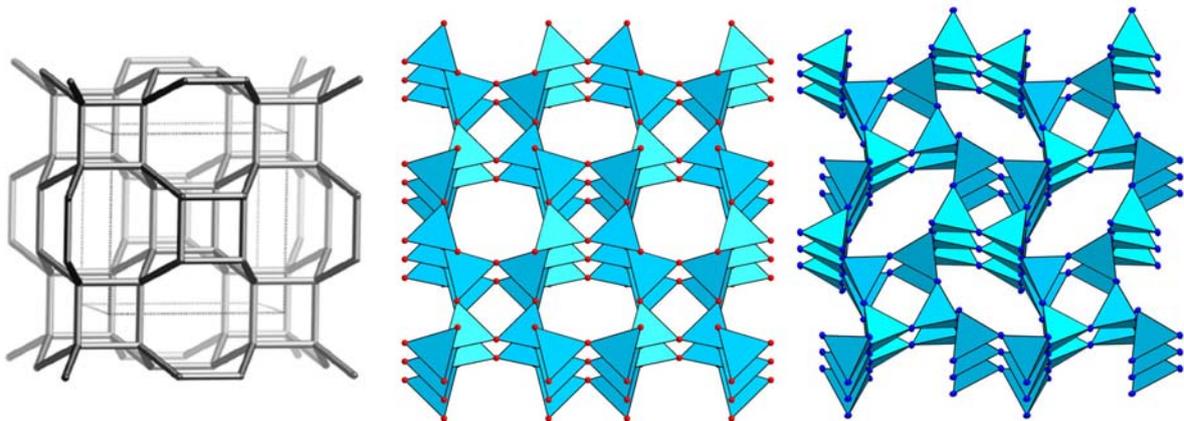


Abbildung 6-20: Illustration des Tetraedernetzwerks im BCT-Aristotyp ($I4/mmm$; links) und am Beispiel des Minerals $\text{K}_{1.14}\text{Mg}_{0.57}(\text{Si}_{1.43}\text{O}_4)$ (Mitte) im Vergleich zu $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ ($P4/mnc$, rechts). $[\text{SiO}_4]$ bzw. $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder blau, O rot, N dunkelblau.^[182,218]

Typisch für den BCT-Zeolithtyp sind Vierer- und Achter-Ringe entlang $[001]$ und Sechser-Ringe entlang $[100]$ bzw. $[010]$.^[182] Bisher existieren nur sehr wenige Beispiele für diesen Zeolithtyp, dessen Netzwerk die tetragonale Symmetrie $I4/mmm$ aufweist.^[218-220] Entsprechend dem BCT-Aristotyp besitzen auch im Oxosilicat $\text{K}_{1.14}\text{Mg}_{0.57}(\text{Si}_{1.43}\text{O}_4)$ ^[220] die Achter-Ringe vierzählige Symmetrie. Die Verbindung $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ kristallisiert allerdings in der eher seltenen Raumgruppe $P4/mnc$ und der Blick entlang $[001]$ erinnert mit verzerrten Achter-Ringen an das Schichtsilicat Apophyllit (Abb. 6-20 rechts).^[221] Das Si/N-Netzwerk von $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ könnte folglich auch als Kondensation von Apophyllitschichten entlang $[001]$ beschrieben werden, zumal die Raumgruppe $P4/mnc$

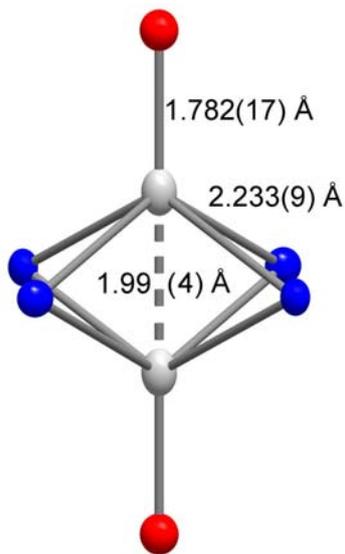


Abbildung 6-21: Koordinationssphäre der Li-Atome in $\text{Li}_2\text{O}@[Sr\text{SiN}_2]_4$ (N blau, O rot, Li grau; Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

charakteristisch für dieses Mineral ist. Das Li_2O befindet sich als Strang (Abb. 6-19) in den Vierer-Ring-Kämen entlang $[001]$. Die Li^+ -Ionen sind quadratisch pyramidal von je vier N-Atomen als Grundfläche und einem O-Atom als Spitze koordiniert (Abb. 6-21). Die Sr-Atome sind in den Sechser-Ring- (entlang $[100]$) bzw. den Achter-Ring-Kanälen (entlang $[001]$) lokalisiert (Abb. 6-22). Die Sr-N- bzw. Sr-O-Abstände stimmen mit den literaturbekannten Werten überein (vgl. Abb. 6-22).^[38,40,54] Die Verbindung $\text{Li}_2\text{O}@[Sr\text{SiN}_2]_4$ besitzt mit einem Wert von 16.7 (korrigiert: 20.0 s. Kapitel 4.6) die niedrigste Framework Density aller bisher beschriebenen $[\text{SiN}_2]^{2-}$ -Netzwerke und ist das erste Beispiel einer Zeolithstruktur, die sowohl für Oxosilicate als auch für Nitridosilicate beobachtet wird.

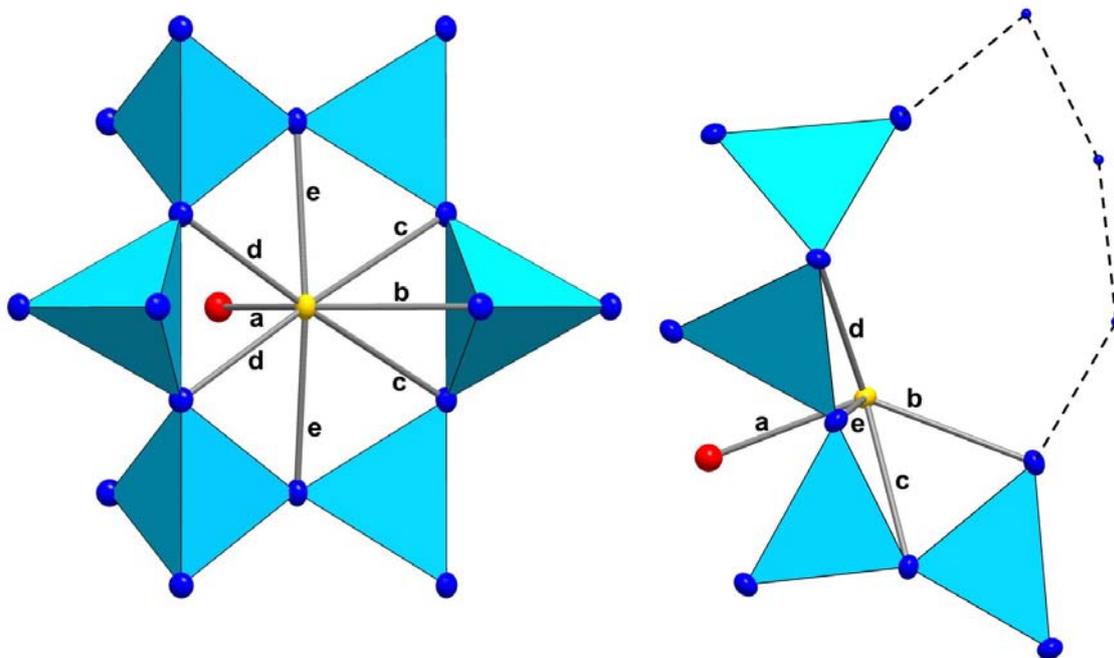


Abbildung 6-22: Koordinationssphäre der Sr-Lage in $\text{Li}_2\text{O}@[Sr\text{SiN}_2]_4$ innerhalb eines Sechser-Ringes ($[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder hellblau, N blau, O rot, Sr gelb, Li grau; Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Atomabstände sind mit Buchstaben markiert: **a** Sr1-O1: 2.5289(6), **b** Sr1-N1: 2.726(5), **c** Sr1-N2: 2.985(4), **d** Sr1-N2: 2.614(2), **e** Sr1-N1: 2.8328(12).

Da die Verbindung bislang nur bei Anwesenheit von Li_2O darstellbar ist, könnte Li_2O die Rolle eines anorganischen Templats zukommen. Von einem Templat-Effekt von Li_2O wurde auch bei dem zeolithartigen Borid $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ berichtet, dessen Synthese ebenfalls von der Anwesenheit von Li_2O abhängig ist.^[222]

6.4.3 Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE)

Zur Ermittlung der Koordinationssphären der Sr-Atome wurden Gitterenergie-Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept durchgeführt.^[74] Die ermittelten partiellen MAPLE-Werte aller kristallographischen Lagen sind in Tabelle 6-14 aufgelistet und liegen für alle Atome in den typischen Bereichen.^[54,199,201,210] Unter Zugrundelegung der ermittelten Kristallstruktur berechnet sich der Gesamt-MAPLE-Wert für $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ zu $94202 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dieser Wert stimmt mit der aus den Gesamt-MAPLE-Werten von SrSiN_2 ^[168] ($22184 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und Li_2O ^[223] ($3499 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) gemäß einer hypothetischen Reaktionsgleichung (Tabelle 6-15) berechneten Summe mit einer Abweichung von 2.08 % überein.

Tabelle 6-14: Partielle MAPLE-Werte der Verbindung $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$].

Atom	Sr1	Si1	N1	N2	Li1	O
MAPLE [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	1817	10143	5417	5324	644	2112

Charakteristische MAPLE-Bereiche [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$].^[200,201] Sr^{2+} 1500 – 2100; Si^{4+} 9000 – 10200; O^{2-} 2050 - 2800
 Li^+ 600 – 860; N^{3-} 5000 – 6000.

Tabelle 6-15: Vergleich des theoretischen und des aus Strukturdaten bestimmten Madelunganteils an der Gitterenergie der Verbindung $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$.

<p>MAPLE ($\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$)_{exp.}</p> <hr style="border: 1px solid black;"/> <p style="text-align: center;">Strukturdaten</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <hr style="border: 1px solid black;"/> <p style="text-align: center;">= $94202 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$</p>	<p>Δ = 2.08 %</p> <p>←—————→</p>	<p>MAPLE ($\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$)_{theor.}</p> <hr style="border: 1px solid black;"/> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 0 10px;">+</td> <td style="padding: 0 10px;">4</td> <td style="padding: 0 10px;">x</td> <td style="padding: 0 10px;">MAPLE (SrSiN₂)</td> </tr> <tr> <td style="padding: 0 10px;">+</td> <td style="padding: 0 10px;">1</td> <td style="padding: 0 10px;">x</td> <td style="padding: 0 10px;">MAPLE (Li₂O)</td> </tr> </table> <hr style="border: 1px solid black;"/> <p style="text-align: center;">= $92236 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$</p>	+	4	x	MAPLE (SrSiN ₂)	+	1	x	MAPLE (Li ₂ O)
+	4	x	MAPLE (SrSiN ₂)							
+	1	x	MAPLE (Li ₂ O)							

Die partiellen MAPLE-Werte der einzelnen Atome befinden sich im typischen Rahmen, doch eine Abweichung von 2 % wird selbst für nitridische Verbindungen (das Programm MAPLE ist ursprünglich für oxidische Verbindungen entwickelt worden) selten beobachtet. Es fällt allerdings auf, dass für zeolithartige Nitridosilicate wie $\text{Ba}_2\text{Nd}_7\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$ ^[39] eine Abweichung von ca. 1 %^[44] und $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{N}_5\text{OCl}$ ^[176] eine Abweichung von 2 %^[224] berechnet wurde. Die

Einlagerung von anorganischen Teilstrukturen in silicatanaloge Netzwerke führt im Falle der Verbindungen $\text{Ba}_4\text{Ln}[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$)^[225,226] und $\text{Zn}_8\text{P}_{12}\text{N}_{24}\text{O}_2$ ^[227] ebenfalls zu Abweichungen von 1 – 3 %. Da für die Verbindung $\text{Zn}_8\text{P}_{12}\text{N}_{24}\text{O}_2$ bisher keine MAPLE-Rechnungen vorlagen, wurde aus den Gesamt-MAPLE-Werten von ZnO ^[228] ($4612 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), Zn_3N_2 ^[229] ($16587 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ ^[210] ($78549 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) gemäß einer hypothetischen Reaktionsgleichung (Tabelle 6-16) ein theoretischer Gesamt-MAPLE-Werten von $\text{Zn}_8\text{P}_{12}\text{N}_{24}\text{O}_2$ berechnet und dieser mit dem Gesamt-MAPLE-Werten basierend auf der Pulverlösung von $\text{Zn}_8\text{P}_{12}\text{N}_{24}\text{O}_2$ verglichen.

Es ist folglich anzunehmen, dass eingelagerte anorganische Teilstrukturen sowie zeolithartige Netzwerke zu größeren Abweichungen bei der Berechnung mit dem Programm MAPLE führen. Die Abweichung von 2.08 % bei der Verbindung $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ wird somit auf das gemeinsame Auftreten beider Phänomene in $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ zurückgeführt.

Tabelle 6-16: Vergleich des theoretischen und des aus Strukturdaten bestimmten Madelunganteils an der Gitterenergie der Verbindung $\text{Zn}_8\text{P}_{12}\text{N}_{24}\text{O}_2$.

MAPLE ($\text{Zn}_8\text{P}_{12}\text{N}_{24}\text{O}_2$) _{exp.}		MAPLE ($\text{Zn}_8\text{P}_{12}\text{N}_{24}\text{O}_2$) _{theor.}
Strukturdaten		+ 2 x MAPLE (ZnO)
↓		+ 2 x MAPLE (Zn_3N_2)
= $172854 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta = 3.05 \%$	+ 4 x MAPLE ($\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$)
	←————→	= $178297 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

6.4.4 Charakterisierung mittels Festkörper-NMR- und Raman-Spektroskopie

Zur weiteren Verifizierung des eingelagerten Li_2O , wurden ^7Li -FK-MAS-NMR- und Raman-Spektren aufgenommen. Das ^7Li -FK-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 6-23) zeigt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 2.8 ppm. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Einkristallröntgenstrukturanalyse, bei der eine Li-Lage gefunden wurde. Die Koordinationssphäre der Li-Lage besteht aus vier N-Atomen und einem O-Atom, so dass eine chemische Verschiebung im Bereich der bisher beobachteten Lithiumnitridosilicate (vgl. $\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$: 2.0 ppm; $\text{LiCa}_3\text{Si}_2\text{N}_5$: 2.7 ppm)^[205] durchaus wahrscheinlich ist.

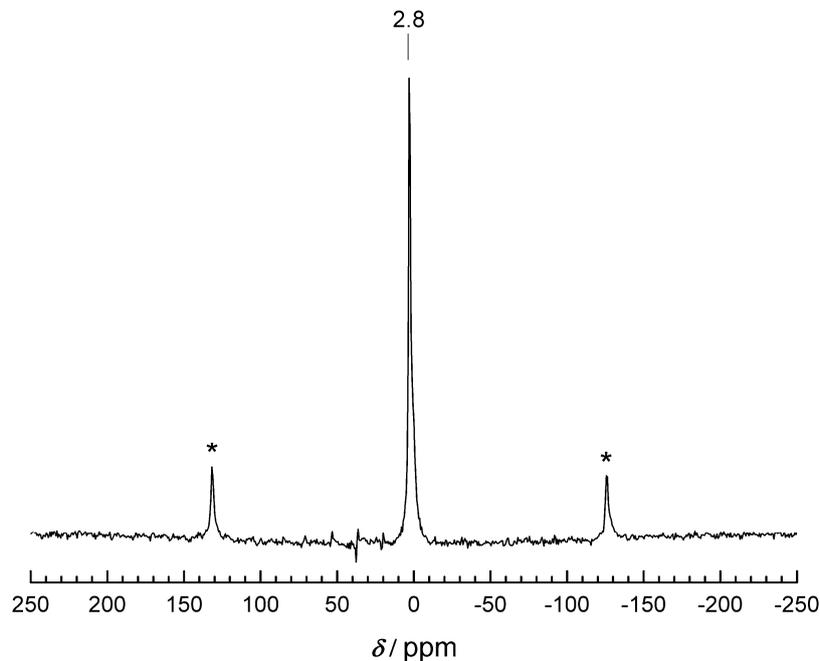


Abbildung 6-23: ^7Li -FK-MAS-NMR-Spektrum von $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$. Die genauen Parameter sind Kapitel 11.2.9 zu entnehmen. Rotationsseitenbanden sind mit Sternen markiert.

Einkristalle der Verbindung $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ wurden senkrecht zu $[100]$ bzw. $[010]$ in einem Ramanmikroskop (Kapitel 2.2.4) untersucht. In dieser Orientierung befinden sich die Li-O-Streckschwingung senkrecht zum einfallenden Laserstrahl und es war möglich ein Ramanspektrum aufzunehmen. Abbildung 6-24 zeigt das Ramanspektrum von $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ im Vergleich zu dem Edukt Li_2O . Obwohl die anti-Fluorit-Struktur von Li_2O mit der stäbchenförmigen Gestalt des Li_2O in $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ nur wenige Gemeinsamkeiten aufweist, kann die breite Bande bei ca. 510 cm^{-1} mit Li_2O in Verbindung gebracht werden.^[222]

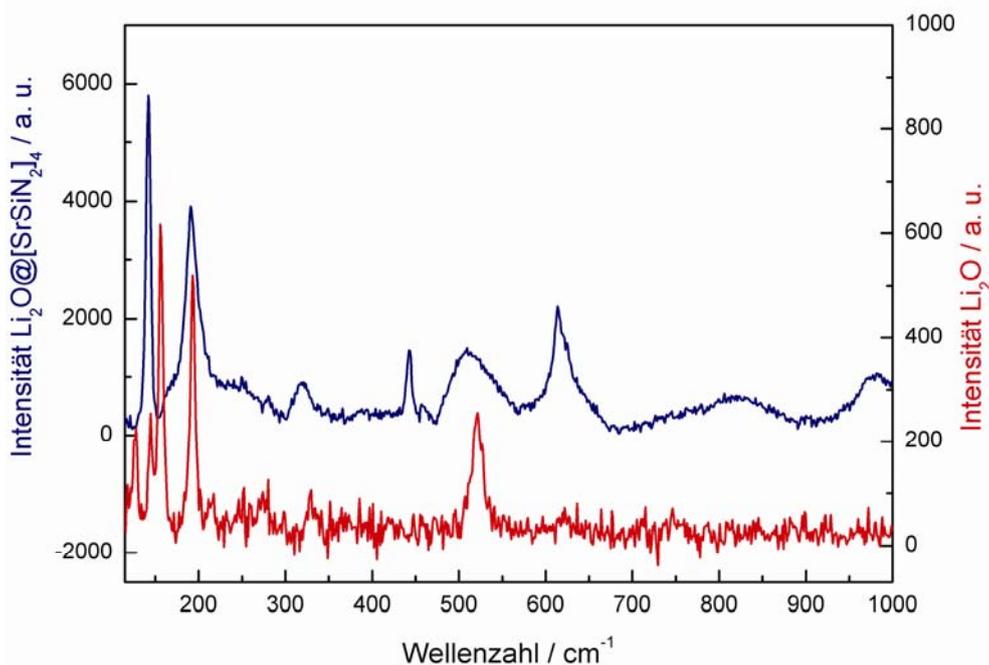


Abbildung 6-24: Einkristallramanspektrum von Li₂O@[SrSiN₂]₄ (blau, oben) im Vergleich mit einem Ramanspektrum von Li₂O Pulver (rot, unten).

In weiterführenden Experimenten mit anderen Alkalimetallsalzen wurde beobachtet, dass sich auch LiF in den Strukturtyp von Li₂O@[SrSiN₂]₄ einbauen lässt. Das erhaltene LiF@[SrSiN₂]₄ (Darstellung und Analytik s. Kapitel 11.2.9) ist isotyp zu Li₂O@[SrSiN₂]₄ und die EDX-Analyse ausgesuchter Kristallite weist F anstelle von O nach.

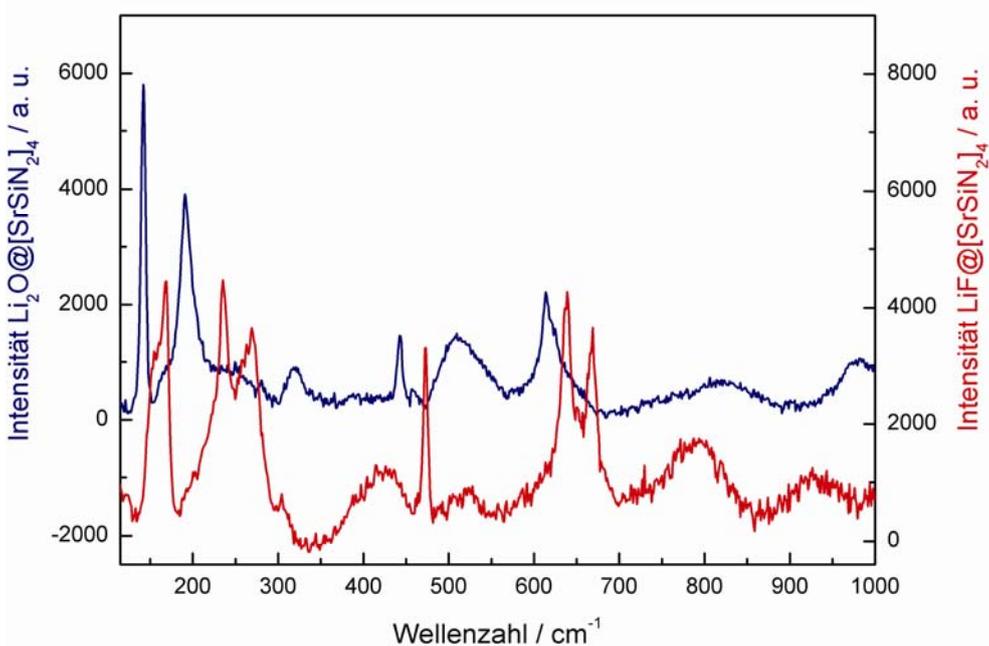


Abbildung 6-25: Einkristallramanspektrum von Li₂O@[SrSiN₂]₄ (blau, oben) im Vergleich zu LiF@[SrSiN₂]₄ (rot, unten).

Durch eine Halbbesetzung der Li-Position und den Ersatz der O-Lage durch F ist diese Substitution auch kristallographisch plausibel zu klären. Das Ramanspektrum eines Einkristalls von $\text{LiF}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ weist keine Bande bei 510 cm^{-1} auf und ist zusammen mit $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ in Abbildung 6-25 dargestellt. Die starke Abweichung der beiden Nitridosilicatspektren lässt die Vermutung zu, dass fast alle starken Schwingungen von den eingelagerten Alkalimetallsalzen stammen und die Schwingungen des Si/N-Gerüsts nur schwer mit dem hier verwendeten Ramanaufbau zu detektieren sind.

6.4.5 Dotierung von $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ mit Eu^{2+}

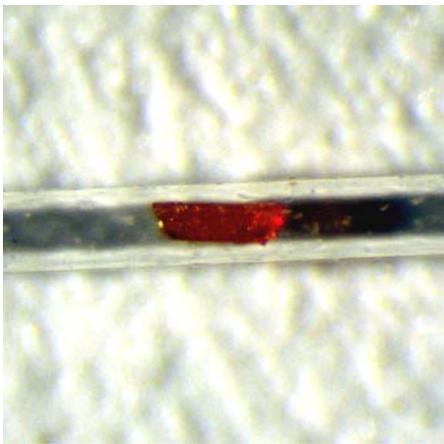


Abbildung 6-26: Fotografie eines $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4:\text{Eu}^{2+}$ Kristallits mit 2 % Eu^{2+} Dotierung.

Die Dotierung der farblosen Verbindung $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ mit Eu^{2+} führt zu einer Rotfärbung der Kristallite (Abb. 6-26). Unter UV-Bestrahlung wurde allerdings keine Lumineszenz beobachtet. Eine Variation der Anregungswellenlänge zwischen 233 und 400 nm sowie Kühlung mittels flüssigem Stickstoff ermöglichten es ebenfalls nicht eine Emission der Eu^{2+} -Ionen zu detektieren. Obwohl es sich bei $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4:\text{Eu}^{2+}$ um ein Gerüstsilicat mit nur einer Sr-Lage handelt, wie es für schmalbandigere Phosphore ideal wäre, wird keine Lumineszenz beobachtet.

Eventuell bietet die Anwesenheit der Li_2O -Stränge und die damit verbundenen gut anregbaren Li-O-Schwingungen die Möglichkeit angeregte Eu^{2+} -Zustände mittels Schwingungsrelaxation zu quenchen. Des Weiteren wurde auch für die zeolithartige Verbindung $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$ keine Lumineszenz bei Eu^{2+} -Dotierung beobachtet. Somit könnte sich auch generell die Aufweitung der Si/N-Netzwerke hin zu zeolithartigen Strukturen nachteilig auf die Lumineszenz auswirken.

7 Nitridoalumosilicate und Nitridoaluminat

Silicate und nitridische silicatanaloge Netzwerke stehen als Wirtsgitter für seltenerdotierte Lumineszenzmaterialien zunehmend im Fokus der Hersteller von LEDs (vgl. Kapitel 4.1).^[47,48,230] Dort ist man hauptsächlich an einer schmalbandigen Emission und einem definierten Farbpunkt der Phosphore interessiert.^[47,230] Da der Zusammenhang zwischen der Kristallstruktur einer Verbindung und ihren Lumineszenzeigenschaften noch nicht vollständig verstanden ist, können Strukturen mit optimalen Eigenschaften nicht „maßgeschneidert“ werden.^[230] Somit ist man auf eine exploratorische Vorgehensweise angewiesen. Es werden stetig neue Verbindungen synthetisiert und diese auf ihre Lumineszenzeigenschaften hin untersucht. Erstrebenswert für ein „chemical screening“ neuer, nitridischer Phosphore sind daher Verfahren, die auf eine große Bandbreite an Elementen anwendbar sind, eine hohe Diffusion besitzen, um eine homogene Dotierung auch von quaternären Verbindungen zu gewährleisten und im Idealfall Einkristalle liefern. Die Verwendung von flüssigem Li für Nitridosilicate als Reaktionsmedium, wie in Kapitel 5 bis 6 beschrieben, erfüllt diese Anforderungen. In den folgenden Kapiteln wird gezeigt, dass es mittels dieser Synthesestrategie möglich ist, die Bandbreite beteiligter Elemente auch auf Al zu erweitern. Nitridoalumosilicate (SiAlNe) und Oxonitridoalumosilicate (SiAlONe) besitzen durch ihre Ähnlichkeit zu den reinen Nitridosilicaten ebenfalls vielversprechende Lumineszenzeigenschaften und werden deshalb von vielen Arbeitsgruppen mittels Hochtemperatursynthesen gezielt hergestellt und charakterisiert.^[47,231-237] Obwohl in der Verbindungsklasse der Nitridoaluminat ebenfalls silicatähnliche Verbindungen aufgebaut aus $[\text{AlN}_4]$ -Tetraedern existieren (z.B. $\text{Ca}_3[\text{Al}_2\text{N}_4]$,^[238] $\text{Sr}_3[\text{Al}_2\text{N}_4]$ ^[239]), gibt es über deren Lumineszenzverhalten bei Dotierung mit Eu^{2+} noch keine Berichte. Die Hydrolyseempfindlichkeit dieser Substanzen erklärt allerdings, warum die stabileren SiAlNe bzw. SiAlONe vorzugsweise untersucht werden.

