

## Inhaltsverzeichnis:

<u>1. Kapitel: Der Stand des Wissens (bis 2008)</u>	<b>4</b>
<u>1.1 Einleitende Worte</u>	<b>4</b>
<u>1.2 Nitride: Eigenschaften und Klassifizierungen</u>	<b>9</b>
<u>1.3 Dokumentierte Synthesen zur Darstellung (multinärer) Nitride</u>	<b>14</b>
<u>1.4.1 Die Chemie im flüssigen Ammoniak und die Adaption des Sol-Gel-Prozesses auf nicht-oxidische Systeme</u>	<b>21</b>
<u>1.4.2 Der klassische (oxidische) Sol-Gel-Prozess</u>	<b>23</b>
<u>1.4.3 Die Adaption auf nicht-oxidische Materialien</u>	<b>27</b>
<u>1.4.4 Das single-source-Konzept im nicht-oxidischen Bereich</u>	<b>32</b>
<u>1.5 Die Kohlenstoffnitride C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und CN</u>	<b>42</b>
<u>1.5.1 Die theoretischen Untersuchungen an Carbonitriden</u>	<b>42</b>
<u>1.5.2 Das System C-N</u>	<b>49</b>
<u>1.5.3 Das System C-N-H</u>	<b>53</b>
<u>1.5.4 Das System C-N-H-O</u>	<b>58</b>
<u>1.5.5 Andere single-source-Ansätze</u>	<b>61</b>
<u>2. Kapitel: Zusammenfassung des Standes der Literatur</u>	<b>68</b>

<u>3. Kapitel: Ziel der Arbeit, Syntheseplanung und Arbeitsplan</u>	71
<u>4. Kapitel: Methodisches</u>	78
<u>5. Kapitel: Klassische Synthese multinärer Nitride</u>	92
5.1 $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{OsN}_3)_2$ : <u>Synthese eines Nitrid-Oxides durch klassische „keramische“ Reaktion</u>	92
5.2 $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{ReN}_3)_2$ : <u>Synthese, Struktur und Eigenschaften</u>	112
<u>6. Kapitel: Untersuchungen wasserstoffhaltiger Vorstufen zum <math>\text{C}_3\text{N}_4</math></u>	120
6.1 <u>Synthese von Methylammoniumdicyanamid und sein thermisches Verhalten</u>	120
6.2 <u>Synthese von N-Cyandithiocarbimidsäure-dimethylester</u>	136
<u>7. Kapitel: Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität stickstoffhaltiger Silberverbindungen</u>	146
7.1 <u>Synthese und Untersuchung von <math>\text{AgNCO}</math> (Silberisocyanat)</u>	146
7.2 <u>Synthese und Untersuchung von <math>\text{AgN}_3</math> (Silberazid)</u>	169
7.3 <u>Untersuchungen im System Ag-N-H</u>	190
<u>8. Kapitel: Untersuchungen wasserstofffreier Vorstufen zum <math>\text{C}_3\text{N}_4</math></u>	223
8.1 <u>Synthese von molekularem NC-NCO (Cyanisocyanat)</u>	223
8.2 <u>Analyse des polymeren NCNCO</u>	238
8.3 <u>Analyse des polymeren <math>\text{C}_3\text{N}_4</math></u>	250

<u>8.4 Untersuchungen zum 1,3,5-tris-isocyanato-Triazin, einem möglichem Intermediat auf dem Weg zum C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></u>	<b>259</b>
<u>8.5 „Ring-Chain“-Gleichgewicht in Triazinen</u>	<b>312</b>
<u>9. Kapitel: Anorganische Isocyanate als Vorstufen zu nicht-oxidischen Keramiken</u>	<b>341</b>
<u>10. Kapitel: Untersuchungen zur Darstellung multinärer Nitride über molekulare Vorstufen</u>	<b>363</b>
<u>10.1 Untersuchungen im System Ge-W-N</u>	<b>364</b>
<u>10.2 Untersuchungen im System Sn-W-N</u>	<b>396</b>
<u>10.3 Untersuchungen im System Co-W-N-C</u>	<b>422</b>
<u>10.4 Neue Untersuchungen im System Li-W-N</u>	<b>433</b>
<u>10.5 Permethylnitrid-Komplexe als Einkomponentenvorläufer zur Darstellung ternärer Nitride</u>	<b>453</b>
<u>10.6 Darstellung nitridischer Nanopartikel durch Exotemplate</u>	<b>477</b>
<u>11. Zusammenfassung</u>	<b>489</b>
<u>12. Abstract</u>	<b>500</b>
<u>13. Anhang</u>	<b>509</b>

# 1. Kapitel: Der Stand des Wissens

## 1.1 Einleitende Worte

Die Chemie als die Lehre der Stoffe und der Stoffumwandlungen hat zwei etablierte Standbeine: Bestimmung der chemischen Eigenschaften (Reaktivität) von Stoffen und Verbindungen und Ermittlung von (neuen) Reaktionspfaden zu (neuen) Stoffen und Verbindungen. Die Festkörperchemie im Speziellen beschäftigt sich mit dem festen Zustand der Materie und versucht, als ein Fernziel, Struktur-Eigenschafts-Konzepte zu entwickeln. Der Beginn der Festkörperchemie war allerdings wenig hoffnungsvoll. Lange galt der Aristotelesche Grundsatz: „*corpora non agunt nisi fluida seu soluta*“ („Körper reagieren nicht, sofern sie nicht flüssig oder löslich sind“), d.h. an einen Reaktionspfad innerhalb des Systems fest-fest wurde nicht geglaubt und somit etablierte sich die Festkörperchemie erst relativ spät im Vergleich zur Lösemittel-basierten Molekülchemie. Grundlegende Arbeiten von Pionieren wie *Hedvall* [1], *Tamman* [2], *Wagner* [3], *Jander* [4], *Kohlschütter* [5] *Hüttig* [6] u.a. brachten diese Hypothese bald zu Fall und spätestens seit Einführung der Röntgenstrahlung in die Analytik des Festkörpers und die damit beseitigte Schwierigkeit der Produktanalyse haben die „klassische“ Festkörperchemie und Kristallographie wesentliche Beiträge zur modernen Materialforschung geliefert. So sind einige wichtige, heute kommerziell-erhältliche anorganisch-technische Produkte, wie z.B. keramische Erzeugnisse, ohne die historischen aber grundlegenden Untersuchungen über Reaktivität und Eigenschaften der Verbindungen nicht denkbar (z.B. *Hedvall*: Pigmente, *Eitel*: Silicate). Die enge Verknüpfung zwischen Festkörperchemie und der Materialklasse der Keramiken kommt auch dadurch zum Ausdruck, dass der klassische Reaktionspfad der Festkörperchemie, d.h. der Umsatz und das Sintern von Pulvergemengen bei hoher Temperatur auch als „keramische Methode“ bezeichnet wird. Der große Vorteil der Hochtemperaturchemie ist die in der Regel gute Kristallinität der entstehenden Produkte und damit ihre erleichterte Strukturanalytik. Der große Nachteil ist die (noch) wenig entwickelte Planbarkeit bzw. Steuerung der Festkörpersynthese aufgrund der rein thermodynamisch gesteuerten Reaktionsabläufe bei hohen Temperaturen, die kein Eingreifen des Chemikers mehr zulassen oder nötig machen [7,8]. Dies allerdings führte in einigen Fällen zu einer gewissen Einseitigkeit der angewandten Reaktionspfade und die Vernachlässigung der Analyse und Entwicklung neuer Reaktionsmöglichkeiten. Diese Überbewertung der „Struktur“ als ultima ratio und die Verkümmern präparativer Fähigkeiten wurden schon von *Hedvall* [9] erahnt und später

erneut von *Schäfer* [10] thematisiert. Zwar wurden somit viele interessante Strukturtypen, Oxidationstufen und Bindungsverhältnisse erkannt und beschrieben (insbesondere von *Rudolf Hoppe* und seinen Schülern), doch konsequenterweise ist die Festkörperchemie im Verständnis über Reaktivität, Ablauf und Mechanistik der (molekularen) organischen Chemie noch unterlegen. Mächtige Konzepte, wie z.B. die organische „Retrosynthese“ sind in der Festkörperchemie bis heute nahezu unbekannt, eine Einstellung von physikalischen Eigenschaften wegen mangelnder Kenntnisse elementarer Reaktionsschritte wenig möglich. Die Schule um *Schmalzried* hat hierzu aber zuletzt versucht, einige Beiträge zu liefern [11]. *Harald Schäfer* gehört dementsprechend zu den Chemikern auf deutscher Seite, die sich um die Weiterentwicklung der präparativen Festkörperchemie sehr verdient gemacht haben. Er hinterlässt mit seinen systematischen Untersuchungen zum chemischen Transport zumindest im thermodynamisch-kontrollierten Bereich ein Konzept, welches andere, präparativ arbeitenden Chemiker auf ihre speziellen Probleme anwenden können, d.h. einen wissenschaftlich fundierten Reaktionspfad [12].

Der Vorteil eines Reaktionspfades jenseits der rein thermodynamischen Kontrolle liefert somit auch die Möglichkeit der (gezielten) Adressierung kinetisch kontrollierter, also metastabiler Reaktionsprodukte. Dies wird insbesondere bei intrinsisch thermolabilen Verbindungen, wie z.B. multinären Nitriden eine entscheidende Rolle spielen. Einige der heute in der Festkörperchemie verfügbaren neuen Reaktionspfade können, sofern sie bei milden Temperaturen ablaufen, auch unter dem Begriff „*chimi douce*“ (bzw. „soft chemistry“ oder „sanfte Chemie“) zusammengefasst werden [13-18]. Tabelle 1 gibt einen Überblick.

Die Komplexität der Reaktionsschritte und die Zahl an neuen und verfügbaren Reaktionsparametern bei diesen modernen Verfahren in der anorganisch-chemischen Materialforschung lassen ein viel rationaleres Arbeiten zu und ermöglichen die Steuerung des Reaktionsablaufs mittels chemischen Sachverstandes. Sie erweitern somit den Handlungsspielraum des Chemikers. Ob man soweit gehen möchte, und die bewusste Anwendung dieser Verfahren als „chemisches Design“ bezeichnet, ist eine aktuelle Streitfrage in Kreisen der Festkörperchemie [33]. Weiterhin von Bedeutung bei der Anwendung dieser Niedrigtemperaturmethoden ist, dass neben der resultierenden Kristallstruktur auch die Morphologie bzw. das Gefüge der Verbindung wesentlich beeinflusst werden kann.

Gasphasenreaktionen (z.B. CVD-Methoden)	12, 19
Solvothermal-Reaktionen	20
Elektrochemische Methoden (Interkalation/Deinterkalation)	21, 22
Reaktionen im „flux“ (Salzschmelzen, Metallschmelzen)	23, 24
Sol-Gel-Prozesse	25, 26
Precursor-Thermolyse (polymer-derived-ceramics, PDC)	27, 28, 29
Templat-Reaktionen, Selbstorganisation (Zeolithsynthese)	30, 31
Topochemische Reaktionen	32

*Tabelle 1.1: Wichtige Reaktionstypen zur Darstellung metastabiler Verbindungen und ausgewählte Referenzen*

Tatsächlich ist im rein werkstoffwissenschaftlichen Sinne die Morphologie des Produktes, neben chemischer Zusammensetzung (Konstitution) und der Kristallstruktur, von Belang. Alle diese Faktoren bestimmen die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Materials [34]. Spätestens seit der Renaissance der anorganischen Nanomaterialforschung ist die „Chemie der Form“ wieder stärker ins Bewusstsein gerückt, man spricht von „chemischer Nanotechnologie“ [35], welche durch „keramische Methoden“ nicht zugänglich ist und das Gefüge einer Verbindung ins Zentrum des Interesses stellt.

Ein weiterer Nachteil der klassischen keramischen Methode ist die geringe Volumendiffusionsgeschwindigkeit der Atome/Ionen, was das Arbeiten bei sehr hohen Temperaturen verständlich macht, aber zusätzlich lange Reaktionszeiten, sowie wiederholtes Mahlen bzw. Mörsern des Gemenges erfordert. Dieser kritische Punkt ist durch eine „Überbewertung“ der Einkristallstrukturanalyse und der Unterbewertung des „bulks“ in den letzten Jahren öfters vernachlässigt worden. Tatsächlich sind viele Publikationen bekannt, die außer Einkristallstrukturanalysen keine weitere Botschaft zu vermitteln haben, d.h. keine chemischen Aspekte mehr untersuchen. Es resultieren mehr und mehr „Verbindungen ohne Chemie“ (*R. Hoppe*).

Die vorliegende Arbeit möchte in diesem Sinne einen Beitrag zur Entwicklung von Reaktionspfaden in der Festkörperchemie leisten, neue Synthesewege zu (metastabilen) Verbindungen suchen und damit neue Anwendungsgebiete von anorganischen Materialien

erschließen. Forschungsgegenstand sind hierbei die nicht-oxidischen Verbindungen, insbesondere die Substanzklasse der Nitride.

#### Literatur:

- [1] J.A. Hedvall, Chem. Rev., 1934, Vol 15/2, S 139ff
- [2] G. Tammann, Z. anorg. Allg. Chem., 1925, Vol. 149, S 21ff.
- [3] C. Wagner, Trans. Faraday Soc., 1938, Vol 34/2, S 841ff
- [4] W. Jander, Z. anorg. allg. Chem., 1927, Vol 163, S 1ff
- [5] V. Kohlschütter, Helv. Chim. Acta, 1929, Vol 12, S 512ff
- [6] G.F. Hüttig, Angew. Chem., 1936, Vol 49, S 882 ff
- [7] J.C. Schön, M. Jansen, Angew. Chem. Int. Ed., 1996, Vol 35/12, 1286 ff
- [8] M. Jansen, Angew. Chem. Int. Ed., 2002, Vol. 41/20, S 3747 ff
- [9] J.A Hedvall, „Einführung in die Festkörperchemie“, Vieweg Verlag, 1952
- [10] H. Schäfer, Angew. Chem. Int Ed. 1971, Vol 10/1, S 41ff
- [11] H. Schmalzried, „Festkörperreaktionen“, Chemie Verlag, 1971
- [12] H. Schäfer, „Transportreaktionen“, Chemie Verlag, 1962
- [13] C.N.R. Rao, Mater. Sci. Eng., 1993, Vol B18, S 1ff
- [14] A. Stein, S.W Keller, T.E. Mallouk, Science, 1993, Vol 259, S 1558ff
- [15] M. Figlarz, Mater. Sci. Forum, 1994, Vol 152/153, S 55ff
- [16] J. Gopalakrishnan, Chem. Mater., 1995, Vol 7/7, S 1265ff
- [17] J. Gopalakrishnan, N.S.P. Bhuvanesh, K.K. Ragan, Curr. Op. Solid State Mat. Sci., 1996, Vol 1, S 285ff
- [18] M. Yoshimura, W. L. Suchanek, K. Byrappa, MRS Bulletin, 2000, Vol 25/9, S 17ff
- [19] K.L. Choy, Prog. Mater. Sci, 2003, Vol 48/2, S 57ff
- [20] A. Rabenau, Angew. Chem. Int. Ed., 1985, Vol 24/12, S 1026ff
- [21] M.S. Wittingham, A.J. Jacobson, „Intercalation Chemistry“, Academic Press, 1982
- [22] R. Schöllhorn, Chem. Mater, 1996, Vol 8, S 1747ff
- [23] W. Sundermeyer, Angew. Chem. Int. Ed., 1965, Vol 4/3, S 222ff
- [24] M.G. Kanatzidis, R Pöttgen, W. Jeitschko, Angew. Chem. Int. Ed., 2005, Vol 44/43, S 6996ff
- [25] C.J. Brinker, G.W. Scherer, „Sol-Gel Science“ Academic Press, 1990
- [26] L.C. Klein, „Sol-Gel Technology“, Noyes Publications, 1988

- [27] J. Bill, F. Wakai, F. Aldinger, "Precursor-Derived Ceramics", Verlag Wiley, 1999
- [28] K.J. Wynne, R.W. Rice, Ann. Rev. Mater. Sci., 1984, Vol 14, S 297ff
- [29] P. Greil, Adv. Eng. Mater., 2000, Vol 2/6, S 339ff
- [30] A. Stein, R.C. Schroden, Curr. Op. Solid State Mat. Sci, 2001, Vol 5, S 553ff
- [31] F. Schüth, W. Schmidt, Adv. Mater., 2002, Vol 14/9, S 629ff
- [32] R.E. Schaak, T.E. Mallouk, Chem. Mater., 2002, Vol. 14/4, S 1455ff
- [33] M. Jansen, J.C. Schön, Angew. Chem.-Int. Ed. 2006, 45, 3406ff
- [34] A. Petzold, „Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe“, Verlag Springer, 1981
- [35] H. Schmidt, Chemie in unserer Zeit, 2001, Vol 35/3, S 176ff



## 1.2 Nitride: Eigenschaften und Klassifizierungen

Stickstoff steht in der 5. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente. Diese wird auch als die Gruppe der Pnicogene bzw. Pnictide bezeichnet. Der Name ergibt sich höchstwahrscheinlich vom griechischen Wort „pnigo“, welches sich mit „ersticken“ übersetzen lässt [1] und auf charakteristische Eigenschaften des ersten Vertreters dieser Gruppe hinweist. Im französischen heißt der Stickstoff „Azote“ was ebenfalls dem Griechischen entlehnt ist und „leblos“ bedeutet [2]. In allen drei Sprachen werden dem Stickstoff somit mangelnde Reaktivität oder reaktionsmindernde Eigenschaften unterstellt. Konkrete erste Beobachtungen zeigten, dass Stickstoff weder brennt, noch eine Verbrennung unterhält. Einzig der Name „Nitrogen“ („Salpeterbildner“), von dem sich das Elementsymbol N ableitet, spricht dem Stickstoff eine Reaktivität zu [3].

Auch wenn die „pessimistische“ Betrachtung der Reaktivität des Elementes Stickstoffes nach heutigem Kenntnisstand unhaltbar und seine Chemie durchaus sehr „lebendig“ und facettenreich ist, so deuten diese historisch gewachsenen Namen doch auf eine gewisse Schwierigkeit hin, dieses Element zur Reaktion zu bringen. Der Grund dafür ist in der hohen Energie der  $N\equiv N$  Bindung zu sehen, die mit 941 kJ/mol zu Buche schlägt (Im  $O_2$  beträgt sie dagegen nur 499 kJ/mol [4]). Folgerichtig finden sich 99% des auf der Erde vorhandenen Stickstoffs als  $N_2$  in der Atmosphäre (78.09 Vol%). Der Rest ist hauptsächlich in Form von Nitratsalzen („Salpeter“) in der Lithosphäre gebunden.

Auch die Elektronenaffinität von  $N \rightarrow N^{3-}$  ist mit - 2300 kJ/mol sehr hoch (Die EA des Übergangs  $O \rightarrow O^{2-}$  beträgt hingegen nur - 841 kJ/mol). Somit ergibt sich bei der Anwendung des Born-Haber-Formalismus zur Darstellung von Nitriden aus den Elementen eine wesentlich geringere Bildungsenthalpie als z. B. bei den Oxiden. Dies zeigt sich phänomenologisch auch schon daran, dass, obwohl die Substanzklasse der Nitride ständig wächst, sie im Vergleich zu den Oxiden aber noch relativ wenig untersucht ist.

Aus diesen thermodynamischen Gesichtspunkten heraus betrachtet, ist die Reaktionsfähigkeit von elementarem Stickstoff gehemmt und die Reaktionsträgheit lässt sich dementsprechend erst bei hoher Temperatur überwinden. Dort spielt allerdings der Zerfall der Nitride (also die Rückreaktion) schon eine Rolle. Dementsprechend ist das Temperaturfenster für die Synthese von Nitriden oft sehr schmal [5]. Aus den Überlegungen geht auch hervor, dass die meisten Elemente eine deutlich höhere Affinität zu Sauerstoff als zu Stickstoff aufweisen, deshalb ist die Bindungsenergie von E-O meist größer als von E-N. Daraus resultiert, dass die Synthese oft unter Ausschluss von Luft (Sauerstoff) und Feuchtigkeit, also unter Inertgasbedingungen

durchgeführt werden müssen, da sonst leicht Verunreinigungen (hier durch Hydrolyse) eingeschleppt werden können. Thermolabilität und chemische Anfälligkeit machen die Synthese der Nitride zu einer anspruchsvollen Aufgabe und gelegentlich publizierte „Nitride“ erweisen sich im Nachhinein als Oxynitride, Nitridimide, Carbonitride oder Nitridhalogenide [6]. Aufgrund der Häufigkeit von Verunreinigungen hat sich sogar die entsprechende Bezeichnung „partial nitrides“ etabliert [7]. Es soll an dieser Stelle aber nicht unerwähnt bleiben, dass solche Verbindungen auch gezielt synthetisiert werden. So sind Oxidnitride als Pigmente und Katalysatoren im Gespräch [8,9], während Carbonitride bei der Hartstoffherstellung und der Eisenverarbeitung eine Rolle spielen [10,11]. Nitridhalogenide haben kürzlich an Bedeutung gewonnen, da einige Supraleitung zeigen [12, 13]. Bei der Synthese von reinen Nitriden muss die Bildung solcher möglichen Nebenphasen verhindert werden. Insbesondere den Carbonitriden wird im Rahmen dieser Arbeit große Beachtung geschenkt. Was die Analytik betrifft, wurde bereits mehrfach auf die Schwierigkeit einer quantitativen Bestimmung des Stickstoffgehaltes hingewiesen [14,15]. So sind C, N und O mittels XRD und Einkristallstrukturanalyse nicht leicht zu unterscheiden, nur Neutronendiffraktometrie ermöglicht dies. Raman-Daten über multinäre Nitride sind nur ausnahmsweise vorhanden, oft werden aber weder IR- noch Raman-Spektroskopie angewandt. Die chemische Elementanalyse bereitet Schwierigkeiten, da viele Elemente refraktäre Nitride und Carbide bilden, die erst bei sehr hohen Temperaturen zerlegt werden können. Wegen der Luftempfindlichkeit scheitern oft XPS-, und TEM-Untersuchungen. Dennoch ist eine umfassende Analyse der Nitride, insbesondere deren Struktur, sehr erwünscht. Nitride, die in verschiedenen Bindungssituationen auftreten können, zeigen eine Vielzahl von physikalischen Eigenschaften: Supraleitung, metallische Leitfähigkeit, Halbleitereigenschaften, Ionenleitfähigkeit, Härte und chemische Widerstandsfähigkeit. u.ä. [16].

All diese Eigenschaften haben, ganz im Einklang mit dem der Festkörperchemie zugrunde liegenden Struktur-Eigenschafts-Konzeptes, ihren Ursprung größtenteils in der jeweiligen Kristallstruktur, und in den letzten Jahren sind mehrere Arbeiten erschienen, die die Struktursystematik der Nitride aktualisieren [4-7,15,17-27]. Grob gesprochen lassen sich die Nitride in 4 große Familien einteilen:

- intermetallische Nitride (binäre Nitride des d-Blocks des PSE)
- Subnitride (binäre Nitride der Erdalkalimetalle)

- ionische Nitride: (binäre Nitride des s-Blocks, ScN, sowie ternäre Nitridometallate)
- kovalente Nitride (binäre Nitride des p-Blocks und multinäre Nitrid-Komposite)

Während in den ersten beiden Gruppen Element-Element-Wechselwirkungen dominieren, spielen in den letzten beiden Gruppen die Element-Stickstoffbindung die größere Rolle. Für alle Gruppen sind auf der Basis des ständig wachsenden Anteils an strukturellen Informationen fundierte theoretische Modelle aufgestellt worden, welche die einzelnen Eigenschaften konsistent erklären können. Es sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [28-33].

Etwas eingehender sollen die ternären kristallinen Nitride, insbesondere die Nitridometallate vorgestellt werden, sie werden im Rahmen dieser Arbeit auch Forschungsgegenstand sein. Als erstes Nitridometallat wurde  $\text{Li}_3\text{FeN}_2$  beschrieben. Seine Synthese erfolgte 1928 [34]. Hintergrund war die Erforschung der Stickstofffixierung an Eisen, welche für die Ammoniak-Synthese von Bedeutung ist. Während stabile binäre Eisennitride nahezu unbekannt waren, ( $\text{FeN}$ ,  $\text{Fe}_2\text{N}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$  und  $\text{Fe}_4\text{N}$  zersetzen sich bereits ab  $320^\circ\text{C}$  [35]) wurde festgestellt, dass durch Einführung des Elementes Lithium viel Stickstoff an das Eisen gebunden werden konnte. Die also rein praktisch motivierte Analyse dieses Nitrides öffnete das Tor zur Untersuchung vieler weiterer Nitride im System Lithium-Element-Stickstoff auf eher akademischem Niveau. Insbesondere *Robert Juza* und seine Mitarbeiter starteten in den 1940er Jahren mit der systematischen Untersuchung des strukturellen Aufbaus der Lithiumnitridometallate. Die Ergebnisse seiner umfassenden Untersuchungen sind in einer Übersichtsarbeit zusammengefasst [36]. Juza hat bei der Strukturlösung nun hauptsächlich Pulvermethoden angewandt, was dazu führte, dass ab 1989 die von ihm beschriebenen Nitride erneut systematisch untersucht wurde, jetzt mithilfe der Einkristallstrukturanalyse. *Albrecht Rabenau* und besonders *Rüdiger Kniep* haben teilweise die Arbeiten von Juza bestätigt, teilweise neue Verbindungen beschrieben [37,38]. Vergleichbar sind in diesem Zusammenhang die Untersuchungen von *Wolfgang Schnick* zu Nitriden der Nichtmetalle, insbesondere des Siliciums und des Phosphors [4]. Es zeigt sich nun in all diesen Fällen, dass insbesondere Verbindungen mit elektropositiven Metallen wie Alkali-, Erdalkalimetalle eine besondere Stabilität aufweisen. Dieser wichtige Umstand ist der auch in anderen Verbindungsklassen nachweisbare so genannte „induktive Effekt“ [39]. Er umschreibt die Fähigkeit eines elektropositiven Metallions, hier von  $\text{Li}^+$ , die Metall-Stickstoffbindung im Nitridometallat zu stabilisieren. Das gleiche gilt für die Stabilisierung via elektronegative

Elemente. So ist lange bekannt, dass  $Ta_3N_5$  nur aus  $Ta_2O_5$  oder  $TaCl_5$  herstellbar ist [40]. Versuche,  $Ta_3N_5$  aus metallorganischen Verbindungen zu synthetisieren, misslingen, es bildet sich sofort TaN, welches sich auch durch Abbau von  $Ta_3N_5$  herstellen lässt [41]. Somit kann angenommen werden, dass die bekannten Intermediate TaON bzw.  $TaNCl_3$  die Metall-Stickstoffbindung stabilisieren. Auch der Perovskit  $LaW(O,N)_3$  scheint nur durch die Anwesenheit von Sauerstoff stabil zu sein, die Darstellung sauerstofffreier Präparate gelang bisher nicht. Es bildete sich sofort  $W_2N$  [42]. Vielleicht ist das Ion  $W^{6+}$  in einer reinen Koordination durch Stickstoff nicht stabil. Neuerdings wird von *Jacobs* als Grund für die erfolgreiche Darstellung von vielen Nitriden die Stabilisierung durch geringe Mengen Sauerstoff angenommen [43]. Es bleibt festzuhalten, dass bei Normaldruck die höchsten Oxidationsstufen der Metalle oft nur durch induktive Stabilisierung realisiert werden können. Tatsächlich ist in der Literatur kein multinäres Nitrid bekannt, das nicht auf diese Weise stabilisiert wäre.

#### Literatur:

- [1] L. Suchow, Inorg. Chem., 1978, Vol 17/7, S 2041
- [2] R. Marchand, Y. Laurent, J. Guyader, P. L'Haridon, P. Verier, J. Euro. Ceram. Soc., 1991, Vol 8, S 197ff
- [3] A.F. Hollemann, E. Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, Verlag de Gruyter, 1995
- [4] W. Schnick, Angew. Chem., 1993, Vol 105, S 846ff
- [5] F. J. DiSalvo, Mater. Sci. Forum, 2000, Vol 325/326, S 3ff
- [6] N. E. Brese, M. O' Keeffe, Struct. Bond., 1992, Vol 79, S 307ff
- [7] D. H. Gregory, J. Chem. Soc. Dalton, Trans., 1999, S 259ff
- [8] M. Jansen, H. P. Letschert, Nature, 2000, Vol 404, S 980ff
- [9] C. C. Yu, S. Ramanathan, F. Sherif, S.T. Oyama, J. Phys. Chem., 1994, Vol 98, S 13038ff
- [10] M. Taneike, F. Abe , K. Sawada, Nature, 2003, Vol 424, S 294ff
- [11] B. Zhu, J. Mardell, G.L. Kelly, J. Mater. Eng. Perform., 2004, Vol 13/4, S 481ff
- [12] S. Yamanaka, Ann. Rev. Mater. Sci., 2000, Vol 30, S 53ff
- [13] S. Yamanaka, K. Hotehama, H. Kawaji, Nature, 1998, Vol 392, S 580ff
- [14]: L. E. Toth, „Transition Metal Carbides and Nitrides“, Academic Press, 1971

- [15] J. Lang, Y. Laurent, M. Maunaye, R. Marchand, *Prog. Crystal Growth Charact.*, 1979, Vol 2 S 207ff
- [16] F. Benesovsky, „Ullmanns Encyklopedie der Technischen Chemie“, Verlag Chemie, 1979, Band 17 S 315ff
- [17] O. Reckeweg, J.C. Molstad, F.J. DiSalvo, *J. Alloys Comp.*, 2001, Vol 315, S. 134ff
- [18] R. Niewa, F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.* 1998, Vol 10 S 2733ff
- [19] D. H. Gregory, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, Vol 215, S 301ff
- [20] F. J. DiSalvo, S. J. Clarke, *Curr. Op. Solid State Mater. Sci.*, 1996, Vol 1 S 241
- [21] R Niewa, H. Jacobs, *Chem. Rev.*, 1996, Vol 96, S 2053ff
- [22] D.P. Thompson, *Mater. Sci. Forum*, 1989, Vol 47, S 21ff
- [23] R. Metselaar, *Pure Appl. Chem.*, 1994, Vol 66/9, S 1815ff
- [24] W. Schnick, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.*, 1997, Vol 3/5, S 679ff
- [25] A. Simon, *Coord. Chem. Rev.*, 1997, Vol 163, S 253ff
- [26] R. B. King, *Can. J. Chem.*, 1995, Vol 73, S 963ff
- [27] R. Kniep, *Pure Appl. Chem.*, 1997, Vol 1 S 185ff
- [28] G. Hägg, *Z. Phys. Chem. B*, 1931, Vol 12 S 33ff
- [29] R. E. Rundle, *Acta Cryst.*, 1948, Vol 1 S 180ff
- [30] W. Hume-Rothery, *Philos. Mag.*, 1953, Vol 44, S 1154
- [31] H. Krebs, *Acta Cryst.*, 1956, Vol 9 S 95ff
- [32] H. Bilz, *Z. Phys.*, 1958, Vol 153, S 338ff
- [33] K. Schwarz, *Crit. Rev. Solid State Mater Sci*, 1987, Vol 13/3, S 211ff
- [34] W. Frankenburger, L. Andrussow, F. Dürr, *Z. Elektrochem.*, 1928, Vol 34/9, S 632ff
- [35] K. Suzuki, T. Kaneko, H. Yoshida, Y. Obi, H. Fujimori, H. Morita, *J. Alloys Comp.*, 2000, Vol 306 S 66ff
- [36] R. Juza, K. Langer, K. von Benda, *Angew. Chem.*, 1968, Vol 80/10, S 373ff
- [37] G. Cordier, A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau, *Angew. Chem.*, 1989, Vol 101/2 S 204
- [38] P. Höhn, S. Haag, W. Milius, R. Kniep, *Angew. Chem.*, 1991, Vol 103/7, S 874f
- [39] J. Etourneau, J. Potier, F. Menil, *J. Alloys Comp.*, 1992, Vol 188 S 1ff
- [40] J. Strähle, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1973, Vol 402 S 47ff
- [41] M. H. Tsai, S. C. Sun, H. T. Chiu, C. E. Tsai, S. H. Chuang, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, Vol 67/8, S 1128
- [42] P. Bacher, P. Antoine, R. Marchand, P.L'Haridon, Y. Laurent, G. Roult, *J. Solid State Chem.*, 1988, Vol 77/1, S 67ff
- [43] H. Stegen, H. Jacobs, *Z. anorg. Allg. Chem.*, 2000, Vol 626, S 639

### 1.3 Klassische Verfahren zur Darstellung (multinärer) Nitride

Da die Entwicklung neuer Reaktionspfade zu Nitriden Schwerpunkt dieser Arbeit ist, erscheint es sinnvoll bereits etablierte oder bekannt-problematische Reaktionsrouten zu den Verbindungen zuvor zu diskutieren. Wie aus dem vorherigen Abschnitt hervorgeht, zeigen sich in Nitriden höchst unterschiedliche Bindungssituationen und zugleich physikalische Eigenschaften, die sich auch in ihrer präparativen Zugänglichkeit widerspiegeln [1,2].

#### a) Synthese aus den Elementen (Direktnitridierung, Azotierung):

Dieser Syntheseweg ist sicherlich der älteste. Er entspricht dem Umsatz von Elementen an Luft (unter Sauerstoff) zu Oxiden. Wegen der oben diskutierten mangelnden Reaktivität von Stickstoff, erfordert dieser Weg hohe Temperaturen, so dass nur die stabilsten Nitride so dargestellt werden können (Ausnahme:  $\text{Li}_3\text{N}$ ). TiN kann bei 1 atm  $\text{N}_2$  und  $1600^\circ\text{C}$  so hergestellt werden [3]. Allerdings zeigte sich in einigen Arbeiten, dass TiN nicht stöchiometrisch vorliegt [4]. Auch  $\text{Si}_3\text{N}_4$  lässt sich durch Direktnitrierung herstellen, wobei dieser Ansatz aber heute an Bedeutung verloren hat. Man erhält es besser aus der Zersetzung des Imids („Diimid-Verfahren“, siehe unten).

Theoretische Untersuchungen belegen die generelle Schwierigkeit der Direktnitrierung. Es wurde berechnet, dass auf diesem Weg (unter Atmosphärendruck) maximal Mononitride der Übergangsmetalle der Formel MN hergestellt werden können. Höhere Nitride wie z.B.  $\text{Zr}_3\text{N}_4$  sind so nicht zugänglich, meist resultieren niedrigere Nitride  $\text{MN}_x$  ( $x < 1$ ) [5].

Eine gewisse Variation stellt der Umsatz von Oxiden mit Kohlenstoff unter  $\text{N}_2$  dar („Carbothermische Verfahren“). Es zeigt sich aber, dass meist unreine Produkte erhalten werden, insbesondere Carbonitride, Oxidcarbide, Oxidnitride etc. Dies liegt an der oft vollständigen Mischbarkeit der binären Phasen untereinander [6,7].

#### b) Synthese aus den aktivierten Elementen

Ein oft gewählter Ansatz, die Synthese aus den Elementen zu erleichtern besteht darin, einen oder beide Reaktanden zu „aktivieren“. Metallamalgame werden unter  $\text{N}_2$  bei höherer Temperatur zersetzt. Das resultierende fein verteilte Metall reagiert schneller mit dem Stickstoff. Dies ist z.B. im Falle von Mn dokumentiert [8]. Die Methode ist prinzipiell der

Oxid-Chemie entlehnt, in der aktivierte Oxide ebenfalls nach der Amalgam-Methode hergestellt werden [9].

Die Erkenntnis, dass aktivierter Stickstoff schneller reagiert, ist sehr alt. Durch Glimmentladung wurde 1913 der sog. „Struttische Stickstoff“, also atomarer Stickstoff, hergestellt und nachfolgend weiter untersucht [10]. Heute kennt man viele physikalische Methoden der Aktivierung, die Gängigsten sind Mikrowellen-, und Plasmaaktivierung. *zur Loyer* stellte auf diesem Weg mehrere binäre Nitride dar [11]. *Vajenine* berichtete die Synthese des  $Ta_2N_3$  [12]. Durch doppelte Aktivierung ist vor kurzem die Synthese von  $Na_3N$  (und  $K_3N$ ) gelungen [13]. Die Methode der Tieftemperatur-Atomstrahlabscheidung mit ausschließlich aktivierten Edukten ist ein effizienter Weg zur Synthese dieser lange gesuchten, thermolabilen Verbindungen [14] und dieser Umstand unterstreicht erneut die Bedeutung der Entwicklung und Auslotung neuer Reaktionspfade.

c) Festkörpersynthese zwischen Elementen und Elementnitriden oder zwischen reinen Elementnitriden

Dies ist der übliche Weg zur Herstellung der Nitridometallate. Alkali-, oder Erdalkalimetallnitride werden mit Elementnitriden oder den reinen Elementen umgesetzt. Seit den Arbeiten von *Juza* ist dieser Pfad der populärste Zugang zu ternären Nitriden. Arbeitsgruppen um *Kniep*, *DiSalvo*, *Clarke* und *Gregory* verfolgen ihn konsequent. Oft werden zur Steigerung der Kristallinität noch Zusätze als Flußmittel („fluxes“) beigefügt. Bewährt haben sich Li, Na oder  $NaN_3$ , sowie LiCl [15]. Weniger geeignet ist  $NH_4Cl$ , es greift oft die Produkte an [16].

d) Umsatz von Elementen und Elementverbindungen in strömendem Ammoniak

Diese Methode stellt im Prinzip eine weitere Form der Aktivierung von Stickstoff dar und hat sich bei der Nitridsynthese sehr bewährt. Ammoniak ist ab  $185^\circ C$  thermodynamisch instabil. Doch aufgrund der retardierten Zerfallskinetik ist eine Thermolyse erst ab  $550^\circ C$  bemerkbar [17]. Das chemische Potential von „N“ und „H“ ist dementsprechend sehr hoch, da sich beide im Zerfallsgleichgewicht im „statu nascendi“ befinden. Dennoch ist die Gleichgewichtslage sehr ungünstig. Untersuchungen belegen, dass bei  $700^\circ C$  nur 3.8% zerfallen sind, bei  $800^\circ C$  sind es gerade einmal 4 % [18]. Hier kommt nun der Vorteil des strömenden Ammoniaks ins Spiel. Durch ständige Zufuhr von nicht dissoziiertem  $NH_3$  wird das Gleichgewicht ständig

gestört, effektiv stellt es sich nicht ein. Dies führt dazu, dass  $\text{NH}_3$  bezüglich seines Zerfallsgleichgewichtes instabil wird, woraus sich die hohe Aktivität von N und H erklärt. Die exakte mathematische Behandlung findet sich in der Literatur [19]. Experimentell lässt sich der Vorteil der Umsetzung in Ammoniak gegenüber der in  $\text{N}_2$  nachweisen, indem man die Reaktionsbedingungen und die jeweils gebildeten Produkte vergleicht. Zur Synthese und Stabilisierung von  $\text{Mo}_2\text{N}$  wird bei  $1020^\circ\text{C}$  ein  $\text{N}_2$ -Druck von 10 atm benötigt (bereits 100 atm bei  $1380^\circ\text{C}$ ), andererseits wird zur Synthese des höheren Nitrids  $\text{MoN}$  unter  $\text{NH}_3$  nur eine Temperatur von  $1000^\circ\text{C}$  und Normaldruck benötigt. Versuche zur Darstellung von  $\text{MoN}$  unter  $\text{N}_2$ -Druck waren bis zu 300 atm erfolglos [20,21]. Zur Herstellung stickstoffreicher Nitride bei tieferen Temperaturen wird demnach die Präsenz von Ammoniak relevant sein. Allerdings gilt zu beachten, dass strömender Ammoniak in gleicher Weise ein potentes Reduktionsmittel ist, d.h. eine Reduktionsreaktion ist die ständige Gefahr bei dieser Art der Nitridsynthese.

Neben den Elementen und Elementnitriden wurden bis dato auch viele andere Ausgangsverbindungen mit Ammoniak umgesetzt, insbesondere Halogenide, Oxide, Sulfide und Hydride. Hier liegt aber der Grund für die vielfach beobachteten Verunreinigungen, die bereits oben diskutiert worden sind. Thermodynamische Darstellung mittels Ellingham-Diagrammen belegen, dass nur ausgewählte Verbindungen mit Ammoniak vollständig zu Nitriden umgesetzt werden können [17]. Meist wurden diese Rechnungen aber gar nicht durchgeführt und der vollständige Umsatz wird nur angenommen. Zudem ist eine Entscheidung zwischen Nitrid und Oxidnitrid analytisch schwierig. Natürlich hat die Verwendung von oxidischen Vorstufen Vorteile, so sind sie schnell und einfach herstellbar. Allerdings ist bei keiner dieser so hergestellten Phasen die Abwesenheit von Sauerstoff zweifelsfrei bewiesen. Die erste dokumentierte derartige Synthese ist die Herstellung von „ $\text{ZnGeN}_2$ “ via Ammonolyse von  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  [22]. Zwischen  $800$  und  $810^\circ\text{C}$  bildet sich ein kristallines Produkt, das strukturell nicht von einem  $\text{ZnGeN}_2$  zu unterscheiden ist, welches aus  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  und  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  hergestellt wurde. Dennoch beinhaltet das pulverförmige Ammonolyseprodukt noch Verunreinigungen von Sauerstoff. Über  $810^\circ\text{C}$  zerfällt das Präparat, unter  $800^\circ\text{C}$  ist die Sauerstoffkontamination sehr hoch. Es ist in dieser Arbeit ein Beleg erbracht, dass Oxidnitride und Nitride isostrukturell sein können und dass der komplette Umsatz auch bis zum Zerfall der Verbindung nicht gelingt. Diese sehr interessante frühe Arbeit wurde anscheinend vergessen und erst eine 20 Jahre ältere Arbeit greift diesen Ansatz erneut auf [23].



Weiter oben wurde erwähnt, dass die Synthese von  $Zr_3N_4$  mittels  $N_2$  bei Normaldruck nicht möglich ist. Sie ist aber durch Umsatz von  $ZrCl_4$  mit  $NH_3$  gelungen [24]. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, dass das in-situ entstehende  $ZrNCl$  das  $Zr^{4+}$  stabilisiert (siehe oben). Dies ist somit ein Beispiel, wo der Umsatz komplett gelingt und erneut ein Beleg, wie Reaktionsprodukte und Reaktionsführung die Bildung des Produktes beeinflussen.

#### e) Umsatz bei hohen Drücken

Die Anwendung hoher  $N_2$ -Drücke sollte die Synthese von Nitriden begünstigen. So ist z.B. die Synthese von  $Zr_3N_4$  und  $Hf_3N_4$  durch Umsatz von  $ZrN$  bzw.  $HfN$  und  $N_2$  bei Temperaturen zwischen  $2500-3000^\circ C$  und Drücken zwischen 16 und 18 GPa gelungen [25]. Hochdruckphasen von  $Si_3N_4$ ,  $Ge_3N_4$  und  $P_3N_5$  sind dokumentiert [26, 27, 28]. Hinweise auf die Existenz von  $MN_2$  ( $M = Os, Ir, Pt$ ) über 50 GPa und  $2300^\circ C$  wurden beschrieben [29] und Hochdruckphasen von  $Ta_3N_5$  und  $WN_2$  wurden kürzlich vorhergesagt [30]. Man sieht, dass dieser junge Zweig der Nitridsynthese Potential birgt und durch moderne DAC-Techniken (diamond anvil cell), mit welchen höchste Drücke erreicht werden können, interessante metastabile Verbindungen herstellbar sind. Selbst elementarer Stickstoff kann bei  $2900^\circ C$  und 115 GPa in einen kristallinen Festkörper mit N-N-Einfachbindungen überführt werden [31]! Niedere Reaktionsdrücke (Autoklaventechnik) führen zur Substanzklasse der Erdalkalimetalldiazenide  $BaN_2$ ,  $SrN_2$  und  $SrN$ , welche die Diazenidgruppe  $(N=N)^{2-}$  enthalten [32, 33].

#### f) Umsatz durch Thermolyse von anorganischen Amiden und Aziden

Ein weiterer Zugang zu Nitriden besteht im thermischen Abbau von geeigneten Elementamiden bei moderaten Temperaturen. Es sind viele Untersuchungen zur Synthese von Amiden bekannt geworden und es gibt mehrere Monographien, die darüber berichten [34-45]. Bei den Amiden gilt im Prinzip dasselbe wie bei den Nitriden: sie sind bei hoher Temperatur, welche zur Kristallzüchtung benötigt werden, nicht stabil. Deshalb müssen sie, analog zu den Nitriden, mittels Hochdruckmethoden stabilisiert werden, in diesem Fall mit Ammoniak. Das ammonothermale Verfahren wurde von Juza und Jacobs entwickelt [46, 47] und insbesondere von Jacobs systematisch angewandt [47]. Die Erkenntnisse, die hieraus gewonnen wurden, sind mit Grundlage dieser Doktorarbeit. Wichtig ist, dass in ausgewählten Beispielen die Umwandlung Amid-Nitrid gelungen ist, allerdings nur für binäre Nitride. Kein ternäres Nitrid

oder Nitridometallat konnte auf diese Weise erhalten werden. Ammoniak unter Hochdruck ist somit kein Medium zur Synthese von kristallinen multinären Nitriden. Ebenfalls sehr wichtig ist die Erkenntnis von Jacobs, dass isolierte Amidometallate auch bei der Thermolyse unter Inertgas keine ternären Nitride liefern. In allen Untersuchungen stellten Jacobs und seine Mitarbeiter fest, dass vorher Zerfall und Verflüchtigung einer Komponente stattfindet.

Was Azide betrifft, so ist der Stand der Literatur sehr überschaubar. „Bariumpernitrid“,  $\text{Ba}_3\text{N}_4$  wurde durch Zersetzung von  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  hergestellt [48]. Es stellte sich allerdings im Nachhinein heraus, dass es sich um eine Mischung von  $\text{Ba}_3\text{N}_2$  und  $\text{BaN}_2$ , also Bariumdiazenid (mit der  $\text{N}_2^{2-}$ - Baueinheit) handelte [33]. Binäre metastabile Nitride wie z.B.  $\text{Cu}_3\text{N}$  und  $\text{Cd}_3\text{N}_2$  sind auch über die entsprechenden Azide darstellbar [49, 50]. Sonst werden Azide nur zur in-situ-Herstellung hochdispenser Metalle benutzt. Diese Technik ist also der „Amalgam-Methode“ äquivalent und wurde erfolgreich im nitridischen und oxidischen System zur Synthese ternärer Verbindungen eingesetzt [51, 52].

## Literatur

- [1] R. Juza, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1966, Vol 9, S 81ff
- [2] D.R. Glasson, S.A.A. Jayaweera, J. Appl. Chem., 1968, Vol 18, S 65ff
- [3] P. Ehrlich, Z. anorg. Allg. Chem., 1949, Vol 259, S 1ff
- [4] A. Christensen, S. Fregerslev, Acta Chem. Scand. A, 1977, Vol 31/10, S 861ff
- [5] P. C. P. Bouten, A. R. Miedema, J. Less-Comm. Met., 1979, Vol 65, S 217ff
- [6] R. Kieffer, H. Nowotny, P. Ettmayer, G. Dufek, Z. Metallk., 1971, Vol 26/7, S 701ff
- [7] O. Schmitz-Dumont, “Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen” 1966, Nr. 1757
- [8] F. Lihl, P. Ettmayer, A. Kutzelnigg, Z. Metallk., 1962, Vol 53, S 715ff
- [9] R. Hoppe, J. Solid State Chem., 1986, Vol 64, S 372ff
- [10] E. Tiede, H. Chomse, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 1930, Vol 63, S 1839ff
- [11] J. D. Houmes, H.C. zur Loye, Chem. Mater., 1996, Vol 8, S 2551ff
- [12] D. Fischer, M. Jansen, Angew. Chem.- Int Ed., 2002, Vol 41/10, S 1755ff
- [13] D. Fischer, Z. Cancarevic, J.C. Schön, M. Jansen, Z. anorg. allg. Chem., 2004 Vol 630/1, S. 156ff
- [14] Christiane Leben (Diplomarbeit) Uni Bonn, 1994 und darin zitierte Vorarbeiten
- [15] O. Glemser, M. Fild, Z. anorg. Allg. Chem., 1964, Vol 332, S 257ff
- [16] J. Lang, Y. Laurent, M. Maunaye, R. Marchand, Prog. Crystal Growth Charact., 1979,

Vol 2, S 207ff

- [17] K.T. Jacob, R. Verma, R. M. Mallya, *J. Mater. Sci.*, 2002, Vol 37, S 4465
- [18] M. Mesrine, N. Grandjean, J. Massies, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, Vol 72/3, S 350ff 3.8-4
- [19] M. Katsura, *J. Alloys Comp.*, 1992, Vol 182, S 91ff
- [20] H. Jehn, P. Ettmayer, *High Temp.–High Press.*, 1976, Vol 8 S 83ff
- [21] H Jehn, P. Ettmayer, *J. Less-Comm. Met.*, 1978, Vol 58, S 85
- [22] M. Maunaye, J. Lang, *Mat. Res. Bull.*, 1970, Vol 5, S 793ff
- [23] S. H. Elder, L. H. Doerrer, F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.*, 1992, Vol 4/4, S 928ff
- [24] M. Lerch, E. Fuglein, J. Wrba, *Z. anorg. Allg. Chem.*, 1996, Vol 622/2, S 367ff
- [25] A. Zerr, G. Miehe, R. Riedel, *Nat Mater*, 2003, 2/3, S 185
- [26] A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fueß, P. Kroll, R. Böhler, *Nature*, 1999, Vol 400, S 340ff
- [27] K. Leinenweber, M. O’Keeffe, M. Somayazulu, H. Hubert, P.F. McMillan, G.H. Wolf *Chem. Eur. J.*, 1999, Vol 5, S 3076ff
- [28] K. Lanskron, H. Huppertz, J. Senker, W. Schnick, *Angew. Chem.-Int. Ed.*, 2001, Vol 40 S 2643
- [29] E. Gregoryanz, C. Sanloup, M. Somayazulu, J. Badro, G. Fiquet, H.K. Mao, H. J. Hemley, *Nat. Mater.* 2004, 3, 294ff
- [30] P. Kroll, T. Schröter, M. Peters, *Angew. Chem.-Int. Ed.* 2005, Vol 44, S 4249ff
- [31] M. I. Eremets, A. G. Gavriiliuk, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko, R. Boehler, *Nat. Mater.*, 2004, Vol 3, S 558
- [32] G. Auffermann, Y. Prots, R. Kniep, *Angew. Chem.-Int. Ed.*, 2001, Vol 40, S 547ff
- [33] G. V. Vajenine, G. Auffermann, Y. Prots, W. Schnelle, R. K. Kremer, A. Simon, R. Kniep, *Inorg. Chem.*, 2001, Vol 40, S 4866
- [34] J. J. Lagowski, „The Chemistry of Nonaqueous Solvents“, 1967, Vol 2, Academic Press
- [35] D. Nicholls, „Topics in Inorganic and General Chemistry : Inorganic Chemistry in Liquid Ammonia“, 1979, Monograph 17, Elsevier Press
- [36] L. F. Audrieth, J. Kleinberg, „Non-Aqueous Solvents“, 1953, Verlag Wiley
- [37] G. W. Fowles, D. Nicholls, *Quart. Rev.*, 1962, Vol 16, S 19ff
- [38] E. C. Franklin, *Am. Chem. J.*, 1912, Vol 47, S 285ff
- [39] J. Jander, „Anorganische und Allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak“, 1966, Verlag Vieweg
- [40] F. W. Bergstrom, W. C. Fernelius, *Chem. Rev.*, 1933, Vol 12/1, S 43ff
- [41] R. Levine, W. C. Fernelius, *Chem. Rev.*, 1954, Vol 54/3, S 449ff

- [42] G. W. Watt, *J. Chem. Edu.*, 1957, Vol 34, S 538ff
- [43] W. C. Fernelius, G. B. Bowman, *Chem. Rev.*, 1940, Vol 26, S 3ff
- [44] G. W. A. Fowles, *Proc. Inorg. Chem.*, 1964, Vol 6, S 1ff
- [45] R. Juza, H. Jacobs, *Angew. Chem.*, 1966, Vol 78/3, S 208
- [46] R. Juza, H. Jacobs, H. Gerke, *Ber. Bunsen.*, 1966, Vol 70/9-10, S 1103ff
- [47] H. Jacobs, D. Schmidt, *Curr. Top. Mater. Sci.*, 1982, Vol 8, S 381ff
- [48] S. Salot, J. C. Warf, *Inorg. Chem.*, 1974, Vol 13/7, S 1776f
- [49] J.L. Choi, E.G. Gillan, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 7385ff
- [50] F. Karau, W. Schnick, *Z. anorg. allg. Chem.* 2007, 633, 223ff
- [51] K. Landskron, E. Irran, W. Schnick, *Chem. Eur. J.*, 1999, Vol 5/9, S 2548ff
- [52] D. Trinschek, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, Vol 38/1-2, S 133ff

### 1.4.1 Die Chemie im flüssigen Ammoniak und die Adaption des Sol-Gel-Prozesses auf nicht-oxidische Systeme

Wie im vorigen Kapitel bereits angesprochen, wurden Amide schon sehr frühzeitig untersucht. Grundlegend ist, dass all diese Synthesen in flüssigem Ammoniak durchgeführt wurden. Somit kann man schon von einer Lösemittel-basierenden Chemie im nicht-oxidischen System sprechen. Der „Vater“ dieser Chemie ist *Edward C. Franklin*, der bereits in den späten 1890er Jahren mit seinen grundlegenden Untersuchungen in flüssigem Ammoniak begann. Seine umfangreiche Arbeiten sind in seinem berühmten Werk „The Nitrogen System of Compounds“ zusammengefasst [1]. Tabelle 2 gibt einen Überblick über „analoge“ Verbindungen im wässrigen bzw. nichtwässrigen System:

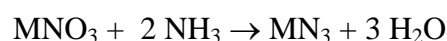
<b>Funktion</b>	<b>In NH<sub>3</sub></b>	<b>In H<sub>2</sub>O</b>
Säure	NH <sub>4</sub> Cl, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	HCl, HNO <sub>3</sub>
Base	KNH <sub>2</sub>	KOH
Säureanhydrid (Säureanammionid)	P <sub>3</sub> N <sub>5</sub> , „C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> “	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , CO <sub>2</sub>
Basenanhydrid (Basenanammionid)	Li <sub>3</sub> N, Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O, MgO

*Tabelle 1.2: Verbindungen gleicher Funktion in NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O*

Es erklärt sich z.B. fast zwangsläufig die oben festgestellte Tatsache, dass man die meisten Nitride nicht im NH<sub>4</sub>Cl-flux kristallisieren kann, da die basischen Metallnitride mit der „Säure“ sofort reagieren. Nur bei „Säureanhydriden“, wie z.B. P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> ist dies gelungen [2]. Es erklärt sich aus dem gleichen Grund, warum Halogenide, obwohl in Ammoniak sehr gut löslich (Löslichkeit J > Br > Cl, Fluoride sehr schlecht löslich) keine geeigneten Vorstufen für Amide sind. Die durch Ammonolyse in-situ gebildete Säure NH<sub>4</sub>X reagiert in einer Neutralisationsreaktion zurück zum Halogenid bzw. Nitridhalogenid (So ist bekannt, dass ZnGeN<sub>2</sub> mit NH<sub>4</sub>Cl zurück zum Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> reagiert [3], Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> reagiert mit NH<sub>4</sub>Cl zum MgCl<sub>2</sub> [4]). Dies ist natürlich insbesondere bei der angedachten Niedertemperatursynthese von Nitriden via Amide fatal, da das Nitridhalogenid bis zu so hohen Temperaturen stabil sein kann, dass metastabile, reine Nitride schon wieder instabil werden. (z.B. geht TiN direkt aus dem TiNCl hervor, das hypothetische Ti<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tritt hierbei nicht auf [5]). Die „Amphoterie“ erklärt sich ebenfalls vollkommen analog zu den bekannten wässrigen Systemen.

Ein Mitbegründer von weiteren chemischen Grundlagen ist *Otto Schmitz-Dumont*. Zwar kann man definitiv nicht von Sol-Gel Prozessen reden, doch gewisse chemische Wesensinhalte, d.h. ammono-, und aquo-Komplexchemie, Kondensationsreaktionen und Polymerisationen in Lösung, Alterungserscheinungen der Polymere und kolloidales Verhalten unter geeigneten Bedingungen wurden von ihm prinzipiell erkannt und systematisch untersucht [6-11]. Das Problem der historischen Einordnung der Sol-Gel-Chemie ist prinzipiell prekär. Denn wie schon *Helmut Schmidt* in einer frühen Arbeit ausführte, sind einige Arbeitsschritte des Prozesses in der Tat sehr lange bekannt [12,13]. Der Grund, warum der Anorganiker nicht von Sol-Gel-Chemie redet, liegt einfach darin begründet, dass der Begriff von Kolloidchemikern und Materialforschern eingeführt wurde, die allerdings zuerst das Potential dieses Prozesses zur Formgebung und Morphologiesteuerung der so synthetisierten Produkte erkannten [14]. Schmitz-Dumont zeigte nun durch vergleichende Studien, dass viele Parallelen zwischen wässrigen und nicht-wässrigen Kondensationsreaktionen bestehen [15,16]. Er konnte auf die Resultate von Franklin im Ammonosystem zurückgreifen und machte sich die Komplextheorie von Werner [17] zu Eigen. Seine wichtigsten Erkenntnisse seien kurz zusammengefasst:

- der Grund der amorphen Natur der Amide liegt darin, dass es sich bei binären Amididen um hochpolymere kovalente Koordinationsverbindungen handelt. Ternäre amorphe Amidometallate sind dementsprechend ionische Verbindungen mit einem anionischen kovalenten Makromolekül, in das die Kationen eingelagert sind (Polyelektrolyt-Charakter) [18].
- Durch basenkatalysierte (KNH<sub>2</sub>) Kondensation molekularer Ausgangsverbindungen entstehen als Zwischenstufen zwei-, drei-, und mehrkernige Oligomere, welche durch Säuren (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) wieder zerlegt werden können. Dieser Vorgang ist äquivalent zur Verolung im wässrigen System [19].
- Der Abbau der amorphen Amide zu amorphen Nitriden verläuft oft topotaktisch, das Produkt kann den Abbau katalysieren („Keimbildungskatalyse“) [20].
- Als Ausgangsverbindungen kommen insbesondere Nitrate in Frage, welche mit KNH<sub>2</sub> umgesetzt werden. Nitrate haben eine den Halogeniden vergleichbare Löslichkeit, erfahren allerdings im Gegensatz zu ihnen keine unkontrollierbare Ammonolyse. Problematisch ist bei den Nitraten, dass sie mit Amididen zu explosiven Aziden reagieren können [21,22]:



- Sauerstoff und sauerstoffhaltige (protische) Verbindungen müssen ausgeschlossen werden. Gezielte Einführung von Alkoholen (Alkoholat-, bzw. Alkoxid-Bildung) führte zur irreversiblen Bildung von Element-Sauerstoff-Bindungen, welche schließlich zum Oxid führen, d.h. reine Nitrid-Bildung ist nicht mehr möglich. Auch die Ammonolyse von Alkoxiden verläuft gar nicht oder unvollständig [23].
- Alterung und Quervernetzung der Polymere tritt analog zum Aquosystem auf, allerdings bei wesentlich tieferen Temperaturen (-78°C) und wesentlich rascher. Der Übergang von einem voluminösem, lockerem Niederschlag zu einem Dichtgepackten kann visuell verfolgt werden. Bei Amidometallaten führt dies mit der Zeit zur Bildung eines zweiphasigen Systems von kovalentem amorphen Makromolekül und ionischem freiem Alkalimetallamid [24]
- Durch Zusatz von anderen O-freien Substituenten (organische Amine etc.) kann die Reaktivität und Löslichkeit der Polymere verändert werden. Kolloidale Suspensionen im nitridischen System sind so möglich [9].

#### **1.4.2 Der klassische (oxidische) Sol-Gel-Prozess**

Der Sol-Gel-Prozess ist in grundlegendster Art von *Jaques Livage* und *Helmut Schmidt* als Verfahren definiert worden, welches die Synthese oxidischer Netzwerke durch anorganische Polykondensationsreaktionen in Lösung ermöglicht [12, 25]. Während die Beobachtung der Sol-, bzw. Gel-Bildung schon sehr alt ist (*Alfred Lottermoser, Wolfgang Ostwald, Richard Zsigmondy*), kann man von der Geburtsstunde der Sol-Gel-Chemie als neuem Reaktionsweg durch die Arbeiten zur Darstellung sehr reiner Oxidgläser bei tieferen Temperaturen von *Berger, Schroeder, Roy* und *Dislich* sprechen [26-28]. All diesen Arbeiten lag zugrunde, dass man saubere Silicatgläser ohne Schmelzvorgang herstellen wollte. Alternativ müssen die Arbeiten von *Mazdiyasi* genannt werden, der die ersten kristallinen Oxidkeramiken via Sol-Gel-Prozesse synthetisierte [29-31]. Neben Gläsern und Keramiken können so auch organisch-anorganische Hybridmaterialien hergestellt werden, die als ORMOCERE (organically modified ceramics) bezeichnet werden und sehr bedeutsam geworden sind, da Eigenschaften anorganischer Festkörper und organischer Polymere vereint werden können [32, 33]. Außerdem können die Produkte in Form von Monolithen, Schichten, oder als poröse bzw. nanoskalige Pulver verarbeitet werden [34-36].

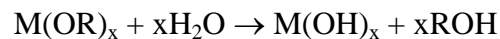
Als Ausgangssubstanzen kommen prinzipiell 2 große Stoffgruppen in Frage:

- anorganische lösliche Salze (Nitrate, Chloride, Sulfate, Oxalate, Acetate etc.)
- metallorganische Verbindungen (Alkoholate, Alkoxide,  $\beta$ -Diketonate)

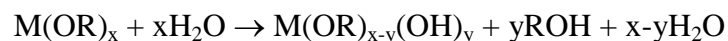
Letztere sind sehr reaktive Substanzen, welche oft mittels chemischer Modifikation (Addukte mit Komplexbildnern) sogar noch vorbehandelt werden müssen, da sie in wässriger Lösung heftig abreagieren [37]. Für die wichtigsten Elemente sind Alkoxide kommerziell erhältlich, ihre Chemie ist durchweg gut untersucht [38-41] und sie haben sich aufgrund ihrer Modifizierbarkeit und vielseitigen erfolgreichen Anwendungen gegenüber den anorganischen Salzen klar durchgesetzt. Die einzelnen Schritte sind inzwischen gut untersucht und sollen kurz erläutert werden [42-45]:

1. Schritt: Ligandenaustausch bzw. Hydrolyse des Metallkations zur Bildung von heteroleptischen Aquokomplexen:

Die elektronegativen Alkoxogruppen (-OR) erleichtern den nucleophilen Angriff am Metallzentrum, im Idealfall sollten reine Hydroxide bzw. hydratisierte Oxide entstehen. Es liegt also eine nucleophile Substitution ( $S_N$ ) vor:



Dieser Schritt wird allerdings nicht quantitativ ablaufen, ab einem gewissen Substitutionsgrad, der von sterischen und reaktionsspezifischen Punkten der sich bildenden Oligomeren abhängt (Acidität, Elektronegativität etc.) wird die Reaktion zum Stillstand kommen:



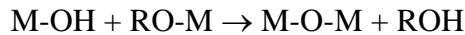
2. Schritt: Die Kondensationsreaktionen

Sobald die ersten OH-Funktion gebildet wurden, starten Kondensationsreaktionen, welche somit teilweise parallel zur Substitution ablaufen. Drei unterschiedliche Mechanismen können unterschieden werden:



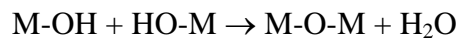
a) Alkoxolation:

Durch Reaktion einer HO- mit einer RO-Funktion wird eine Sauerstoffbrücke gebildet, wobei die Alkoholfunktion verdrängt wird:



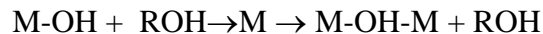
b) Oxolation:

Durch Reaktion zweier HO-Funktionen wird eine Sauerstoffbrücke gebildet, Wasser wird freigesetzt:

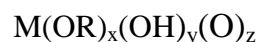


c) Olation:

Wenn das Metallzentrum unterkoordiniert ist (z.B. Anlagerung von Solvatmolekülen), kann eine Ausbildung von OH-Brücken und Eliminierung der Solvate (Alkohol bzw. Wasser) erfolgen:



Diese vier Reaktionstypen wandeln somit die molekularen Alkoxide sukzessive in ein anorganisches Polymer der Form:



um. Die Werte x, y, z, sowie Morphologie und Struktur des Netzwerkes hängen von dem jeweiligen Beitrag der einzelnen Schritte ab. Die Teilschritte werden beeinflusst von Parametern wie Wassermenge, Alkoholmenge, Anwesenheit von Katalysatoren und Komplexbildnern, Konzentration der Edukte, Wahl des Lösemittels, Temperatur, sowie Art der beteiligten Metalle und Alkylreste der Alkohole.

Noch komplizierter werden die Zusammenhänge, wenn verschiedene Metalle M vorliegen, d.h. ein multinäres Oxid hergestellt werden soll. Die verschiedenen Metallkationen ziehen unterschiedliche Hydrolyse- und Kondensationskinetiken nach sich und meist ist die Möglichkeit einer inhomogenen Elementverteilung im entstehenden Polymer gegeben. Es

existieren wenige Untersuchungen bezüglich der Kinetik der Netzbildung, meist muss sie in den Systemen von Interesse empirisch ermittelt werden [12].

Das Anwachsen des Netzwerkes bis zum (eigentlich unerwünschten) schwerlöslichem Niederschlag führt über zwei Stufen, welche dem Prozess ihren Namen geben: das Sol und das Gel. Ein „Sol“ ist per Definition eine kolloidal-disperse Lösung, d.h. die synthetisierten Gebilde in Lösung haben einen Durchmesser bis 100 nm [46, 47]. Die „Sole“ sind in der Regel nicht lange stabil, sie neigen, wenn nicht Vorkehrungen getroffen werden (Verdünnung, Oberflächenmodifizierung [48]), zur Ausbildung größerer Gebilde via Agglomeration. Man erhält entweder durch weitere Kondensationsreaktionen eine grob-disperse Suspension, oder, was das eigentliche Syntheseziel und der Suspension vorgelagert ist, ein „Gel“. Ein Gel ist per Definition ein kontinuierliche 3D-Netzwerkstruktur, welche sich durch das gesamte Volumen der ursprünglichen Lösung zieht [49]. Der Unterschied zwischen dem Gel und der Suspension besteht somit nur in dem Grad der Quervernetzung, welche eine Funktion der als Netzwerkstörer wirkenden restlichen Alkoxogruppen ist. Dieses Gel ist nun der Zustand des Polymers, der die Formgebung, d.h. das Casting ermöglicht. Dennoch, mit dem visuell beobachtbaren „Gelpunkt“ ist die Wandlung des Netzwerkes nicht abgeschlossen. Es schließt sich der Zustand des „Alterns“ an, d.h. durch weitere Kondensationsreaktionen wird die Mikrostruktur kontinuierlich verändert [47]. Das Netzwerk wird rigider, kontrahiert und schließlich schrumpft das Gel. Das eingeschlossene Lösemittel wird abgestoßen, es bildet sich ein zweiphasiges System, wobei der Gelzustand verloren geht, man nähert sich dem Zustand der Suspension. Dies wird als „Synerese“ bezeichnet [47]. In diesem Zustand kann es auch zu chemischen Inhomogenitäten kommen. So ist bekannt, dass in diesem Stadium lösliche Alkaliverbindungen aus dem Netzwerk in die ausgestoßene Lösemittelphase diffundieren können [50]. Durch vorsichtiges Entfernen des Lösemittels erhält man schließlich das poröse „Xerogel“, welches schließlich durch Verdichtung und Sintern in die kristalline Keramik überführt wird [47]. Das Sintern muss an Luft durchgeführt werden, um übrig gebliebene organische Reste pyrolytisch zu entfernen, Verdichtung ist notwendig, um die hohe Porosität, welche dem makroskopischen Kristallisationsvorgang entgegensteht, zu verringern.

Ziel des gesamten Prozesses ist es also, eine möglichst maximale homogene Verteilung der beteiligten Elemente bis zur diffusionskontrollierten Umwandlung in eine multinäre Keramik bzw. multinäres Glas zu erhalten. Die maximale Verteilung am Anfang wird durch Bereitstellung einer molekularen Lösung gewährleistet. Dennoch, durch die oben

angesprochenen kinetischen Faktoren kann der Grad an Inhomogenität während des Prozesses ständig zunehmen. Es können sich Domänen binärer Oxide bzw. Hydroxide unterschiedlicher Ausdehnung ausbilden, so dass man zum Zeitpunkt der Xerogel-Formation eigentlich ein nanoskopisches Komposit vorliegen hat, aber kaum einen atomar-dispersen Zustand. Man kann die Ausdehnung der Domänen dadurch verringern, dass man nicht verschiedene Alkoxide ko-hydrolysiert, sondern heterometallische Alkoxide, so genannte „single-source-Precursoren“ (Einkomponentenvorläufer) synthetisiert [51]. Diese zeigen oft eine andere Hydrolyse- und Kondensationskinetik, in der Regel werden die individuellen Unterschiede der im Molekül verknüpften Metallzentren etwas nivelliert, sprich angeglichen. Dennoch, die Umwandlung zur kristallinen Keramik erfolgt meist durch Sintern des Nanokomposites. Es erklärt sich so recht einfach die geringere Prozesstemperatur und die höhere Reinheit der Produkte. Im Vergleich zur klassischen keramischen Methode sind die Diffusionswege verringert (vom  $\mu\text{m}$ - in den  $\text{nm}$ -Bereich) und die Reaktionsgrenzflächen sehr groß [12,52].

Die strukturelle Entwicklung von der Lösung über das Gel zum Nanokomposit und schließlich zur ternären Keramik wurde am Beispiel des  $\text{BaTiO}_3$  ausführlich untersucht [53]. Mittels RDF-Analyse (radial distribution function), also der Fourier-transformierten Intensität aus der XRD-Messung, bei verschiedenen Temperaturen konnten inhomogene Polymerisation, Phasenseparation und Komposit-Bildung belegt werden. Das Komposit kommt nach der Auswertung dadurch zustande, dass aufgrund unterschiedlicher Hydrolysekinetiken der Alkoxidfunktionen Ba- bzw. Ti-reiche Alkoxo-Oxocluster entstehen, die untereinander verknüpft sind. Diese Verknüpfung wird durch die Pyrolyse der organischen Reste zerstört, es resultieren Nanodomänen von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{BaO}$ .  $\text{BaO}$  reagiert noch mit dem  $\text{CO}_2$  der Luft zum  $\text{BaCO}_3$  und das XRD-amorphe Komposit  $\text{TiO}_2/\text{BaCO}_3$  führt schließlich zur Bildung von kristallinem  $\text{BaTiO}_3$  bei  $650^\circ\text{C}$ . Die klassische keramische Umsetzung von  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  liefert sauberes  $\text{BaTiO}_3$  erst bei Temperaturen  $> 1300^\circ\text{C}$  und wiederholtem Mörsern [54].

### **1.4.3 Adaptionen auf nicht-oxidische Materialien**

Wie oben bereits angesprochen, ist das Studium von Ammonolysereaktionen verschiedener Substanzen in Lösung und die Untersuchung der resultierenden (partiellen) „Amide“ lange Forschungsgegenstand. Ansätze, die Amide als Vorstufen für nitridische Keramiken zu betrachten, kamen erst später auf [55-60]. Dennoch, bereits 1948 spekulierte der Chemiker *E. Wiberg* über die Darstellung von Bornitrid via Thermolyse der bei der Ammonolyse von

Borverbindungen (Halogenide, Borane) entstehenden Boramide und Imide [61]. Dieser Weg hat sich bekanntermaßen bewährt und durch intensive Studien im System B-N-H-(C) sind Intermediate und Bildungsmechanismen der sukzessiven thermolytischen Dehydrogenierung zum Aufbau von komplexen polyzyklischen B-N-Netzwerken gut verstanden [62]. Das gleiche gilt für die wichtige Verbindung  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , welche ebenfalls durch Thermolyse vom Ammonolyseprodukt des  $\text{SiCl}_4$ , das Siliciumdiimid  $\text{Si}(\text{NH})_2$ , erhalten werden kann [63]. Die systematische Erforschung startete hier in den 1960er Jahren, beginnend mit den Arbeiten von *Glemser* [64]. Weitere binäre Nitride wurden im Laufe der Jahre durch Ammonolysereaktionen von Halogeniden mit gasförmigem Ammoniak bei hohen Temperaturen hergestellt (insbesondere die binären refraktären Nitride). Wichtiger für die Zielsetzung dieser Arbeit sind Nitridsynthesen, welche von definierten, sprich greifbaren, Amidvorstufen starten und bei möglichst niedrigen Temperaturen ablaufen. Hier sind die Synthesen von  $\text{Zn}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Cd}_3\text{N}_2$ ,  $\text{CoN}$ ,  $\text{Ni}_3\text{N}$  und  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  zu nennen. All diese Verbindungen zeichnen sich durch thermische Instabilität aus. Sie sind nahezu ausschließlich durch langsame und schonende Zersetzung der Amide darstellbar. Tabelle 1.3 gibt einen Überblick. Wichtig ist nun zu erkennen, dass ausgehend von hochpolymeren Element-N-H-Verbindungen zahlreiche reine kristalline binäre Nitride erhalten wurden und sich dieses Erkenntnis auf Haupt- und Nebengruppenverbindungen übertragen lässt, d.h. prinzipiell verallgemeinerbar ist.

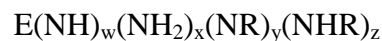
Verbindung	Mechanismus	Thermolyse-Temperatur	Literatur
$\text{Zn}_3\text{N}_2$	$\text{ZnR}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NH}_2)_2$	330 °C	65
$\text{Cd}_3\text{N}_2$	$\text{K}_2\text{Cd}(\text{SCN})_4 + 2 \text{KNH}_2 \rightarrow \text{Cd}(\text{NH})_2$	120 °C	65
$\text{Ni}_3\text{N}$	$\text{NiJ}_2 + \text{KNH}_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{NH})_2$	362 °C	66
$\text{CoN}$	$\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_3)_6 + 3 \text{KNH}_2 \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_2)_3$	70 °C	67
$\text{Sn}_3\text{N}_4$	$\text{SnCl}_4 + 4 \text{KNH}_2 \rightarrow \text{Sn}(\text{NH}_2)_4$	300 °C	68

*Tabelle 1.3: Synthese thermolabiler Nitride via Thermolyse von Amidien. Alle Reaktionen zu Amidien wurden in flüssigem  $\text{NH}_3$  durchgeführt.*

Es sei aber jetzt schon angemerkt, dass durch gezielte „Verunreinigungen“ die Kristallisation der Nitride absichtlich herausgezögert werden kann. Insbesondere

Kohlenstoffverunreinigungen, die durch Thermolyse elementorganischer Verbindungen auftreten, sind dazu befähigt (siehe weiter unten).

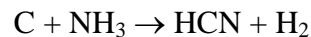
Die aus flüssigem  $\text{NH}_3$  erhaltenen Amide sind hochpolymer, d.h. in allen Lösemitteln unlöslich. Dies spielt bei thermolytischen Umwandlungen keine Rolle, problematisch wird es beim Versuch der Formgebung, d.h. des „Casting“-Prozesses. Weder Schichten noch Formkörper (insbesondere Fasern) sind so zugänglich. Deshalb hat es nicht an Versuchen gefehlt, Amide in Lösung zu bringen oder zu halten bzw. ihre Flüchtigkeit zu erhöhen. Wie oben bereits erwähnt bemerkte schon Schmitz-Dumont, dass im System Element-N-H, also den rein anorganischen Amidien, Zwischenstufen zwischen Startmolekül und resultierenden Polymer kinetisch instabil sind, die Polymerisation und Kondensation verläuft sehr schnell, die Elemente können eine hohe Koordinationszahl realisieren, da sie einem sterisch-kontrolliertem Reaktionsablauf entzogen sind. Andererseits ist aus dem oxidischen Sol-Gel-Prozess bekannt, dass das Gel hauptsächlich aus einem Hydroxo-Alkoxo-Netzwerk besteht. Kohlenstoffhaltige Liganden unterschiedlicher Raumbanspruchung können den Polymerisationsprozess verlangsamen und ab einem gewissen Polymerisationsgrad sogar zum Stillstand bringen. Es kann sich kein rigides 3D-verknüpftes Makromolekül mehr ausbilden, es bleibt eine gewisse strukturelle Flexibilität erhalten, welche die Löslichkeit verbessert. Zwangsläufig wurden Alkylamide der Elemente  $[\text{E}(\text{NHR})_x \text{ R}=\text{Alkylrest}]$  synthetisiert und unter  $\text{NH}_3$  umamminiert bzw. thermolysiert. Dies entspricht vollkommen der Hydrolyse von Alkoxiden im oxidischen System. Dieses Verfahren wurde sowohl in der Pulversynthese zur Darstellung von bulk-Materialien, als auch in der Gasphasensynthese zur Darstellung von Schichten angewandt [69-72]. Es zeigte sich, dass bis dato in allen dokumentierten Fällen der komplette Austausch der Liganden nicht funktioniert. Analog zum oxidischen Sol-Gel-Prozess resultiert also ein Polymer das mit der Formel



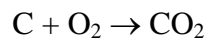
wiedergegeben werden kann. Dies ist nach der Franklinschen Terminologie nicht verwunderlich. Alle Alkylamide sind im Ammonosystem Säuren, d.h. sie haben keine Neigung vom Ammoniak ein Proton aufzunehmen. Direkt wurde das auch durch kinetische Messungen der Umamminierung von  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  mit  $\text{NH}_3$  belegt. Bereits Spuren von freiem Dimethylamin  $\text{HNMe}_2$  inhibieren die Ammonolyse, d.h. die Reaktion kehrt sich wieder um [73]). Das entstehende komplexe Polymer kann in Lösung stabil sein. So war es möglich

durch Umsatz von „TADB“ ( $\text{Cl}_3\text{Si-NH-BCl}_2$ ) mit Methylamin, eigentlich ein sterisch wenig anspruchsvolles Amin, das resultierende viskose Polymer in Hexan in Lösung zu halten [74]. Dies ermöglicht das Ziehen von Fasern, zum anderen können somit erstmals dip-coating-Prozesse angedacht werden. Tatsächlich kann man mit der Synthese und der Untersuchung der chemischen Reaktivität des TADB im AK Jansen von der Geburtsstunde des nicht-oxidischen Sol-Gel-Prozesses sprechen.

Der Kohlenstoff, der aus den chemisch nicht-austauschbaren Liganden herrührt, lässt sich auch pyrolytisch unter Inertbedingungen nicht austreiben. Systematische Untersuchungen unter verschiedenen Bedingungen belegen, dass weder unter Ar, noch  $\text{N}_2$  kohlenstofffreie Präparate erhalten werden können. Dies gelingt nur unter strömenden Ammoniak, wo ab  $1000^\circ\text{C}$  die Reaktion:



abläuft [75]. Diese Art den Kohlenstoff zu entfernen entspricht vollkommen der Pyrolyse im oxidischen System:



Allerdings läuft diese Reaktion bereits ab  $550^\circ\text{C}$  ab. Des Weiteren liegt ein großer Unterschied darin, dass auch chemisch gebundener Kohlenstoff durch  $\text{O}_2$  entfernt werden kann, dies ist im nitridischen System selten der Fall. Es resultieren Carbonitride, welche allerdings mittels XRD von reinen Nitriden schwer unterschieden werden können (siehe oben). Als eine Faustregel gilt, dass die Anwesenheit von freiem Kohlenstoff die Präsenz von Carbonitriden wahrscheinlich macht.

Es ist nun von entscheidender Bedeutung zu erkennen, dass durch die Notwendigkeit unter strömenden  $\text{NH}_3$  bei  $1000^\circ\text{C}$  zu arbeiten, im Hinblick auf die Synthese metastabiler Verbindungen wenig gewonnen ist. Denn Temperaturen von  $1000^\circ\text{C}$  und darüber sind schon die Domäne der klassischen keramischen Methode. Des Weiteren können in einem offenen System Edukte durch Sublimation verloren gehen (z.B. Sublimation von  $\text{Li}_2\text{NH}$ , siehe oben), was natürlich im Hinblick auf eine Einstellung eines gewünschten Elementverhältnisses ungünstig ist. Es zeigt sich, dass alle Verbindungen, welche in den letzten Jahren über molekulare Precursor hergestellt wurden und bei denen der Kohlenstoff zweifelsfrei durch  $\text{NH}_3$ -Thermolyse entfernt wurde auch ohne Precursormethodik zugänglich sind, d.h. eine

substantielle Verbesserung (z.B. Erniedrigung der Prozesstemperatur) liegt eigentlich gar nicht vor.

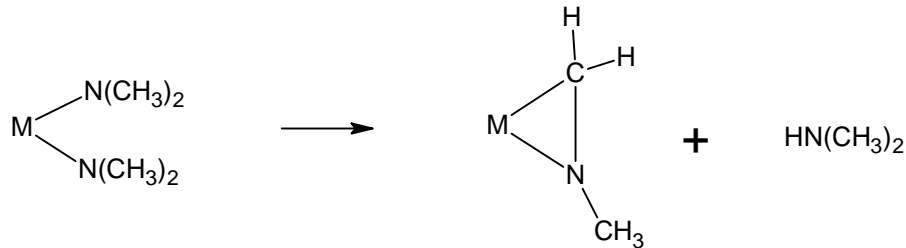
Wesentlich dramatischer ist der Stand der Literatur allerdings in den Fällen, in denen auf die Kohlenstoffentfernung verzichtet wird. Es resultieren stark kontaminierte Proben, die oft schon an ihrer Farbe (grau bis schwarz) als inhomogen zu erkennen sind. Raman-Daten, wenn vorhanden, zeigen charakteristische Banden von freiem Kohlenstoff, DTA-MS-Analysen unter O<sub>2</sub> zeigen die Bildung von CO<sub>2</sub>. Bedauerlicherweise werden oft nur XRD-Analysen durchgeführt, die allerdings, nach dem oben Gesagten, als absolut unzureichend zu bezeichnen sind. Der Verfasser dieser Arbeit hat zahlreiche Arbeiten gesichtet und kommt zu dem Schluss, dass in keiner publizierten Arbeit zum Thema „Precursorchemie“ im nicht-oxidischen Bereich, die Kohlenstoffproblematik, so sie relevant ist, je gelöst wurde. Damit ist, obwohl unzählige Arbeiten publiziert wurden, der Reaktionspfad eigentlich nicht sinnvoll entwickelt. Tabelle 1.4 gibt einen vergleichenden Überblick:

Edukt	Gehalt an C im Produkt	Literatur
H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Anwesend, nicht quantifiziert	76
[H <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> )] <sub>x</sub>	17 %	77
Ti(NR <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (R= Alkyl)	30-50%, kein reines TiN	78
Ti(NR <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (R=Alkyl)	40%, kein reines TiN	79
Ta(NR <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (R=Alkyl)	15-20%, Ta(C,N)	80

*Tabelle 1.4: Übersicht der gebildeten Produkte aus kohlenstoffhaltigen Precursoren*

Es zeigt sich, dass oft das gewünschte Produkt, das Nitrid, überhaupt nicht erhalten wird und oft reine Carbide bzw. Carbonitride als kristalline Verbindungen anfallen. Insbesondere am Beispiel mit Bor und Silicium (1. und 2. Zeile) zeigt sich der Einfluss des Kohlenstoffes: B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (Borazin) und Si(NH)<sub>2</sub> (Siliciumdiimid) liefern farbloses BN bzw. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Der Einbau von Methylgruppen via Methylamin (also die kleinste Alkyleinheit, die verfügbar ist) führt zu einem schwarzen Produkt mit hohem Kohlenstoffgehalt. *Aldinger et al* zeigten durch vergleichende Studien, dass, ausgehend von siliciumorganischen Verbindungen, nur unter strömenden Ammoniak über 1000°C Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> erhalten werden kann [81]. Weitere Arbeiten, die die Pyrolysebedingungen variierten, bestätigen dies [82]. Somit ist klar belegt, dass mit Alkylamidverbindungen der Elemente bei Normaldruck keine Niedertemperatursynthese zu reinen Nitriden möglich ist. Inzwischen ist sogar der Mechanismus der

Kohlenstoffverunreinigung bzw. Carbid-Bildung geklärt. Unabhängige Untersuchungen kamen zu folgendem Verlauf [83,84]:



Die Bildung von heteroatomaren Metallzyklen, d.h. die direkte Ausbildung einer Element-C-Bindung ist somit der „Keim“ für die Bildung von Carbiden und Carbonitriden. Da die Liganden nicht vollkommen entfernt werden können, ist diese Konkurrenzreaktion bei der Thermolyse der präkeramischen Polymere ständig zu beachten. Tatsächlich wurde bei umfangreichen Studien im Bereich der MO-CVD-Forschung (metal organic chemical vapor deposition) diese Störreaktion mit verschiedenen Metallen beobachtet [85,86]. Fatalerweise wird sie oft auch ignoriert, so dass z.B. Arbeiten bekannt sind, in denen angeblich „TiN“ aus  $\text{Ti}(\text{NR}_2)_4$  hergestellt wurde. Erneute Untersuchungen zeigten allerdings, dass eigentlich TiC vorliegt [87]. TiC und TiN kristallisieren isotyp, haben ähnliche elektrische und magnetische Eigenschaften (Hägg-Phasen) und bilden feste Lösungen ohne Mischungslücken. Allein die Farbe der Produkte gibt erste Hinweise: TiN ist gold-gelb, TiC ist schwarz.

#### **1.4.4 Das single-source-Konzept im nicht-oxidischen Bereich**

Wie oben bereits angemerkt, ist ein großer Vorteil des Sol-Gel-Prozesses die Homogenisierung der Edukte auf der nm-Skala und somit eine erhöhte und effizientere Reaktivität zur Darstellung multinärer Oxide. Dementsprechend ist es auf den ersten Blick verwunderlich, dass es so gut wie kein Pendant im nicht-oxidischen Bereich gibt. Allerdings, nach den Ausführungen im letzten Kapitel, ist schon die Synthese sauberer binärer Nitride aus molekularen Vorstufen nur in Ausnahmen gelungen. Da die meist unerwünscht entstehenden binären Carbide und Carbonitride äußerst reaktionsträge sind (es gibt nur wenig kristalline



ternäre Carbide bzw. quaternäre Carbonitride, es gibt kaum dokumentierte ionische Carbometallate), hat eine Weiterentwicklung dieses Konzeptes eigentlich nicht stattgefunden.

Eine Ausnahme stellen, wie oben bereits erwähnt, die im AK Jansen systematisch untersuchten Systeme Si-B-N und das zwangsläufig mit zu diskutierende quaternäre System Si-B-N-C da. Schon früh wurde darüber spekuliert, welche Eigenschaften eine Mischung der wohlbekannten Verbindungen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN und SiC hätte. Erste Versuche die binären Edukte durch keramische Reaktion der Pulver miteinander umzusetzen, führte zu dispersen heterogenen Gemischen, also Kompositen, welche sich allerdings in ihren Eigenschaften von den Edukten unterschieden, also typische „Kompositeffekte“ zeigten [88,89]. Zwar ist bekannt, dass BN und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  keine kristalline Verbindung bilden, dennoch wurde versucht, durch Precursorchemie ein möglichst homogenes Si-B-N-Gefüge, d.h. ein nano-Komposit, herzustellen. Die Überlegung ist somit vollkommen analog zum oxidischen Sol-Gel-Prozess, bei dem, bei der Synthese multinärer Oxide, ebenfalls nano-Komposite von binären Verbindungen auftreten (siehe oben). Weitere Vorarbeiten wurden durch Co-Ammonolysen einfacher metallorganischer Verbindungen in diesem System erbracht, was aber auch nur zu Kompositen führte [90]. Ebenfalls untersucht wurde die Möglichkeit der Faserherstellung dieser Komposite [91].

Die Gruppe, welche als Pionier auf dem Gebiet der Si-B-N-C-Forschung gelten darf ist sicherlich der AK Jansen, der mit der Synthese des TADB den ersten wahren single-source-Precursor in diesen Systemen etablierte und somit einen wahren „Boom“ im Bereich der nicht-oxidischen Keramikforschung auslöste [92]. Es zeigte sich, dass single-source Precursoren ein maximal homogenes Gefüge ergaben, d.h. makroskopische, kristalline Phasenseparation konnte erst bei sehr viel höheren Temperaturen beobachtet werden als bei Produkten, welche via Co-Ammonolyse hergestellt wurden. Somit war klar, dass single-source-Precursoren im nitridischen Bereich keine nachweisbaren oder zumindest geringere Domänen binärer Phasen ausbilden. und die von Jansen et al entwickelten Ansätze haben im Laufe der Jahre viele Anhänger gefunden. Arbeiten von *Sneddon, Riedel und Aldinger* seien erwähnt [93,94]. Dennoch bleibt festzuhalten, dass in diesen Systemen keine kristallinen multinären Nitride erhalten wurden, d.h. der Übergang vom amorphen Zustand zum multinären kristallinen Produkt, wie er im oxidischen Bereich stattfindet, bleibt aus. Heute, nach mehr als 15 Jahren Forschung ist bekannt, dass

- a) die Wahl des Precursors keinen entscheidenden Einfluss auf das entstehende Komposit hat. Denn wie MAS-NMR-Untersuchungen zeigten, kommt es während der Thermolyse zum Bindungsbruch und zur Bindungsumstrukturierung [95,96]. Einzig sehr stabile Baueinheiten wie z.B. Borazinringe bleiben offensichtlich intakt. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen bei anderen Elementamiden.
- b) nur durch Thermolyse in  $\text{NH}_3$  bei ca.  $1000^\circ\text{C}$  Kohlenstoff-freie Präparate erhalten werden.
- c) alle Synthesen, welche nicht unter  $\text{NH}_3$  durchgeführt werden, den Kohlenstoff in irgendeiner Art und Weise im Produkt: entweder eingebaut ins Netzwerk oder als isolierte Phase von „freiem Kohlenstoff“ (d.h. graphitisch, nicht-graphitisch, graphitisierend oder nicht-graphitisierend) enthalten. Dies wurde ebenfalls durch MAS-NMR bestätigt [95,97,98].
- d) bei höheren Temperaturen sich das homogene Netzwerk in  $\text{SiC}$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{BN}$  und graphitischen Kohlenstoff separiert. Des Weiteren kann freier Kohlenstoff sowohl mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{BN}$  zu den entsprechenden Carbiden reagieren [99]. Art und Umfang dieser vielfältigen Reaktionen hängen von der Prozessführung der jeweiligen Polymere ab.
- e) der Kohlenstoff mitverantwortlich für die retardierte Kristallisierung dieser Systeme ist. Als Faustregel gilt, dass mehr Kohlenstoff den Kristallisationspunkt zu höheren Temperaturen verschiebt [100].

Man erkennt, dass diese Polymere nach der Entmischung bzw. Phasenseparation stark variable Zusammensetzung zeigen können. Aber die homogenen Netzwerke zeigen überraschend günstigen Eigenschaften (Oxidationsbeständigkeit, Thermostabilität) und haben dazu geführt, dass eine kommerzielle Anwendung dieser Verbindungsklasse im Hochtemperaturbereich (Hitzeschilder, feuerfeste Keramiken etc.) geplant ist.

Im AK Jansen wurde inzwischen das nicht-oxidische single-source Konzept erstmalig auch auf andere Elemente ausgedehnt, sei es durch Thermolyse bimetallische Alkylamide (single-source-Ansatz) bzw. vergleichend durch Co-Thermolyse monometallischer Alkylamide. In den Doktorarbeiten von J. Löffelholz und J. Engering [101-103] wurden verschiedene ternäre Systeme auf der Basis Metall-Si-N getestet (Metall: Ta, Cr, Mn, Zn, Ti, Zr). In allen Fällen wurden prinzipiell amorphe, stark kohlenstoffkontaminierte, heterogene Gemenge erhalten, die nach Tempern bei sehr hohen Temperaturen ( $> 1400^\circ\text{C}$ ) amorph-kristalline Mischphasen bekannter binärer Verbindungen lieferten. Nur durch Thermolyse im  $\text{NH}_3$ -Strom wurde der

Kohlenstoff weitestgehend ausgetrieben, allerdings wurden auch so keine sauberen ternären Verbindungen erhalten. J. Engering erhielt zwar kristallines  $\text{ZnSiN}_2$ , allerdings verunreinigt mit einer amorphen Si-Verbindung, da elementares Zn bei den hohen Reaktionstemperaturen wegsublimierte. Bemerkenswert bei den Resultaten dieser Arbeiten ist die Erkenntnis, dass es in nur einem Fall zur Kristallisation einer Si-Komponente kam. Meistens konnten weder SiC noch  $\text{Si}_3\text{N}_4$  via XRD nachgewiesen werden. Des Weiteren lagen die entstehenden binären Metall-Nitride/Carbide/Carbonitride selbst bei Temperaturen  $> 1500^\circ\text{C}$  nur schwach kristallin vor, obwohl bekannt ist, dass bei der klassischen Synthese in diesem Temperaturbereich gut kristalline Phasen erhalten werden können. Es drängt sich der Verdacht auf, dass immer noch Netzwerkstörer vorliegen, welche die Kristallisationsfähigkeit der Systeme herabsetzten oder dass die atomare Dispersion der Ausbildung einem diffusionsgesteuerten Kristallisationsprozess entgegensteht. Untersuchungen in dieser Richtung liegen allerdings nicht vor. Allerdings wurde an einer Stelle behauptet, dass in SiBNC-Keramiken auch bis  $2000^\circ\text{C}$  noch Wasserstoff enthalten ist, was natürlich der Ausbildung einer kristallinen Phase entgegenwirken würde [95]. Dies wurde aber widerlegt [104] Ob diese Vermutung korrekt ist und auf die hier beschriebenen Fälle zutrifft ist allerdings bislang nicht geklärt. Tabelle 1.5 gibt einen vergleichenden Überblick.

System	Zusammensetzung der Polymere ohne Thermolyse in $\text{NH}_3$ bei $1000^\circ\text{C}$	Kristalline Phase mit Thermolyse in $\text{NH}_3$ bei $1000^\circ\text{C}$ und Tempern bei $1500^\circ\text{C}$
Si-Al-N-C	$\text{Si}_3\text{Al}_2\text{N}_{9.7}\text{C}_{10.3}\text{H}_{37.2}$	AlN, $\text{Si}_3\text{N}_4$
Si-Ti-N-C	$\text{Si}_2\text{TiN}_{9.1}\text{C}_{7.1}\text{H}_{29.7}$	TiN, TiC, Ti(N,C) ungeklärt
Si-Zr-N-C	$\text{Si}_2\text{ZrN}_{7.4}\text{C}_{5.9}\text{H}_{23.5}$	ZrN, ZrC, Zr(N,C) ungeklärt
Si-Ta-N-C	$\text{SiTaN}_{3.6}\text{C}_{2.1}\text{H}_{9.0}$	TaN, TaC, Ta(N,C) ungeklärt
Si-Zn-N-C	nicht bestimmt, $\text{ZnCN}_2$ beobachtet	$\text{ZnSi(C,N)}_2$ , $\text{ZnSiN}_2$ ungeklärt, nicht rein
Si-Mn-N-C	nicht bestimmt	$\text{MnSiN}_2$ , $\text{MnSi(C,N)}_2$ ungeklärt
Si-Cr-N-C	nicht bestimmt	CrN, Cr(C,N) ungeklärt

Tabelle 1.5: Überblick der erhaltenen Produkte durch kohlenstoffhaltige single-source-Ansätze

Diese Ergebnisse bestätigten somit aufs Neue die oben angesprochenen Schwierigkeiten bei der Synthese. Weitere Arbeiten anderer Gruppen, die in der Folgezeit entstanden, kommen zum gleichen Schluss: es werden mehr oder minder Kohlenstoff-kontaminierte Komposite erhalten, in der entweder keine oder nur binäre partiell kristalline Phasen vorlagen [105,106].

Es gibt in der Literatur nur ein Beispiel, in dem die Synthese eines ternären Nitrides aus einem molekularen Vorläufer vielleicht gelungen ist [107,108]. Ausgehend von  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiCl}_3$  wurde von *W. Schnick* et al. durch Ammonolyse bei tiefer Temperatur und anschließendem Tempern eine Verbindung der Zusammensetzung „ $\text{SiPN}_3$ “ (Elementanalytik) erhalten. Diese Verbindung, in der Si und P tetraedrisch koordiniert sind (MAS-NMR), kristallisiert orthorhombisch (Raumgruppe  $\text{Cmc}2_1$ , Wurzit-Typ), also wie die Verbindungen  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{NH}$  (aus Pulver-XRD-Daten). Es konnte keine Ausordnung der Phosphor- bzw. Siliciumpositionen beobachtet werden. Die Kristallinität der Verbindung ist nicht optimal, was daran liegt, dass sie sich ab  $920^\circ\text{C}$  zersetzt, und ein Auslagern bei höherer Temperatur unmöglich macht. Nur durch Tempern im  $\text{NH}_4\text{Cl}$  flux in einer geschlossenen Quarzampulle erhält man eine akzeptable Kristallinität (Dennoch sind XRD-Peaks und MAS-NMR Signale noch verbreitert). Die unvollständige Ausbildung eines 3D-Verbandes wird durch IR-Studien bestätigt, die die Präsenz von N-H-Schwingungen zeigen, welche als Störstellen wirken. Dennoch, neben der Tatsache, dass diese Verbindung in ihrer Genese somit einzigartig ist, ist außerdem wichtig, dass der eingeschlagene Syntheseweg fast lehrbuchhaft alle oben gemachten Anmerkungen positiv bestätigt:

1. Der Precursor enthält keine kohlenstoffhaltigen Liganden, welche im Netzwerk enthalten bleiben (Die Verbindung ist zu jedem Zeitpunkt farblos). Somit muss das „Kristallisationsgift“ Kohlenstoff nicht im  $\text{NH}_3$ -Strom über  $1000^\circ\text{C}$  entfernt werden, was die Verbindung auch nicht ertragen würde.
2. Das bei der Ammonolyse bei tiefer Temperatur mit flüssigem  $\text{NH}_3$  entstehende  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wird mit flüssigem  $\text{NH}_3$  extrahiert und somit größtenteils entfernt. Ein Absublimieren wurde somit umgangen, was nach dem oben Gesagten auch nicht effizient ist und zur Einschleppung von Chlorid führen würde, was die Vernetzung beeinträchtigt. Somit liegt ein reines anorganisches Polymer vor, welches gemäß oben diskutierter Phasengrenzenkatalyse deutlich früher zum Kristallisieren befähigt ist.
3. Das Polymer wird im strömenden  $\text{NH}_3$  bis  $800^\circ\text{C}$  thermolysiert und anschließend in einer Quarzampulle mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Zusatz getempert. In beiden Fällen wird somit durch  $\text{NH}_3$ -Gegendruck einer zu raschen Zersetzung entgegengewirkt. Durch die günstige

Tatsache, dass sowohl  $P^{5+}$  und  $Si^{4+}$  durch  $NH_3$  nicht reduziert werden, kann bis  $900^\circ C$  unter  $NH_3$  Atmosphäre gearbeitet werden.

4. Letztlich sei zu der Synthese angemerkt, dass sie vollkommen der Synthese des zuvor bekannten amorphen  $Si_3B_3N_7$  entspricht. Auch hier wurde von einem analogen Precursor  $Cl_2B-NH-SiCl_3$  ausgegangen. Allerdings bildet sich hier keine ternäre kristalline Phase aus. Somit sei angemerkt, dass nach wie vor die „Chemie“ der beteiligten Komponenten die Art des Produktes bestimmt.

## Literatur

- [1] E. C. Franklin, „The Nitrogen System of Compounds“, 1935, ACS Monograph Series, Reinhold Publishing Cooperation
- [2] W. Schnick, J. Lücke, F. Krumeich, Chem. Mater., 1996, Vol 8, S 281ff
- [3] J. Lang, Y. Laurent, M. Maunaye, R. Marchand, Prog. Crystal Growth Charact., 1979, Vol 2, S 207ff
- [4] W. Schnick, Comments Inorg. Chem., 1995, Vol 17/4, S 189ff
- [5] D. Choi, P. N. Kumta, J. Am. Ceram. Soc., 2005, Vol 88/8, S 2030
- [6] O. Schmitz-Dumont, Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, 1955, Nr. 128, Westdeutscher Verlag
- [7] O. Schmitz-Dumont, Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, 1958, Nr. 541, Westdeutscher Verlag
- [8] O. Schmitz-Dumont, Chem. Techn., 1958, Vol 10/9, S 528ff
- [9] O. Schmitz-Dumont, Selecta Chimica, 1957, Vol 16, S 27ff
- [10] O. Schmitz-Dumont, „Inorganic Polymers“, Special Publication Nr 15, 1961, London
- [11] O. Schmitz-Dumont, Record of Chem. Prog., 1968, Vol 29/1, S 13ff
- [12] H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids, 1988, Vol 100, S 51ff
- [13] G. Jander, E. Blasius, „Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie“, 1995, 14. Auflage, Verlag S. Hirzel
- [14] S. Sakka, K. Kamiya, J. Non-Cryst. Solids, 1980, Vol 42, S 403ff
- [15] O. Schmitz-Dumont, Angew. Chem., 1950, Vol 62, S 212ff
- [16] O. Schmitz-Dumont, Angew. Chem., 1950, Vol 62, S 560ff
- [17] A. Werner, „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie“, 1913, Verlag Vieweg
- [18] O. Schmitz-Dumont, J. Pilzecker, H.F. Piepenbrink, Z. anorg. allg. Chem., 1941,

Vol 248, S 175ff

- [19] O. Schmitz-Dumont, R.S. Hadiwirjatmo, Z. anorg. allg. Chem., 1970, Vol 374, S 35ff
- [20] O. Schmitz-Dumont, Z. Elektrochemie, 1956, Vol 60/8, S 866ff
- [21] O. Schmitz-Dumont, G. Mietens, B. Ross, Angew. Chem., 1963, Vol 75/16-17, S 792f
- [22] J. Jander, „Anorganische und Allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak“, 1966,  
Verlag Vieweg
- [23] O. Schmitz-Dumont, K.-H. Ohler, Z. anorg. allg. Chem., 1960, Vol 306, S 63ff
- [24] O. Schmitz-Dumont, B. Ross, Z. anorg. Allg. Chem., 1966, Vol 342, S 82ff
- [25] J. Livage, Prog. Solid State Chem., 1988, Vol 18 S 259ff
- [26] H. Schröder, „Physics of Thin Films“, 1964, Vol 5, S 87ff, Academic Press
- [27] G. J. McCarthy, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc., 1971, Vol 54, S 637ff
- [28] H. Dislich, Angew. Chem.-Int. Ed., 1971, Vol 10, S 363ff
- [29] K.S. Mazdidasni, R.T. Dolloff, J.S. Smith, J. Am. Ceram. Soc., 1969, Vol 52, S 523ff
- [30] K.S. Mazdidasni, R.T. Dolloff, J.S. Smith, J. Am. Ceram. Soc., 1970, Vol 53, S 91ff
- [31] K.S. Mazdidasni, L.M. Brown, J. Am. Ceram. Soc., 1972, Vol 55, S 541ff
- [32] H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids, 1989, Vol 112, S 419ff
- [33] H. Schmidt, H. Wolter, J. Non-Cryst. Solids, 1990, Vol 121, S 428ff
- [34] L.C. Klein, “Sol-Gel Technology”, Noyes Publications, 1988
- [35] H. Schmidt, Struct. Bond., 1992, Vol 77, S 119ff
- [36] S. Sakka, T. Yoko, Struct. Bond., 1992, Vol 77, S 89ff
- [37] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, J. Non-Cryst. Solids, 1988, Vol 100  
S 65ff
- [38] R.C. Mehrotra, J. Non-Cryst. Solids, 1988, Vol 100, S 1ff
- [39] L.G. Hubert-Pfalzgraf, New J. Chem., 1987, Vol 10/11, S 663ff
- [40] D.C. Bradley, Chem. Rev., 1989, Vol 89, S 1317ff
- [41] K.G. Caulton, L.G. Hubert-Pfalzgraf, Chem. Rev., 1990, Vol 90, 965ff
- [42] R.C. Mehrotra, Stuct. Bond., 1992, Vol 77, S 1ff
- [43] C.J. Brinker, G.W. Scherer, J. Non-Cryst. Solids, 1985, Vol 70, S 301ff
- [44] L.L. Hench, J.K. West, Chem. Rev., 1990, Vol. 90, S 33ff
- [45] R. Corriu, D. Leclercq, Angew. Chem., 1996, Vol 108, S 1524ff
- [46] H.-D. Dörfler, “Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme“, 2002, Verlag Springer
- [47] G.W. Scherer, J. Non-Cryst. Solids, 1988, Vol 100, S 77ff
- [48] M. Schmidt, Appl. Organomet. Chem., 2001, Vol 15/5. S 331ff
- [49] R.W. Jones, “Fundamental Principles of Sol-Gel Technology”, 1989,

The Institute of Metals

- [50] J. Zarzycki, *J. Non-Cryst. Solids*, 1982, Vol 48, S 105ff
- [51] M. Veith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2002, S 2405ff
- [52] D. Mackenzie, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1984, Vol 32, 169ff
- [53] A. Mosst, I. Gautier-Luneau, J. Galy, P. Strehlow, H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, Vol 100, S 339ff
- [54] G. Pfaff, A. Feltz, *Cryst. Res. Technol.*, 1990, Vol 25/9, S 1039ff
- [55] R.T. Paine, J.F. Janik, M. Fan, *Polyhedron*, 1994, Vol 13/8, S 1225ff
- [56] R.R. Wills, R.A. Markle, S.P. Mukherjee, *Ceram. Bull.*, 1983, Vol 62/8, S 904ff
- [57] R.R. Rice, *Ceram. Bull.*, 1983, Vol 62/8, S 889ff
- [58] K.J. Wynne, R.R. Rice, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1984, Vol 14, S 297ff
- [59] M. Birot, J.-P. Pillot, J. Dunogues, *Chem. Rev.*, 1995, Vol 95, S 1443ff
- [60] R.J.P. Corriu, *Angew. Chem.-Int. Ed.*, 2000, Vol 39, S 1376ff
- [61] E. Wiberg, *Naturwissenschaften*, 1948, Vol 35, S 182ff
- [62] R.T. Paine, C.K. Narula, *Chem. Rev.*, 1990, Vol 90/1, S 73ff
- [63] C. Boberski, R. Hamminger, M. Peuckert, F. Aldinger, R. Dillinger, J. Heinrich, J. Huber, *Angew. Chem. Adv. Mater.*, 1989, Vol 101/11, S 1592ff
- [64] O. Glemser, P. Naumann, *Z. anorg. Allg. Chem.*, 1959, Vol 298, S 135ff
- [65] R. Juza, K. Fasold, W. Kuhn, *Z. anorg. Allg. Chem.*, 1937, Vol 234, S 86ff
- [66] G.W. Watt, D. D. Davies, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, Vol 70, S 3753ff
- [67] O. Schmitz-Dumont, N. Kron, *Angew. Chem.*, 1955, Vol 67/8, S 231f
- [68] N. Scotti, W. Kochelmann, J. Senker, S. Trassel, H. Jacobs, *ZAAK*, 1999, Vol 625/9, S 1435ff
- [69] N.T. Kuznetsov, „Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides“, 1999, Verlag Kluwer
- [70] C.H. Winter, *Aldrichimica Acta*, 2000, Vol 33/1, S 3ff
- [71] J. Bill, F. Aldinger, *Adv. Mater.*, 1995, Vol 7/9, S 775
- [72] D.V. Baxter, M.H. Chisholm, G.J. Gama, V.F. DiStasi, A.L.Hector, I.P. Parkin, *Chem. Mater*, 1996, Vol 8, S 1222ff
- [73] B.H. Weiller, *Chem. Mater.*, 1995, Vol 7, S 1609ff
- [74] M. Jansen, B. Jäschke, Th. Jäschke, *Struct. Bond.*, 2002, Vol 101, S 137ff
- [75] P. Dibandjo, L. Bois, F. Chassagneux, D. Cornu, J.-M. Letoffe, B. Toury, F. Babonneau, P. Miele, *Adv. Mater.*, 2005, Vol 17/5, S 571ff
- [76] C.K. Narula, R.T. Paine, R. Schaeffer, *Polymer Preprints*, 1987, Vol 28/1, S 454

- [77] K.B. Schwarz, D.J. Rowcliffe, Y.D. Blum, R.M. Laine, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1986, Vol 73, S 407ff
- [78] J. Driessen, J. Schoonman, K. F. Jensen, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, Vol 148/3, S 178ff
- [79] C.J. Carmalt, A. Newport, I.P. Parkin, P. Mountford, A.J. Sealey, S.R. Dubberley, *J. Mater. Chem.*, 2003, Vol 13, S 84ff
- [80] H.-T. Chiu, W.P. Chang, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1992, Vol 11, S 96ff
- [81] S. Schaible, R. Riedel, F. Aldinger, U. Klingebiel, *Key Eng. Mater.*, 1994, Vol 89-91, S 81ff
- [82] M. Peuckert, T. Vaahs, M. Brück, *Adv. Mater.*, 1990, Vol 2, S 398ff
- [83] Y. Takahashi, N. Onoyama, Y. Ishikawa, S. Motojima, K. Sugiyama, *Chem. Lett.*, 1978, S 525ff
- [84] C. Airoidi, D.C. Bradley, G. Vuru, *Transition Met. Chem.*, 1979, Vol 4, S 64
- [85] L.H. Dubois, B.R. Zegarski, G.S. Girolami, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, Vol 139/12, S 3603ff
- [86] L. H. Dubois, *Polyhedron*, 1994, Vol 13/8, S 1329ff
- [87] G.S. Girolami, J.A. Jensen, J.E. Gozum, D.M. Pollina, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1988, Vol 121, S 429ff
- [88] K.S. Mazdyiasni, R. Ruh, *J. Am Ceram. Soc.*, 1981, Vol 64/7, S 415ff
- [89] A. Sawaguchi, K. Toda, K. Niihara, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, Vol 74/5, S 1142ff
- [90] W.R. Schmidt, W.J. Hurley, V. Sukumar, R.H. Doremus, L.V. Interrante, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1990, Vol 171, S 79ff
- [91] D. Seyferth, H. Plenio, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, Vol 73/7, S 2131ff
- [92] H.P. Baldus, O. Wagner, M. Jansen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1992, Vol 271, S 821ff
- [93] K. Su, E.E. Remsen, G.A. Zank, L.G. Sneddon, *Chem. Mater*, 1993, Vol 5, S 547ff
- [94] R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill, F. Aldinger, *Nature*, 1996, Vol 382, S 796ff
- [95] F. Berger, A. Müller, F. Aldinger, K. Müller, *Z. anorg. allg. Chem.*, 2005, Vol 631, S 355ff
- [96] G. Gervais, F. Babonneau, L. Ruwisch, R. Hauser, R. Riedel, *Can. J. Chem.*, 2003, Vol 81/11, S 1359ff
- [97] L. vWüllen, A. Roth, M. Jansen, *Solid State Nuc. Magn. Res.*, 2005, Vol 27, S 90ff
- [98] Y.H. Sehleier, A. Verhoeven, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, Vol 47, S 3600f
- [99] J. Haug, P. Lamparter, M. Weinmann, F. Aldinger, *Chem. Mater*, 2004, Vol 16, S 83ff
- [100] T. Jäschke, M. Jansen, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, Vol 25, S 211ff



- [101] J. Löffelholz (Dissertation), Uni Bonn, 1994
- [102] J. Engering (Dissertation), Uni Bonn, 2002
- [103] J. Engering, M. Jansen, Z. anorg. allg. Chem. 2003, Vol 629, S 913ff
- [104] G. Jeschke, M. Kroschel, M. Jansen, J. Non-Cryst. Solids, 1999, Vol 260, 216ff
- [105] F. Cheng, S.M. Kelly, F. Lefebvre, S. Clark, R. Supplit, J.S. Bradley, J. Mater. Chem., 2005, Vol 15, S 772ff
- [106] F. Cheng, S.M. Kelly, F. Lefebvre, S. Clark, N.A Young, S.J. Archibald, J.S. Bradley, Chem. Mater., 2005, Vol 17, S 5594ff
- [107] H.P. Baldus, W. Schnick, J. Lücke, U. Wannagat, G. Bogedain, Chem. Mater., 1993, Vol 5, S 845ff
- [108] H.-P. Baldus, W. Schnick, Patentschrift 1993, Nr. DE 4200787

## 1.5 Die Kohlenstoffnitride C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und CN

### 1.5.1 Die theoretischen Untersuchungen an Kohlenstoffnitriden

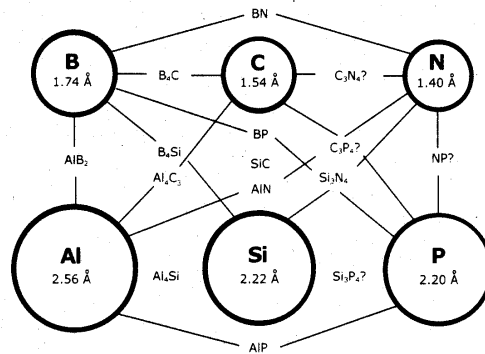
Das besondere Interesse an der Substanzklasse der binären Kohlenstoffnitride („Carbonitride“) wurde 1984 bzw. 1989 geweckt, als *Sung et al.* bzw. *Cohen et al.*, auf die möglicherweise besonders hohe „Härte“ der kristallinen Verbindung „C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>“ hinwiesen [1]. Sie soll nach den Berechnungen der Autoren die „Härte“ des Diamanten übertreffen. Damit würde diese Verbindung, neben Diamant und kubischem Bornitrid, den beiden härtesten bekannten Materialien, als „superhartes“ Material gelten [2,3]. Der Begriff „Härte“, wie er in diesem Kontext zu verstehen ist, quantifiziert den Widerstand eines Materials bezüglich mechanischer Verformung. Somit ist diese Eigenschaft direkt mit der intrinsischen Struktur des Materials verknüpft, d.h. mit seiner Kristallstruktur und ihrer Robustheit. Auf extrinsische Effekte (z.B. Mikrostruktur, Komposit- und Matrixeffekte), die ebenfalls einen Einfluss auf die Härte haben, wird an dieser Stelle nicht eingegangen, sie sind aber gut dokumentiert [4]). Drei Faktoren setzen die Begriffe Härte und Kristallstruktur, ganz im Sinne des Struktur-Eigenschafts-Konzeptes, in Zusammenhang: die Koordinationszahl, die Kovalenz der Bindungen und die Bindungsabstände der konstituierenden Elemente.

Eine hohe Koordinationszahl gewährleistet eine große Anzahl von Bindungen im dreidimensionalen Raum, welche direkt auf die Härte Einfluss nehmen, wie am Beispiel Graphit/Diamant deutlich wird. Obwohl beide Phasen Polymorphe des Kohlenstoffes sind und über kovalente Bindungen verfügen, unterscheiden sie sich bezüglich ihrer Härte erheblich. Im Diamanten sind die Kohlenstoffatome tetraedrisch (sp<sup>3</sup>-Konfiguration) koordiniert, die Bindungen sind symmetrisch im dreidimensionalen Raum verteilt. Im Graphit dagegen sind die Atome trigonal-planar (sp<sup>2</sup>-Konfiguration) koordiniert, es kann sich kein dreidimensionales Netzwerk ausbilden und es bildet sich eine 2D-Schichtstruktur, die zwischen den Schichten nur durch van-der-Waals-Bindungen zusammen gehalten wird.

Noch wichtiger ist aber eine hohe Kovalenz der Bindung. Kovalente Bindungen sind von allen bekannten Bindungsgrenzfällen (kovalent, ionisch, metallisch und van-der-Waals-Typ) am stärksten. Sie sind gerichtet und brechen eher auseinander, statt verbogen zu werden. Deshalb sind kovalente Verbindungen meist brüchig aber hart. Ein Beispiel verdeutlicht dies: NaCl, Al und graues Zinn (α-Sn) haben vergleichbare Bindungslängen. Allerdings ist NaCl ionisch, Al metallisch und Sn kovalent. Dementsprechend steigt die Härte (nach Knoop in kg/mm) von Kochsalz, Aluminium und Zinn von 30 über 100 nach 450 [1].

Der Einfluss der Bindungslänge und somit der Größe der beteiligten Elemente auf die Härte wird am Beispiel des Härteverlaufs der Elementstrukturen der vierten Hauptgruppe deutlich. Alle  $\alpha$ -Phasen von C, Si und Ge bilden Strukturen vom Diamant-Typ und sind somit kovalent. Dennoch sinkt die Härte (nach Knoop in kg/mm) von 8820 über 2480 nach 880, was den Einfluss der zunehmenden Größe der Atome widerspiegelt [1].

Die Kombination aller beschriebenen Faktoren führt somit fast zwangsläufig zu dreidimensional verknüpften Elementstrukturen bzw. deren Verbindungen der zweiten (und dritten) Periode des PSE. Tatsächlich lassen sich hier fast alle natürlichen und technisch relevanten Hartstoffe (u.a. amorphe Si-B-N-Keramiken, siehe oben) finden. Abbildung 1.2 und Tabelle 1.6 geben einen Überblick. Des Weiteren lässt sich eine Dominanz von Strukturen mit verknüpften Tetraedermotiven ausmachen, die Kristallchemie der Hartstoffe ist somit vom Wurtzit bzw. Sphalerit-Typ bestimmt.



*Schema 1.2: Einige Elemente des p-Blocks und ihre Radien [1] sowie bekannte und hypothetische (?) binäre, kovalente Verbindungen*

Material	Vickers Härte (GPa)	Bulk modulus (GPa)
Diamant	96	443
c-BN	63	400
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (Spinell)	43	300
SiO <sub>2</sub> (Stishovit)	33	305
TiB <sub>2</sub>	33	244
SiC	28	226
B <sub>4</sub> C	30	247
β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	21	249

*Tabelle 1.6: Härten von bekannten natürlichen und synthetischen Hartstoffen [1]*

Schon früh wurde versucht, alle gemachten Aussagen in ein mathematisches Konzept zu pressen. *Sung et al* stellte eine Formel vor, in der der bulk modulus B (in GPa) eines Hartstoffes durch Verknüpfung von interatomarem Abstand D (in Å), gemittelte Periodennummer der beteiligten Elemente P, sowie der Anteil der Kovalenz der Bindung C:

$$B = 12650P^{-0.0806} D^{-3.41} C^{0.318}$$

Diese PDC-Formel gibt den bulk modulus bekannter Verbindungen erstaunlich genau wieder (im Durchschnitt 1.8 % Abweichung, maximal 6.4 %).

Anwendung dieser Formel auf hypothetisches C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Typ) mit D = 1.47 Å und C = 3.43 liefert einen Wert für B von 422 GPa, für Diamant 443 GPa. Da die Bindungslänge aber nur geschätzt ist, könnte der Wert in diesem hypothetischen Carbonitrid noch höher liegen. Zu analogen Ergebnissen kommt man durch quantenmechanische Berechnungen [5].

Seit 1989 wurden seitens der Theorie ständig neue Strukturvorschläge für das interessante Carbonitrid C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> entwickelt. Diese Arbeiten, deren wissenschaftlicher Wert am Ende nur durch ein bestätigendes Experiment untermauert werden kann, haben soweit nur den Sinn, durch den Vergleich resultierender, plausibler Strukturkandidaten mit real existierenden und präparativ zugänglichen Verbindungen eine Art Synthesekonzept zu entwickeln.

Bislang haben fünf Strukturkandidaten Bedeutung erlangt, die soweit auch akzeptiert sind [6]. Allen ist allerdings gemeinsam, dass sie (bestenfalls) metastabil sind und kinetische Faktoren somit bei der Synthese entscheidend sein werden:

**Das Graphit-analogue  $C_3N_4$** , welches aus Schichten von 2D-verknüpften s-triazin-Heterocyclen bzw. annelierten tris-s-Triazin/s-Heptazin-Heterocyclen aufgebaut ist. Verknüpfendes „Element“ kann hierbei entweder ein Stickstoff-Atom N oder eine Carbodiimid-Funktion  $N=C=N$  sein. In jedem Fall sind die Systeme durch C-N-Mehrfachbindungen ausgezeichnet. Aufgrund der verschiedenen Möglichkeiten der Anordnung der Schichten untereinander, resultieren mehrere Strukturvorschläge. Da diese Modifikationen nach theoretischen Berechnungen die energetisch günstigsten und damit am besten untersuchten Systeme darstellen, sind sie explizit in Abbildung 1.3 dargestellt.

**Die  $Si_3N_4$ -analogen Formen  $\alpha$ - $C_3N_4$  und  $\beta$ - $C_3N_4$** : die C-Atome sind tetraedrisch von N umgeben. Die eckenverknüpften Tetraeder bilden ein 3D-kovalentes Netzwerk aus. Die Formen und die resultierenden Stabilitäten unterscheiden sich hauptsächlich durch die Frage, ob N pyramidal oder trigonal-planar von C umgeben ist.

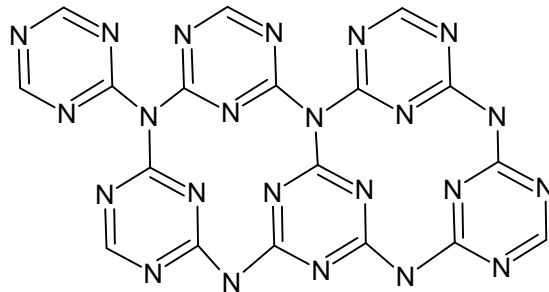
**Das pseudo-kubische bzw. defekt-ZnS-analogue  $C_3N_4$** : durch Entfernung von  $\frac{1}{4}$  der Zn-Atome aus der Zinkblende-Struktur resultiert der  $\alpha$ - $CdIn_2Se_4$ -Typ, indem die C-Atome ( $CdSn_2$ ) tetraedrisch, die N-Atome ( $Se_4$ ) trigonal-pyramidal koordiniert sind.

**Das kubische bzw. Willemite-II-analogue  $C_3N_4$** : in der Hochdruckmodifikation des Minerals  $Zn_2SiO_4$  kann durch Substitution von Zink, Silicium durch Kohlenstoff und Sauerstoff durch Stickstoff ein  $C_3N_4$  „konstruiert“ werden, welches bemerkenswert ist, da es von allen untersuchten Strukturtypen den höchsten bulk-modulus aufweist (496 GPa, also deutlich höher als Diamant !)

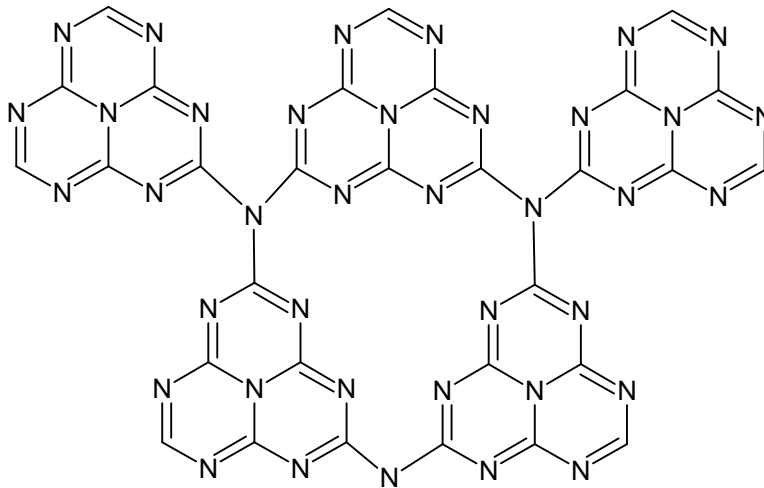
**Das Spinell-analogue  $C_3N_4$** , mit oktaedrisch koordiniertem Kohlenstoff.

Wie bereits oben erwähnt, sind diese Strukturvorhersagen unvollständig und beruhen auf nicht immer abgesicherten Hypothesen. Andere  $A_3B_4$ -Strukturtypen bzw. Defektvarianten von ganz anderen Modifikationen sind bis dato gar nicht untersucht (z.B. sind keine Arbeiten zum wichtigen  $K_2NiF_4$ -Typ bekannt). Somit ist die subjektiv motivierte Untersuchung ausgewählter Strukturtypen nicht repräsentativ und es besteht die große Gefahr, dass weitere potentielle Kandidaten schlicht übersehen wurden. Eigentlich muss eine globale Strukturoptimierung durchgeführt werden, ein Ansatz, der im AK Jansen bei anderen

Systemen bereits verfolgt wurde [7]. Deshalb ist für den Chemiker (wenn überhaupt) erstmalig nur die graphit-analoge Variante interessant. Hier erkennt man „Bausteine“ der organischen Chemie, welche retrosynthetische Analysen zulassen.



A



B

Abbildung 1.3: Struktur motive des „graphitischen“  $C_3N_4$

Neben der Euphorie um ein potentielles  $C_3N_4$  wird meist gänzlich vergessen, dass polymere bzw. amorphe C-N-Phasen mit der Stöchiometrie 1:1 schon sehr lange bekannt sind: Paracyan und Polycyan. Schon Gay-Lussac beschäftigte sich mit der Synthese von Paracyan [8]. Zahlreiche Arbeiten zur Darstellung und Analyse sind bekannt, allerdings ist es auch hier nie gelungen, eine kristalline Phase zu erhalten und bis heute besteht keine endgültige Klarheit über die Konstitution dieser anorganischen Polymere [9]. Da die Synthese und Analytik dieser Netzwerke im engen Verhältnis zu der  $C_3N_4$ -Problematik steht und, wie weiter unten ausgeführt, Paracyan ein unerwünschtes Nebenprodukt darstellen kann, ist die Kenntnis über

das Verhalten dieser Verbindungen wesentlich. Abb. 1.4 gibt den bis dato entwickelten Strukturvorschlag des Polymers wieder [9]:

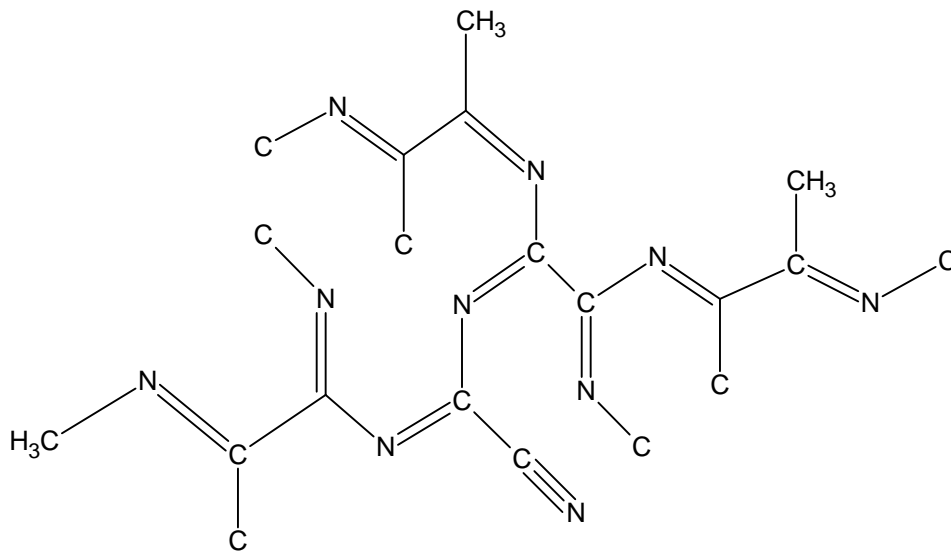


Abbildung 1.4: Strukturmotiv von „Paracyan“

Man erkennt, dass die Verbindungen Ähnlichkeiten zum graphit-analogen  $C_3N_4$  aufweisen, also ungesättigte C-N-Mehrfachbindungen enthalten. Als weitere Struktur motive sind allerdings auch C-C-Bindungen und u. U. auch N-N-Bindungen vorhanden (Dies legen zumindest neuere NMR-Untersuchungen nahe [10]). Schon aus diesen Überlegungen geht hervor, dass die Unterscheidung zwischen amorphem Paracyan und einem amorphem  $C_3N_4$  sehr schwierig ist, da ähnliche oder gleiche chemische Funktionalitäten vorliegen. Auch für eine denkbare kristalline Modifikation von CN liegt eine theoretische Arbeit vor. *Cohen et al* berechneten, dass die GaSe-Struktur (eine hexagonale Schichtstruktur mit C-C-Bindungen) am stabilsten sei [11].

Seit nun schon über 15 Jahren werden weltweit Versuche zur Darstellung und Charakterisierung einer kristallinen C-N-Phase (insbesondere  $C_3N_4$ ) unternommen und die Erkenntnisse sind in zahlreichen Übersichtsarbeiten dokumentiert [12-18]. Als Fazit muss bis dato allerdings festgehalten werden, dass keine Arbeit bekannt geworden ist, in der eine erfolgreiche Darstellung nicht nur behauptet, sondern auch bewiesen ist.

Folgende offensichtliche Defizite und Inkonsistenzen treten auf [19-23]:

**Punkt 1:**

Die Stöchiometrie  $C_3N_4$  wird so gut wie nie erreicht, es resultieren amorphe Phasen mit der Zusammensetzung  $CN_x$  ( $x < 1$ ), die also stark Stickstoff-defizient sind.

**Punkt 2:**

Es liegen weitere Verunreinigungen vor, insbesondere die Elemente H und O, aber auch Si, Halogenide und S. Wie weiter unten dargelegt wird, können diese Verunreinigungen nicht nur neben dem amorphen CN-Netzwerk vorliegen, sie können vielmehr direkt ins Netzwerk eingebaut werden. Es resultieren Banden im IR oder Raman, welche mit den Strukturvorschlägen nicht in Einklang zu bringen sind.

**Punkt 3:**

Die Präparate sind in der Regel amorph. Werden gut kristalline Phasen erwähnt, lassen sich anderen bekannten Verbindungen zuordnen, wie z.B. Kohlenstoffmodifikationen, bekannten Si-haltigen Verbindungen, bekannten kristallinen C-H-N-O-Verbindungen etc. Ein einzelner breiter Reflex im XRD um die  $30^\circ$  (von vielen Gruppen weltweit beobachtet) ist kein Beweis für ein reines graphitisches  $C_3N_4$ -Netzwerk, vielmehr ist lange bekannt, dass bei jeder thermolytischen Zersetzung eines organischen Polymers eine graduelle Ordnung in eine turbostatische (graphitartige) Struktur jenseits von  $400^\circ\text{C}$  einsetzt (siehe auch weiter unten).

Aufgrund der offensichtlichen präparativen Schwierigkeiten, die mit der sauberen Darstellung von (kristallinen) C-N-Phasen verbunden sind, soll an dieser Stelle etwas eingehender auf die „Chemie“ des zugrunde liegenden Systems eingegangen werden.