7.1 Flüssiges Lithium als Reaktionsmedium zur Synthese von Nitridoaluminaten

Das Phasendiagramm Li-Al (Abb. 7-1) weist ähnlich wie das Phasendiagramm Li-Si (Kapitel 5-2) eine homogene Schmelze beider Metalle und die Bildung binärer Verbindungen auf (LiAl , Li_2Al , Li_3Al_2 , Li_9Al_4).^[178,240,241] Im lithiumreichen Bereich kann Al bei Temperaturen deutlich unterhalb des Schmelzpunktes (660 °C) gelöst werden. Die Existenz von ternären

Nitriden mit tetraedrisch koordinierten Al-Positionen (z.B. Li_3AlN_2)^[196,242,243] unterstreicht die enge Verwandtschaft der beiden Systeme Li/Si/N und Li/Al/N. Im quaternären System Li/Al/Si/N sind bisher keine eigenständigen Phasen beschrieben worden. Da AlN sowie LiSi_2N_3 in einer Wurtzit-Variante kristallisieren, wurde für diesen Schnitt im ternären Phasendiagramm LiN_3 , AlN, Si_3N_4 eine Mischkristallreihe untersucht.^[244] Zu diesem Zwecke wurden auf Grund der hohen Temperaturbeständigkeit der binären Nitride neue Li-Al-Si-N-Precursoren synthetisiert, die dennoch Temperaturen über 1200 °C zur Reaktion benötigten. Werden hingegen die Edukte in flüssigem Li gelöst, sind SiAlNe , SiAlONe und reine Nitridoaluminat bereits bei Temperaturen um 900 °C einkristallin darstellbar, wie im folgenden Kapitel beschrieben wird.

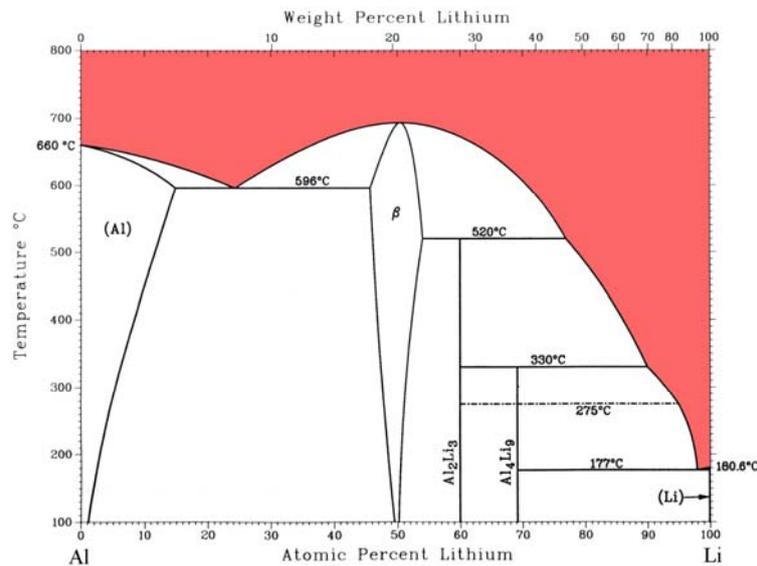


Abbildung 7-1: Phasendiagramm Al-Li. Rot eingefärbter Bereich: Homogene Schmelze beider Elemente unter 800 °C. Phasendiagramm in leicht abgeänderter Form von *ASM International*.^[186]

7.2 Aluminium- und Sauerstoffsubstitution in $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$

Durch das Interesse an einem „chemical screening“ neuer Phosphore für LEDs, richtet sich das Augenmerk meist auf Erdalkalimetall-Verbindungen, da diese unproblematisch mit Eu^{2+} dotiert werden können. Die aus flüssigem Li dargestellte Verbindung $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ (Kapitel 6.3) zeigte bei ersten Untersuchungen ein Lumineszenzverhalten mit großem Anwendungspotential. Folglich wurde der Al-Einbau an der Verbindung $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ exemplarisch untersucht und Lumineszenzspektren der erhaltenen Substanzen aufgenommen. Durch die Zugabe von metallischem Al konnte in EDX-Analysen kein homogener Al-Einbau beobachtet werden. Bei Untersuchungen mehrerer Precursoren (AlN , $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$)^[201,245]

AlCl_3 , LiAlH_4) ergaben sich die besten Resultate für AlCl_3 und LiAlH_4 . Die Verwendung von AlCl_3 ist besonders bei gleichzeitigem O-Einbau empfehlenswert, wohingegen mit LiAlH_4 höhere Al-Anteile bis hin zu reinen Nitridoaluminaten erreicht werden können (s. Kapitel 7.4). Da kommerzielles AlCl_3 meist Wasserspuren enthält, bietet diese Vororganisation von $\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_x$ die Möglichkeit, Si/N elektronenneutral durch Al/O zu substituieren. Durch die Zugabe von kommerziellem AlCl_3 bei der Synthese von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ konnten die $\text{SiAlONe Li}_2\text{SrSi}_{2-x}\text{Al}_x\text{N}_{4-x}\text{O}_x:\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.1 - 0.3$) dargestellt werden. Auch bei Zugabe höherer AlCl_3 -Konzentrationen konnte keine Substitution mit $x > 0.3$ bei EDX-Analysen an Einkristallen nachgewiesen werden. Einkristalle von $\text{Li}_2\text{SrSi}_{2-x}\text{Al}_x\text{N}_{4-x}\text{O}_x:\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.1$) weisen innerhalb 3σ die gleichen Gitterparameter wie die Verbindung $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ auf. Das Emissionsspektrum eines Einkristalls ist in Abbildung 7-2 vergleichend mit dem des reinen Nitridosilicates $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ abgebildet.

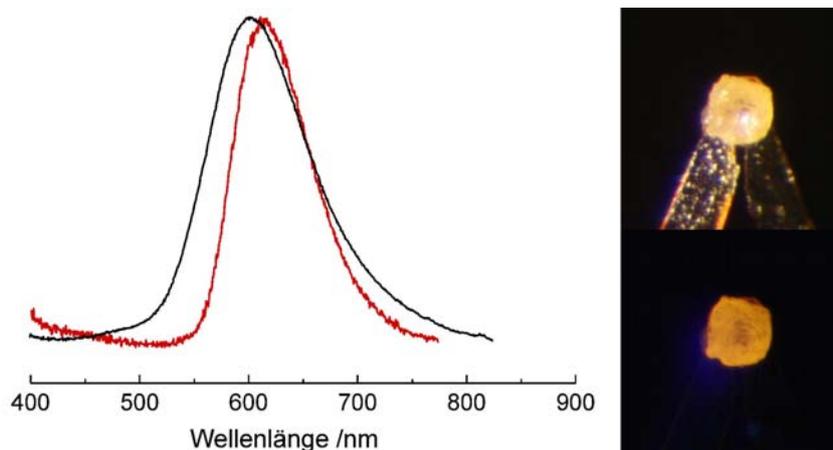


Abbildung 7-2: Links, Emissionsspektren der Verbindungen $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ (rot) und $\text{Li}_2\text{SrSi}_{2-x}\text{Al}_x\text{N}_{4-x}\text{O}_x:\text{Eu}^{2+}$ (schwarz, $x = 0.1$) bei einer Anregung mit 360 nm. Rechts, $\text{Li}_2\text{SrSi}_{2-x}\text{Al}_x\text{N}_{4-x}\text{O}_x:\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.1$) Einkristall bei Tageslicht (oben) und unter UV-Bestrahlung (366 nm, unten).

Bei Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 360 nm ergibt sich für $\text{Li}_2\text{SrSi}_{2-x}\text{Al}_x\text{N}_{4-x}\text{O}_x:\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.1$) eine gelb-orange Emission mit einem Maximum bei 603 nm (Halbwertsbreite = 112 nm). Die Emission ist gegenüber $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ auxochrom verschoben und verbreitert ($\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$: $\lambda_{max} = 615$ nm; Halbwertsbreite = 88 nm). Bedingt durch die Einführung von O-Atomen in die Koordinationssphäre der Eu^{2+} -Ionen, kann die auxochrome Verschiebung durch den nephelauxetischen Effekt erklärt werden. O führt gegenüber N zu einer Anhebung der $4f^65d^1$ Zustände im Eu^{2+} -Ion und es wird eine energiereichere Emission beobachtet.^[54,200] Die statistische Verteilung der O-Atome über das gesamte $[\text{SiN}_2]^{2-}$ -Gerüst führt zu unterschiedlichen Eu^{2+} -Umgebungen und somit zu

unterschiedlichen Emissionsprofilen. Die Überlagerung verschiedener Emissionen führt zu einer Verbreiterung der Emission gegenüber $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$.^[232]

7.3 Synthese von CaAlSiN_3

Bei der Verbindung CaAlSiN_3 handelt es sich um einen der ersten beschriebenen Aluminonitridosilicat-Phosphore.^[246] $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ besitzt eine recht langwellige Emission mit einer schmalen Halbwertsbreite ($\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ nm}$; Halbwertsbreite = 90 nm).^[246-248] Die Verbindung kann mittels klassischer Festkörpersynthese (1600 – 1800 °C), ammonothermal (500 – 800 °C) und ausgehend von einer Ca/Eu/Al/Si-Legierung erhalten werden.^[247,249,250] Die in Kapitel 7.2 beschriebene Synthese der Verbindung $\text{Li}_2\text{SrSi}_{2-x}\text{Al}_x\text{N}_{4-x}\text{O}_x$ ($x = 0.1 - 0.3$) zeigt, dass mittels der Li-Flux-Route und AlCl_3 kleine Mengen an Al in Nitridosilicate eingebaut werden können. Die Synthese von CaAlSiN_3 ausgehend von $\text{Si}(\text{NH})_2$, LiAlH_4 , Ca-Metall und LiN_3 in flüssigem Li bei 900 °C, belegt die Möglichkeit, auch SiAlNe mit einem hohen Al-Anteil zu synthetisieren (eine genaue Synthesevorschrift findet sich in Kapitel 11.2.11). Die Verbindung CaAlSiN_3 wird in Form von großen Einkristallen (Abb. 7-3) in einer Li-Matrix enthalten. Einkristalle der Verbindung weisen innerhalb 3σ die für CaAlSiN_3

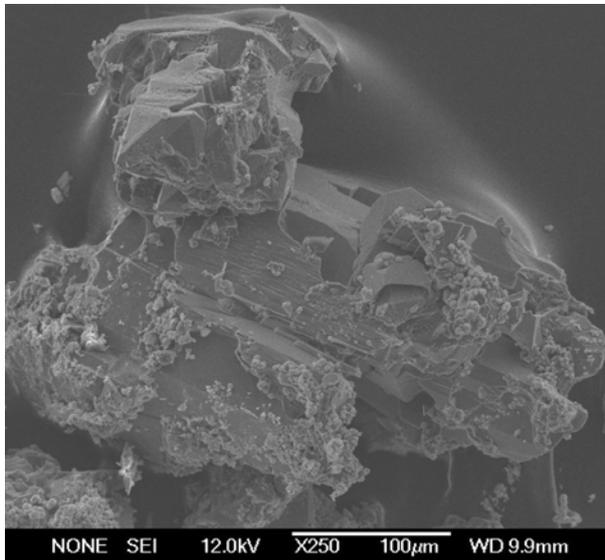


Abbildung 7-3: REM-Aufnahme von CaAlSiN_3 .

mitgeteilten Gitterparameter auf.^[248,250] Die EDX-Analyse der Kristalle ergab eine molare Zusammensetzung der Elemente Ca 13(1), Si 14(2), Al 13(2), N 56(4), O 2(2) mol-%. Dies passt bis auf eine Überbestimmung der Leichtatome gut zu der Summenformel CaAlSiN_3 . Ob detektierter Sauerstoff auf Oberflächeneffekte zurückzuführen ist oder tatsächlich Teil des Gerüsts darstellt, ist für die Verbindung CaAlSiN_3 noch nicht endgültig geklärt.

7.4 Das schichtartige Nitridoaluminat LiCaAlN_2

7.4.1 Synthese und Charakterisierung

Die Synthese der Verbindung LiCaAlN_2 belegt, dass es mittels der Lithium-Flux-Route auch möglich ist reine Nitridoaluminat zu erhalten. Die Verbindung wurde ausgehend von LiAlH_4 , Ca-Metall und LiN_3 in flüssigem Li bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten (eine genaue Synthesevorschrift findet sich in Kapitel 11.2.12). Sie kristallisiert in Form von farblosen, hydrolyselabilen Blöcken (Abb. 7-4). Die EDX-Analyse der Kristalle ergab eine Zusammensetzung der Elemente Ca 15(1), Al 15(2), N 67(4), O 3(2) mol-%. Der O-Gehalt der Verbindung ist wahrscheinlich auf eine beginnende Hydrolyse während des Einschleuseprozesses in das REM zurückzuführen. Für die Synthese von nitridischen Verbindungen ausgehend von Hydriden kamen bisher nur sehr wenige Beispiele in der Literatur vor.^[251] Da der entstehende Wasserstoff durch die Tantaltiegel entweichen kann, stellt die Verwendung von hydridischen Precursoren eine gute Alternative gegenüber

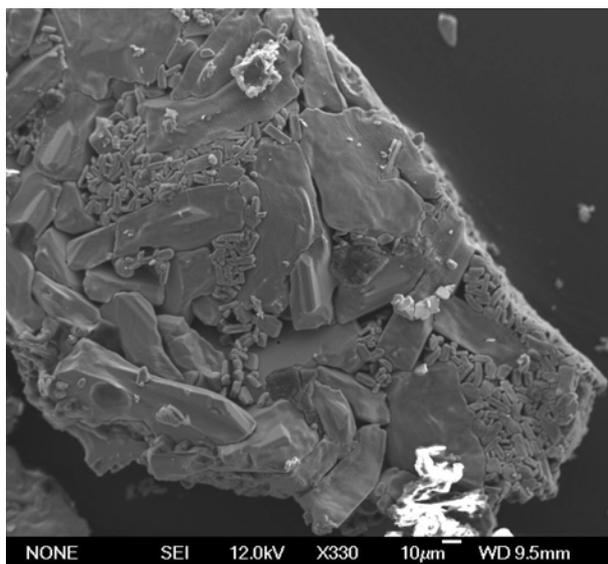


Abbildung 7-4: REM-Aufnahme von LiCaAlN_2 .

Nitriden, Amiden oder Imiden dar. Besonders, da im Falle von Al-Verbindungen, Precursoren wie AlN unter $1000\text{ }^\circ\text{C}$ nicht zur Reaktion gebracht werden können und die Synthese von $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ ^[201,245] aufwendig ist. Die Zugabe von geringen Mengen $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ zu dem Reaktionsgemenge führte zur Blaufärbung der Kristallite von $\text{LiCaAlN}_2:\text{Eu}^{2+}$. Die Verbindung zeigte keine Lumineszenz bei Bestrahlung mit UV-Licht bei RT (366, 254 nm).

7.4.2 Struktur von LiCaAlN_2

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung wurde bei 294 K mit einem IPDS Diffraktometer der Firma Stoe durchgeführt. Es konnten alle Atome anisotrop verfeinert werden. Auf Grund des Verhältnisses von Daten zu Parametern (<10:1) wurden die Li-Atome jedoch isotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 7-1

zusammengefasst. Die verfeinerten Ortsparameter sowie die isotropen bzw. äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 7-2 aufgelistet. Der Aufbau der Kristallstruktur ist in Abbildung 7-6 dargestellt. Die Ergebnisse einer Rietveldverfeinerung sind in Einklang mit der Einkristallstrukturanalyse und in Tabelle 7-3 und Abbildung 7-5 zusammengefasst.

Tabelle 7-1: Daten der Einkristallstrukturanalyse von LiCaAlN_2 .

Summenformel	LiCaAlN_2
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	102.02
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten / Å	$a = 5.7587(12)$ $b = 6.8773(14)$ $c = 5.7960(12)$ $\beta = 90.28(3)$
Zellvolumen / Å^3	229.54(8)
Formeleinheiten Z pro Zelle	4
röntgenographische Dichte ρ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.952
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	2.719
$F(000)$	200
Kristallgröße / mm^3	0.11 x 0.10 x 0.08
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Strahlung / pm, Monochr.	Mo-K α ($\lambda = 71.073$), Graphit
Messtemperatur / K	294(3)
Messbereich / $^\circ$	3.54 – 27.48
h, k, l	$-7 \leq h \leq 7,$ $-8 \leq k \leq 8,$ $-7 \leq l \leq 7$
gemessene Reflexintensitäten	1837
symmetrieunabhängige Reflexintensitäten	529
davon beobachtete Reflexe ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	394
Strukturlösung	SHELXS-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	SHELXL-97
verfeinerte Parameter	42
Absorptionskorrektur	multi-scan
min. /max. Transmission	0.730 / 0.810
GoF	0.975
$R_{\text{int}} / R_\sigma$	0.0414 / 0.0354
R -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	$R1 = 0.0362, wR2 = 0.0908$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0510, wR2 = 0.0971$
Wichtung	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.064 P)^2 + 0.0 P]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$
Max. / Min. Restelektronendichte / $\text{e} \text{Å}^{-3}$	0.638 / -0.696

Tabelle 7-2: Atompositionen, Wyckoff-Positionen und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) von LiCaAlN₂. Die Li-Lage wurde isotrop verfeinert.

Atom	Wyckoff-Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / <i>U</i> _{iso}
Ca1	4 <i>e</i>	0.02678(13)	0.37193(11)	0.24055(11)	0.0046(3)
Al1	4 <i>e</i>	-0.37973(19)	0.13947(15)	0.07341(16)	0.0025(3)
N1	4 <i>e</i>	0.2674(6)	0.6471(4)	0.1073(5)	0.0041(6)
N2	4 <i>e</i>	0.2879(5)	0.1060(4)	0.0648(5)	0.0048(6)
Li1	4 <i>e</i>	0.3687(12)	0.0980(10)	0.4082(11)	0.0089(12)

Tabelle 7-3: Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von LiCaAlN₂.

Summenformel	LiCaAlN ₂
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Gitterkonstanten / Å	<i>a</i> = 5.76304(5) <i>b</i> = 6.88006(5) <i>c</i> = 5.80399(5) <i>β</i> = 90.256(7)
Zellvolumen / Å ³	230.126(3)
röntgenographische Dichte <i>ρ</i> / g·cm ⁻³	2.952
Formeleinheiten <i>Z</i> pro Zelle	4
Diffraktometer	STOE Stadi P
Strahlung / pm, Monochr.	Cu-Kα ₁ (λ = 154.06), Ge
Messtemperatur / K	293(2)
Messbereich / °	5.0 – 38.5
Anzahl Datenpunkte	6720
Anzahl beobachteter Reflexe	403
Parameter	62
Programm	TOPAS
Gütefaktoren	<i>R</i> _{<i>p</i>} = 0.04968 <i>R</i> _{<i>p</i>} = 0.27278 (background) <i>wR</i> _{<i>p</i>} = 0.0631 <i>wR</i> _{<i>p</i>} = 0.2006 (background) <i>R</i> _{<i>F</i>} ² = 0.0392 <i>χ</i> ² = 1.064

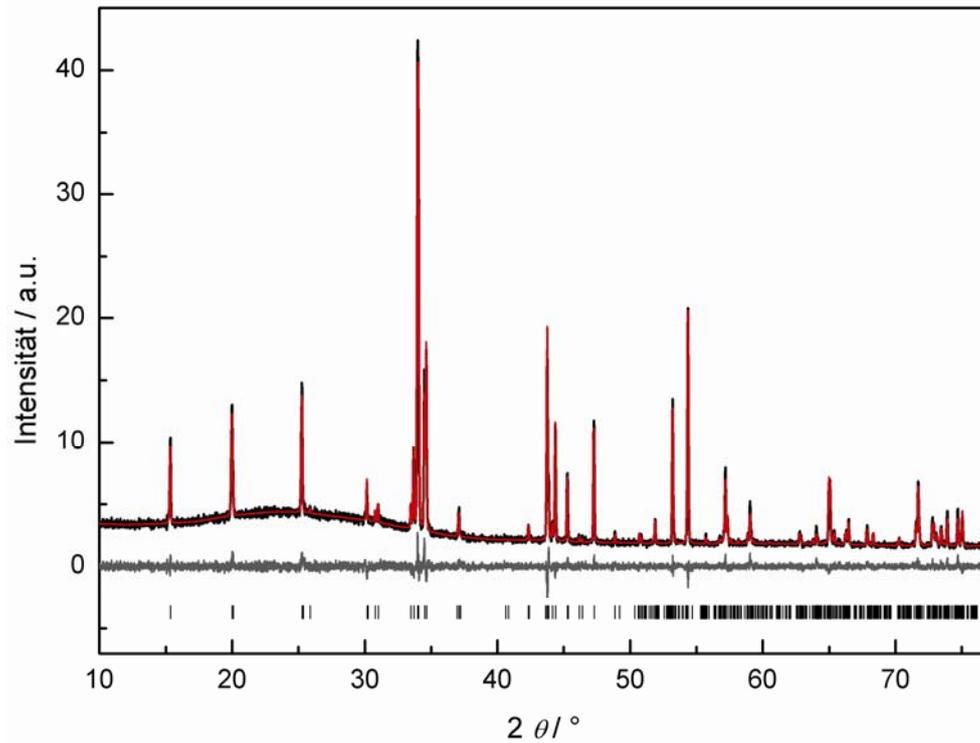


Abbildung 7-5: Beobachtetes (rot) und berechnetes (schwarz) Röntgenpulverdiffraktogramm ($\text{Cu-K}\alpha_1$) sowie Differenzplot (unten) und mögliche Reflexpositionen (Striche) von LiCaAlN_2 .

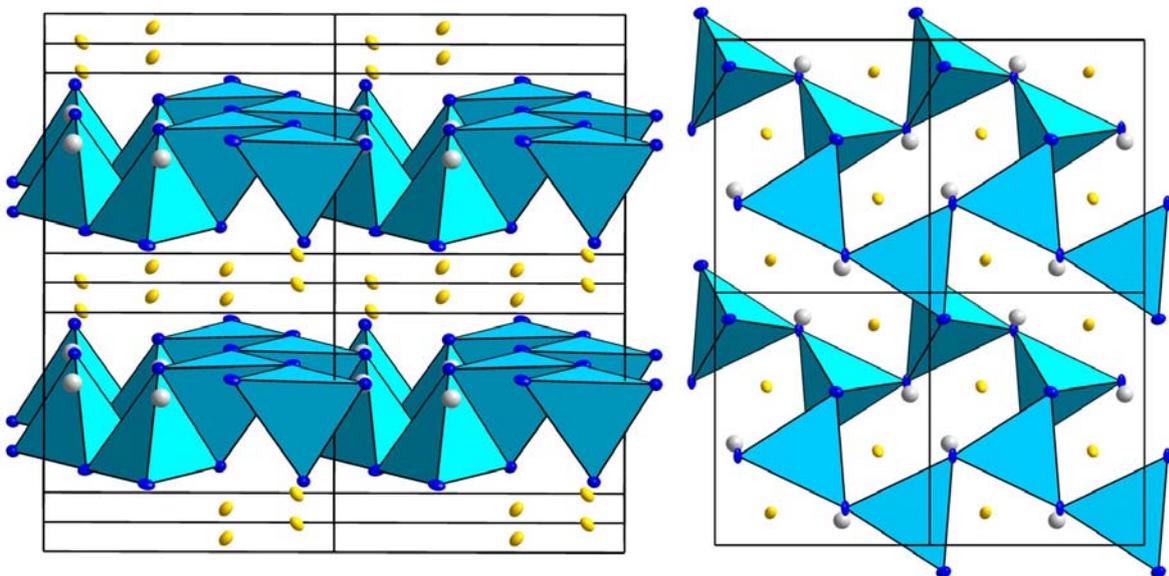


Abbildung 7-6: Aufbau der Kristallstruktur von LiCaAlN_2 . Blick entlang $[001]$ links und $[100]$ rechts, $[\text{AlN}_4]$ -Tetraeder hellblau, N blau, Ca gelb, Li grau, Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Bei der Verbindung LiCaAlN_2 handelt es sich einer Datenbankanalyse nach um das erste quaternäre Nitridoaluminat mit tetraedrischen $[\text{AlN}_4]$ -Einheiten.^[252] LiCaAlN_2 kristallisiert isotyp zu LiCaGaN_2 in der Raumgruppe $P2_1/c$.^[169] In Nitridogallaten kann im Gegensatz zu Nitridoaluminaten Ga auch mit Koordinationszahl drei auftreten.^[172,253] Dies führt zu einer deutlich größeren Strukturvielfalt für Nitridogallate im Vergleich zu Nitridoaluminaten.^[254-258] Alle bisher beschriebenen ternären Nitridoaluminate mit ausschließlich tetraedrischen $[\text{AlN}_4]$ -Einheiten sind in Tabelle 7-4 aufgelistet.

Tabelle 7-4: Ternäre Nitridoaluminate mit $[\text{AlN}_4]$ -Tetraedern.

	Ca_3AlN_3	$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{N}_4$	$\alpha\text{-Ca}_3\text{Al}_2\text{N}_4$	$\beta\text{-Ca}_3\text{Al}_2\text{N}_4$	$\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{N}_4$
Arbeitskreis	<i>Kniep</i> ^[259]	<i>Kniep</i> ^[239]	<i>Kniep</i> ^[238]	<i>Kniep</i> ^[238]	<i>Kniep</i> ^[259]
Jahr	1999	1994	2000	2000	1999
$[\text{AlN}_4]$ -Tetraeder	Dimer	Kette	Schicht	Schicht	Kette

Die Verbindungen sind aus $[\text{Si}_2\text{N}_6]^{10-}$ analogen $[\text{Al}_2\text{N}_6]^{12-}$ -Dimeren aufgebaut oder zeigen Ketten- bzw. Schichtstrukturen.^[238,239,259] Die Schichten in der Verbindung $\beta\text{-Ca}_3\text{Al}_2\text{N}_4$ sind isotyp zu denen in $\alpha\text{-Ca}_3\text{Ga}_2\text{N}_4$ und bestehen aus kanten- sowie eckenverknüpften $[\text{AlN}_4]$ - bzw. $[\text{GaN}_4]$ -Tetraedern. Dieselbe Struktur liegt in LiCaAlN_2 vor (Abb. 7-6).^[238,255] Diese schichtartige Topologie ist ebenfalls vergleichbar mit den Schichten der Nitridosilicate SrSiN_2 und BaSiN_2 .^[168] Die verzerrten Sechser-Ringe weiten sich von LiCaAlN_2 über SrSiN_2 bis hin zum BaSiN_2 immer weiter auf, bis im Falle von BaSiN_2 reguläre Sechsecke entstehen (vgl. Abb. 7-7). Die Li-Atome in LiCaAlN_2 besetzen Tetraederlücken innerhalb der $[\text{Al}_2\text{N}_2\text{N}_{4/2}]$ -Schichten, während die Ca-Atome zwischen den Schichten lokalisiert sind (Abb. 7-6). Werden die $[\text{LiN}_4]$ -Tetraeder in die Schicht mit einbezogen, entstehen hochkondensierte Tetraederschichten mit N^{3-} -Stickstoffatomen, wie sie typischerweise bei Hochtemperatursynthesen ($>1300\text{ °C}$) von Nitrido- und Oxonitridosilicaten auftreten.^[46,231-233]

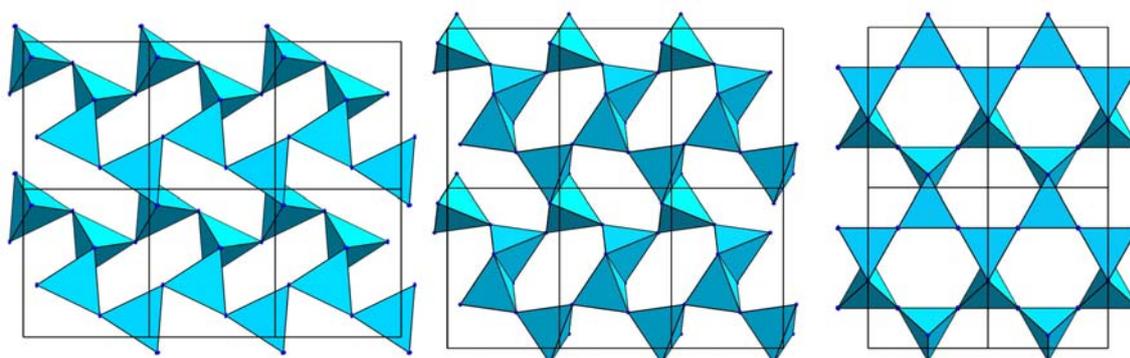


Abbildung 7-7: Darstellung der Schichten in den Verbindungen LiCaAlN_2 , LiCaGaN_2 , $\beta\text{-Ca}_3\text{Al}_2\text{N}_4$, $\alpha\text{-Ca}_3\text{Ga}_2\text{N}_4$ (links); SrSiN_2 (Mitte) und BaSiN_2 (rechts).^[168,169,238,255]

Dies ist möglich, da die Li-N-Bindungslängen (2.043(3) - 2.278(7) Å) und die Al-N-Bindungslängen (1.917(3) - 1.958(3) Å) relativ nahe beieinander liegen (vgl. Abb. 7-8). Die längeren Al-N-Abstände im Vergleich zu den Si-N-Abständen führen zu einer geringeren Abweichung von der regulären Tetraedergestalt bei einer Kantenverknüpfung (vgl. Kapitel 6.2.2). Der N2-Al1-N2-Winkel wird lediglich auf 99° deformiert und in den Al1-N2-Bindungslängen ist keine signifikante Verlängerung gegenüber den Al1-N1-Bindungslängen zu beobachten (Abb. 7-8). Die Li-Polyeder in der Verbindung LiCaAlN₂ sind über zwei Ecken (Li-Li: 3.573(2) Å) und eine Kante (Li-Li: 2.285(1) Å) miteinander verknüpft. Obwohl alle Li-Atome in einer Ebene liegen entstehen keine unendlichen Stränge mit kurzen Li-Li-Abständen (<2.5 Å) wie sie bei den Verbindungen Li₂SiN₂ und Li₄Sr₃Si₂N₆ auftreten. Das Ca-Atom ist Berechnungen mit dem Programm MAPLE (Kapitel 7.4.3) zu Folge von sechs N-Atomen verzerrt oktaedrisch umgeben. Die Ca-N-Abstände liegen zwischen 2.460(3) und 2.677(3) Å und somit im charakteristischen Bereich für Calciumnitride.^[200,209,238]

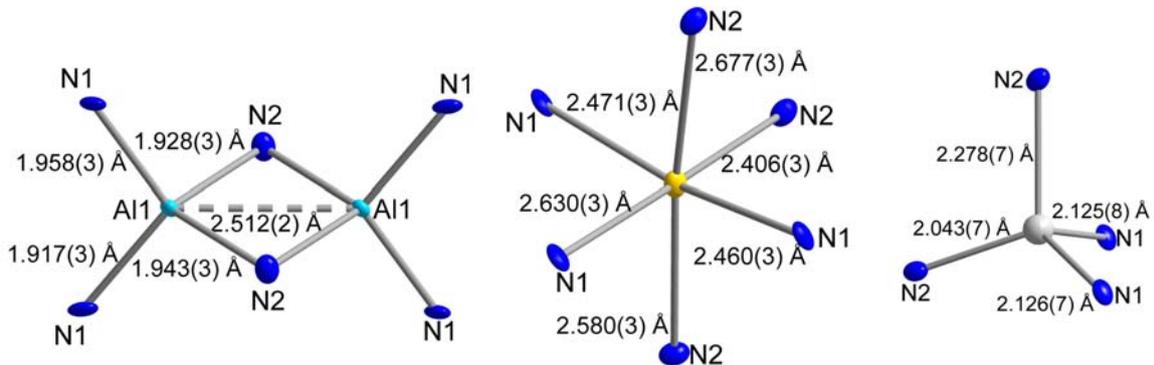


Abbildung 7-8: Bindungslängen und Koordinationssphären der [Al₂N₂N_{4/2}]-Einheit (links), der Ca-Lage (Mitte) und der Li-Lage (rechts) in LiCaAlN₂, Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.4.3 Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE)

Zur Ermittlung der Koordinationssphären der Li- und Sr-Atome wurden Gitterenergie-Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept durchgeführt.^[74] Die ermittelten partiellen MAPLE-Werte aller kristallographischen Lagen sind in Tabelle 7-5 aufgelistet und liegen für die betrachteten Ionen in typischen Bereichen.^[54,199-201] Unter Zugrundelegung der ermittelten Kristallstruktur berechnet sich der Gesamt-MAPLE-Wert für LiCaAlN_2 zu $17594 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dieser Wert stimmt mit der aus den Gesamt-MAPLE-Werten von Li_3N ^[202] ($6346 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), Ca_3N_2 ^[260] ($14128 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und AlN ^[261] ($10841 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) gemäß einer hypothetischen Reaktionsgleichung (Tabelle 7-6) berechneten Summe mit einer Abweichung von 0.04 % überein.

Tabelle 7-5: Partielle MAPLE-Werte der Verbindung LiCaAlN_2 [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$].

Atom	Ca1	Al1	N1	N2	Li1
MAPLE [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	1969	5155	4941	4867	671

Charakteristische MAPLE-Bereiche [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]:
 Ca^{2+} 1930 – 2120; Al^{3+} 5000 – 6000;
 Li^+ 600 – 860; N^{3-} 5000 – 6000.

Tabelle 7-6: Vergleich des theoretischen und des aus Strukturdaten bestimmten Madelunganteils der Gitterenergie der Verbindung LiCaAlN_2 .

<p>MAPLE (LiCaAlN_2)_{exp.}</p> <hr style="border: 1px solid black;"/> <p style="text-align: center;">Strukturdaten</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <hr style="border: 1px solid black;"/> <p style="text-align: center;">= $17594 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$</p>	<p>↔ $\Delta = 0.04 \%$ ↔</p>	<p>MAPLE (LiCaAlN_2)_{theor.}</p> <hr style="border: 1px solid black;"/> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: right; padding-right: 10px;">+</td> <td style="padding-right: 10px;">1/3</td> <td style="padding-right: 10px;">x</td> <td>MAPLE (Li_3N)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right; padding-right: 10px;">+</td> <td style="padding-right: 10px;">1/2</td> <td style="padding-right: 10px;">x</td> <td>MAPLE (Ca_3N_2)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right; padding-right: 10px;">+</td> <td style="padding-right: 10px;">1</td> <td style="padding-right: 10px;">x</td> <td>MAPLE (AlN)</td> </tr> </table> <hr style="border: 1px solid black;"/> <p style="text-align: center;">= $17665 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$</p>	+	1/3	x	MAPLE (Li_3N)	+	1/2	x	MAPLE (Ca_3N_2)	+	1	x	MAPLE (AlN)
+	1/3	x	MAPLE (Li_3N)											
+	1/2	x	MAPLE (Ca_3N_2)											
+	1	x	MAPLE (AlN)											

8 Ausblick

8.1 Oxonitridocarbonate

Aufbauend auf den in dieser Arbeit begonnenen Untersuchungen zur Reaktivität von Harnstoff mit Metallen, lässt sich ein eleganter Zugang zu einer Vielzahl neuer Cyanat-Verbindungen aufzeigen. So reagieren die Erdalkalimetalle Ca und Ba in analoger Weise mit Harnstoff und es konnte im Falle von Ca bereits eine Strukturanalyse an der Verbindung $[\text{Ca}(\text{OCN})_2(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)_2]$ durchgeführt werden (Details siehe Kapitel 11.2.13 und 11.3.10). $[\text{Ca}(\text{OCN})_2(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)_2]$ kristallisiert ebenfalls ($[\text{M}(\text{OCN})_2(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)_2]$, $\text{M} = \text{Sr}, \text{Eu}$) schichtartig, aber mit oktaedrisch koordinierten Kationen und zwei Harnstoff-Molekülen pro Formeleinheit (Abb. 8-1).

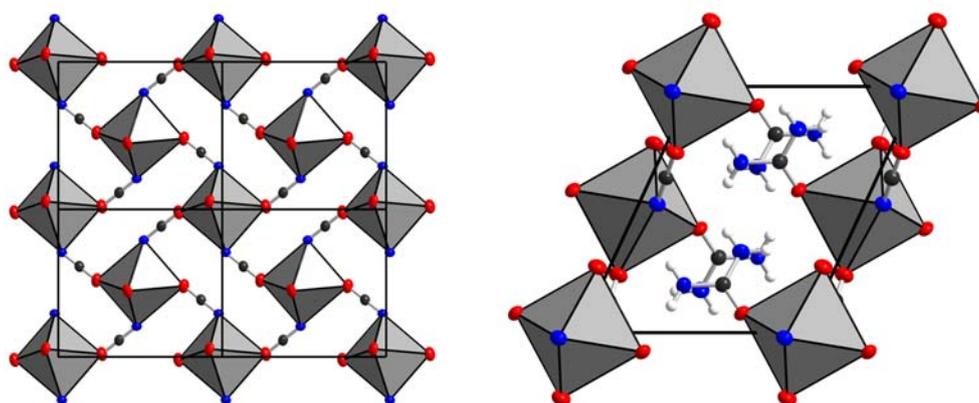


Abbildung 8-1: Ergebnis einer vorläufigen Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ca}(\text{OCN})_2(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)_2]$, Blick entlang $[100]$ (links) und $[010]$ (rechts), Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit (140 K). Ca-Polyeder grau, O rot, N blau und H weiß.

Durch die Separation der Ca^{2+} -Polyeder und Eu^{2+} -Dotierung könnte Lumineszenz bei höheren Temperaturen auftreten, als es bei den Verbindungen $[\text{M}(\text{OCN})_2(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)_2] \cdot \text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Eu}$) der Fall ist. Ebenso wäre es denkbar, durch den Einsatz von Harnstoff-Derivaten (z.B. N-Methylurea, N,N-Diethylurea) Cyanat-Harnstoff-Komplexe mit variierbaren Schichtabständen zu synthetisieren. Weitere Vorversuche konnten zeigen, dass $\text{Ca}(\text{OCN})_2$ in Analogie zu $\text{M}(\text{OCN})_2$ aus $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ und Harnstoff zugänglich ist. Die Indizierung eines Pulverdiffraktogramms weist ebenfalls auf den $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ -Strukturtyp hin. Die Umsetzungen von Seltenenerdmetallen (Y, La, Nd, Ho) mit Harnstoff bei Temperaturen unter 200°C führten bisher zu amorphen Cyanato-Komplexen. Die Zugabe eines weiteren Liganden, wie z.B. Imidazol oder Melamin könnte allerdings zum Aufbau von hochinteressanten Cyanat-

Imidazol/Melamin-Netzwerken führen. Die Möglichkeit bei erhöhten Temperaturen oder im Autoklaven ausgehend von Harnstoff Cyanursäure-Melamin-Netzwerke (CA·M) aufzubauen,^[31] lässt bei Zusatz von geeigneten Metallen oder Metallsalzen auf die Synthese von lumineszierenden oder katalytisch aktiven CA·M Verbindungen hoffen.

8.2 Carbodiimidhaltige Nitridosilicate

Der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Silicium-Carbodiimid-Precursor „Si(CN₂)₂“ stellt auf Grund seiner einfachen Zugänglichkeit ohne Ausheizen im Ammoniakstrom (wie es bei der Synthese von Si(NH)₂ notwendig ist) eine echte Alternative zu Si(NH)₂ dar. Die Verwendung von „Si(CN₂)₂“ führt oftmals zu größeren Einkristallen als es für Si(NH)₂ der Fall war. Der Einbau von Carbodiimid-Gruppen bietet zudem eine effiziente Möglichkeit zeolithartige Nitridosilicate zu stabilisieren. „Si(CN₂)₂“ und Si(NH)₂ führten in flüssigem Li bisher zu identischen Produkten ohne Carbodiimid-Einbau. Wird allerdings die Li-Flux-Route auf andere Systeme (vgl. nächstes Kapitel) ausgedehnt, ist wie bereits bei der Verbindung Sr₄GaN₃(CN₂)^[172] beschrieben, sicherlich mit einer erweiterten Strukturvielfalt zu rechnen.

Mit den Verbindungen Ln(CN₂)Cl und Ln₂N(CN₂)Cl (Ln = La, Ce) konnten Meyer et al. zeigen, dass es mit Hilfe von Metathesereaktion möglich ist die Cl⁻-Ionen in LnCl₃ sukzessive durch Carbodiimide bzw. Nitride auszutauschen.^[87,104] Da „Si(CN₂)₂“ ebenfalls gerne an Metathesereaktionen teil nimmt (vgl. Kapitel 4.4.2), ergaben erste Vorversuche mit LaCl₃ und „Si(CN₂)₂“ neue Seltenerd-Nitridosilicate, deren Charakterisierung im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr abgeschlossen wurde.

8.3 Flüssiges Lithium als Reaktionsmedium

Die hier dargestellten strukturellen Variationsmöglichkeiten zur Synthese von nitridischen Verbindungen in flüssigem Li, sind bei weitem noch nicht ausgeschöpft. So führte die Zugabe von CsI zur Reaktionsmischung von Li₂SrSi₂N₄ nicht etwa zum Einbau des Salzes, wie es bei der Verbindung Li₂O@[SrSiN₂]₄ beobachtet wurde, sondern es wurde ein neues Nitridosilicat mit einer Schichtstruktur erhalten (Details siehe Kapitel 11.2.13 und 11.3.10). Abbildung 8-2 zeigt die Ergebnisse einer vorläufigen Strukturlösung in der Raumgruppe $I\bar{4}m2$. Da die Sr- und Si-Lagen auch in einer Subzelle beschrieben werden können, bedarf die Strukturlösung der Hinzunahme von Überstruktureflexen in allen drei Raumrichtungen. Die Qualität der Einkristalle war allerdings noch nicht ausreichend, um die Lage aller Leichtatome (N, Li)

zweifelsfrei zu klären. In der momentan besten Strukturbeschreibung beinhaltet die Verbindung „ $\text{LiSr}_2\text{SiN}_3$ “ freie N^{3-} -Ionen und bildete somit den ersten Vertreter eines gemischten Nitrid-Nitridosilicates. Die Existenz dieser Substanzklasse ist auf Grund des kürzlich beschriebenen $\text{Sr}_7[\text{GeN}_4]\text{N}_2$ durchaus wahrscheinlich.^[262]

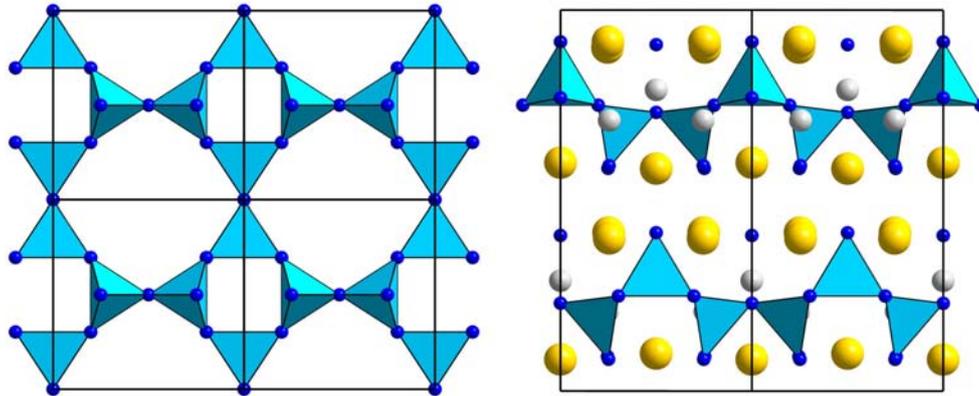


Abbildung 8-2: Aufbau der Kristallstruktur von „ $\text{LiSr}_2\text{SiN}_3$ “, $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder hellblau, N blau, Sr gelb, Li grau. Links: Darstellung einer Schicht entlang $[001]$. Rechts: Zwei Elementarzellen entlang $[100]$.

Ein weiteres Beispiel einer noch nicht vollständig aufgeklärten Verbindung ist das Ring-Silicat „ $\text{Li}_2\text{Sr}_5\text{Si}_2\text{N}_5\text{OCl}_3$ “, dessen Synthese maßgeblich von NH_4Cl -Spuren in dem verwendeten $\text{Si}(\text{NH})_2$ abhängig ist (Details siehe Kapitel 11.2.13 und 11.3.10). Abbildung 8-3 zeigt die Ergebnisse einer vorläufigen Strukturklärung in der Raumgruppe $R\bar{3}$. Die Verbindung ist aus Schichten planarer Sechser-Ringe aufgebaut, die über Sr-Cl-Sr-Schichten miteinander verbunden sind.

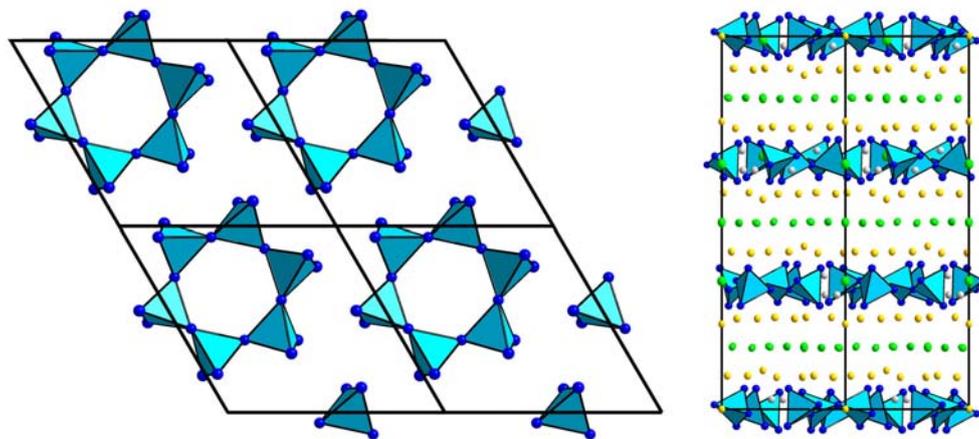


Abbildung 8-3: Aufbau der Kristallstruktur von „ $\text{Li}_2\text{Sr}_5\text{Si}_2\text{N}_5\text{OCl}_3$ “, $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder hellblau, N blau, Sr gelb, Cl grün, Li grau, Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Links: Darstellung einer Schicht Sechser-Ringe entlang $[001]$. Rechts: Zwei Elementarzellen entlang $[100]$.

Beide Verbindungen sowie die kürzlich in unserem Arbeitskreis synthetisierten Ketten-Silicate Eu_2SiN_3 ^[263] und $\text{Li}_5\text{Ln}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$ ^[264] ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) untermauern die in dieser Arbeit herausgearbeitete These, dass mittels der Li-Flux-Route vermehrt niederkondensierte bzw. metallreiche Nitridosilicate dargestellt werden können. Da in Lithium-Erdalkalimetall-Nitridosilicaten bisher keine $\text{N}^{[3]}$ - und $\text{N}^{[4]}$ -Stickstoffatome aufgetreten sind, kann von einer engeren Verwandtschaft zu den Oxo-Silicaten ausgegangen werden.

Prinzipiell scheinen alle diese „niederkondensierten“ Nitridosilicate vielversprechende Kandidaten für Hochdruck-Umsetzungen zu sein. Die Umwandlung des Gruppen-Silicats $\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ in die Gerüststruktur $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$ unter Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen^[199] deutet bereits Möglichkeiten zur Synthese neuer Silicatnetzwerke an.

Bisher kristallisierten mittels HF-Ofen dargestellte Nitridosilicate mehrfach in nicht zentrosymmetrischen Raumgruppen (vgl. $\text{BaYbSi}_4\text{N}_7$, $\text{BaSi}_7\text{N}_{11}$).^[37] Begonnene Untersuchungen der NLO-Eigenschaften waren sehr vielversprechend^[41,44] – die Zucht von großen Einkristallen, wie sie für weiterführende Experimente benötigt würden gestaltet sich in HF-Öfen allerdings schwierig. In flüssigem Li kann die Kristallgröße schnell gesteigert werden, interessanterweise kristallisierten bisher alle Lithium-Erdalkalimetall-Nitridosilicate in zentrosymmetrischen Raumgruppen.

Die Erweiterung der einsetzbaren Metalle auf die Seltenerdelemente (vgl. Eu_2SiN_3 ^[263], $\text{Li}_5\text{Ln}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) lässt auf eine Vielzahl von Verbindungen mit interessanten magnetischen und/oder spektroskopischen Eigenschaften hoffen. Das gemischt-valente Nitridosilicat Eu_2SiN_3 gibt mit einer Bandlücke von 0.2 eV und einer ferromagnetischen Ordnungstemperatur von 24 K einen ersten Eindruck auf die elektronischen bzw. magnetischen Möglichkeiten beim Übergang zu metallreicheren Nitridosilicaten.^[263] In diesem Zusammenhang sind auch die Aussichten auf Lithiumionenleitfähigkeit an lithiumreichen Verbindungen bemerkenswert. Erste Untersuchungen zur Lithiumionenleitfähigkeit werden an den Verbindungen $\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ und $\text{LiCa}_3\text{Si}_2\text{N}_5$ bereits von *Lupart* vorbereitet.^[199] Von besonderem Interesse wäre die Darstellung einer Verbindung die Lumineszenz und Lithiumionenleitfähigkeit aufweist. Auf diese Weise kann untersucht werden, inwieweit diese Eigenschaften sich gegenseitig beeinflussen.

Die in Kapitel 7 untersuchte Reaktivität von Al in flüssigem Li zeigt, dass SiAlNe , SiAlONe und Nitridoaluminat in analoger Weise zugänglich gemacht werden können. So ist es nicht auszuschließen, dass der bisweilen nur unter Hochdruck synthetisierbare Phosphor $\text{SrAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ ^[265,266] auch mittels der Li-Flux-Route dargestellt werden kann.

Die Phasendiagramme Li-Ga bzw. Li-Ge^[186] und systematische Untersuchungen zur Löslichkeit^[267,268] in geschmolzenem Li weisen auf eine gute Löslichkeit der Elemente hin. Berichte über die Verbindungen LiCaGaN₂^[169] bzw. Li₄Sr₃Ge₂N₆^[170] legen die Vermutung nahe, dass die Synthesen auf quaternäre Nitridogallate bzw. Nitridogermanate ausgeweitet werden können. Dies scheint insbesondere hinsichtlich der Charakterisierung erster Phosphore aus diesen Substanzklassen sehr vielversprechend.^[269] Eine weitere Möglichkeit bietet der Einbau von carbidischen, silicidischen oder boridischen Gruppen in Nitride bzw. Nitridosilicate. All diese Spezies bis hin zu Germanium-Clustern lassen sich in flüssigem Li darstellen^[7,222,270] und könnten in Analogie zu den Oxosilicat-Siliciden bzw. Germaniden^[271] zur Erweiterung der Nitridosilicatchemie beitragen. Die gleichzeitige Zugabe eines der Elemente (C, Si, B, Ge) bei der Synthese von Nitridosilicaten in geschmolzenem Li ausgehend von Si(NH)₂ führt im ersten Schritt zu dessen Solvatisierung (Li₂C₂, Li₂₂Si₅, Li₂₂Ge₅)^[267,268,270] und es ist in Anlehnung an die Verbindung Li₂O@[SrSiN₂]₄ nicht unwahrscheinlich, eventuell ganze Cluster in das Nitridosilicatgerüst einzuführen. Dabei beinhaltet der Austausch netzwerkbildender Atome in Analogie zu der Verbindung CaAlSiN₃^[246,250] durch B, C, Ge oder Ga die Möglichkeit die Bandbreite an zugänglichen Verbindungen noch mal zu erhöhen. Generell scheint es auf Grund der Substratvielfalt und der hervorragenden Kristallisationsbedingungen in Li berechtigt von einem „chemical-screening“ für nitridische Phosphore zu sprechen. Durch Zugabe von 2 % Eu(NH₂)₂ zum Reaktionsgemenge können lumineszierende Kristalle sofort in Kieselglaskapillare überführt, und es kann an einem Kristall die Emission sowie die Struktur bestimmt werden. Ein zusätzliches „Fein-Tuning“ der Emissionsbanden kann an Hand von Mischkristallreihen oder wie in Kapitel 7 beschrieben durch Si/Al- und N/O-Substitution schnell realisiert werden. Die aufgezeigten Perspektiven der Syntheseführung in flüssigem Li lassen die Dimensionen dieses Zugangs zu nitridischen Tetraedernetzwerken erahnen. Die bisherigen Ergebnisse könnten den Zugang zu einer Substanzklasse des Typs A-M-T-X (vgl. Abb. 8-4) mit einer Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten darstellen.

Verbindungen vom Typ: **A-M-T-X**

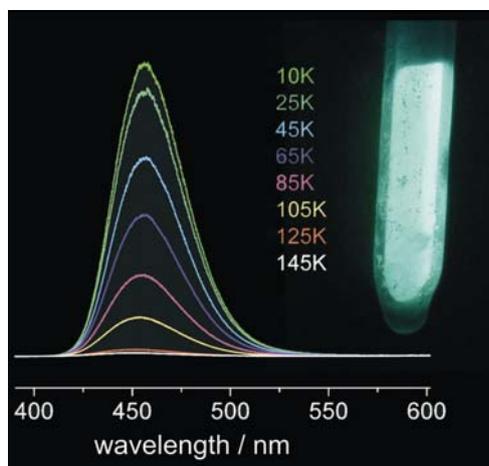
A = Li
M = Mg, Ca, Sr, Ba und Ln
T = Si, Al, Ge, Ga, C, B
X = N, O, Cl, F, CN₂²⁻

Abbildung 8-4: Mögliche quaternäre Verbindungen vom Typ A-M-T-X. Über quaternäre Lithium-Verbindungen mit grau gefärbten Elementen gibt es bisher noch keine Berichte. Eine partielle Substitution durch diese Elemente scheint wahrscheinlich.

9 Zusammenfassung

9.1 Das Lanthanoid-dioxy-monocarbodiimid $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$: Der thermische Abbau des Carbamat-Precursors $[\text{Ho}_2\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-OC(O}t\text{Bu)NH}\}_2\text{Cp}_4]$ zu $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ wurde mittels DSC und DTA/TG gekoppelter Massenspektrometrie aufgeklärt. Im Ammoniakstrom und unter Verwendung eines LiCl/KCl-Flussmittels konnte phasenreines $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ dargestellt werden. Die Struktur wurde aus Röntgenpulverdaten mittels Rietveld-Methoden in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ verfeinert ($Z = 1$, $a = 3.67440(5)$, $b = 8.16923(13)$ Å, $wR_p = 0.0296$, $R_p = 0.0197$, $R_F^2 = 0.0470$). Thermoanalysen sowie IR-Spektroskopie deuten auf eine höhere thermische Stabilität von $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ gegenüber den bereits bekannten $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ ($\text{Ln} = \text{La-Gd}$) hin. Dennoch war die Verbindung mittels klassischer Festkörpersynthese bisher nicht zugänglich.