### 1.5.2 Das System C-N

Im Gegensatz zu vielen anderen binären Nitriden ist ein potentielles Nitrid des Kohlenstoffes nicht direkt aus den Elementen durch klassische keramische Methoden darstellbar. Kohlenstoff (Graphit, Diamant etc.) reagiert in keiner Weise mit gasförmigem molekularem Stickstoff. Diamant reagiert auch bei drastischen Bedingungen, 2900°C und 115 GPa, nicht mit Stickstoff, obwohl dieser unter diesen Bedingungen als ein Feststoff mit N-N-Einfachbindungen vorliegt [24]. Nur durch Aktivierung von mindestens einem der Reaktionspartner findet eine Umsetzung statt. So ist lange bekannt, dass dissoziierter Stickstoff (z.B. durch Mikrowellenaktivierung) mit Graphit bei hohen Temperaturen (> 1000°C) zu Dicyan (CN)<sub>2</sub> bzw. Paracyan (dem Kondensations-Produkt) reagiert [25,26]. Die gleiche Erkenntnis folgt aus Experimenten, bei denen der Kohlenstoff aktiviert wurde (z.B. durch reaktive Abscheidung in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre). Bemerkenswert ist, dass im letzteren Beispiel, unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen, im Falle von anderen Hauptgruppen- bzw. Nebengruppenelementen (Al, Ga, In, Si bzw. Ti, Hf, Nb) in glatter Reaktion die binären kristallinen Nitride erhalten werden [27]. Schon hieraus ergibt sich die Sonderstellung des Kohlenstoffes bezüglich seiner Reaktivität mit Stickstoff gegenüber den meisten anderen Elementen (die so genannte „Doppelbindungsregel“ sei hier zumindest erwähnt [28]). Thermodynamische Berechnungen zeigen dabei, dass bei sehr hohen Temperaturen (> 1300°C) Cyanid-Radikale (aus homogenem Zerfall von bis dahin stabilem Dicyan) die stabilste Spezies darstellen [29]. Erst bei tieferen Temperaturen (< 1300°C) ist (rein rechnerisch) molekularer Stickstoff wieder stabiler (Aus kinetischen Gründen bleibt aber nach wie vor Dicyan die dominierende Spezies). Des Weiteren zeigt sich, dass die C-N-Einfachbindung schwächer ist, als die C-C Einfachbindung, als auch die N≡N Dreifachbindung im elementaren Stickstoff [28]. Auch Mehrfachbindungen vom Typ C=C, C=N und C≡N weisen im Vergleich zur gewünschten C-N Einfachbindung eine höhere Bindungsenergie auf. Nicht berücksichtigt sind allerdings weitere den kristallinen Feststoff charakterisierende Energien, z.B. der Coulomb-Anteil der Gitterenergie. Tabelle 1.7 gibt einen vergleichenden Überblick. Schon fast zwangsläufig ergeben sich somit Dicyan, (amorpher) Kohlenstoff und Stickstoff bei höheren Temperaturen als beobachtbare Produkte sowie das Polymerisat Paracyan als potentielles, wenn auch unerwünschtes, festes Reaktionsprodukt. Des Weiteren erkennt man, dass eine geeignete Vorstufe im Idealfall aus einem vorgefertigtem Netzwerk aus *atomar alternierenden* C und N Bausteinen bestehen

sollte, da eine Umordnung von sehr stabilen C-C-Bindungen eine hohe Aktivierungsenergie erfordern würde.

Spezies	Bindungsenergie (kJ/mol)
C-C	345
C=C	615
C≡ C	811
N-N	159
N=N	466
N≡ N	945
C-N	305
C=N	616
C≡ N	892

*Tabelle 1.7: Molare Bindungsenergien [kJ] bei 298 K (28)*

Somit hat man es im binären System C-N mit drei unterschiedlichen amorphen Produkten zu tun, die sich nur in ihrem Stickstoffgehalt unterscheiden: C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Polymer, C<sub>1</sub>N<sub>1</sub>-Polymer und „C-Polymer“. Allerdings sind diese Phasen nicht streng voneinander abzugrenzen, da sie, wie lange bekannt, noch untereinander reagieren können, also so genannte „Mischpolymerisate“ (im Englischen auch „heterocarbons“ genannt [30]) bilden, d.h. homogen polymerisierte Systeme mit heterogener Verteilung von C-C- und C-N-reichen Domänen. Dieser Begriff, von *Heinz Krebs* eingeführt [31,32], umfasst dabei Beobachtungen an mehreren binären und ternären amorphen Hauptgruppenpolymeren. Das polymere System C-N reiht sich somit nahtlos in andere Systeme ein, wie z.B. P-Br („Schenkscher Phosphor“), P-O („Phosphorsuboxid“), As-O-H („braunes Arsen“), Sb-Cl („explosives Antimon“) etc [33]. Somit kann der Stickstoffgehalt kontinuierlich variiert werden und es erklärt sich zwangsläufig die Stickstoff-Defizienz aus Punkt 1. Abbildung 1.5 fasst die Zusammenhänge noch einmal zusammen. Der experimentell leicht zu beobachtende Verlust von N<sub>2</sub> wurde auch theoretisch (DFT) untersucht und zeigt mit Hilfe der ELF-Analyse die einfache Bindungsumstrukturierung von C-N- zu N-N-Bindungen und als Konsequenz den Verlust von N<sub>2</sub> [34]. Tatsächlich ist bei allen bisher beschriebenen Syntheseversuchen festzustellen, dass

Stickstoff nur bis zu einer Obergrenze von 30-35% in einen reinen Kohlenstoffreaktanden eingebaut werden kann [35]. Danach kommt es unweigerlich zur Bildung von  $N_2$ . Theoretische Ergebnisse untermauern diesen Sachverhalt [36,37]. Somit scheiden Synthesversuche zu einem  $C_3N_4$  ausgehend von den Elementen aus.

Untersuchungen zur Nitridbildung im binären System C-N sind trotz der dargelegten Schwierigkeiten sehr lange bekannt. Bereits 1908, also vor den wohlbekanntem grundlegenden Untersuchungen von *Franklin* und seiner Schule zum  $C_3N_4$  (siehe unten) wurde in Deutschland gezielt versucht, ein Kohlenstoffnitrid zu synthetisieren [38]. Mit dem „Precursor“ Dicyan wurde bei hoher Temperatur durch Kryolith/Fe-Katalyse ein „Nitrid“ der Zusammensetzung  $C_{11.6}N$  dargestellt. Nach den obigen Ausführungen kann angenommen werden, dass ein Mischpolymerisat von Paracyan und amorphem Kohlenstoff vorlag. Damit reiht sich dieses Ergebnis qualitativ in die aktuellen Resultate, also 100 Jahre später, zur Darstellung von  $C_3N_4$  ein.

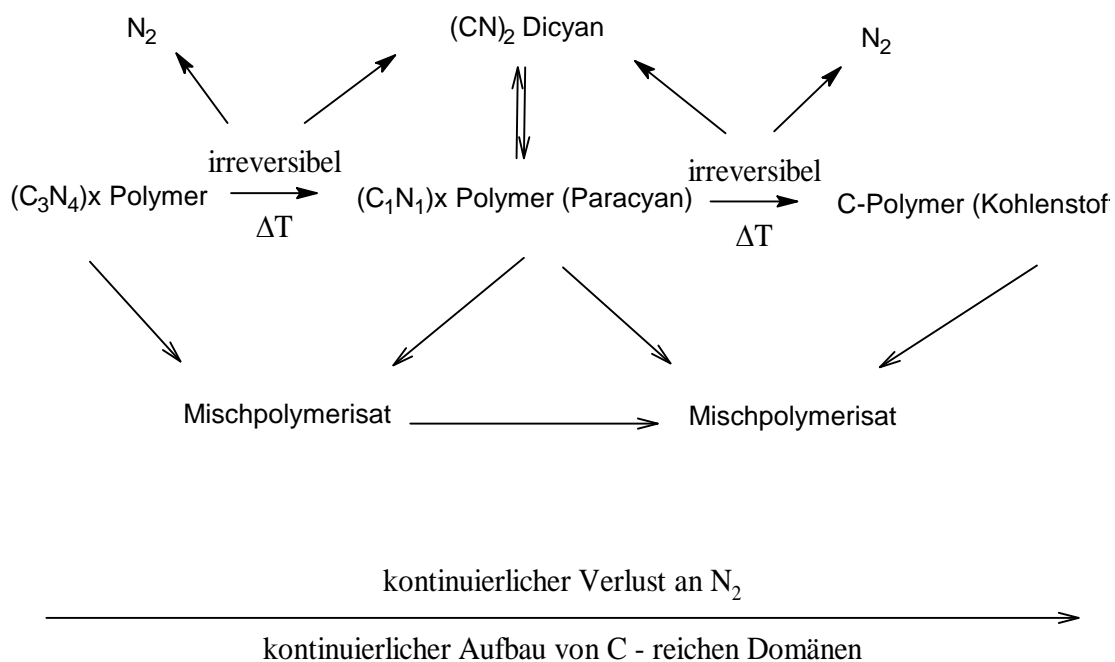


Abbildung 1.5: Die Reaktionen während der thermolytischen Zersetzung im System C-N

Allerdings ist eine Synthese aus den Elementen ein wenig realistisches Szenario, da, wie bereits oben ausgeführt, Kohlenstoff und Stickstoff nicht leicht zur Reaktion zu bringen und, wenn überhaupt, nur Dicyan bzw. Paracyan zu erwarten ist. Dies ist allerdings wenig

zielführend in Hinblick auf das angestrebte  $C_3N_4$ -Polymer. Wie bereits in den vorherigen Kapiteln ausgeführt, dürfte auch bei Versuchen zur Darstellung eines metastabilen Carbonitrids, das „single-source“-Konzept das aussichtsreichste sein. Man würde also eine reaktive molekulare Vorstufe einsetzen, welche über die polymere Zwischenstufe zum 3D-Verband kondensiert werden kann. Als einfachstes Molekül mit der richtigen bruttozusammensetzung kommt hier das hypothetische *Tricyanamin*  $N(CN)_3$  in Frage, das über die wohlbekanntere Amin-Imid-Tautomerie mit *Dicyandiimid*  $NC-N=C=N-CN$  im Gleichgewicht steht.

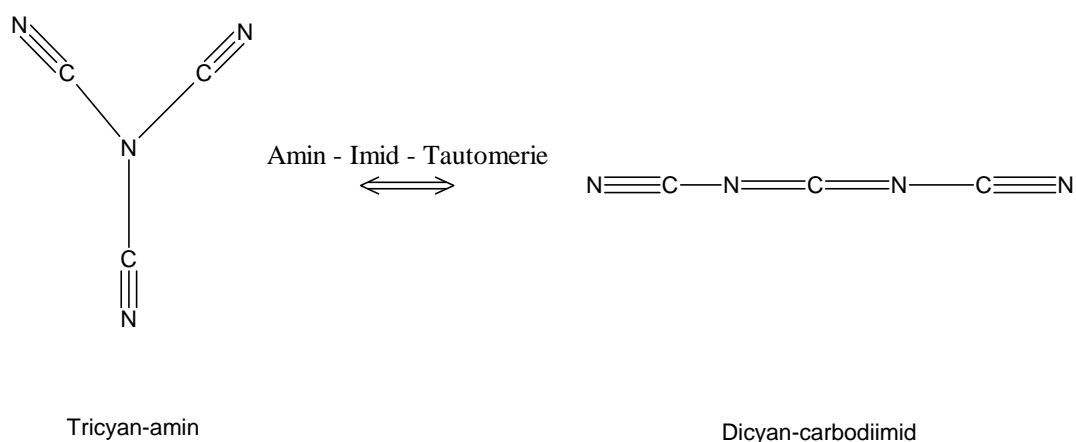


Abbildung 1.6: Die Tautomerie von molekularem  $C_3N_4$

Während Tricyanamin bisher nicht zu fassen war und nur theoretisch untersucht wurde [39,40], gibt es experimentelle d.h. spektroskopische Hinweise auf die Existenz von Dicyancarbodiimid bei sehr tiefen Temperaturen (Ar-Matrix). Allerdings muss darauf hingewiesen werden, dass die Existenz in Folgeversuchen nicht bestätigt werden konnte [41,42]. Zwar wurde Tricyanamin von *Franklin* in seinem bereits oben erwähntem Buch „*The Nitrogen System of Compounds*“ erwähnt [43], doch nach dem hier Gesagten erscheinen beide Formen bestenfalls als höchst instabile und kurzlebige Intermediate von wenig präparativen Nutzen, so dass andere, komplexere Vorstufen ins Auge gefasst werden müssen. Als Alternative wird in der Literatur die Verwendung von organischen Aziden diskutiert. Diese nur aus Kohlestoff und Stickstoff zusammengesetzten Moleküle, wie z.B. Cyanazid, Triazido-s-triazin oder Triazido-s-heptazin, weisen allerdings kein konsequent alternierendes C-N-Aufbauprinzip auf. Des Weiteren ist keine Reaktion bekannt, über die endständige Azid-

Gruppen miteinander verknüpft werden können, so dass ein reguläres C-N-Netzwerk entsteht. Vielmehr ist lange bekannt, dass kovalente (organische) Azide  $R-N_3$  gemäß  $R-N| + N_2$  zerfallen, d.h. eine höchst reaktive Nitren-Zwischenstufe entsteht, welche den kompletten Zerfall des Moleküls nach sich zieht. Dies wurde an mehreren Beispielen bereits gezeigt [44]. Folgerichtig wurde ausgehend von Aziden bisher bestenfalls (etwas stickstoffhaltige) Kohlenstoffnanoröhrchen erhalten, allerdings kein  $C_3N_4$  (weder polymer/amorph noch kristallin). Somit stellen Azide keine wirkliche Alternative dar und es müssen ternäre C-N-X Systeme ins Auge gefasst werden.

All diese Überlegungen leiten zum einfachsten ternären System, dem System C-N-H über.

### 1.5.3 Das System C-N-H

Die Chemie in diesem System wird durch die stabilen Verbindungen  $CH_4$ ,  $NH_3$  und  $HCN$  wesentlich mitbestimmt. Tatsächlich ist  $HCN$  unter thermodynamischen Gesichtspunkten bei Temperaturen  $> 1300^\circ C$  das stabilste Molekül [29]. Diese Verbindung ist auch das Produkt der Reaktion von  $NH_3$  mit Kohlenstoff, die schon bei  $1000^\circ C$  abläuft und, wie bereits in den vorherigen Kapiteln ausgeführt, im wesentlichen zur Entfernung von Kohlenstoffverunreinigungen im nicht-oxidischen System genutzt wird [45].  $HCN$ , als unausweichliches Produkt bei hoher Temperatur im C-H-N-System, ist nun, wie Dicyan im C-N-System, zur Autopolymerisation fähig, so dass ein weiteres amorphes Produkt auftreten kann: das polymere  $(HCN)_x$ , auch unter dem Namen „Azulmin“ bekannt, ist bereits 1960 ausführlich diskutiert worden [46].

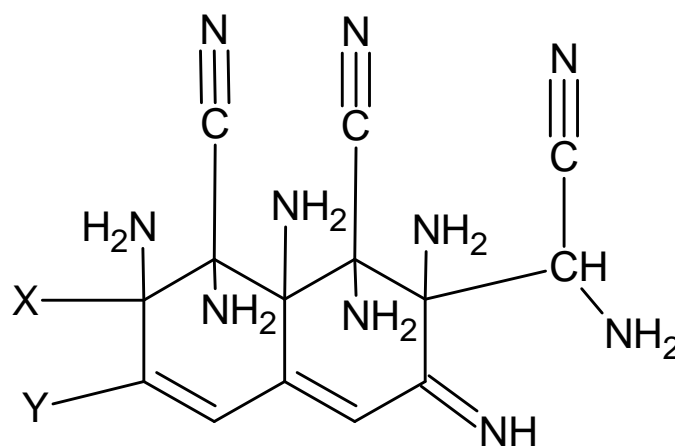


Abbildung 1.7: Strukturmotiv des Azulmins:  $x$  und  $y$  sind variable funktionelle Gruppen, je nach Präparationsbedingungen  $NH_2$  oder  $OH$

Diese Verbindung, die zu verschiedenen Heterocyclen polymerisieren kann (u.a. auch zu Triazin-Derivaten, welche potentielle Bausteine für  $C_3N_4$  sind) zersetzt sich bereits ab  $200^\circ C$  unter Abspaltung von HCN und  $NH_3$ , zu einer schwarzen C-H-N-Verbindung mit 30% Reststickstoffgehalt, wahrscheinlich ein Mischpolymerisat von Paracyan und organischem C-H-Polymer [46]. Im Rahmen dieser Ausführungen zu beachten, dass mit dem Auftreten von Azulmin eine große Anzahl weiterer amorpher und kristalliner Verunreinigungen ins Spiel kommen können, insbesondere wenn nicht wasserfrei gearbeitet wird [47]. Tatsächlich ist keine Arbeit bekannt, in der die gesamte Synthese von „ $C_3N_4$ “ unter Schutzgas durchgeführt wurde. Meistens werden Teile der Reaktion entweder in Wasser durchgeführt (organische Molekülchemie), oder das C-N-Polymer wird mit Wasser oder wasserhaltigen Lösemitteln gewaschen.

Etwas weniger bedenklich ist die Möglichkeit des Auftretens von polymerem wasserstoffhaltigem Kohlenstoff (in der englischen Literatur auch als „hydrogenated carbon“ (H-Kohlenstoff) bezeichnet) [48]. Dennoch bleibt zu beachten, dass somit neben dem gewünschten  $C_3N_4$ -Polymer Kohlenstoff, H-Kohlenstoff, Paracyan und Azulmin auftreten können, die, aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit, schwer zu unterscheiden sind und verschiedene Mischpolymerisate ausbilden. Allerdings ist wieder keine Arbeit zu diesem Thema bekannt, die diese Problematik einbezieht. Zur Abnahme vom Gesamtstickstoffgehalt der festen Reaktionsprodukte trägt neben der Freisetzung von  $N_2$  nun auch die von  $NH_3$  bei. Tatsächlich sind Arbeiten bekannt, in denen ausgehend von organischen C-H-N-Polymeren besonders reiner und hochgeordneter Graphit dargestellt wurde. Stickstoff und Wasserstoff als Verunreinigungen im Kohlenstoff vereinen sich sehr leicht zu  $NH_3$ , dessen Bildung somit oft auch als „purifier“ zur Darstellung von wohlgeordnetem Graphit explizit erwünscht ist [49]. Auch die bedenklich niedrige Zersetzungstemperatur des Azulmins unterstreicht die Leichtigkeit dieser Vereinigung.

Das System C-H-N wurde, lange bevor die Begeisterung für das  $C_3N_4$  Anfang der 1990er einsetzte, bereits von *Franklin et al.* und seinen Schülern ausführlich untersucht. In seiner grundlegenden Arbeit aus dem Jahre 1922 wurde die grundsätzliche Analogie zwischen C-H-O-Verbindungen im oxidischen System und C-H-N-Verbindungen im nitridischen System herausgearbeitet [50]. Durch sukzessives Entfernen von Ammoniak vom hypothetischen Kohlenstoffamid  $C(NH_2)_4$  kommt man über mehrere Zwischenstufen zum hypothetischen  $C_3N_4$ . Analoges gilt für die Umwandlung von hypothetischem  $C(OH)_4$  zum

wohlbekannten  $\text{CO}_2$ . Abbildung 1.8 zeigt die Zusammenhänge, sie sind im nitridischen System bedeutend komplexer als im oxidischen.

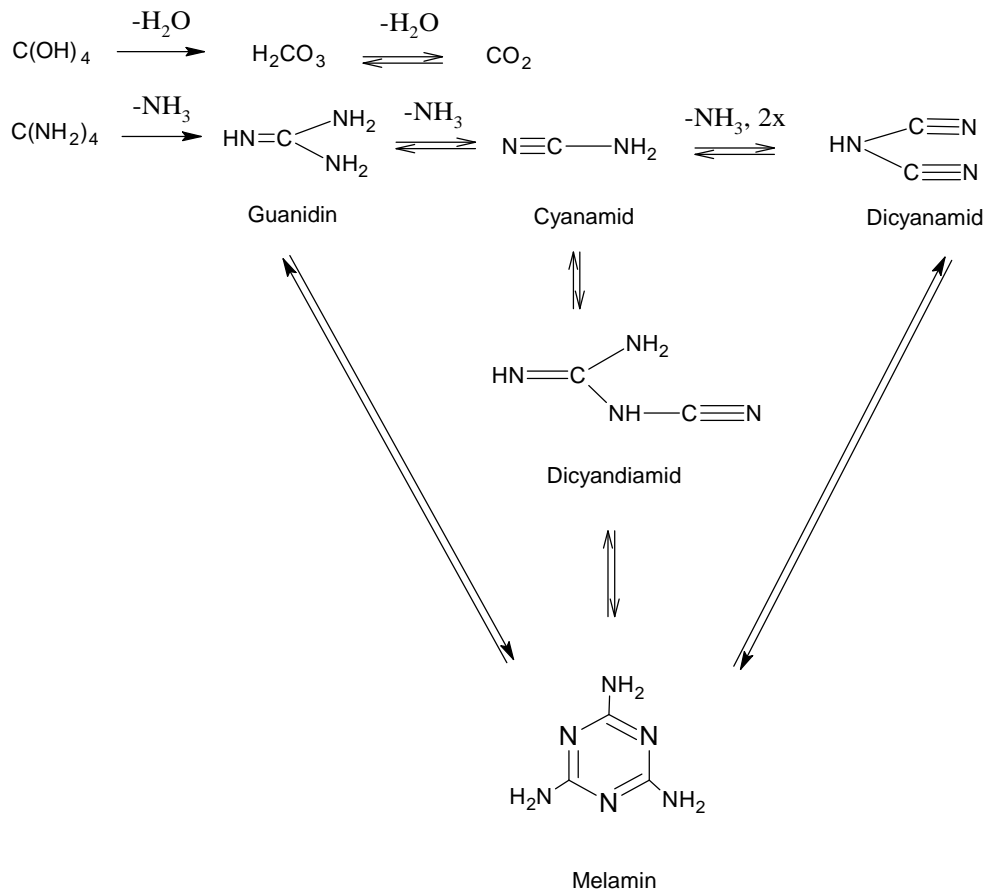


Abbildung 1.8: Die Ammonokohlenstoffsäuren und die reversible Umwandlungen untereinander

Es ist nun entscheidend zu erkennen, dass es prinzipiell keine Rolle spielt, von welcher C-H-N-Quelle man startet, man landet immer wieder bei der sehr stabilen Verbindung Melamin, welche heute ein industrielles Produkt darstellt [51]. Da Melamin kommerziell erhältlich und durch Sublimation leicht zu reinigen ist, ist diese Verbindung Dreh- und Angelpunkt aller heutiger Synthesversuche zum  $\text{C}_3\text{N}_4$  über C-N-H-Verbindungen. *Franklin* erkannte nun weiter, dass Melamin bei Temperaturen  $> 300^\circ\text{C}$  mit sich selbst weiterreagiert und höhere Aggregate ausbilden kann. Dies wurde allerdings in einen ganz anderen Zusammenhang schon von v. Liebig prinzipiell erkannt [52]. Wesentliche Beiträge zur Strukturaufklärung

dieser als Melam, Melem und Melon bekannten Kondensationsprodukte lieferte insbesondere die Gruppen um *Takimoto* und *Finkel'shtein* in den 1960er und 1970er Jahren mit Hilfe spektroskopischer Methoden [53,54]. Bis dato sind des Weiteren Kristallstrukturanalysen von allen Verbindungen bekannt. Abbildung 1.9 zeigt schematisch den lange bekannten Reaktionsverlauf, ausgehend von Melamin.

Dieser Reaktionspfad wurde von mehreren Gruppen auf der ganzen Welt prinzipiell bestätigt und darf als gesichert betrachtet werden. Die Verbindungen Melam und Melon haben jenseits akademischer Erwägungen außerdem eine kommerzielle Bedeutung erlangt, da sie als feuerhemmende Materialien Verwendung finden [51].

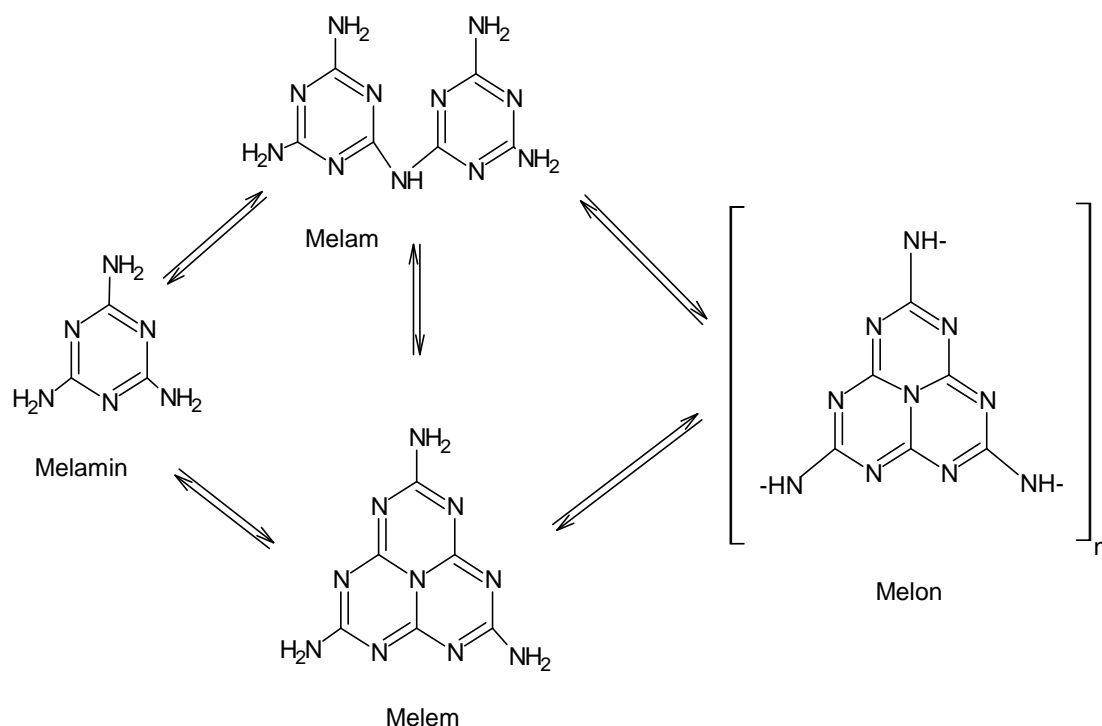


Abbildung 1.9: Die Kondensationspfade des Melamins zum Melon

Im Gegensatz zum C-H-O System entsteht kein inertes Gas ( $\text{CO}_2$ ), sondern ein hochmolekulares, ungeordnetes Polymer („Melon“), in welchem heterocyclische Baueinheiten irregulär verknüpft sind. Melon unterscheidet sich prinzipiell nicht von allen anderen polymeren Kohlenstoffformen, welche durch Thermolyse von organischen Molekülen und Polymeren erhalten werden, und dieser Feststoff kann im Rahmen etablierter Modelle („Spinnen-Modell“, „Turbostratisches Modell“ [49]) diskutiert werden. Der Begriff „inert“ im Falle von  $\text{CO}_2$  muss allerdings mit Vorsicht benutzt werden, da  $\text{CO}_2$ , wie  $\text{N}_2$  [24]



oder CO [55] unter Hochdruckbedingungen in einen kondensierten Feststoff mit Element-Element-Einfachbindungen umgewandelt werden kann (sog. „low-Z-materials“, Quarz-analoge Struktur bei CO<sub>2</sub>) [56]. Dies könnte auch der Weg der Wahl sein für die Umwandlung von Melon unter finaler Deammonoisierung (Abbau aller H-Funktionen) und Bindungsumstrukturierung in ein kristallines C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Mehrere entsprechende Versuche, C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> via Deammonoisierung von Melon durch thermische Behandlung bei Normaldruck zu erhalten, führten bisher nur zum Zerfall der Verbindung. Bei Temperaturen > 620°C entstehen NH<sub>3</sub>, HCN und (CN)<sub>2</sub> [57,58]. Es erscheint zwar im XRD ein breiter Reflex bei d = 337 pm, welcher graphitischem C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zugewiesen wurde (d<sub>002</sub>-Reflex), allerdings ist bekannt, dass die Thermolyse aller bisher untersuchten N-S-, und O-haltiger Kohlenstoffpolymere zu einem Reflex zwischen d: 3.358 -3.434 pm in den entsprechenden Pulverdiagrammen der Produkte führt. Diese Erkenntnis stammt nicht von den Forschern auf dem Gebiet des C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, sondern resultiert von Forschergruppen, die sich ganz allgemein mit der Karbonisierung und Graphitisierung von organischen Polymeren beschäftigen [49]. Hinzu kommt, dass bei der Graphitbildung ausgehend von reinem amorphem Kohlenstoff im Zuge des Umwandlungsprozesses ebenfalls alle Werte zwischen 335,4 pm (geordneter Graphit) und 344 pm gefunden werden. Dies ist sogar mathematisch formalisiert worden [59]. Ein Vergleich der beiden Intervalle legt den Schluss nahe, dass alle Heteroelement enthaltende Kohlenstoff-Polymere sich während der Thermolyse dem „reinen“ amorphem Kohlenstoff annähern. Ein Reflex in diesem Intervall ist somit definitiv kein Beleg für graphitisches C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, eher schon fast ein Hinweis auf den Zerfall. Dennoch wird er von Autoren zur Beweisführung herangezogen [60]. Somit scheint im Falle Melons zumindest bei Normaldruck ein teilweiser Zerfall in die thermodynamisch stabilen Moleküle der kompletten Deammonoisierung bevorzugt zu sein. Hinzukommt, dass bei sehr hohen Temperaturen NH<sub>3</sub> in der Lage ist, einen aromatischen Ring zu zerlegen. Zumindest im Falle des Triazins wurde dies bereits gezeigt [61]. Dies gilt aber ganz allgemein für alle Verbindungen mit aktivem H<sup>+</sup>, welche bei höheren Temperaturen (> 300°C) alle möglichen aromatischen Heterozyklen aufspalten können und lineare, irreguläre Polymere bilden [62]. Dokumentierte Versuche mittels Hochdruck-Experimenten führten allerdings bisher auch nicht zum Ziel. Melamin, welches sich bei Normaldruck bereits ab 360°C zu Melem kondensieren lässt [58], ist unter Hochdruckbedingungen äußerst stabil, bei Schockwellen-Experimenten bis 37 GPa wurde es unverändert zurückgewonnen [63]. Das gleiche gilt für Dicyandiamid, aus welchem sich Melamin bei ca. 170°C und Normaldruck herstellen lässt. Unter Hochdruck-Bedingungen (24 GPa, 240°C) bleibt die Umwandlung aus [59]. Die Erklärung liegt darin begründet, dass es

sich bei all den beschriebenen Reaktionen um *Gleichgewichtsreaktionen* organischer Moleküle handelt, d.h. Edukt und Produkt liegen im geschlossenen System in einem bestimmten Verhältnis nebeneinander vor. Die Kondensation zu höheren Aggregaten und die Abführung von  $\text{NH}_3$  zur ständigen Verschiebung des Gleichgewichtes können in den Hochdruckzellen nicht quantitativ ablaufen. Ergänzt wird diese Tatsache durch den Befund, dass Melon und Melem, im strömenden  $\text{NH}_3$  (im Ofen) oder mit stehendem  $\text{NH}_3$  (im Autoklaven) wieder in Melamin umgewandelt werden können (im ersteren Fall bei Normaldruck und  $350^\circ\text{C}$  [64]). Außerdem ist bekannt, dass  $\text{CCl}_4$  mit  $\text{NH}_3$  unter überkritischen Bedingungen nur partiell zu Guanidin abreagiert [65], während mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , einem schonenden Ammonoisierungsmittel (geringe Aktivität von  $\text{NH}_3$ , da eine Ammonosäure) [43], direkt Melon entsteht [66]. Auch sei festgehalten, dass der Umsatz von  $\text{CCl}_4$  mit der Base  $\text{KNH}_2$  (gemäß Schmitz-Dumont) nicht analog zu anderen Elementen (siehe oben) zu einem Amid des Kohlenstoffs  $\text{C}(\text{NH}_2)_4$  führt, sondern sofort Dichlorcarben  $\text{Cl}_2\text{C}$  entsteht, welches äußerst reaktiv ist [67]. Diese als „ammono-Reimer-Tiermann-Reaktion“ zu bezeichnende Umsetzung unterstreicht erneut die spezielle Chemie des Kohlenstoffs im Ammonosystem. Zusammenfassend gibt es mehrere unabhängige Untersuchungen nach denen C-N-H-Precursoren in geschlossenen Systemen (z.B. Hochdruck, Ampullen etc.) wahrscheinlich nicht vor dem thermischen Zerfall in das gewünschte  $\text{C}_3\text{N}_4$  umgewandelt werden können. Hochdruckexperimente werden aber offensichtlich von Nöten sein, um die primär entstehenden bzw. vorhandenen C-N-Mehrfachbindungen in Einfachbindungen zu überführen. Dies legen zumindest die Erkenntnisse an den anderen, bisher erfolgreich umgewandelten Verbindungen  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  nahe. Auch Diamant und kubisches BN werden bevorzugt via Hochdruck aus den ungesättigten Verbindungen Graphit und hexagonalem BN dargestellt [55,68].

Als Fazit lässt sich somit festhalten, dass das System C-N-H wahrscheinlich kein günstiger Ausgangspunkt für die Synthese des  $\text{C}_3\text{N}_4$  darstellt. Es sei noch einmal daran erinnert, dass der in der ganzen Welt favorisierte Weg Melamin-Melem-Melon-Carbonitrid bereits 1922 von *Franklin et al.* ausführlich untersucht wurde! Des Weiteren sei explizit auf zwei ältere Übersichtsartikel zu diesem Thema hingewiesen [64,69].

#### 1.5.4 Das System C-N-H-O

Frühzeitig wurde von *Franklin* und seiner Schule erkannt, dass nicht nur die C-N-H-Verbindungen miteinander im Gleichgewicht stehen, sondern auch Verbindungen im

quaternären System C-N-H-O. Diese wurden als „Ammono-aquo-carbonsäuren“ bezeichnet, können also formal als Hybride aus den in Abb. 8 dargestellten beiden Kondensationsprozessen in den Systemen C-N-H und C-O-H aufgefasst werden [70-72]. Die Richtigkeit dieser formalen Überlegung wurde durch zahlreiche Studien bestätigt. So ist bekannt, dass  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  zur Reaktion gebracht werden können und über Ammoniumcarbamat-Bildung Harnstoff entsteht. Harnstoff selbst kann zu Biuret, Triuret, Ammelid oder Cyanursäure kondensiert oder mit  $\text{NH}_3$  zum bereits diskutierten Guanidin umgesetzt werden. Ausgehend vom  $\text{CO}_2$  kann durch sukzessiven Umsatz mit  $\text{NH}_3$  letztlich wieder, über Guanidin, die Schlüsselverbindung Melamin erhalten werden, es resultiert also faktisch der gleiche Weg wie im System C-N-H. Abbildung 1.10 veranschaulicht die komplexen Zusammenhänge, sie sind in einem Übersichtsartikel zusammengefasst [69].

Es sei an dieser Stelle noch einmal erwähnt, dass auch der Umsatz von Kohlenstofftetrahalogeniden mit  $\text{NH}_3$  zu Guanidin und somit wiederum zu Melamin führt [65]. Das quaternäre System liefert keine neuen Reaktionspfade, da immer Melamin resultiert. Entscheidend ist, dass auch hier wieder *Gleichgewichtsreaktionen* vorliegen, d.h. es ist schwer einen quantitativen Umsatz, d.h. ein sauberes Produkt zu erhalten. Des Weiteren folgt indirekt, dass man C-N-H-Verbindungen ohne Probleme hydrolysieren kann. In allen neueren Arbeiten wird behauptet, dass die C-H-N-Polymere nicht mit Wasser reagieren. Nur eine Arbeit von 1966 ist bekannt, in der auf eine mögliche Reaktion von Melon mit Wasser hingewiesen wird [66], auch *Franklin* vermutete eine Reaktion von „ $\text{C}_3\text{N}_4$ “ mit Wasser [43]. Bei RT mögen die Verbindungen gegenüber einen Umsatz mit Wasser u.U. kinetisch stabil sein, dies gilt allerdings definitiv nicht für höhere Temperaturen, in denen durch Hydrolyse letztlich wieder  $\text{CO}_2$  resultiert [73]. In älteren Arbeiten wurden diesbezüglich quantitative Untersuchungen über Art und Menge von Edukten und Produkten im System C-N-H-O durchgeführt [74]. Es stellt sich heraus, dass die Umwandlung von Harnstoff in Guanidin bestenfalls mit 30% Umsatz abläuft, d.h. ein quantitativer Umsatz nicht zu erreichen ist. Externe Zugabe von Wasser führt zur weiteren Verschlechterung der Ausbeute. Außerdem sei darauf hingewiesen, dass Azulmin schon bei RT mit Wasser reagiert und zu Sauerstoff-Verunreinigung führt, die Synthese des Azulmins unter inerten Bedingungen führt dagegen zum O-freien Produkt [45].

In diesen Systemen kann ein weiteres festes Produkt auftreten, die polymere Cyansäure  $(\text{HOCN})_x$ . Das Monomer, Cyansäure  $\text{HOCN}$  stellt wie  $\text{HCN}$  im C-N-H-System die thermodynamisch stabilste Spezies im System C-N-H-O dar. Sie lässt sich durch Thermolyse

von Harnstoff oder jeder anderen Aquo-Ammono-carbonsäure darstellen [69]. Sie polymerisiert zu „Cyamelid“, einem schlecht charakterisierten, amorphen C-N-O-H-Polymer, welches bei entsprechenden Versuchen zur Synthese des  $C_3N_4$  ebenfalls zu berücksichtigen ist [75].

Nach diesen Ausführungen ist das quaternäre System dem ternären System C-N-H in jeder Hinsicht unterlegen. Es liefert die gleichen Schlüsselverbindungen (Melamin, etc.), sorgt aber wegen seiner komplexen Chemie für viele zusätzliche Schwierigkeiten.

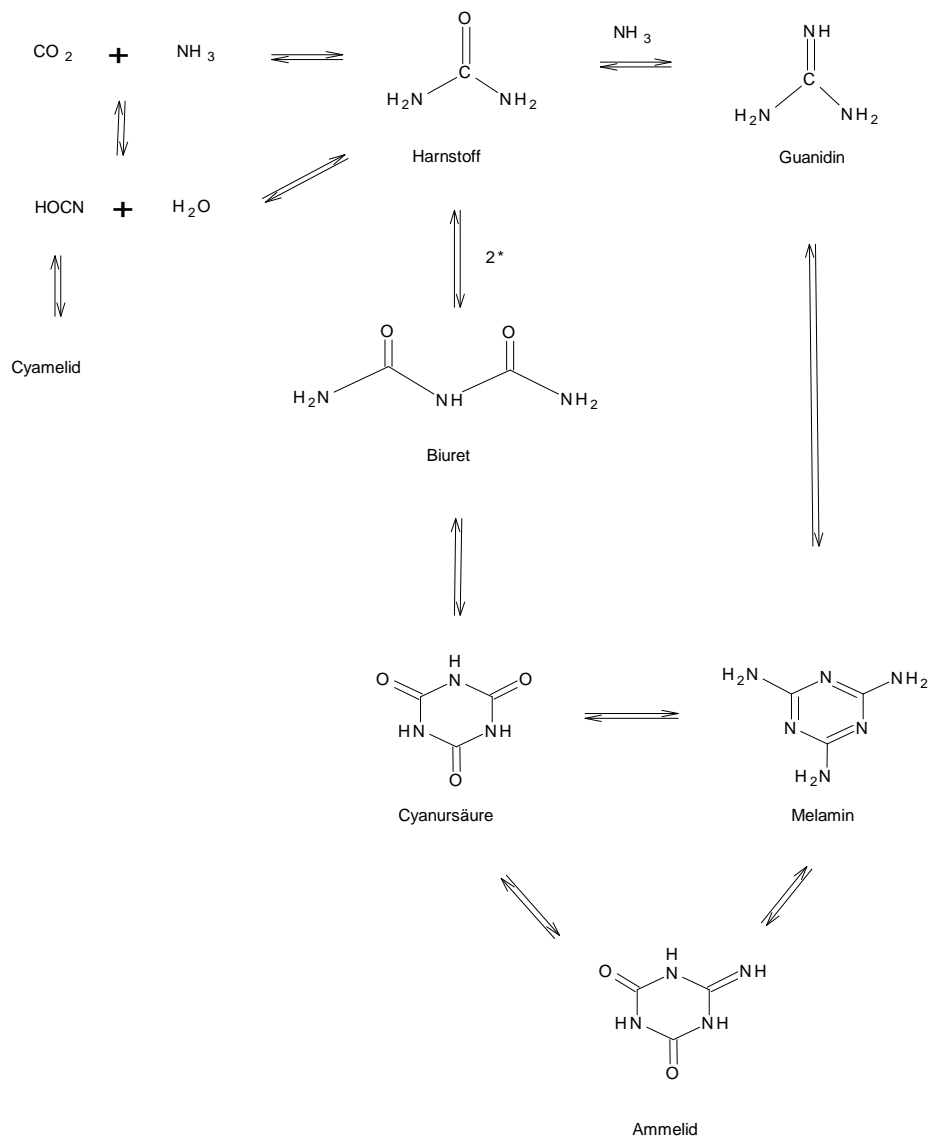


Abbildung 1.10: Das System der Aquo-Ammono-carbonsäuren

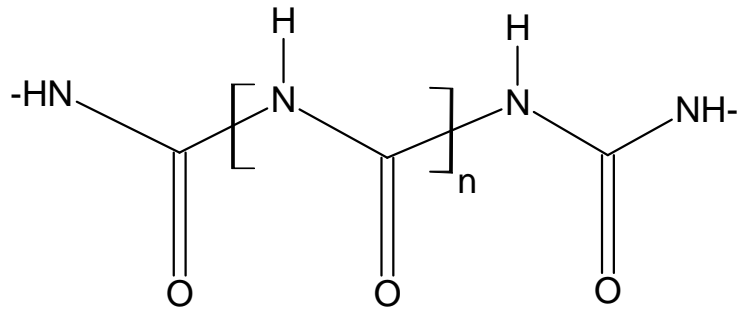


Abbildung 1.11: Das Strukturmotiv von Cyamelid

### 1.5.5 Andere single-source-Ansätze für die Synthese von $C_3N_4$

Aus der Erkenntnis, dass der Triazin-Ring als ein stabiler aromatischer C-N-Körper das Arbeiten bei höheren Temperaturen ermöglicht haben einige Forschergruppen begonnen, Triazinderivate mit potentiellen „Abgangsgruppen“ als Precursor für den Zugang zu einem optimal verknüpften C-N-Netzwerk zu untersuchen. Abbildung 1.12 gibt einen vergleichenden Überblick (76-79):

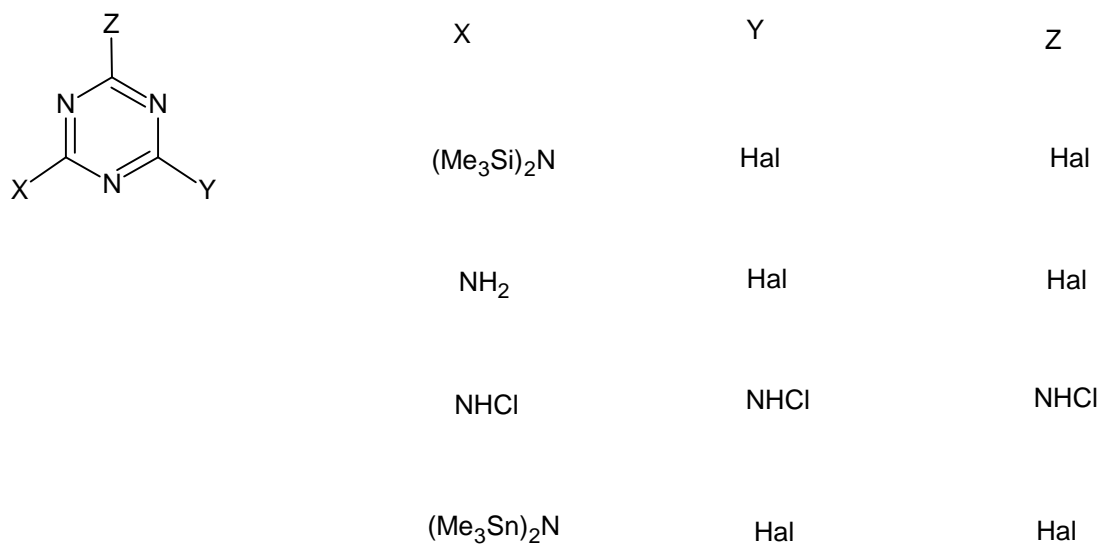


Abbildung 1.12: Schema der bekannten single-source-Precursoren für die Darstellung von  $C_3N_4$

Alle diese Precursor lieferten bisher keine kristallinen Phasen, allerdings waren nach Angaben der Autoren weder Halogenide noch Silicium als nennenswerte Verunreinigungen vorhanden. Gefunden wurde in der Elementanalytik neben Kohlenstoff und Stickstoff noch Wasserstoff und Sauerstoff, diese Verunreinigungen konnten auch spektroskopisch nachgewiesen werden (IR, Raman). Bedenklich ist, dass bei den Thermolysen, oft eine flüchtige CN-Komponente entdeckt wurde (HCN, (CN)<sub>2</sub>), und dass das Raman-Spektrum (so vorhanden) deutlich das Vorhandensein von graphitischem Kohlenstoff zeigt, an den D- und G-Banden klar erkennbar. Wieder wird von einem Reflex im XRD auf ein graphitisches C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> geschlossen. Bei der Sichtung der verschiedenen Publikationen stellt sich allerdings heraus, dass die analytischen Ergebnisse widersprüchlich sind und funktionelle Gruppen identifiziert werden, die nach der Chemie der Ausgangsverbindungen nicht auftreten dürften oder thermische Zersetzungserscheinungen beobachtet werden. Bezüglich der Wasserstoffproblematik stellt dieser Weg allerdings einen Schritt in die richtige Richtung dar.

Eng verwandt mit den oben beschriebenen Synthesansätzen sind Metathesereaktionen verschiedener Moleküle zum Aufbau eines größeren Verbandes. So wurde Cyanurchlorid C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> sowohl mit Li<sub>3</sub>N als auch mit Melamin umgesetzt [80,81] bzw. deren Intermediate analysiert (Abb. 1.13) [82,77].

Das bisher größte Netzwerk, welches so synthetisiert wurde ist „C<sub>91</sub>H<sub>14</sub>N<sub>124</sub>“. In einer Serie von Publikationen der Gruppe von *Komatsu* wurden mittels verschiedener Ausgangsverbindungen (Melamin-, und Melon-Derivate) immer höhere Homologe rein chemisch miteinander verknüpft [83-86]. Die Thermolyse dieser fast amorphen Produkte unter Argon bei 1073 K liefert ein Produkt der Zusammensetzung „C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>“ aus welchem anschließend unter Druck (30 GPa, 3000 K) eine Verbindung mit der Zusammensetzung „C<sub>2</sub>N“ entsteht, welche kristallin sein soll und eine kubische Metrik aufweist [87,88]. Verdächtig ist, dass dieses Produkt in der Diamantstruktur kristallisiert (gleiche Symmetrie, Zellkonstante 1.6 % kleiner als Diamant). Nach den bisherigen Ausführungen liegt wahrscheinlich schon bei C<sub>3</sub>N<sub>2</sub> ein Mischpolymerisat von Paracyan und Kohlenstoff vor, woraus unter Druck Diamant entstehen dürfte. Tatsächlich zeigen Pyrolyseversuche von reinem Poly-, bzw. Paracyan, dass bei dieser Temperatur eine Umwandlung in reinen Kohlenstoff erfolgt [89,90].

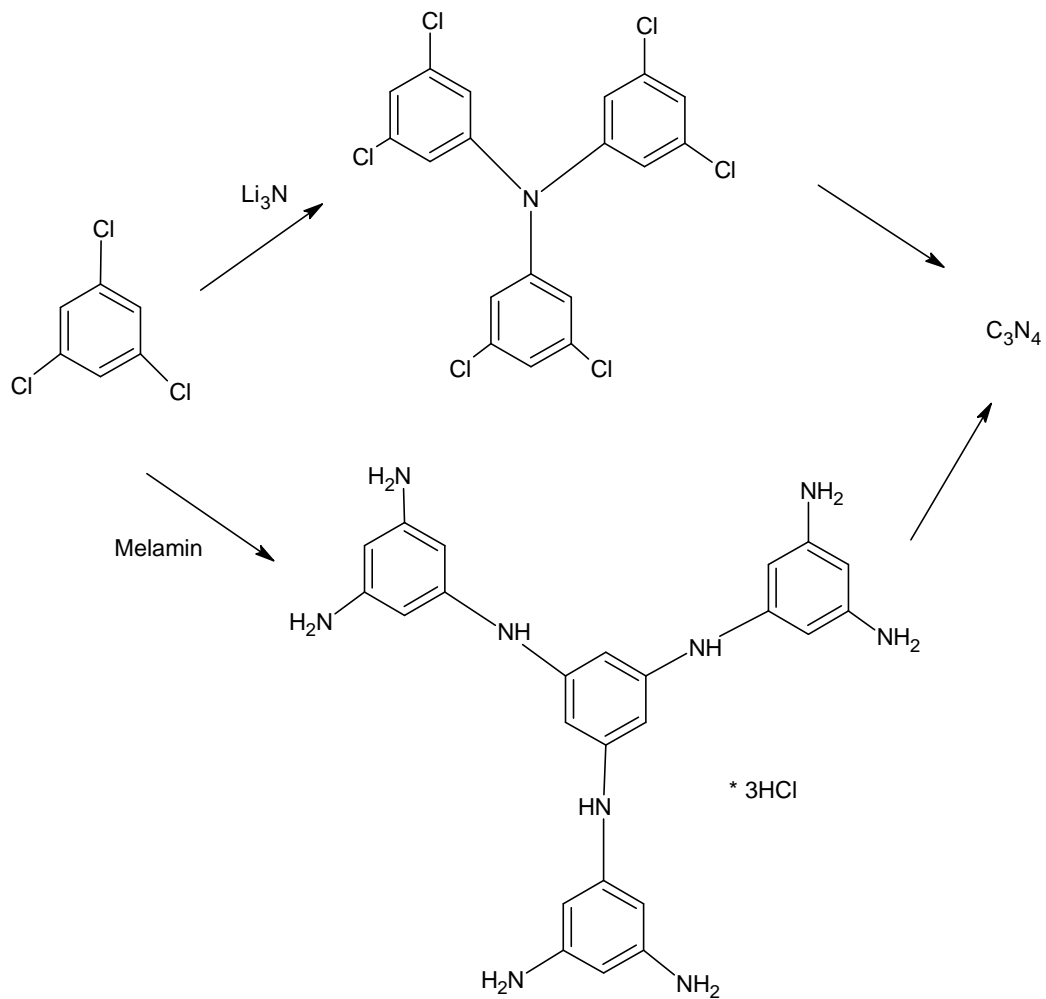


Abbildung 1.13: Methathesereaktionen zu  $C_3N_4$

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass trotz zahlreicher und vielfältiger Anstrengungen eine kristalline Phase  $C_3N_4$  bisher nicht erhalten wurde. Verantwortlich dafür sind die komplexen Zusammenhänge in den Vorläufersystemen wie C-N-H und das Auftreten chemisch ähnlicher Produkte, welche mit den meisten analytischen Sonden kaum zu unterscheiden sind.

## Literatur

- [1] C.-M. Sung, M. Sung, *Mater. Chem. Phys.*, 1996, Vol 43, S 1ff
- [2] V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, *Phil. Mag. A*, 2002, Vol 82/2, S 231ff
- [3] D. Tabor, *Brit. J. Appl. Phys.*, 1956, Vol 7/5, S 159ff
- [4] J. Musil, *Surf. Coat. Tech.*, 2000, Vol 125, S 322ff
- [5] A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science*, 1989, Vol 245, S 841f
- [6] E. Kroke, M. Schwarz, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, Vol 248, S 493ff
- [7] M. Jansen, C.J. Schön, *Z. anorg. Allg. Chem.*, 1998, Vol 624, S533ff
- [8] G. Lussac, *Ann.*, 1816, Vol 53, S 139ff
- [9] L. Maya, *J. Polymer Sci. A*, 1993, Vol 31, S 2595ff
- [10] D. Rovnyak, M. Baldus, B. A. Itin, M. Bennati, A. Stevens, R. G. Griffin,  
    *J. Phys. Chem. B*, 2000, Vol 104, S 9817ff
- [11] M. Cote, M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, 1997, Vol 55/9, S 5684ff
- [12] I. Widlow, Y. W. Chung, *Int. Mater. Rev.*, 2002, Vol 47/3, S 153ff
- [13] A. K. Sharma, J. Narayan, *Int. Mater. Rev.*, 1997, Vol 42/4, S 137ff
- [14] S. Muhl, J. M. Mendez, *Diamond Rel. Mater.*, 1999, Vol 8, S 1809ff
- [15] J. C. Sung, *New Diamond Front. Carbon Tech.*, 2002, Vol 12/1, S 47ff
- [16] E. G. Wang, *Prog. Mater. Sci.*, 1997, Vol 41, S 241ff
- [17] M. J. Yacaman, J. M. Gil, F. J. M. Gil, M. Sarikaya, M. X. Quian,  
    *Mater. Chem. Phys.*, 1997, Vol 47, S 109ff
- [18] J. V. Badding, *Adv. Mater.* 1997, Vol 9/11, S 877ff
- [19] S. Matsumoto, E.-Q. Xie, F. Izumi, *Dimond Rel. Mater.*, 1999, Vol 8, S 1175ff
- [20] T. Malkow, *Mater. Sci. Eng. A*, 2001, Vol 302, S 311ff
- [21] R.C deVries, *Mat. Res. Innovat.*, 1997, Vol 1, S 161f
- [22] R.C deVries, *Diamond Rel Mater.*, 1995, 4/8, S 1093f
- [23] P.H. Fang, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1995, Vol 14, S 536ff
- [24] M. I. Eremets, A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko, R. Boehler, *Nat. Mater.*,  
    2004, Vol 3, S 558
- [25] H.W. Goldstein, *J. Phys. Chem.*, 1964, Vol 68/1, S 39ff
- [26] S. Veprék, *Z. Phys. Chem.*, 1973, Vol 86, S 95ff
- [27] J.J. Cumo, P.A. Leary, D. Yu, W. Reuter, M. Frisch, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1979,  
    Vol 16/2, S 299ff
- [28] A.F. Hollemann, E. Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, Verlag de Gruyter,



1995

- [29] P.R. Griffiths, P.J. Schuhmann, E.P. Lippincott, *J. Phys. Chem.*, 1970, Vol 74/15, S 2916ff
- [30] C. Baraniecki, H.L. Riley, E. Streeter, *The Conference on Industrial Carbon and Graphite*, 1958, S 283ff
- [31] H. Krebs, *Angew. Chem.*, 1953, Vol 65/11, S 293ff
- [32] H. Krebs, *Angew. Chem.*, 1958, Vol 70/20, S 615ff
- [33] H. Krebs, *Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen*, 1955, Nr. 121, Westdeutscher Verlag
- [34] R. Weihrich, S.F. Matar, E. Betranhandy, V. Eyert, *Solid State Sci*, 2003, Vol 5, S 701ff
- [35] J. Hu, P. Yang, C.M. Lieber, *Phys. Rev. B*, 1998, Vol 57/6, S 3185ff
- [36] F. Weich, J. Widany, Th. Frauenheim, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, Vol 78/17, S 3326ff
- [37] A.A. Valladares, F. Alvarez-Ramirez, *Phys. Rev. B*, 2006, Vol 73, S 24206ff
- [38] E. Terres, *J. Gasbeleuchtung Wasserversorgung*, 1916, Vol 41, S 519ff
- [39] N.V. Riggs, L. Radom, *Aust. J. Chem.*, 1985, Vol 38, S 835ff
- [40] D.R. Williams, R. Damrauer, *Theoret. Chim. Acta*, 1971, Vol 23, S 195ff
- [41] T. Sato, A. Narazaki, Y. Kawaquchi, H. Niino, G. Bucher, *Angew. Chem.-Int. Ed.*, 2003, Vol 42/42, S 5206ff
- [42] T. Sato, A. Narazaki, Y. Kawaquchi, H. Niino, G. Bucher, D. Grote, J.J. Wolff, H.H. Wenk, W. Sandert, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, Vol 126/25, S 7846ff
- [43] E. C. Franklin, „*The Nitrogen System of Compounds*“, 1935, ACS Monograph Series, Reinhold Publishing Cooperation
- [44] H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.-Int. Ed.*, 1987, Vol 26/6, S 504ff
- [45] R. Sauvageout, P. Wehrer, X. Duval, *Comptes Rend. C*, 1970, 270, 1448ff
- [46] Th. Völker, *Angew. Chem.*, 1960, Vol 72, S 379ff
- [47] H. Rauchfuß, „*Chemische Evolution*“, 2005, Verlag Springer
- [48] P. A. Bianconi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, Vol 126, S 3191ff
- [49] A.V. Griбанov, Yu. N. Sazanov, *Russ. J. Appl. Chem.*, 1997, Vol 70/6, S 839ff
- [50] E.C. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1922, Vol 44, S 486ff
- [51] Tatsächlich sind die Verbindungen Melamin und die Kondensationsprodukte Melem Melon schon lange kommerziell erhältlich, z.B. bei „Special Chem“:  
[www.specialchem4polymers.com](http://www.specialchem4polymers.com)
- [52] J. vLiebig, *Ann. Chem.*, 1834, Vol 10, S 1ff
- [53] A.I. Finkelshtein, N.V. Spiridonova, *Russ. Chem. Rev.*, 1964, Vol 33/7, S 400ff

- [54] A.I. Finkelshtein, E.N. Boitsov, Russ. Chem. Rev., 1962, Vol 31/12, S 712ff
- [55] M.J. Lipp, W.J. Evans, B.J. Baer, C.-S. Yoo, Nature Mat., 2005, Vol 4, S 211ff
- [56] V. Yota, C.S. Yoo, H. Cynn, Science, 1999, Vol 283, S 1510ff
- [57] H. May, J. appl. Chem., 1959, Vol 9, S 340ff
- [58] L. Costa, G. Camino, J. Thermal. Anal., 1988, Vol 34, S 423ff
- [59] R.E. Franklin, Acta Cryst., 1951, Vol 4, S 253ff
- [60] B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, W. Schnick, J. Am. Chem. Soc., 2003, Vol 125, S 10288ff
- [61] C. Grundmann, A. Kreuzberger, J. Am. Chem. Soc., 1955, Vol 77/24, S 6559ff
- [62] D. Wöhrle, Tetrahedron Lett., 1971, Vol 22, S 1969f
- [63] J. Liu, T. Sekine, T. Kobayashi, Solid State Comm., 2006, Vol 137, S 21ff
- [64] B. Bann, S.A. Miller, Chem. Rev., 1958, Vol 58, S 131ff
- [65] G.W. Watt, H.T. Hahn, J. Am. Chem. Soc., 1955, Vol 77, S 312ff
- [66] D.D. Cubicciotti, W.M. Latimer, J. Am. Chem. Soc., 1948, Vol 70/10, S 3509ff
- [67] W.G. Kofron, F.B. Kirby, C.R. Hauser, J. Org. Chem., 1963, Vol 28/3, 873ff
- [68] V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin, Nature Mat., 2004, Vol 3, S 497ff
- [69] F. Kurzer, Chem. Rev., 1956, Vol 56/1 ,S 95ff
- [70] J. S. Blair, J. Am. Chem. Soc., 1926, Vol 48, S 87ff
- [71] J. S. Blair, J. Am. Chem. Soc., 1926, Vol 48, S 96ff
- [72] J. S. Blair, G.E.P. Smith, J. Am. Chem. Soc., 1934, Vol 56, S 907ff
- [73] Z. Zhan, M. Müller, J.A. Lercher, Catalysis Today, 1996, Vol 27, S 167ff
- [74] G.W. Watt, R.G. Post, Ind. Eng. Chem., 1953, Vol 45/4, S 846ff
- [75] W. Kern, H. Paul, W. Mehren, Makromol. Chem., 1954, Vol 14, S 146ff
- [76] J. Kouvetakis, A. Bandari, M. Todd, B. Wilkens, N. Cave, Chem. Mater., 1994, Vol 6, S 811ff
- [77] Z. Zhang, K. Leinenweber, M. Bauer; L.A.J. Garvie, P.F. McMillan, G.H. Wolf, J. Am. Chem. Soc., 2001, Vol 123, S 7788ff
- [78] D.R. Miller, J. Wang, E.G. Gillan, J. Mater. Chem., 2002, Vol 12, S 2463ff
- [79] M. Todd, J. Kouvetakis, T.L. Groy, D. Chandrasekhar, D.J. Smith, P.W. Deal, Mater, 1995, Vol 7, S 1422ff
- [80] V.N. Khabashesku, J.L. Zimmerman, J.L. Margrave, Chem. Mater., 2000, Vol 12, S 3264ff
- [81] G. Demazeau, H. Montigaud, B. Tanguy, M. Birot, J. Dunogues, Rev. High Pressure, Sci, Technol., 1998, Vol 7, S 1345ff

- [82] D.T. Vodak, K.K. Kim, L. Iordanidis, P.G. Rasmussen, A.J. Matzger, O.M. Yaghi, Chem. Eur. J., 2003, Vol 9, S 4197ff
- [83] T. Komatsu, T. Nakamura, J. Mater. Chem., 2001, Vol 11, S 474ff
- [84] T. Komatsu, J. Mater. Chem., 2001, Vol 11, S 799ff
- [85] T. Komatsu, J. Mater. Chem., 2001, Vol 11, S 802ff
- [86] T. Komatsu, Macromol. Chem. Phys., 2001, Vol 202, S 19ff
- [87] T. Komatsu, M. Samejima, J. Mater. Chem., 1998, Vol 8, S 193ff
- [88] T. Komatsu, Phys. Chem. Chem. Phys., 2004, Vol 6, S 878ff
- [89] J.H. Chen, M.M. Labes, Macromolecules, 1985, Vol 18/4, S 827f
- [90] J.H. Chen, M.M. Labes, J. Polymer Sci, 1985, Vol 23, S 517ff

## 2. Kapitel: Zusammenfassung des Standes der Literatur

Aus den in der Literatur diskutierten Erkenntnissen lassen sich bezüglich der Synthese multinärer Nitride folgende allgemeine Rückschlüsse ziehen:

- Ausgehend von molekularen Vorstufen lassen sich homogene multinäre Elementnitridnetzwerke herstellen. Diese können im Falle der Co-Ammonolysen entweder als nano-Komposite mit Domänengrößen bis minimal 1 nm aufgefasst werden [1], oder, im Falle der Einkomponentenvorläufer als reine homogene Netzwerke diskutiert werden. Ob aus diesen multinäre kristalline Phasen resultieren hängt von der „Chemie“ des Systems ab, der letzte Schritt der Kristallisation verläuft diffusionskontrolliert.
- Details der Natur des molekularen Vorläufers sind meist zweitrangig, da es während der Thermolyse in allen dokumentierten Fällen ab einer gewissen Temperatur zum Bindungsbruch und zur Bindungsumarrangierung kommt. Es bilden sich polymere Netzwerke mit Element-Element-Bindungen, deren Präsenz und Häufigkeit von der Affinität der Elemente untereinander und der entsprechenden Bindungsenergie abhängt.
- Kohlenstoffhaltige Precursoren führen zum homogenen Einbau des Kohlenstoffes ins anorganische Netzwerk (Si-B-N-C), oder zum Einschleppen von nanoskopischen Kohlenstoffverunreinigungen (Systeme mit Metallen), welche die Eigenschaften eines multinären Systems verändern. Da der dabei entstehende amorphe Kohlenstoff eine chemische Aktivität  $> 1$  aufweist, also reaktiver als Graphit unter gleichen Druck- und Temperaturbedingungen ist, resultiert aus der Reaktion untereinander die Bildung von Carbiden und Carbonitriden [2].
- Der Kohlenstoff kann nur durch strömenden Ammoniak bei Temperaturen über  $1000^{\circ}\text{C}$  entfernt werden. Dieser notwendige Umstand steht der Synthese metastabiler ternärer Nitride mit gezielter Stöchiometrie entgegen.
- Kohlenstofffreie Precursoren polymerisieren sehr schnell zu einem schwerlöslichen Makromolekül, ohne dass diskrete Zwischenstufen (Sol oder Gel) bisher abgefangen werden konnten. Dennoch sind auf diesem Wege Umwandlungen zu binären

kristallinen Nitriden bei tiefer Temperatur gelungen. Insbesondere die Herstellung von CoN bei bemerkenswerten 70°C sei erwähnt.

- Verunreinigungen neben dem erwünschten Polymer wirken dem Übergang amorph-kristallin entgegen. Insbesondere auf den Einfluss von Ammonosäuren, vor allem NH<sub>4</sub>X wurde mehrfach hingewiesen.