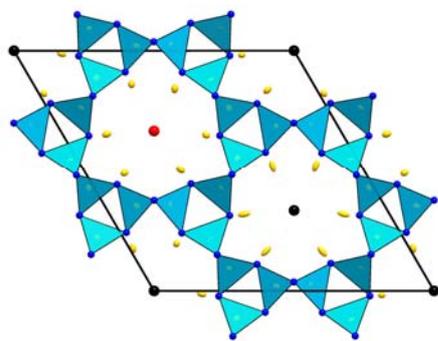
9.2 Harnstoff-Route zu homoleptischen Cyanaten: Ein effizienter Zugang zu Harnstoff-Komplexen und homoleptischen Cyanaten der Erdalkalimetalle sowie Europium wurde entwickelt. Ausgehend von Harnstoff und elementarem Sr bzw. Eu konnten die Verbindungen $[\text{M}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ ($\text{M} = \text{Sr, Eu}$) in geschlossenen Ampullen dargestellt werden. Sie kristallisieren isotyp in der Raumgruppe $P2_1/c$ ($[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$): $Z = 4$, $a = 7.826(2)$, $b = 7.130(1)$, $c = 12.916(3)$ Å, $\beta = 99.76(3)^\circ$, $R1 = 0.0399$, $wR2 = 0.0955$). Darüber hinaus wurden schwingungsspektroskopische, thermische, magnetische und Lumineszenzuntersuchungen durchgeführt. Bei Temperaturen zwischen 160 - 240 °C im Vakuum spalten die Verbindungen Harnstoff ab und die homoleptischen Cyanate $\text{M}(\text{OCN})_2$ werden phasenrein erhalten. $\text{Sr}(\text{OCN})_2$ und $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ kristallisieren isotyp zu $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ und die Kristallstrukturen wurden mittels Rietveldverfeinerung in der Raumgruppe $Fddd$ aufgeklärt



($\text{Eu}(\text{OCN})_2$): $Z = 8$, $a = 6.1514(6)$, $b = 11.2863(12)$, $c = 11.8201(12)$ Å, $wR_p = 0.0593$, $R_p = 0.0471$, $R_F^2 = 0.0272$). Die Verbindungen zersetzen sich ohne zu Schmelzen ab 450 °C. Temperaturabhängige Anregungs- und Emissionsspektren von $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$, $[\text{Sr}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ und $\text{Sr}(\text{OCN})_2:\text{Eu}^{2+}$ wurden aufgenommen. Bei tiefen Temperaturen zeigen die Verbindungen starke blaue bis grüne Lumineszenz verursacht durch einen $4f^65d^1-4f^7$ Übergang im Eu^{2+} -Ion.

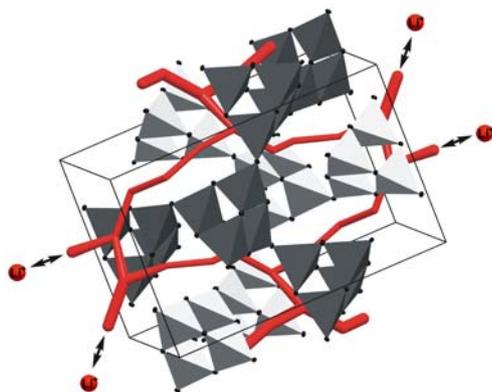
9.3 Amorphes „Si(CN₂)₂“ als Precursor: Zum Einbau von Carbodiimid-Gruppen in Nitridosilicate wurden unterschiedliche Si(NH)_{2-x}(CN₂)_x-Precursoren dargestellt und charakterisiert. Hierbei stellte sich ein maximaler Carbodiimid-Gehalt, wie er in der amorphen Verbindung „Si(CN₂)₂“ vorliegt, als besonders vielversprechend heraus. Untersuchungen zur Reaktivität von „Si(CN₂)₂“ mit Li₃N zeigten, dass in Form einer Metathesereaktion die Carbodiimid-Gruppen gegen Nitrid-Ionen ersetzt werden und es zur Bildung von Li₂SiN₂ und Li₂CN₂ kommt. Der von Si(NH)₂ abweichende Reaktionsmechanismus, eine hohe Reaktivität bei Temperaturen unter 1000 °C und eine einfache Darstellung machen „Si(CN₂)₂“ zu einem vielversprechenden Precursor zur Synthese von Nitridosilicaten. Ferner können bei Reaktionen in Metallschmelzen (Na, Li) die abgespaltenen Carbodiimid-Ionen in Nitridosilicate eingelagert werden.

9.4 Das zeolithartige Oxonitridosilicat Ba₆Si₆N₁₀O₂(CN₂): Das erste carbodiimidhaltige Nitridosilicat Ba₆Si₆N₁₀O₂(CN₂) wurde ausgehend von „Si(CN₂)₂“, Ba und NaN₃ in flüssigem Na erhalten. Das aus allseitig eckenverknüpften Si(N,O)₄-Tetraedern aufgebaute 3D-Netzwerk kristallisiert im NPO-Zeolithtyp. Durch die stäbchenförmige Gestalt der



Carbodiimid-Ionen werden Zwölfer-Ring-Kanäle mit einem Durchmesser von 5.1 Å stabilisiert. Der partiell geordnete Einbau von Carbodiimid-Ionen in die Kanäle führt zur Ausbildung einer Überstruktur und meroedrischer Verzwilligung in der Raumgruppe $P\bar{6}$ ($Z = 3$, $a = 16.255(2)$, $c = 5.4690(11)$ Å, $R1 = 0.0299$, $wR2 = 0.0775$).

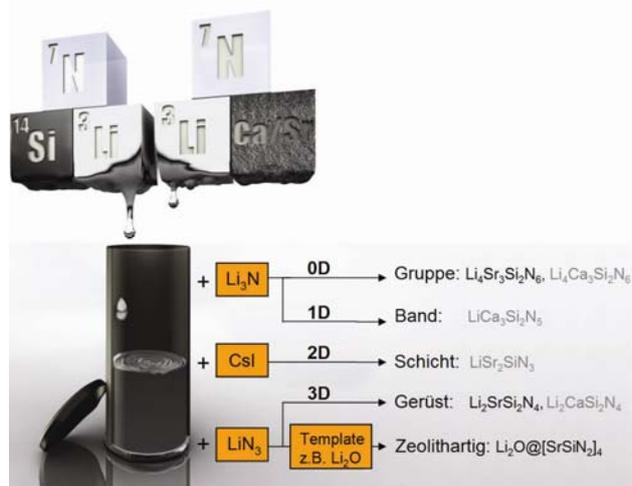
9.5 Der Lithiumionenleiter Li₂SiN₂: Ausgehend von „Si(CN₂)₂“ und Li₃N konnten bei 900 °C in flüssigem Li große Einkristalle von Li₂SiN₂ erhalten werden. Li₂SiN₂ ($Pbca$,



$Z = 32$, $a = 9.907(2)$, $b = 9.907(2)$, $c = 15.014(3)$ Å, $R1 = 0.038$, $wR2 = 0.092$) besteht aus zwei interpenetrierenden Cristobalite-Netzen aufgebaut aus [Si₄N₆]N_{4/2} Hetero-Adamantan-Gruppen. Die acht symmetrieunabhängigen Li-Lagen des Ionenleiters Li₂SiN₂ sind bei RT ausgeordnet und zeigen Koordinationszahlen zwischen drei und fünf. Auf Grundlage der

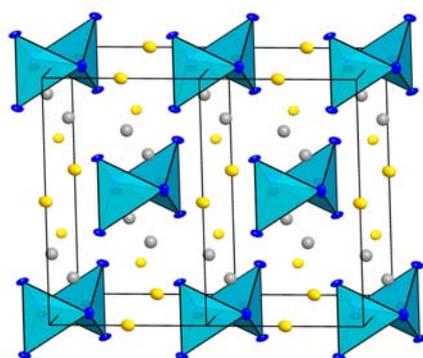
kristallographischen Daten wurden Pfade der Li^+ -Ionenleitung bei erhöhten Temperaturen vorhergesagt. ^7Li -, ^6Li - und ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren wurden aufgenommen und konnten im Vergleich zu der Verbindung LiSi_2N_3 ^[192,204] interpretiert werden.

9.6 Flüssiges Lithium als Reaktionsmedium für Nitridosilicate: Aufbauend auf der Löslichkeit der Elemente Si, N, Ca und Sr in flüssigem Li wurde eine vielseitige Synthesestrategie für die Darstellung von quaternären Lithium-Nitridosilicaten entwickelt. In geschlossenen Tantaliegeln und metallischem Li als Flussmittel können Nitridosilicate bereits ab 800 °C kristallin erhalten werden. Durch die Zugabe von Alkalimetallsalzen kann die Dimensionalität der Silicate gesteuert werden (OD: Gruppensilicat; 1D: Ketten- bzw. Bandsilicat; 2D: Schichtsilicat; 3D: Gerüstsilicat). So kann durch das Verhältnis zwischen Li_3N und Li-Metall zwischen Gruppen- ($\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$) und Bandsilicaten ($\text{LiCa}_3\text{Si}_2\text{N}_5$)^[199]



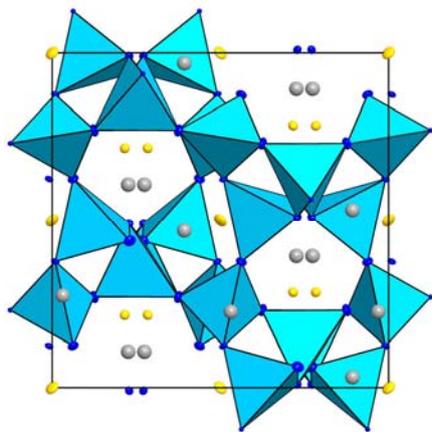
unterschieden werden. Die Zugabe von LiN_3 führte zur Darstellung von dreidimensional vernetzten Gerüststrukturen ($\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$). Werden Alkalimetallsalze wie CsI oder Li_2O der Reaktionsmischung zu gesetzt, entstehen neue Strukturmerkmale wie Schichten oder es werden zeolithartige Netzwerke durch Einlagerung von Li_2O aufgebaut ($\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$).

9.7 Das Gruppensilicat $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$: Ausgehend von Sr, $\text{Si}(\text{NH})_2$ bzw. „ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ “ und einem Überschuss Li_3N wurde bei 900 °C die Verbindung $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ kristallin erhalten. Sie kristallisiert in der Raumgruppe $C2/m$ ($Z = 2$, $a = 6.1268(12)$, $b = 9.6866(19)$, $c = 6.2200(12)$ Å, $\beta = 90.24(3)^\circ$, $R1 = 0.0314$, $wR2 = 0.0903$) und ist aus isolierten $[\text{Si}_2\text{N}_6]^{10-}$ -



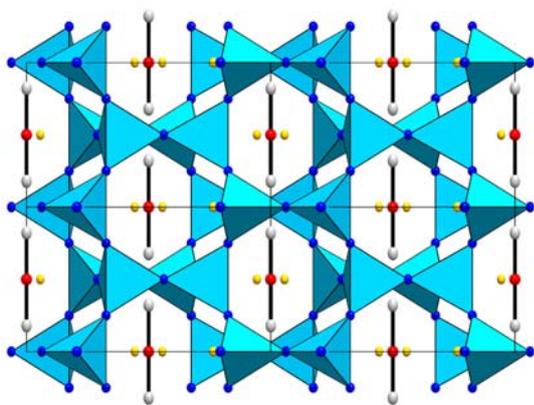
Anionen aufgebaut. Diese kantenverknüpften Doppeltetraeder stellen den bislang niedrigsten nachgewiesenen Kondensationsgrad für Nitridosilicate dar und treten auch in den Verbindungen $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$, $\text{Ba}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ und $\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ auf.^[162,199,209] Stränge kantenverknüpfter $[\text{LiN}_4]$ -Tetraeder entlang $[100]$ könnten Lithiumionenleitung bei erhöhten Temperaturen ermöglichen.

9.8 Das Gerüstsilicat $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$: Ausgehend von Sr, $\text{Si}(\text{NH})_2$ bzw. „ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ “ und LiN_3 in flüssigem Li wurde bei 900 °C die Verbindung $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ kristallin erhalten. Die Verbindung ist luft- und hydrolysestabil und kristallisiert in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ ($Z = 12$, $a = 10.7137(12)$ Å, $R1 = 0.0438$, $wR2 = 0.0123$). Die Li^+ - und Sr^{2+} -Ionen liegen teils in Kanälen der aus Dreier- und Siebener-Ringen aufgebauten Gerüststruktur. Gemäß $[\text{Si}^{[4]}\text{N}_2^{[2]}]^{2-}$



liegen ausschließlich eckenverknüpfte $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder vor. Die Kristallstruktur wurde mittels ^7Li - und ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie bestätigt. Auf Grund der hohen Punktsymmetrie der zwei Sr^{2+} -Lagen ergeben sich sehr regelmäßige $[\text{SrN}_x]$ -Polyeder. Dies führt bei Eu^{2+} -Dotierung zu einer schmalen Emissionsbande ($\lambda_{\text{ex}} = 360$ bzw. 470 nm; FWHM = 88 nm) mit einem Maximum bei 615 nm, die das Material für den Einsatz als Phosphor in pcLEDs interessant macht.

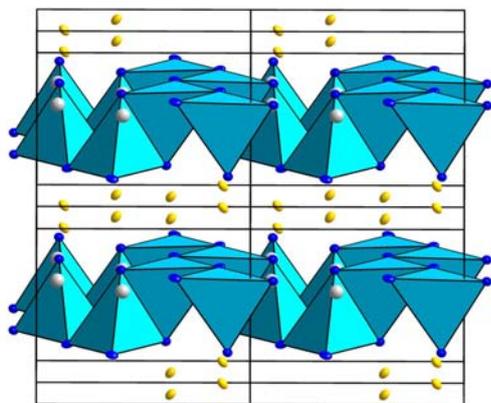
9.9 Der BCT-Zeolith $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$: Ausgehend von Li_2O , Sr, $\text{Si}(\text{NH})_2$ bzw. „ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ “ und LiN_3 in flüssigem Li wurde bei 900 °C die Verbindung $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ kristallin erhalten. Die Verbindung ist luft- und hydrolysestabil und kristallisiert analog zu dem BCT-Zeolithtyp ($P4/mnc$, $Z = 2$, $a = 9.2957(13)$, $c = 5.5528(11)$ Å, $R1 = 0.0311$, $wR2 = 0.0805$). Das Gerüst ist isoelektronisch zu SiO_2 und gemäß $[\text{Si}^{[4]}\text{N}_2^{[2]}]^{2-}$ aufgebaut aus allseitig eckenverknüpften $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern. Charakteristisch für den BCT-Zeolith-Typ sind Vierer- und Achter-Ringe entlang $[001]$ und Sechser-Ringe entlang $\{100\}$. Li_2O verläuft in Strängen durch die Vierer-Ring-Kanäle entlang $[001]$. Die



Anwesenheit von Li_2O wurde mittels ^7Li -MAS-NMR- und Einkristallramanspektroskopie verifiziert. $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ verfügt mit einer Framework Density von 16.7 über ein zeolithähnliches Netzwerk. Der BCT-Zeolithtyp ist somit der erste Zeolithtyp, welcher sowohl für Oxosilicate als auch für Nitridosilicate beobachtet wurde.

9.10 Erweiterung der Li-Flux-Route auf Aluminium: Aufbauend auf der analogen Löslichkeit von Al und Si in flüssigem Li wurde der Anwendungsbereich des Li-Fluxes auf SiAlONe, SiAlNe und Nitridoaluminat erweitert. Durch die Zugabe von $\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_x$ bei der Synthese von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ konnten die SiAlONe $\text{Li}_2\text{SrSi}_{2-x}\text{Al}_x\text{N}_{4-x}\text{O}_x:\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.1 - 0.3$) dargestellt und ihr Lumineszenzverhalten analysiert werden. Die Synthese des roten Phosphors $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ ist ebenfalls ausgehend von $\text{Si}(\text{NH})_2$ und LiAlH_4 in flüssigem Li möglich.^[246,247] Die Verwendung von LiAlH_4 bietet die Möglichkeit erstmals quaternäre Nitridoaluminat (s. LiCaAlN_2) darzustellen. Es können somit Nitridosilicate, Nitridoaluminat, SiAlNe und SiAlONe mit in Li löslichen Metallkationen hergestellt werden. Auf Grund der Substratsvielfalt und der Strukturmöglichkeiten (0D-3D), die sich aus Kristallisationen in flüssigem Li ergaben, kann von einem „chemical-screening“ für nitridische Verbindungen und deren Anwendungen (z.B. Phosphore, Ionenleiter) gesprochen werden.

9.11 Das schichtartige Nitridoaluminat LiCaAlN_2 : Ausgehend von Ca, LiAlH_4 und LiN_3 in flüssigem Li wurde bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ die Verbindung LiCaAlN_2 kristallin erhalten. Die Verbindung ist luft- und hydrolyselabil und kristallisiert isotyp zu dem entsprechendem

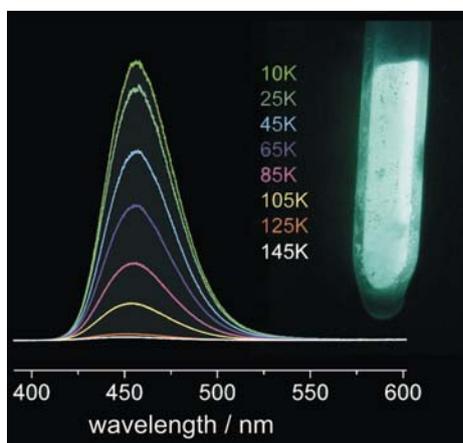


Nitridogallat^[169] in der Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$, $a = 5.7587(12)$, $b = 6.8773(14)$, $c = 5.7960(12)$ Å, $\beta = 90.28(3)^\circ$, $R1 = 0.0362$, $wR2 = 0.0908$). Sie ist gemäß $[\text{Al}_2\text{N}_2\text{N}_{4/2}]^{6-}$ aus Schichten ecken- und kantenverknüpfter $[\text{AlN}_4]$ -Tetraeder aufgebaut. Die Schichten zeigen ähnliche Topologien wie die Nitridosilicate MSiN_2 ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$). LiCaAlN_2 stellt das erste quaternäre Nitridoaluminat mit tetraedrigen $[\text{AlN}_4]$ -Gruppen dar.

10 Summary

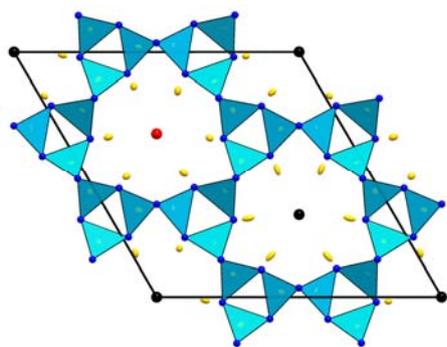
10.1 The lanthanide-dioxy-monocarbodiimide $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$: Pyrolysis of the carbamate-precursor $[\text{Ho}_2\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-OC(O}t\text{Bu)NH}\}_2\text{Cp}_4]$ yields $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$, which has been analysed using DSC and DTA/TG coupled mass spectrometry. Phase-pure $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ was obtained by ammonolysis and employment of a LiCl/KCl-Flux. The crystal structure was determined from X-ray powder diffraction data and refined by the Rietveld method ($P\bar{3}m1$, $Z = 1$, $a = 3.67440(5)$ Å, $b = 8.16923(13)$ Å, $wR_p = 0.0296$, $R_p = 0.0197$, $R_F^2 = 0.0470$). Thermoanalysis as well as IR-spectroscopy accounted for a higher thermal stability of $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ compared to the already known series $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ ($\text{Ln} = \text{La-Gd}$). However, $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ has not been accessible by common solid-state synthesis routes so far.

10.2 Urea route to homoleptic cyanates: A convenient approach for the synthesis of urea-complexes and homoleptic cyanates of alkaline earth metals and europium has been developed. Direct reaction above 120 °C of urea with elemental Sr or Eu in closed ampoules yielded $[\text{M}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ with $\text{M} = \text{Sr, Eu}$. According to single-crystal X-ray diffraction the isotypic complexes exhibit a layer structure ($[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$): $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 7.826(2)$ Å, $b = 7.130(1)$ Å, $c = 12.916(3)$ Å, $\beta = 99.76(3)^\circ$, $R1 = 0.0399$, $wR2 = 0.0955$). They were furthermore characterized by IR spectroscopy, thermal analysis, magnetic measurements and photoluminescence studies. Thermal treatment of compounds $[\text{M}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ to 160 - 240 °C affords evaporation of urea and subsequent formation of solvent-free homoleptic cyanates of Sr and Eu, respectively. The crystal structures of $\text{Sr}(\text{OCN})_2$ and $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ were determined from X-ray powder diffraction data and refined by the Rietveld method. Both compounds crystallize in the orthorhombic space group $Fddd$ and adopt the $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ type of structure ($\text{Eu}(\text{OCN})_2$: $Z = 8$, $a = 6.1514(6)$ Å, $b = 11.2863(12)$ Å, $c = 11.8201(12)$ Å, $wR_p = 0.0593$, $R_p = 0.0471$, $R_F^2 = 0.0272$). The cyanates show decomposition without melting at 450 °C. Excitation and emission spectra of $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$, $[\text{Sr}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ and $\text{Sr}(\text{OCN})_2:\text{Eu}^{2+}$ at different temperatures have been analysed. A strong blue to green emission for all examined Eu-containing compounds caused by $4f^65d^1-4f^7$ transition is observed at low temperatures.



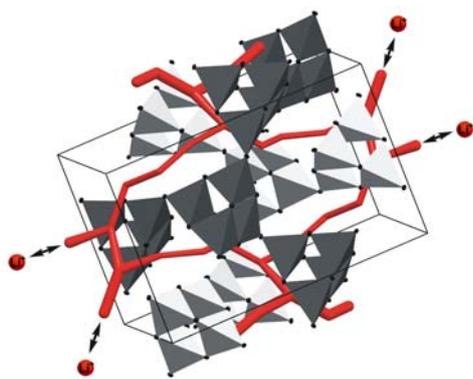
10.3 Amorphous „Si(CN₂)₂“ as precursor: To enter the field of mixed carbodiimide-nitridosilicates, various Si(NH)_{2-x}(CN₂)_x precursors were synthesized and characterized. A maximal carbodiimide-content as provided by the amorphous compound „Si(CN₂)₂“ showed promising results. Studying the reaction between „Si(CN₂)₂“ and Li₃N revealed that the carbodiimide-groups are exchanged by nitride ions and Li₂SiN₂ and Li₂CN₂ are formed. Thus the reaction mechanism for „Si(CN₂)₂“ can be described in terms of a metathesis reaction and differs from Si(NH)₂. „Si(CN₂)₂“ shows great prospect for the synthesis of nitridosilicates below 1000 °C, being highly reactive. Additionally, it can be prepared at multi-gram scale. The carbodiimide ions are soluble in metal-melts (Na, Li) and can be incorporated in nitridosilicates.

10.4 The zeolite-analogous oxonitridosilicate Ba₆Si₆N₁₀O₂(CN₂): The first carbodiimide-containing nitridosilicate Ba₆Si₆N₁₀O₂(CN₂) was synthesized from „Si(CN₂)₂“, Ba and NaN₃ in liquid Na. The structure is made up from vertex-sharing Si(N,O)₄-tetrahedra and forms a



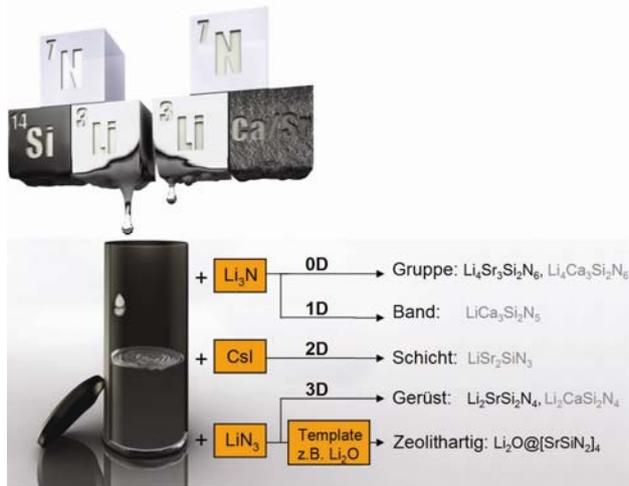
3D-network indicative for the NPO-zeolite-type. The rod-like carbodiimide ions stabilize *zwölferring*-channels with a pore size of 5.1 Å. The partially ordered integration of carbodiimide moieties in the channels leads to the formation of a superstructure and merohedral twinning ($P\bar{6}$, $Z = 3$, $a = 16.255(2)$, $c = 5.4690(11)$ Å, $R1 = 0.0299$, $wR2 = 0.0775$).

10.5 The lithium-ion conductor Li₂SiN₂: By the reaction between „Si(CN₂)₂“ and Li₃N at 900 °C in liquid Li single crystals of Li₂SiN₂ were obtained. Li₂SiN₂ ($Pbca$, $Z = 32$, $a = 9.907(2)$, $b = 9.907(2)$, $c = 15.014(3)$ Å, $R1 = 0.038$, $wR2 = 0.092$) consists of two interpenetrating cristobalite type nets which are made up from hetero-adamantane-like



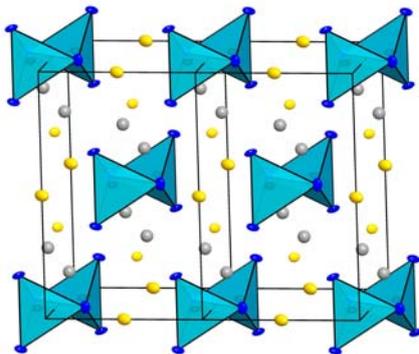
[Si₄N₆]N_{4/2} groups. The eight crystallographically independent Li⁺ sites are ordered at RT and exhibit coordination numbers ranging from three to five. On the basis of the crystallographic data channels for Li⁺-ion conductivity at elevated temperatures were illustrated. The ⁷Li, ⁶Li and ²⁹Si solid-state MAS NMR spectra of Li₂SiN₂ have been acquired and could be interpreted in relation to the compound LiSi₂N₃.^[192,204]

10.6 Liquid lithium as fluxing agent for nitridosilicates: Due to the solubility of Si, N, Ca and Sr in liquid lithium, a versatile synthetic approach towards quaternary lithium-nitridosilicates has been developed. The use of metallic Li as a fluxing agent in closed tantalum crucibles enabled the synthesis of crystalline nitridosilicates starting at 800 °C. By the addition of alkaline metal salts, the dimensionality of the silicates can be tuned (OD:



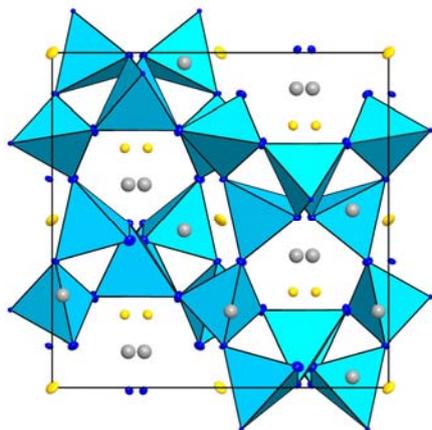
groups; 1D: chains; 2D: layers; 3D: networks). The Li : Li_3N ratio distinguishes between group-like silicates ($\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$) and chain structures ($\text{LiCa}_3\text{Si}_2\text{N}_5$)^[199], whether the addition of LiN_3 leads to the formation of 3D network structures ($\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$). Alkaline metal salts, such as CsI induce the formation of layers and the incorporation of Li_2O leads to zeolite-like networks ($\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$).