Der Stand der Forschung über C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> stellt sich wie folgt dar:

- Nur Synthesversuche ausgehend von einem reaktiven molekularen Precursor erscheinen aussichtsreich, da die vermutlich schon bei mäßiger Temperaturbelastung einsetzende thermische Zersetzung ein Arbeiten bei möglichst tiefen Temperaturen erzwingt. Einmal freigesetzte Gase wie HCN, (CN)<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> reagieren nicht mehr zurück und stören den Reaktionsverlauf (Autopolymerisation, Mischpolymerisatbildung).
- Der Precursor muss die C- und N-Bausteine in alternierender Sequenz enthalten, da aufgrund der verschiedenen relevanten Bindungsenergien der Schluss gezogen werden muss, dass eine Umstrukturierung unter Bruch von C-C-Bindungen kaum wahrscheinlich ist. Dies wird auch durch die vielen Fehlschläge unterstrichen, bei denen molekulare Vorläufer mit nicht-alternierenden C- und N-Atomen eingesetzt wurden [3,4].
- Die Polymerisation/Kondensation des reaktiven Monomers muss unter Nichtgleichgewichtsbedingungen erfolgen, d.h. das flüchtige Kondensationsprodukt muss sofort abgeführt werden, um eine Rückreaktion und damit einen unvollständigen Umsatz zu unterbinden.
- Nitrilfunktionen sollten vermieden werden, da diese als Monocyan leicht thermisch abgespalten werden und Dicyan bilden. Außerdem ist bekannt, dass Cyan die Bildung von Graphit bei relativ tiefen Temperaturen katalysiert. Gemäß des Gleichgewichts
$$2 \text{CN}^- \rightarrow \text{NCN}^- + \text{C}$$
erklärt sich recht einfach die Bildung eines C-Polymers („Cyanamid-Prozess“ [5]).
- Es muss wasserfrei gearbeitet werden, da hydrolytische Reaktionen mit dem C-N-Polymer nicht ausgeschlossen werden können oder an analogen Systemen bereits nachgewiesen sind.

- Es sollte prinzipiell Wasserstoff-frei gearbeitet werden, da das C-N-H-System eine Vielzahl komplexer Reaktionspfade aufweist und Melon als stabiles C-N-H-Produkt nur unter Zersetzung abreagiert.
- Wegen der beiden vorher erwähnten Sachverhalte scheidet das quaternäre System C-N-H-O ebenfalls als Einstieg für eine Darstellung von reinem  $C_3N_4$  aus.
- Der Übergang amorph – kristallin sollte am besten topotaktisch erfolgen, d.h. das amorphe  $C_3N_4$  sollte bereits eine hohe Ordnung auf mesoskopischer Ebene aufweisen. Anderenfalls wären im großen Umfange Restrukturierungen unter Bruch starker kovalenter Bindungen erforderlich, die letztlich zum Zerfall der angestrebten Verbindung führen. Dies wurde in den systematischen Arbeiten von *Krebs* über anorganische Hochpolymere (insbesondere der Elementstrukturen der 5. und 6. Hauptgruppe des PSE) mehrfach gezeigt. Bindungsspaltung führt beispielsweise im C-N-System zum Verlust von N-Atomen in Form von  $N_2$ . Die Konsequenz ist, dass rein thermisches Kondensieren/Polymerisieren wohl eher ein ungeeigneter Weg ist, da keine Kontrolle über die Art und Weise der Oligomerisierung gegeben ist.
- Es sollte kein Heteroelement wie Silicium, Chlor etc. vorhanden sein, welches in Form von Mischpolymerisaten chemisch fest gebunden würde. Im Falle des Siliciums ist sogar bekannt, dass nano-Domänen von in-situ entstehendem SiC die Graphitisierung beschleunigen [6].
- Wegen der besonderen Stabilität der Mehrfachbindungen (Doppel-, und Dreifachbindungen) in diesen organischen Hochpolymeren wird die Umwandlung in einen nichtmolekularen Festkörper mit Einfachbindungen und folglich höherer gegenseitiger Koordination der konstituierenden Elemente wahrscheinlich nur unter Hochdruck möglich sein.

### Literatur

- [1] S. Komarneni, J. Mater. Chem., 1992, Vol 2/12, S 1219ff
- [2] N. Shohoji, Mater. Sci. Forum, 2004, Vol 449ff, S 221ff
- [3] L. Maya, D.R. Cole, E.W. Hagaman, J. Am. Ceram. Soc., 1991, Vol 74/7, S 1686ff
- [4] M.R. Wixom, J. Am. Ceram. Soc., 1990, Vol 73/7, S 1973ff
- [5] H.P. Boehm, Carbon, 1978, Vol 16, S 385ff
- [6] H. Krebs, Semiconducting materials, Proc. Conf. Uni. Reading, 1951, 246

### 3. Kapitel: Ziel der Arbeit, Syntheseplanung und Arbeitsplan

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf den Elementen Kohlenstoff und Stickstoff.

Während bei den multinären Nitriden die Anwesenheit von Kohlenstoff im Produkt unerwünscht ist und durch die Zurückdrängung von C-N-Bindungen, bzw. C-N-Bindungsbruch innerhalb der Moleküle, entfernt werden soll, um die Bildung von Carbiden bzw. Carbonitriden zu unterbinden, liegt der Fall im binären Kohlenstoffnitrid  $C_3N_4$  gerade umgekehrt. Durch sanfte Reaktionsführung mit geeigneten Vorstufen soll das C-N-Netzwerk explizit stabilisiert werden.

Ein Ansatzpunkt zur Lösung der Problematik der Kohlenstoffverunreinigungen bei der Nitrid-Synthese wäre somit nach einem Alkylamin zu suchen, welches sich thermolytisch zu ausschließlich gasförmigen Zerfallsprodukten zersetzt, unter möglichst geringem Abbau von Stickstoff-haltigen Verbindungen (Verhinderung der HCN-Bildung). Dieser Ansatz würde die Möglichkeit eröffnen, die Liganden, welche sich chemisch nicht entfernen lassen, im nachfolgenden Thermolyseschritt zu beseitigen.

Vergleichende Untersuchungen zum Pyrolyseverhalten der freien Alkylamide ergaben, dass insbesondere tert-Butylamin ( $C_4H_9NH_2$ ) besonders „sauber“ zerfällt. Dies wird durch den sog.  $\beta$ -H-Eliminierungsmechanismus erklärt (Abbildung 1.14).

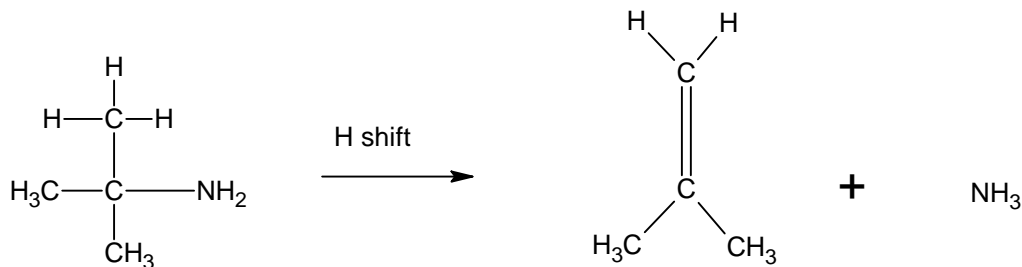


Abbildung 1.14: Der  $\beta$ -H-Mechanismus

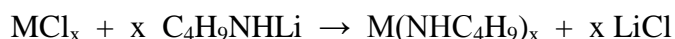
Auch wurde in eben diesen Studien festgehalten, dass t-Butylamin im Vergleich zu Diethylamin und Methylethylamin das geringste C/N-Verhältnis und den höchsten N-Gehalt in den gebildeten Produkten lieferte. Der somit mehrfach bestätigte günstige Zerfallsmechanismus und der Umstand, dass Alkylamide mit geringeren Kohlenstoffgehalt (Methylamin, Ethylamin, Diethylamin, Ethylmethylamin) zu größeren Kohlenstoffverunreinigungen führen, machen t-Butylamin zum Liganden der Wahl dieser Arbeit.

Allerdings gilt es zu beachten, dass t-Butylamin bereits einen gewissen sterischen Anspruch zeigt, d.h. es muss sichergestellt sein, dass mit der Wahl des Liganden nicht der vorgelagerte Schritt, die  $S_N$ -Reaktion, wesentlich beeinträchtigt wird. Sterische Beschaffenheit der Liganden ist einer von vielen Faktoren, welche die Solvolysekinetik im Sol-Gel-Prozess beeinflussen können (siehe oben).

Somit ergibt sich hierzu folgende Syntheseplanung mit den exemplarischen Reaktionsgleichungen:



oder



Es werden geeignete Metallhalogenide, meist Chloride, mit t-Butylamin bzw. dem Lithium-Derivat umgesetzt.

Als Alternativüberlegung kann sicherlich angeführt werden, dass Reaktionen auf  $S_N$ -Basis insgesamt ungünstig sind, da sie selten vollständig ablaufen. Sinnvoller als eine eher „mechanisch“ zu betrachtende  $S_N$ -Reaktion wäre sicherlich eine mehr „chemische“ Abfangreaktion, wie z.B. Säure-Base-Reaktionen. Ammoniak kann als Säure oder Base fungieren und sollte mit dem kohlenstoffhaltigen Liganden am Besten zu einer flüchtigen Verbindung reagieren. Dies führt fast zwangsläufig zu den C-H-aciden Kohlenwasserstoff-Verbindungen, insbesondere mit geringer Kohlenstoffzahl, die die bei tiefen Temperaturen  $< RT$  flüchtigen Verbindungen  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  etc. umfasst. Die hohe Flüchtigkeit würde ein effizientes Austreiben der Verbindungen gewährleisten, jenseits des Temperaturbereiches thermolytischer Crackprozesse. Dafür muss allerdings Ammoniak als Säure fungieren, d.h.



der  $pK_s$  des Ammoniak muss höher sein als der des entsprechenden Kohlenwasserstoffes. Werte der Säurestärke von ausgewählten Verbindungen sind in Tabelle 1.8 angegeben.

Verbindung	$pK_s$
NH <sub>3</sub>	38
CH <sub>4</sub> Methan	57
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Ethan	50
Propan	51
Benzol	43
Acetylen	25
Cyclopentadien	16

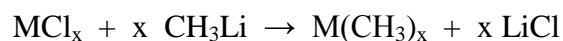
*Tabelle 1.8:  $pK_s$ -Werte C-H-acider Verbindungen*

Dies führt in den Bereich der Metallalkyle und -aryle, also zu der „klassischen“ metallorganischen Chemie, welche streng genommen nur durch das Auftreten von M-C-Bindungen definiert ist. Wichtig in Bezug auf die Eignung der Verbindungen als single-source-Precursoren ist die Tatsache, dass bimetallische organometallische Verbindungen wohlbekannt sind. Sie werden meistens auch als organische „ate-Komplexe“ bezeichnet.

Wie aus den Tabellen hervorgeht, sind abgesehen vom Acetylen und Cyclopentadien alle anderen Verbindungen geeignet, Ammoniak zu deprotonieren.

Neben den Kriterien Flüchtigkeit und Acidität wird die Wahl der potentiellen Liganden auch noch von der „Handhabbarkeit“ der Verbindungen mit beeinflusst (z.B. thermische Stabilität, Stabilität in Lösemitteln, Explosionsverhalten etc). Eine umfassende Betrachtung dieser angemerkten Punkte führt den Verfasser zwangsläufig zu der Erkenntnis, dass allein die Methyl-Gruppe in allen diskutierten Punkten die beste Reaktivität zeigt. Dementsprechend sollen im Rahmen dieser Arbeit Permethyl-ate-Komplexe als single-source-Precursoren zum Einsatz kommen. Durch Umsatz mit Ammoniak sollen so komplexe polymere Amide dargestellt werden. Die hohe Flüchtigkeit, gepaart mit der hohen Acidität der Methylgruppe soll maximale Umsetzung garantieren.

Somit ergibt sich hierzu folgende Syntheseplanung mit der exemplarischen Reaktionsgleichung:



Es werden zwei unterschiedliche Ansätze im Rahmen dieser Arbeit eine Rolle spielen. Ausgehend von t-Butylamidokomplexen bzw. Methylverbindungen soll durch Umsatz mit  $NH_3$  ein maximaler Austausch der Liganden erfolgen. Die entstehenden komplexen Amide sollen durch sukzessives Tempern in die ternären Nitride überführt werden. Durch den Umstand, dass man von Stickstoff-reichen Amiden ausgeht, soll auf den Einsatz von strömendem Ammoniak verzichtet werden, was reduktive Prozesse ausschließen soll. Besonderes Augenmerk ist auf die Einhaltung der Stöchiometrie während der thermischen Konvertierung zu richten.

Bezüglich der geplanten Synthese der  $C_3N_4$ -Polymere ergibt sich wegen der oben gemachten Ausführungen nur noch die Wahl des einfachen ternären Systems C-N-O. Andere C-N-X Systeme wären prinzipiell auch denkbar, z.B. C-N-S, doch hat sich der Verfasser für Sauerstoff als Fremdelement entschieden. Im Gegensatz zu den oben gemachten Ausführungen zu den Systemen C-N-H und C-N-H-O sind Verbindungen in diesem System nahezu unbekannt (in der CSD sind 2004 nur 36 Einträge vorhanden). Allerdings sind keine Verbindungen mit alternierenden C-, und N-Atomen bekannt, meist sind es große komplexe stark kohlenstoffreiche molekulare Verbindungen. Die Ausdehnung der Suche nach Verbindungen ohne aufgeklärte Struktur führt letztlich wieder zurück zu den Arbeiten von Franklin.

Die einfachste Verbindung im System C-N-O wäre nach Franklin NC-O-CN, also ein gemischtes „Carbonsäureanhydrid-ammonid“. Schon von Anfang an war die Struktur dieses Moleküls im Zentrum des Interesses: entweder ist es ein Dicyanoxid (a) im Sinne Franklins, oder ein Cyanisocyanat (b):

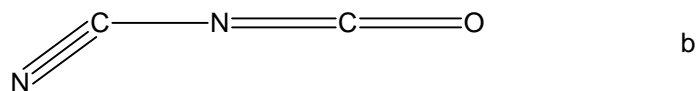
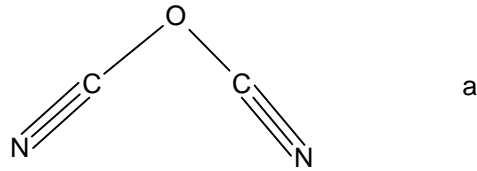
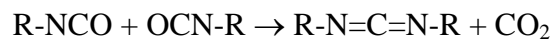
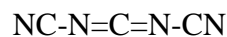


Abbildung 1.15: Die beiden Formen des CNCNO

Prinzipiell sind auch Isonitril- bzw. Cyanat-Derivate denkbar, aber sie besitzen bekanntermaßen eine viel höhere Energie. Ein Cyanisocyanat wäre vom Standpunkt der Synthese eines  $C_3N_4$  Moleküls sehr günstig, da lange bekannt ist, dass Isocyanate über Extrusion von  $CO_2$  in Carbodiimide überführt werden können:



Im konkreten Fall des Cyanisocyanates würde also ein Molekül vom Typ



resultieren, was genau dem bereits oben angesprochenen Dicyancarbodiimid, also einem molekularem  $C_3N_4$  entspricht. Diese wichtige Erkenntnis lässt dieses Molekül als interessanten Precursor für die schonende Synthese von C-N-Polymeren mit korrekter Stöchiometrie erscheinen. Insbesondere da das einzige Nebenprodukt  $CO_2$  erstens sehr flüchtig und zweitens thermodynamisch sehr stabil, sprich chemisch inert ist. Somit ist die Problematik der „Mischpolymerisat-Bildung“ gering. Hinzu kommt, dass durch die Anwesenheit von Sauerstoff vielleicht die Nitrid-Bildung begünstigt wird. Tatsächlich kann

man das Molekül Cyan-isocyanat formal umstellen und es als  $C_2N_2O$ , d.h. analog dem  $Si_2N_2O$ , als Kohlenstoffoxynitrid betrachten.

Die Überlegungen zum Auftreten eines Dicyancarbondiimids sind auch nur theoretisch. Die Erfahrung mit ungesättigten Monomeren zeigt, dass NC-NCO bereits bei tiefen Temperaturen eine Autopolymerisation erfahren sollte und wahrscheinlich ein Makromolekül bildet. Zwei Reaktionspfade sind prinzipiell denkbar:

Entweder erfolgt eine Trimerisierung der Cyan-Gruppen zur Triazin-Baueinheit, oder der Isocyanat-Gruppen zur Cyanursäure-Baueinheit. Beide Reaktionstypen für sich betrachtet sind bekannt. Wer in direkter Konkurrenz die Oberhand behält bzw. ob beide gleichzeitig ablaufen, muss durch Experimente ermittelt werden. Vom Standpunkt des gewünschten Produktes wäre die Synthese des Tris-isocyanato-triazins wünschenswerter, da hier die Mechanistik der Kondensation unter Abspaltung von  $CO_2$  sofort ersichtlich ist.

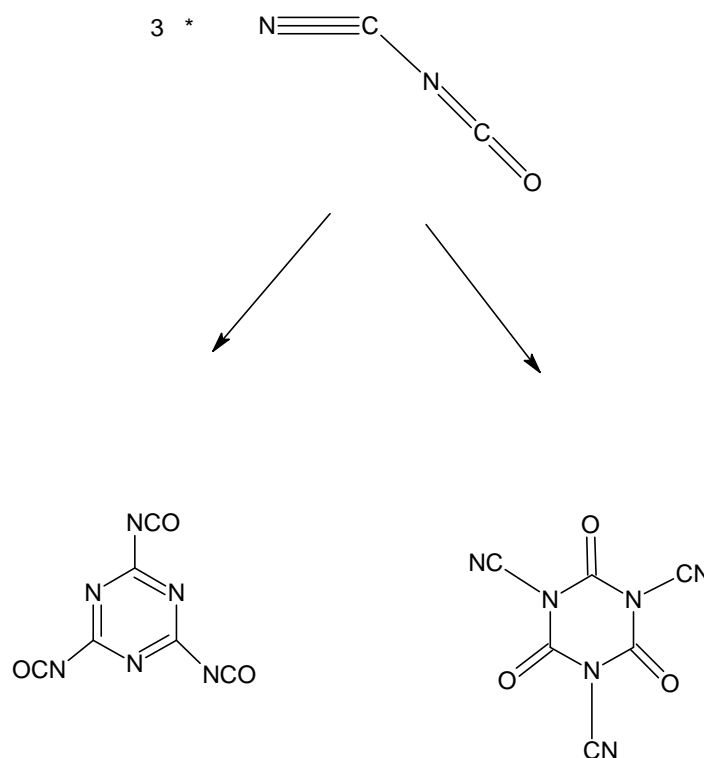


Abbildung 1.16: Potentielle thermische Trimerisierungsmechanismen

Im zweiten Falle kann  $\text{CO}_2$ -Abspaltung eigentlich nur unter Bindungsumstrukturierung erfolgen, ein Problem, das es eigentlich zu umgehen gilt. Die gerichtete organische Syntheseplanung erzwingt somit schon fast ein „Strukturmotiv“ für das  $\text{C}_3\text{N}_4$  dieses Ansatzes (Abbildung 1.17).

Auch in dem hier gewählten Ansatz wird eine Triazin-Einheit vorkommen, die Chemie der C-N-Verbindungen erzwingt diese Baueinheit. Sie werden durch Carbodiimid-Brücken miteinander verbunden. In diesem System wäre kein Wasserstoff mehr vorhanden.

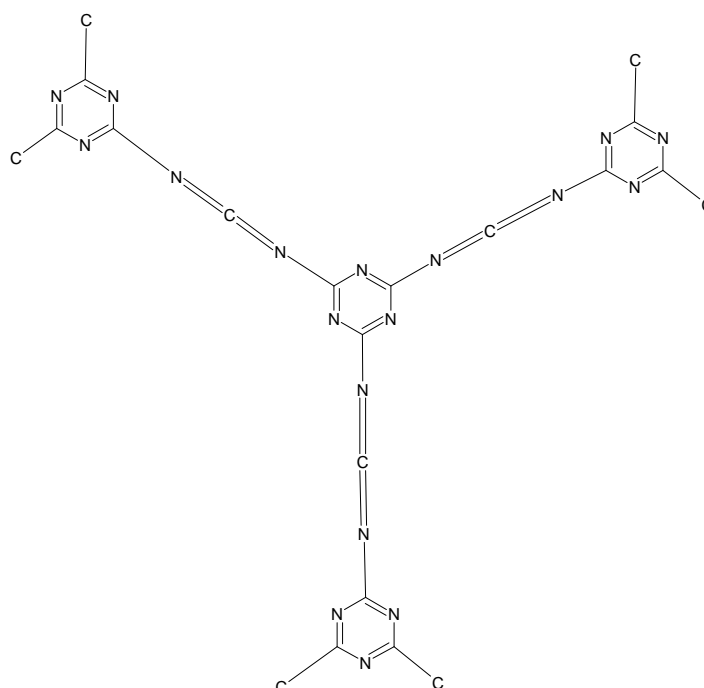


Abbildung 1.17: Mögliches Strukturmotiv des Zielmoleküls

## 4. Kapitel: Methodisches

### Schutzgasanlage

Die experimentellen Arbeiten wurden dann unter Ausschluss von Luft vorgenommen, wenn die Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit oder Sauerstoff sich im jeweiligen System störend auswirken konnte. Dafür wurde eine Schutzgasanlage für das Arbeiten nach der Schlenktechnik verwendet (modifizierte Anlage nach Stock).

Über den Schutzgasstrang der Anlage steht getrocknetes Argon der Reinheitsstufe 4,6 (d. h. 99,9995 % Ar; Air Products, Hattingen) zur Verfügung. Der Vakuumstrang ist über eine Kühlfalle an eine Drehschieberölpumpe angeschlossen (Endtotaldruck  $2 \cdot 10^{-4}$  bar; Modell Trivac D8B, Fa. Leybold, Köln). Der Schutzgas- ist eine Gasreinigungsanlage vorgeschaltet, in der das Argon nacheinander über Blaugel, Kaliumhydroxid, Molsieb 300 und Phosphorpentoxid getrocknet und von Kohlendioxid befreit wird.

### Handschuhboxen

Bei den zur Verfügung stehenden Handschuhboxen (MBraun, Typen MB 30G, MB 200 DE-S und MB 15G BG-2) erfolgt die Reinigung des Argons durch Umwälzen über Molsieb und einen Kupferkontakt. Wasser-, und Sauerstoffgehalt werden durch entsprechende Messgeräte kontrolliert, sie liegen im Falle des Wassers unter 0.2 ppm, im Falle des Sauerstoffs unter 0.5 ppm.

### Trocknung von Lösemitteln und Reaktivgasen

Alle verwendeten Lösemittel wurden nach etablierten Methoden gereinigt, getrocknet und destilliert. Als Trockenmittel kamen  $\text{CaH}_2$ , Na und Molsieb zum Einsatz. Die Lösemittel wurden unter Molsieb bzw. Na-Draht unter Argon gelagert. Zur Gewinnung von Na-Draht wurde kommerzielles Na (Merk, unter Parafinöl) mithilfe einer Na-Pressen (Typ Tom-Press, F. Genser) verarbeitet.

Ammoniak (Gerling Holz Co.,  $\text{NH}_3$  wasserfrei, 3.8, 99.98 %) wurde über KOH Pastillen geleitet und anschließend auf geringe Mengen Natrium oder Kalium kondensiert und dort bei  $-78^\circ\text{C}$  gelagert. Zur Umsetzung wurde es erneut umkondensiert. Beim Verschwinden der

charakteristischen Blaufärbung (in der Regel nach ca. 6 Monaten) wurde die gesamte Anlage gereinigt und mit frischem Alkalimetall bestückt.

Umsetzungen unter Stickstoff (Westphalen, 5.0, 99,999 %) erfolgten über eine separierte Zuleitung zur Schutzgasapparatur. Es kamen neben den oben erwähnten Standardtrocknungseinrichtungen insbesondere noch Sauerstoffreiniger vom Typ Oxisorb-W (Messer) zum Einsatz.

### Hochdrucksynthesen

Die Verwendung von Autoklaven erlaubt das Durchführen von Festkörperreaktionen in Lösungsmitteln und Gasen unter hohem Druck. Die verwendeten, nicht-kommerziellen Hochdruckautoklaven bestehen aus einem druck- und temperaturfesten Cr-Ni-Edelstahl (ATS 351, Fa. Thyssen) und wurden in der zentralen Werkstatt der MPI Stuttgart nach einem entsprechenden Bauplan gefertigt.

Das Reaktionsvolumen beträgt 20 ml. Die Reaktionen selbst finden in nicht vollständig verschlossenen Goldampullen statt, die in diesen Reaktionsraum eingebracht werden.

Das Einfüllen von flüssigem  $\text{NH}_3$  erfolgt über eine spezielle, im Arbeitskreis Jansen entwickelte Vorrichtung. Sie erlaubt das Einkondensieren von  $\text{NH}_3$  in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten und skalierten Glasfinger. Das für den gewünschten Enddruck erforderliche Volumen an flüssigem  $\text{NH}_3$  wird aus der nach der Van-der-Waals-Gleichung berechneten, entsprechenden Stoffmenge abgeleitet. Die Einfüllvorrichtung ist durch ein Sicherheitsventil gegen Überdruck gesichert. Über einen Einfüllstutzen, welcher mittels eines Schraubgewindes an die Spindel des Autoklaven angeschlossen wird, strömt nach Entfernen der Stickstoffkühlung am Glasfinger der dort einkondensierte  $\text{NH}_3$  in den ebenfalls mittels flüssigem Stickstoff gekühlten Autoklaven über. Dieser wird nach Entfernen des Einfüllstutzens mit Dicht- und Verschlussstopfen verschlossen.

Das Aufheizen der Autoklaven erfolgt in einem elektrischen Widerstandsofen. Die maximal anwendbare Temperatur wird durch den Einsatz der Kupferdichtung begrenzt und liegt bei 873 - 973 K. Die Temperatur wird über ein im Ofen auf Höhe des Reaktionsraums befindliches Pt-Rh/Pt-Thermoelement bestimmt. Die Regelung der Ofentemperatur erfolgt über einen Eurotherm-Regler (Typ 2408).

Hochdruckexperimente bis zu 2 GPa und 800 °C wurden in einer Piston-Zylinder-Pressen durchgeführt. Bei den Versuchen kann mit einem Probevolumen von 60 mm<sup>3</sup> gearbeitet werden. Die Probe befindet sich in einer zugeschweißten Goldampulle. Als Druckmedium

diente NaCl, der Druck wurde durch ein hydraulisches System erzeugt. Als Druckstempel fanden Bauteile aus Wolframcarbid Verwendung. Die Aufheizung der Probe erfolgt durch eine elektrische Widerstandsheizung mittels eines dünnen Graphitrohres. Die Temperaturmessung erfolgte durch ein Mantelthermoelement aus Ni-Cr/Ni.

Hochdruckexperimente bis zu 8 GPa und 1200 ° wurden an einer BELT-Pressen (Diefenbacher GmbH) durchgeführt. Das Probenvolumen beträgt 45-50 mm<sup>3</sup>. Das druckübertragende Medium ist Pyrophyllit, ein Schichtsilikat. Als Druckstempelmaterial dient WC. Die Probe befindet sich in einem verschließbaren Tiegel aus Au, Pt, Pd oder W.

Zur Erzeugung von Drücken bis 30 GPa stand eine 1000-t-Hochdruckpresse (Fa. Voggenreiter u. Söhne GmbH) mit einem Multianvil-Modul (Walker-Modul) zur Verfügung. Die maximale Heiztemperatur beträgt 2500 °C. Die Probe befindet sich in einem verschließbarem Probetiegel (BN, Au, Pt, Pd). Eine LaCrO<sub>3</sub>-Hülse dient als Widerstandsofen. Der Widerstandsofen wird in eine ZrO<sub>2</sub>-Hülse gegeben (Isolierung) und diese in ein durchbohrtes MgO-Oktaeder gesetzt. Dieser Oktaeder wird von 8 WC Stempeln umringt, welche den Druck auf das System ausüben. Druck- und Temperaturmessung erfolgen indirekt über Kalibrierungskurven.

### Thermolysen

Arbeitsschritte, welche einer Thermolyse erforderten wurden in verschiedenen Ofen durchgeführt. Es kamen entweder Kammer-, bzw. Muffelöfen (Nabertherm, P320 bzw. S27) bei Reaktionen unter Luft zum Einsatz oder Rohröfen (horizontale Anordnung, Eurotherm 2408 bzw. 2416) in welche ein gereinigtes und getrocknetes Quarzrohr eingebracht wurde. Dieses Rohr wurde wahlweise mit getrocknetem NH<sub>3</sub>, Argon oder Stickstoff durchspült. Als Probengefäße/Tiegelmaterialien kamen entweder Korundschiffchen oder Tantalhülsen zum Einsatz, welche in das Quarzrohr eingebracht waren.

Für Reaktionen unter statischen Inertbedingungen wurden transportable Rohröfen (vertikale Anordnung, HTM Reetz, Typ Loba-95) verwendet, in denen Quarzschlenkgefäße eingetaucht wurden, welche präparathaltige Korund-, bzw. Tantalhülsen enthielten.

Die Tantalhülsen wurden vor der Benutzung mit wässriger HF-Lösung (5%) gereinigt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Anschließend wurde die Hülse im dynamischen Hochvakuum (10<sup>-6</sup> mbar) auf 1200 °C geheizt und 12 h belassen. Die so behandelten Ampullen wurden bis zur Benutzung unter Argon gelagert. Das Versiegeln (Verschweißen) der Ampullen erfolgte unter Argon mittels eines Hochfrequenzgenerators.



## Pulverdiffraktometrie

In den Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden Diffraktometer (Typ Stadi P, Firma Stoe & Cie, Darmstadt und Typ D8, Bruker AXS, Karlsruhe) mit Debye-Scherrer-Geometrie verwendet.

Tabelle 4.1 zeigt die jeweiligen Spezifikationen. Die Messungen werden entweder im Debye-Scherrer-Modus oder im Transmissionsmodus durchgeführt. Ein Johannson-Monochromator, bestehend aus einem gebogenen Germaniumeinkristall, dient zur Monochromatisierung der aus der Röntgenröhre austretenden Strahlung, so dass jeweils nur Cu-K $\alpha_1$ - bzw. Mo-K $\alpha$ -Röntgenstrahlung auf die Probe trifft. Die Biegung dient dabei zur Fokussierung der Strahlung auf den Goniometerkreis. In dessen Mittelpunkt befindet sich die Probe entweder auf einem rotierenden Flächenprobenträger oder in einem rotierenden Markröhrchen. In das Markröhrchen können luftempfindliche Substanzen unter Schutzgas eingeschmolzen werden. Um sicher zu stellen, dass der Strahlengang nur durch die Probe selbst verläuft, werden je nach Probenart und Kapillarendurchmesser unterschiedliche Kollimatoren vor der Probe in den Strahlengang eingebracht. Zur Detektion dient ein ortsempfindlicher Proportionalzähler (*Position Sensitive Detector*). Für Routinemessungen wird ein gebogener, für Präzisionsmessungen ein linearer PSD eingesetzt.

Spezielle Messungen wurden an externen Synchrotronquellen vollzogen. Hochaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente wurden an der Beamline ID31 (Grenoble) oder an der Beamline X7B des NSLS (Brookhaven) durchgeführt.

Zur Korrektur der Pulverdaten wird Silicium als externer Standard verwendet ( $a = 5,43088 \text{ \AA}$  (JCPDS Nr. 27-1402).

Die Kalibrierung mit Silicium, die Identifikation bekannter Verbindungen und die Indizierung und Gitterkonstantenbestimmung aus Pulverdiffraktogrammen neuer Verbindungen erfolgte im Rahmen dieser Arbeit mit dem Softwarepaket WinXPOW [1].

Zur Identifikation und Vergleich mit Pulverdaten wird die JCPDS-Datenbank (**J**oint **C**ommittee on **P**owder **D**iffraction **S**tandards, Swarthmore) herangezogen. Für Einkristalldaten steht außerdem entweder die ICSD-Datenbank (**I**norganic **C**rystal **S**tructure **D**atabase, FIZ-Karlsruhe) oder die CSD-Datenbank (**C**ambridge **S**tructure **D**atabase) zur Verfügung.

Röntgenstrahlung	Probenpräparation	Ortsempfindlicher Detektor (PSD)
Stoe IPDS: Cu-K $\alpha_1$ ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ )	Markröhrchen/Flächenprobe	image plate (Winkelbereich 140°; $\Delta 2\theta = 0,1^\circ$ )
Stoe IPDS: Cu-K $\alpha_1$ ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ )	Markröhrchen/Flächenprobe	Winkelbereich 6° ( $\Delta 2\theta = 0,06^\circ$ )
Bruker D8: Cu-K $\alpha_1$ ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ )	Markröhrchen/Flächenprobe	Winkelbereich 4° ( $\Delta 2\theta = 0,0001^\circ$ )
Stoe IPDS: Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$ )	Markröhrchen/Flächenprobe	Winkelbereich 6° ( $\Delta 2\theta = 0,06^\circ$ )

*Tabelle 4.1: Spezifikationen der bei verschiedenen Wellenlängen verwendeten, ortsempfindlichen Proportionalzähler (PSD)*

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Röntgenpulverdiffraktogramme mittels des im Softwarepaket WinXPow integrierten Programms indiziert.

Für eine Verfeinerung von Kristallstrukturen aus Pulverdaten hat Rietveld in den Jahren 1967 bis 1969 eine nach ihm benannte Profilanpassungsmethode entwickelt [2,3]. Das Verfahren erlaubt eine schrittweise Anpassung eines berechneten Pulverdiffraktogramms mit bekannten Parametern an das reale Pulverdiffraktogramm.

Strukturmodelle für die Lösung wurden mit dem Softwarepaket DASH [4] entwickelt. Die Startpositionen der Atome oder Moleküle in der Elementarzelle wird willkürlich vom Programm festgelegt. Mittels eines globalen Optimierungsverfahrens (simulated annealing) wurden die Koordinaten der konstituierenden Bausteine angefitet. Freie Parameter sind hierbei die Position der Atome oder der Schwerpunkt des Moleküls und seine räumliche Orientierung.

Die anschließenden Strukturverfeinerungen wurden mit dem Programm GSAS [5,6] durchgeführt. Die Kristallstrukturen wurden mit dem Programm Diamond [7] visualisiert.

### Einkristalldiffraktometrie

Für die Intensitätsmessung der an Einkristallen gebeugten Röntgenstrahlung wurde entweder ein Zweikreis-Diffraktometer mit Flächenzähler (Modell IPDS II, Fa. Stoe & Cie, Darmstadt) oder ein Dreikreis-Diffraktometer (SMART-APEX CCD, Bruker AXS Inc., Madison)

verwendet. Als Röntgenquellen kamen in beiden Fällen Feinfokusröhren mit Molybdän-Anoden (Mo-K $\alpha$ ,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) zum Einsatz, deren Strahlung durch einen Graphit-Einkristall monochromatisiert wird.

Die Steuerung des Zweikreis-Diffraktometers und die Datenerfassung erfolgte mit dem Programmpaket X-Area. Die Datenreduktion wurde mit dem Programm X-RED durchgeführt. Nach einer empirischen Polyeder-Anpassung der Kristalltracht und des -habitus mittels X-SHAPE erfolgte die Absorptionskorrektur mit X-RED [8-10].

Unter Verwendung des Dreikreis-Diffraktometers wurden die Reflexintensitäten mit dem Unterprogramm SAINT [11] des SMART-Softwarepakets [12] integriert, worauf eine empirische Absorptionskorrektur mit SADABS [13] folgte. Die Kristallstrukturen wurden mit dem Programm SHELXS und die Strukturverfeinerungen mit dem Programm SHELXL durchgeführt. Beide Programme sind in das Programmpaket SHELXTL integriert [14,15].

Tieftemperaturmessungen wurden unter Verwendung eines Cryostream-Kühlers (700er Serie, Oxford Cryosystems, Oxford) durchgeführt.

Die Kristallstrukturen wurden mit dem Programm Diamond visualisiert.

### Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Mikroanalyse (EDX)

Bei dem für diese Arbeit verwendeten Rasterelektronenmikroskop (REM) handelt es sich um das Modell XL30 TMP (Philips Electron Optics GmbH, Eindhoven). Zur Mikroanalyse (EDX) dient hierbei ein energiedispersiver S-UTW-Si(Li)-Röntgendetektor (Edax, Taunusstein-Neuhof). Das zugehörige Programmsystem Phönix dient zur Datenverarbeitung und -auswertung. Luftempfindliche Proben werden in der Handschuhbox präpariert und mittels einer Transferschleuse unter Schutzgas an das Mikroskop angeschlossen.

### Hochauflösende Transmissionselektronenspektroskopie (HRTEM)

Um die lokale Struktur und Zusammensetzung von mikrokristallinen Proben zu untersuchen, eignet sich die hochauflösende Transmissionselektronenspektroskopie (HRTEM). Hierbei werden sehr dünne Proben ( $< 100 \text{ nm}$ ) von einem Elektronenstrahl durchdrungen, der dabei gestreut wird. Aufgrund der sehr geringen Wellenlänge der verwendeten Elektronenstrahlung lassen sich Strukturen bis in den atomaren Bereich auflösen. Zusätzlich zu dem gewonnenen Bild der Probe im Realraum (HRTEM-Bild), liefert die Elektronenbeugung orts aufgelöste Beugungsbilder (Selected Area Electron Diffraction, SAED), wodurch beispielsweise auf eine

vorhandene Überstruktur geschlossen werden kann, die sich in Satellitenreflexen äußert. Zusätzlich kann die durch den Elektronenbeschuss emittierte Röntgenstrahlung energiedispersiv analysiert werden (EDX), was eine qualitative und eingeschränkt quantitative Analyse der Probenzusammensetzung erlaubt.

In Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen mit einem Transmissionselektronenmikroskop des Typs CM30ST (Philips, Eindhoven) mit einer  $\text{LaB}_6$ -Elektrode und einer Beschleunigungsspannung von 300 kV durchgeführt. Die Bilder wurden mit einer Multiscan-CCD-Kamera aufgenommen. Die EDX-Analysen wurden mit einem Si/Li-EDX-Detektor des Typs Noran Vantage (Thermo Noran, Middleton) durchgeführt.

### Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR (Nuclear Magnetic Resonance)-Spektroskopie ist ein zur Strukturaufklärung benutztes Verfahren der Hochfrequenzspektroskopie. Sie beruht auf der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Atomkernen, die einen Kernspin und damit ein magnetisches Moment aufweisen. Befinden sich diese in einem starken Magnetfeld, so können sie je nach Anregung unterschiedliche energetische Niveaus besetzen. Im Fall der Festkörper-NMR-Spektroskopie werden die Proben unter einem Winkel von  $54,74^\circ$  relativ zum Magnetfeld rotiert. Dieses sogenannte MAS (Magic Angle Spinning) ermöglicht die Erzielung scharfer Resonanzlinien.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Messungen wurden mit dem NMR-Spektrometer Avance DSX-400 WB (Bruker, Karlsruhe) durchgeführt. Die Aufnahme und Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm XWIN-NMR [16], ihre grafische Aufarbeitung mit dem Programm XWIN-Plot [17].

### Flüssig-NMR

Die NMR-spektroskopischen Messungen in Lösungen erfolgten mit einem Spektrometer AVANCE DPX-300 SB (Fa. Bruker Analytik, Karlsruhe), ausgestattet mit einem 300 MHz ( $B_0 = 7.05 \text{ T}$ ) und einem von  $-80^\circ\text{C}$  bis  $100^\circ\text{C}$  temperierbaren 5 mm Breitbandprobenkopf. Die Messung der Proben erfolgte mit kommerziellen deuterierten Lösemitteln in Borosilicatglas-Röhrchen

### Elementanalyse mittels ICP-OES

Die Bestimmung der exakten chemischen Zusammensetzung einer Probe erfolgte durch Elementanalyse mittels der **Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)**. Die Proben wurden chemisch aufgeschlossen und die Lösungen durch im Hochfrequenzfeld ionisiertes Argon, welches Temperaturen von 6000 – 8000 K erreicht, atomisiert und angeregt. Die Identifizierung und Quantifizierung erfolgt durch Analyse des Emissionsspektrums. Die benötigten Probenmengen lagen im Bereich von 5 mg. Es wurden je drei Analysen durchgeführt.

Für diese Arbeit wurden die Optischen Emissionsspektrometer 3580 B (ARL, Lausanne) und Vista-Pro (Varian, Darmstadt), verwendet.

### Thermische Analyse (TG/MS, DTA, DSC)

Zur thermischen Analyse kam in dieser Arbeit ein Simultan-Thermo-Analysator (Modell STA 429, Fa. Netzsch, Selb) mit einem Pt-Rh/Pt-Thermoelement und Korund als Referenzmaterial zum Einsatz. Damit wurden mit Hilfe der **Thermo-Gravimetrie (TG)** die Zersetzung chemischer Verbindungen unter Schutzgas (Ar) untersucht. Gasförmige Zersetzungsprodukte werden dabei mit einem angeschlossenen **Massenspektrometer (MS)** detektiert. Simultan wurde standardmäßig eine **Differentielle Thermo-Analyse (DTA)** durchgeführt, wobei die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einem inerten Referenzmaterial in Anhängigkeit der Temperatur des Referenzmaterials gemessen wird.

Um thermodynamische Daten wie die Wärmetönung oder die spezifische Wärmekapazität zu ermitteln, wurden DSC-Messungen (**Differential Scanning Calorimetry**) in einem Tieftemperatur-Kalorimeter des Typs Pyris 1 (Perkin Elmer, Wellesley) durchgeführt. Dabei wird in Abhängigkeit der Temperatur der Wärmefluss aufgezeichnet, welcher nötig ist, um die Probe und ein inertes Referenzmaterial auf gleicher Temperatur zu halten.

### Massenspektroskopie

Massenspektroskopische Untersuchungen wurden mit einem Tripel-Quadrupol-Massenspektrometer TSQ 700 (Fa. Finnigan MAT, Bremen) durchgeführt. Die Ionenerzeugung war sowohl durch Ionenstoßionisation (EI, 70 eV) als auch durch chemische

Ionisation (CI, Methan) möglich. Die Genauigkeit der detektierten Massenzahlen lag bei 0.1 atomaren Masseneinheiten.

MALDI-TOF (matrix-assisted laser desorption ionisation - time of flight) wurden im Reflektionsmodus an einem Gerät vom Typ Bruker Daltonics Reflex VI (337 nm N<sub>2</sub>-Laser) durchgeführt. Als Standardeinstellung wurde eine Laserintensität von 65 % gewählt.

### Dichtemessung

Die Bestimmung der Dichte erfolgte an einem Accupyc 1330 GB (Fa. micromeritics). Sie wurde unter strömendem He durchgeführt, nachdem mit einem geeichten Standard kalibriert wurde.

### Magnetische Suszeptibilitätsmessungen

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften diente ein SQUID-Magnetometer (SQUID = *Superconducting QUantum Interferenz Device*) des Typs MPMS 7.0 (Quantum Design, San Diego). Die Kühl-Messungen luftunempfindlicher Substanzen wurden in Gelatinekapseln, diejenigen von luftempfindlichen Substanzen in Quarzglaskapillaren (Suprasil, Heraeus, Hanau; Cr < 0,005 ppm, Fe < 0,02 ppm) unter einer He-Atmosphäre durchgeführt. Die Masse der Gelatinekapseln wurde zuvor zur diamagnetischen Korrektur bestimmt. Heizmessungen wurden ebenfalls in unter Helium abgeschmolzenen Suprasil-Quarzglaskapillaren durchgeführt. Die magnetische Suszeptibilität der Glaskapillaren wurde im Anschluss an die Messung bestimmt und zur Korrektur herangezogen.

Die Proben wurden im Nullfeld (**Z**ero **F**ield **C**ooling) auf 2 K abgekühlt und wieder auf Raumtemperatur erhitzt, bevor die Messungen durchgeführt wurden.

### Messung des spezifischen elektrischen Widerstands

Der spezifische elektrische Widerstand wurde sowohl an gepressten Pulverproben als auch an Kristallen bestimmt. Die Messunsicherheiten sind jedoch bei polykristallinen Proben aufgrund der vorhandenen Korngrenzeneffekte größer. Die Messungen an Kristallen erlauben eine richtungsabhängige Bestimmung des elektrischen Widerstands. Nimmt der spezifische elektrische Widerstand mit zunehmender Temperatur zu, ist also  $d\rho/dT > 0$ , so spricht man von metallischem, andernfalls von halbleitendem Verhalten. Der spezifische Widerstand

nimmt dann mit zunehmender Temperatur ab ( $dp/dT < 0$ ), was auf das Vorhandensein einer Bandlücke schließen lässt. Ist der spezifische Widerstand größer als  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ , so liegt ein Isolator vor.

Zur Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstands wurden pulverförmige Proben in Form einer runden Scheibe gepresst (Durchmesser: 5 mm, Dicke: ca. 1 mm, Pressdruck 770 MPa). Die Presslinge bzw. Kristalle wurden durch vier ohmsche Kontakte mit Hilfe von Zweikomponenten-Silber-Epoxidharz (Epo-Tek H20E, Waldbronn) kontaktiert. Alternativ wurden vier Platindrähte direkt in die Pulverproben eingepresst (Durchmesser: 6 mm, Dicke: ca. 1 mm, Spezialpresswerkzeug, Einpressdrehmoment 12 Nm). Die Messungen erfolgten nach der Van-der-Pauw-Methode [18].

### Ionenleitfähigkeitsmessung

Die Ionenleitfähigkeit elektronisch nicht leitender Verbindungen wurde an polykristallinen, gepressten Pulverproben (Durchmesser: 6 mm, Dicke: 0,3 mm, gepresst bei 710 MPa) in einem symmetrischen Zellaufbau Ag/Probe/Ag durch Impedanzspektroskopie bestimmt. Die Proben wurden in eine Quarzglaszelle unter Argon-Atmosphäre überführt. Die temperaturabhängigen Spektren wurden mit einem Novocontrol Alpha-A-4.2-Analysator in Kombination mit dem Impedanzanschluss ZG 4 in einem Zwei-Elektroden-Aufbau im Frequenzbereich von  $\nu = 1 \text{ Hz} - 20 \text{ MHz}$  gemessen. Die Daten wurden mit dem WinDeta-Programm [19] aufgezeichnet. Die Bulk-Leitfähigkeit wurde mit einem nicht linearen Fitverfahren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus dem Impedanz-Spektrum unter Verwendung des WinFit-Programms ermittelt [20].

Die ionische Leitfähigkeit elektronisch leitender Proben wurde aus temperaturabhängigen Gleichstrommessungen an Pulverpresslingen (Durchmesser: 6 mm, gepresst bei 710 MPa) unter Verwendung eines symmetrischen Aufbaus AgI/Probe/AgI und einer Zellspannung im Bereich 0,01 - 0,1 V abgeleitet. Die Heizrate betrug 2 K/min. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Ni-Cr/Ni-Thermoelements aufgezeichnet. Die spezifische Leitfähigkeit des verwendeten AgI wurde ebenfalls mit diesem Aufbau bestimmt. Es ergaben sich Leitfähigkeiten von  $\sigma (473 \text{ K}) = 6,4 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  und  $\sigma (623 \text{ K}) = 0,19 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Da diese Leitfähigkeit um drei Größenordnungen höher lag als die der mit diesem Aufbau gemessenen Proben, wurde keine Korrektur bezüglich des AgI-Widerstands durchgeführt. Auch die ohmschen Widerstände der Zuleitungen und Kontaktierungen wurden vernachlässigt. Jede Probe wurde im Aufheiz- und Abkühlmodus gemessen. Aus der Auftragung von  $\ln \sigma$  über  $1/T$  wurde die

Aktivierungsenthalpie durch lineares Fitten in einem geeigneten Temperaturbereich abgeschätzt.

### Raman-Messungen

In dieser Arbeit wurde ein FT-Raman-Spektrometer (Modell Lab Ram, Jobin Yvon, Bensheim) verwendet. Die Probe wurde in Form eines Pulverpresslings (Durchmesser: 6 mm, Pressdruck 700 MPa) eingesetzt. Als Strahlenquelle diente ein He-Ne-Laser (Anregungswellenlänge 632,817 nm, Leistung 4 mW, bestrahlter Probenbereich 25 µm-Durchmesser) in Rückstrahlgeometrie. Die gestreute Strahlung wurde mit einem CCD-Detektor (Auflösung  $\Delta\nu = 4 \text{ cm}^{-1}$ ) aufgezeichnet.

### IR-Messungen

Für die Messung fester Proben stand ein FT-IR-Spektrometer ISF 113v (Fa. Bruker Optik, Karlsruhe) mit Vakuumpoptik und Genzel-Interferometer zur Verfügung. Die Spektren wurden im Bereich von  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$  mit einem Auflösungsvermögen von  $2 \text{ cm}^{-1}$  aufgezeichnet. Als Matrix fand getrocknetes KBr Verwendung. 2 mg der Substanz wurden mit 500 mg KBr vermischt und zu einer Tablette gepresst, welche im Transmissionsmodus vermessen wurde.

### UV-Vis-Spektroskopie

UV-Vis-Spektroskopie wurde an einem Gerät vom Typ Perkin Elmer Lambda 9 durchgeführt. Für Lösungen kamen Quarz Küvetten mit 0.5 cm Durchmesser zum Einsatz. Für Feststoffe wurde eine Metallhalterung verwendet, in welche die Probe eingebettet wurde. Anschließend wurde die Halterung mit einem Glasfenster verschlossen und in Reflexion gemessen.

### Quantenchemische Rechnungen [21-28]

DFT basierte Rechnungen mit der TB-LMTO-ASA-Methode

Die TB-LMTO-ASA-Methode (**T**ight **B**inding - **L**inear **M**uffin **T**in **O**rbital - **A**tomic **S**pheres **A**pproximation) wurde, basierend auf der Dichtefunktionaltheorie, von Andersen et al. entwickelt. Sie verwendet orts- und energieabhängige, so genannte Muffin-Tin-Orbitale als



Basisfunktionen, welche Lösungen der Schrödingergleichung bzw. bei Berücksichtigung skalar relativistischer Effekte der Diracgleichung, in kugelsymmetrischen Potentialen um die jeweiligen Atomkerne sind. Die Energieabhängigkeit wird durch eine Taylor-Entwicklung bis zum linearen Term angenähert, d. h. linearisiert. Die Kohn-Sham-Gleichungen werden gelöst, indem die Kohn-Sham-Orbitale als Linearkombination der Muffin-Tin-Orbitale angesetzt werden. Zur Beschreibung der Austausch- und Korrelationswechselwirkung stehen verschiedene lokale (**Local Density Approximation**, LDA) oder gradientenkorierte (**Generalized Gradient Approximation**, GGA) Funktionale zur Verfügung. Aufgrund weiterer Näherungen, wie dem TB- und ASA-Ansatz, lassen sich Systeme mit großen Elementarzellen rechnen, da der komplette Raum mit überlappenden Muffin-Tin-Kugeln aufgefüllt wird. Es müssen so keine ebenen Wellen im interstitiellen Raum formuliert werden. Da ein gewisses Maß an Überlappung im Rahmen der ASA-Korrekturen nicht überschritten werden darf, werden gegebenenfalls zusätzliche Leerkugeln (empty spheres) eingesetzt, welche Atomen mit der Kernladung Null entsprechen.

Aus der so erhaltenen Bandstruktur lassen sich weitere Größen ableiten, die zum physikalischen und chemischen Verständnis der jeweiligen Struktur beitragen. Die Bandstruktur selbst beschreibt im allgemeinen den Verlauf des Energiewertes  $\varepsilon(\mathbf{k})$  einer Lösung der Schrödingergleichung, hier der Kohn-Sham-Gleichung, entlang der Verbindungslinien hochsymmetrischer Punkte im reziproken Raum innerhalb der ersten Brillouin-Zone. Die Zustandsdichte (**Density Of States**, DOS) stellt die Anzahl der elektronischen Zustände pro Energieeinheit innerhalb der Brillouin-Zone dar. Unter der partiellen DOS (pDOS) versteht man die mit dem Orbitalcharakter einzelner Zustände gewichtete DOS. Um die Bindungssituation zu beschreiben, dienen im Fall der paarweisen Betrachtung von Atomen die COHP (**Crystal Orbital Hamiltonian Population**), welche in Analogie zur COOP (**Crystal Orbital Overlap Population**) interpretiert werden kann, wobei im letzteren Fall positive COOP-Werte bindenden Beiträgen innerhalb der DOS entsprechen, im Fall der COHP jedoch negative Werte.

Die **Elektronenlokalisierungsfunktion** (ELF) resultiert aus einem Vergleich des Anteils der kinetischen Energiedichte, der auf das Pauli-Prinzip zurückzuführen ist, in einer Verbindung an einem bestimmten Punkt mit einem homogenen Elektronengas derselben Elektronendichte und kann Werte zwischen Null und Eins annehmen. Hohe ELF-Werte finden sich in Bereichen abgeschlossener Elektronenschalen, kovalenter Bindungen und einsamen Elektronenpaaren. Im Rahmen der topologischen Analyse des skalaren ELF-Feldes, werden Maxima als Attraktoren bezeichnet.  $\eta$ -Lokalisierungsdomänen sind Bereiche, die von der

Isofläche mit dem Wert  $ELF = \eta$  eingeschlossen werden. Eine Domäne nennt man irreduzibel, falls sie nur einen Attraktor enthält. Anderenfalls wird sie als reduzibel bezeichnet. Die ELF-Daten wurden in dieser Arbeit mit Hilfe von am MPI-FKF in Stuttgart entwickelten Modulen, basierend auf dem Programm AVS (*Advanced Visual Systems Inc., Waltham*) [29] visualisiert und teilweise mit dem Programm 3ds Max weiterverarbeitet.

### ESCA-Messungen

ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) -Spektren wurden an einem Spektrometer (AXIS ULTRA, Kratos Analytical) mit Hilfe monochromatischer Al  $K\alpha$  Strahlung (1486.58 eV) gemessen. Das Vakuum wurde während der Messung bei ca.  $3 \times 10^{-9}$  Torr gehalten. Die Probe wurde in einer Handschuhbox präpariert und mittels einer Schleuse zum Spektrometer transportiert. Die Oberfläche der Probe wurde mit reinem Argon zwischen 1-18 min gesputtert ( $Ar^+$ , 1 kV). Die gemessenen Spektren wurden gegen einen internen Standard [C(1s), (b.e. 284.60 eV)] kalibriert.

### SAXS

Die Messungen wurden in Transmission mit einem Hochauflösungsdiffraktometer (Siemens D5000 HRX) durchgeführt. Die 1mm dicke pulverförmige Probe befand sich dabei zwischen 2 Kaptonfolien (Container), je 50  $\mu m$  dick. Im Winkelbereich  $0.032^\circ < 2\theta < 0.5^\circ$  wurden die Proben mit einer Schrittweite von  $0.05^\circ$  gemessen.

### Literatur

- [1] Stoe, Win XPOw, Version 1.2, Stoe & Cie, Darmstadt 2001.
- [2] H. M. Rietveld, Acta Crystallogr. 1967, 22, 151.
- [3] H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 1969, 2, 65.
- [4] W. I. F. David, K. Shankland, N. Shankland, Chem. Commun. 1998, 931.
- [5] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, "General Structure Analysis System (GSAS)", Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 2000.
- [6] B. H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, J. Appl. Cryst. 2001, 34, 210.
- [7] Diamond, Version 3.1, Crystal Impact GbR 2005.

- [8] X-Area, Software for IPDS, Version 1.16, Stoe & Cie, Darmstadt 2002.
- [9] X-RED, data reduction for STADIA and IPDS, Version 1.22, Stoe & Cie, Darmstadt 2001.
- [10] X-SHAPE, crystal optimization for numerical absorption correction, Version 1.06, Stoe & Cie, Darmstadt 1999.
- [11] SAINT, 6.45: Bruker AXS Inc.; Madison; WI; 2003.
- [12] SMART, 5.630: Bruker AXS Inc.; Madison; WI; 1997.
- [13] G. M. Sheldrick: SADABS 2.10; Bruker AXS Inc.; Madison; WI; 2001.
- [14] G. M. Sheldrick: SHELXTL 6.12; Bruker AXS Inc.; Madison; WI; 2000.
- [15] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Program for the Solution of Structures, Vers. 6.10, Universität Göttingen 2000.
- [16] X-WIN-NMR, Version 2.5, Bruker, Karlsruhe 1998.
- [17] XWIN-Plot, Version 2.6.0, Bruker, Karlsruhe 1998.
- [18] L. J. Van der Pauw, Philips Res. Repts. 1958, 13, 1.
- [19] Novocontrol, GmbH, WinDeta V4.5, Hundsangen 1995 - 2003.
- [20] Novocontrol, GmbH, WinFit V2.9, Hundsangen 1996.
- [21] O. K. Andersen, O. Jepsen, Tight Binding Linearized Muffin Tin Orbital method within the Atomic Sphere Approximation, Version 4.7, Stuttgart, Germany 1996.
- [22] O. K. Andersen, The Electronic Structure of Complex Systems, Plenum 1984.
- [23] O. K. Andersen, O. Jepsen, M. Snob, Linearized Band Structure Methods in Electronic Band Structure and its Applications, in: Lecture Notes in Physics, Springer, Berlin 1987.
- [24] O. K. Andersen, O. Jepsen, M. Sob, Electronic Band Structure and its Applications, Springer, Berlin 1986.
- [25] H. L. Skriver, The LMTO Method, Springer, Berlin 1984.
- [26] O. K. Andersen, A. V. Postnikov, S. Y. Savrasov, The muffin-tin orbital point of view. In: Applications of multiple scattering theory to materials science Vol. 253 (Eds. W. H. Butler, P. H. Dederichs, A. Gonis, R. L. Weaver), p. 37-70. Mat. Res. Symp. Proc. Pittsburgh 1992.
- [27] O. K. Andersen, O. Jepsen, D. Glötzel, in: Highlights of Condensed-Matter Theory, North-Holland, New York 1985.
- [28] J. K. Burdett, Chemical bonding in solids, Oxford University Press, New York 1995.
- [29] 3ds, Max, V.7.0, Autodesk Inc. 2004.

## 5. Kapitel: Klassische Synthese multinärer Nitride

### 5.1 (Ba<sub>6</sub>O)(OsN<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: Synthese eines Nitrid-Oxides durch klassische „keramische“

#### Reaktion

Ternäre Nitride des Osmiums waren bisher unbekannt [1]. OsN<sub>2</sub> (Osmiumdiazenid) konnte kürzlich durch Hochdruckexperimente erzeugt werden (DAC-Technik) [2]. Wie in der Einleitung erwähnt, stabilisieren elektropositive Metalle Nitrid-Strukturen durch den induktiven Effekt. Vorversuche mit Lithium scheiterten allerdings. Der Umsatz von LiNH<sub>2</sub> oder Li<sub>3</sub>N mit Os-Pulver erbrachte keine Hinweise auf die Existenz einer ternären Verbindung im System Li-Os-N. Allerdings gelang die Synthese einer kristallinen Verbindung mit Barium.

#### **Synthese**

Destilliertes Barium wurde in eine trockene Tantalampulle gegeben und diese anschließend zugeschmolzen (Lichtbogen-Verfahren). Die Ampulle wurde unter dynamischem Vakuum auf 800 °C erhitzt und 24 h bei dieser Temperatur belassen. Das Barium wurde isoliert, zerkleinert und mit getrocknetem Osmium-Pulver vermengt. Die Mischung wurde in eine trockene Tantalampulle gegeben, diese wurde allerdings nicht geschlossen. Die so vorbereitete Probe wurde unter strömenden Stickstoff (Westphalen, Qualität 5.0) auf 700 °C geheizt (12 h). Anschließend wurde der Ansatz mehrfach gemörsert und erhitzt. Folgende Prozedur wurde angewandt: 50 h bei 750 °C, dann mörsern. 50 h bei 800 °C, dann erneut mörsern. Optimale Kristallinität und geringste Menge an Verunreinigungen wurden erhalten, wenn der Ansatz abschließend auf 825 °C 50 h erhitzt wurde. Wurde die Probe niedrigeren Temperaturen ausgesetzt, ließen sich starke Verunreinigungen von elementarem Osmium und Ba<sub>2</sub>N nachweisen. Bei höherer Temperatur (835 °C) zerfiel das Oxid-Nitrid. Folgende Reaktionsgleichungen können vermutet werden:



Osmium reagierte mit dem gebildeten  $\text{Ba}_2\text{N}$ , dessen Präsenz als Intermediat durch Pulverdiffraktometrie belegt werden konnte. Eine Untersuchung des Pulvers, getempert bei  $825\text{ }^\circ\text{C}$ , zeigte keine Anwesenheit von  $\text{Ba}_2\text{N}$  mehr. Allerdings konnten dann geringe Mengen von elementarem Osmium nachgewiesen werden.

### Quantitative Analyse, Dichtebestimmung, Spektroskopische und thermische Analyse

Eine EDX-Analyse des schwarzen, feuchtigkeitsempfindlichen Pulvers zeigte ein Barium:Osmium-Verhältnis von 3:1 an. Daneben wurden Sauerstoff und Stickstoff detektiert. Da die EDX für die leichten Elemente nicht präzise genug ist, wurde eine Elementanalyse für Stickstoff und Sauerstoff durchgeführt. Man fand 6.60 Gewichtsprozent Stickstoff und 0.80 Gewichtsprozent Sauerstoff. Berechnet wird für  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{OsN}_3)_2$  6.44 Gewichtsprozent Stickstoff und 1.23 Gewichtsprozent Sauerstoff. Die gemessene Dichte der Pulverprobe betrug  $6.46\text{ g/cm}^3$ .

Im IR-Spektrum (Abb. 5.1.1) konnten keine N-H-, oder O-H-Banden erkannt werden. Eine Bande bei  $607\text{ cm}^{-1}$  und eine Schulter bei  $736\text{ cm}^{-1}$  sind typisch für eine carbonat-analoge Baugruppe  $\text{MN}_3^x$  [3].

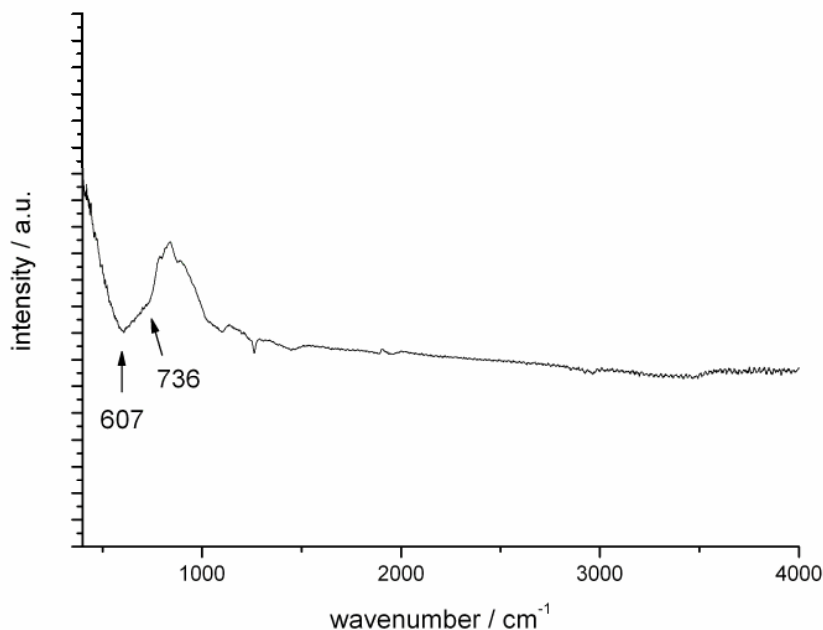


Abb. 5.1.1: IR-Spektrum von  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{OsN}_3)_2$

Im Raman-Spektrum (Abb. 5.1.2) ist eine starke Bande bei  $748\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Ein schwaches Signal tritt bei  $1058\text{ cm}^{-1}$  auf. Eine weitere sehr schwache Bande liegt bei  $390\text{ cm}^{-1}$ . Beide Signale ließen sich mit dem Vorliegen von Os=N-Bindungen mit einer geringen Beteiligung von Os≡N-Verknüpfungen deuten [4].

XPS-Studien an gereinigten Pulverproben belegten die Anwesenheit der Elemente Ba, Os, N und O. Die Osmium-Signale traten bei  $52.0\text{ eV}$  ( $4f_{7/2}$ ) und  $54.7\text{ eV}$  ( $4f_{5/2}$ ) auf.

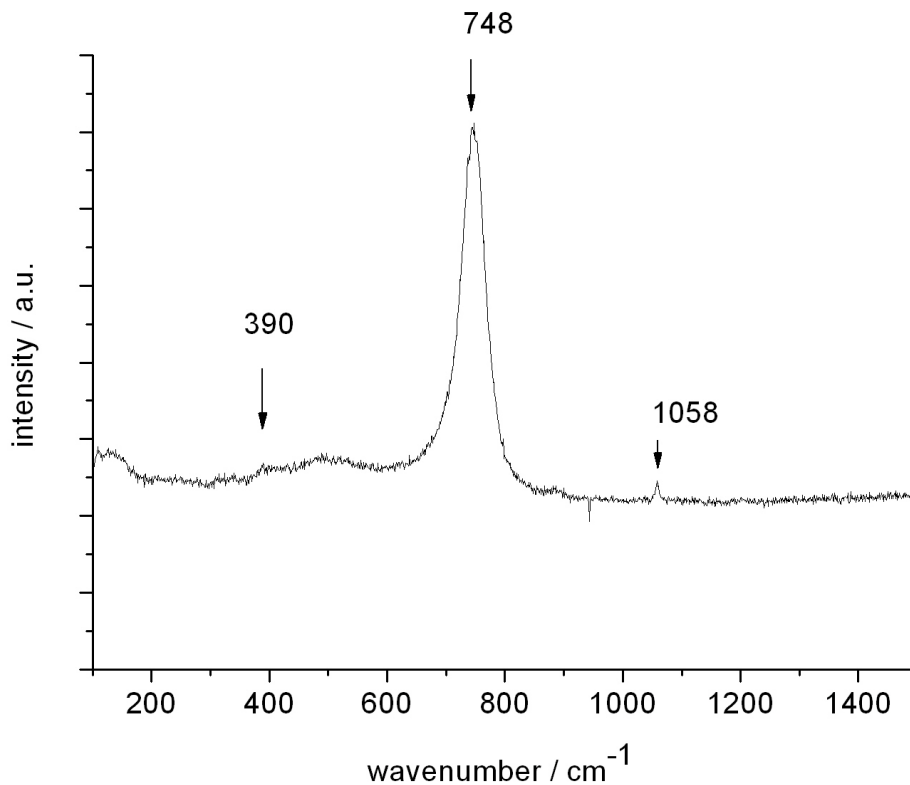


Abb. 5.1.2: Raman-Spektrum des Nitrid-Oxides

Im Vergleich zu elementarem Osmium ( $50.8\text{ eV}$  und  $53.5\text{ eV}$ ) sind diese Werte zu höheren Energien verschoben. Diese Messwerte konnten nicht weiter diskutiert werden, da keine Vergleichsdaten über Osmiumnitride verfügbar sind.

Die Ba(3d)-Signale fanden sich bei  $779.1\text{ eV}$  ( $3d_{5/2}$ ) und  $794.4\text{ eV}$  ( $3d_{3/2}$ ). Diese Werte stimmen sehr gut mit den Messergebnissen an BaO überein ( $779.1\text{ eV}$  ( $3d_{5/2}$ ) und  $794.2\text{ eV}$  ( $3d_{3/2}$ )) [5]. Damit war die Anwesenheit von Sauerstoff bzw. einer Ba-O-Bindung als integraler Bestandteil der Probe zweifelsfrei belegt.

Das N(1s)-Signal zeigte eine asymmetrische Peakform, welche sich durch Superposition von zwei Signalen bei  $395.9\text{ eV}$  and  $397.8\text{ eV}$  beschreiben läßt. Die Werte liegen im typischen Bereich von Metall-N-Bindungen mit deutlich kovalentem Bindungsanteil [6]. Auch wenn

dieser Asymmetrie-Effekt bisher unverstanden ist, wurde er ebenfalls bei den Verbindungen  $M_2N$  ( $M = \text{Ca-Ba}$ ) sowie  $\text{Cs}_2\text{O}$  (hier Asymmetrie beim  $\text{O}(2p)$ -Signal) beobachtet [7]. Der Mittelwert der N-Signale ließ sich durch Kalibrierung (Abb. 5.1.3) mit anderen Werten mit der Atomladung des N-Atoms korrelieren. Es ergab sich ein Wert von  $-0.78$  a.u.. Dieser Wert liegt wesentlich weiter im negativen Bereich als die N-Atome der Azid-Gruppe. Somit konnte diese Auswertung als Beleg für den Nitrid-Charakter der Verbindung gelten.

Bei längerem Sputtern an der Probe ließen sich deutliche Zersetzungseffekte beobachten. Es traten Signale des elementaren Osmiums auf. Ein weiteres  $\text{N}(1s)$ -Signal war dann bei  $404.0$  eV zu entdecken, dem charakteristischen Wert für elementaren Stickstoff. Die Lage des Ba-Signals veränderte sich dagegen kaum, auch trat kein neues Signal auf. Zersetzung lieferte somit wahrscheinlich elementares Osmium,  $\text{BaO}$  sowie  $\text{N}_2$ .

Das Resultat der TG der Probe ist in Abb. 5.1.4 zu sehen. Demnach ist die Probe unter Argon bis ca.  $700^\circ\text{C}$  stabil. Eine simultan durchgeführte MS-Analyse der Gasphase ließ signifikante Mengen an  $\text{N}_2$  erkennen. Eine Untersuchung des Rückstandes mittels Pulverdiffraktometrie zeigte nur die Anwesenheit von elementarem Osmium.

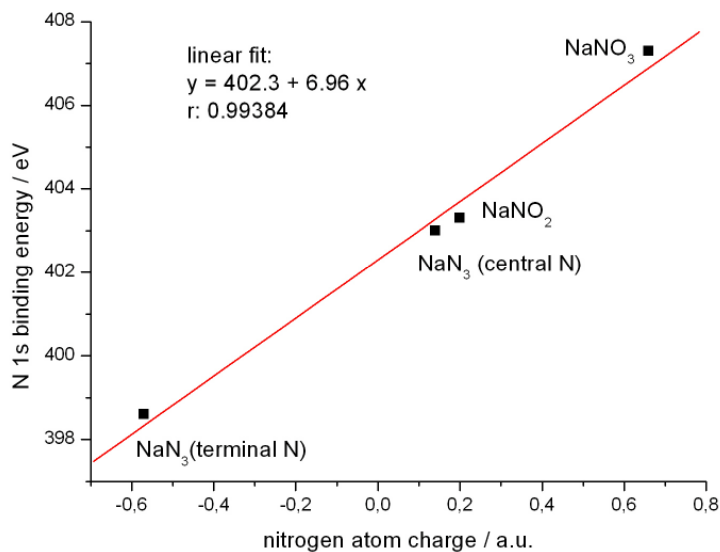


Abb. 5.1.3: Kalibrierung der N-Esca-Daten

Ferner entstand bei der Zersetzung von  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{OsN}_3)_2$  unter trockenem  $\text{O}_2$  ein bisher unbekanntes kristallines Oxid. Die Aufklärung der Struktur wurde aber im Rahmen dieser Arbeit nicht verfolgt.

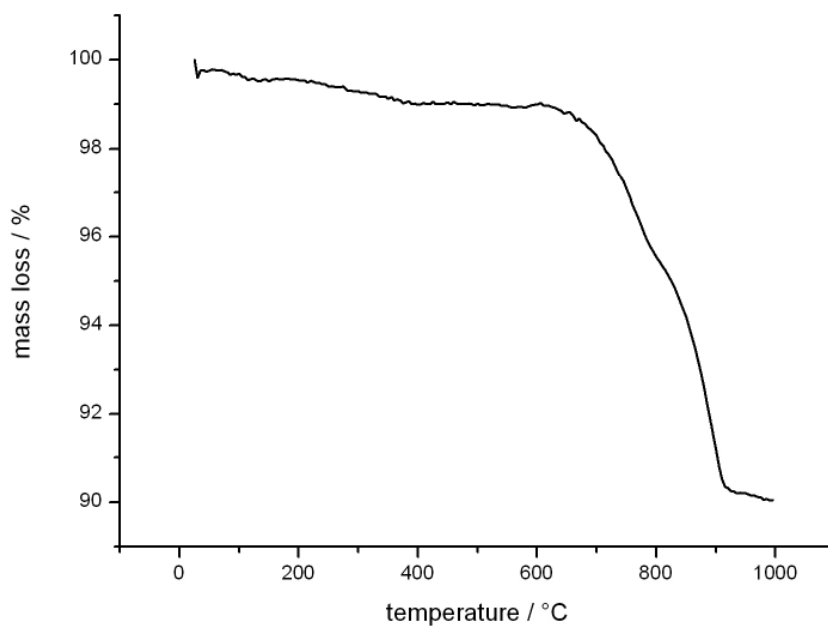


Abb. 5.1.4: TG-Daten von  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{OsN}_3)_2$

### Strukturelle Analyse von $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{OsN}_3)_2$

Sämtliche Versuche, Einkristalle der neuen Verbindung zu erhalten scheiterten. Zusätze von Flussmitteln wie Natrium oder  $\text{NaN}_3$  führten zur Zersetzung und es entstanden nur Einkristalle von  $\text{Ba}_2\text{N}$ .

Die Kristallstrukturanalyse wurde somit mittels Röntgenpulvermethoden durchgeführt (Abb. 5.1.5). Die Indizierung des Diffraktogramms ergab das Vorliegen einer R-zentrierten trigonalen Zelle ( $R\bar{3}$  (No 146)  $a = b = 8.112(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.390(0) \text{ \AA}$ ,  $V = 991.0(0) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ). Unter Verwendung der Ergebnisse der bereits durchgeführten Analysen an der Pulverprobe konnte ein schlüssiges Strukturmodell entwickelt werden (Abb. 5.1.6-7). Details der Strukturlösung sind in den Tabellen 5.1.1-3 gegeben.



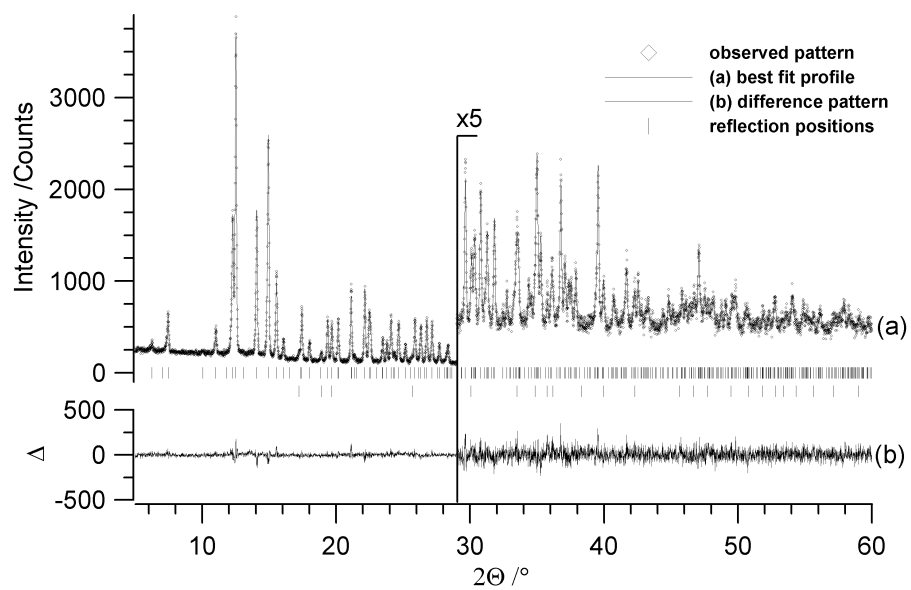


Abb. 5.1.5: Gemessenes und verfeinertes Pulverdiffraktogramm von  $(Ba_6O)(OsN_3)_2$   
 $(R-3 (No 146) a = b = 8.112(1) \text{ \AA}, c = 17.390(0) \text{ \AA}, V = 991.0(0) \text{ \AA}^3, Z = 6)$

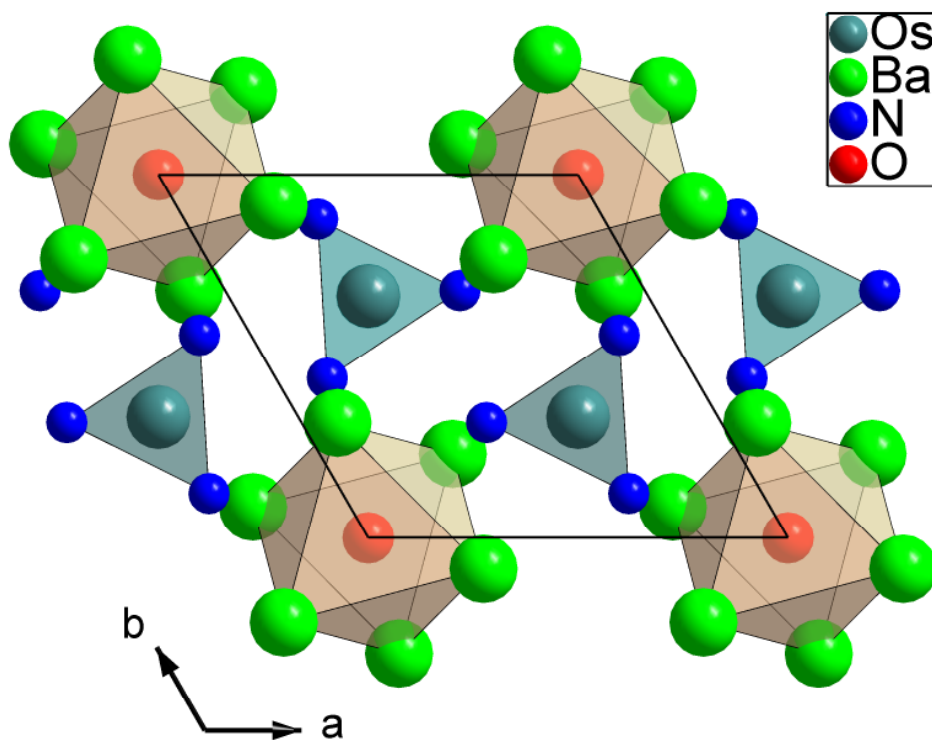
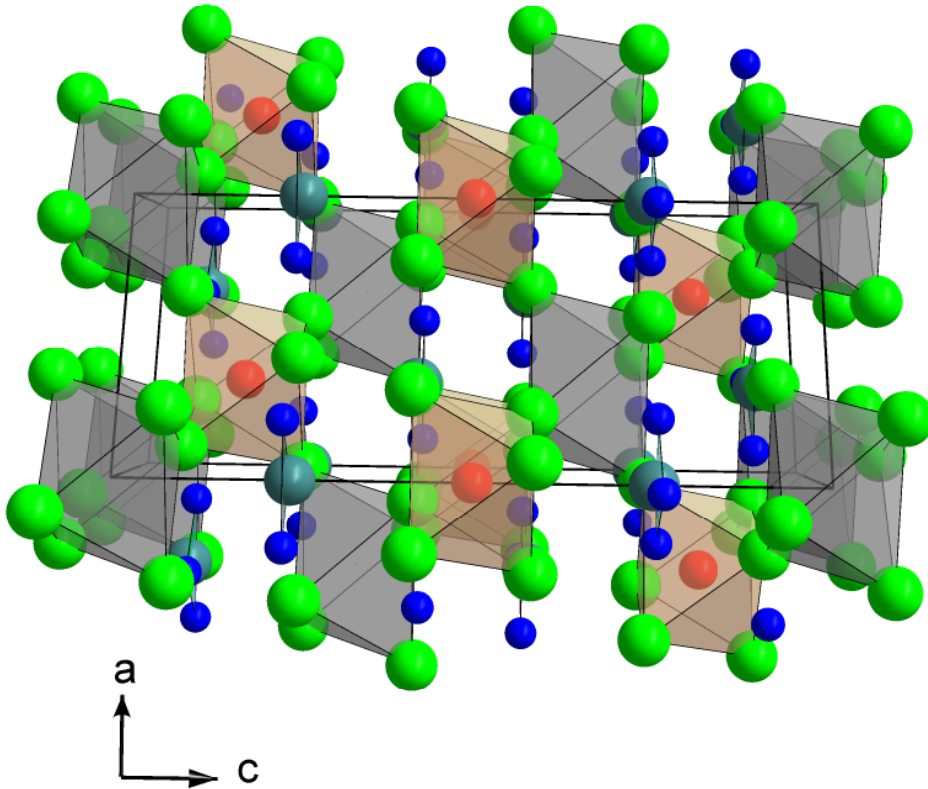


Abb. 5.1.6 Schichten von  $[Ba_6O]^{10+}$  trigonalen Antiprismen und trigonal planaren  $OsN_3^{5-}$  Anionen in  $(Ba_6O)(OsN_3)_2$ .



*Abb. 5.1.7: Die Schichten wie in Fig. 5.1.6 sind gemäß einer ABA Sequenz gepackt. Sie sind je  $2/3$   $1/3$   $1/3$  in der  $a$ - $b$ -Ebene gegeneinander verschoben. Resultierende leere trigonale Antiprismen zwischen den Schichten (durch je sechs Ba-Atome gebildet) sind in leicht grau dargestellt..*

In der Elementarzelle von  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{OsN}_3)_2$  sind sechs trigonal-planare  $\text{OsN}_3^-$ , und drei  $\text{Ba}_6\text{O}$ -Baugruppen enthalten. Es errechnet sich eine Dichte von  $6.56 \text{ g/cm}^3$  welche mit dem gemessenen Wert ( $6.46 \text{ g/cm}^3$ ) sehr gut übereinstimmt. Die Ba-Atome sowie die  $\text{OsN}_3^-$ -Gruppen befinden sich in Schichten entlang  $[100]$ . Diese Schichten sind über die  $\text{Ba}_6\text{O}$ -Motive miteinander verknüpft, d.h. das Sauerstoffatom sitzt zwischen den Schichten. Die  $\text{OsN}_3^-$ -Einheit zeigt einem N-Os-N-Winkel von  $120^\circ$ . Der Os-N-Abstand beträgt  $1.77 \text{ \AA}$ . Der Ba-O-

Abstand in der Ba<sub>6</sub>O-Gruppe beträgt 2.73 Å. Das Ba<sub>6</sub>-Polyeder entspricht einem trigonalem Antiprisma.

Tabelle 5.1.1 Kristallographische Daten für (Ba<sub>6</sub>O)(OsN<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Raumgruppe	<i>R</i> -3 (No. 148)
Zellparameter [Å, °]	<i>a</i> = 8.112(1)
	<i>c</i> = 17.39(0)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	<i>V</i> = 991.(0)
<i>Z</i>	6
<i>T</i> [K]	300
Molgewicht [g/mol]	1304.48
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	6.56
Strahlungsquelle/ $\lambda$ [Å]	0.70930
Kapillardurchmesser [mm]	0.3
<i>R</i> <sub>exp</sub> [%]	2.76
<i>R</i> <sub>wp</sub> [%]	6.65
<i>R</i> <sub>p</sub> [%]	5.67
<i>R</i> <sub>bragg</sub> [%]	1.78
GoF	2.408

Tabelle 5.1.2: Atompositionen und isotrope thermische Auslenkungsparameter für (Ba<sub>6</sub>O)(OsN<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Atom	Wyck. Pos.	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> (eq) [Å <sup>2</sup> ]
Ba	18f	0.317(3)	0.231(2)	0.416(4)	0.58(2)
Os	6c	0	0	0.247(8)	0.58(2)
N	18f	0.210(7)	0.225(9)	0.240(4)	0.71(4)
O	3b	0	0	0.5	0.71(4)

Tabelle 5.1.3 Bindungslängen (Å) und Winkel (°) für  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{OsN}_3)_2$

Os-N	1.77(8)
Os-Ba	3.46(3) 3.73(1) 3.81(9)
Ba-N	2.84(1) 2.87(7) 2.88(4) 3.16(9) 3.17(4)
Ba-O	2.72(7)
Ba-Ba	3.71(2) 3.83(7) 4.00(0)
N-Os-N	119.5(0)

Dementsprechend sind nicht alle Ba-Ba–Abstände äquivalent und betragen 3.71 Å (3×) bzw. 3.99 Å (3×). Die Koordination um das Ba Atom entspricht einer 3+2+1-Anordnung der Liganden, d.h. es liegt eine verzerrt-oktaedrische Umgebung vor. Während 3 Stickstoffatome (Ba-N: 2.84-2.88 Å) und der Sauerstoff mit Barium näherungsweise in einer Ebene liegen, nähern sich die beiden anderen Stickstoffatome von oben und unten (Ba-N: 3.16-3.17 Å). Die  $\text{Ba}_6\text{O}$ -Antiprismen sind über gemeinsame Kanten mit  $\text{Ba}_5\text{OsN}$ -Oktaedern verknüpft.

Die Verbindung zeigte somit starke strukturelle Analogien zu der Familie der 313-Nitride und ein Vergleich mit der Struktur von  $\text{Ba}_3\text{FeN}_3$  belegt die strukturelle Ähnlichkeit. Während die *a*-Achsen in beiden Verbindungen vergleichbar sind, ist die *c*-Achse von  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{OsN}_3)_2$  dreimal so groß. Der Hauptunterschied ergibt sich durch die Anordnung der trigonal-planaren  $\text{MN}_3$ -Gruppen entlang der *c*-Achse. In  $\text{Ba}_3\text{FeN}_3$  [3] ist ihre Anordnung ekliptisch (Abb. 5.1.7) während sie in  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{OsN}_3)_2$  gestaffelt aufeinander folgen (Abb. 5.1.8). Die  $\text{OsN}_3$ -Gruppen sind dabei als isolierte Baueinheiten zu betrachten, die kürzeste Os-Os-Distanz beträgt 5.47 Å. Die diskutierten strukturellen Unterschiede ergeben sich dadurch, dass in  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{OsN}_3)_2$  für den zusätzlich eingebauten Sauerstoff eine sinnvolle Umgebung zu schaffen ist, was eine Verschiebung der Ba-Schichten gegeneinander erfordert. Dadurch erst werden die  $\text{Ba}_6$ -Antiprismen geschaffen, die dann von Sauerstoff zentriert werden. MAPLE-Rechnungen für  $\text{Ba}_3\text{FeN}_3$ , hypothetischem  $(\text{Ba}_6\Box)\text{OsN}_3$  sowie  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{OsN}_3)_2$  ergaben folgende Werte für die

Gitterenergie: 23.669 kJ/mol, 22.763 kJ/mol und 31.342 kJ/mol. Erwartungsgemäß stabilisiert der Einbau von Sauerstoff die Nitrid-Struktur und bestätigt somit die allgemeinen Aussagen der Diskussion in der Einleitung. In  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{OsN}_3)_2$  liegt Osmium in der Oxidationsstufe 4+ vor, wie sie häufig neben 6+ und 8+ für Osmium angetroffen wird.  $\text{Ba}_3\text{FeN}_3$  ist wahrscheinlich sauerstofffrei, da Eisen die dreiwertige Form bevorzugt.

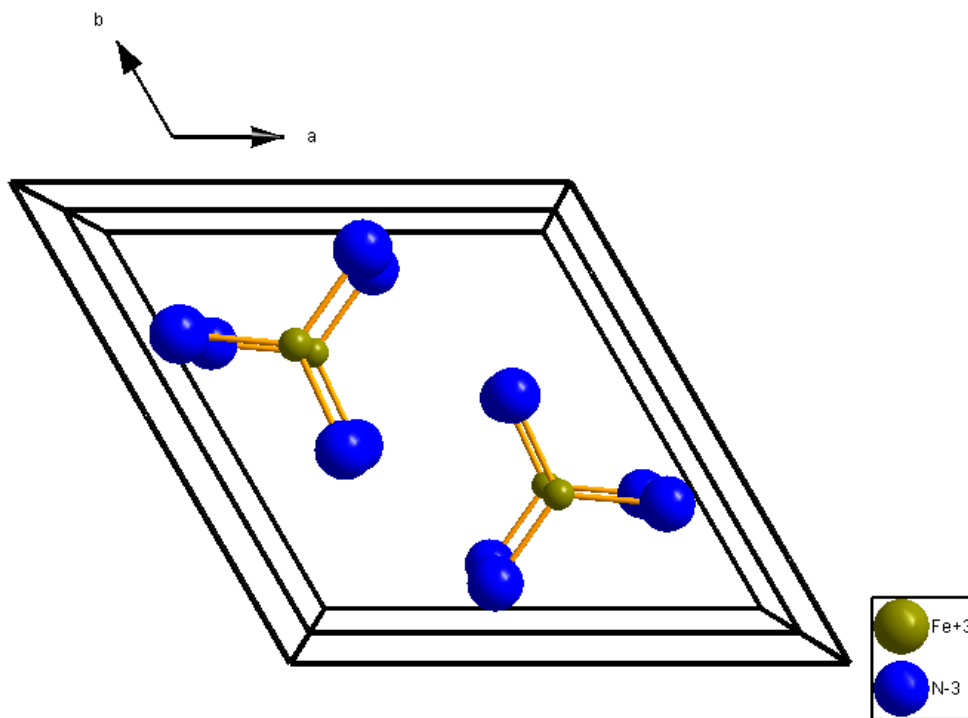


Abb. 5.1.7: *Eklptische Anordnung der  $\text{FeN}_3$ -Gruppen in  $\text{Ba}_3\text{FeN}_3$ , Blickrichtung entlang  $[001]$ .*

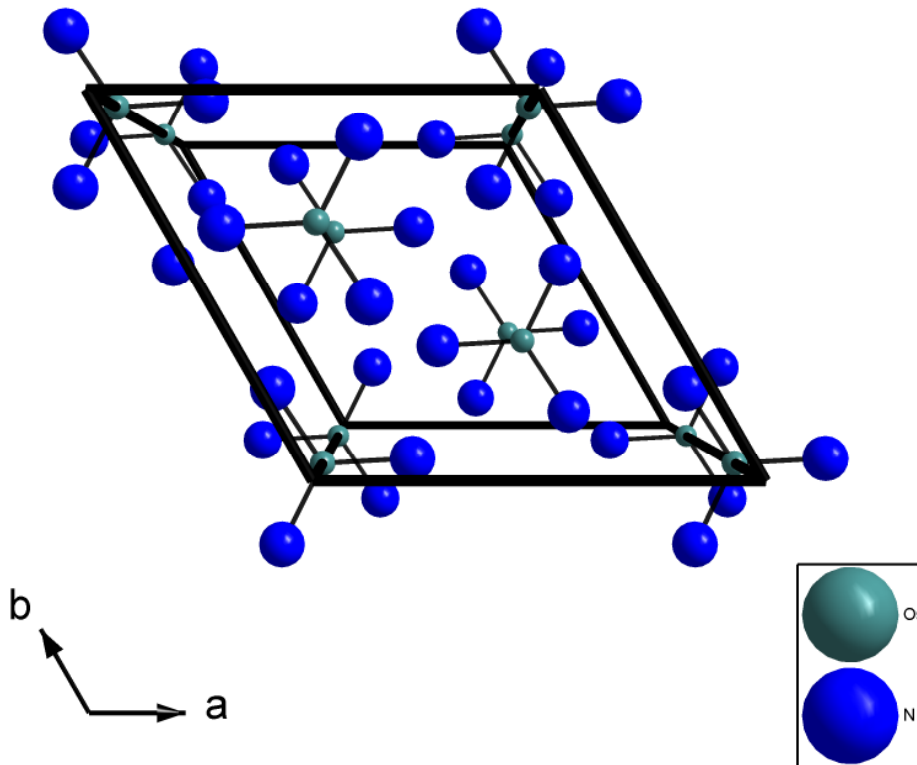


Abb. 5.1.8: Gestaffelte Anordnung der  $\text{OsN}_3$ -Gruppen in  $(\text{Ba}_6\text{O})\text{OsN}_3$ , Blickrichtung entlang  $[001]$ .

### Physikalische Eigenschaften von $(\text{Ba}_6\text{O})\text{OsN}_3$

$(\text{Ba}_6\text{O})(\text{OsN}_3)_2$  zeigte paramagnetisches Verhalten von RT bis 10 K (Abb. 5.1.9). Bei Raumtemperatur beträgt die molare Suszeptibilität  $\chi_m = 6.84 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Im Temperaturbereich von RT bis 100 K lassen sich die Daten gemäß dem Curie-Weiss-Gesetz anpassen (Abb. 5.1.10). Man erhält eine Weiss-Konstante von  $\theta = -207.6 \text{ K}$  und eine Curie-Konstante von  $C = 0.3534 \text{ cm}^3 \text{ K}/\text{mol}$ . Davon ausgehend, wird ein magnetisches Moment (spin-only) von  $1,68 \mu$  berechnet. Dies entspricht ungefähr dem Wert eines ungepaarten Spins ( $1,73 \mu_B$ ). Dieser Wert ist mit Vorsicht zu betrachten. Relativistische Effekte (Spin-Bahn-Kopplung) üben einen markanten Einfluss auf den Gesamtspin des Systems aus.

$(\text{Ba}_6\text{O})(\text{OsN}_3)_2$  zeigt von 50 K bis RT die Charakteristik eines typischen Halbleiters (Abb. 5.1.11). Unterhalb 50 K ist der Wert für den Widerstand sehr hoch ( $1 \times 10^6 \Omega$ ). Bei RT misst

man eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $8.74 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Von RT bis 135 K lassen sich die Daten nach dem Arrhenius-Modell auswerten (Abb. 5.1.12). Man erhält eine Aktivierungsenergie von 7.19 kJ/mol (0.074 eV). Dieser geringe Wert erklärt die schwarze Farbe der Verbindung sowie ihre gute Leitfähigkeit bei RT. Unterhalb 135 K trifft das Arrhenius-Modell nicht mehr zu. Die Daten wurden mit dem variable-range-hopping Modell (VRHM) angepasst. Allerdings versagte das Mott-Modell. Es musste die modifizierte Form von *Efros* und *Shklovskii* benutzt werden (ES-VRHM) [8]. Die Daten wurden gemäß einer  $T^{-1/3}$  Abhängigkeit beschrieben (Abb. 5.1.13).

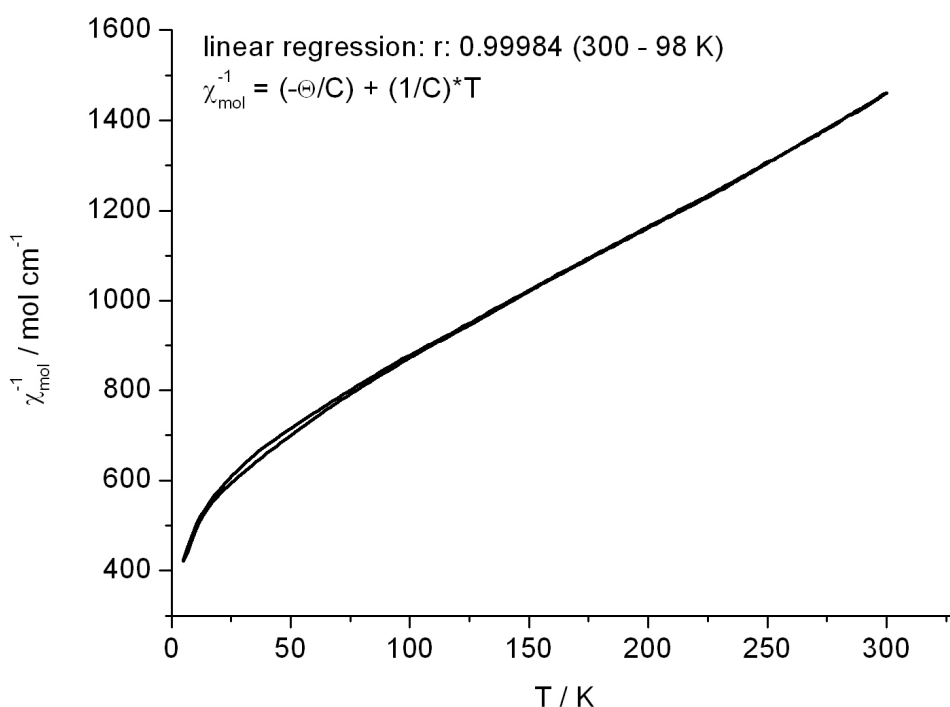


Abb. 5.1.9: Inverse magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur für  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{OsN}_3)_2$

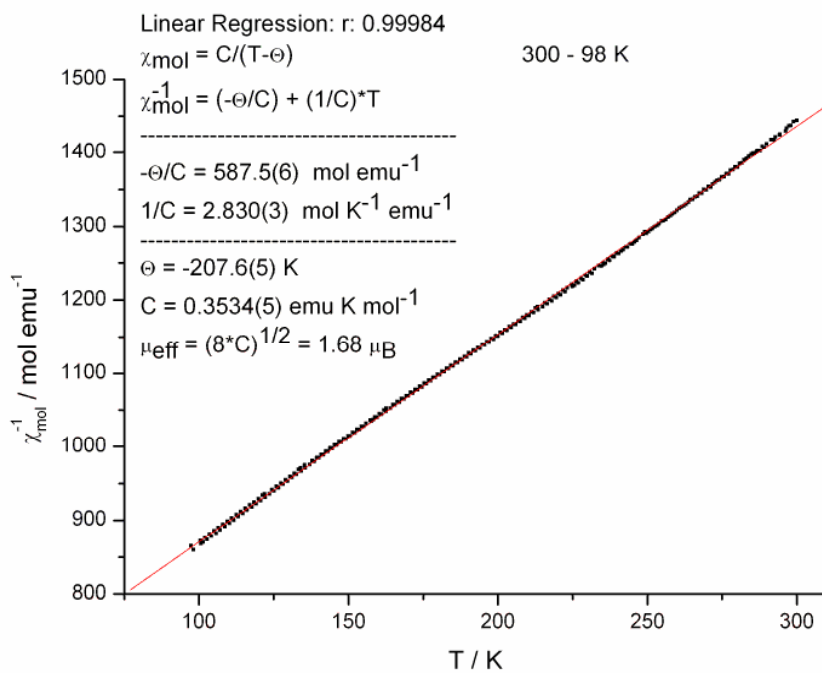


Abb. 5.1.10: Anpassung der magnetischen Suszeptibilität von  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{OsN}_3)_2$  nach dem Curie-Weiss-Modell

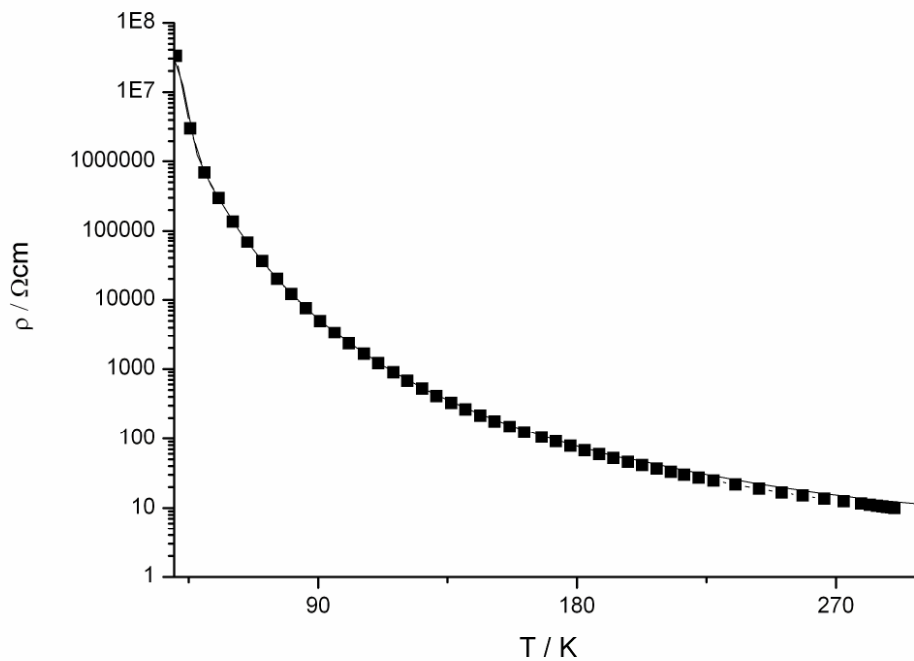


Abb. 5.1.11: Der spezifische Widerstand von  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{OsN}_3)_2$  als Funktion der Temperatur



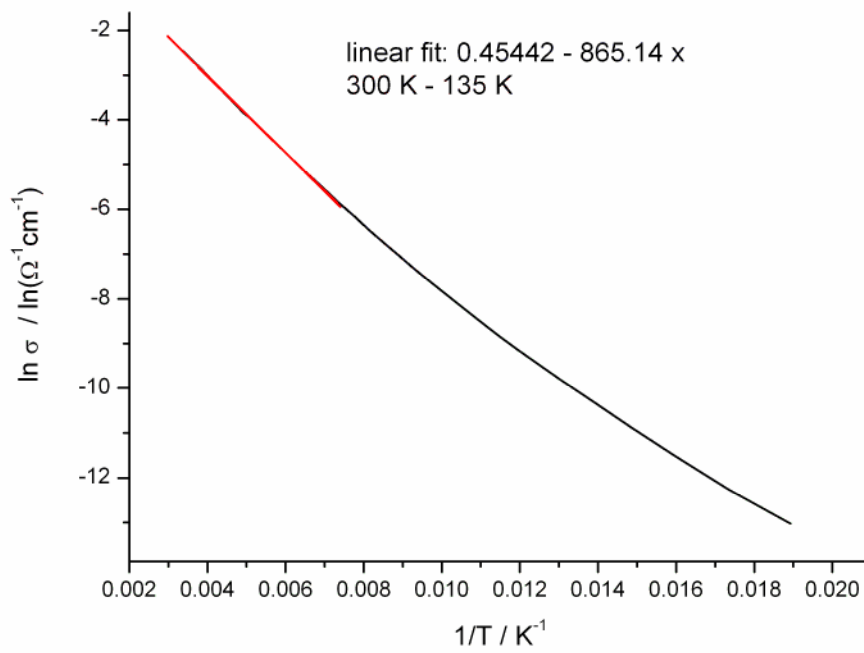


Abb. 5.1.12: Das Angleichen der Daten gemäß dem Arrhenius-Modell

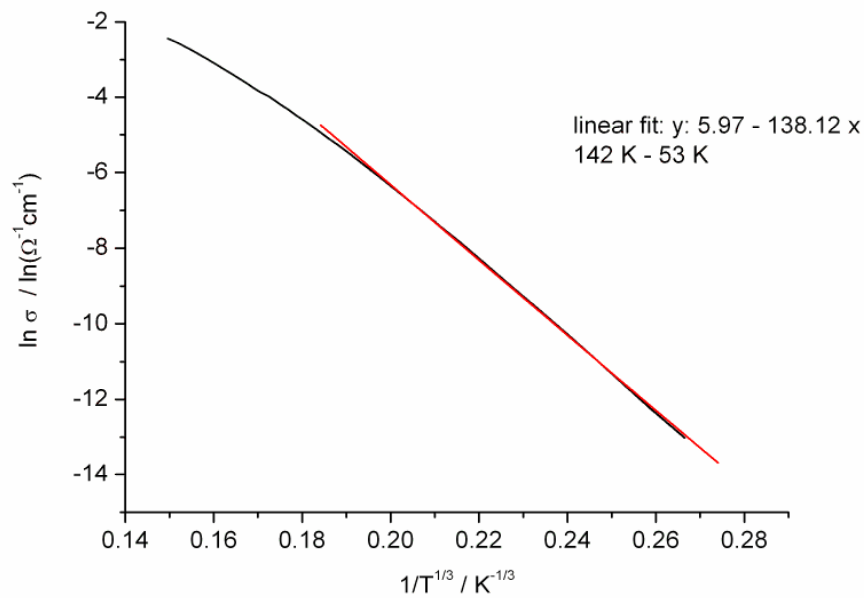


Abb. 5.1.13: Das Angleichen der Daten gemäß dem ES-VRHM-Modell

## Quantenmechanische Rechnungen

Der Einfluss der partiellen Ba-Substruktur und des Einbaus von Sauerstoff zur Stabilisierung des Oxid-Nitridoosmates wurde durch DFT-Rechnungen analysiert. Die berechneten strukturellen Parameter, Abstände und Ladungen sind in Tab. 5.1.4 aufgelistet.

Werden die Ba<sub>6</sub>-trigonale Antiprisma als ungefüllt/leer angenommen, berechnet man gleichgroße Polyeder und äquidistante Schichtabstände. Dasselbe trifft im Falle komplett gefüllter Lücken zu. Überraschenderweise verändern sich die Gitterparameter durch Füllen der Lücken kaum. Der beobachteten unterschiedlichen Größe der Ba<sub>6</sub>-Lücken sowie der Gitterparameter wird am besten Rechnung getragen, wenn Sauerstoff in 3b (0,0,1/2) eingesetzt wird (Auffüllung der Hälfte aller Lücken). Ersetzt man n durch O erhält man eine deutlich zu große c-Achse (0.21 Å zu groß).

Die Lücken in den Ba<sub>6</sub>-Polyedern zeigen eine spezielle Rolle. Es erweist sich als schwierig, auf der Grundlage der Mullikan-Besetzungsanalyse formale Ladungen abzuleiten. Allerdings ist es offensichtlich, dass eine signifikante Ladungsmenge den Basisfunktionen zuzurechnen ist, welche in den Lücken zentriert sind (-0.7 e<sup>-</sup> in (Ba<sub>6</sub>□)(OsN<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Diese Ladung ist deutlich spin-polarisiert (-0.6 e<sup>-</sup>). Nach der berechneten Bandstruktur bzw. nach der zugehörigen DOS (in ihrer integrierten Form) der Verbindung, wird diese Ladung durch zwei Spin-Bänder hervorgerufen. Diese Bänder liegen unterhalb der Fermi-Kante zusammen mit zwei weiteren Spin-Bändern per OsN<sub>3</sub>-Gruppe, welche deutlichen π-Charakter haben (schwarzer Teil der DOS, Abb. 5.1.14). Während diese Bänder sehr schmal sind, hängt die Breite der Spin-Bänder der Lücken von der Spindichte ab. Im Falle des oberen Diagrammes der Abb. 5.1.14 sind die Spindichten der Os-Positionen von gleichem Vorzeichen, die der zwei Lücken haben ein entgegengesetztes Vorzeichen. Die Breite der Bänder der Lücken beträgt 0.08 Hartree. Im Fall, in dem das Vorzeichen der Spindichte zwischen benachbarten Schichten wechselt (2. Diagramm in Abb. 5.1.14), wird nur ein schmaler Peak bei E = -0.1 H gefunden. Diese Abhängigkeit der Bandbreite von der Spinpaarung, macht eine Abschätzung der Größe der Bandlücke im hypothetischen (Ba<sub>6</sub>□)(OsN<sub>3</sub>)<sub>2</sub> schwierig. Im Falle der Bindung der Elektronen in den leeren Ba<sub>6</sub>-Lücken berechnet sich eine Oxidationsstufe für 4+ für das Osmium.

Mit dem Auffüllen der Lücken (Wyckoff-Position 3b) durch O-Atome wird die korrespondierenden Spin-Bänder schmaler und wandern zu geringeren Energiewerten. Dies ist der Grund, warum in der primitiven Einheitszelle an der Fermi-Kante nur ein Spin-Band für die übrig gebliebene Lücke und vier e-Bänder der OsN<sub>3</sub>-Gruppe zu finden sind (schwarzer

Teil des dritten Diagramms der Abb. 5.1.14). Diese fünf Bänder sind nur durch vier Elektronen besetzt, was zu einer Besetzung an der Fermi-Kante führt. Wegen der Unsicherheit bezüglich der Breite der Bänder bei  $E_F$  (siehe oben) ist eine eindeutige Interpretation nicht möglich. Dennoch, die sehr geringe Verminderung der Spinladung an der  $\text{OsN}_3$ -Gruppe (1.6) deutet darauf hin, dass die Oxidationsstufe des Osmiums in  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{OsN}_3)_2$  dieselbe ist, wie in der leeren Variante. Soll allerdings Stickstoff Sauerstoff substituieren ( $(\text{Ba}_6\text{N})(\text{OsN}_3)_2$ ) bzw. sollte Sauerstoff in allen Lücken sitzen (3a und 3b,  $(\text{Ba}_6\text{O}_2)(\text{OsN}_3)_2$ ), würde die reduzierte Spinladung eine höhere Oxidationsstufe des Os erzwingen.

Nimmt man für Osmium eine Oxidationsstufe von 4+ an, kann die Bindungssituation des isolierten komplexen Anions  $\text{OsN}_3^{5-}$  auf der Basis von Extended-Hückel (EH) Molekülorbitalen (MO) dargestellt werden (Abb. 5.1.15). Die tiefsten Valenzorbitale  $3a1'$  und  $3e'$  umfassen hauptsächlich die N-2s-Atomorbitale (AO). Die Beimischung von Os-AO ist sehr gering und die Orbitalenergien verschieben sich im Vergleich zu den N-2s-AO sogar leicht nach oben. Diese molekularen Orbitale mit  $\sigma$ -Charakter müssen als nicht-bindend betrachtet werden. Das nächste Set von doppelt degenerierten Orbitalen  $1e''$  und  $4a'$  umfasst Kombinationen von Os  $5d_{xz}$  und  $5d_{yz}$  ( $1e''$ ) und von Os  $5d_{xy}$  und  $5d_{x^2-y^2}$  ( $4e'$ ) mit den korrespondierenden 2p-Orbitalen. Diese MO sind definitiv  $\pi$ -artige MO. Die folgenden  $1a2'$  und  $2a2'$  Orbitale sind nicht-bindend und bestehen nur aus N 2p AO. Das Set der  $5e'$  und  $4a1'$  umfasst Kombinationen von Os  $5d_{xy}$  und  $5d_{x^2-y^2}$  ( $5e'$ ) und Os  $5d_{z^2}$  ( $4a1'$ ) mit N-2p-AO. Diese bringen allerdings keinen Energiegewinn, und dies deutet ebenfalls auf einen nicht-bindenden Charakter hin. Das  $5a1'$  MO ist eine Kombination des Os-5s-Orbitals mit den N 2p AO. Der signifikante Beitrag des s-Orbitals in trigonal-planaren Übergangsmetall-Einheiten scheint charakteristisch zu sein. Dieses Phänomen ist auch mit dem ungewöhnlich negativen Mössbauer Signal in  $\text{Ba}_3\text{FeN}_3$  verbunden. Der Beitrag zur Bindung durch das  $5a1'$  MO wird durch den anti-bindenden Charakter des halb gefüllten, doppelt degenerierten HOMO ( $2e''$ ) kompensiert. Anteile von bindenden und anti-bindenden Beiträgen summieren sich zu einer Bindungsordnung von 1.3.

Ein Vergleich dieses einfachen EH-Bildes mit den Resultaten der DFT-Rechnungen am Kristall ergibt eine überraschend gute Übereinstimmung. Die Berechnung der Elektronendichten von den Kohn-Sham-Eigenfunktionen am  $\Gamma$ -Punkt der Brillouin-Zone zeigt dieselbe Charakteristik wie die EH-Molekülorbitale.

Tabelle 5.1.4: Experimentelle und berechnete Gitterparameter von  $(\text{Ba}_6\text{E}_x)(\text{OsN}_3)_2$  ( $\text{E} = \square, \text{O}, \text{N}$ ) sowie Abstände, Partialladungen und Spinladungen.

	<b>exp.</b>	<b>calc.</b>				
	$(\text{Ba}_6\text{O})(\text{OsN}_3)_2$	$(\text{Ba}_6\square)(\text{OsN}_3)_2$	$(\text{Ba}_6\text{O})(\text{OsN}_3)_2$	$(\text{Ba}_6\text{N})(\text{OsN}_3)_2$	$(\text{Ba}_6\text{O}_2)(\text{OsN}_3)_2$	
Wyck. pos. 3b	O	-	O	N	O	
Wyck. pos. 3a	-	-	-	-	O	
<b>Gitterparameter / Å</b>						
<i>a</i>	8.112	8.077	8.085	8.135	8.094	
<i>c</i>	17.390	17.348	17.414	17.599	17.359	
<b>Abstände / Å</b>						
Ba – Wyck. 3b	2.73	2.82	2.71	2.70	2.80	
Ba – Wyck. 3a	2.91	2.82	2.92	2.96	2.80	
Ba-Ba (um 3b)	3.71 / 4.00	3.77 / 4.20	3.65 / 4.01	3.66 / 3.98	3.76 / 4.15	
Ba-Ba (um 3a)	3.84 / 4.37	3.77 / 4.20	3.90 / 4.36	3.95 / 4.40	3.76 / 4.16	
zwischenliegendes (Ba)	2.89 / 2.91	2.89	2.83 / 2.96	2.84 / 3.02	2.89	
Os-N	1.78	1.88	1.86	1.84	1.82	
<b>Bindungsenergien / (kJ / mole)</b>						
Atome in $\text{Ba}_6$ Lücken			822	578	1586	
<b>Teilladungen</b>						
$\text{OsN}_3^{-\delta}$		-2.8	-2.6	-2.4	-2.4	
Ba		+1.2	+1.3	+1.4	+1.4	
Wyck. pos. 3b		-0.7	-1.9	-2.8	-1.8	
Wyck. pos. 3a		-0.7	-0.5	-0.5	-1.8	
<b>Spinladungen</b>						
$\text{OsN}_3^{-\delta}$		+1.9	+1.6	+1.1	+1.0	
Ba		-0.1	+0.1	+0.1	0	
Wyck. pos. 3b		-0.6	0	0	0	
Wyck. pos. 3a		-0.6	+0.5	+0.4	0	

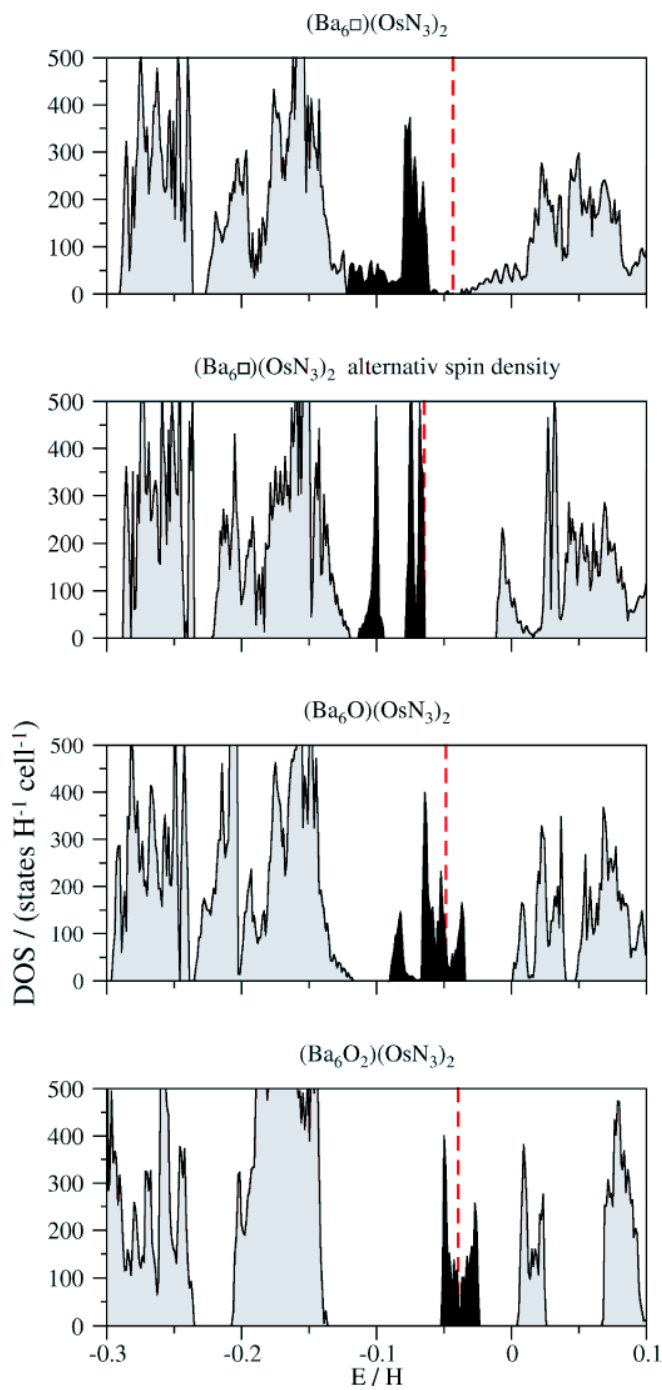


Abb. 5.1.14: Zustandsdichte (DOS) von  $(\text{Ba}_6\Box)(\text{OsN}_3)_2$  und  $(\text{Ba}_6)(\text{OsN}_3)_2$ . Das erste und zweite Diagramm von oben zeigen zwei unterschiedliche Konfigurationen der Spindichte,  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{OsN}_3)_2$  mit O auf der Wykoff-Position 3b (drittes Diagramm), und  $(\text{Ba}_6\text{O}_2)(\text{OsN}_3)_2$  mit O auf den Wykoff-Positionen 3b and 3a (viertes Diagramm). Die schwarzen Bereiche in der DOS nahe der Fermigrenze werden im Text ausführlicher diskutiert.

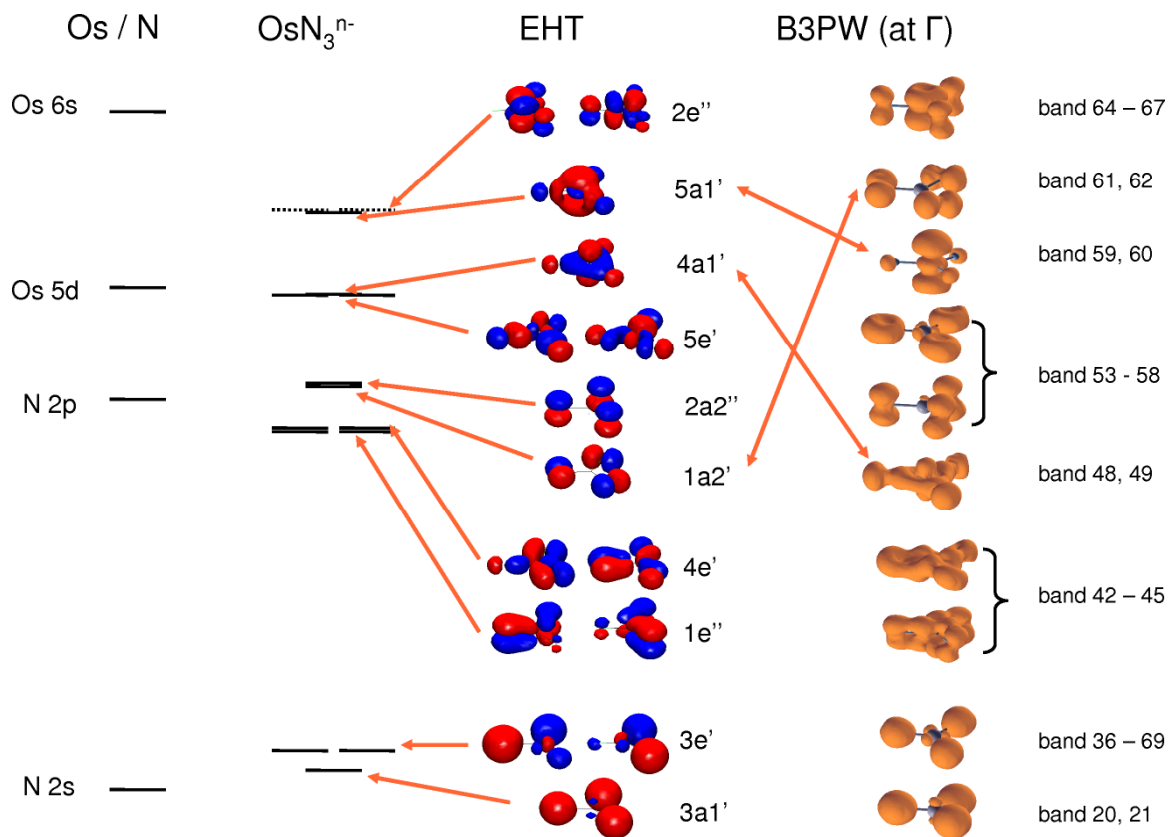


Abb. 5.1.15: EH-Terme und Molekülorbitale des isolierten  $\text{OsN}^{5-}$  Anions sowie Ausschnitte der auf das  $\text{OsN}^{5-}$  Anion bezogene Elektronendichte, berechnet von den Kohn-Sham Eigenfunktionen am  $\Gamma$ -Punkt in der Brillouinzone.

## Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde das erste Oxid-Nitridoosmat vorgestellt. Mit Hilfe verschiedener experimenteller und theoretischer Methoden wurde die Zusammensetzung, die chemische Bindung und die physikalischen Eigenschaften analysiert. Die Oxidationsstufe von Osmium wurde zu 4+ bestimmt.

## Literatur

- [1] F. K. Patterson, R. Ward, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 1312
- [2] A. F. Young, C. Sanloup, E. Gregoryanz, S. Scandolo, R. J. Hemley, H.-K. Mao, *Phys.Rev. Lett.* 2006, 96, 155501
- [3] P. Höhn, R. Kniep, A. Rabenau, *Z. Kristallogr.* 1991, 196, 153
- [4] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1988
- [5] J. A. T. Verhoeven, H. van Doveren, *Appl. Surf. Sci.* 1980, 5, 361
- [6] G. Soto, W. de la Cruz, M. H. Farias, *J. Electron Spec. Rel. Phenom.* 2004, 135, 27
- [7] U. Steinbrenner, P. Adler, W. Hölle, A. Simon, *J. Phys. Chem. Solids* 1998, 59, 1527
- [8] W. Brenig, G. H. Döhler, H. Heyszenau, *Phil. Mag.* 1973, 27, 1093

## **5.2 (Ba<sub>6</sub>O)(ReN<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: Synthese, Struktur und Eigenschaften**

Im vorherigen Kapitel wurden die Struktur sowie die Eigenschaften von (Ba<sub>6</sub>O)(OsN<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ausführlich beschrieben. Zur Bestätigung der Aussagen bot sich an, die entsprechende Verbindung mit Rhenium zu präparieren. Die Chemie von Osmium und Rhenium zeigen oft Parallelen. Des Weiteren ergibt sich im Falle von Rhenium eine bessere Vergleichsmöglichkeit mit anderen Nitriden dieses Elementes. In den Gruppen um *Kniep* und *Jacobs* wurden bereits verschiedene Nitridorhenate untersucht [1-3].

### **Synthese**

Gereinigtes und ausgeheiztes Barium wurde mit kommerziellem Rhenium-Pulver im Molverhältnis 3:1 vermennt. Das Gemenge wurde in eine Tantal-Ampulle gefüllt, welche auf einer Seite geöffnet blieb und insgesamt 100 h unter strömenden Stickstoff auf 850 °C erhitzt wurde. Nach ca. 12 h, 24 h und 36 h wurde der Ansatz abgekühlt, gemörsert und wieder in den Ofen gegeben. Auch in diesem Fall entstand Ba<sub>2</sub>N als Intermediat, welches während der Reaktion konsumiert wurde. Das Produkt war ein schwarzes Pulver, welches schnell an der Luft hydrolysierte. Es ergab sich hierbei ein Oxid unbekannter Zusammensetzung bzw. Struktur.

### **Spektroskopische und thermische Analyse**

Eine EDX-Analyse bestätigte das Ba:Re-Verhältnis (3:1). Im IR-Spektrum (Abb. 5.2.1) erkannte man eine Bande bei 847 cm<sup>-1</sup> und eine Schulter bei 650 cm<sup>-1</sup>. Diese wurden, wie im Falle des Osmates, der Re=N-Bindung zugeordnet. Es konnten keine Hinweise für die Anwesenheit von N-H- oder O-H-Gruppen gefunden werden.

Das Raman-Spektrum von (Ba<sub>6</sub>O)(ReN<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zeigte eine signifikante Analogie zum Spektrum von Na<sub>4</sub>ReN<sub>3</sub> (in cm<sup>-1</sup>: 184, 225, 362, 427, 859, 949 und 994) [1]. Die starke Bande bei 949 cm<sup>-1</sup> ist charakteristisch für die Anwesenheit einer Re=N-Bindung (siehe Abb. 2).



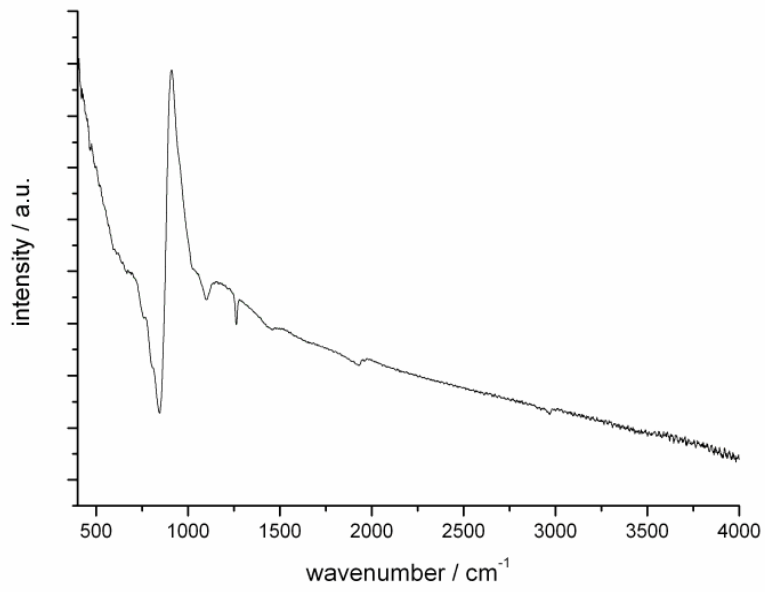


Abb. 5.2.1: Das IR-Spektrum des  $(Ba_6O)(ReN_3)_2$

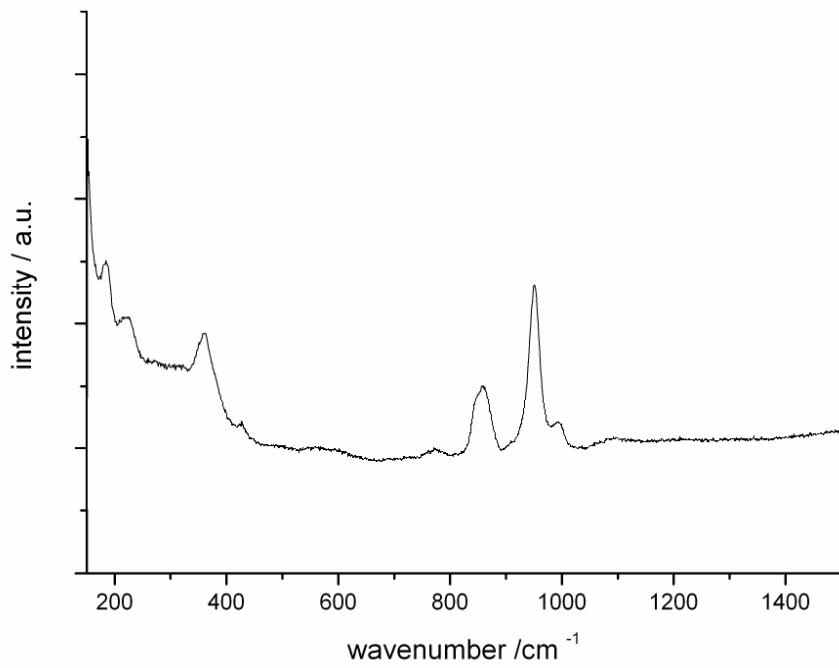


Abb. 5.2.2: Raman-Daten zum  $(Ba_6O)(ReN_3)_2$

Unter Argon war  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{ReN}_3)_2$  bis  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  stabil. Der Massenverlust bis dahin war  $< 0.5\%$  (Abb. 5.2.3). Massive Zersetzung begann oberhalb dieser Temperatur und bis  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  betrug der Massenverlust  $3.7\%$ . Im Pulverdiffraktogramm ließen sich nach dieser Temperaturbehandlung Rhenium, BaO und  $\text{Ba}_2\text{N}$  nachweisen. Die Zersetzung erfolgte somit gemäß folgender Gleichung (theoretischer Massenverlust  $3.8\%$ ):

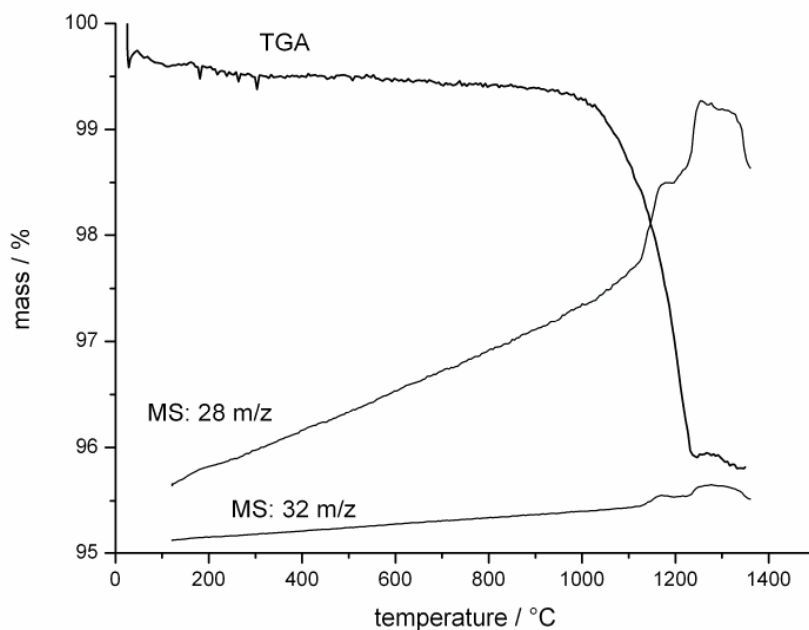
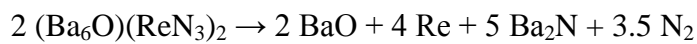


Abb. 5.2.3: TG-MS für  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{ReN}_3)_2$

## Strukturanalyse

$(\text{Ba}_6\text{O})(\text{ReN}_3)_2$  ist isotyp zur bereits besprochenen Osmium-Verbindung (Abb. 5.2.4-5). In den Tabellen 5.2.1-3 sind weitere Details zur Struktur gegeben. Die  $\text{ReN}_3$ -Gruppe, ( $\text{Re-N}$ :  $1.94\text{ \AA}$ ,  $\text{N-Re-N}$ :  $120^\circ$ ) ist nicht trigonal planar. Das Rhenium-Atom ragt aus der von den Stickstoffen aufgespannten Ebene leicht heraus. Derselbe Sachverhalt wurde für  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$  beobachtet und stellt somit einen Unterschied zur Osmium-Verbindung dar, in der die  $\text{OsN}_3$  komplett planar ist. Diese strukturelle Gegebenheit wurde auch durch Raman-Spektroskopie belegt. Im  $\text{Ba}_6\text{O}$ -Antiprisma beträgt der Ba-O-Abstand  $2.75\text{ \AA}$ . Die Ba-Ba-Abstände betragen  $3.73\text{ \AA}$  bzw.  $4.05\text{ \AA}$ .