10.7 The group-like silicate $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$: By the reaction of Sr, $\text{Si}(\text{NH})_2$ or „ $\text{Si}(\text{CN})_2$ “ as well as an excess of Li_3N the compound $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ was obtained as single crystals. The crystal structure ($C2/m$, $Z = 2$, $a = 6.1268(12)$, $b = 9.6866(19)$, $c = 6.2200(12)$ Å,



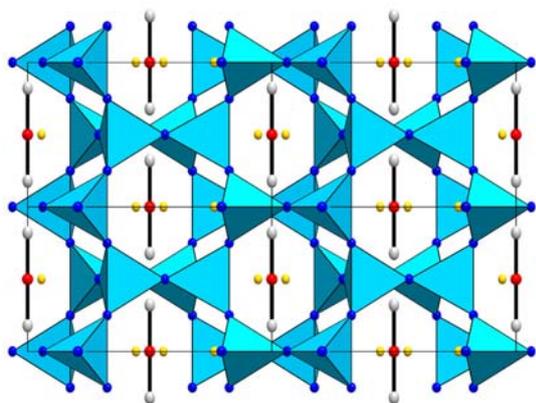
$\beta = 90.24(3)^\circ$, $R1 = 0.0314$, $wR2 = 0.0903$) is made up from $[\text{Si}_2\text{N}_6]^{10-}$ anions. Isolated edge-sharing $[\text{Si}_2\text{N}_6]^{10-}$ double-terahedra alternatively occur in $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$, $\text{Ba}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ and $\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ ^[162,199,209] and represent the less condensed structures based on $[\text{SiN}_4]$ -tetrahedra. In $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ the chain-like alignment of edge-sharing $[\text{LiN}_4]$ -tetrahedra might allow for Li^+ -ion conductivity at elevated temperatures.

10.8 The framework silicate $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$: By the reaction of Sr, $\text{Si}(\text{NH})_2$ or „ $\text{Si}(\text{CN})_2$ “ and LiN_3 in liquid Li the compound $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ has been obtained as single crystals. $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ is resistant to oxygen and water and crystallizes in the cubic space group $P\bar{a}3$ ($Z = 12$, $a = 10.7137(12)$ Å, $R1 = 0.0438$, $wR2 = 0.0123$). The Li^+ and Sr^{2+} ions are commonly located in channels of the framework structure made up from *dreier-* and *siebenerrings*. According to $[\text{Si}^{[4]}\text{N}_2^{[2]}]^{2-}$ all $[\text{SiN}_4]$ -tetrahedra are exclusively connected via vertices to each other. ^7Li and



^{29}Si MAS NMR spectroscopy confirmed the crystal structure. Eu^{2+} doped $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ shows an orange to red emission if excited at 360 or 470 nm. The highly symmetric $[\text{SrN}_x]$ -polyhedra which are formed by the high point symmetry of the Sr^{2+} positions lead to a narrow emission band (FWHM = 88 nm) with a maximum at 615 nm. Additionally, the color coordinates are very similar to $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$,^[138] which qualifies the material for the use as phosphor in lighting applications.

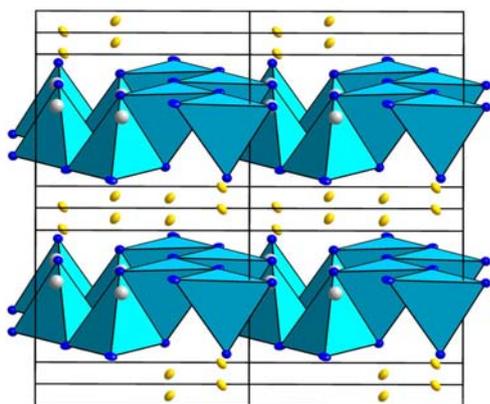
10.9 The BCT zeolite $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$: By the reaction of Li_2O , Sr, $\text{Si}(\text{NH})_2$ or „ $\text{Si}(\text{CN})_2$ “ as well as LiN_3 in liquid Li the compound $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ was obtained as single crystals. $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ is resistant to oxygen and water and crystallizes in analogy to the BCT zeolite-type ($P4/mnc$, $Z = 2$, $a = 9.2957(13)$, $c = 5.5528(11)$ Å, $R1 = 0.0311$, $wR2 = 0.0805$). The $[\text{Si}^{[4]}\text{N}_2^{[2]}]^{2-}$ framework is isoelectronic to SiO_2 and made up from exclusively vertex-sharing $[\text{SiN}_4]$ -tetrahedra. Characteristic for the BCT zeolite are *vierer-* and *achterrings* along $[001]$ and *sechserings* along $\{100\}$. Li_2O is located in a strand-like fashion



in the *viererrings* along $[001]$. The presence of Li_2O was confirmed by ^7Li MAS NMR and Raman spectroscopy. $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ exhibits the lowest framework density (16.7) observed for nitridosilicates so far. Additionally, it is the first nitridosilicate having a zeolite-type framework, which already has been found in oxosilicate chemistry.

10.10 Expanding the Li-Flux method towards aluminum: Based on the analogous solubility of Si and Al in liquid Li the scope of the Li-Flux method has been expanded towards SiAlONs, SiAlNs and nitridoaluminates. Adding $\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_x$ to the reaction mixture of $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ resulted in formation of the SiAlONs $\text{Li}_2\text{SrSi}_{2-x}\text{Al}_x\text{N}_{4-x}\text{O}_x:\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.1 - 0.3$) whose luminescent properties have been analysed. Starting from $\text{Si}(\text{NH})_2$ und LiAlH_4 the red phosphor $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ is accessible in liquid Li.^[246,247] Quaternary nitridoaluminates, such as LiCaAlN_2 are obtained if LiAlH_4 is applied. Accordingly, chemical screening of suitable materials for lithium ion conductivity or luminescence based on nitridosilicates, nitridoaluminates, SiAlNs or SiAlONs can now be facilitated by this versatile synthetic approach.

10.11 The layer-like nitridoaluminate LiCaAlN_2 : By the reaction of Ca and LiAlH_4 with LiN_3 in liquid Li the compound LiCaAlN_2 was obtained as single crystals. LiCaAlN_2 is not resistant to oxygen and moisture and crystallizes isotypic to the corresponding



nitridogallate^[169] in the space group $P2_1/c$ ($Z = 4$, $a = 5.7587(12)$, $b = 6.8773(14)$, $c = 5.7960(12)$ Å, $\beta = 90.28(3)^\circ$, $R1 = 0.0362$, $wR2 = 0.0908$). The layered structure is built up from vertex- and corner-sharing $[\text{AlN}_4]$ -tetrahedra according to $[\text{Al}_2\text{N}_2\text{N}_{4/2}]^{6-}$. The layers exhibit a topology related to the nitridosilicates MSiN_2 ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$). LiCaAlN_2 is the first quaternary nitridoaluminate composed of tetrahedral $[\text{AlN}_4]$ -groups.

11 Anhang

11.1 Ausgangsverbindungen

Tabelle 11-1: Bezugsquelle / Synthesevorschrift und Reinheit der verwendeten Reagenzien.

Verbindung	Summenformel	Bezugsquelle	Reinheit
Aluminiumtrichlorid anhydrous	AlCl ₃	Merck	98 %
Ammoniak	NH ₃	Messer-Griessheim	99.998 %
Bis(trimethylsilyl)carbodiimid	C ₇ H ₁₈ N ₂ Si ₂	Fluka	> 98 %
Calcium, Strontium, Barium	Ca, Sr, Ba	Sigma Aldrich	99.99 %
Cäsiumiodid	CsI	Sigma Aldrich	99.999 %
Cyanamid	CH ₂ N ₂	Aldrich	99 %
Europium	Eu	Smart-Elements	99.9 %
Europiumdiamid	Eu(NH ₂) ₂	eigene Darstellung ^[122]	
Harnstoff	CH ₄ N ₂ O	Fluka	99.5 *
Kaliumchlorid (ultra dry)	KCl	Alfa Aesar	99.95 %
Lithium	Li	Alfa Aesar	99.9
Lithiumaluminiumhydrid	LiAlH ₄	Acros	95 %
Lithiumazid	LiN ₃	eigene Darstellung ^[272]	
Lithiumchlorid (ultra dry)	LiCl	Alfa Aesar	99.9 %
Lithiumfluorid	LiF	Alfa Aesar	98.5 %
Lithiumnitrid	Li ₃ N	Alfa Aesar	99.4
Lithiumoxid	Li ₂ O	Schuchardt	98 %
Natrium	Na	Merck	99 %
Natriumazid	NaN ₃	Acros	99 %
Natriumcyanamid	Na ₂ CN ₂	eigene Darstellung ^[273]	
Pyridin	C ₅ H ₅ N	VWR International	techn. Reinheit *
Siliciumdiimid	Si(NH) ₂	eigene Darstellung ^[11,37]	
Siliciumtetrachlorid	SiCl ₄	Aldrich	99.998 %
Strontiumdiamid	Sr(NH ₂) ₂	eigene Darstellung ^[122]	
Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O	VWR International	techn. Reinheit *
Toluol	C ₇ H ₈	VWR International	techn. Reinheit *

* wurden vor Gebrauch unter Schutzgas destilliert bzw. sublimiert

11.2 Synthesevorschriften

11.2.1 Ho₂O₂CN₂

In der Glovebox wurde [Ho₂{μ-η¹:η²-OC(OtBu)NH}₂Cp₄] (**1a**)^[91] in ein ausgeheiztes (1000 °C, 10⁻³ mbar) Korundscheffchen überführt. Dieses wurde unter Schutzgas in ein Kieselglasrohr, das an die Ammoniakgasanlage (vgl. Kapitel 2.1.3) angeschlossen, wurde eingebracht. Unter einem stetigen Ammoniakstrom wurde die Temperatur auf 250 °C (5 °C/min) erhöht und 2 h gehalten. Die Probe verfärbte sich braun und ein Massenverlust von ca. 50 % wurde beobachtet. In der Glovebox wurde das Pyrolyseprodukt mit demselben

Gewichtsanteil LiCl/KCl-Flux verrieben, in das Schiffchen zurück gegeben und wieder in die Ammoniakgasanlage eingebracht. Unter einem stetigen Ammoniakstrom wurde die Temperatur auf 700 °C (5 °C/min) geregelt. Nach 2 h wurde der Ammoniakstrom abgestellt und weitere 18 h unter Ammoniakatmosphäre getempert.

Ausbeute 66 % bezogen auf Cp₃Ho.

Elementaranalyse berechnet (%) für Ho₂O₂CN₂ (401.9): C 3.0, H 0.0, N 7.0, O 8.0, Ho 82.0.

Gefunden: C 3.0, H <0.1, N 6.6, O 8.4, Ho 81.3.

FTIR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2156 (s), 652 (m), 442 (s).

11.2.2 [Eu(OCN)₂OC(NH₂)₂] und [Sr(OCN)₂OC(NH₂)₂]

In eine ausgeheizte Duranglasampulle (Durchmesser 1 cm) wurde unter Schutzgas ca. 100-200 mg eines Gemenges aus Harnstoff und Metall oder Metallamid (Sr(NH₂)₂, Eu(NH₂)₂) im Verhältnis 3:1 gegeben. Die Ampulle wurde unter Vakuum abgeschmolzen und in einen Ofen der Firma Büchi eingebracht. Dort wurden sie 12 h auf 130 °C getempert und anschließend in der Glovebox geöffnet und das Reaktionsprodukt mit Hilfe eines Mörsers zerrieben. Das Gemenge wurde zurück in eine Hälfte der geöffneten Ampulle gegeben und diese in ein Schlenkrohr eingebracht. Das Schlenkrohr wurde für 12 h auf 140 °C erhitzt. Man erhielt [Sr(OCN)₂OC(NH₂)₂] als farbloses und [Eu(OCN)₂OC(NH₂)₂] als gelbes Pulver.

[Eu(OCN)₂OC(NH₂)₂]: FTIR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3468.0, 3349.6, 3241.6 cm⁻¹ (s, ν N-H), 2199.9, 2172.4 cm⁻¹ (vs, ν C=N), 1649.5, 1625.4 cm⁻¹ (s, ν C=O), 1567.7, 1495.9 cm⁻¹ (s, δ N-H + ν CN), 1309.2, 1288.9 cm⁻¹ (w, δ OCN), 1159.3 cm⁻¹ (w, ν CN), 627.0 cm⁻¹ (w, δ OCN), 588.9, 518.4, 417.5 cm⁻¹.

[Sr(OCN)₂OC(NH₂)₂]: FTIR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3470.9, 3350.8, 3246.0 cm⁻¹ (s, ν N-H), 2206.8, 2176.5 cm⁻¹ (vs, ν C=N), 1651.5, 1625.9 cm⁻¹ (s, ν C=O), 1570.0, 1496.1 cm⁻¹ (s, δ N-H + ν CN), 1310.3, 1291.6 cm⁻¹ (w, δ OCN), 1158.0 cm⁻¹ (w, ν CN), 628.9 cm⁻¹ (w, δ OCN), 588.0, 520.7, 417.7 cm⁻¹.

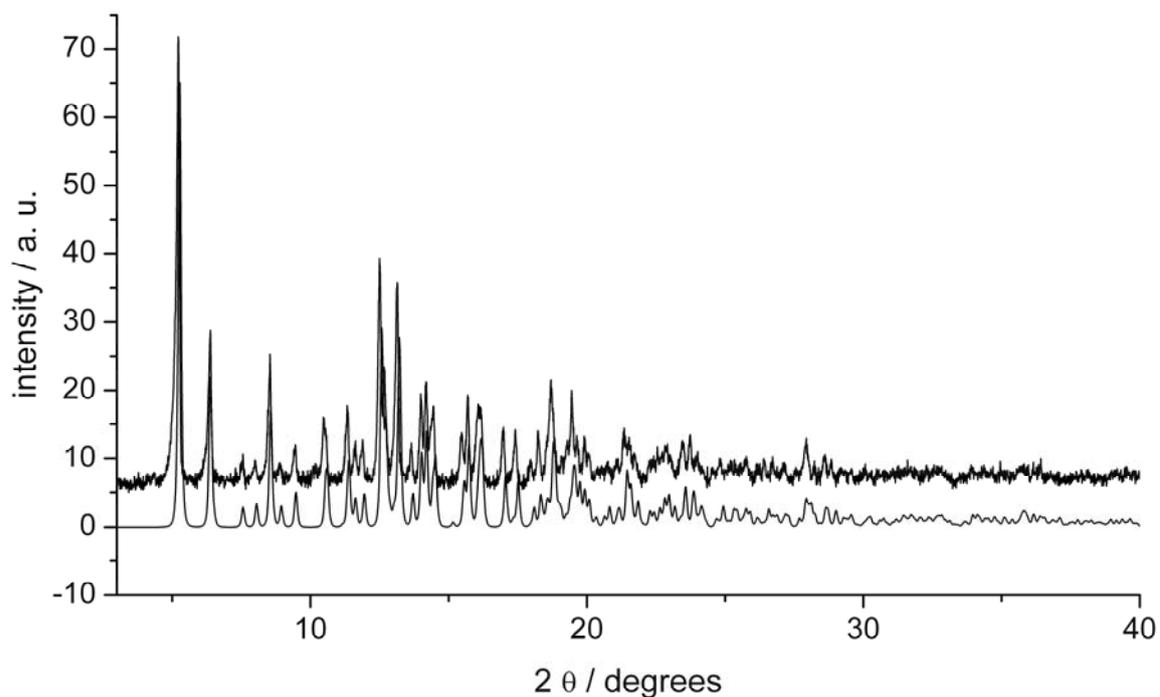


Abbildung 11-1: Gemessenes Pulverdiffraktogramm von $[\text{Sr}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ (oben, $\text{Cu-K}\alpha_1$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) und aus Einkristalldaten simuliertes Pulverdiffraktogramm von $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ (unten, $\text{Cu-K}\alpha_1$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

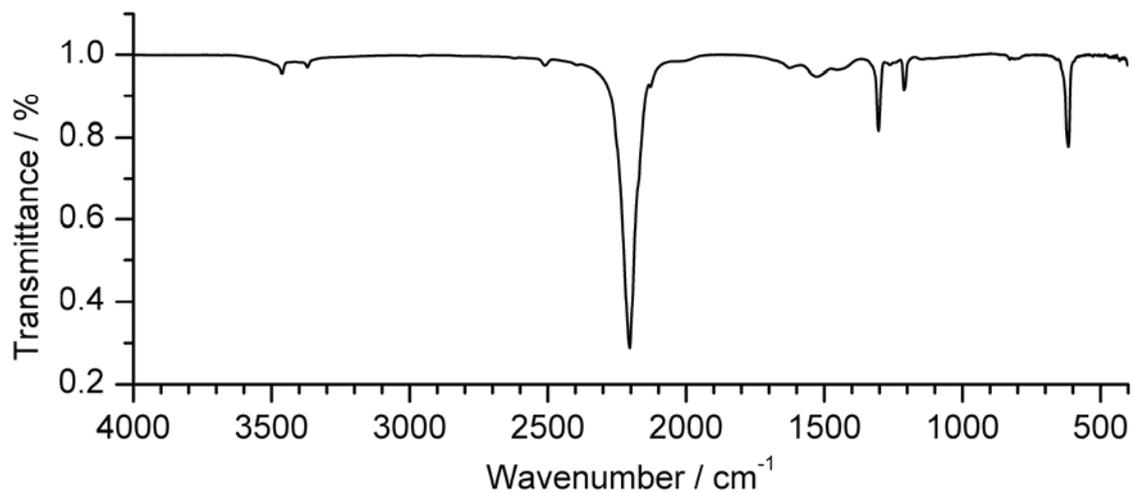


Abbildung 11-2: FTIR Spektrum von $\text{Sr}(\text{OCN})_2$, aufgenommen in KBr.

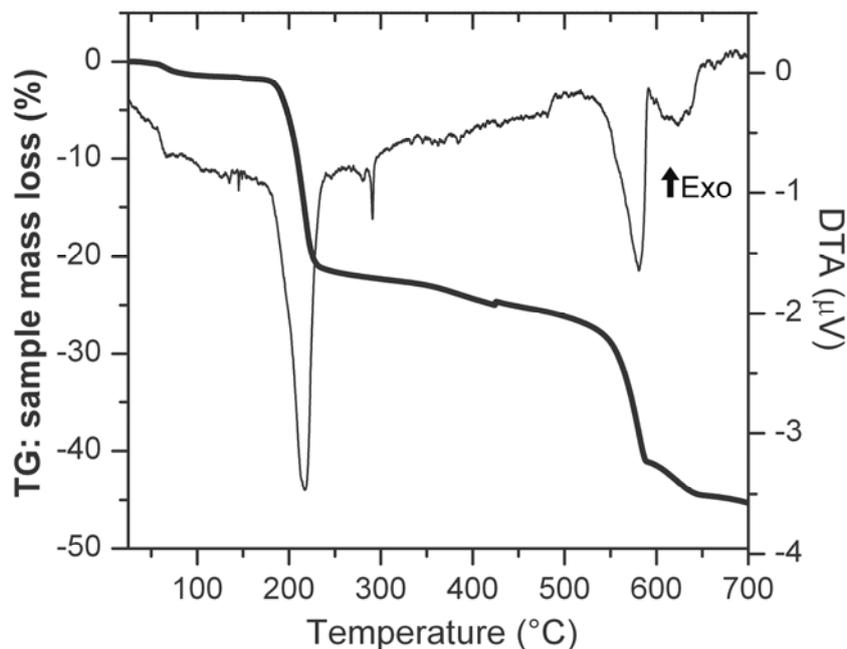


Abbildung 11-3: DTA/TG Heizkurven von $[\text{Sr}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$. Thermogravimetrie (dicke Linie, linke y-Achse) und DTA Signal (rechte y-Achse). Das Signal bei ca. 300 °C ist auf Druckschwankungen im Analytikraum zurückzuführen.

11.2.3 $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ und $\text{Sr}(\text{OCN})_2$

Zur Synthese der homoleptischen Cyanate wurde das Schlenkrohr des frisch dargestellten $[\text{M}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Eu}$) aus Kapitel 11.2.2 mit innenliegender Ampulle direkt weiter im Vakuum bei 190 °C (12 h) umgesetzt. Der Harnstoff kann so aus der Ampulle entweichen, sich am Ende des Schlenkrohres niederschlagen und die Ampulle kann nach beendeter Reaktion ohne Spuren von Harnstoff entnommen werden. Erneutes Erhitzen des Reaktionsproduktes auf 200 °C unter Argon (2 h) verbessert die Kristallinität der Produkte. Man erhielt $\text{Sr}(\text{OCN})_2$ als farbloses und $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ als gelbes Pulver.

$\text{Sr}(\text{OCN})_2$: FTIR (KBr): $\tilde{\nu} = 2210.8 \text{ cm}^{-1}$ (vs, $\nu\text{C}=\text{N}$), 1307.0 cm^{-1} (w, δOCN), 1213.7 cm^{-1} (w, $\nu\text{C}=\text{O}$), 620.2 cm^{-1} (m, δOCN). Elementaranalyse (C/H/N-Analyse: Netzsch STA 429) $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ (171.7) berechnet (%): C 13.99, H 0.0, N 16.32. Gefunden: C 13.10, H <0.1, N 15.25.

$\text{Eu}(\text{OCN})_2$: FTIR (KBr): $\tilde{\nu} = 2204.2 \text{ cm}^{-1}$ (vs, $\nu\text{C}=\text{N}$), 1303.6 cm^{-1} (w, δOCN), 1210.9 cm^{-1} (w, $\nu\text{C}=\text{O}$), 616.6 cm^{-1} (m, δOCN). Elementaranalyse (C/H/N-Analyse: Netzsch STA 429) $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ (236.0) berechnet (%): C 10.18, H 0.0, N 11.87. Gefunden: C 10.20, H <0.1, N 11.89.

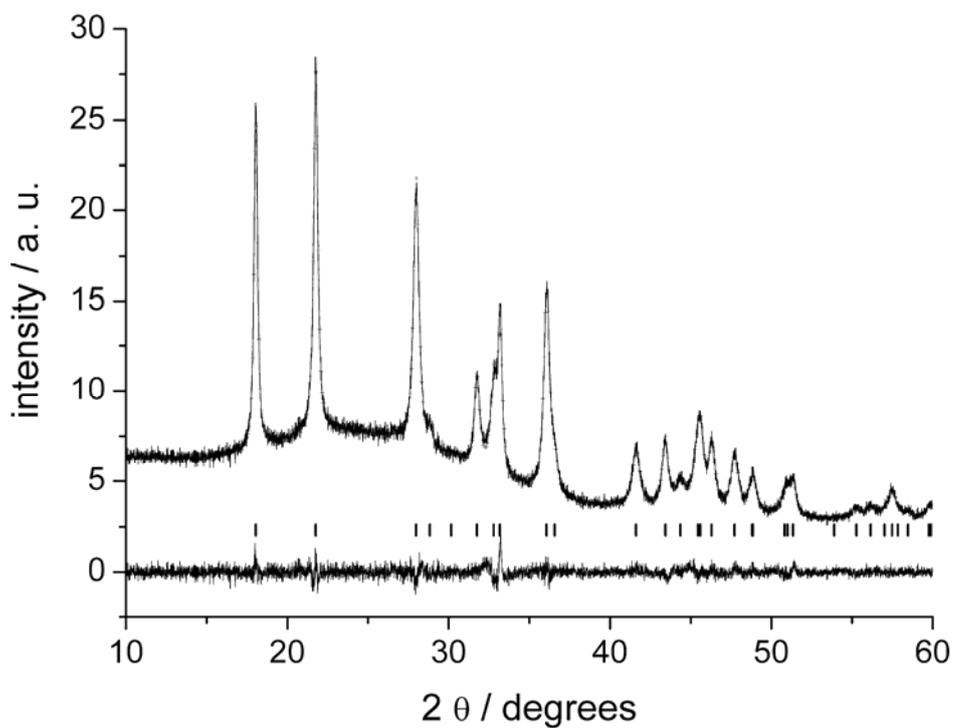


Abbildung 11-4: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Differenzplot (unten) und mögliche Reflexpositionen (Striche) der Rietveldverfeinerung von $\text{Sr}(\text{OCN})_2$.

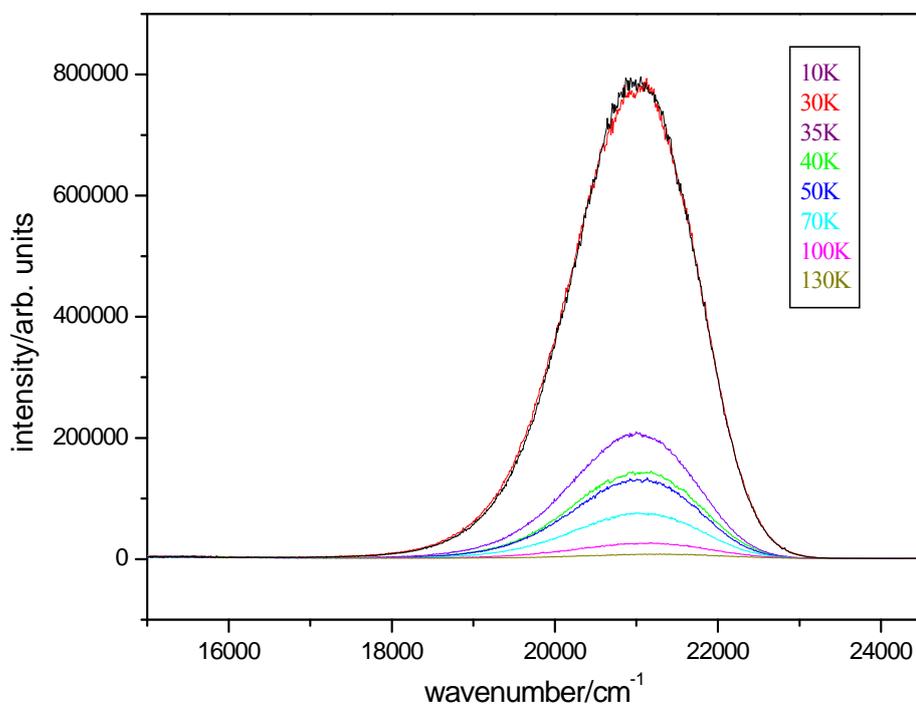


Abbildung 11-5: Temperaturabhängige Lumineszenzspektren von $\text{Eu}(\text{OCN})_2$. Die Anregungswellenlänge beträgt 422 nm.

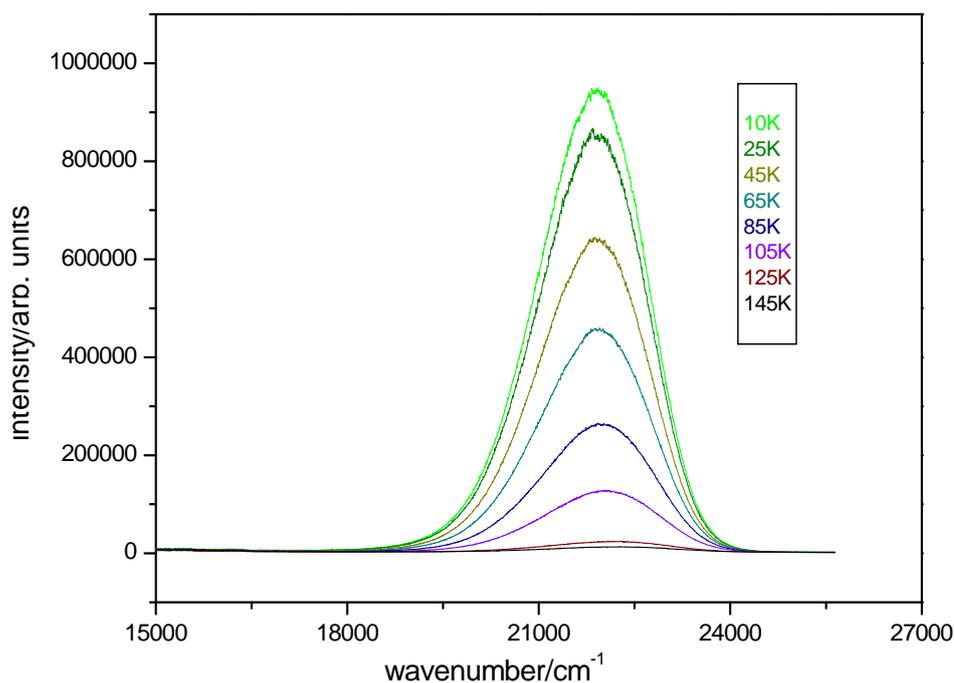


Abbildung 11-6: Temperaturabhängige Lumineszenzspektren von $\text{Sr}(\text{OCN})_2:\text{Eu}^{2+}$. Die Anregungswellenlänge beträgt 421 nm.