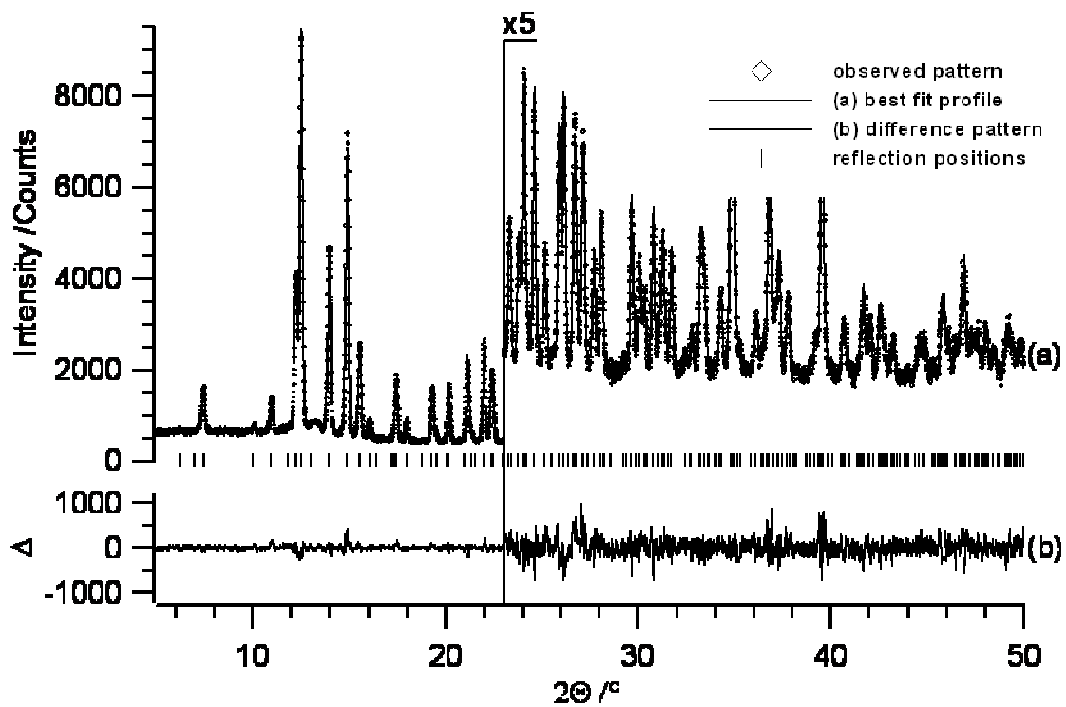


Abb. 5.2.4: Angepasstes Pulverdiffraktogramm von  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{ReN}_3)_2$  (*R*-3 (No 146)  $a = b = 8.117(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.56(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 1002.2(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ).

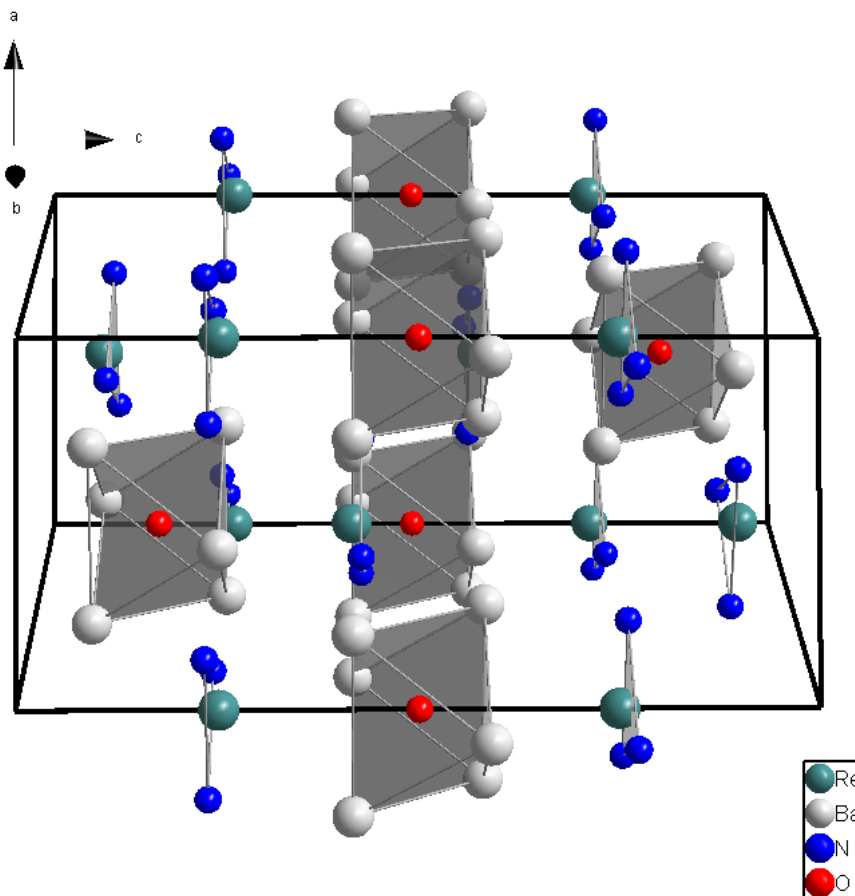


Abb. 5.2.5: Kristallstruktur von  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{ReN}_3)_2$

Tabelle 5.2.3: Kristallographische Daten für  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{ReN}_3)_2$ :

	$(\text{Ba}_6\text{O})(\text{ReN}_3)_2$
Raumgruppe	$R\bar{3}$ (No. 148)
Zellparameter [ $\text{\AA}$ , $^\circ$ ]	$a = 8.117(3)$ $c = 17.56(4)$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	$V = 1002.2(5)$
Z	6
T [K]	300
Molgewicht [g/mol]	1296.49
$\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{g/cm}^3$ ]	5.85
Strahlungsquelle/ $\lambda$ [ $\text{\AA}$ ]	0.70930
Kapillardurchmesser [mm]	0.3
$R_{\text{exp}}$ [%]	1.44
$R_{\text{wp}}$ [%]	4.52
$R_{\text{p}}$ [%]	3.92
$R_{\text{bragg}}$ [%]	1.93
GoF	3.14

Tabelle 5.2.4: Atompositionen und isotrope thermische Auslenkungsparameter für  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{ReN}_3)_2$ :

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	U(eq) [ $\text{\AA}^2$ ]
Ba	18f	0.323(3)	0.232(2)	0.417(4)	0.3(3)
Re	6c	0	0	0.251(3)	0.3(3)
N	18f	0.252(2)	0.218(6)	0.238(7)	0.3(3)
O	3b	0	0	0.5	0.3(3)

Tabelle 5.2.3: Bindungslängen (Å) und Winkel (°) für  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{ReN}_3)_2$ :

Re-N	1.94(0)
Re-Ba	3.48(4)
	3.74(4)
	3.84(6)
Ba-N	2.74(8)
	2.83(3)
	2.91(5)
	3.18(3)
	3.22(3)
Ba-O	2.75(3)
Ba-Ba	3.72(8)
	3.86(1)
	4.05(1)
N-Os-N	118.7(7)

### Physikalische Eigenschaften von $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{ReN}_3)_2$

Die Verbindung zeigt paramagnetisches Verhalten und das Curie-Weiss-Gesetz kann von 350 K bis 25 K angewandt werden (Abb. 5.2.6). Es berechnet sich eine Weiss-Konstante von  $-16$  K, was für die Anwesenheit sehr schwacher antiferromagnetischer Wechselwirkungen spricht. Die Curie-Konstante hat einen Wert von  $0.057$  emu K/mol. Somit erhält man ein magnetisches Moment von  $0.68 \mu_B$ . Dieser Wert ist sehr gering und deutet auf sehr starke Spin-Bahn-Kopplungen hin [4].

Die Verbindung ist ein Halbleiter (Abb. 5.2.7). Bei Temperaturen  $< 100$  K ist das Material isolierend. Die spezifische Leitfähigkeit bei RT beträgt  $\sigma = 4.57 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Die Aktivierungsenergie, nach dem Arrhenius-Modell berechnet, ergibt  $0.016$  eV.

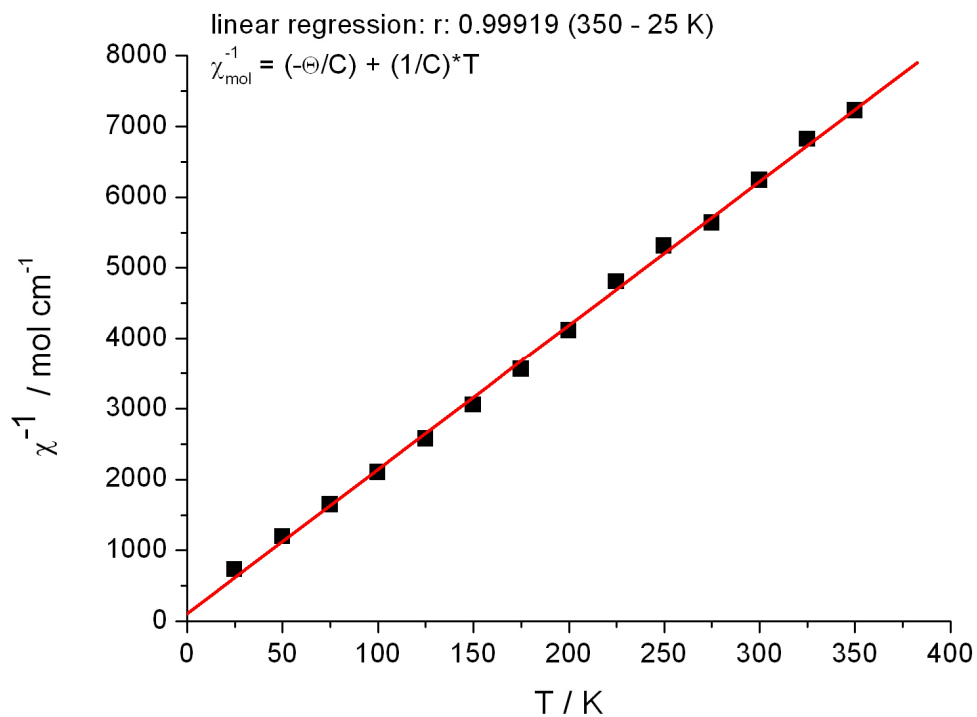


Abb. 5.2.6: Anpassung der magnetischen Daten für  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{ReN}_3)_2$

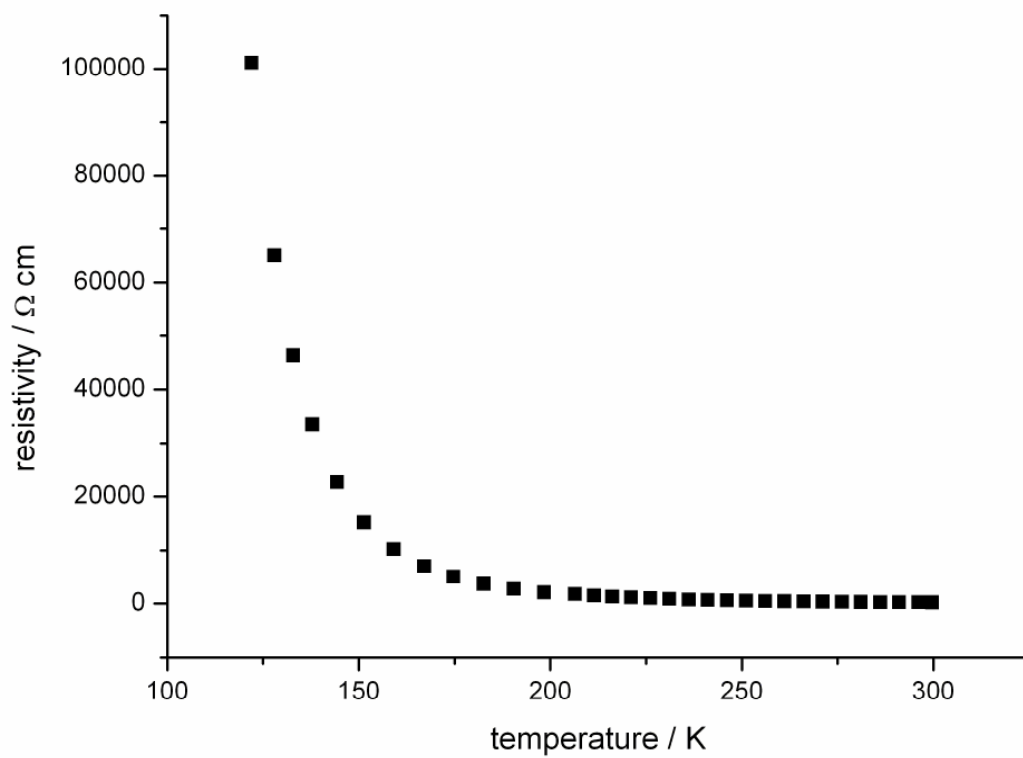


Abb. 5.2.7: Spezifischer Widerstand von  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{ReN}_3)_2$

## Diskussion

$(\text{Ba}_6\text{O})(\text{ReN}_3)_2$  ist isotyp zu  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{OsN}_3)_2$ . Neben der strukturellen Analogie zeigen auch die physikalischen Eigenschaften gewisse Parallelen. Beide Verbindungen sind paramagnetisch und halbleitend. Bei RT ist die Bandlücke sehr gering. Die elektrische Leitfähigkeit ist sehr gut, wodurch metallisches Verhalten vorgetäuscht wird. Beide Verbindungen sind auch schwarz. In beiden Fällen führt die Hydrolyse an der Luft zur Bildung kristalliner Oxide unbekannter Zusammensetzung.

$(\text{Ba}_6\text{O})(\text{ReN}_3)_2$  ist wesentlich stabiler als  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{OsN}_3)_2$ . Die thermische Zersetzung beginnt beim Osmat ca. 300 °C früher, d.h. ab 700 °C. Dieses Verhalten spiegelt sehr anschaulich die unterschiedliche Stabilität der Re-N-bzw. Os-N-Bindung wider.

Die hier vorgestellten Resultate, insbesondere im Falle des Osmiums, zeigten sehr deutlich, dass mit Hilfe des komplexen Kations  $[\text{Ba}_6\text{O}]^{10+}$  eine Stabilisierung von M-N-Bindungen der späten 5d-Metalle möglich ist. Somit bietet sich die Möglichkeit, auch nach komplexen Nitriden bzw. Nitrid-Oxiden bei den Elementen Ruthenium und Iridium zu suchen.

Im Rahmen dieser Arbeit belegte das schmale Synthesefenster des  $(\text{Ba}_6\text{O})(\text{OsN}_3)_2$  sehr deutlich, dass nach Synthesewegen gesucht werden muss, welche bei tieferen Temperaturen ablaufen.

## Literatur

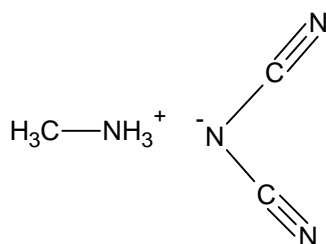
- [1] A. Chaushli, C. Wickleder, H. Jacobs, Z. Anorg. Allg. Chem., 2000, 626, 892
- [2] A. Chaushli, H. Jacobs, U. Weisser, J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem., 2000, 626, 1909
- [3] O. Hochrein, H. Borrmann, R. Kniep, Z. Anorg. Allg. Chem., 2001, 627, 37
- [4] P. Majewski, S. Geprägs, O. Sanganas, M. Opel, R. Gross, F. Wilhelm, A. Rogalev, L. Alff, Appl. Phys. Lett. 2005, 87, 202503

## 6. Kapitel: Untersuchungen wasserstoffhaltiger Vorstufen zum C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### 6.1 Synthese von Methylammoniumdicyanamid und sein thermisches Verhalten

Wie in der Einleitung ausgeführt, sind Syntheseveruche zu C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ausgehend von Verbindungen im System C-N-H nicht erfolgreich verlaufen. Der Grund liegt in der leichten und irreversiblen Bildung der thermodynamisch stabilen Verbindungen NH<sub>3</sub> und HCN, welche sich bereits bei moderaten Temperaturen bilden und entweichen und somit dem Erhalt des gewünschten Elementverhältnisses entgegenwirken.

Dennoch wurde im Rahmen dieser Arbeit nach einem geeignet erscheinenden Vorläufer C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>H<sub>x</sub> gesucht. Eine einfache Verbindung ist in diesem Zusammenhang das Methylammoniumdicyanamid:



Es handelt sich hierbei um eine Verbindung, die gerade ein Äquivalent „C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>“ enthält und mit Wasserstoff abgesättigt ist. Es ergibt sich eine Summenformel C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>H<sub>6</sub>. Es konnte in der Literatur keine Hinweise auf diese Verbindung gefunden werden, sie wird im Rahmen dieser Arbeit erstmalig hergestellt und charakterisiert. Ein vergleichbares System wie z.B. Tetramethylammoniumdicyanamid wurde bereits ausgiebig untersucht, da es sich hierbei um einen Vertreter der so genannten „plastischen Kristalle“ handelt, welche als Elektrolyte für Batteriesysteme im Gespräch sind [1].

### **Synthese**

Silberdicyanamid und Methylammoniumchlorid (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Cl) wurden äquimolar in wasserfreiem Diethylether suspendiert und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend



wurde unter Argon das gebildete AgCl abgefrittet und mit Ether gewaschen. Die resultierende klare, leicht gelbliche etherische Lösung wurde im Argon-Strom so weit eingeeengt, bis eine Eintrübung zu erkennen war. Einengen der Lösung unter Vakuum führte zur Amorphisierung der Verbindung, was anhand einer XRD-Messung des resultierenden Feststoffes bemerkt wurde. Zur Unterstützung des Kristallisationsvorganges wurde der Ansatz im Kühlschrank ca. 12 h bei  $-4^{\circ}\text{C}$  gelagert. Danach konnten Einkristalle zur Strukturanalyse isoliert werden. Weiteres Austreiben des Ethers bei RT über 12 h hinweg liefert schließlich den reinen Feststoff, eine gelbe, leicht zähe Masse.

Geeignete Einkristalle der Verbindung werden lichtmikroskopisch identifiziert, unter Schutzgas direkt aus der Lösung isoliert und in eine Kapillare überführt.

### **Einkristallstrukturanalyse**

Die Datensammlung fand bei  $-173^{\circ}\text{C}$  statt. Es wurde eine orthorhombische Metrik gefunden ( $a = 8.954(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.513(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 3.963(5) \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 266.6(6) \text{ \AA}^3$ ). Die Analyse der systematisch ausgelöschten Reflexe ergab die möglichen Raumgruppen Pma2, P2<sub>1</sub>am und Pmam. Testen der Alternativen führte schließlich zur Wahl von Pma2 (No 28). Nach der Absorptionskorrektur wurden alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert. Die Strukturdaten und weitere relevante Angaben sind in den Tabellen 6.1.1-4 aufgeführt. Die Struktur ist in den Abb. 6.1.1 und 6.1.2 zu sehen.

### **Strukturbeschreibung**

In Blickrichtung der b-Achse ergeben sich quasi 2-dimensionale Schichten von Methylammonium-Kationen und Dicyanamid-Anionen, welche sich alternierend abwechseln. Die Kationen liegen hierbei über den Lücken in der Anionen-Schicht, es resultieren somit definierte Stränge von Kationen entlang der c-Achse. Die einzelnen Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert. In der analogen Verbindung Tetramethylammoniumdicyanamid konnten keine signifikanten Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen entdeckt werden, es resultieren „freie“ Ionen. Im vorliegenden Fall zeigt die Strukturanalyse allerdings deutliche Hinweise auf die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den an den Stickstoff gebundenen Wasserstoffen des Kations und dem zentralen bzw. den endständigen Stickstoffatomen des Dicyanamid-Anions.

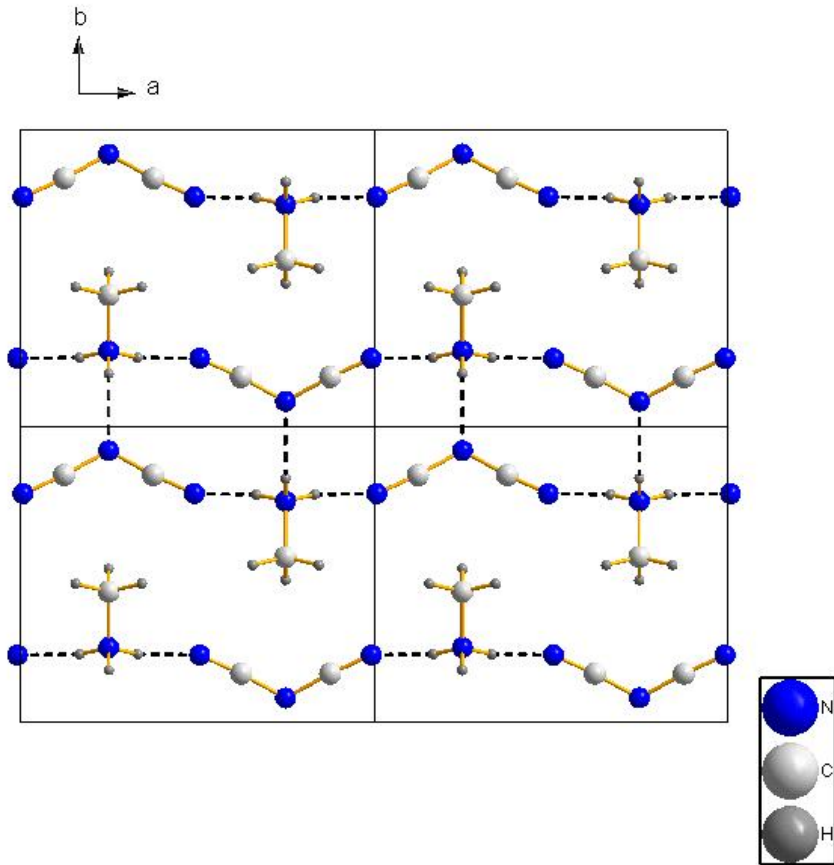


Abb. 6.1.1: Kristallstruktur des Methylammoniumdicyanamid entlang [001]

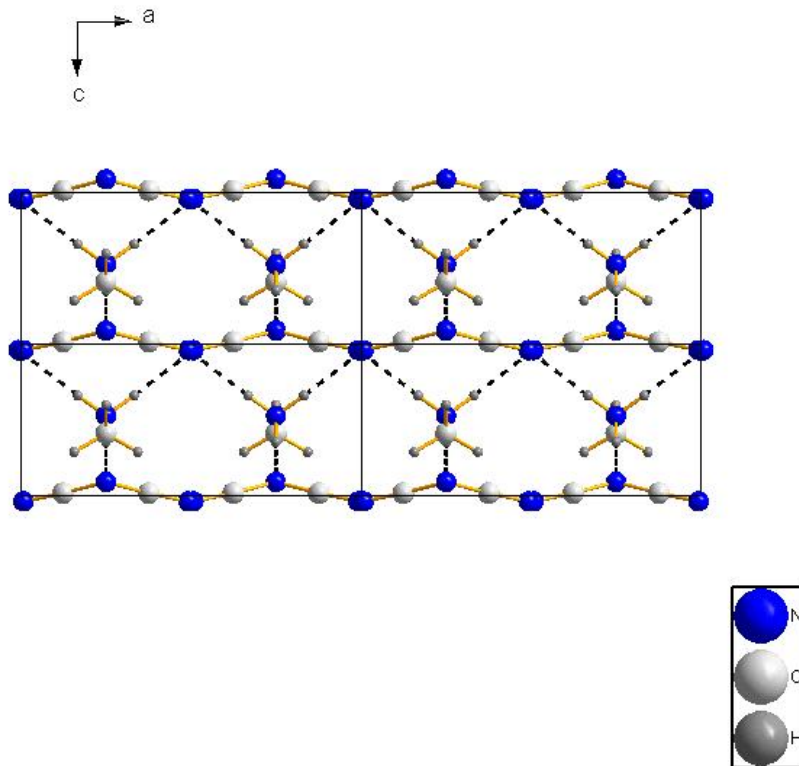


Abb. 6.1.2: Kristallstruktur des Methylammoniumdicyanamid entlang [010]

Tabelle 6.1.1. Kristallographische Daten zu Methylammoniumdicyanamid

---

Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pma2</i>
Zellparameter [Å, °]	a = 8.9541(11) b = 7.5136(9) c = 3.9631(5)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	266.63(6)
Z	2
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.087
F(000)	104
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	1.20 x 0.20 x 0.20
Thetabereich der Datenerfassung	2.71 to 34.67°.
Indexbereich	-14<=h<=14, -11<=k<=11, -6<=l<=6
Gemessene Reflexe	3939
Unabhängige Reflexe	1159 [R(int) = 0.0232]
Vollständigkeit der Daten bis Theta = 34.67°	98.1 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	1159 / 1 / 51
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.129
Güteparameter [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0392, wR2 = 0.0930
Güteparameter (all data)	R1 = 0.0443, wR2 = 0.0964
Maximale und minimale Elektronendichte [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.385 and -0.179

---

Tabelle 6.1.2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Methylammoniumdicyanamid.  $U(\text{eq})$  ist definiert als  $1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U^{ij}$  Tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
N(1)	25	9167(1)	9118(3)	25(1)
C(1)	1240(1)	8347(1)	9859(3)	20(1)
N(2)	76(1)	7721(1)	402(3)	26(1)
N(3)	25	2531(1)	4746(3)	18(1)
C(2)	25	4416(2)	5905(4)	24(1)

Tabelle 6.1.3. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] für Methylammoniumdicyanamid.

N(1)-C(1)	1.3188(9)
C(1)-N(2)	1.1637(10)
N(3)-C(2)	1.4888(17)
N(3)-H(31)	0.89(2)
N(3)-H(32)	0.924(15)
C(2)-H(21)	0.95(3)
C(2)-H(22)	0.992(15)
C(1)-N(1)-C(1)#1	117.63(10)
N(2)#2-C(1)-N(1)	175.19(9)
C(2)-N(3)-H(31)	111.9(13)
C(2)-N(3)-H(32)	110.4(9)
H(31)-N(3)-H(32)	108.9(12)
N(3)-C(2)-H(21)	109.9(17)
N(3)-C(2)-H(22)	110.2(8)
H(21)-C(2)-H(22)	105.3(13)

Tabelle 6.1.4. Anisotropische thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Methylammoniumdicyanamid.

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
N(1)	16(1)	20(1)	39(1)	10(1)	0	0
C(1)	19(1)	16(1)	25(1)	2(1)	0(1)	3(1)
N(2)	19(1)	22(1)	37(1)	1(1)	5(1)	1(1)
N(3)	16(1)	18(1)	20(1)	0(1)	0	0
C(2)	29(1)	17(1)	27(1)	-1(1)	0	0

Tabelle 6.1.5. Wasserstoff-Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Methylammoniumdicyanamid.

	x	y	z	U(eq)
H(31)	2500	1770(30)	648(6)	34(5)
H(32)	1676(16)	2309(19)	341(4)	28(3)
H(21)	2500	5190(30)	402(9)	57(8)
H(22)	1563(16)	4685(19)	714(5)	35(4)

Die Wasserstoffatome der Methylgruppe sind bei diesen Wechselwirkungen nicht beteiligt. Der kürzeste Abstand ergibt sich mit 1.97 Å zu den endständigen Nitrilfunktionen, der längere, 2.21 Å, verknüpft den zentralen Stickstoff des Dicyanamid-Anions mit dem Kation. Es ergibt sich somit ein 3-dimensionales Netzwerk von H-Brückenbindungen, welche die Anionen und Kationen räumlich fixieren. Die H-Brücken sind nicht linear, d.h. die entsprechenden Winkel sind  $< 180^\circ$  und, was schon aus den Abständen hervorgeht, von unterschiedlicher Stärke. Es ist bekannt, dass H-Brücken einen messbaren Einfluss auf die Bindungslängen und Geometrien der sie konstituierenden Moleküle haben [2]. Durch die Beteiligung aller Stickstoffatome der Dicyanamid-Einheit sind die Bindungslängen nicht verzerrt, das Molekül behält seine ideale Punktsymmetrie  $C_{2v}$ , die Abstände für die Nitril-Gruppen sind mit 1.163 Å bzw. der C-N-Einfachbindung mit 1.318 Å im Bereich anderer dokumentierter Verbindungen [3]. Die Verlängerung der Nitrilfunktion (im Acetonitril beträgt

die Bindungslänge nur 1.154 Å) und die Tatsache, dass die C-N-Bindungslänge gegenüber anderen Beispielen deutlich verkürzt ist (in Piperidin 1.473 Å, in acyclischen Amiden 1.454 Å) sind deutliche Hinweise auf eine Bindungsdelokalisierung innerhalb der Dicyanamid-Einheit. Der C-N-Abstand innerhalb der Methylammonium-Gruppe ist mit 1.48(9) kleiner als im entsprechenden Tetramethylammoniumdicyanamid, in dem er 1.50(0) Å beträgt. Dies ist die Konsequenz der H-Brückenbindung. In einer theoretischen Arbeit wurde ermittelt, dass mit zunehmender Beteiligung der N-H-Funktionen der Methylammonium-Gruppe an Wasserstoffbrückenbindungen (von 0 bis maximal 3) eine Verkürzung der C-N-Bindungslänge von 1.503 Å bis 1.485 Å einhergeht [4]. Die nun bekannten und hier diskutierten Werte bestätigen dies somit auch experimentell.

### **Untersuchung des Pulvers**

Eine am Feststoff durchgeführte EDX-Analyse zeigte die Abwesenheit von Silber und Chlor, die Umsetzung verlief somit quantitativ. Bei zu kurzer Reaktionszeit konnten Spuren von Cl nachgewiesen werden, was auf das Vorliegen von unumgesetztem Methylammoniumchlorid als Verunreinigung schließen lässt.

Die Aufnahme von Flüssig-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren in einem THF/Benzol-Gemisch zeigte das Vorliegen der Substanz durch Signale bei 160.9 ppm (CN-Gruppe) und 25.8 ppm (CH<sub>3</sub>-Gruppe).

Von der bei RT erhaltbaren Substanz wurde eine XRD-Analyse mit einem Flächenträger im Transmissionsmodus durchgeführt. Die Folien wurden hierbei mit Schliffett möglichst vollständig zusammengeklebt, um einen partiellen Schutz der leicht luftempfindlichen Substanz zu gewährleisten. Das erhaltene Diffraktogramm wurde mithilfe der Einkristalldaten ausgewertet (Abbildung 6.1.3). Es konnte keine Fremdphase erkannt werden. Der Le-Bail-Fit des Pulvers bei RT ergab folgende Werte: orthorhombisch primitiv,  $a = 8.85$  Å,  $b = 7.58$  Å und  $c = 4.05$  Å,  $V = 272$  Å Diese Werte sind im Einklang mit den Werten aus der Einkristallstrukturanalyse.

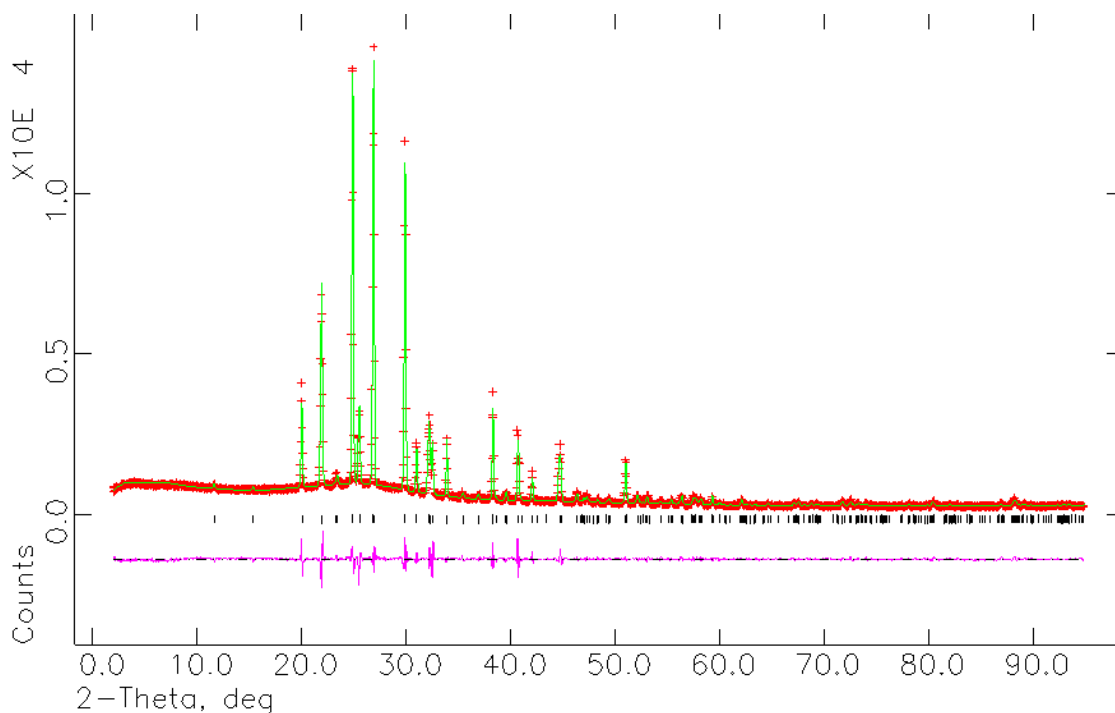


Abb. 6.1.3: Pulverdiagramm von Methylammonium dicyanamid (*Pma2* (No 28),  $a = 8.85(1)$  Å,  $b = 7.58(4)$  Å,  $c = 4.05(5)$  Å,  $Z = 2$ ,  $V = 272.3(6)$  Å<sup>3</sup>).

Ein Raman-Spektrum ist in Abbildung 6.1.4 dargestellt. Zum Vergleich ist das Raman-Spektrum der bekannten Verbindung  $\text{Li}[\text{N}(\text{CN})_2]$  mit eingefügt. Die deutliche Analogie ist leicht zu erkennen. Die Bande bei  $2228\text{ cm}^{-1}$  ist charakteristisch für die Dicyanamid-Einheit. Im Gegensatz zum wasserstofffreien Lithiumsalz ist im Spektrum von Methylammoniumdicyanamid noch die Anwesenheit von schwachen Banden bei  $2983\text{ cm}^{-1}$  und  $3043\text{ cm}^{-1}$  nachweisbar. Dies wird auf die Präsenz von C-H- und N-H-Schwingungen zurückgeführt.

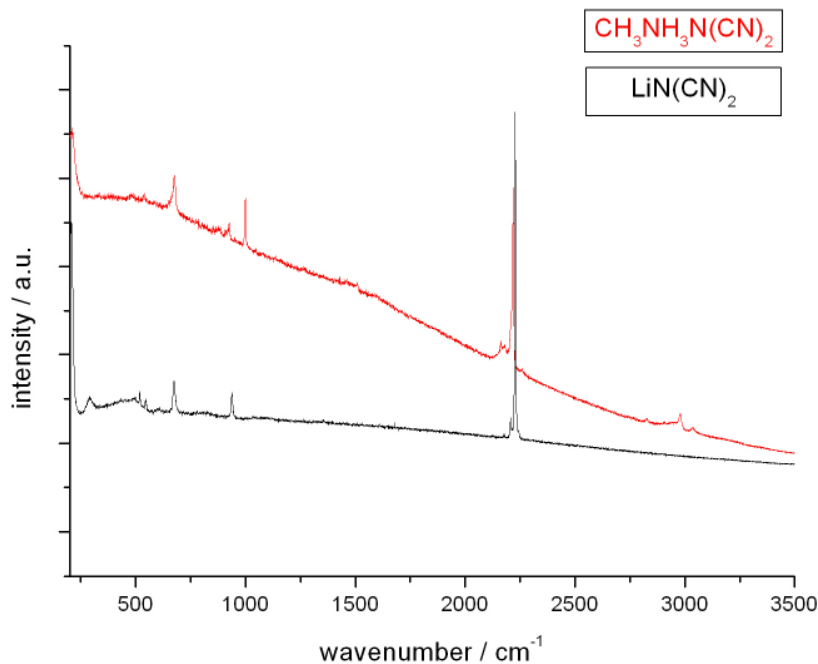


Abb. 6.1.4: Ramanspektrum des Methylammonium dicyanamid. Zum Vergleich ist das Spektrum von  $\text{Li}_2\text{NCN}$  beigefügt.

### Thermisches Verhalten

Die Substanz schmilzt bei ca. 60 °C (visuelle Beobachtung). Mit der DSC-Analyse (1°C/min, von RT bis 80 °C, Abb. 6.1.5) zeigte sich beim Aufheizen ein breites endothermes Signal bei 63 °C. Allerdings war während des Abkühlvorgangs kein Peak erkennbar. Dennoch war die Probe nach Abkühlung auf RT wieder fest. Mittels Pulverdiffraktometrie war an der Probe nach der DSC-Messung keine Veränderung feststellbar.

Mit der DTA waren signifikante Zersetzungserscheinungen der Substanz ab ca. 93°C nachweisbar (Abb. 6.1.6). Es wurde ausschließlich  $\text{NH}_3$  abgespalten, die Zersetzung verlief exotherm. Ein weiterer Abbau von Ammoniak fand bei ca. 208 °C statt. Dies setzte sich bei weiterer Temperaturerhöhung fort, wobei ab 300°C auch HCN nachweisbar war und im Verlaufe der Zersetzung ständig an Intensität gewann. Weitere relevante Zersetzungsprodukte waren Cyanamid und Dicyan. Somit zeigte Methylammoniumdicyanamid, als ein typischer Vertreter des ternären C-N-H-Systems das bereits in der Einleitung diskutierte charakteristische Verhalten. Es bildeten sich die thermodynamisch stabilen Moleküle  $\text{NH}_3$ , HCN und  $(\text{CN})_2$ , welche durch ihre Freisetzung der Einhaltung der exakten Stöchiometrie des Feststoffes entgegenwirkten. Durch Bildung von Cyanamid ( $\text{H}_2\text{NCN}$ ) wurde weiterhin die Möglichkeit zur Bildung von Melamin eröffnet.



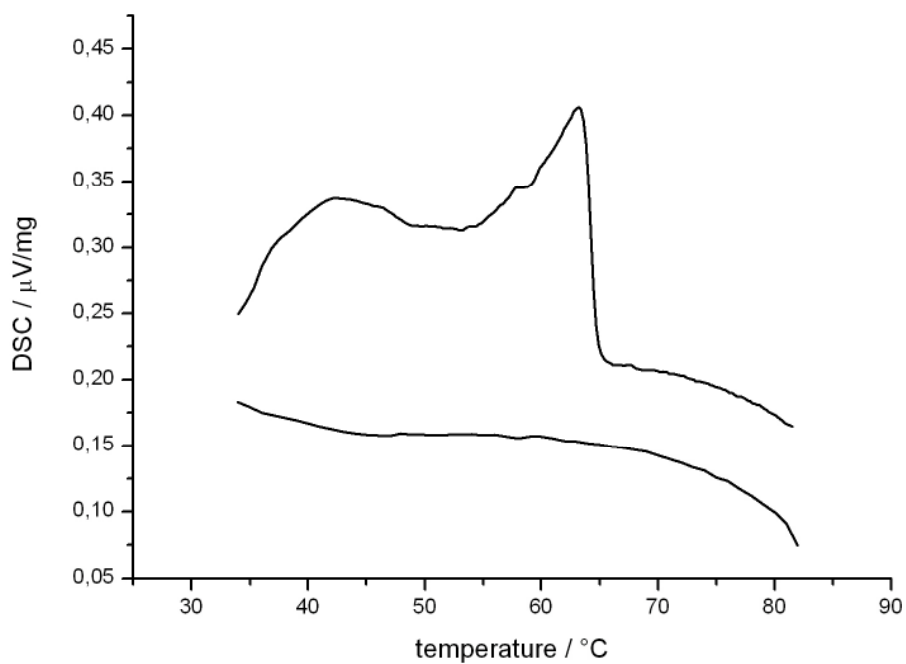


Abb. 6.1.5: DSC von Methylammoniumdicyanamid. Der Schmelzpunkt der Verbindung beträgt 63 °C.

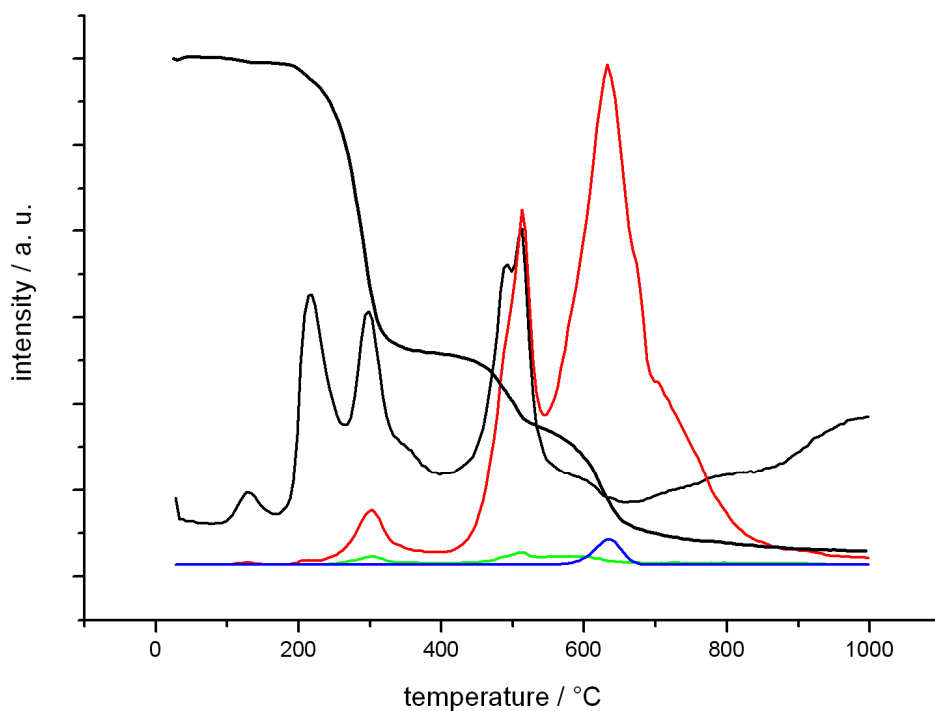


Abb. 6.1.6: TG-MS: Die Zersetzung beginnt ab 93 °C. Zersetzungsprodukte sind  $\text{NH}_3$  (schwarz),  $\text{HCN}$  (rot),  $\text{H}_2\text{NCN}$  (grün) und  $(\text{CN})_2$  (blau).

Aus den Ergebnissen der DTA geht des Weiteren hervor, dass es im Zuge der Temperaturerhöhung zu massiven molekularen Umlagerungen kommen muss. Bis 250 °C entstand ausschließlich Ammoniak. Methylamin, das eigentlich erwartete Produkt der thermischen Zersetzung war dagegen nicht nachweisbar.

Um etwas über die molekulare Dynamik der Verbindung unterhalb des Schmelzpunktes (63 °C) zu erfahren, wurden Leitfähigkeitsmessungen und Festkörper-NMR-Untersuchungen durchgeführt. Die Ionenleitfähigkeit des wachsähnlichen Feststoffes konnte nur qualitativ gemessen werden. Es war unmöglich, aus der klebrigen Masse einen Pressling mit definierter Geometrie herzustellen. Es ergab sich der Befund, dass die erhaltenen experimentellen Daten zu ungenau waren um exakt diskutiert zu werden. Es war nur klar zu erkennen, dass der Widerstand der Probe mit Zunahme der Temperatur abnahm. Somit konnte indirekt eine Zunahme der Ionenleitfähigkeit belegt werden.

Ein  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum von Methylammoniumdicyanamid wurde ausgewertet. Besonders die N-H-Bindungen waren von Interesse. Die entsprechenden Signale bei 6.53 ppm und 7.29 ppm; Intensitätsverhältnis 1:2) zeigten eine temperaturabhängige Veränderung der Signalstärke (Abb. 6.1.7-10). Die ursprüngliche Signalaufspaltung ließ sich mit der Kristallstrukturanalyse deuten. Die N-H-Bindungen des Methylammoniumkations bildeten H-Brücken mit den beiden unterschiedlichen N-Atomen des Dicyanamidanions aus. Durch Temperaturerhöhung wurden die Unterschiede in der Qualität der H-Brücken beseitigt. Zwischen 44 °C und 64 °C koaleszieren die zwei Signale. Dies kann nur durch Aufbrechen des H-Brückengerüsts erklärt werden. Die temperaturabhängige Aktivierung des dynamischen Verhaltens zeigte einen linearen Verlauf. Es ergab sich eine Aktivierungsenergie von ca. 17 kJ/mol (Abb. 6.1.10).

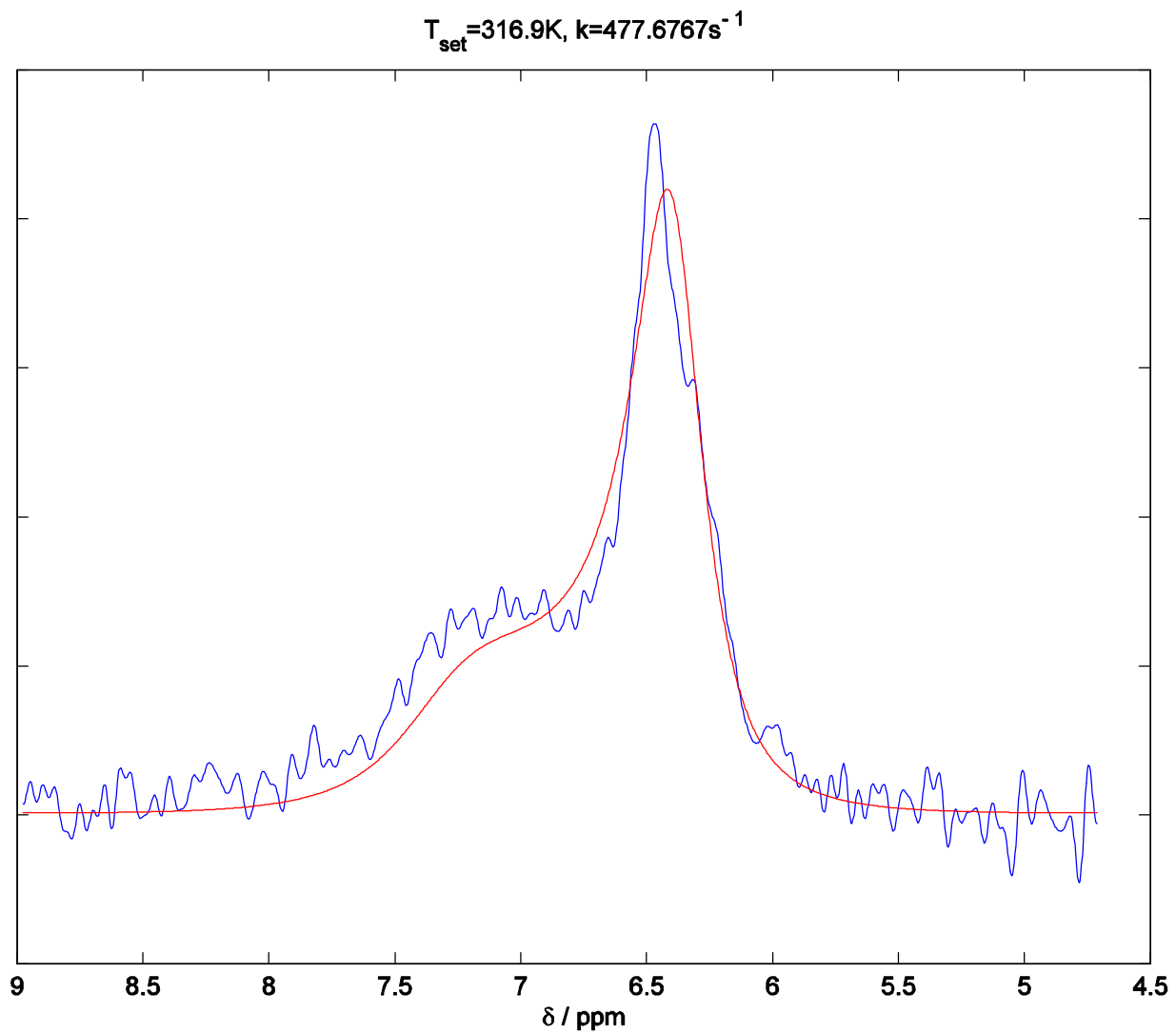


Abb. 6.1.7: Relevanter Teil des  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrums des Methylammoniumdicyanamides gemessen bei 44 °C.

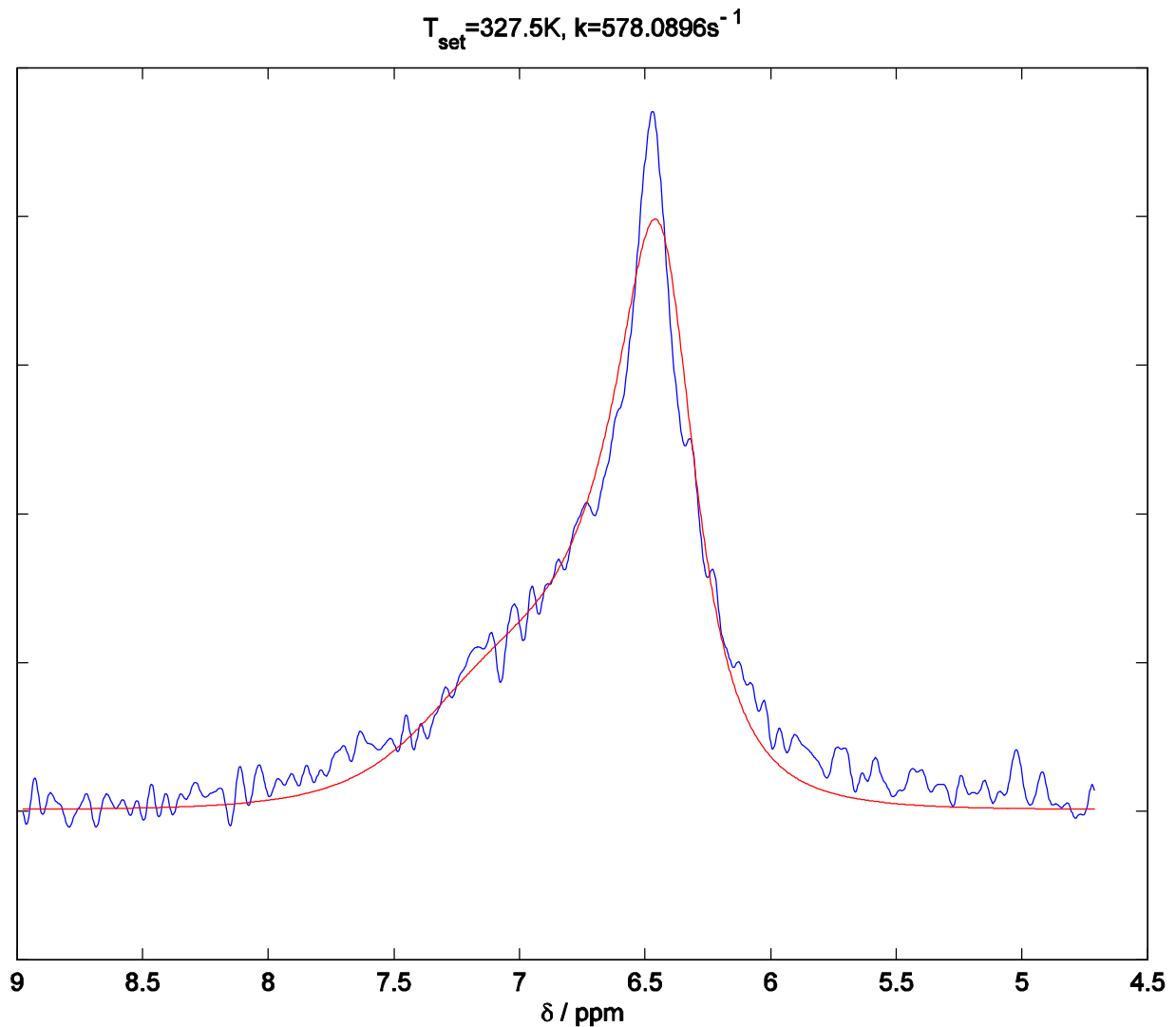


Abb. 6.1.8: Relevanter Teil des  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrums des Methylammoniumdicyanamides gemessen bei  $54\text{ }^\circ\text{C}$ .

### Methylammoniumdicyanamid als Einkomponentenvorläufer für $\text{C}_3\text{N}_4$

Um die Idee des Einkomponentenvorläufers zu erhalten, musste nach den Ergebnissen der thermischen Analyse in einem geschlossenen System gearbeitet werden. Nur so konnte das Entweichen von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$  und  $(\text{CN})_2$  verhindert werden.

Um den Wasserstoff selektiv auszutreiben, wurde Palladium als Tiegelmaterial gewählt, da es ab  $500\text{ }^\circ\text{C}$  für Wasserstoff merklich durchlässig wird, andere Gase allerdings zurückhält. Experimente bei Normaldruck sowie bei höheren Drücken (bis  $4\text{ GPa}$ ) im Temperaturbereich bis  $600\text{ }^\circ\text{C}$  führten allerdings zu keinem positiven Ergebnis. Es wurden nur schwarze Pulver isoliert, welche nach einer EDX-Analyse zu mehr als  $90\%$  aus Kohlenstoff bestanden.

Raman-Messungen an diesen amorphen Proben zeigten die Anwesenheit von graphitischem Kohlenstoff.

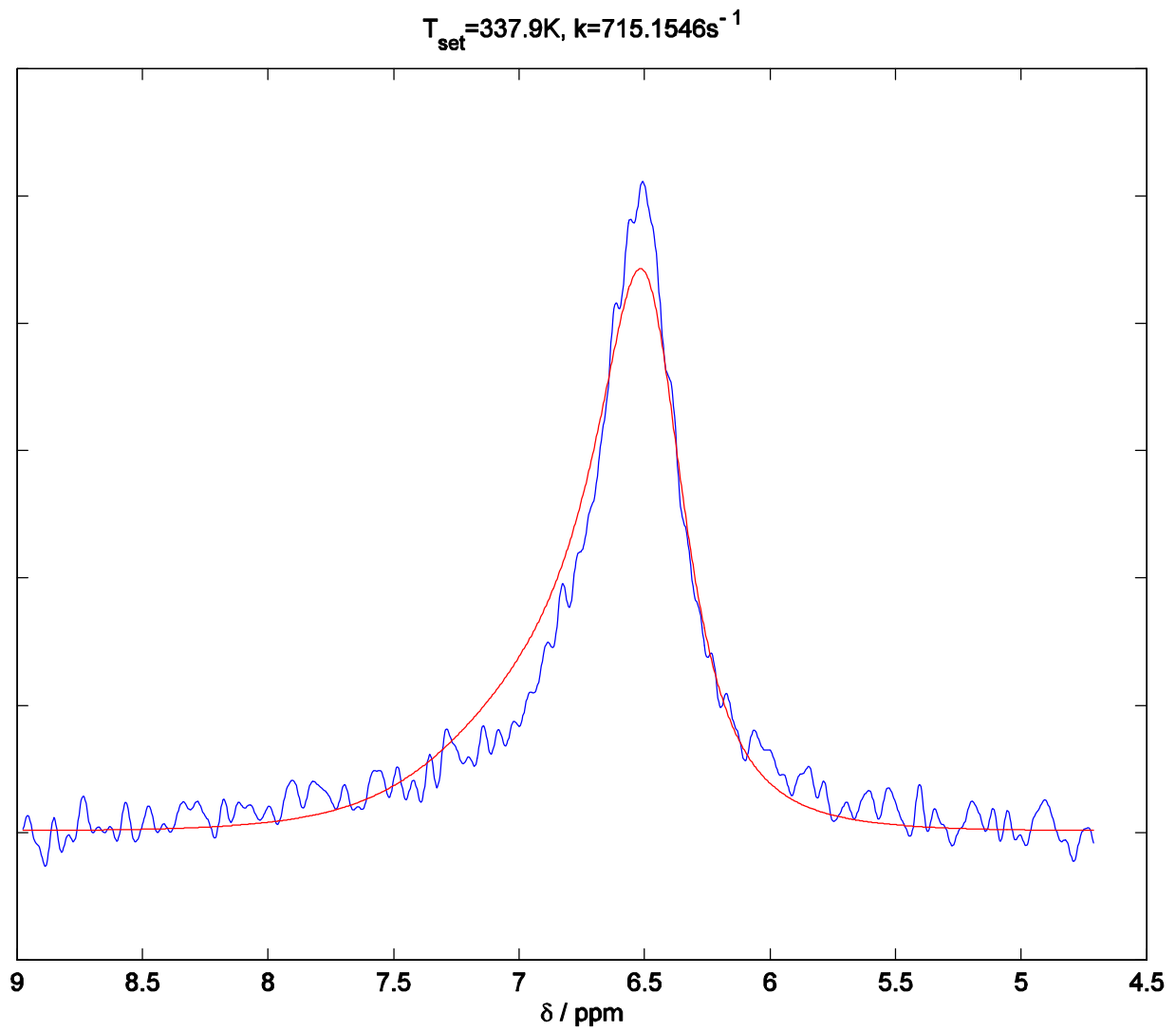


Abb. 6.1.9: Relevanter Teil des  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrums des Methylammoniumdicyanamides gemessen bei 60 °C.

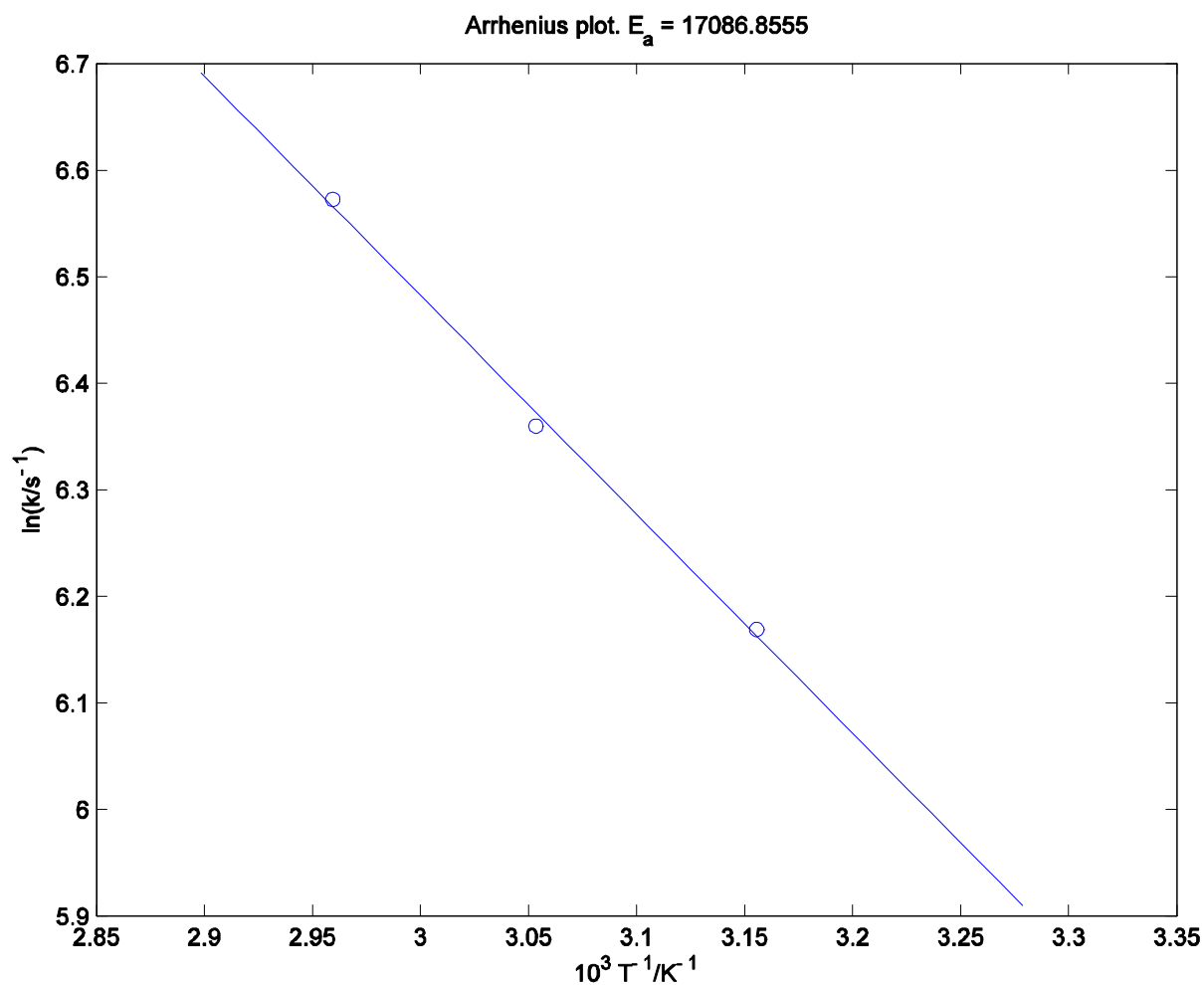
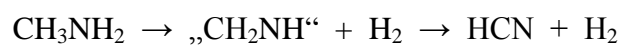


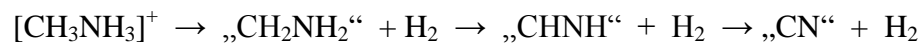
Abb. 6.1.10: Abhängigkeit der Aktivierungsenergie für die freie Rotation des Kations von der Temperatur

## Diskussion

Die Verbindung Methylammoniumdicyanamid konnte im Rahmen der Untersuchungen nicht in ein wasserstoffreies C-N-Netzwerk überführt werden. Es bildeten sich flüchtige stabile Zersetzungsprodukte, welche nicht wieder mit dem festen Rückstand zur Reaktion zu bringen waren. *H. Schwarz* [5] diskutierte für Methylamin eine sukzessive Wasserstoff-Abstraktionsreaktion:



Diese Idee wurde auf Methylammoniumdicyanamid übertragen:



Es zeigte sich aber, dass das erste nachweisbare Zersetzungsprodukt  $\text{NH}_3$  ist. Dies kann nur unter Annahme prototroper Reaktionen gedeutet werden.

## Literatur

- [1] A.J. Seeber, M. Forsyth, C.M. Forsyth, S.A. Forsyth, G. Annat, D.R. MacFarlane, Phys. Chem. Chem. Phys., 2003, Vol 5, S 2692ff
- [2] H.D. Lutz, J. Mol. Structure, 2003, Vol 646, S 227ff
- [3] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1987, S1ff
- [4] C.H. Görbitz, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1996, S 2213ff
- [5] J. Roithova, D. Schröder, H. Schwarz, Eur. J. Org. Chem. 2005, 15, 3304

## 6.2 Synthese von N-Cyandithiocarbimidsäure-dimethylester

Die Synthese eines H-freien C-N-Netzwerkes mit alternierender C-N-Verknüpfung kann prinzipiell durch eine Kondensationsreaktion erfolgen, d.h. Verknüpfung von zwei Molekülen unter Abspaltung von geeigneten Abgangsgruppen. Tatsächlich wurden auf solchem Wege bereits C-N-Polymere hergestellt (siehe Einleitung). Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Methylester der N-Cyandithiocarbimidsäure  $[(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}]$  als molekularer Baustein geprüft. Die Umsetzung mit Cyanamid ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CN}$ ) bzw. dem entsprechenden Silbersalz  $\text{Ag}_2\text{NCN}$  sollte ein „ $\text{C}_3\text{N}_4$ “ mit alternierender C-N-Verknüpfung liefern:



Die Triebkraft der Reaktionen sollte im ersten Fall in der Bildung des leicht-flüchtigen Thio-Methanols liegen. Im zweiten Fall sollte die Schwerlöslichkeit des Silbersalzes die Umsetzung garantieren.

### **Synthese**

Die Präparation erfolgte nach einer modifizierten Methode von *Gattow* [1]. 1 Mol  $\text{H}_2\text{NCN}$  wurde in Ethanol gelöst und anschließend mit 1 Mol  $\text{CS}_2$  und 2 Mol  $\text{KOH}$  versetzt. Das gebildete Kaliumsalz  $\text{K}_2[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}]$  wurde mehrfach mit Ethanol gewaschen. Anschließend wurde es in Wasser gelöst und mit 2 Mol  $\text{AgNO}_3$  umgesetzt. Es bildete sich das schwerlösliche Silbersalz  $\text{Ag}_2[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}]$ . Die Verbindung wurde mit Wasser gewaschen und unter dem Argon-Strom bei RT getrocknet. Anschließend wurde das Salz in überschüssiges Methyljodid ( $\text{MeI}$ ) gegeben und 3 Tage bei RT gerührt. Die Suspension wurde mit Ether versetzt und  $\text{AgI}$  entfernt. Das Abdampfen des Ethers und des  $\text{MeI}$  bei RT lieferte das Produkt. Die Ausbeute war quantitativ.

Die Verbindung ist eine gelbe, gut kristallisierende, leicht-flüchtige Verbindung. Sie ist stabil gegenüber Feuchtigkeit und Wasser.

Im  $^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{THF}/\text{C}_6\text{D}_6$ ) ist ein breites Signal bei 2.63 ppm zu finden. Im  $^{13}\text{C-NMR}$  (in  $\text{CDCl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ ) sind 3 Signale zu erkennen (16.2 ppm, 112.4 ppm und 194.2 ppm). Die Verbindung schmilzt bei 50 °C (DSC) und zersetzt sich ab 160 °C (DTA). Thermolysen bis 500 °C ergaben keine kristallinen Zerfallsprodukte.



In der GC-MS-Analyse wurde neben dem Molpeak (146 m/z) auch zwei starke Signale bei 99 m/z ( $\text{CH}_3\text{S-CNCN}$ ) und 74 m/z ( $\text{CH}_3\text{SCN}$ ) gefunden. Zumindest der Wert bei 99 m/z deutete darauf hin, dass das Molekül die gewünschte Reaktivität besaß.

## Strukturanalyse

Einkristalle der Verbindung wurden durch langsames Einengen einer etherischen Lösung erhalten. Die Kristalle waren von plättchenförmigem Habitus. Die Indizierung ergab eine monokline Metrik:  $P2_1/c$ ,  $a = 15.63(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.32(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.95(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.86(3)^\circ$ ;  $Z = 16$ ,  $V = 2844.4(2) \text{ \AA}^3$ . Ausschnitte aus der Kristallstruktur sind in den Abbildungen 6.2.1 und 6.2.2 zu sehen. Die relevanten kristallographischen Daten sind in den Tabellen 6.2.1-4 aufgelistet.

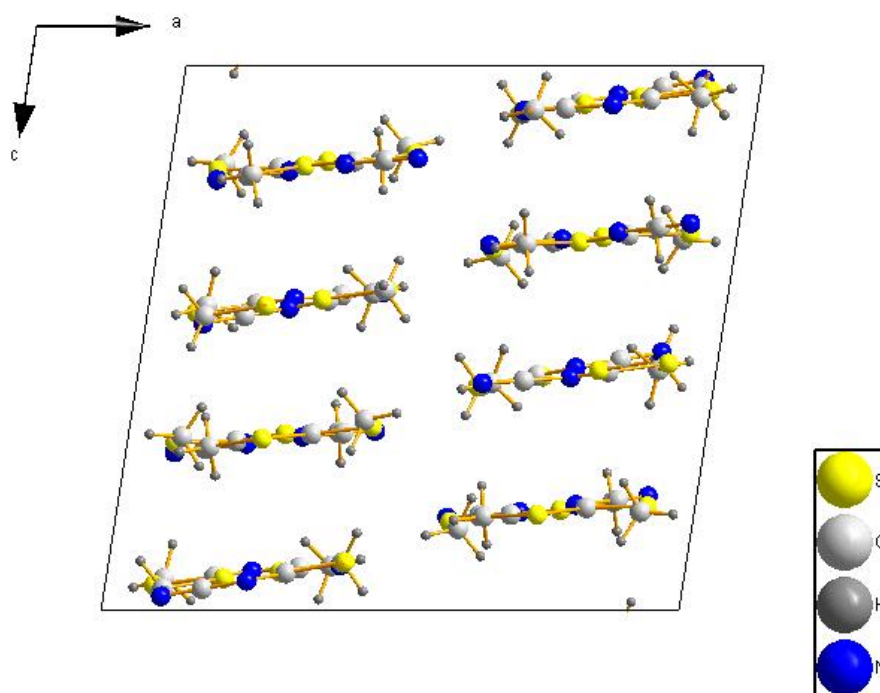


Abb. 6.2.1: Kristallstruktur von *N*-Cyandithiocarbimidsäure-dimethylester entlang [010]

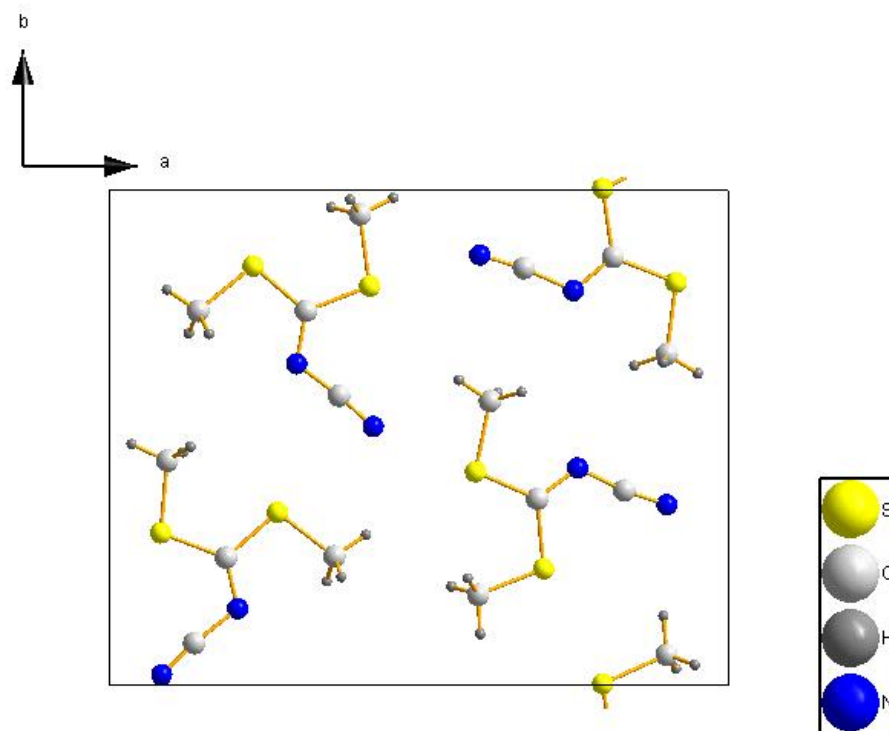


Abb. 6.2.2: Kristallstruktur von *N*-Cyandithiocarbimidsäure-dimethylester entlang [001]

In der Molekülstruktur lassen sich C-N-, C=N- sowie C≡N-Bindungen unterscheiden. Während die Werte der C-N-Einfachbindung zwischen 1.35 und 1.42 Å schwanken, also eine beachtliche Bandbreite aufweisen, zeigen die entsprechenden C=N- (1.30 - 1.34 Å), und C≡N- (1.15-1.18 Å) Bindungslängen eine erheblich eingeschränkte Varianz. Im Vergleich zu bekannten C-N-, sowie C=N-Abständen sind erstere im Mittel etwas kürzer, während die beiden letzteren etwas länger sind. Dies deutet auf eine gewisse Bindungsresonanz hin, wie sie auch in der Dicyanamid-Einheit im MeNH<sub>3</sub>N(CN)<sub>2</sub> beobachtet wurde. Die ermittelten C-S-Abstände in der Verbindung liegen im Bereich von 1.73 – 1.82 Å, eine direkte Konsequenz aus der Größe des Schwefelatoms. Die nichtbindenden Elektronenpaare am Stickstoff sowie am Schwefel führen zu C-N-C- bzw. C-S-C-Winkeln von 115-120 ° bzw. 100-107°.

Mittels Pulverdiffraktometrie konnte das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden (Abb. 6.2.3). Die Anpassung der Gitterparameter (Le-Bail-Fit) lieferte vergleichbare Werte ( $a = 15.40 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.37 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.95 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.50^\circ$ ).

Tabelle 6.2.1. Kristallographische Daten von N-Cyandithiocarbimidsäure-dimethylester

Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	
Molmasse [g/mol]	146.23	
Temperatur [K]	100(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Zellkonstanten [Å, °]	a = 15.63(2)	
	b = 12.320(18)	β = 98.86(3)
	c = 14.95(2)	
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2846(7)	
Z	16	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.648	
F(000)	1216	
Meßbereich	1.32 to 24.00°.	
Indexbereich	-17<=h<=17, 0<=k<=14, 0<=l<=17	
Gesammelte Reflexe	8557	
Unabhängige Reflexe	8558 [R(int) = 0.0000]	
Vollständigkeit der Daten bis 24.00°	100.0 %	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	8558 / 0 / 298	
Gütefaktor für F <sup>2</sup>	1.007	
Finale Residualwerte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0732, wR2 = 0.1877	
Residualwerte (all data)	R1 = 0.1065, wR2 = 0.2074	
Minimale und maximale Restelextronendichte [e.Å <sup>-3</sup> ]	2.408 and -0.552	

Tabelle 6.2.2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) and äquivalente thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für N-Cyandithiocarbimidsäure-dimethylester.  $U(\text{eq})$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
S(11)	4202(1)	6939(1)	1626(1)	19(1)
C(11)	4046(4)	5491(5)	1503(4)	26(1)
S(12)	2322(1)	6528(1)	1845(1)	21(1)
C(12)	1432(3)	7436(5)	1996(4)	27(2)
C(1A)	3170(3)	7438(5)	1760(4)	20(1)
N(1A)	3023(3)	8505(4)	1809(3)	18(1)
C(1B)	3707(4)	9149(5)	1740(4)	21(1)
N(1B)	4260(3)	9772(4)	1708(4)	31(1)
S(21)	2713(1)	1501(1)	1758(1)	31(1)
C(21)	3634(4)	2392(5)	1727(4)	30(2)
S(22)	829(1)	1919(1)	1914(1)	31(1)
C(22)	932(4)	460(5)	1813(4)	28(1)
C(2A)	1881(3)	2420(5)	1889(4)	20(1)
N(2A)	2071(4)	3447(4)	1940(3)	36(1)
C(2B)	1368(4)	4143(5)	2029(4)	26(1)
N(2B)	843(3)	4781(4)	2100(3)	27(1)
S(31)	7968(1)	4964(1)	594(1)	30(1)
C(31)	8999(4)	4380(5)	405(4)	30(2)
S(32)	9153(1)	6861(1)	465(1)	27(1)
C(32)	9002(4)	8311(4)	588(4)	25(1)
C(3A)	8131(3)	6351(4)	621(4)	17(1)
N(3A)	7495(3)	7026(4)	723(3)	27(1)
C(3B)	6691(4)	6574(5)	783(4)	29(2)
N(3B)	5983(3)	6307(4)	830(4)	30(1)
S(41)	7013(1)	2642(1)	709(1)	22(1)
C(41)	5954(4)	3169(4)	884(4)	26(1)
S(42)	5911(1)	681(1)	892(1)	22(1)
C(42)	6145(4)	-743(5)	816(4)	31(2)
C(4A)	6908(3)	1229(4)	691(4)	18(1)
N(4A)	7560(3)	609(4)	546(3)	27(1)
C(4B)	8314(4)	1060(5)	404(4)	25(1)
N(4B)	9004(3)	1350(4)	264(3)	31(1)

Tabelle 6.3.3. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für N-Cyandithiocarbimidsäure-dimethylester.

S(11)-C(1A)	1.766(6)
S(11)-C(11)	1.806(7)
S(12)-C(1A)	1.756(6)
S(12)-C(12)	1.826(6)
C(1A)-N(1A)	1.338(7)
N(1A)-C(1B)	1.347(7)
C(1B)-N(1B)	1.163(7)
S(21)-C(2A)	1.758(6)
S(21)-C(21)	1.816(6)
S(22)-C(2A)	1.763(6)
S(22)-C(22)	1.813(6)
C(2A)-N(2A)	1.300(7)
N(2A)-C(2B)	1.415(8)
C(2B)-N(2B)	1.153(7)
S(31)-C(3A)	1.728(6)
S(31)-C(31)	1.827(6)
S(32)-C(3A)	1.764(6)
S(32)-C(32)	1.816(6)
C(3A)-N(3A)	1.324(7)
N(3A)-C(3B)	1.390(8)
C(3B)-N(3B)	1.166(7)
S(41)-C(4A)	1.749(6)
S(41)-C(41)	1.833(6)
S(42)-C(4A)	1.766(6)
S(42)-C(42)	1.799(6)
C(4A)-N(4A)	1.318(7)
N(4A)-C(4B)	1.349(8)
C(4B)-N(4B)	1.186(7)
C(1A)-S(11)-C(11)	104.1(3)
C(1A)-S(12)-C(12)	102.5(3)
N(1A)-C(1A)-S(12)	119.0(4)
N(1A)-C(1A)-S(11)	121.1(4)
S(12)-C(1A)-S(11)	119.9(4)
C(1A)-N(1A)-C(1B)	115.4(5)
N(1B)-C(1B)-N(1A)	174.5(6)
C(2A)-S(21)-C(21)	102.5(3)

C(2A)-S(22)-C(22)	104.5(3)
N(2A)-C(2A)-S(21)	117.9(5)
N(2A)-C(2A)-S(22)	123.1(5)
S(21)-C(2A)-S(22)	119.0(4)
C(2A)-N(2A)-C(2B)	114.9(5)
N(2B)-C(2B)-N(2A)	174.3(6)
C(3A)-S(31)-C(31)	105.2(3)
C(3A)-S(32)-C(32)	101.7(3)
N(3A)-C(3A)-S(31)	120.8(4)
N(3A)-C(3A)-S(32)	120.3(4)
S(31)-C(3A)-S(32)	118.9(3)
C(3A)-N(3A)-C(3B)	117.4(5)
N(3B)-C(3B)-N(3A)	172.7(7)
C(4A)-S(41)-C(41)	105.7(3)
C(4A)-S(42)-C(42)	99.7(3)
N(4A)-C(4A)-S(41)	120.4(4)
N(4A)-C(4A)-S(42)	122.1(4)
S(41)-C(4A)-S(42)	117.4(3)
C(4A)-N(4A)-C(4B)	120.2(5)
N(4B)-C(4B)-N(4A)	173.1(6)

---

Tabelle 6.2.4. Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für N-Cyandithiocarbimidsäure-dimethylester.

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
S(11)	15(1)	20(1)	22(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
C(11)	22(3)	28(4)	27(3)	-8(3)	6(3)	8(3)
S(12)	14(1)	23(1)	28(1)	-3(1)	6(1)	-5(1)
C(12)	14(3)	29(4)	37(4)	6(3)	1(3)	-4(3)
C(1A)	25(3)	24(3)	10(3)	-2(2)	3(2)	-9(3)
N(1A)	14(2)	20(3)	22(3)	-1(2)	3(2)	-3(2)
C(1B)	19(3)	17(3)	27(4)	1(3)	2(3)	1(3)
N(1B)	27(3)	28(3)	41(3)	-2(3)	16(3)	-1(3)
S(21)	25(1)	30(1)	39(1)	-2(1)	6(1)	1(1)
C(21)	20(3)	29(4)	42(4)	-4(3)	7(3)	-1(3)
S(22)	29(1)	33(1)	33(1)	-3(1)	8(1)	-5(1)
C(22)	34(4)	21(3)	28(3)	5(3)	2(3)	-1(3)
C(2A)	17(3)	33(4)	13(3)	-2(3)	5(2)	-2(3)
N(2A)	57(4)	26(3)	21(3)	1(3)	-4(3)	-13(3)
C(2B)	32(4)	19(3)	28(4)	5(3)	11(3)	6(3)
N(2B)	25(3)	24(3)	33(3)	3(2)	8(2)	-8(2)
S(31)	24(1)	25(1)	42(1)	-3(1)	8(1)	-3(1)
C(31)	23(3)	18(3)	47(4)	-4(3)	3(3)	-4(3)
S(32)	23(1)	26(1)	33(1)	-3(1)	9(1)	-2(1)
C(32)	29(3)	15(3)	31(4)	-4(3)	7(3)	-1(3)
C(3A)	18(3)	16(3)	15(3)	-4(2)	3(2)	2(2)
N(3A)	20(3)	30(3)	32(3)	2(3)	4(2)	-6(2)
C(3B)	22(3)	39(4)	27(4)	-1(3)	3(3)	4(3)
N(3B)	18(3)	36(3)	38(3)	8(3)	13(2)	1(2)
S(41)	19(1)	21(1)	27(1)	2(1)	5(1)	-1(1)
C(41)	35(4)	18(3)	27(3)	0(3)	10(3)	1(3)
S(42)	20(1)	20(1)	28(1)	-1(1)	6(1)	-1(1)
C(42)	31(4)	16(3)	46(4)	-2(3)	12(3)	-3(3)
C(4A)	17(3)	26(3)	9(3)	3(2)	0(2)	-5(2)
N(4A)	18(3)	29(3)	35(3)	-6(3)	6(2)	3(2)
C(4B)	26(4)	20(3)	27(4)	0(3)	-2(3)	5(3)
N(4B)	22(3)	36(3)	36(3)	-6(3)	6(2)	-2(2)

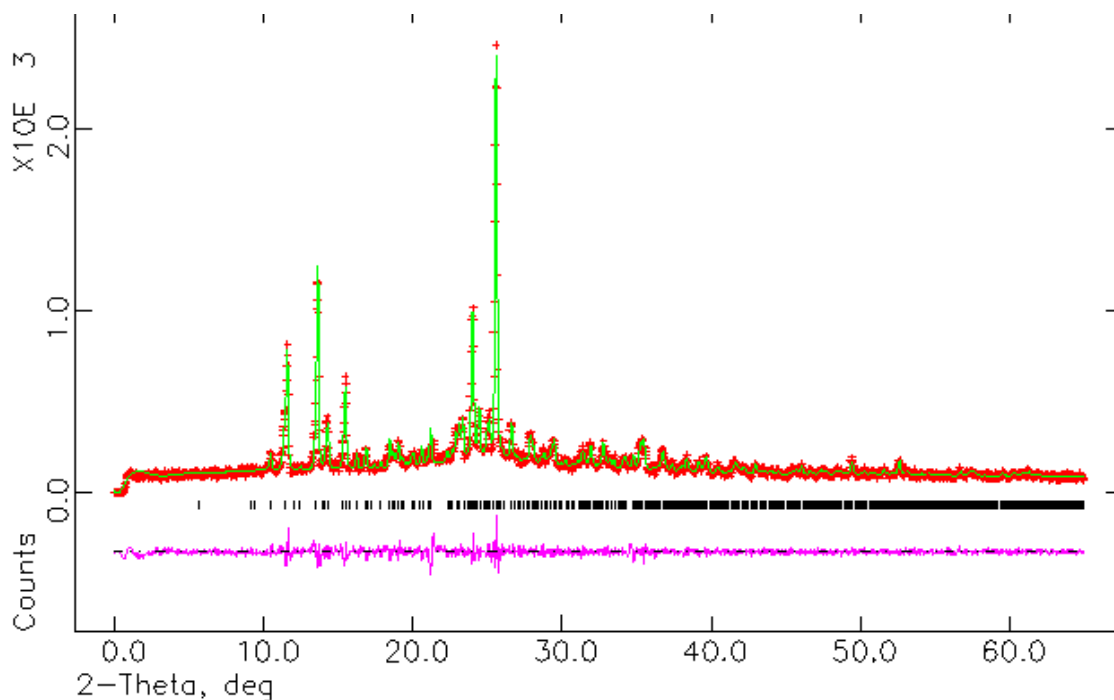


Abb. 6.2.3: Angepasstes Pulverdiffraktogramm von *N*-Cyandithiocarbimidsäure-dimethylester ( $P2_1/c$ ,  $a = 15.40 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.37 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.95 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.50^\circ$ ).

### Chemische Reaktivität von *N*-Cyandithiocarbimidsäure-dimethylester

Die Verbindung war gegenüber Cyanamid beständig. Dies war überraschend angesichts der Tatsache, dass die Schmelzpunkte von *N*-Cyandithiocarbimidsäure-dimethylester ( $50^\circ\text{C}$ ) und Cyanamid ( $46^\circ\text{C}$ ) nahe beieinander liegen und eine gute Durchmischung nach dem Aufschmelzen erreicht wird. Dennoch fand in der homogenen Schmelze ( $T > 60^\circ\text{C}$ ) keine Umsetzung statt. Bei höheren Temperaturen ( $> 80^\circ\text{C}$ ) sublimierte das Cyanamid aus der Schmelze. Umsetzungen mit  $\text{Ag}_2\text{NCN}$  scheiterten an der Unlöslichkeit dieser Silberverbindung in allen Lösemitteln.

### Diskussion

Keine der geplanten Umsetzungen von *N*-Cyandithiocarbimidsäure-dimethylester ließ sich realisieren. Der Syntheserversuch zur Bildung eines Wasserstoff-freien  $\text{C}_3\text{N}_4$  war mit dieser Route nicht erfolgreich. Die bereits in der Einleitung diskutierte Stabilität von Cyanamid wurde in diesem konkreten Fall erneut belegt.



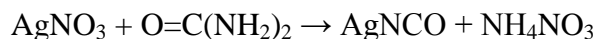
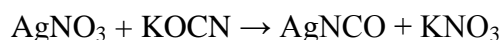
## Literatur

[1] G. Gattow, K. Klaeser, Z. Anorg. Allg. Chem. 1977, 434, 115

## 7. Kapitel: Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität stickstoffhaltiger Silberverbindungen

### 7.1 Synthese und Untersuchung von AgNCO (Silberisocyanat)

Zur Darstellung von NC-NCO, der Zielverbindung zur Synthese wasserstofffreier C-N-Netzwerke, wurde die Literatur gesichtet. Es zeigte sich, dass Cyanisocyanat bisher nur in analytischen Mengen dargestellt wurde. Prinzipiell sind zwei Wege bekannt: der Umsatz von AgNCO mit ClCN (Chlorcyan) sowie die Thermolyse von reinem AgNCO. Da in beiden Ansätzen AgNCO benötigt wird, ist diese Verbindung zuerst untersucht worden. Bekannte Darstellungsmethoden umfassen den Umsatz von AgNO<sub>3</sub> mit Alkalimetall-Cyanaten (MOCN) oder mit Harnstoff, welcher bei höherer Temperatur (> 100 °C) in HOCN und NH<sub>3</sub> zerfällt:



Im ersten Fall war darauf zu achten, dass frisches bzw. gereinigtes Isocyanat verwendet wurde, da durch langsame Hydrolyse schließlich Carbonate entstehen konnten. Im Rahmen der Synthese wurde so auch Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Beiprodukt erhalten, wenn das verwendete Edukt verunreinigt war. Dies machte sich sofort an der grün-gelblichen Farbe des Produktes bemerkbar. Bei genauer Beachtung der jeweiligen Synthesevorschrift sind beide Ansätze äquivalent und führten zu gleichwertigen Produkten.

#### **Synthese**

Äquimolare Mengen an AgNO<sub>3</sub> und KOCN wurden in Wasser gelöst und zusammengegeben. Sofort bildete sich ein farbloser Niederschlag. Das schwerlösliche AgNCO ist nicht feuchtigkeitsempfindlich und da die Fällungsreaktion sehr schnell abläuft wird bei Verwendung von sauberem KOCN kein Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gebildet. Der Ansatz wurde noch eine Stunde gerührt, anschließend gefiltert (Fritte Porositätstyp 3) und mehrfach mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser bei Zusatz von AgNO<sub>3</sub> als auch KCl keine Trübung mehr

zeigte, d.h. KOCN- und AgNO<sub>3</sub>-frei war. Das Pulver wurde in 25%iger NH<sub>3</sub>-Lösung gelöst (gegebenenfalls von Unlöslichem getrennt) und die Lösung eingedampft. Das anschließend bei 80 °C getrocknete Pulver wurde mittels EDX-Analyse auf Abwesenheit von K<sup>+</sup>-Ionen überprüft und schließlich in ein Braunglasschlenckgefäß gefüllt. Im dynamischen Vakuum wurde der Ansatz bei 80 °C mehrere Tage getrocknet. IR- und Raman-Spektroskopie an den Pulverproben zeigten keine Verunreinigungen.

## Strukturelle Analyse

Das lichtempfindliche Produkt wurde mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Das erhaltene Diffraktogramm (Le-Bail-Fit) ist in Abb. 7.1.1 dargestellt.

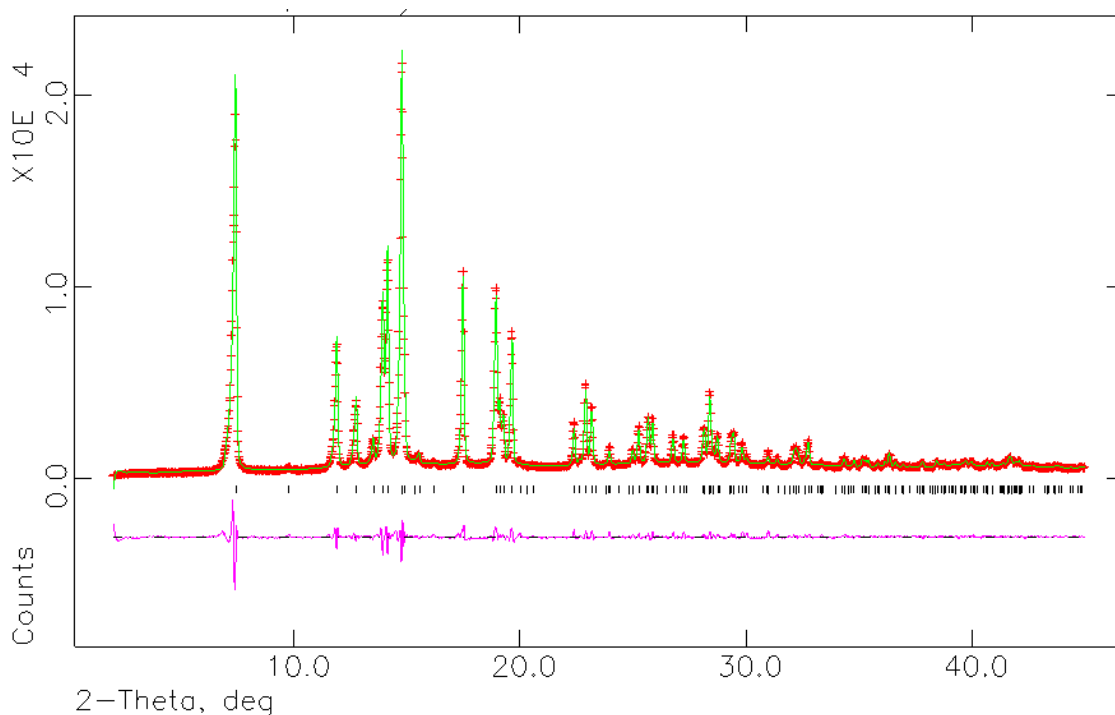


Abb. 7.1.1: Pulverdiffraktogramm des RT-AgNCO ( $P2_1/m$  (No 11),  $a = 3.416 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.377 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.474 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.94^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 119.24 \text{ \AA}^3$ ).

Prinzipiell ließ sich das Pulver gut mit den Daten der Einkristallstrukturanalyse von *Britton et al.* aus dem Jahr 1965 in Einklang bringen [1]. Es muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass zwei andere Gruppen, nämlich *Waddington* (1959) und *Capella* (1959) andere Strukturvorschläge unterbreiteten. *Waddington* schlug eine orthorhombische Lösung vor [2], *Capella* eine monokline [3]. Als Hauptunterschied zu dem Strukturmodell von *Britton* wurden in den beiden anderen Fällen ungeordnete NCO-Gruppen diskutiert, d.h. die Verbindung

dürfte nicht als reines Isocyanat- (Bindung zum Ag ausschließlich über das N-Atom der NCO-Gruppe), sondern müsste als gemischtes Cyanat-Isocyanat beschrieben werden. Tatsächlich wurde von *Iqbal* in einer spektroskopischen Analyse beim KOCN genau dieser Effekt festgestellt [4]. KOCN ist demnach kein reines Cyanat (wie unkorrekterweise von *Pauling et al.* diskutiert [5]), sondern weist ein ungeordnetes Anionen-Teilgitter auf. *Iqbal* vermutete den gleichen Effekt bei AgNCO. Aufgrund dieser Tatsache und da die Strukturlösung von *Waddington* im Zusammenhang mit den Untersuchungen am AgN<sub>3</sub> (siehe Kap. 7.2) auch nachvollziehbar erschien, wurde die Verbindung AgNCO noch einmal mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse untersucht. Kristalle geeigneter Qualität wurden durch Aufkonzentrieren der ammoniakalischen Lösung und anschließender Lagerung bei tiefen Temperaturen (-40 °C) erhalten. Daneben wurde im Rahmen dieser Untersuchungen festgestellt, dass AgNCO ein Ammoniakat bildet, welches bei tiefen Temperaturen stabil ist.

### Strukturanalyse von RT-AgNCO

Die Metrik der Zelle ist monoklin ( $P2_1/m$  (No 11),  $a = 3.416 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.377 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.474 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.94^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 119.24 \text{ \AA}^3$ ). Von den thermischen Auslenkungsparametern kann nicht auf eine (dynamische) Fehlordnung geschlossen werden. Die Vermutungen von *Iqbal* lassen sich somit zumindest auf der Grundlage der erneuten und verbesserten Einkristallstrukturanalyse nicht bestätigen. Die NCO-Gruppe fungiert als Brückenligand zwischen zwei Silberatomen (Abb. 7.1.2). Silber selbst ist linear koordiniert (N-Ag-N:  $180^\circ$ ). Der Ag-N-Abstand beträgt  $2.17 \text{ \AA}$ , der kürzeste Ag-Ag-Abstand beträgt  $3.189 \text{ \AA}$ . Die Isocyanatgruppe ist bezüglich der Bindungslänge nahezu symmetrisch, d.h. die Abstände sind ähnlich (N-C:  $1.185 \text{ \AA}$  und C-O:  $1.181 \text{ \AA}$ ) und der Winkel ist linear (N-C-O:  $179^\circ$ ). Relevante Daten finden sich in den Tabellen 7.1.1-4.

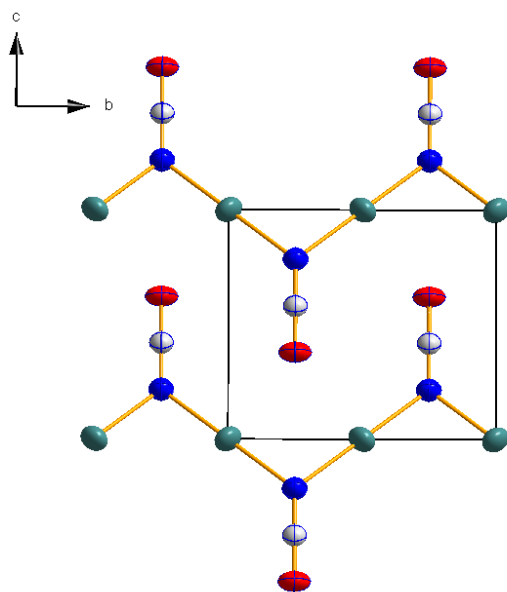


Abb. 7.1.2: Projektion der Kristallstruktur des RT-AgNCO entlang [100]

Tabelle 7.1.1. Kristallographische Daten für RT-AgNCO

Chemische Formel	C Ag N O	
Molmasse [g/mol]	149.89	
Temperatur [K]	293(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Symmetrie	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/m$	
Zellkonstanten [Å]	$a = 3.4162(6)$	$\beta = 90.941(4)^\circ$
	$b = 6.3773(11)$	
	$c = 5.4740(10)$	
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	119.24(4)	
Z	2	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	8.090	
F(000)	136	
Messbereich [°]	3.72 to 34.90	
hkl-Bereich	$-5 \leq h \leq 5, -10 \leq k \leq 10, -8 \leq l \leq 8$	
gemessene Reflexe	1878	
unabhängige Reflexe	542 [R(int) = 0.0317]	
Vollständigkeit der Daten bis theta = 34.90°	96.1 %	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	542 / 0 / 26	

Gütefaktor für F <sup>2</sup>	1.197
Residualwert [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0360, wR2 = 0.0944
Residualwert (gesamt)	R1 = 0.0395, wR2 = 0.0986
Extinktionskoeffizient	0.101(13)
max./min Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.623 und -0.733

---

Tabelle 7.1.2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für RT-AgNCO. U(eq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sup>ij</sup> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ag	0	0	0	51(1)
N	2197(11)	25	7847(7)	38(1)
C	3309(12)	25	5807(8)	33(1)
O	4480(12)	25	3789(6)	50(1)

Tabelle 7.1.3. Bindungslängen [Å] and Winkel [°] für RT-AgNCO.

Ag(1)-N	2.127(2)
Ag(1)-Ag(1)#1	3.416(3)
Ag(1)-Ag(1)#2	3.1887(5)
N-C	1.185(5)
C-O	1.181(6)
N#1-Ag(1)-N#2	180.0
N#1-Ag(1)-Ag(1)#3	41.44(7)
N#2-Ag(1)-Ag(1)#3	138.56(7)
Ag(1)#3-Ag(1)-Ag(1)#4	180.0
C-N-Ag(1)#5	130.06(10)
Ag(1)#5-N-Ag(1)#6	97.11(13)
O-C-N	178.9(5)

Tabelle 7.1.4. Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für RT-AgNCO.

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Ag(1)	69(1)	45(1)	39(1)	8(1)	11(1)	-10(1)
N	45(2)	37(2)	33(2)	0	8(1)	0
C	34(2)	33(2)	32(2)	0	-2(1)	0
O	60(2)	62(2)	26(2)	0	8(2)	0

### Strukturanalyse von AgNCO × NH<sub>3</sub> bei -100 °C

Das Monoammoniakat kristallisiert monoklin ( $P2_1/c$  (No. 14),  $a = 4.1817(3) \text{\AA}$ ,  $b = 14.445(1) \text{\AA}$ ,  $c = 6.199(5) \text{\AA}$ ,  $\beta = 102.(4)^\circ$ ,  $V = 365.6(2) \text{\AA}^3$ ). Die Zelle enthält vier Formeleinheiten. Relevante Daten sind in den Tabellen 7.1.5-8 zusammengestellt, die Strukturen sind in den Abbildungen 7.1.3 und 7.1.4 gezeigt. Wie im reinen AgNCO ist das Silberatom linear koordiniert (N-Ag-N:  $177.5(6)^\circ$ ). Der Isocyanat-Ligand hat allerdings seine Brückenfunktion eingebüßt, die Abstände innerhalb der Atomgruppe sind nicht mehr gleich. Die Ag-Ligand-Abstände sind nicht identisch: Ag-N (NCO):  $2.068(2) \text{\AA}$ , Ag-N (NH<sub>3</sub>):  $2.129(1) \text{\AA}$ . Der zweite Abstand liegt im Bereich bekannter Werte für die Ag-N-Distanz im linearen Silberdiammin-Komplex  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ . Der Winkel Ag-N-C ist mit  $160.1(3)^\circ$  relativ groß. Die Abweichung vom Idealwert  $120^\circ$  muss auf Bindungsbeteiligung des nichtbindenden Elektronenpaares zurückgeführt werden. Der kürzeste Ag-Ag-Kontakt wurde zu  $3.176(3) \text{\AA}$  bestimmt.

Tabelle 7.1.5. Kristallographische Daten für AgNCO×NH<sub>3</sub>

Chemische Formel	C H <sub>3</sub> Ag N <sub>2</sub> O
Molmasse [g/mol]	166.92
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Symmetrie	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Zellkonstanten [Å]	a = 4.1817(3) b = 14.4453(11)                      β = 102.444(2)° c = 6.1988(5)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	365.65(5)
Z	4
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5.300
F(000)	312
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.50 x 0.40 x 0.30
Messbereich [°]	3.65 to 34.91°.
hkl-Bereich	-6<=h<=6, -22<=k<=21, -9<=l<=9
gemessene Reflexe	5427
unabhängige Reflexe	1510 [R(int) = 0.0342]
Vollständigkeit der Daten bis theta = 34.90°	94.6 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	1510 / 0 / 59
Gütefaktor für F <sup>2</sup>	0.629
Residualwert [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0253, wR2 = 0.0687
Residualwert (all data)	R1 = 0.0259, wR2 = 0.0697
Extinktionskoeffizient	0.036(2)
max./min Restelektronendichte [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.915 and -1.502 e.Å <sup>-3</sup>



Tabelle 7.1.6. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{AgNCO} \times \text{NH}_3$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als  $1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U^{\text{ij}}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ag	3571(1)	4531(1)	6910(1)	22(1)
N(1)	5875(5)	3339(1)	5914(4)	23(1)
N(2)	1156(6)	5677(2)	7775(4)	29(1)
C	-15(5)	6193(1)	8856(4)	20(1)
O	-1225(5)	6731(1)	9932(3)	27(1)

Table 7.1.7. Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{AgNCO} \times \text{NH}_3$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Ag(1)	26(1)	18(1)	25(1)	0(1)	11(1)	0(1)
N(1)	25(1)	18(1)	26(1)	-1(1)	9(1)	-3(1)
N(2)	35(1)	26(1)	29(1)	0(1)	14(1)	5(1)
C	22(1)	17(1)	21(1)	3(1)	5(1)	1(1)
O	31(1)	20(1)	31(1)	-1(1)	10(1)	7(1)

Table 7.1.8. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]

Ag(1)-N(2)	2.068(2)
Ag(1)-N(1)	2.129(2)
Ag(1)-Ag(1)#1	3.1763(4)
N(2)-C(1)	1.178(3)
C(1)-O(1)	1.204(3)
N(2)-Ag(1)-N(1)	177.56(9)
N(2)-Ag(1)-Ag(1)#1	97.78(7)
N(1)-Ag(1)-Ag(1)#1	82.07(6)
C(1)-N(2)-Ag(1)	160.1(2)
N(2)-C(1)-O(1)	178.9(3)

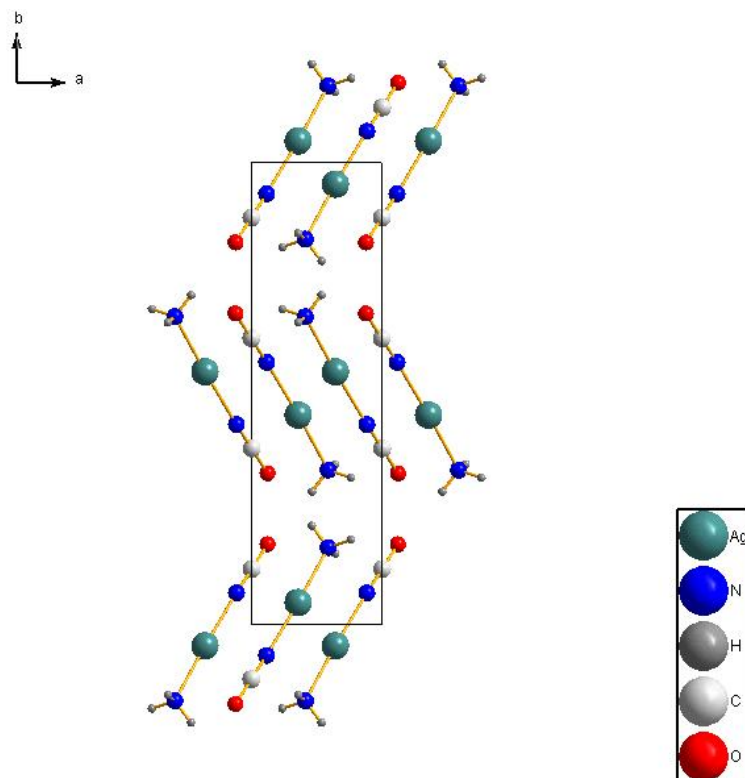
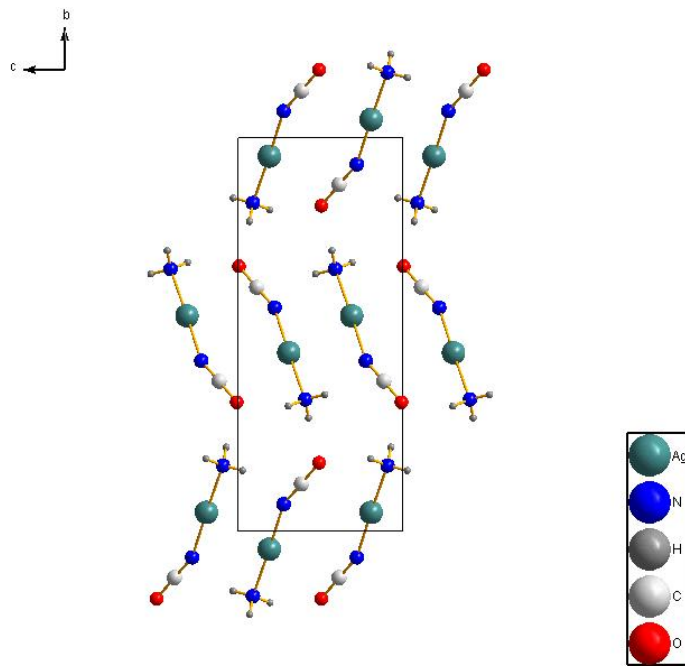


Abb. 7.1.3 (oben) und 7.1.4 (unten): Die Kristallstruktur von  $\text{AgNCO} \times \text{NH}_3$  entlang  $[100]$  und  $[001]$ .

## Thermisches Verhalten von RT-AgNCO

Die DTA-TG-MS-Analyse von AgNCO ist in Abb. 7.1.5 gezeigt (Heizbedingungen: Argon, 2 K/min). Die Silberverbindung zerfiel in drei klar unterscheidbaren Schritten. Bis 330 °C war keine massive Zersetzung festzustellen. Dennoch war der geringe Massenverlust bei Temperaturen um 200 °C (ca. 0.5 %) signifikant und reproduzierbar. Im MS war ein schwaches Signal mit der Masse 44 (CO<sub>2</sub>) detektierbar. Ab 330 °C waren CO<sub>2</sub> und CO/N<sub>2</sub> klar erkennbar, ein deutlicher Massenverlust von 8.2 % trat auf. Dieser Zerfall mündete in einem Stabilitätsplateau bis ca. 450 °C. Ab dann war ein erneuter deutlicher Massenverlust festzuhalten, nach wie vor wurde nur CO<sub>2</sub> abgespalten (und gegebenenfalls N<sub>2</sub>). Der Gesamtmassenverlust bis 550 °C entsprach 16.9 %. Die quantitative Abspaltung von CO<sub>2</sub> gemäß



würde einem Verlust von 14.7 % entsprechen. Ab 550 °C ließ sich zusätzlich (CN)<sub>2</sub> im MS nachweisen. Der Massenverlust bis 900 °C betrug 26.2 %. Das Gewicht blieb danach konstant. Der theoretische Massenverlust bei alleinigem Zurückbleiben von elementarem Silber berechnet sich zu 28 %.

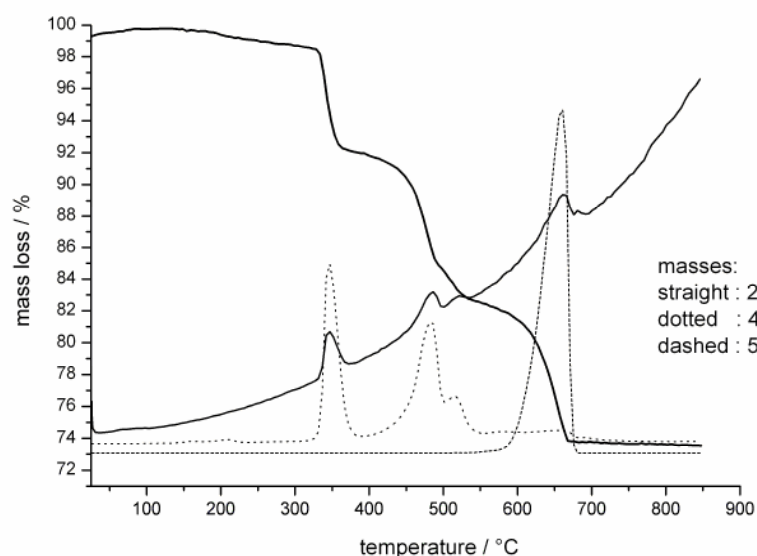


Abb. 7.1.5: DTA von AgNCO. Freigesetzte Gase waren CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und (CN)<sub>2</sub>

Die Abspaltung von CO<sub>2</sub> aus Isocyanaten ist (wie in der Einleitung bereits diskutiert) eine sehr bekannte Reaktion in der präparativen organischen Chemie [6]. Die Verbindung Ag<sub>2</sub>NCN (Silbercyanamid) ist auch strukturell bekannt. Um nachzuprüfen, ob diese Verbindung tatsächlich auch als Zersetzungsprodukt von Silberisocyanat auftritt und um nähere Einblicke in die exakte chemische Natur der Produkte innerhalb der thermischen Stabilitätsbereiche zu erhalten, wurde getrocknetes AgNCO in ein verschraubbares Ag-Bömbchen vorgelegt und unter strömendem N<sub>2</sub> bis 330 °C bzw. bis 485 °C erhitzt (Aufheizrate 50 °C/h, Haltezeit 12 h, Abkühlrate 5 °C/h). Das zurück gewonnene braune Pulver wurde mit Hilfe von IR- und Raman-Spektroskopie sowie Dichte- und XRD-Analyse untersucht. Mittels Pulverdiffraktometrie konnte in allen Fällen nur elementares Silber nachgewiesen werden. Die IR-Spektren der bis 900 °C erhaltenen Pulver sind in Abb. 7.1.6 gezeigt, die entsprechenden Raman-Spektren in Abb. 7.1.7. Die Spektren sind von schlechter Qualität und können nicht weiter diskutiert werden. Es ließen sich nur 2 Aussagen treffen: Bis 320° C lag noch eine NCO-Gruppe vor (IR) und es konnte zu keinem Zeitpunkt graphitischer Kohlenstoff entdeckt werden (Raman).

Die Dichte-Messungen an Proben, welche bei 25 °C, 330 °C, 485 °C und 900 °C ausgelagert wurden ergeben Dichten von 4.17 g/cm<sup>3</sup>, 4.96 g/cm<sup>3</sup>, 6.44 g/cm<sup>3</sup>, 8.97 g/cm<sup>3</sup>. Die Zunahme erklärt sich durch die prozentuale Zunahme des Anteils an elementarem Silber, das eine Dichte von 10.26 g/cm<sup>3</sup> aufweist.

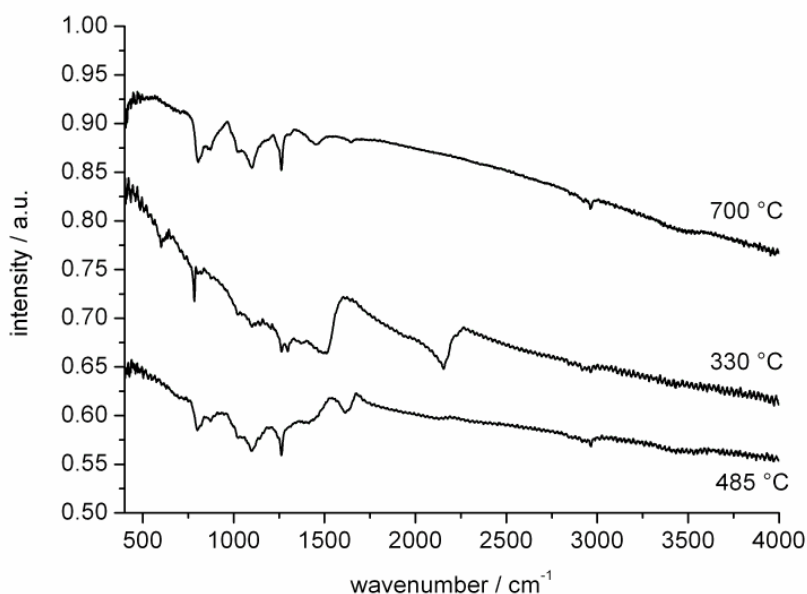


Abb 7.1.6: IR-Spektren der Produkte der thermischen Zersetzung des AgNCO bei verschiedenen Temperaturen

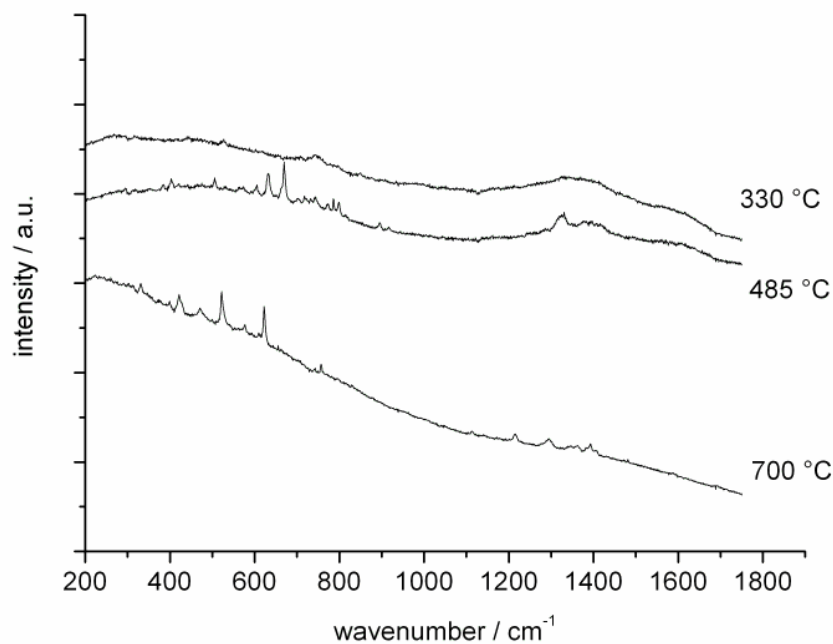


Abb. 7.1.7: Raman-Spektren der Produkte der thermischen Zersetzung des AgNCO bei verschiedenen Temperaturen. Es können weder Graphit noch Paracyan erkannt werden.

Als Fazit bleibt festzuhalten, dass AgNCO bei Temperaturen über 300 °C nicht mehr stabil ist. Es zerfällt unter CO<sub>2</sub>-Freisetzung in elementares Silber und ein nicht näher definiertes N-C-O-Polymer, welches sich in mehreren Schritten weiterzersetzt. Als Gase sind CO<sub>2</sub>, CO/N<sub>2</sub>, ab 600 °C auch (CN)<sub>2</sub> nachweisbar. Der markante, stufenweise Zerfall des anorganischen Polymers ist allerdings ungewöhnlich. Ein konstanter Massenverlust, wie z.B. bei Polyisocyanaten, Polycarbodiimiden und ähnlichen C-N-O-Polymeren beobachtet, wäre plausibler.

### TEM-Analyse von AgNCO und dessen thermischer Zerfallsprodukte

Um weitere Einblicke in den Zerfall von AgNCO zu erhalten, wurde eine TEM-Analyse durchgeführt. AgNCO wurde hierbei *in-situ* durch den Elektronenstrahl zersetzt [7].

Die Verbindung war unter dem Elektronenstrahl sehr instabil. Sofort nach dem Beginn der Bestrahlung bildeten sich zwei separierte Phasen. Die eine Komponente bestand aus Ag-Nanokristallen (Größe: 10-70 nm), die andere Verbindung umfasste Mikropartikel eines amorphen C-N-O-Polymers (Abb. 7.1.8) Die Silbernanokristalle waren gegenüber weiterer Bestrahlung stabil und änderten weder Größe noch Morphologie. Das Polymer erfuhr eine weitere Zersetzung, sobald die Stromdichte erhöht wurde (Entfernung der Apertur).

Schließlich wurde das komplette Polymer abgebaut, es blieben nur die reinen Silbernanokristalle zurück. Die Kristalle zeigten eine hohe strukturelle Defektdichte auf (Abb. 7.1.9-10). In einigen Fällen erkannte man in diesen Defekten eine periodische Anordnung, es konnten Überstruktureffekte in den SAED Diagrammen erkannt werden. Dies wurde allerdings nicht weiter untersucht.

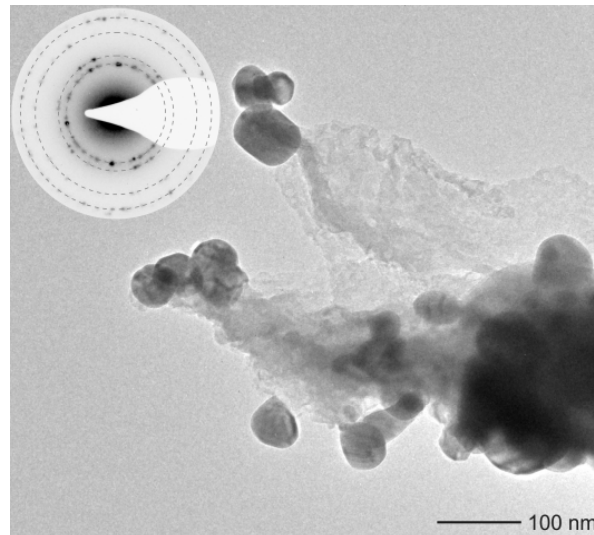


Abb. 7.1.8: Hellfeldaufnahme, aufgenommen sofort nach der Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl. Die Separierung in Silber (nanoskopisch) und einem amorphen C-N-O-Polymer ist gut zu erkennen. Die SAED-Aufnahme an den Nanokristallen belegt die Präsenz von Silber ( $d$ -Werte:  $d_{111} = 2.35 \text{ \AA}$ ,  $d_{200} = 2.04 \text{ \AA}$ ,  $d_{220} = 1.45 \text{ \AA}$ ,  $d_{311} = 1.23 \text{ \AA}$ ).

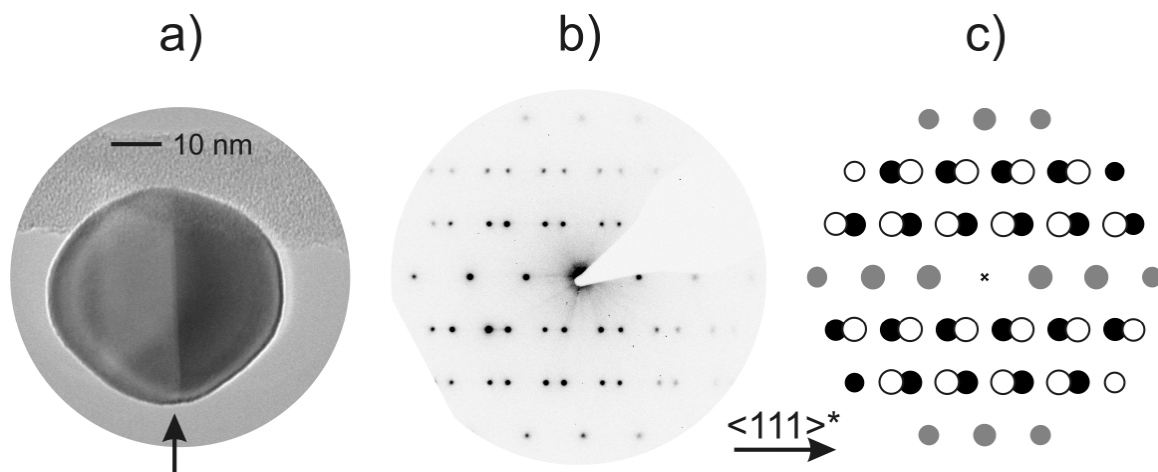


Abb. 7.1.9: a) Hellfeldaufnahme eines Ag-Nanokristalles mit Domänenstruktur, b) SAED-Aufnahme, c) Überlagerung zweier simulierter SAED-Aufnahmen (graue Kreise: Überlagerung der Reflexe zweier Domänen, weiße und schwarze Kreise für die isolierten Reflexe).

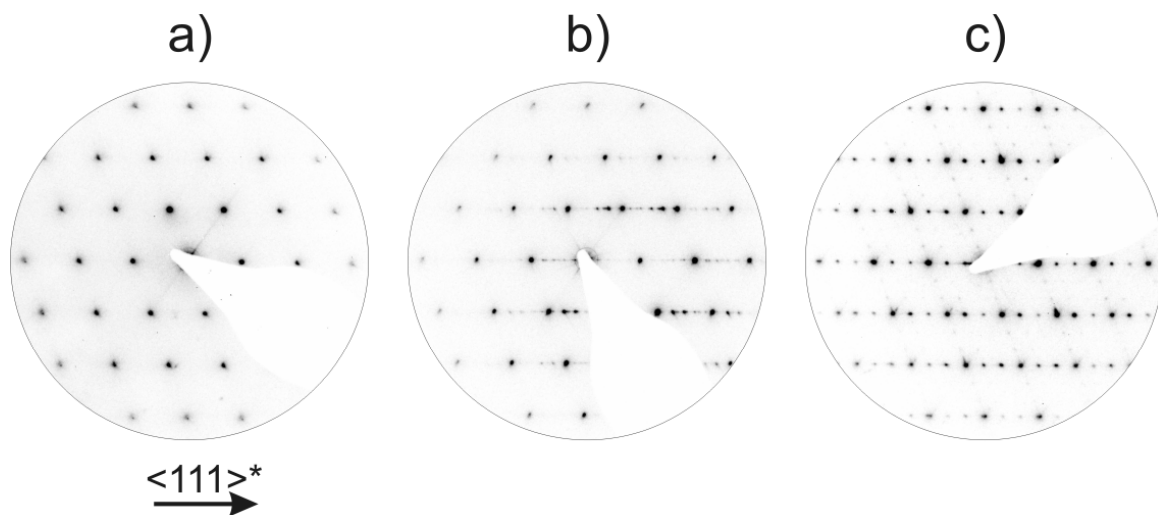


Abb. 7.1.10: SAED-Aufnahme von a) einem unverzwilligten Ag-Kristall (zonale Achse  $[110]$ ), b) einem Kristall mit unregelmäßigen Stapelfehlern  $\{111\}$ , c) einem Kristall mit einer periodischen Sequenz von Stapelfehlern.

### Verhalten von AgNCO vor dem thermischen Zerfall

Die Verbindung AgNCO wurde ebenfalls zwischen RT und 300 °C (seinem thermischen Stabilitätsbereich) untersucht, um nähere Einblicke bezüglich der Eigenschaften in diesem Temperaturbereich zu erhalten. Insbesondere der schwache thermische Effekt um 200 °C (DTA) war Gegenstand weiterer Untersuchungen. Eine Analyse des internen Druckes bei der thermischen Zersetzung des AgNCO unter dynamischem Vakuum ist in Abb. 7.1.11 gezeigt.

Der Gang des internen Druckes bestätigt prinzipiell die Resultate der DTA-Messung. Ab 200 °C ließ sich ein schwacher und begrenzter Anstieg des internen Gasdruckes feststellen. Er entsprach einer geringen Abspaltung von CO<sub>2</sub>. Ab 300 °C erfolgte ein massiver und anhaltender Druckanstieg, der um 350 °C einen sehr schnellen, fast explosiven Charakter aufwies. Auch dieser Effekt korreliert mit den Resultaten der DTA, ein signifikanter Gewichtsverlust trat unter Abbau von CO<sub>2</sub> auf.

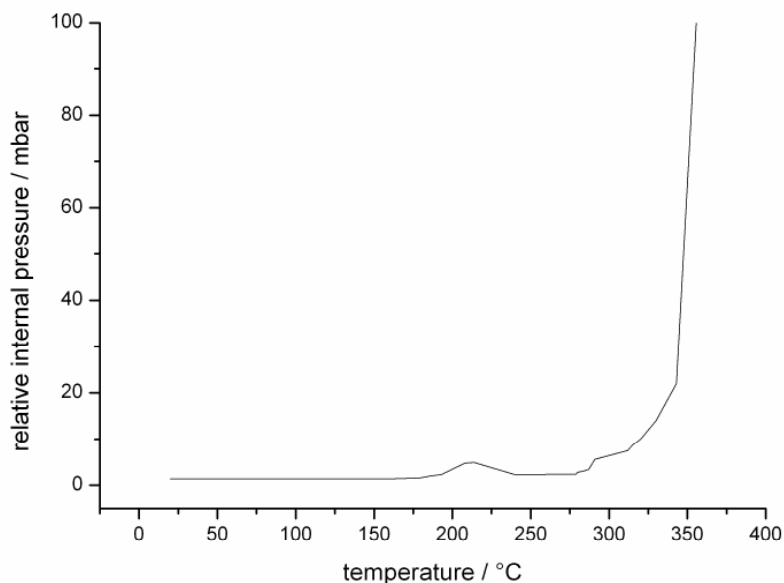


Abb. 7.1.11: Gang des internen Drucks (Zersetzungsdruck) des AgNCO. Ab 350 °C trat eine massive Gasentwicklung auf.

Mittels der mehr empfindlichen DSC-Methode wurde AgNCO von RT bis 300 °C in einem Aluminium-Tiegel mit einer Heizrate von 10 °C/min untersucht. In der ersten Messung waren zwei endotherme und irreversible Signale zu erkennen: eines bei 135 °C, das andere bei 250 °C. Bei der wiederholten Messung dieser Probe trat nur noch das zweite Signal wieder auf, wieder war es endotherm und irreversibel. Bei Berücksichtigung der unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten korrelierte das zweite Signal mit der beobachteten Zersetzungsreaktion und sein wiederholtes Auftreten beim Hochheizen erklärte sich somit recht einfach. Das Signal bei 135 °C wurde bisher in keiner Messung entdeckt und war mit keiner Zersetzungsreaktion verbunden. In einer erneuten Messung bis 230 °C (10 °C/min) wurde das gemessene endotherme Signal mit einem Indium-Standard kalibriert (siehe Abbildung 7.1.12).

Man bestimmte so eine Enthalpie von 726 J/mol und eine Entropie von 1.76 J/mol K. Es lag der Verdacht nahe, dass es sich hierbei um eine Phasenumwandlung handelte, da weder Zersetzung noch Schmelzen (letzteres müsste reversibel sein) vorliegen konnte. Die kalorischen Daten der DSC-Messung ließen sich mit der Phasenumwandlung von KSCN vergleichen ( $T = 140$  °C), wobei eine Enthalpie von 707 J/mol und eine Entropie von 1.71 J/mol K ermittelt wurde [8]. Da die Phasenumwandlung von KSCN sehr gut untersucht ist (der Namensgeber der KSCN-Familie zeigt, wie andere Vertreter auch, ferroelastische Materialeigenschaften [9]), deutete die Ähnlichkeit der Werte von  $T$ ,  $H$  und  $S$  auch im Falle



von AgNCO auf eine Ordnungs-Unordnungs-Phasenumwandlung hin. In KSCN ist die Phasenumwandlung mit einer freien Rotation der SCN-Gruppen verbunden. Zahlreiche theoretische Arbeiten bezüglich des Mechanismus dieser Umwandlung sind erschienen.

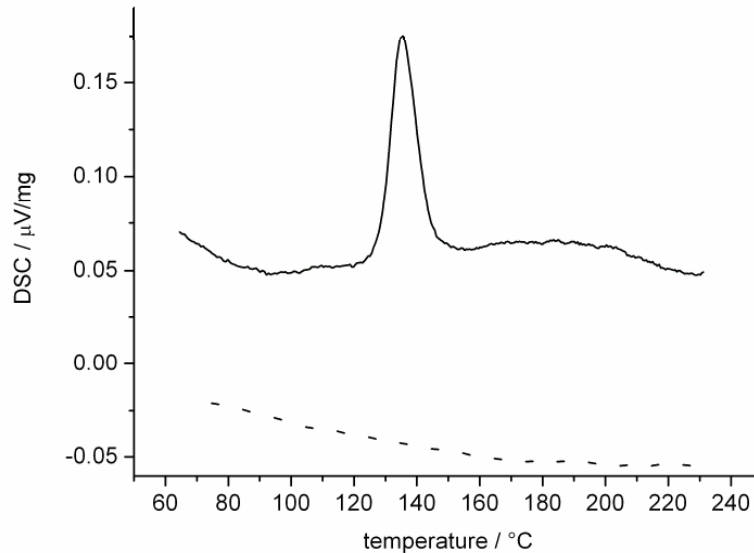


Abb. 7.1.12: DSC-Daten des AgNCO im Temperaturbereich von 60-230 °C. Ausgezogene Linie: Heizkurve, gestrichelte Linie: Kühlkurve.

Die Phasenumwandlung von AgNCO wurde durch eine Heizguinier-Messung bestätigt (Abb. 7.1.13). Eine Pulverprobe von AgNCO wurde hochgeheizt und der Gang der Reflexe untersucht. Je nach Aufheizrate konnte eine Phasenumwandlung bei 100 °C (1°C/min) oder 120 °C (2.5 °C/min) nachgewiesen werden. Diese Temperatur lag im Bereich des thermischen Zerfalls des Harnstoffes (siehe oben) und da mit dieser Methode normalerweise die Raumtemperaturphase erhalten wird, deutete dies auf eine reversible Phasenumwandlung in Lösung hin.

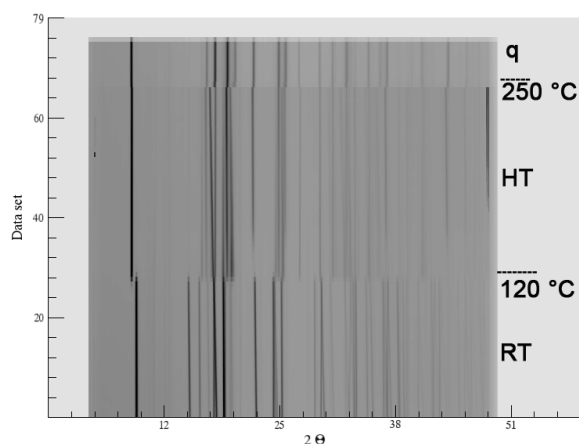


Abb. 7.1. 13: Die Heizguinier-Darstellung der in-situ-Messung. Es konnten drei Phasen identifiziert werden. Die obere Phase (q) konnte nur durch schnelles Abkühlen der HT-Phase erhalten werden.