11.2.4 Carbodiimidhaltiges $\text{Si}(\text{NH})_2$

In einem trockenen 250 mL Schlenkkolben wurde 2.52 mL (22.0 mmol, 1.0 Äq.) SiCl_4 in 60 mL THF vorgelegt, auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und gerührt. Die Zugabe erfolgte mittels Edelstahlkanüle und Septen. Über einen Tropftrichter wurde eine Lösung von 0.92 g (22.0 mmol, 1.0 Äq.) $\text{H}_2\text{N-CN}$ in 20 mL THF langsam zugegeben. Langsames Erwärmen (1 h) auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ führten zu einem farblosen, kristallinen Niederschlag, welcher durch Filtration unter Schutzgas und Kühlung isoliert wurde.

Der Feststoff wurde mittels folgender Analytik als Chlorformamidiniumchlorid (**4**) identifiziert:

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3237s, 2255s, 1693m, 1665m, 1641m, 1561m, 1450m, 1404w, 1367w, 1262vw, 1099vw, 808w, 579w.

Elementaranalyse:

Berechnet [%]: C = 10.45, H = 3.51, N = 24.37, Cl = 61.68.

Gefunden [%]: C = 10.51, H = 3.43, N = 24.38, Cl = 59.07.

Das erhaltene Filtrat wurde mittels flüssig NMR-Spektroskopie bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ analysiert.

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 400 MHz, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 116.0$ (t, -NCN-) ppm.

^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 270 MHz, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -18.4$ (s, SiCl_4), -46.1 (t, $\text{Si}(\text{Cl})_3(\text{CN}_2)$), -70.6 (s, $\text{Si}(\text{Cl})_2(\text{CN}_2)_2$), -93.3 (s, $\text{Si}(\text{Cl})(\text{CN}_2)_3$) ppm.

Die Umsetzung des erhaltenen Filtrats mit Ammoniak erfolgte unter Schutzgasatmosphäre an der Ammoniakanlage (s. Kapitel 2.1.3). Dazu wurde über Natrium und Kalium getrocknetes Ammoniak aufgetaut, auf die auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Precursor-Lösung im Schlenkkolben kondensiert und das Gemenge 1.5 h gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur erhielt man eine milchig-weiße Suspension. Überschüssiges Ammoniak ließ man durch das Quecksilber-Überdruckventil entweichen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck über eine Kühlfalle entfernt. Das Produkt wurde unter Vakuum (10^{-3} mbar) getrocknet. Man erhielt ein farbloses Pulver, das keine weiteren Reflexe als die von Ammoniumchlorid im Pulverdiffraktogramm aufwies.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3140s, 3047s, 2810m, 2168m, 1763w, 1548vw, 1404s, 1194m, 934m, 774w, 591w.

Die Pyrolyse des erhaltenen Rückstandes im Ammoniakstrom erfolgte in ausgeglühten Korundschiffchen. Diese wurden in der Glovebox befüllt und über eine Schleuse im Argon-Gegenstrom in ein ausgeheiztes Kieselglasrohr überführt, welches mit der Ammoniakanlage verbunden war. An der anderen Seite des Kieselglasrohres wurde ein mit trockenem Paraffin absperrbares Überdruckventil befestigt. Nach Evakuieren und Spülen des Kieselglasrohres mit Argon wurde Ammoniak aufgetaut und durch das Kieselglasrohr geleitet. In einem Klapprohfen wurde dieses in $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ -Schritten auf $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt, 2-3 h auf dieser Temperatur gehalten, in $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ -Schritten auf $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt und wieder 3 h auf dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur (30 min) wurde restliches Ammoniak durch Evakuieren des Kieselglasrohres entfernt. Man erhielt ein farbloses röntgenamorphes Pulver.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3368w, 2212s, 1547vw, 1188m, 935s, 798m, 587w, 470w.

Elementaranalyse:

Berechnet [%]: C = 9.52, H = 1.60, N = 44.40, Si = 44.50.

Gefunden [%]: C = 8.14, H = 1.20, N = 44.80, O = 1.40, Si = 44.00.

^{13}C -MAS CP-NMR: $\delta = 118.6$ ppm.

(125.8 MHz, 25 °C, Rotationsfrequenz 10.0 kHz, B = 11.7 T, Scans: 10070, Wiederholzeit: 2.0 s, Kontaktzeit: 4.0 ms, Pulslänge: 2.8 μs , Pulsleistung: 4.0 dB).

^{29}Si -MAS CP-NMR: $\delta = -43.4, -56.3$ ppm.

(50.7 MHz, 25 °C, Rotationsfrequenz 6.0 kHz, B = 11.7 T, Scans: 80776, Wiederholzeit: 2.0 s, Kontaktzeit: 20.0 ms, Pulslänge: 2.8 μs , Pulsleistung: 4.0 dB).

^{15}N -MAS CP-NMR: $\delta = -329.2$ ppm.

(99.4 MHz, 25 °C, Rotationsfrequenz 6.0 kHz, B = 11.7 T, Scans: 1024, Wiederholzeit: 2.0 s, Kontaktzeit: 10.0 ms, Pulslänge: 2.8 μs , Pulsleistung: 4.0 dB).

11.2.5 $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$

In einen 3 cm langen Tantaltiegel wurden 150 mg Na (6.5 mmol), 42 mg “ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ ” (0.39 mmol), 30 mg NaN_3 (0.46 mmol) und 36 mg Ba (0.26 mmol) eingewogen. Die Pulver wurden innig miteinander vermengt und die Metalle über das Pulver geschichtet. Die Tantalampulle wurde unter Argon verschlossen (Kapitel 2.1.4) und folgendem Temperaturprogramm unterzogen: In 3 °C/min auf 900 °C, 900 °C 48 h halten, mit 5 °C/h auf 650 °C abkühlen und anschließend den Ofen abschalten. Durch Zugabe von 34 mg Na_2CN_2 (0.39 mmol) und folgendem Temperaturprogramm konnte die Ausbeute gesteigert werden: In 10 °C/min auf 900 °C, 900 °C 0.25 h halten, mit 5 °C/h auf 500 °C abkühlen und anschließend den Ofen abschalten. Die Tantalampulle wurde in einer Glovebox geöffnet und in eine Schleuse überführt. Unter Vakuum (10^{-3} mbar) bei 320 °C in einem Kieselglasrohr wurde 3 h das Na abdestilliert. Die gelb bis grünen Kristalle von $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$ wurden manuell aus dem Reaktionsgemenge aussortiert.

11.2.6 Li_2SiN_2

Für Einkristalle von Li_2SiN_2 wurden in einen 3 cm langen Tantaltiegel 32 mg Li (4.6 mmol), 50 mg “ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ ” (0.46 mmol) und 32 mg Li_3N (0.92 mmol) eingewogen. Die Pulver wurden innig miteinander vermengt und das Li darüber geschichtet. Die Tantalampulle wurde unter Argon verschlossen (Kapitel 2.1.4) und folgendem Temperaturprogramm unterzogen: In 2 °C/min auf 900 °C, 900 °C 24 h halten, mit 5 °C/h auf 500 °C abkühlen und anschließend den Ofen abschalten. Phasenreine Proben von Li_2SiN_2 für die FK-NMR-Spektroskopie wurden aus 100 mg “ $\text{Si}(\text{NH})_2$ ” (1.72 mmol) und 40 mg Li_3N (1.15 mmol) ebenfalls in einer

geschlossenen Tantalampulle synthetisiert. Die Ampulle wurde in einem HF-Ofen (Kapitel 2.1.6) folgendem Temperaturprogramm ausgesetzt: Über 7 h wurde die Temperatur auf 1200 °C gesteigert, 1200 °C wurden 24 h gehalten, dann wurde über 48 h die Temperatur auf 700 °C verringert und anschließend der Ofen abgeschaltet. Li_2SiN_2 wurde in Form eines farblosen Pulvers erhalten.

Die Auswertung des Beugungsbildes eines Einkristalls von Li_2SiN_2 bei 130 K lies keinen Tieftemperaturphasenübergang erkennen.

Die EDX-Analyse der Kristalle ergab eine molare Zusammensetzung der Elemente Si 31(3), N 67(4) und O 2(2) mol-%.

Tabelle 11-2: Messparameter der FK-NMR-Spektroskopie von Li_2SiN_2 .

	^6Li	^7Li	^{29}Si
Rotor		2,5 mm ZrO_2	
Spektrometer	FK-NMR-Spektrometer DSX 500 Avance FT (Bruker)		
Rotationsfrequenz	25 kHz	9 kHz	9 kHz
Resonanzfrequenz	73.617 MHz	194.399 MHz	99.385 MHz
Pulswinkel	90°	90°	90°
Pulslänge	2.0 μs	2.5 μs	3.0 μs
Wiederholzeit	32000 s	64 s	64000 s

11.2.7 $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$

Zur Synthese von $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ wurde in einen 3 cm langen Tantaltiegel 60 mg Li_3N (1.72 mmol), 50 mg $\text{Si}(\text{NH})_2$ (0.86 mmol) und 75 mg Sr (0.86 mmol) eingewogen. Die Pulver wurden innig miteinander vermengt und das Sr über das Pulver geschichtet. Die Tantalampulle wurde unter Argon verschlossen (Kapitel 2.1.4) und folgendem Temperaturprogramm unterzogen: In 2 °C/min auf 900 °C, 900 °C 24 h halten, mit 5 °C/h auf 500 °C abkühlen und anschließend den Ofen abschalten. Aus dem Reaktionsgemenge wurden farblose Einkristalle von $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ ausgesucht. Die Zugabe von 2 mg $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ (0.01 mmol) zu den oben beschriebenen Edukten führte zu dunkelroter Farbe der Kristallite von $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6:\text{Eu}^{2+}$, die jedoch keine Lumineszenz unter UV-Licht bei RT zeigten.

Die EDX-Analyse der Kristalle ergab eine molare Zusammensetzung der Elemente Sr 19(2), Si 13(2), N 54(4) und O 14(2) mol-%. Der O-Gehalt der Verbindung ist wahrscheinlich auf eine beginnende Hydrolyse während des Einschleuseprozesses zurückzuführen.

11.2.8 $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$

Zur Synthese von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ wurde in einen 3 cm langen Tantaltiegel 28 mg LiN_3 (0.57 mmol), 67 mg $\text{Si}(\text{NH})_2$ (1.15 mmol), 20 mg Li (2.87 mmol) und 50 mg Sr (0.57 mmol) eingewogen. Die Pulver wurden innig miteinander vermengt und die Metalle über das Pulver geschichtet. Die Tantalampulle wurde unter Argon verschlossen (Kapitel 2.1.4) und folgendem Temperaturprogramm unterzogen: In $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ auf $900\text{ }^\circ\text{C}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 24 h halten, mit $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ auf $500\text{ }^\circ\text{C}$ abkühlen und anschließend den Ofen abschalten. Aus dem Reaktionsgemenge wurden farblose Einkristalle von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ ausgesucht. Durch waschen mit Ethanol konnten die luft- und hydrolysestabilen Kristallite von Verunreinigungen befreit werden. Die Zugabe von 2 mg $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ (0.01 mmol) zu den oben beschriebenen Edukten führte zu oranger Farbe der Kristallite von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$, die Lumineszenz unter UV-Licht bei RT zeigten.

Die Auswertung des Beugungsbildes eines Einkristalls von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ bei 130 K lies keinen Tieftemperaturphasenübergang erkennen.

Die EDX-Analyse der Kristalle ergab eine molare Zusammensetzung der Elemente Sr 10(2), Si 26(2) und N 62(4) mol-%.

Tabelle 11-3: Messparameter der FK-NMR-Spektroskopie von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$.

	^{29}Si	^7Li
Rotor		2,5 mm ZrO_2
Spektrometer	FK-NMR-Spektrometer DSX 500 Avance FT (Bruker)	
Rotationsfrequenz	25 kHz	25 kHz
Resonanzfrequenz	99.385 MHz	194.399 MHz
Pulswinkel	90°	90°
Pulslänge	3.0 μs	2.5 μs
Wiederholzeit	64000 s	64 s

11.2.9 $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$

Zur Synthese von $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ wurde in einen 3 cm langen Tantaltiegel 17 mg LiN_3 (0.35 mmol), 41 mg $\text{Si}(\text{NH})_2$ (0.70 mmol), 24 mg Li (3.5 mmol), 5.3 mg Li_2O (0.18 mmol) und 61 mg Sr (0.70 mmol) eingewogen. Die Pulver wurden innig miteinander vermengt und die Metalle über das Pulver geschichtet. Die Tantalampulle wurde unter Argon verschlossen (Kapitel 2.1.4) und folgendem Temperaturprogramm unterzogen: In $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ auf $900\text{ }^\circ\text{C}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 24 h halten, mit $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ auf $500\text{ }^\circ\text{C}$ abkühlen und anschließend den Ofen abschalten.

Aus dem Reaktionsgemenge wurden farblose, stäbchenförmige Einkristalle von $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ entnommen. Durch waschen mit Ethanol konnten die luft- und hydrolysestabilen Kristallite von Verunreinigungen befreit werden. Die Zugabe von 2 mg $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ (0.01 mmol) zu den oben beschriebenen Edukten führte zu roter Farbe der Kristallite von $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4:\text{Eu}^{2+}$, die keine Lumineszenz bei RT unter UV-Licht zeigten. Die Auswertung des Beugungsbildes eines Einkristalls von $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ bei 130 K lies keinen Tieftemperaturphasenübergang erkennen.

Die EDX-Analyse der Kristalle ergab eine molare Zusammensetzung der Elemente Sr 18 (2), Si 19(2), N 50(4), O 8(2) mol-%.

Tabelle 11-4: Messparameter der FK-NMR-Spektroskopie von $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$.

^7Li	
Rotor	2,5 mm ZrO_2
Spektrometer	FK-NMR-Spektrometer DSX 500 Avance FT (Bruker)
Rotationsfrequenz	25 kHz
Resonanzfrequenz	194.399 MHz
Pulswinkel	90°
Pulslänge	2.5 μs
Wiederholzeit	1024 s

Zur Synthese von $\text{LiF}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ wurde dem Reaktionsgemenge 5 mg (0.18 mmol) LiF anstelle von Li_2O zugesetzt.

Die EDX-Analyse der Kristalle ergab eine molare Zusammensetzung der Elemente Sr 20 (2), Si 19(2), N 48(5), F 10(3) mol-% und eine analoge tetragonale Zelle.

11.2.10 $\text{Li}_2\text{SrSi}_{2-x}\text{Al}_x\text{N}_{4-x}\text{O}_x$ ($x = 0.1 - 0.3$)

Zur Synthese von $\text{Li}_2\text{SrSi}_{2-x}\text{Al}_x\text{N}_{4-x}\text{O}_x$ ($x = 0.1 - 0.3$) wurde in einen 3 cm langen Tantaliegel 14 mg LiN_3 (0.29 mmol), 25 mg $\text{Si}(\text{NH})_2$ (0.43 mmol), 25 mg Li (3.58 mmol), 19 mg AlCl_3 (0.14 mmol) und 38 mg Sr (0.43 mmol) eingewogen. Die Pulver wurden innig miteinander vermengt und die Metalle über das Pulver geschichtet. Die Tantalampulle wurde unter Argon verschlossen (Kapitel 2.1.4) und folgendem Temperaturprogramm unterzogen: In 5 °C/min auf 900 °C, 900 °C 12 h halten, mit 6 °C/h auf 500 °C abkühlen und anschließend den Ofen abschalten. Aus dem Reaktionsgemenge wurden farblose Einkristalle von $\text{Li}_2\text{SrSi}_{2-x}\text{Al}_x\text{N}_{4-x}\text{O}_x$ ($x = 0.1 - 0.3$) ausgesucht. Die Zugabe von 2 mg $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ (0.01 mmol) zu den oben

beschriebenen Edukten führte zu oranger Farbe der Kristallite von $\text{Li}_2\text{SrSi}_{2-x}\text{Al}_x\text{N}_{4-x}\text{O}_x:\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.1 - 0.3$), die Lumineszenz unter UV-Licht bei RT zeigten.

Die EDX-Analyse der Kristalle ergab eine molare Zusammensetzung der Elemente Sr 11(2), Si 21(2), Al 3(1), O 5(2) und N 57(4) mol-%.

Die Zellbestimmung (>200 Reflexe) untersuchter Kristalle ergab eine kubisch primitive Zelle mit $a = 10.72(3)$ wie sie auch für die Verbindung $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ berichtet wurde.

11.2.11 CaAlSiN_3

Zur Synthese von CaAlSiN_3 wurde in einen 3 cm langen Tantaltiegel 16 mg LiN_3 (0.33 mmol), 29 mg $\text{Si}(\text{NH})_2$ (0.50 mmol), 19 mg LiAlH_4 (0.50 mmol), 17 mg Li (2.5 mmol) und 20 mg Ca (0.50 mmol) eingewogen. Die Pulver wurden innig miteinander vermengt und die Metalle über das Pulver geschichtet. Die Tantalampulle wurde unter Argon verschlossen (Kapitel 2.1.4) und folgendem Temperaturprogramm unterzogen: In 5 °C/min auf 900 °C, 900 °C 24 h halten, mit 7 °C/h auf 500 °C abkühlen und anschließend den Ofen abschalten. Aus dem Reaktionsgemenge wurden farblose Einkristalle von CaAlSiN_3 ausgesucht. Die Zugabe von 2 mg $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ (0.01 mmol) zu den oben beschriebenen Edukten führte zu roter Farbe der Kristallite von $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$, die rote Lumineszenz unter UV-Licht bei RT zeigten. Die EDX-Analyse der Kristalle ergab eine molare Zusammensetzung der Elemente Ca 13(1), Si 14(2), Al 13(2), N 56(4), O 2(2) mol-%.

Die Zellbestimmung (>200 Reflexe) untersuchter Kristalle ergab eine C-zentrierte orthorhombische Zelle mit $a = 9.849(2)$, $b = 5.650(1)$, $c = 5.068(1)$ wie sie auch für die Verbindung CaSiSiN_3 berichtet wurde.^[248,250]

11.2.12 LiCaAlN_2

Zur Synthese von LiCaAlN_2 wurde in einen 3 cm langen Tantaltiegel 23 mg LiN_3 (0.47 mmol), 27 mg LiAlH_4 (0.70 mmol), 16 mg Li (2.33 mmol) und 28 mg Ca (0.70 mmol) eingewogen. Die Pulver wurden innig miteinander vermengt und die Metalle über das Pulver geschichtet. Die Tantalampulle wurde unter Argon verschlossen (Kapitel 2.1.4) und folgendem Temperaturprogramm unterzogen: In 5 °C/min auf 900 °C, 900 °C 24 h halten, mit 7 °C/h auf 500 °C abkühlen und anschließend den Ofen abschalten. Aus dem Reaktionsgemenge wurden hydrolyselabile, farblose Einkristalle von LiCaAlN_2 ausgesucht. Die Zugabe von 2 mg $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ (0.01 mmol) zu den oben beschriebenen Edukten führte zu blauen Farbe der Kristallite von $\text{LiCaAlN}_2:\text{Eu}^{2+}$, die jedoch keine Lumineszenz unter UV-

Licht bei RT zeigten. Die EDX-Analyse der Kristalle ergab eine molare Zusammensetzung der Elemente Ca 15(1), Al 15(2), N 67(4), O 3(2) mol-%.

11.2.13 [Ca(OCN)₂(OC(NH₂)₂)₂]

In eine ausgeheizte Duranglasampulle (Durchmesser 1 cm) wurde unter Schutzgas ca. 100-200 mg eines Gemenges aus Harnstoff und Ca(NH₂)₂ im Verhältnis 3:1 gegeben. Die Ampulle wurde unter Vakuum abgeschmolzen und in einen Ofen der Firma Büchi eingebracht. Dort wurden sie 48 h auf 120 °C getempert und anschließend in der Glovebox geöffnet und farblose Kristalle von [Ca(OCN)₂(OC(NH₂)₂)₂] wurden entnommen. Das Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes zeigte viele zusätzliche Reflexe, wenn es mit einem simuliertem Pulverdiffraktogramm von [Ca(OCN)₂(OC(NH₂)₂)₂] verglichen wurde. Es kann eventuell davon ausgegangen werden, dass unterschiedliche Calciumcyanat-Harnstoff-Komplexe gebildet werden.

11.2.14 „Li₂Sr₅Si₂N₅OCl₃“

Die Summenformel der Verbindung „Li₂Sr₅Si₂N₅OCl₃“ ist noch nicht endgültig aufgeklärt und wurde deshalb in Anführungszeichen gesetzt. „Li₂Sr₅Si₂N₅OCl₃“ wurde durch NH₄Cl-Spuren in Si(NH)₂ erhalten. Die Konzentration an NH₄Cl konnte nicht bestimmt werden und die Reproduktion der Verbindung blieb bisher erfolglos.

Zur Synthese von „Li₂Sr₅Si₂N₅OCl₃“ wurde in einen 3 cm langen Tantaliegel 18 mg LiN₃ (0.36 mmol), 25 mg „Si(NH)₂“ (0.43 mmol), 20 mg Li (2.87 mmol), 26 mg Al (0.43 mmol), 38 mg Sr (0.43 mmol) und 2.0 mg Eu(NH₂)₂ (0.01 mmol) eingewogen. Die Pulver wurden innig miteinander vermengt und die Metalle (Li, Sr, Al) über das Pulver geschichtet. Die Tantalampulle wurde unter Argon verschlossen (Kapitel 2.1.4) und folgendem Temperaturprogramm unterzogen: In 2 °C/min auf 900 °C, 900 °C 24 h halten, mit 5 °C/h auf 500 °C abkühlen und anschließend den Ofen abschalten. Aus dem Reaktionsgemenge wurden hydrolyselabile, trübe, gelbe Einkristalle von „Li₂Sr₅Si₂N₅OCl₃:Eu²⁺“ ausgesucht, die keine Lumineszenz unter UV-Licht bei RT zeigten.

Die EDX-Analyse der Kristalle ergab eine molare Zusammensetzung der Elemente Sr 12(2), Si 7(2), Cl 8(2), O 23(3), Eu 0.2(2) und N 46(4) mol-%.

11.2.15 „LiSr₂SiN₃“

Die Summenformel der Verbindung „LiSr₂SiN₃“ ist noch nicht endgültig aufgeklärt und wurde deshalb in Anführungszeichen gesetzt. „LiSr₂SiN₃“ wurde durch Zugabe von CsI zum Reaktionsgemenge erhalten. Die Verbindung kann reproduziert werden, aber auf Grund der Überstrukturproblematik ist die Zuordnung der Li- und N-Atome noch nicht eindeutig.

Zur Synthese von „LiSr₂SiN₃“ wurde in einen 3 cm langen Tantaltiegel 17 mg LiN₃ (0.35 mmol), 40 mg Si(NH₂)₂ (0.70 mmol), 12 mg Li (1.75 mmol), 45 mg CsI (0.18 mmol) und 61 mg Sr (0.70 mmol) eingewogen. Die Pulver wurden innig miteinander vermengt und die Metalle über das Pulver geschichtet. Die Tantalampulle wurde unter Argon verschlossen (Kapitel 2.1.4) und folgendem Temperaturprogramm unterzogen: In 5 °C/min auf 900 °C, 900 °C 24 h halten, mit 5 °C/h auf 500 °C abkühlen und anschließend den Ofen abschalten. Aus dem Reaktionsgemenge wurden hydrolyselabile, trübe, gelbe Einkristalle von „LiSr₂SiN₃“ausgesucht. Die Zugabe von 2 mg Eu(NH₂)₂ (0.01 mmol) zu den oben beschriebenen Edukten führte zu dunkelroter Farbe der Kristallite von „LiSr₂SiN₃“, die jedoch keine Lumineszenz unter UV-Licht bei RT zeigten.

Die EDX-Analyse der Kristalle ergab eine molare Zusammensetzung der Elemente Sr 15(10), Si 15(10), O 7(3) und N 60(10) mol-%.

11.3 Kristallographische Daten

11.3.1 $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$

Tabelle 11-5: Verfeinerte Ortsparameter und isotrope Auslenkungsparameter (in \AA^2) von $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$. Die isotropen Auslenkungsparameter der Leichtatome O, C, N wurden auf 0.025\AA^2 festgehalten.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U_{iso}
Er	$2d$	1/3	2/3	0.1792(1)	0.0172(5)
O	$2d$	1/3	2/3	0.8779(8)	0.025
C	$1b$	0	0	1/2	0.025
N	$2c$	0	0	0.3355(11)	0.025

11.3.2 $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$

Tabelle 11-6: Verfeinerte Ortsparameter und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in \AA^2) von $[\text{Eu}(\text{OCN})_2\text{OC}(\text{NH}_2)_2]$. Die Wasserstoffatome wurden mit Hilfe eines Reitermodells berechnet. Alle Atome besetzen die Wyckoff-Position $4e$.

Atom	x	y	z	U_{iso}/U_{eq}
Eu1	-0.00693(5)	0.23206(5)	0.81006(4)	0.0176(2)
C1	0.1582(12)	0.1362(12)	0.5792(8)	0.0220(18)
C10	-0.3777(11)	-0.0451(10)	0.7121(8)	0.0208(18)
C2	-0.1823(10)	0.3654(11)	0.5420(8)	0.0185(17)
N1	0.1437(10)	0.0647(9)	0.6600(6)	0.0198(15)
N11	-0.4721(10)	-0.0256(12)	0.7886(8)	0.0280(18)
N12	-0.4607(10)	-0.0920(11)	0.6165(7)	0.0271(17)
N2	-0.1505(10)	0.4083(9)	0.6326(6)	0.0198(15)
O1	0.1780(9)	0.2970(10)	0.9957(6)	0.0309(15)
O11	-0.2155(9)	-0.0252(9)	0.7292(6)	0.0255(14)
O2	-0.2133(10)	0.3193(9)	0.4507(6)	0.0296(15)
H11A	-0.4222	0.0012	0.8514	0.034
H11B	-0.5828	-0.0399	0.7750	0.034
H12A	-0.4033	-0.1087	0.5661	0.032
H12B	-0.5715	-0.1054	0.6054	0.032

11.3.3 Eu(OCN)₂ und Sr(OCN)₂

Tabelle 11-7: Ortsparameter und isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) von Eu(OCN)₂. Die isotropen Auslenkungsparameter der Leichtatome O, C, N wurden gekoppelt.

Atom	Wyckoff-Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Besetzung	<i>U</i> _{iso}
Eu	8 <i>b</i>	1/8	1/8	5/8	1	0.0028(13)
C	16 <i>g</i>	1/8	1/8	0.9996	1	0.053(4)
O	32 <i>h</i>	0.0222	0.44006	0.2509	0.5	0.053(4)
N	32 <i>h</i>	0.0222	0.44006	0.2509	0.5	0.053(4)

Tabelle 11-8: Ortsparameter und isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) von Sr(OCN)₂. Die isotropen Auslenkungsparameter der Leichtatome O, C, N wurden gekoppelt.

Atom	Wyckoff-Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Besetzung	<i>U</i> _{iso}
Sr	8 <i>b</i>	1/8	1/8	5/8	1	0.0187(2)
C	16 <i>g</i>	1/8	1/8	0.9996	1	0.025(2)
O	32 <i>h</i>	0.0222	0.44006	0.2509	0.5	0.025(2)
N	32 <i>h</i>	0.0222	0.44006	0.2509	0.5	0.025(2)

11.3.4 Ba₆Si₆N₁₀O₂(CN₂)

Tabelle 11-9: Atompositionen, Besetzungsfaktoren und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) von Ba₆Si₆N₁₀O₂(CN₂). Die Temperaturfaktoren der Leichtatome wurden gekoppelt.

Atom	Wyckoff-	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Besetzung	<i>U</i> _{eq} / <i>U</i> _{iso}
	Position					
Ba54	3 <i>j</i>	0.1575(2)	0.65321(16)	0	1	0.0235(5)
Ba51	3 <i>j</i>	-0.1627(3)	0.5193(4)	0	1	0.0283(5)
Ba52	3 <i>k</i>	-0.31778(17)	0.5180(5)	1/2	1	0.0273(5)
Ba53	3 <i>k</i>	0.13896(18)	0.48923(17)	1/2	1	0.0187(5)
Ba55	3 <i>j</i>	0.01753(12)	0.82206(15)	0	1	0.0181(4)
Ba56	3 <i>k</i>	-0.1765(2)	0.83653(17)	1/2	1	0.0217(5)
Si1	3 <i>j</i>	-0.0203(6)	0.4266(6)	0	1	0.0107(16)
Si2	3 <i>j</i>	0.1134(5)	0.3515(5)	0	1	0.0123(16)
Si3	3 <i>j</i>	-0.0925(6)	0.2215(5)	0	1	0.0103(15)
Si4	3 <i>k</i>	-0.0260(6)	0.5462(5)	1/2	1	0.0138(18)
Si5	3 <i>k</i>	-0.0952(5)	0.6906(6)	1/2	1	0.0146(18)
Si6	3 <i>k</i>	0.1209(6)	0.7634(6)	1/2	1	0.0135(16)
N1	6 <i>l</i>	-0.1497(9)	0.1509(10)	0.255(3)	0.83	0.0185(8)
N2	6 <i>l</i>	-0.0369(14)	0.4805(11)	0.254(3)	0.83	0.0185(8)
N3	6 <i>l</i>	0.1882(9)	0.3754(12)	0.254(3)	0.83	0.0185(8)
N4	3 <i>k</i>	0.0208(18)	0.7810(15)	1/2	0.83	0.0185(8)
N5	3 <i>k</i>	-0.1139(16)	0.5741(16)	1/2	0.83	0.0185(8)
N6	3 <i>k</i>	0.089(2)	0.645(2)	1/2	0.83	0.0185(8)
N7	3 <i>j</i>	0.022(2)	0.2419(19)	0	0.83	0.0185(8)
N8	3 <i>j</i>	0.0886(16)	0.4414(15)	0	0.83	0.0185(8)
N9	3 <i>j</i>	-0.1095(17)	0.3131(17)	0	0.83	0.0185(8)
O1	6 <i>l</i>	-0.1497(9)	0.1509(10)	0.255(3)	0.17	0.0185(8)
O2	6 <i>l</i>	-0.0369(14)	0.4805(11)	0.254(3)	0.17	0.0185(8)
O3	6 <i>l</i>	0.1882(9)	0.3754(12)	0.254(3)	0.17	0.0185(8)
O4	3 <i>k</i>	0.0208(18)	0.7810(15)	1/2	0.17	0.0185(8)
O5	3 <i>k</i>	-0.1139(16)	0.5741(16)	1/2	0.17	0.0185(8)
O6	3 <i>k</i>	0.089(2)	0.645(2)	1/2	0.17	0.0185(8)
O7	3 <i>j</i>	0.022(2)	0.2419(19)	0	0.17	0.0185(8)
O8	3 <i>j</i>	0.0886(16)	0.4414(15)	0	0.17	0.0185(8)
O9	3 <i>j</i>	-0.1095(17)	0.3131(17)	0	0.17	0.0185(8)
C100	1 <i>d</i>	1/3	2/3	1/2	1	0.0427(19)
C200	1 <i>a</i>	0	1	0	1	0.0427(19)
C300	1 <i>e</i>	-1/3	1/3	0	1	0.0427(19)
N100	2 <i>h</i>	1/3	2/3	0.267(3)	1	0.0427(19)
N200	2 <i>g</i>	0	1	0.231(3)	1	0.0427(19)
N300	2 <i>i</i>	-1/3	1/3	0.235(3)	1	0.0427(19)

11.3.5 Li₂SiN₂

Tabelle 11-10: Atompositionen und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) von Li₂SiN₂. Alle Atome befinden sich auf der Wyckoffposition 8c. Lithiumatome wurden isotrop verfeinert.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Li1	0.3992(5)	-0.1520(5)	0.6225(3)	0.0092(9)
Li2	0.6033(5)	0.0613(5)	0.5210(3)	0.0109(9)
Li3	0.8278(5)	-0.1616(5)	0.7282(4)	0.0131(10)
Li4	0.1365(5)	-0.0775(5)	0.5372(3)	0.0113(9)
Li5	0.8620(5)	0.2960(5)	0.6214(4)	0.0135(10)
Li6	0.8088(5)	0.1062(5)	0.7840(4)	0.0132(9)
Li7	0.7921(5)	0.0283(5)	0.6247(3)	0.0108(9)
Li8	0.4566(5)	0.6192(5)	0.6266(4)	0.0154(10)
Si1	0.35840(7)	0.16714(7)	0.55669(5)	0.00347(18)
Si2	0.60895(7)	0.31932(7)	0.55739(5)	0.00303(18)
Si3	0.41375(7)	0.35598(7)	0.69948(5)	0.00315(18)
Si4	0.56649(7)	0.10480(7)	0.68655(5)	0.00328(18)
N1	0.4428(2)	0.0410(2)	0.61512(15)	0.0054(4)
N2	0.2365(2)	0.0894(2)	0.49276(15)	0.0049(4)
N3	0.5318(2)	0.4332(2)	0.62996(15)	0.0050(4)
N4	0.6611(2)	-0.0248(2)	0.73275(15)	0.0041(4)
N5	0.6839(2)	0.1928(2)	0.62174(15)	0.0046(4)
N6	0.2895(2)	0.2813(2)	0.63277(16)	0.0051(4)
N7	0.4933(2)	0.2249(2)	0.76136(16)	0.0050(4)
N8	0.4836(2)	0.2500(2)	0.48796(15)	0.0055(4)

11.3.6 Li₄Sr₃Si₂N₆

Tabelle 11-11: Atompositionen, Wyckoff-Positionen und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) von Li₄Sr₃Si₂N₆. Die Li-Lage wurde isotrop verfeinert.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Sr1	4h	0	0.30841(6)	1/2	0.0056(3)
Sr2	2b	1/2	0	0	0.0110(3)
Si1	4i	0.1108(3)	0	0.3279(3)	0.0047(4)
N1	8j	0.2013(7)	0.1498(4)	0.2040(7)	0.0059(8)
N2	4i	-0.1821(9)	0	0.3789(10)	0.0066(11)
Li1	8j	0.3620(15)	0.3236(9)	0.1216(16)	0.0098(17)

11.3.7 Li₂SrSi₂N₄

Tabelle 11-12: Atompositionen, Wyckoff-Positionen und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) von Li₂SrSi₂N₄. Die Li-Lage wurde isotrop verfeinert.

Atom	Wyckoff-Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}/U_{iso}</i>
Sr1	8 <i>c</i>	0.78387(4)	0.28387(4)	0.21613(4)	0.0105(3)
Sr2	4 <i>a</i>	1/2	0	1/2	0.0172(3)
Si1	24 <i>d</i>	0.52143(10)	0.13097(10)	0.24398(10)	0.0058(3)
N1	24 <i>d</i>	0.6241(3)	0.0092(3)	0.2711(3)	0.0068(7)
N2	24 <i>d</i>	0.3753(3)	0.0623(4)	0.2305(4)	0.0126(7)
Li1	24 <i>d</i>	0.7259(8)	0.0309(9)	0.1074(9)	0.0230(18)

11.3.8 Li₂O@[SrSiN₂]₄

Tabelle 11-13: Atompositionen, Wyckoff-Positionen und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) von Li₂O@[SrSiN₂]₄.

Atom	Wyckoff-Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}/U_{iso}</i>
Sr1	8 <i>h</i>	0.44370(6)	0.23384(6)	0	0.0135(3)
Si1	8 <i>h</i>	0.11958(17)	0.23108(16)	0	0.0101(4)
N1	8 <i>h</i>	-0.0622(5)	0.2059(6)	0	0.0153(10)
N2	8 <i>g</i>	0.1745(4)	0.3255(4)	1/4	0.0139(10)
Li1	4 <i>e</i>	1/2	1/2	0.321(3)	0.021(3)
O1	2 <i>b</i>	1/2	1/2	0	0.0203(18)

11.3.9 LiCaAlN₂

Tabelle 11-14: Atompositionen, Wyckoff-Positionen und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) von LiCaAlN₂. Die Li-Lage wurde isotrop verfeinert.

Atom	Wyckoff-Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}/U_{iso}</i>
Ca1	4 <i>e</i>	0.02678(13)	0.37193(11)	0.24055(11)	0.0046(3)
Al1	4 <i>e</i>	-0.37973(19)	0.13947(15)	0.07341(16)	0.0025(3)
N1	4 <i>e</i>	0.2674(6)	0.6471(4)	0.1073(5)	0.0041(6)
N2	4 <i>e</i>	0.2879(5)	0.1060(4)	0.0648(5)	0.0048(6)
Li1	4 <i>e</i>	0.3687(12)	0.0980(10)	0.4082(11)	0.0089(12)

11.3.10 [Ca(OCN)₂(OC(NH₂)₂)₂]

Tabelle 11-15: Daten der Einkristallstrukturanalyse von [Ca(OCN)₂(OC(NH₂)₂)₂].

Summenformel	[Ca(OCN) ₂ (OC(NH ₂) ₂) ₂]
Molmasse / g·mol ⁻¹	244.10
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Gitterkonstanten / Å	<i>a</i> = 7.7549(16) <i>b</i> = 7.7315(15) <i>c</i> = 9.373(4) <i>β</i> = 114.63(2)
Zellvolumen / Å ³	510.8(3)
Formeleinheiten <i>Z</i> pro Zelle	2
röntgenographische Dichte <i>ρ</i> / g·cm ⁻³	1.587
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> / mm ⁻¹	0.622
F(000)	252
Kristallgröße / mm ³	0.1 x 0.08 x 0.03
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Strahlung / pm, Monochr.	Mo-Kα (<i>λ</i> = 71.073), Graphit
Messtemperatur / K	140(3)
Messbereich / °	2.9 – 27.48
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 11
gemessene Reflexintensitäten	4135
symmetrieunabhängige Reflexintensitäten	1177
davon beobachtete Reflexe (<i>F</i> _o ² ≥ 2σ(<i>F</i> _o ²))	559
Strukturlösung	SHELXS-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	SHELXL-97
verfeinerte Parameter	70
GoF	0.836
<i>R</i> _{int} / <i>R</i> _σ	0.1746 / 0.1585
<i>R</i> -Werte (<i>F</i> _o ² ≥ 2σ(<i>F</i> _o ²))	<i>R</i> 1 = 0.0701, <i>wR</i> 2 = 0.1643
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.1475, <i>wR</i> 2 = 0.2070
Wichtung	<i>w</i> = [σ ² (<i>F</i> _o ²) + (0.1065 <i>P</i>) ² + 0.0 <i>P</i>] ⁻¹ <i>P</i> = (<i>F</i> _o ² + 2 <i>F</i> _c ²) / 3
Max. / Min. Restelektronendichte / e Å ⁻³	0.675 / -0.763

Tabelle 11-16: Verfeinerte Ortsparameter und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) von [Ca(OCN)₂(OC(NH₂)₂)₂]. Die Wasserstoffatome wurden mit Hilfe eines Reitermodells berechnet.

Atom	Wyckoff-Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / <i>U</i> _{iso}	
Ca1	2 <i>a</i>		0	0	0	0.0295(4)
C1	4 <i>e</i>	0.0662(8)	-0.1134(8)	0.3711(7)		0.0317(13)
C11	4 <i>e</i>	0.4628(8)	0.1073(8)	0.1951(7)		0.0329(13)
N1	4 <i>e</i>	0.0814(7)	-0.2925(6)	-0.0219(6)		0.0310(11)
N11	4 <i>e</i>	0.4493(8)	0.1567(8)	0.3271(6)		0.0431(14)
N12	4 <i>e</i>	0.6341(7)	0.1154(8)	0.1916(7)		0.0409(13)
O1	4 <i>e</i>	0.0535(6)	-0.0198(7)	0.2659(5)		0.0465(12)
O11	4 <i>e</i>	0.3202(6)	0.0535(6)	0.0787(5)		0.0381(11)
H11A	4 <i>e</i>	0.3419	0.1518	0.3333		0.052
H11B	4 <i>e</i>	0.5482	0.1932	0.4057		0.052
H12A	4 <i>e</i>	0.6473	0.0835	0.1088		0.049
H12B	4 <i>e</i>	0.7304	0.1525	0.272		0.049

11.3.11 „Li₂Sr₅Si₂N₅OCl₃“

Tabelle 11-17: Daten der Einkristallstrukturanalyse von „Li₂Sr₅Si₂N₅OCl₃“.

Summenformel	„Li ₂ Sr ₅ Si ₂ N ₅ OCl ₃ “
Molmasse / g·mol ⁻¹	700.54
Kristallsystem	rhomboedrisch
Raumgruppe	$R\bar{3}$ (Nr. 148)
Gitterkonstanten / Å	$a = 10.6745(15)$ $c = 28.184(6)$
Zellvolumen / Å ³	2781.2(8)
Formeleinheiten Z pro Zelle	9
röntgenographische Dichte ρ / g·cm ⁻³	3.754
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	22.256
F(000)	2853
Kristallgröße / mm ³	0.3 x 0.2 x 0.09
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Strahlung / pm, Monochr.	Mo-K α ($\lambda = 71.073$), Graphit
Messtemperatur / K	293(3)
Messbereich / °	3.64 – 27.5
h, k, l	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 12, -36 ≤ l ≤ 36
gemessene Reflexintensitäten	7674
symmetrieunabhängige Reflexintensitäten	1423
davon beobachtete Reflexe ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	999
Strukturlösung	SHELXS-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	SHELXL-97
verfeinerte Parameter	83
Absorptionskorrektur	numerisch
min. /max. Transmission	0.01 / 0.135
GoF	1.001
$R_{\text{int}} / R_{\sigma}$	0.1797 / 0.1029
R-Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	$R1 = 0.0778, wR2 = 0.1915$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.1041, wR2 = 0.2081$
Wichtung	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.1317 P)^2 + 0.0 P]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$
Max. / Min. Restelektronendichte / e Å ⁻³	1.722 / -2.102

Tabelle 11-18: Atompositionen, Wyckoff-Positionen und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) von „Li₂Sr₅Si₂N₅OCl₃“. Die Li-Lage wurde isotrop verfeinert.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Sr1	6c	0	0	0.10449(8)	0.0292(5)
Sr2	3a	0	0	0	0.0310(7)
Sr3	18f	0.95497(14)	0.74460(14)	0.08983(5)	0.0327(4)
Sr4	18f	1.09701(15)	0.44512(15)	0.08632(5)	0.0333(4)
Cl1	3b	0	0	0.5	0.045(2)

Cl2	6c	0	0	-0.0105(3)	0.0551(18)
Cl5	18f	0.4733(4)	0.3858(4)	0.16817(13)	0.0394(9)
Si6	18f	0.7559(4)	0.6401(4)	0.00252(13)	0.0280(8)
N1	18f	1.2158(12)	0.9386(12)	0.0121(4)	0.032(2)
N2	18f	1.1187(14)	0.6509(13)	0.0454(5)	0.038(3)
N3	18f	0.8178(13)	0.2774(13)	0.0553(5)	0.037(3)
Li1	18f	0.898(3)	0.495(3)	0.0267(9)	0.035(5)

11.3.12 „LiSr₂SiN₃“

Tabelle 11-19: Daten der Einkristallstrukturanalyse von „LiSr₂SiN₃“.

Summenformel	„LiSr ₂ SiN ₃ “
Molmasse / g·mol ⁻¹	252.3
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$\bar{I}4m2$ (Nr. 119)
Gitterkonstanten / Å	$a = 7.5146(11)$ $c = 15.089(3)$
Zellvolumen / 10 ⁶ pm ³	852.1(2)
Formeleinheiten Z pro Zelle	8
röntgenographische Dichte ρ / g·cm ⁻³	3.934
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	25.135
F(000)	912
Kristallgröße / mm ³	0.15 x 0.08 x 0.05
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Strahlung / pm, Monochr.	Mo-K α ($\lambda = 71.073$), Graphit
Messtemperatur / K	294(3)
Messbereich / °	2.7 – 27.48
h, k, l	-9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 9, -19 ≤ l ≤ 19
gemessene Reflexintensitäten	3527
symmetrieunabhängige Reflexintensitäten	559
davon beobachtete Reflexe ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	504
Strukturlösung	SHELXS-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	SHELXL-97
verfeinerte Parameter	38
Absorptionskorrektur	numerisch
min. /max. Transmission	0.102 / 0.284
GoF	1.139
R_{int} / R_σ	0.1045 / 0.0471
R-Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	$R1 = 0.0575$, $wR2 = 0.1680$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0613$, $wR2 = 0.1739$
Wichtung	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.1235 P)^2 + 0.0 P]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$
Max. / Min. Restelektronendichte / e Å ⁻³	4.778 / -2.290

Tabelle 11-20: Atompositionen, Wyckoff-Positionen und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) von „LiSr₂SiN₃“. Die Li-Lage wurde isotrop verfeinert und N11 halbbesetzt.

Atom	Wyckoff-Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / <i>U</i> _{iso}
Sr1	8 <i>i</i>	0.24809(12)	0	0.08317(15)	0.0063(5)
Sr2	8 <i>i</i>	0.24541(13)	0	0.09866(13)	0.0100(7)
Si1	8 <i>i</i>	0	0.2260(5)	0.2005(3)	0.0060(8)
N1	8 <i>i</i>	0	0.2514(12)	0.0837(10)	0.010(3)
N2	4 <i>e</i>	0	0	0.2309(13)	0.018(4)
N3	8 <i>h</i>	0.1973(12)	0.3027(12)	1/4	0.022(3)
N11	8 <i>i</i>	0	0.247(4)	0.090(3)	0.030(11)
Li1	8 <i>i</i>	0.255(2)	0	0.290(2)	0.010(6)

12 Literaturverzeichnis

- [1] M. Jansen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3896; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3746.
- [2] E. J. Corey, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 469; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 455.
- [3] H. Schäfer, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 35; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 43.
- [4] W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 241; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 222.
- [5] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, VCH, Weinheim, **1964**.
- [6] A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1017; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1026.
- [7] M. G. Kanatzidis, R. Pöttgen, W. Jeitschko, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7156; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *43*, 6996.
- [8] D. Segal, *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, **1991**.
- [9] V. V. Boldyrev, *Mechanochemistry and Mechanical Activation of Solids*, World Scientific Publisher, Singapore, **2002**.
- [10] Y. K. Gun'Ko, F. T. Edelmann, *Comments Inorg. Chem.* **1997**, *19*, 153.
- [11] H. Lange, G. Wötting, G. Winter, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1606; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1579.
- [12] S. Horstmann, W. Schnick, A. Schmidpeter, *Main Group Chemistry News* **1994**, *2*, 8.
- [13] W. Schnick, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, *17*, 189.
- [14] H. P. Baldus, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 338; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 328.
- [15] F. J. Cadete Santos Aires, J. C. Bertolini, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 1492.
- [16] H. Sun, S.-H. Jhi, D. Roundy, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Phys. Rev. B.* **2001**, *64*, 94108.
- [17] A. L. Liu, M. L. Cohen, *Science* **1989**, *245*, 841.
- [18] M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1985**, *32*, 7988.
- [19] E. Kroke, E. Schwarz, E. Horvath-Bordon, P. Kroll, B. Noll, A. D. Norman, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 508.
- [20] E. Wirnhier, *Masterarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2009**.
- [21] B.V. Lotsch, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4965.

- [22] B.V. Lotsch, M. Döblinger, J. Sehnert, L. Seyfarth, J. Senker, O. Oeckler, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4969.
- [23] M. Döblinger, B. V. Lotsch, J. Wack, J. Thun, J. Senker, W. Schnick, *Chem. Commun.* **2009**, 1541.
- [24] J. Ortega, O. F. Sankey, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 2624.
- [25] Z. B. Zhou, R. Q. Cui, Q. J. Pang, G. M. Hadi, Z. M. Ding, W. Y. Li, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **2002**, *70*, 487.
- [26] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Mueller, R. Schloegl, J. M. Carlsson, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4893.
- [27] F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1455.
- [28] F. Goettmann, A. Thomas, M. Antonietti, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2773; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2717.
- [29] F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, *Chem. Commun.* **2006**, 4530.
- [30] A. Nag, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5738.
- [31] Y. Qui, L. Gao, *Mater. Res. Bull.* **2005**, *40*, 794.
- [32] X. Liu, L. Stork, M. Speldrich, H. Lueken, R. Dronskowski, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1558.
- [33] J. Glaser, L. Unverfehrt, H. Bettentrup, G. Heymann, H. Huppertz, T. Jüstel, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10455.
- [34] J. Sindlinger, J. Glaser, H. Bettentrup, T. Jüstel, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1686.
- [35] U. Berger, W. Schnick, *J. Alloys Compd.* **1994**, *206*, 179.
- [36] W. Schnick, H. Huppertz, R. Lauterbach, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 289.
- [37] W. Schnick, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 679.
- [38] F. Stadler, O. Oeckler, J. Senker, H. A. Höpfe, P. Kroll, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 573; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 567.
- [39] H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2765; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 2651.
- [40] T. Schlieper, W. Milius, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1380.
- [41] H. Lutz, S. Joosten, J. Hoffmann, P. Lehmeier, A. Seilmeier, H. A. Höpfe, W. Schnick, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 1285.
- [42] H. Yamane, S. Kikkawa, M. Koizumi, *Solid State Ionics* **1987**, *25*, 183.
- [43] H. Huppertz, W. Schnick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1997**, *53*, 1751.

- [44] H. Huppertz, *Dissertation*, Universität Bayreuth **1997**.
- [45] W. Schnick, *Phys. Status Solidi RRL* **2009**, *im Druck*.
- [46] V. Bachmann, C. Ronda, O. Oeckler, W. Schnick, A. Meijerink, *Chem. Mater* **2009**, *21*, 316.
- [47] R.-J. Xie, N. Hirotsuki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, *8*, 588.
- [48] R. Mueller-Mach, G. Mueller, M. R. Krames, H. A. Höpfe, F. Stadler, W. Schnick, T. Juestel, P. Schmidt, *Phys. Status Solidi A* **2005**, *202*, 1727.
- [49] C. Schmolke, D. Bichler, D. Johrendt, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 389.
- [50] F. Lissner, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2226.
- [51] H. L. Krauss, H. Stach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *366*, 34.
- [52] U. Baisch, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2006**.
- [53] F. Karau, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2007**.
- [54] F. Stadler, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2006**.
- [55] T. Schlieper, *Dissertation*, Universität Bayreuth **1995**.
- [56] S. Rannabauer, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2004**.
- [57] WINXPOW, Powder Diffraction Software Package, v1.08; Stoe & Cie GmbH Darmstadt (Germany), **2000**.
- [58] Origin, 6.1; OriginLab Corporation Northampton (USA), **2000**.
- [59] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), 86-748; Los Alamos National Laboratory Report LAUR **2000**.
- [60] B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, *34*, 210.
- [61] R. W. Cheary, A. A. Coelho, J. P. Cline, *Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **2004**, *109*, 1.
- [62] M. Tegel, *unveröffentlicht*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2009**.
- [63] Y. Amemiya, J. Miyahara, *Nature (London)* **1988**, *336*, 89.
- [64] BASREADER, v2.13a; Raytest Isotopenmessgeräte GmbH Straubenhardt (Germany), **1994**.
- [65] TINA, v2.10g; Raytest Isotopenmessgeräte GmbH Straubenhardt (Germany), **1993**.
- [66] G. M. Sheldrick, XPREP, Data Preparation & Reciprocal Space Exploration, v6.12; Siemens Analytical X-ray Instruments **1996**.
- [67] X-RED, Data Reduction for STADI4 and IPDS, v1.14; Stoe & Cie GmbH Darmstadt (Germany), **1999**.
- [68] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112.
- [69] X-SHAPE, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, v1.05; Stoe & Cie GmbH Darmstadt (Germany), **1999**.

- [70] W. Herrendorfer, H. Bärnighausen, HABITUS, A Programm for Crystal Shape Optimization and Numerical Absorption Correction, Universitäten Gießen und Karlsruhe (Germany), **1996**.
- [71] A. L. Spek, PLATON - A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht (Netherlands), **2003**.
- [72] O. Oeckler, *unveröffentlicht*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2009**.
- [73] K. Brandenburg, DIAMOND, Programm for X-ray structure analysis, v3.1a; Crystal Impact GbR Bonn (Germany), **2005**.
- [74] R. Hübenthal, Programm zur Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie, Vers. 4; Universität Gießen **1993**.
- [75] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 52; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 95.
- [76] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 7; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 25.
- [77] OPUS, v.3.0.2; Bruker Optics GmbH Karlsruhe (Germany), **1996**.
- [78] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2002**, 22, 458.
- [79] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, Leipzig, **1999**.
- [80] D. A. Dickie, M. V. Parkes, R. A. Kemp, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 10103; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 9955.
- [81] D. A. Godwin, M. R. Player, W. J. Sowell, B. B. Michniak, *Int. J. Pharm.* **1998**, 167, 165.
- [82] M. Singh, *Int. J. Chem. Sci.* **2005**, 3, 1.
- [83] Z. Wirpsza, *Polimery* **1996**, 41, 266.
- [84] G. S. Nichol, W. Clegg, M. J. Gutmann, D. M. Tooke, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2006**, 62, 798.
- [85] G. B. Seifer, Z. A. Tarasova, *Zh. Neorg. Khim.* **1997**, 42, 226.
- [86] M. Neukirch, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8188.
- [87] R. Srinivasan, J. Glaser, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 479.
- [88] B. Jürgens, E. Irran, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 72.
- [89] R. L. Dieck, T. Moeller, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, 36, 2283.
- [90] B. L. Kalsotra, R. K. Multani, B. D. Jain, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, 34, 2265.
- [91] M. Zeuner, S. Pagano, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 1524.
- [92] U. Baisch, S. Pagano, M. Zeuner, W. Schnick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3517.
- [93] S. Pagano, *Masterarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2006**.

- [94] D. Belli Dell'Amico U. Baisch, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, A. Mergio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 8, 1219.
- [95] D. Belli Dell'Amico U. Baisch, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, D. Vitali, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 204-205, 259.
- [96] F. Calderazzo D. B. Dell'Amico, L. Labella, F. Marchetti, G. Pampaloni, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3857.
- [97] Y. Hashimoto, M. Takahashi, S. Kikkawa, F. Kanamaru, *J. Solid State Chem.* **1996**, 125, 37.
- [98] Y. Hashimoto, M. Takahashi, S. Kikkawa, F. Kanamaru, *J. Solid State Chem.* **1995**, 114, 592.
- [99] M. Takahashi, Y. Hashimoto, S. Kikkawa, H. Kobayashi, *Zairyo* **2000**, 49, 1230.
- [100] J. Holsa, R.-J. Lamminmaki, M. Lastusaari, P. Porcher, E. Sailynoja, *J. Alloys Compd.* **1998**, 275-277, 402.
- [101] J. Holsa, R.-J. Lamminmaki, M. Lastusaari, E. Sailynoja, P. Porcher, P. Deren, W. Strek, *Spectrochim. Acta, Part A*: **1998**, 54, 2065.
- [102] E. Sailynoja, M. Lastusaari, J. Hoelsaea, P. Porcher, *J. Lumin.* **1997**, 72, 201.
- [103] R. Srinivasan, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 719.
- [104] R. Srinivasan, M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3406.
- [105] X. Liu M. Krott, B. P. T. Fokwa, M. Speldrich, H. Lueken, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2204.
- [106] M. Krott X. Liu, P. Mueller, C. Hu, H. Lueken, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 3001.
- [107] M. A. Wankeu X. Liu, H. Lueken, R. Dronskowski, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2005**, 60, 593.
- [108] M. J. Bojdys, J.-O. Müller, M. Antonietti, A. Thomas, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 8177.
- [109] G. Delarue, *J. Electroanal. Chem.* **1960**, 1, 285.
- [110] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1976**, 32, 751.
- [111] U. Berger, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 2075.
- [112] K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 811.
- [113] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2742.
- [114] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2678.
- [115] H. L. Fang, H. F. M. DaCosta, *Appl. Catal., B*: **2003**, 46, 17.
- [116] Y. Qiu, L. Gao, *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, 87, 352.
- [117] H. Wu, X. Lu, H. Hu, *Huaxue Gongye Yu Gongcheng Jishu* **2009**, 25, 19.

- [118] H. A. Baskin, U.S. Patent 19.620.711, **1963**.
- [119] D. O. De Pree, K. L. Lindsay, U.S. Patent 2.801.154, **1957**.
- [120] C. Le Borgne, M. Chabanel, *J. Mol. Liq.* **1997**, 73-74, 171.
- [121] S. Pagano, G. Montana, C. Wickleder, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 6186.
- [122] M. Zeuner, F. Hintze, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 336.
- [123] A. Taeb, H. Krischner, C. Kratky, *Monatsh. Chem.* **1987**, 118, 727.
- [124] J. Liu, E. A. Meyers, J. A. Cowan, S. G. Shore, *Chem. Commun.* **1998**, 18, 2043.
- [125] A. D. Bond, C. J. McKenzie, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2005**, 61, m519.
- [126] M. A. S. Goher, N. J. Al-Salem, F. A. Mautner, *Polyhedron* **1996**, 15, 3575.
- [127] P. Daizy, A. Sunila, G. Aruldas, *J. Raman Spectrosc.* **1990**, 21, 521.
- [128] W. Liao, R. Dronskowski, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2004**, 60, i124.
- [129] C. Wickleder, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 1228.
- [130] C. Wickleder, *J. Alloys Compd.* **2004**, 374, 10.
- [131] C. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1693.
- [132] P. Larsen, C. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1699.
- [133] O. Reckweg, A. Simon, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2003**, 58, 1097.
- [134] H. Krischner, G. Kelz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 494, 203.
- [135] F. J. Llewellyn, F. E. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 881.
- [136] T. C. Devore, *J. Mol. Struct.* **1987**, 162, 273.
- [137] H. A. Höpfe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, A. Seilmeier, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, 61, 2001.
- [138] Y. Q. Li, G. deWith, H. T. Hintzen, *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 515.
- [139] N. Yamashita, *J. Lumin.* **1994**, 59, 195.
- [140] H. A. Höpfe, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3626; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 3572.
- [141] P. Schmidt, A. Tuecks, J. Meyer, H. Bechtel, D. Wiechert, R. Mueller-Mach, G. Mueller, W. Schnick, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2007**, 6669(Seventh International Conference on Solid State Lighting, 2007), 66690P/1.
- [142] R-J. Xie, N. Hirosaki, N. Kimura, K. Sakuma, M. Mitomo, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 191101/1.
- [143] M. Yamada, T. Naitou, K. Izuno, H. Tamaki, Y. Murazaki, M. Kameshima, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, 42, L20.
- [144] M. Zhanga, J. Wanga, Q. Zhanga, W. Dinga, Q. Su, *Mater. Res. Bull.* **2007**, 42, 33.

- [145] A. Greiner R. Riedel, G. Miehe, W. Dreßler, H. Fueß, J. Bill, F. Aldinger, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 657; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 603.
- [146] D. Peters, E. F. Paulus, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *584*, 129.
- [147] H. Jacobs D. Peters, *J. Less-Common Met.* **1989**, *146*, 241.
- [148] S. I. Ali, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *379*, 68.
- [149] E. Kroke R. Riedel, A. Greiner, A. O. Gabriel, L. Ruwisch, J. Nicolich, P. Kroll, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2964.
- [150] O. Reckeweg, A. Simon, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2003**, *58*, 1097.
- [151] S. Pagano, M. Zeuner, S. Hug, W. Schnick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1579.
- [152] J. Glaser, H.-J. Meyer, *Angew. Chem.* **2008**, *7658*, 120; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 7547.
- [153] M. Kuhn, R. Mecke, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 3016.
- [154] J. P. Kintzinger, H. Marsmann, *NMR - Grundlagen und Fortschritte 17 (Oxygen-17 and Silicon-29)*, Springer Verlag, Heidelberg, **1981**.
- [155] A. Graf, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2000**.
- [156] K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, 2 ed., Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, **1970**.
- [157] R. L. LaDuca, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1311.
- [158] H. Hillebrecht, J. Cruda, L. Schröder, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. Suppl.* **1993**, *6*, 80.
- [159] A. T. Dadd, P. Hubberstey, *Dalton Trans.* **1982**, 2175.
- [160] J. Lang, J.-P. Charlot, *Rev. Chim. Miner.* **1970**, *7*, 121.
- [161] R. Juza, H. Hermann Weber, E. Meyer-Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, *273*, 48.
- [162] H. Yamane, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compd.* **1996**, *240*, 33.
- [163] P. E. Rauch, A. Simon, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1505; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1519.
- [164] G. V. Vajenine, *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 450.
- [165] G. V. Vajenine, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5146.
- [166] O. Reckeweg, T. P. Braun, F. J. DiSalvo, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 62.
- [167] D. A. Vennos, M. E. Badding, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4059.
- [168] Z. A. Gál, P. M. Mallinson, H. J. Orchard, S. J. Clarke, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3998.
- [169] M. S. Bailey, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compd.* **2006**, *417*, 50.
- [170] D. G. Park, Z. A. Gál, F. J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* **2003**, *172*, 166.

- [171] F. J. DiSalvo O. Reckeweg, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 397; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 412.
- [172] P. M. Mallinson, Z. A. Gál, S. J. Clarke, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 419.
- [173] J. K. Bendyna, P. Höhn, W. Schnelle, R. Kniep, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, *8*, 393.
- [174] C. Schmolke, O. Oeckler, D. Bichler, D. Johrendt, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9215
- [175] G. O. Brunner, W. M. Meier, *Nature* **1989**, *337*, 146.
- [176] A. J. D. Barnes, T. J. Prior, M. G. Francesconi, *Chem. Commun.* **2007**, 4638.
- [177] S. Pagano, O. Oeckler, T. Schröder, W. Schnick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2678.
- [178] R. P. Elliot, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Company, New York, **1965**.
- [179] M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1992**, *48*, 670.
- [180] S. Correll, O. Oeckler, N. Stock, J. Senker, T. Nilges, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2205.
- [181] S. Correll, O. Oeckler, N. Stock, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3674; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3549.
- [182] *Structure Commission of the International Zeolite Association*. <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [183] C. Hecht, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2005**.
- [184] F. Stadler, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 949.
- [185] F. Stadler, R. Kraut, O. Oeckler, S. Schmid, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1773.
- [186] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2 ed., W. W. Scott, Jr., ASM International, Ohio, **1990**.
- [187] R. J. Pulham, P. Hubberstey, *J. Nucl. Mater.* **1983**, *115*, 239.
- [188] M. G. Barker, P. Hubberstey, A. T. Dadd, S. A. Frankham, *J. Nucl. Mater.* **1983**, *114*, 143.
- [189] R. Blachnik, *D'Ans Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 4 ed., Springer, Berlin, **1998**.
- [190] H. Mengis, H. Jacobs, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1993**, *30*, 45.
- [191] P. Hubberstey, P. G. Roberts, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 667.
- [192] M. Orth, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1426.

- [193] J. David, Y. Laurent, J.-P. Charlot, J. Lang, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1973**, 96, 21.
- [194] B. Song, J. K. Jian, G. M. Cai, M. Lei, H. Q. Bao, H. Li, Y. P. Xu, W. Y. Wang, J. C. Han, X. L. Chen, *Solid State Ionics* **2009**, 180, 29.
- [195] J. Grins, Z. Shen, S. Esmailzadeh, *Silic. Ind.* **2004**, 69, 9.
- [196] M. S. Bhamra, D. J. Fray, *J. Mater. Sci.* **1995**, 30, 5381.
- [197] A. J. Anderson, R. G. Blair, S. M. Hick, R. B. Kaner, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 1318.
- [198] W. Schnick, U. Berger, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 857; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 830.
- [199] S. Lupart, *Masterarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2008**.
- [200] H. Höpfe, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2003**.
- [201] K. Köllisch, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2001**.
- [202] A. Rabenau, H. Schulz, *J. Less-Common Met.* **1976**, 50, 155.
- [203] P. Yang, H.-K. Fun, I. A. Rahman, M. I. Saleh, *Ceram. Int.* **1995**, 21, 137.
- [204] P. Kempgens, R. K. Robin, D. P. Thompson, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1999**, 15, 109.
- [205] S. Pagano, S. Lupart, M. Zeuner, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6453; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 6335.
- [206] M. Zeuner, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2009**.
- [207] R. Niewa, H. Jacobs, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2053.
- [208] R. Niewa, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 881.
- [209] F. Ottinger, R. Nesper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1597.
- [210] K. Landskron, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2001**.
- [211] G. Cordier, A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 204; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 201
- [212] Y. Prots, G. Auffermann, R. Kniep, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2392; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 41, 2288.
- [213] G. Auffermann, Y. Prots, R. Kniep, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 565; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 547.
- [214] C. J. Duan, X. J. Wang, W. M. Otten, A. C. A. Delsing, J. T. Zhao, H. T. Hintzen, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 1597.
- [215] R. B. Jabbarov, C. Chartier, B. G. Tagiev, O. B. Tagiev, N. N. Musayeva, C. Barthou, P. Benalloul, *J. Phys. Chem. Solids* **2005**, 66, 1049.

- [216] N. Miura, M. Kawanishi, H. Matsumoto, R. Nakano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, L1291.
- [217] Y. Q. Li, J. E. J. van Steen, J. W. H. van Krevel, G. Botty, A. C. A. Delsing, F. J. DiSalvo, G. de With, H. T. Hintzen, *J. Alloys Compd.* **2006**, *417*, 273.
- [218] J. L. Jambor, E. S. Grew, *Am. Mineral.* **1991**, *76*, 299.
- [219] R. Kniep, D. Mootz, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1973**, *29*, 2292.
- [220] W. A. Dollase, C. R. Ross, *Am. Mineral.* **1993**, *78*, 627.
- [221] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1985**.
- [222] R. Nesper M. Wörle, G. Mair, H. G. von Schnering, *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 459.
- [223] W. I. F David, M. O. Jones, D. H. Gregory, C. M. Jewell, S. R. Johnson, A. Walton, P. P. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1594.
- [224] C. Hecht, *mündliche Mitteilung* **2009**.
- [225] J. Kechele, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2009**.
- [226] M. Orth, R. D. Hoffmann, R. Pöttgen, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2791.
- [227] F. Karau, O. Oeckler, F. Schaefers, R. Niewa, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1333.
- [228] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1969**, *25*, 1233.
- [229] D. E. Partin, D. J. Williams, M. O'Keeffe, *J. Solid State Chem.* **1997**, *132*, 56.
- [230] C. Ronda, *Luminescence: From Theory to Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [231] O. Oeckler, J. A. Kechele, H. Koss, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5311.
- [232] J. A. Kechele, C. Hecht, O. Oeckler, J. Schmedt auf der Guenne, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1288.
- [233] C. Hecht, F. Stadler, P. J. Schmidt, J. Schmedt auf der Guenne, V. Baumann, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1595.
- [234] A. Sharafat, J. Grins, S. Esmailzadeh, *J. Non-Cryst. Solids* **2009**, *355*, 1259.
- [235] E. Leonova, A. S. Hakeem, K. Jansson, B. Stevansson, Z. Shen, J. Grins, S. Esmailzadeh, M. Eden, *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, *354*, 49.
- [236] G. Pilet, J. Grins, M. Eden, S. Esmailzadeh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3627.
- [237] S. Esmailzadeh, J. Grins, Z. Shen, M. Eden, M. Thiaux, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2113.
- [238] M. Ludwig, J. Jaeger, R. Niewa, R. Kniep, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5909.

- [239] W. Blase, G. Cordier, M. Ludwig, R. Kniep, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1994**, *49*, 501.
- [240] R. J. Pulham, P. Hubberstey, P. Hemptenmacher, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 2753.
- [241] R. J. Pulham, P. Hubberstey, P. Hemptenmacher, *J. Phase Equilib.* **1994**, *15*, 587.
- [242] R. Juza, F. Hund, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1948**, 257, 13.
- [243] R. Juza, F. Hund, *Naturwissenschaften* **1946**, *33*, 121.
- [244] V. Ischenko, L. Kienle, M. Jansen, *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 5305.
- [245] L. Maya, *Adv. Ceram. Mater.* **1986**, *1*, 150.
- [246] K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima, H. Yamamoto, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, H22.
- [247] X. Piao, K. Machida, T. Horikawa, H. Hanzawa, Y. Shimomura, N. Kijima, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4592.
- [248] K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, *Phys. Status Solidi A* **2006**, *203*, 2712.
- [249] J. Li, T. Watanabe, N. Sakamoto, H. Wada, T. Setoyama, M. Yoshimura, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2095.
- [250] J. Li, T. Watanabe, H. Wada, T. Setoyama, M. Yoshimura, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3592.
- [251] Y. Cai, Z. Shen, J. Grins, S. Esmaeilzadeh, *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 2997.
- [252] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Fachinformationszentrum Karlsruhe **2009**.
- [253] G. Cordier, P. Hoehn, R. Kniep, A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *591*, 58.
- [254] S. J. Clarke, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compd.* **1998**, *274*, 118.
- [255] S. J. Clarke, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1143.
- [256] H. Yamane, F. J. DiSalvo, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *52*, 760.
- [257] D. G. Park, Z. A. Gál, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1779.
- [258] D. G. Park, Z. A. Gál, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compd.* **2003**, *353*, 107.
- [259] M. Ludwig, R. Niewa, R. Kniep, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1999**, *54*, 461.
- [260] Y. Laurent, J. Lang, M. T. le Bihan, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1968**, *24*, 494.
- [261] W. Paszkowicz, S. Podsiadlo, R. Minikayev, *J. Alloys Compd.* **2004**, *382*, 100.
- [262] S. C. Junggeburth, O. Oeckler, D. Johrendt, W. Schnick, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 12018.

- [263] M. Zeuner, S. Pagano, P. Matthes, D. Bichler, D. Johrendt, T. Harmening, R. Pöttgen, W. Schnick, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11242.
- [264] S. Lupart, M. Zeuner, S. Pagano, *Veröffentlichung in Vorbereitung*.
- [265] H. Watanabe, N. Kijima, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2009**, *117*, 115.
- [266] H. Watanabe, H. Yamane, N. Kijima, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1848.
- [267] A. T. Dadd, P. Hubberstey, P. G. Roberts, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1982**, *78*, 2735.
- [268] A. T. Dadd, P. Hubberstey, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1981**, *77*, 1865.
- [269] F. Hintze, *Masterarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2009**.
- [270] F. Kawamura, T. Ogura, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, T. Sasaki, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 1048.
- [271] S. Hoffmann, T. F. Faessler, C. Hoch, C. Roehr, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4527; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4398.
- [272] H. D. Fair, R. F. Walker, *Energetic Materials 1, Physics and Chemistry of the Inorganic Azides*, Plenum Press, New York, London, **1977**, S. 32.
- [273] M. Becker, J. Nuss, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2505.

13 Publikationen

Wesentliche Ergebnisse dieser Arbeit wurden in den unten angeführten Publikationen veröffentlicht. Publikationen, die außerhalb des hier bearbeiteten Forschungsthemas veröffentlicht wurden, sind ebenfalls aufgeführt. Außerdem stehen die kristallographischen Daten der über Einkristallstrukturanalyse charakterisierten Verbindungen unter den angegebenen CSD-Nummern (Fachinformationszentrum Karlsruhe; 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany; fax: (+49)7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) und CCDC-Nummern (Cambridge Crystallographic Data Center; CCDC, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44)1223-336-033; e-mail: data_request@ccdc.cam.ac.uk) zur Verfügung.

A Innerhalb dieser Dissertation veröffentlicht:

- 1. Precursor Approach to Lanthanide Dioxo Monocarbodiimides $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ (Ln = Y, Ho, Er, Yb) by Insertion of CO_2 into organometallic Ln-N Compounds**
M. Zeuner, S. Pagano, W. Schnick
Chem. Eur. J. **2008**, *14*, 1524-1531.
- 2. Di- μ -tert-butanolato-bis[bis(η^5 -cyclopentadienyl)erbium(III)]**
S. Pagano, W. Schnick
Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online **2008**, *64*, m473.
- 3. Single-Crystal Structure Determination and Solid-State NMR Investigations of Lithium Nitridosilicate Li_2SiN_2 Synthesized by a Precursor Approach Employing Amorphous “ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ ”**
S. Pagano, M. Zeuner, S. Hug, W. Schnick
Eur. J. Inorg. Chem. **2009**, 1579-1584.
- 4. $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$ - A Nitridosilicate with NPO-Zeolite Structure Type Containing Carbodiimide Ions**
S. Pagano, O. Oeckler, T. Schröder, W. Schnick
Eur. J. Inorg. Chem. **2009**, 2678-2683.

- 5. Urea Route to Homoleptic Cyanates - Characterization and Luminescence Properties of $[M(\text{OCN})_2(\text{urea})]$ and $M(\text{OCN})_2$ with $(M = \text{Sr}, \text{Eu})$**
S. Pagano, G. Montana, C. Wickleder, W. Schnick
Chem. Eur. J. **2009**, *15*, 6186-6193.

- 6. Eu_2SiN_3 - the Mixed Valent Europium Nitridosilicate**
M. Zeuner, S. Pagano, P. Matthes, D. Bichler, D. Johrendt, T. Harmening, R. Pöttgen, W. Schnick
J. Am. Chem. Soc. **2009**, *131*, 11242-11248.

- 7. Tuning the Dimensionality of Nitridosilicates in Lithium Melts**
S. Pagano, S. Lupart, M. Zeuner, W. Schnick
Angew. Chem. **2009**, *121*, 6453-6456; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 6335-6338.

- 8. Melamine Melem Adduct Phases – Investigating the Thermal Condensation of Melamine**
A. Sattler, S. Pagano, M. Zeuner, A. Zurawski, D. Gunzelman, J. Senker, K. Müller-Buschbaum, W. Schnick
Chem. Eur. J. **2009**, *im Druck*.

B Patentschriften:

Red Emitting Luminescent Materials

S. Pagano, M. Zeuner, P. J. Schmidt, W. Schnick

PCT Int. Appl. **2009**, Philips Intellectual Property & Standards GmbH, Germany, Koninklijke Philips Electronics EP 09158002.7

C Außerhalb dieser Dissertation veröffentlicht:**Structure Determination of Twinned and Disordered Cyclopentadienyl Complexes**

U. Baisch, O. Oeckler, S. Pagano, W. Schnick

Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. **2005**, *A61*, C304.

Amido and Ammine Lanthanide Metallocenes, Highly Reactive Molecular Precursor Compounds for the Preparation of Disperse Lanthanide Nitride Materials: Synthesis, X-Ray Diffraction Studies and Theoretical Investigations

U. Baisch, S. Pagano, M. Zeuner, N. Barros, L. Maron, W. Schnick

Chem. Eur. J. **2006**, *12*, 4785-4798.

Synthesis, Structure, and Dynamics of Tris(η^5 -cyclopentadienyl)lanthanides, and Bis(η^5 -cyclopentadienyl)[bis(trimethylsilyl)amido]cerium(III)

U. Baisch, S. Pagano, M. Zeuner, J. Schmedt auf der Günne, O. Oeckler, W. Schnick

Organometallics **2006**, *25*, 3027-3033.

Carbon Dioxide Fixation by Organolanthanides and Thermal Degradation into Amorphous and Higher Condensed Ln/O/C/N Solids

U. Baisch, S. Pagano, M. Zeuner, W. Schnick

Eur. J. Inorg. Chem. **2006**, 3517-3524.

Iron-catalyzed aryl-aryl cross-coupling reaction tolerating amides and unprotected quinolinones

C. Kofink, B. Blank, S. Pagano, N. Gotz, P. Knochel

Chem. Commun. **2007**, *19*, 1954-1956.

D Vorträge:**New Organometallic Reaction Pathways towards the Synthesis of Reactive Rare Earth Materials**

S. Pagano, M. Zeuner, W. Schnick

Cluster Treffen des SPP 1166, München, 18.10.07

From Reactive Organometallic Precursors to new Rare Earth Solid-State Compounds

S. Pagano, M. Zeuner, W. Schnick

Verlängerung des Schwerpunktprogramm SPP1166 "Lanthanoidspezifische Funktionalitäten in Molekül und Material" (SCHN 377/10), Bonn-Röttgen, 28.11 – 29.11.07

Harnstoff als Precursor in der Festkörperchemie

S. Pagano, W. Schnick

Hirschegg Seminar der Festkörperchemie, Hirschegg, 22 – 25.5.08

Gute Laune bei Nitridosilicaten durch ^7Li

S. Pagano, S. Lupart, W. Schnick

Festkörper- und Materialchemie Tagung „HÄKO 2009“, Marburg, 5 – 7.3.09

E Tagungsbeiträge (Poster):**New Organometallic Reaction Pathways towards the Synthesis of Reactive Rare Earth Materials**

S. Pagano, M. Zeuner, U. Baisch, W. Schnick

Tage der Seltenen Erden „Terraes Rarae“ 2006, Oldenburg, 29.11 – 2.12.06

New Organometallic Synthesis Approach for Rare-Earth Dioxomonocyanamides $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$

M. Zeuner, S. Pagano, W. Schnick

GDCh Wissenschaftsforum 2007, Ulm, 16 – 19.9.07

Precursor Approach to Lanthanide Dioxo Monocarbodiimides $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ (Ln = Y, Ho, Er, Yb) by Insertion of CO_2 into organometallic Ln-N Compounds

M. Zeuner, S. Pagano, W. Schnick

Tage der Seltenen Erden „Terraes Rarae“ 2007, Bonn-Röttgen, 29.11 – 1.12.07

Harnstoff als Precursor in der Festkörperchemie – $[\text{Eu}(\text{OCN})_2(\text{urea})]$ und seine Eigenschaften

S. Pagano, W. Schnick

GDCh Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung 14. Jahrestagung, Bayreuth, 24-26.9.08

Z. Anorg. Allg. Chem. **2008**, 634, 2068.

Synthesis of $\text{M}(\text{OCN})_2$ by Thermal Dissociation of $[\text{M}(\text{OCN})_2(\text{urea})]$ (M = Sr, Eu): Characterization and Luminescence study

S. Pagano, G. Montana, C. Wickleder, W. Schnick

Tage der Seltenen Erden „Terraes Rarae“ 2008, Bochum, 4 – 6.12.08

Nitridosilicates exhibiting the NPO Zeolite Type

S. Pagano, C. Hecht, O. Oeckler, T. Schröder, W. Schnick

Deutsche Gesellschaft für Kristallographie 17. Jahrestagung, Hannover, 9 – 12.3.09

Z. Kristallogr. Suppl. **2009**, 29, 30-31.

Urea Route to Homoleptic Cyanates - Characterization and Luminescence Properties of $[\text{M}(\text{OCN})_2(\text{urea})]$ and $\text{M}(\text{OCN})_2$ with (M = Sr, Eu)

S. Pagano, G. Montana, C. Wickleder, W. Schnick

7th International Conference on *f*-Elements, Köln, 23-27.8.09

Tuning the Dimensionality of Nitridosilicates in Lithium Melts

S. Pagano, S. Lupart, M. Zeuner, W. Schnick

12th European Conference on Solid State Chemistry, Münster, 20-23.9.09

 Eu_2SiN_3 - the Mixed Valent Europium Nitridosilicate

M. Zeuner, S. Pagano, P. Matthes, D. Bichler, D. Johrendt, T. Harmening, R. Pöttgen, W. Schnick

12th European Conference on Solid State Chemistry, Münster, 20-23.9.09

E Hinterlegte Einkristallstrukturanalysen:

$[\text{Ho}_2\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-OC(O}t\text{Bu)NH}\}\text{Cp}_4]$	CCDC-658159
$\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$	CSD-418477
$[\text{ErO}t\text{BuCp}_2]_2$	CCDC-680606
$[\text{Eu}(\text{OCN})_2(\text{urea})]$	CCDC-712652
$\text{Eu}(\text{OCN})_2$	CSD-420163
$\text{Sr}(\text{OCN})_2$	CSD-420164
$\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$	CSD-420257
Li_2SiN_2	CSD-420126
$\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$	CSD-420677
$\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{N}_6$	CSD-421259

14 Lebenslauf

27. Januar 1981 Geboren in München
Staatsangehörigkeit: Deutsch; Familienstand: ledig
- 1987 - 1991 Grundschule Germering
- 1991 - 2000 Carl-Spitzweg-Gymnasium Germering
- Feb. 1998 Teilnahme bei "Jugend forscht" mit dem Thema: „Bestimmung der Wasserhärte, Veränderungen des Wassers beim magnetischen Enthärten“
- Feb. 2000 Teilnahme bei "Jugend forscht" mit dem Thema: „Auswirkungen von Zyperngras auf die Wasserqualität“
- Mai 2000 Allgemeine Hochschulreife
- 2000 - 2001 Zivildienst beim Bund Naturschutz
- Apr. 2001 Hospitation beim Bayerischen Wasserwirtschaftsamt
- Nov. 2001 – Dez. 2004 Studium (Bachelor of Science Chemistry/Biochemistry) an der Ludwig-Maximilians-Universität München
- Dez. 2004 – Dez. 2006 Studium (Master of Science Chemistry) an der Ludwig-Maximilians-Universität München
- Feb. 2005 – Juni 2005 Erasmus / Sokrates Aufenthalt bei Prof. Dr. G. Britovsek am Imperial College London
Forschungsprojekt: „Preparation of tetradentate P-N ligands for alkane oxidation“
- Juni 2006 – Dez. 2006 Masterarbeit an der Ludwig-Maximilians-Universität München bei Prof. Dr. W. Schnick mit dem Thema: „Synthese und Charakterisierung von Cyclopentadienyl-lanthanoid(III)carbamaten und deren Abbaureaktionen zu N/C/O-haltigen Lanthanoid-Verbindungen“
- Dez. 2006 Master of Science Chemistry an der Ludwig-Maximilians-Universität München
- seit 1. Dez. 2006 Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Schnick am Lehrstuhl für anorganische Festkörperchemie (Ludwig-Maximilians-Universität München) mit dem Ziel einer Promotion über das Thema: “Neue Synthesestrategien zur Darstellung von Oxonitridocarbonaten und Nitridosilicaten“