### Einkristallstrukturanalyse an HT-AgNCO

AgNCO wurde nach der Harnstoff-Methode (siehe oben) präpariert, allerdings wurde die wässrige Lösung auf 100 °C gehalten. Direkt aus der siedenden Lösung wurden unter dem Mikroskop geeignete Einkristalle ausgesucht und sofort mit flüssigem N<sub>2</sub> eingefroren. Die Auswertung der Untersuchung bestätigte die Phasenumwandlung, es konnte eine monokline Zelle bestimmt werden ( $C2/m$ ,  $a = 5.87 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.51 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.81 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.95^\circ$ ). Die Position der Silberatome war ersichtlich ( $2a, 0, 0$ ). Die Metrik erinnerte an die Struktur von  $\alpha\text{-NaN}_3$  ( $C2/m$   $a = 6.22 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.56 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.33 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.44^\circ$ ) [10]. In der so ermittelten Kationen-Teilstruktur von HT-AgNCO, ließen sich zwei unterschiedliche Ag-Ag-Abstände ermitteln ( $3.42 \text{ \AA}$  und  $3.51 \text{ \AA}$ ). Die Struktur des Anionenteilgitters ließ sich allerdings nicht ermitteln. Aus der Analyse der Restelektronendichte (nach Fixierung der Silberpositionen) ergab sich als mögliche Schlussfolgerung, dass die Anionen frei rotieren oder keine periodische Anordnung aufweisen. Eine Mobilität der Anionen wurde auch durch die DSC-Daten nahe gelegt. Allerdings gelang es nicht, das Pulver-Diffraktogramm des HT-Polymorphs mit den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse zur Deckung zu bringen. Entweder konnten je nach Reaktionsbedingungen unterschiedliche Polymorphe erhalten werden, oder die nicht-periodische Anordnung der Anionen ergab ein inkommensurables Gitter, welches bisher nicht adäquat beschrieben werden konnte.

## Strukturanalyse an q-AgNCO

Durch *in-situ*-Pulver-Diffraktometrie konnte ausgehend von der HT-Modifikation ein rasch abgekühltes (sprich „gequenchtes“) Polymorph von Silberisocyanat erhalten werden: q-AgNCO (siehe auch Abb. 7.1.13). Die Phase kristallisiert orthorhombisch: *Pmmn* (No. 59),  $a = 3.579 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.777 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.807 \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 120.08 \text{ \AA}^3$ . Der Rietveld-Plot ist in Abb. 7.1.14 gezeigt, die Kristallstruktur von q-AgNCO ist in Abb. 7.1.15 zu sehen. Die relevanten Daten zur Verfeinerung sind in den Tabellen 7.1.9-11 zu finden.

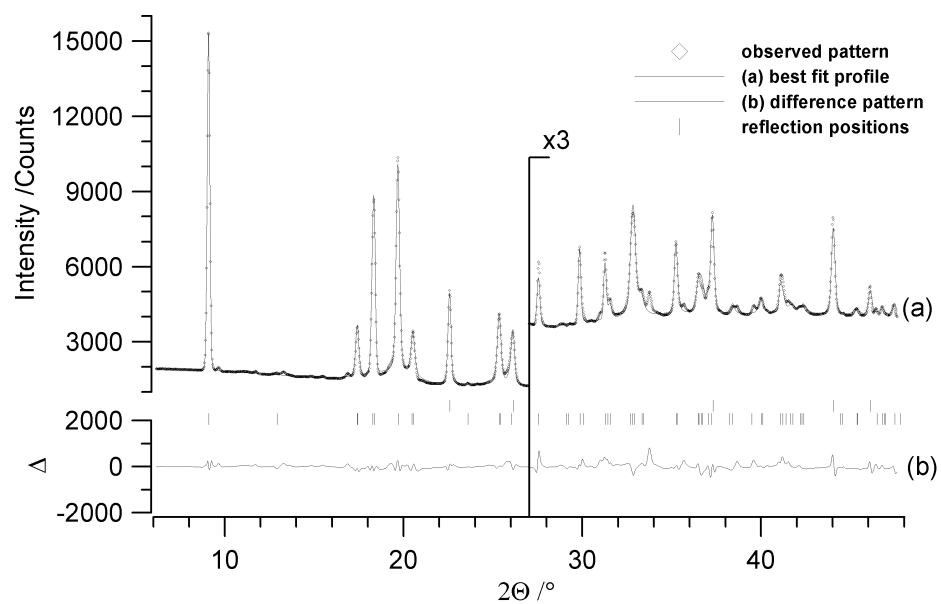


Abb. 7.1.14: Pulverdiffraktogramm und Differenzplot der Verfeinerung der Struktur von q-AgNCO bei RT (*Pmmn* (No. 59),  $a = 3.579 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.777 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.807 \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 120.08 \text{ \AA}^3$ ). Elementares Ag wird als zweite Phase identifiziert.

Die Strukturen von RT-AgNCO und q-AgNCO sind sehr ähnlich. Die eindimensionalen Silberstränge, überbrückt bzw. verknüpft durch Isocyanat-Liganden sind auch im gequenchten Polymorph erhalten geblieben. Während in der RT-Phase allerdings ausschließlich Ag-N-Bindungen vorliegen, ist dies für q-AgNCO nicht vollends bewiesen. Auch in diesem Polymorph ist die Isocyanat-Gruppe eine lineare Atomgruppe mit gleichartigen Abständen (N=C und C=O:  $1.18 \text{ \AA}$ ). Während sich die Abstände zwischen Silberatomen, die nicht von Anionen verknüpft werden, kaum ändern ( $3.42 \text{ \AA}$  in RT-AgNCO und  $3.40 \text{ \AA}$  in q-AgNCO), sind signifikante Veränderungen der Abstände der verbrückten Silberatome auszumachen. Im RT-AgNCO liegt der Ag-Ag-Abstand bei  $3.19 \text{ \AA}$ , während sich dieser Kontakt im q-AgNCO

auf 3.58 Å verlängert. Die beobachteten Ag-Ag-Abstände im q-AgNCO wiesen somit große Ähnlichkeit zu den entsprechenden Werten aus der Einkristallstrukturanalyse des HT-Polymorphes (siehe oben) auf. Konsequenterweise ist der Ag-N-Ag-Winkel im Vergleich zu RT-AgNCO im q-AgNCO aufgeweitet (von 97.12 ° zu 111.69 °). Die Ag-N-Abstände in RT- und q-AgNCO sind vergleichbar (2.13 Å bzw. 2.16 Å). Die Ag-O-Distanz in q-AgNCO ist mit 2.86 Å deutlich verringert, in RT-AgNCO betragen sie 3.01 Å und 3.24 Å. Somit liegt das Anion in q-AgNCO etwas zentraler zwischen 2 Silberketten. Die Nähe des Silbers zum Sauerstoff ermöglicht Ag-O-Wechselwirkungen.

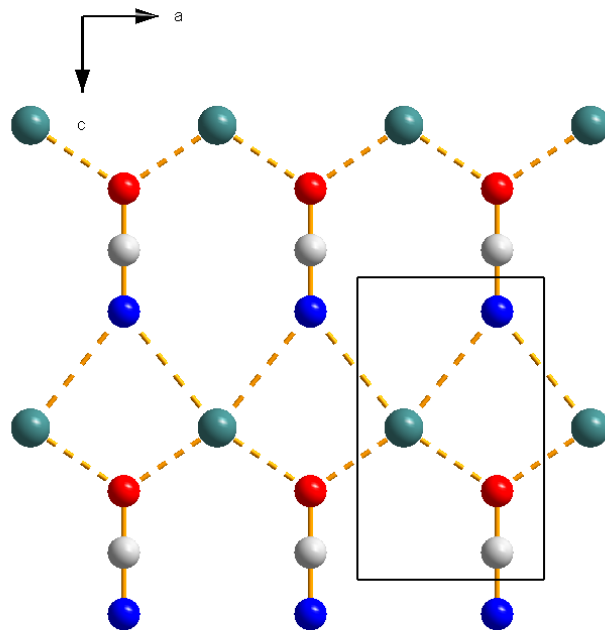


Abb. 7.1.15: Projektion der Struktur von q-AgNCO entlang [010]

Tabelle 7.1.9. Kristallographische Daten zu q-AgNCO

Chemische Formel	C Ag N O
Molmasse [g/mol]	149.89
Temperatur [K]	293(2)
Wellenlänge [Å]	0.92235
Symmetrie	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pmmn</i>
Zellkonstanten [Å]	$a = 3.579(3)$ $b = 5.777(4)$ $c = 5.807(2)$

Volumen [ $\text{\AA}^3$ ]	120.08(3)
Z	2
Dichte (berechnet) [ $\text{g/cm}^3$ ]	4.173
Kapillardurchmesser [mm]	0.3
$wR_p^a$	3.23
$R_p^a$	2.26
$\chi^2^a$	1.08
$R(F)^a / R(F^2)^a$	6.74 / 9.24

-----  
<sup>a)</sup> Wie in GSAS definiert (22 Variablen)

Tabelle 7.1.10. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für q-AgNCO.  $U(\text{eq})$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ag	25	75	4988(1)	58(9)
N/O	75	75	-889(2)	41(4)
C	75	75	1143(2)	41(4)
O/N	75	75	-2921(2)	41(4)

Tabelle 7.1.11. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] q-AgNCO.

Ag(1)-N/O	2.163(7)
Ag(1)-Ag(1)#1	3.398(2)
Ag(1)-Ag(1)#2	3.579(3)
N-C	1.180*
C-O	1.180*
N/O#1-Ag(1)-N/O#2	111.68(6)
Ag(1)#3-Ag(1)-Ag(1)#4	180.0(0)
C-N-Ag(1)	124.15(7)
O-C-N	180.0*

-----  
\* fixierte Geometrie

## Ag<sup>+</sup>-Ionenleitfähigkeit von AgNCO

Aus den Strukturuntersuchungen an q-AgNCO sowie HT-AgNCO ging hervor, dass das Ag-Teilgitter gegenüber RT-AgNCO aufgeweitet ist und die Isocyanat-Anionen eine gesteigerte Mobilität (möglicherweise Rotation) aufweisen. Dieses Modell war im Einklang mit den Ergebnissen der DSC-Analyse. Da Verbindungen mit freier Rotation im Anionenteilgitter oft eine gute Kationenleitfähigkeit aufweisen, wurde die Ag<sup>+</sup>-Ionenleitfähigkeit von AgNCO von RT bis 220 °C gemessen (siehe Abbildung 7.1.16). Bis 170 °C ließ sich die Aktivierungsenergie der Ionenleitung nach dem Arrhenius-Modell berechnen. Man erhielt einen Wert von 65.7 kJ/mol. Mittels DSC wurde die Phasenumwandlungstemperatur zu 135 °C bestimmt. Im Gang der Ionenleitfähigkeitsmessung war in diesem Temperaturbereich keine Diskontinuität festzustellen. Eine kleine abrupte Steigung war bei Temperaturen ab 180 °C zu erkennen. Diese Temperatur korrelierte mit dem Bereich eines kleinen Massenverlustes, wie er aus der DTA-Messung hervorging. Nach der Definition von *Tuller* ist AgNCO von RT bis 170 ° als ein Festelektrolyt zu betrachten.

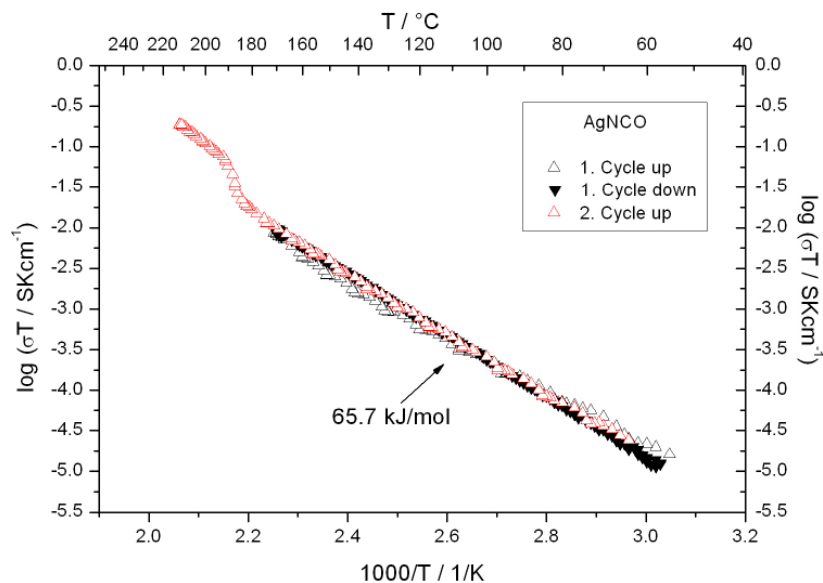


Abb. 7.1.16: Arrhenius Plot der ionischen Leitfähigkeit bis  $T = 220\text{ }^\circ\text{C}$

## Diskussion

Nach den Ergebnissen der DSC-Analyse war die Phasenumwandlung irreversibel. Lagerte man die Probe des HT-Polymorphes allerdings für mehrere Tage bei RT, so konnte die

Rückumwandlung zur RT-Phase festgestellt werden. Die Rückreaktion ist somit nicht irreversibel, sondern nur sehr stark kinetisch gehemmt. Bei der Darstellung von Einkristallen des HT-Polymorphs aus wässriger Lösung bei Temperaturen um 100 °C trat die Rückreaktion viel schneller ein. Mittels Pulverdiffraktometrie ergab sich eine Rückumwandlungskinetik von nur wenigen Minuten. Offensichtlich spielt die Reaktionstemperatur bzw. Umwandlungstemperatur eine große Rolle.

Die Umwandlungstemperatur, die Werte für  $\Delta S$  und  $\Delta H$  sowie die Aktivierungsenergie  $\Delta E$  der Ionenleitfähigkeit für AgNCO sind ähnlich zu den bekannten Werten für die Umwandlung von RT-KSCN zu HT-KSCN. Aus der Analogie der Werte ergibt sich auch für AgNCO das Modell der Rotationsfehlordnung bei höheren Temperaturen. Auch die Unmöglichkeit der strukturellen Beschreibung von HT-AgNCO mittels Pulverdiffraktometrie findet im Falle des HT-KSCN sein Analogon. Es wurde bereits in mehreren Arbeiten gezeigt, dass es in diesem Falle zu einer Auflösung der Fernordnung kommt und mehrere Domänen mit unterschiedlicher Anionenorientierung auftreten [11,12]. Eine indirekte Beschreibung der dynamischen HT-Phase des AgNCO gelang somit nur durch schnelles Abkühlen (quenchen). Die abgefangene Phase (q-AgNCO) zeigt ein aufgeweitetes Ag-Teilgitter, welches die Dynamik im Anionenteilgitter unterstützt.

Aus den XRD-, und TEM-Daten geht hervor, dass elementares Silber das einzige kristalline Zerfallsprodukt ist. Silber liegt hierbei in nanokristalliner Form vor. Daneben entsteht ein anorganisches Polymer, welches stufenweise abgebaut wird. Das Polymer war selbst bei 700 °C noch nachweisbar (DTA, Raman, IR, Dichtemessung), allerdings konnten keine graphitischen Ausscheidungen erkannt werden.

## Literatur

- [1] D. Britton, J.D. Dunitz, Acta Cryst., 1965, 18, 424
- [2] T.C. Waddington, J. Chem. Soc. 1959, 2499
- [3] L. Capella, M.L. Royer, C.R. hebdomad. Sea. Acad. Sci, 1959, 249, 722
- [4] Z. Iqbal, Optics Commun., 1970, 2, 33
- [5] L. Pauling, S.B. Hendricks, J. Am. Chem. Soc. 1925, 2904
- [6] R. Stolle, Berichte, 1908, 41, 1125
- [7] P.J. Herley, W. Jones, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1992, 88, 3213
- [8] C.D. Hamilton, J.E. House Jr., Thermochim. Acta, 1992, 206, 91
- [9] A. Fuith, W. Schranz, H. Warhanek, Z. Zikmund, Phase Transitions, 1994, 51, 67

- [10] G. E. Pringle, D. E. Noakes, *Acta Cryst. B*, 1968, 24, 262
- [11] Z. Lodziana, K. Parlinski, W. Schranz, *Phys. Rev. B*, 2000, 62/5, 3083
- [12] M. M. Ossowski, J. R. Hardy, R. W. Smith, *Phys. Rev. B*, 2000, 62/5, 3136



## **7.2 Synthese und Untersuchung von AgN<sub>3</sub> (Silberazid)**

Wie im letzten Kapitel festgehalten, konnte die Hochtemperaturphase des AgNCO (HT-AgNCO) strukturell nicht hinreichend beschrieben werden. Die Ergebnisse deuteten auf ein hochdynamisches System hin, in dem die Fernordnung, insbesondere im Anionenteilgitter, kristallographisch unzureichend charakterisiert war. Parallel zu den laufenden Untersuchungen am Silberisocyanat wurde deshalb nach einer analogen Verbindung gesucht, die bei der Analyse der Hochtemperaturphase des AgNCO als Referent dienen könnte. Es ist bekannt, dass die Azid- und die Isocyanatgruppe ein ähnliches van-der-Waals-Volumen aufweisen. So haben z.B. NH<sub>4</sub>NCO und NH<sub>4</sub>N<sub>3</sub> fast identische Volumina. Dementsprechend wurde in der Verbindung AgN<sub>3</sub> nach einem dem AgNCO analogen thermischen Verhalten (Phasenumwandlung) gesucht. Tatsächlich ergaben sich nach Sichtung der Literatur Hinweise auf eine strukturelle Änderung bei höherer Temperatur. Während einer TEM-Analyse an AgN<sub>3</sub> wurde bereits 1956 eine kristallographische Umwandlung postuliert [1].

### **Synthese**

AgNO<sub>3</sub> und NaN<sub>3</sub> wurden äquimolar jeweils in Wasser gelöst und die Lösungen zusammengegeben. Der gebildete schwerlösliche farblose Niederschlag von AgN<sub>3</sub> wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und anschließend im dynamischen Vakuum getrocknet. Eine EDX-Analyse bestätigte die Abwesenheit von Na<sup>+</sup>-Ionen. Die Verbindung wurde wegen ihrer Lichtempfindlichkeit in Braunglasschlenkgefäßen gelagert.

### **Untersuchung des Pulvers**

AgN<sub>3</sub> wurde mittels IR- und Ramanspektroskopie sowie Pulverdiffraktometrie untersucht. Im Pulverdiffraktogramm konnte keine kristalline Verunreinigung erkannt werden. Es lag reines kristallines AgN<sub>3</sub> vor. Ein LeBail-Fit des Diffraktogramms lieferte die Gitterparameter  $a = 5.61(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.93(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.02(2) \text{ \AA}$  (siehe Abbildung 7.2.1).

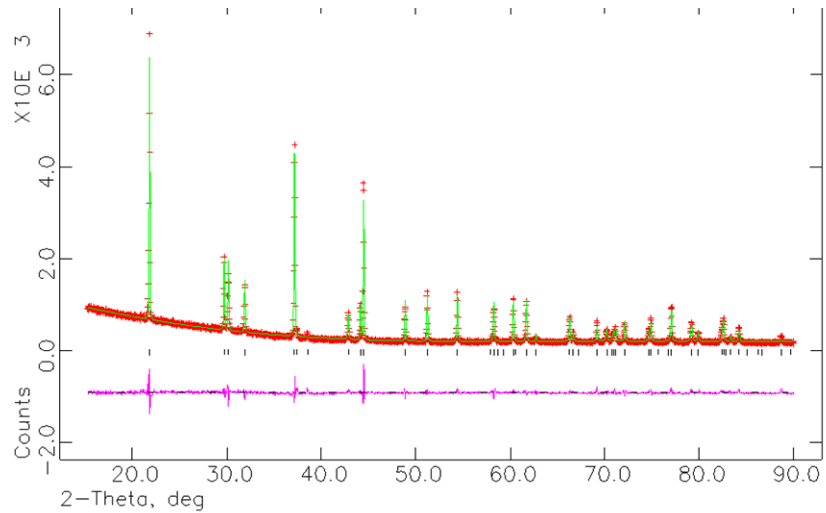


Abb. 7.2.1: Pulverdiffraktogramm des  $\text{AgN}_3$

( $I_{\text{bam}}$ ,  $a = 5.61(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.93(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.02(2)$ ,  $V = 200,3(1) \text{ \AA}^3$ )

Diese Werte sind im Einklang mit den Daten aus der Einkristallstrukturanalyse [2]. Das IR-Spektrum ist in Abbildung 7.2.2 und 7.2.3 zu sehen. Die Abwesenheit von Wasser konnte bestätigt werden. Die Banden des RT- $\text{AgN}_3$  (in  $\text{cm}^{-1}$ : 617, 630, 632, 1967, 2027) waren gut zu erkennen und mit den Daten von *Dehnicke* identisch [3]. Es wurde keine fremdartige Schwingung gefunden. Das IR-Spektrum des HT-Polymorphen war nahezu gleichartig. Sehr schwache Extrabanden waren bei  $804 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1027 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1103 \text{ cm}^{-1}$  und  $1261 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Das Raman-Spektrum der unzersetzten Verbindung RT- $\text{AgN}_3$  ist in Abbildung 7.2.4 zu sehen. Die beobachtbaren Banden (in  $\text{cm}^{-1}$ : 155, 186, 224, 613, 1242, 1335, 2066) stimmten gut mit den Daten von *Pereira* überein [4]. Diese Aufnahme war allerdings eher eine Ausnahme. Oft wurde Zersetzung der Proben durch den Laserstrahl festgestellt. Dieser Effekt war besonders bei der HT-Modifikation zu beobachten. Die Spektren lieferten dann Superpositionen des Spektrums vom unzersetzten Azid und zahlreichen anderen Banden, deren Lage und Intensität jedoch keinem Muster folgten und somit willkürlich auftraten. Aus diesem Grund wurde auf weitere Raman-Messungen verzichtet.

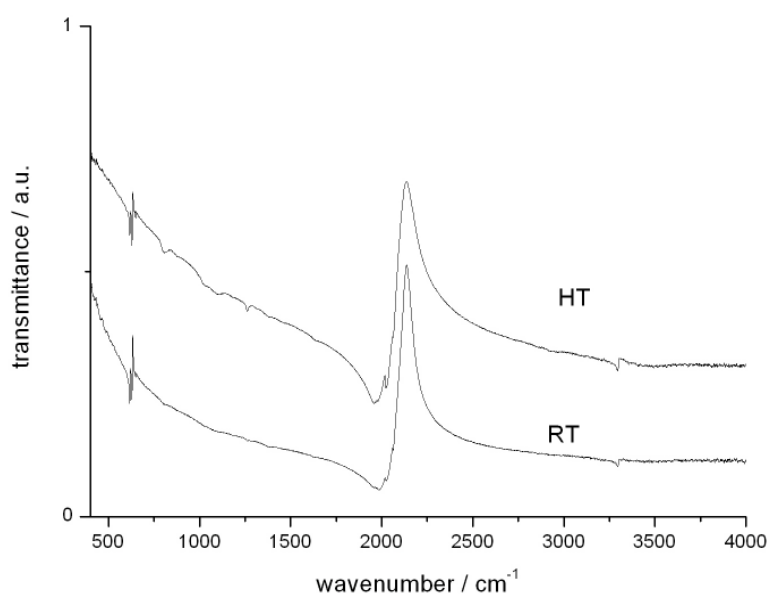


Abb. 7.2.2: IR-Spektren von  $\text{AgN}_3$  (RT und HT Polymorph) von  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$

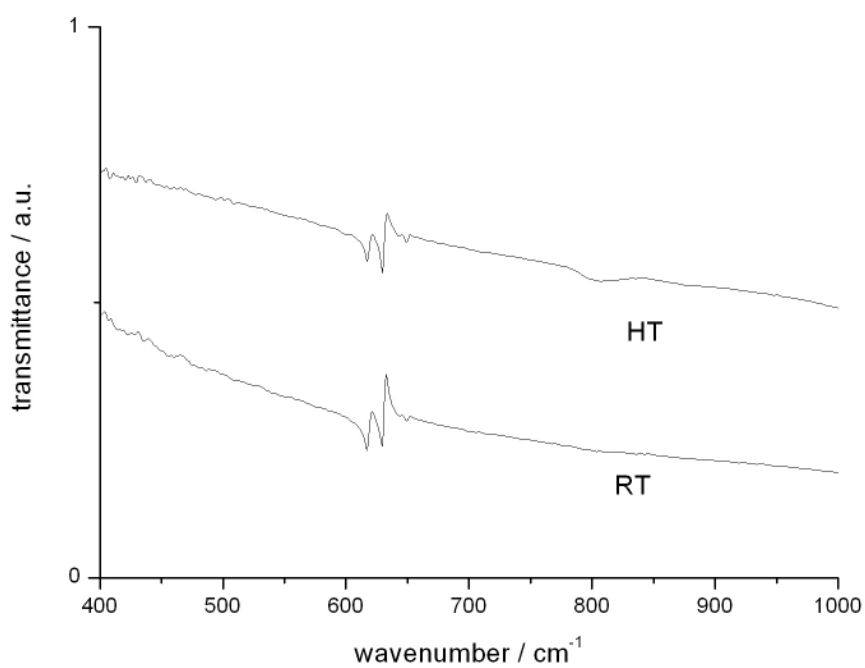
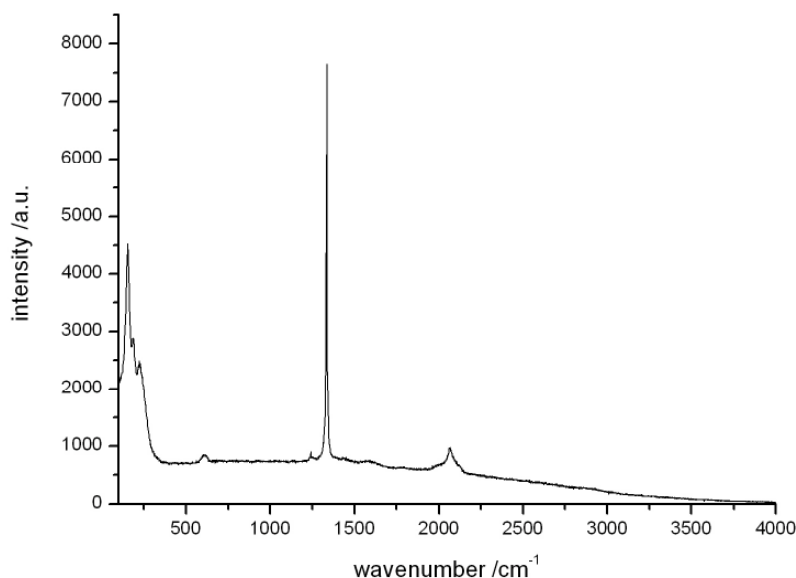


Abb. 7.2.3: IR-Spektren von  $\text{AgN}_3$  (RT, HT) zwischen  $400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$



*Abb. 7.2.4: Raman-Spektrum von RT-AgN<sub>3</sub>.*

### **Thermisches Verhalten von Silberazid**

Bis 225 °C war mittels DTA-MS-Analyse kein exzessiver Zerfall feststellbar. In einem separaten Experiment wurde mit 5 °C/min auf 170 °C geheizt und zwei Stunden bei dieser Temperatur belassen (Abbildung 7.2.5). Ein Gesamtmassenverlust von 0.05 % (0.04 mg von 73.9 mg) wurde festgestellt. Des Weiteren war ein schwach ausgeprägter aber klarer Trend erkennbar: die Probe verlor langsam an Masse. Der Massenverlust betrug 0.0016 %/min. In einem dritten Experiment wurde bis 200 °C aufgeheizt und zwei Stunden die Temperatur gehalten (Abbildung 7.2.6). Die Substanz verlor 0.5 % Masse. Bis 178 °C war wieder der lineare Massenverlust zu beobachten. Ab dieser Temperatur gehorchte der Massenabbau aber einer Exponentialfunktion. Dies ist auch bei noch höheren Temperaturen (> 250 °C) beobachtet worden. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass Silberazid bis 200 °C sehr wenig an Masse verlor (Verlust deutlich unter 1 %).

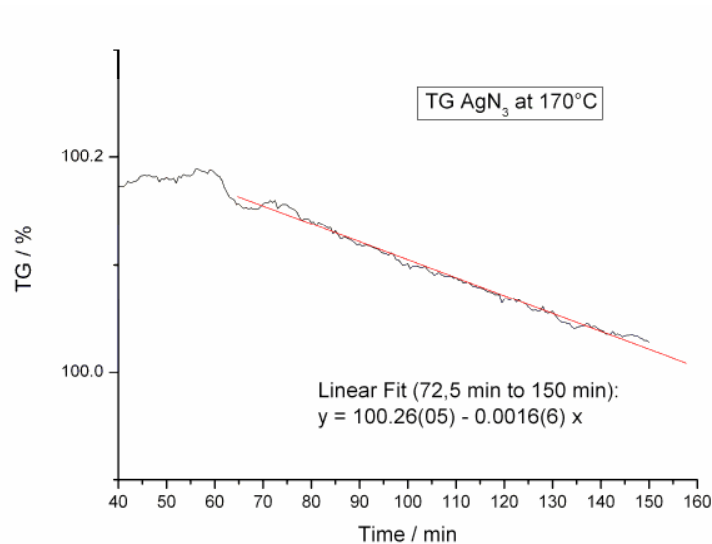


Abb. 7.2.5: TG von AgN<sub>3</sub>: Durch Aufheizen auf 170°C und zweistündigem Halten der Temperatur konnte kein großer Massenverlust festgestellt werden.

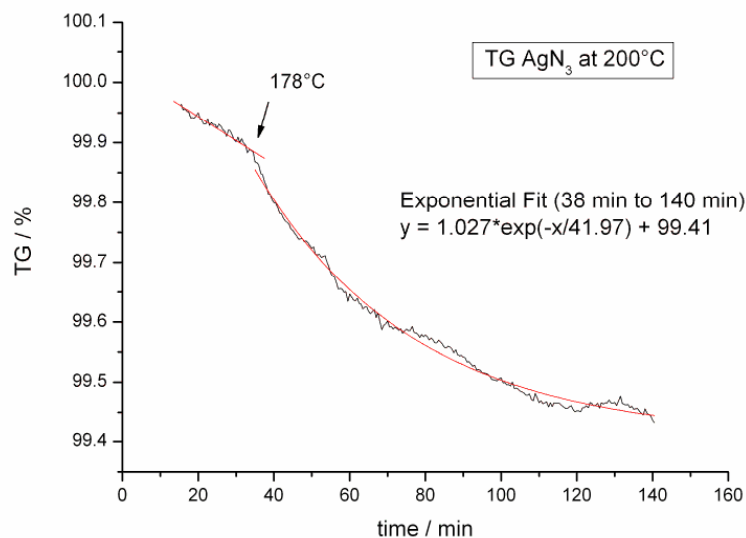


Abb. 7.2.6: TG von AgN<sub>3</sub> nach Heizen auf 200 °C und zweistündigem Halten der Temperatur

Die DSC-Messung zeigte ein irreversibles endothermes Signal mit einer Peaktemperatur von 199 °C (Abbildung 7.2.7). Weiteres Aufheizen führte zur explosiven Zersetzung. Unterhalb RT konnte bis -173 °C keine weitere Phasenumwandlung gefunden werden. Um weitere Einblicke in die Natur der Phasenumwandlung zu erhalten, wurde das Signal gegen einen Indium-Standard kalibriert. Man erhielt somit eine Umwandlungsenthalpie von 2.06 kJ/mol

und eine Umwandlungsentropie von 4.4 J/mol K. Zum Vergleich: die Zersetzungsenthalpie wurde mit 621 kJ/mol bestimmt [5].

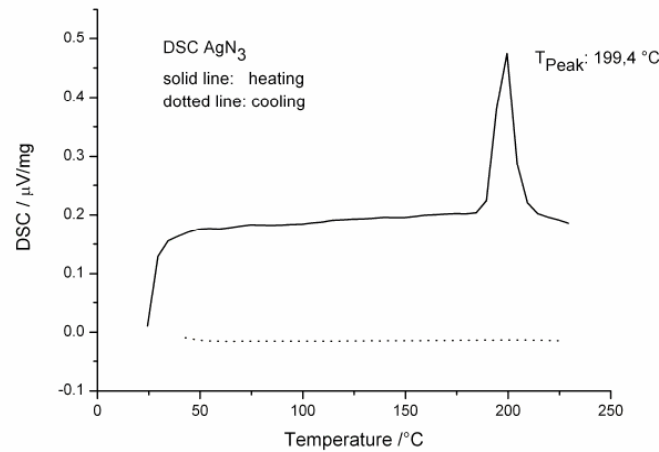


Abb. 7.2.7: Ergebnis der DSC von AgN<sub>3</sub>. Eine exotherme, irreversible Phasenumwandlung wird beobachtet.

### Elektrische und ionische Leitfähigkeit des AgN<sub>3</sub>

Das Ergebnis der Messung der ionischen Leitfähigkeit (Ag<sup>+</sup>) ist in Abb. 7.2.8 zu sehen. Besonders deutlich trat ein Sprung in der Leitfähigkeit bei 173 °C hervor. Im Zusammenhang mit den Ergebnissen aus der DTA und DSC ließ sich auch dieses Ergebnis als ein Hinweis auf die Phasenumwandlung deuten. Die Aktivierungsenergien waren vergleichbar. Über 250 °C nahm die Aktivierungsenergie einen Wert von 56.8 kJ/mol an, welcher sich dann nicht mehr änderte. Der beobachtete Sprung war somit irreversibel und bestätigte die DSC Messung. Die elektrische Leitfähigkeit an AgN<sub>3</sub> zeigte für beide Polymorphe die Charakteristik eines Isolators. Dies ist im Widerspruch zu bereits bekannten Messungen.

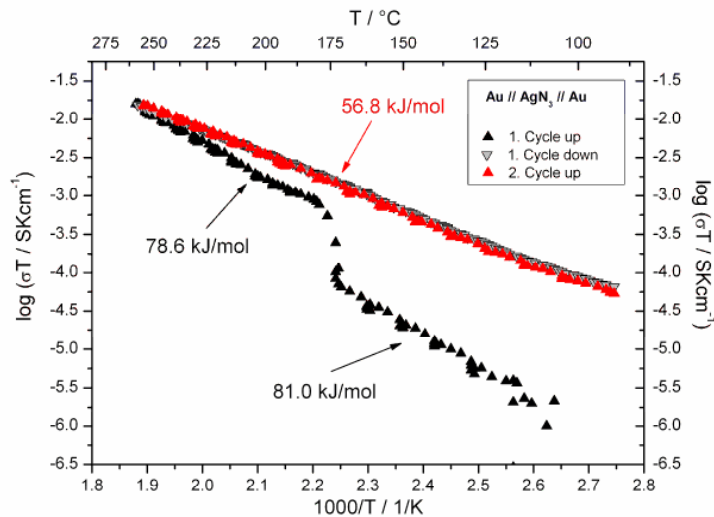


Abb. 7.2.8: Messung der Silberionenleitfähigkeit von  $\text{AgN}_3$ .

### Dichte-Messungen an $\text{AgN}_3$

Für RT- $\text{AgN}_3$  wurde eine Dichte von  $4.97 \text{ g/cm}^3$  gemessen. Die HT-Modifikation wies eine Dichte von  $4.43 \text{ g/cm}^3$  auf. Die berechneten Dichten betragen  $4.98 \text{ g/cm}^3$  für die RT-Phase und  $4.43 \text{ g/cm}^3$  für den HT-Polymorph. Bei Temperaturen über  $250 \text{ °C}$  konnte eine Zunahme der Dichte beobachtet werden. Eine Probe, ausgelagert bei  $250 \text{ °C}$ , zeigte eine Dichte von  $4.52 \text{ g/cm}^3$ . Eine andere, aufgeheizt bis  $270 \text{ °C}$ , wies eine Dichte von  $4.61 \text{ g/cm}^3$  auf. Eine Erklärung lieferte die Pulverdiffraktometrie, die klar die Präsenz von elementarem Silber bei Temperaturen über  $250 \text{ °C}$  zeigte. Die Erhöhung der Dichte war somit mit der prozentualen Zunahme von elementarem Silber zu erklären.

### *In-situ*-Pulverdiffraktometrie

Das Ergebnis der Pulverdiffraktometrie ist in Abbildung 7.2.9 gezeigt. Die *in-situ*-Messungen wurden am National Synchrotron Light Source (NSLS) am Brookhaven National Laboratory durchgeführt. Die Gitterparameter und der Existenzbereich der Modifikationen ist gegen die Temperatur aufgetragen. Im Einklang mit den Werten aus DSC, DTA und Ionenleitfähigkeit lag die Phasenumwandlung im Bereich von  $170 \text{ °C}$  und  $200 \text{ °C}$ . Es war keine Umwandlung zurück in die RT-Phase zu beobachten. Der Gitterparameter  $a$  schrumpfte bis zur Phasenumwandlung, die Parameter  $b$  und  $c$  stiegen leicht an. Insgesamt stieg das Volumen

moderat an. Während der Phasenumwandlung wurde aus der  $a$ -Achse der RT-Phase die  $b$ -Achse der HT-Phase. Die sprunghafte Zunahme des Volumens rührte somit von den Veränderungen der  $a$ -Achse. Unter den Messbedingungen der *in-situ*-Diffraktometrie war elementares Silber erst ab 240 °C zu sehen.

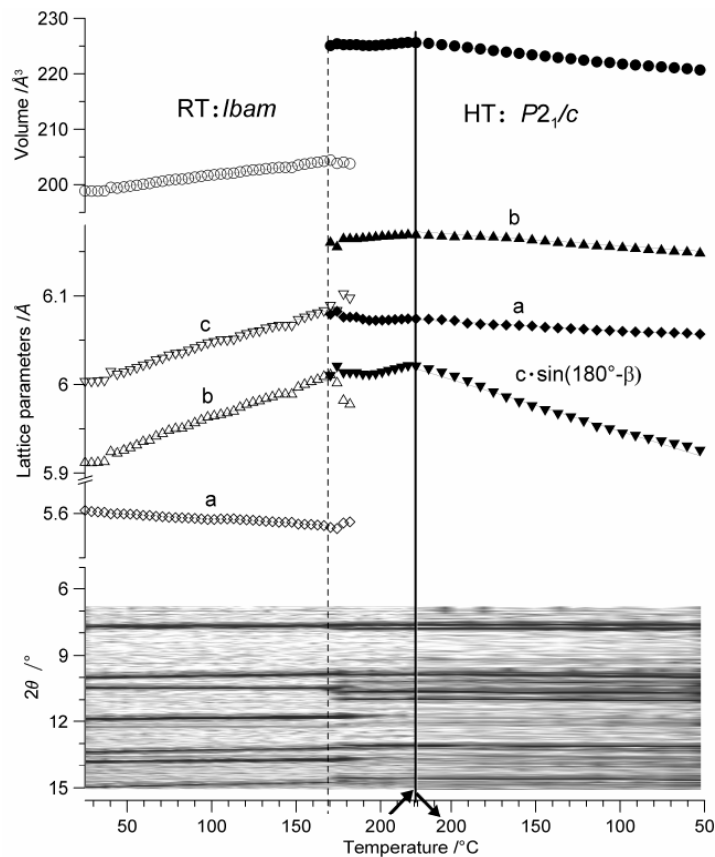


Abb. 7.2.9: Pulverdiffraktogramme, Zellparameter und Zellvolumina von  $\text{AgN}_3$  als Funktion der Temperatur im Bereich von  $T = 25 \text{ °C} \rightarrow T = 220 \text{ °C}$  (2.75 K/min)  $\rightarrow 50 \text{ °C}$  (3.86 K/min).

Das Pulverdiffraktogramm der Hochtemperaturphase des Silberazides ist in Abbildung 7.2.10 gezeigt. Das Diffraktogramm wurde an einem Mo-PSD bei einer Temperatur von 180 °C gemessen. Indizierung ergab eine monokline Zelle.



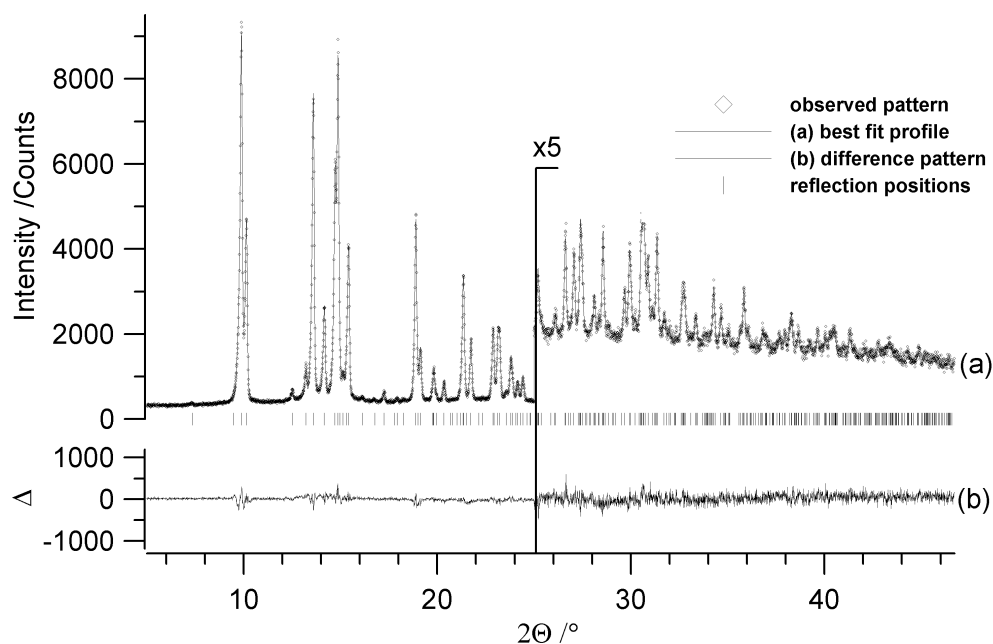


Abb. 7.2.10: Pulverdiffraktogramm und Differenzplot der Verfeinerung von HT-AgN<sub>3</sub> (P2<sub>1</sub>/c,  $a = 6.0756(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.1663(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.5729(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 114.19(0)^\circ$ ,  $V = 224.62(1) \text{ \AA}^3$ ).

### Strukturbeschreibung von HT-AgN<sub>3</sub>

Wesentliche Aspekte der Strukturaufklärung sind in den Tabellen 7.2.1-4 festgehalten. Im RT-AgN<sub>3</sub> ist das Silberatom von acht Stickstoffatomen der linearen und symmetrischen Azid-Gruppen umgeben. Es resultiert eine verzerrte quadratisch-antiprismatische Koordination. Während KN<sub>3</sub>, das als eine tetragonale Variante des CsCl-Typs beschrieben werden kann, acht äquivalente K-N-Abstände aufweist, liegt im RT-AgN<sub>3</sub> eine 4+4 Koordination vor, d.h. vier kurze und vier längere Abstände.

Im HT-Polymorph (Abb. 7.2.11-12) sind in erster Näherung die Silberatome von vier Stickstoffatomen umgeben. Die Ag-N Abstände liegen im Bereich von 2.32 - 2.47 Å und sind somit kürzer als im RT-AgN<sub>3</sub> (Ag-N: 2.56 Å). Die koordinierenden endständigen Stickstoffatome der Azid-Gruppe (N-N Abstand: 1.18(1) Å, N-N-N-Winkel: 179.6(9) °) sind mit anderen Silberatomen verknüpft. Es resultieren gewellte Schichten entlang [001]. Jede Azid-Gruppe ist somit mit vier Silber-Atomen verknüpft (je zwei an den endständigen Stickstoffatomen). Der kürzeste Ag-Ag-Abstand (3.51(1) Å) lässt sich zwischen zwei Silberatomen aus unterschiedlichen Schichten finden. Dieser Abstand ist deutlich länger als der kürzeste Kontakt in der RT-Phase (3.00(1) Å). Während dieser Abstand kürzer ist als die Summe der van-der-Waals-Radien, liegt der Ag-Ag-Abstand deutlich über diesem Wert, und Silber-Silber-Wechselwirkungen (d<sup>10</sup>-d<sup>10</sup>) können ausgeschlossen werden. Zwischen den zu

[001] parallelen Schichten befinden sich weitere kurze Ag-N-Kontakte, die von Azidgruppen über und unter den beschriebenen Schichten herrühren. Die Koordination der Silberatome wird somit auf 4+2 erweitert und der entstehende Koordinationspolyeder lässt sich als ein verzerrtes Oktaeder beschreiben. Betrachtet man die Position der Silberatome alleine, resultiert eine A B, A – Stapelung der Schichten untereinander. Die Struktur motive des HT-Silberazids lassen sich auch in den Verbindungen  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{N}_3)_2$  und  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3(\text{N}_3)_2$  finden [6]. In diesen Aziden ist die Anordnung der Kupferatome und der Azid-Gruppen sehr ähnlich.

Tabelle 7.2.1 Kristallographische Daten von HT-AgN<sub>3</sub>

	HT-AgN <sub>3</sub>
Raumgruppe	$P2_1/c$ (No. 14)
	$a = 6.0756(2)$
Zellparameter [Å, °]	$b = 6.1663(2)$
	$c = 6.5729(2)$
	$\beta = 114.19(0)$
Zellparameter [Å <sup>3</sup> ]	$V = 224.62(1)$
Z	4
T [K]	442
Molmasse [g/mol]	149.89
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	4.4324
Wellenlänge/ $\lambda$ [Å]	0.70930
Kapillardurchmesser [mm]	0.3
$R_p$ [%] <sup>[a]</sup>	4.09
$R_{wp}$ [%] <sup>[a]</sup>	5.11
$R_F^2$ [%] <sup>[a]</sup>	10.90

[a]  $R_p$ ,  $R_{wp}$  und  $R_F^2$  wie in GSAS definiert.

Tabelle 7.2.2 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Auslenkungs-  
Parameter für HT-AgN<sub>3</sub>

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	U(eq) [Å <sup>2</sup> ]
Ag	4e	0.7493(4)	0.8493(1)	0.7539(4)	0.0708(1)
N(1)	4e	0.077(1)	0.718(9)	0.679(1)	0.035(2)
N(2)	4e	0.224(1)	0.947(1)	0.691(2)	0.035(2)
N(3)	4e	0.372(1)	0.977(1)	0.705(1)	0.035(2)

Tabelle 7.2.3 Anisotropische thermische Auslenkungsparameter für Ag in HT-AgN<sub>3</sub> [Å<sup>2</sup>]

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Ag	0.0504(7)	0.0379(5)	0.1362(8)	-0.000(2)	0.0505(6)	0.003(2)

Tabelle 7.2.4 Ausgewählte Bindungslängen (Å) and Winkel (°) für HT-AgN<sub>3</sub>

---

Ag-N <sub>1</sub> (1)	2.72(1)
Ag-N <sub>1</sub> (2)	2.38(1)
Ag-N <sub>1</sub> (3)	2.47(1)
Ag-N <sub>3</sub> (1)	2.32(1)
Ag-N <sub>3</sub> (2)	2.47(1)
Ag-N <sub>3</sub> (3)	3.00(1)
N <sub>3</sub> (1)-N <sub>2</sub> (1)	1.18(1)
N <sub>2</sub> (1)-N <sub>1</sub> (1')	1.18(1)
N <sub>3</sub> (1)-N <sub>2</sub> (1)-N <sub>1</sub> (1)	179.6(9)
N <sub>3</sub> (1)-Ag-N <sub>3</sub> (2)	90.5(3)
N <sub>3</sub> (2)-Ag-N <sub>1</sub> (2)	90.9(2)
N <sub>1</sub> (2)-Ag-N <sub>1</sub> (3)	91.0(2)
N <sub>1</sub> (3)-Ag-N <sub>3</sub> (1)	92.1(2)

$N_3(1)\text{-Ag-}N_1(1)$	117.3(2)
$N_3(2)\text{-Ag-}N_1(1)$	82.6(2)
$N_1(2)\text{-Ag-}N_1(1)$	80.8(2)
$N_1(3)\text{-Ag-}N_1(1)$	82.9(2)
$N_3(1)\text{-Ag-}N_3(3)$	85.4(2)
$N_3(2)\text{-Ag-}N_3(3)$	118.9(2)
$N_1(2)\text{-Ag-}N_3(3)$	78.2(2)
$N_1(3)\text{-Ag-}N_3(3)$	76.2(2)

---

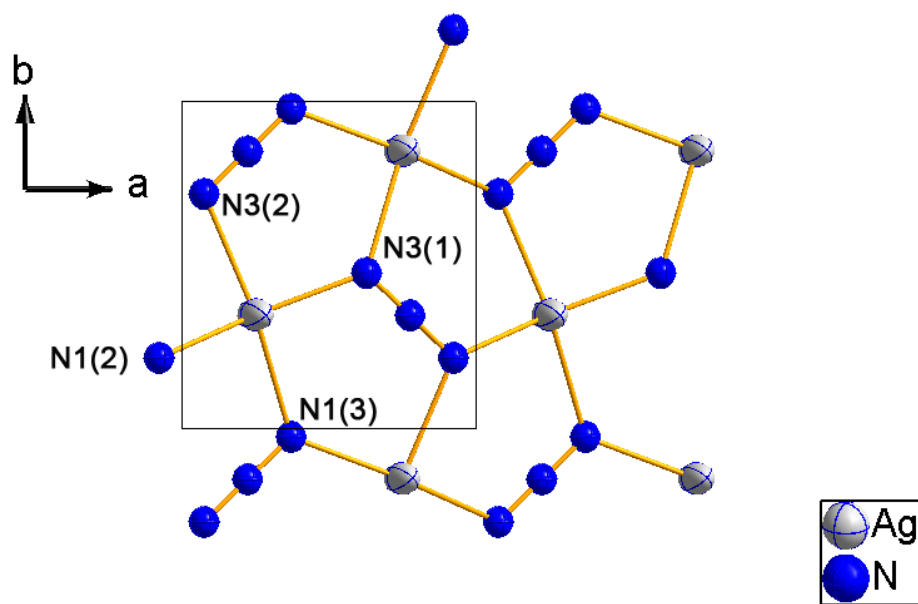


Abb. 7.2.11: Teil einer Ebene entlang [001] von HT-AgN<sub>3</sub>.

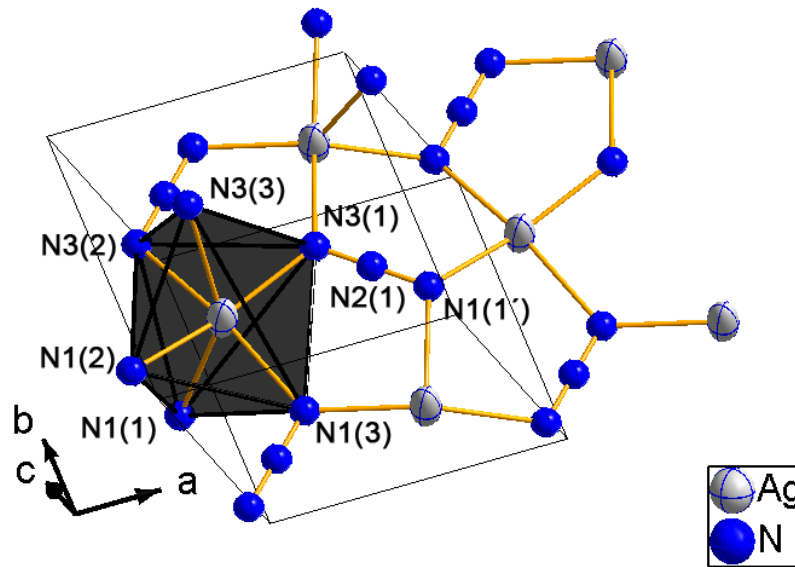


Abb. 7.2.12: Die Koordination von N um Ag in HT-AgN<sub>3</sub> entspricht einem verzerrtem Oktaeder. Dies resultiert aus der 4+2 Koordination durch die Azid-Gruppen.

### Theoretische Untersuchung

Um weitere Gemeinsamkeiten oder Unterschiede zwischen den beiden Polymorphen aufzuzeigen, wurden DFT-Bandstrukturrechnungen mittels Crystal98 durchgeführt. Die optimierte Struktur eines isolierten Azid-Anions ((GGAPBE), 6-311++G(2df,2p) Basissatz) entspricht einer linearen Gruppe mit zwei äquivalenten N-N-Abständen (1.192 Å). Die relative Anordnung der höchsten Kohn-Sham-Orbitale ist das HOMO  $1\pi_g$  ( $\epsilon = +0.034$  a.u.), sowie  $3\sigma_u$  ( $\epsilon = -0.113$  a.u.),  $4\sigma_g$  ( $\epsilon = -0.164$  a.u.) und  $1\pi_u$  ( $\epsilon = -0.184$  a.u.). Die partiellen Ladungen verteilen sich wie folgt: -0.15 befinden sich auf dem mittleren N-Atom, je -0.40 auf den beiden endständigen N-Atomen. 0.05 Elektronen konnten nicht zweifelsfrei einem Atomrumpf zugeordnet werden. Der anionische Charakter und die Ordnung der Orbitale bleiben in beiden kristallinen Silberazid-Polymorphen erhalten. Dies ist an den partiellen und totalen Zustandsdichten gut zu erkennen (Abb. 7.2.13). Allerdings ist das degenerierte HOMO des Anions über einen Bereich von 0.2 a.u. aufgespalten. Es wird von einem scharfen Peak der partiellen DOS der Ag 4d-Orbitale separiert. Neben diesem scharfen Signal tragen die Silber d-Funktionen auch klar zu den  $1\pi_u$  anionischen Zuständen bei. Die Bänder, welche den  $3\sigma_u$  MO zugeordnet sind, zeigen nur eine geringe Dispersion und sind durch eine klare Lücke von den anderen Bändern getrennt. In der DOS darunter (- 0.5 a.u.) befindet sich ein Gebiet,

welches durch Überlappung der aufgespaltenen  $1\pi_u$  und der mehr dispersen  $4\sigma_g$  Bänder entsteht. Die Charakterisierung der Bänder der RT-Phase unterhalb des Fermi-Niveaus ist im Einklang mit bereits publizierten Interpretation. Allerdings müssen die Aussagen bezüglich der Bindungseigenschaften mit Vorsicht betrachtet werden. Die Basis-Abhängigkeit der Mullikan-Populationsanalyse legt nahe, dass Basissatz-Effekte mit berücksichtigt werden müssen. Die Mischung der Ag d- und N s- und p- Basis-Funktionen kann zwei Gründe haben. Entweder besteht eine gewisse kovalente Bindung oder die Ag d-Funktionen wirken zur Beschreibung des Azid-Anions als diffuse Basisfunktionen. Die berechneten Energien der zwei Phasen unterscheiden sich nur um 1.2 kJ/mol wobei die RT-Phase die stabilere ist. Die Summe der partiellen Ladungen der Stickstoffatome  $-1.29$  (N1:  $-0.51$ ; N2:  $-0.32$ ; N3:  $-0.46$ ) bleibt unverändert. Von der Bandstrukturechnung sowie der partiellen Ladungen,  $\Delta\rho$  und der ELF können keine grundlegenden Unterschiede in den beiden Polymorphen ausgemacht werden.

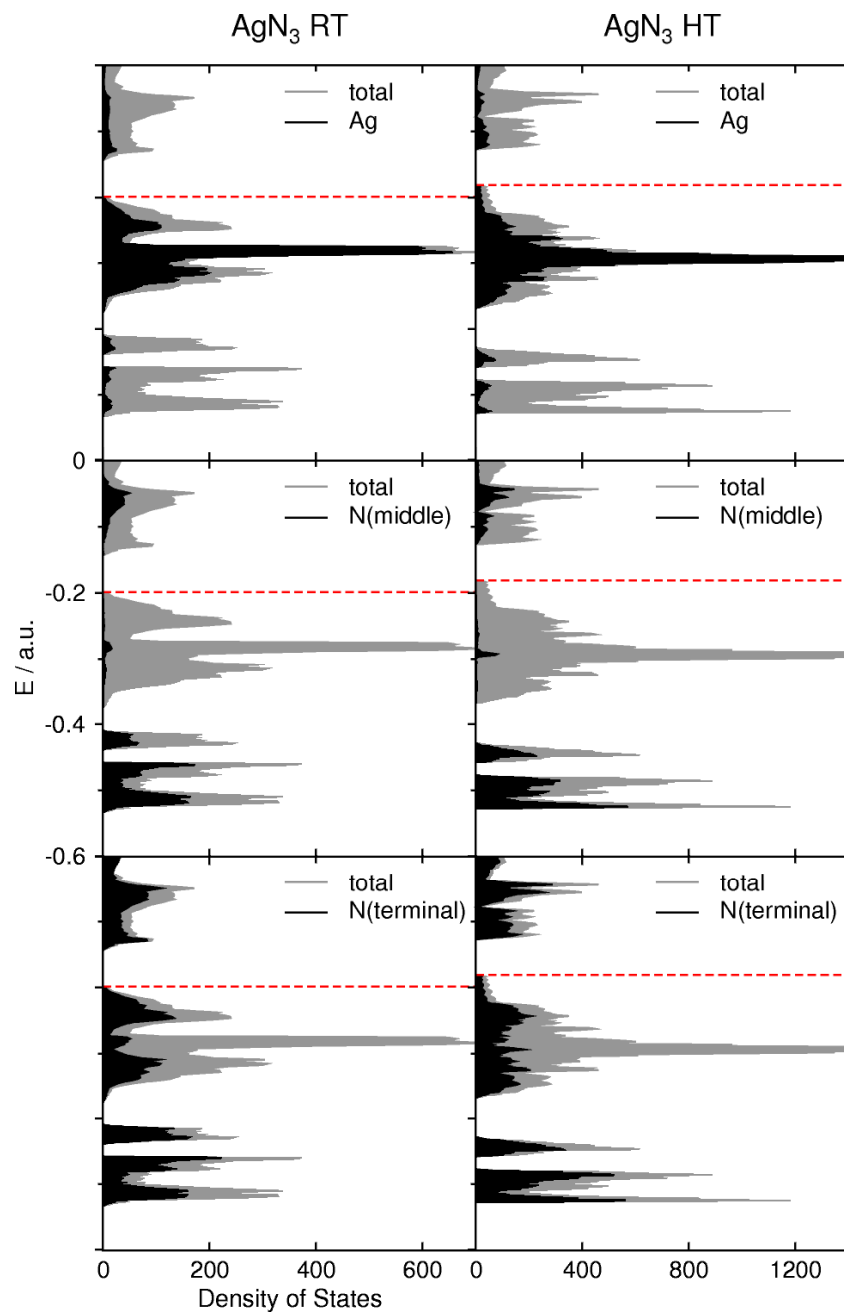


Abb. 7.2.13: Totale (grau) and partielle (schwarz; Ag: 1<sup>st</sup> Reihe; N(Mitte): 2<sup>nd</sup> Reihe; N(endständig): 3<sup>rd</sup> Reihe) Zustandsdichten der RT (linke Spalte) und der HT (rechte Spalte) Phase von AgN<sub>3</sub>. Die gestrichelte Linie markiert das Fermi-Niveau.

## Diskussion der Ergebnisse

Die Hochtemperaturmodifikation von Silberazid ergab sich durch eine endotherme und quasi-irreversible Umwandlung des RT-Polymorphes. Die Symmetrie der HT-Phase ist bezüglich der RT-Phase erniedrigt ( $P2_1/c$  vs.  $Ibam$ ). Somit folgte diese Umwandlung nicht den bekannten Resultaten der Azide von Rubidium und Cäsium, wo hochsymmetrische kubische HT-Phasen erhalten wurden [7]. Noch allgemeiner betrachtet folgte diese Phasenumwandlung nicht der *Landau*-Regel. In einer statistischen Analyse aller bisher bekannten HT-Phasenumwandlungen zeigte sich, dass in 10.4 % aller Beispiele eine niedrigere Symmetrie erhalten wurde [8]. Die Umwandlungstemperatur war nicht exakt zu fassen. Je nach Methode und Aufheizrate liegt sie zwischen 170 – 200 °C (TGA (10 K/min) 185 °C, DSC (20 K/min) 199 °C, Ionenleitfähigkeitsmessung (1 K/min) 173 °C, *in-situ*-Pulverdiffraktometrie (2.75 K/min) 170 °C). Kinetische Faktoren beeinflussten die beobachtete Umwandlungstemperatur. Des Weiteren ist bekannt, dass bei Aziden auch die freie Oberfläche einen starken Einfluss auf die Reaktionskinetik ausübt, was allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht wurde. Die tiefste Temperatur der Phasenumwandlung ergab sich bei den langsamsten Aufheizraten und somit wurde 170 °C als die kritische Temperatur betrachtet. Die Irreversibilität der Umwandlung zeigte sich daran, dass trotz längerem Tempern (24 h) der HT-Polymorphes bis zu 150 °C keine Rückumwandlung mehr zu beobachten war. Nach den theoretischen Untersuchungen sind beide Phasen Minima auf der Energiehyperfläche und unterscheiden sich bezüglich ihrer Energie nur durch 1.2 kJ/mol. Der ermittelte Wert in der DSC-Untersuchung war 2 kJ/mol. Bezüglich der DOS waren kaum Unterschiede in beiden Polymorphen festzustellen. Beide Verbindungen sind ionische Substanzen, was auch durch die experimentell bestimmte elektrische und ionische Leitfähigkeit belegt wurde.

Die Ag-N-Bindungsstärke verhinderte das Einsetzen einer freien Rotation des Azid-Anions. Diese Dynamik führte im Falle der schweren Alkalimetallazide (Rb, Cs) zu Hochtemperaturmodifikationen mit kubischer Metrik. Eine gewisse Dynamik der Azidgruppe konnte allerdings auch im Silberazid nicht ausgeschlossen werden. Die Entropie, welche aus den DSC-Daten bestimmt wurde, betrug 4.4 J/mol K. Ein ähnlicher Wert wurde für  $TlN_3$  festgestellt (4.2 J/mol K). Beide Werte sind geringer als die für die Alkalimetallazide (8.0 und 7.5 J/mol K) [9]. Demnach ist anzunehmen, dass nur eine eingeschränkte Beweglichkeit der Azidgruppe möglich ist. Tatsächlich wurde im Falle des Thalliumazides auch nur ein „flipping“ Mechanismus diskutiert. Durch die *in-situ*-Messungen konnten keine Hinweise auf das Auftreten von  $Ag_3N$  (Silbernitrid) gefunden werden. Silberazid zeigt somit „nur“



strukturelle Polymorphie. Dies ist allerdings bei vielen kristallinen Explosivstoffen beobachtet worden. Die endotherme Natur und die Irreversibilität der Phasenumwandlung sind allerdings bisher nicht befriedigend zu erklären. Ein Ansatz zur Deutung ist die Berücksichtigung des geringen Stickstoffverlustes während der Phasenumwandlung. Dies könnte zu einer gewissen Substöchiometrie ( $\text{Ag}(\text{N}_3)_{1-x}$ ) führen bzw. zur Ausscheidung von kolloidem elementarem Silber. Somit wäre HT-Silberazid als eine neue Verbindung zu definieren und nach der Phasenregel nicht mit RT-Silberazid verwandt.

### **Die Ergebnisse im Licht des Explosionsverhaltens des Silberazides**

Silberazid ist ein wichtiges Studienobjekt im Rahmen der modernen Detonationsforschung. Obwohl viele Arbeiten zu diesem Thema publiziert sind, ist die exakte Natur der ablaufenden Prozesse nur unzureichend beschrieben. Kürzlich wurde die Theorie des „chain mechanism“ eingeführt [10]. Diese Theorie fußt auf Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften von Silberazid kurz vor der Explosion. Eine genauere Beschreibung ist in der Literatur zu finden. Mit Hilfe der durchgeführten theoretischen Berechnungen kann keine mikroskopische Erklärung für das Verhalten bei der Explosion gegeben werden. Zumindest während der rein thermischen Aktivierung scheint die elektronische Struktur nicht verändert zu werden. Dieses Faktum steht allerdings im Widerspruch zu den Resultaten im Rahmen der „chain mechanism“ – Theorie. Es wurde behauptet, dass Silberazid vor dem mechanisch-thermischen Zerfall eine elektronische Leitfähigkeit von  $10^3$  S/cm aufweist. Dies kann mit den hier vorgestellten Ergebnissen nicht gedeutet oder belegt werden. Theoretische und experimentelle Daten weisen Silberazid zu jedem Zeitpunkt als einen elektronischen Isolator aus.

Durch *in-situ* Diffraktometrie konnte gezeigt werden, dass die a-Achse des RT-Polymorph beim Aufheizen anormales Verhalten zeigt (Tabelle 6.2.5). Somit sind der Einfluss von Stress und Strain nicht zu vernachlässigen. Anormales Verhalten, Volumensprung und Symmetriereduktion führen zu einer hohen Defektkonzentration im kristallinen Gitter. Der Einfluss von mechanischem Stress ist auch beim Ammoniumnitrat diskutiert worden. Dort ist bekannt, dass Phasenumwandlungen und damit verbundene Volumensprünge die Langzeit-Stabilität erheblich beeinträchtigen [11].

Auch die Zunahme der Silberionen-Leitfähigkeit während der Phasenumwandlung ist von Interesse. Die Gewährleistung einer hohen Konzentration mobiler Silberionen ist Voraussetzung für das Anwachsen von Clustern aus elementarem Silber. Diese Silberkeime sind die Katalysatoren für den weiteren Zerfall des Azids [12].

Tabelle 6.2.5: Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten von RT-AgN<sub>3</sub>. Die a-Achse zeigt anomales Verhalten

Parameter	Koeffizient / K <sup>-1</sup>
<i>a</i>	-1.02 x 10 <sup>-4</sup>
<i>b</i>	6.15 x 10 <sup>-4</sup>
<i>c</i>	5.83 x 10 <sup>-4</sup>
Volumen	3.65 x 10 <sup>-2</sup>

Dies ist ein wichtiges Ergebnis bezüglich makroskopisch-mechanischer Einflüsse auf das Explosionsverhalten. Durch den Volumensprung während der Phasenumwandlung, belegt durch Strukturlösung und Dichtemessung, zeigt HT-AgN<sub>3</sub> wieder mehr Ähnlichkeit zu den Strukturen der Alkalimetallazide. Die Auftragung der Metall-Ionenradien gegen das Zellvolumen (Abb. 6.2.14) gibt für einige monovalenten Azide näherungsweise eine Gerade. Das Volumen von HT-AgN<sub>3</sub> nähert sich nun wieder dieser groben Regel.

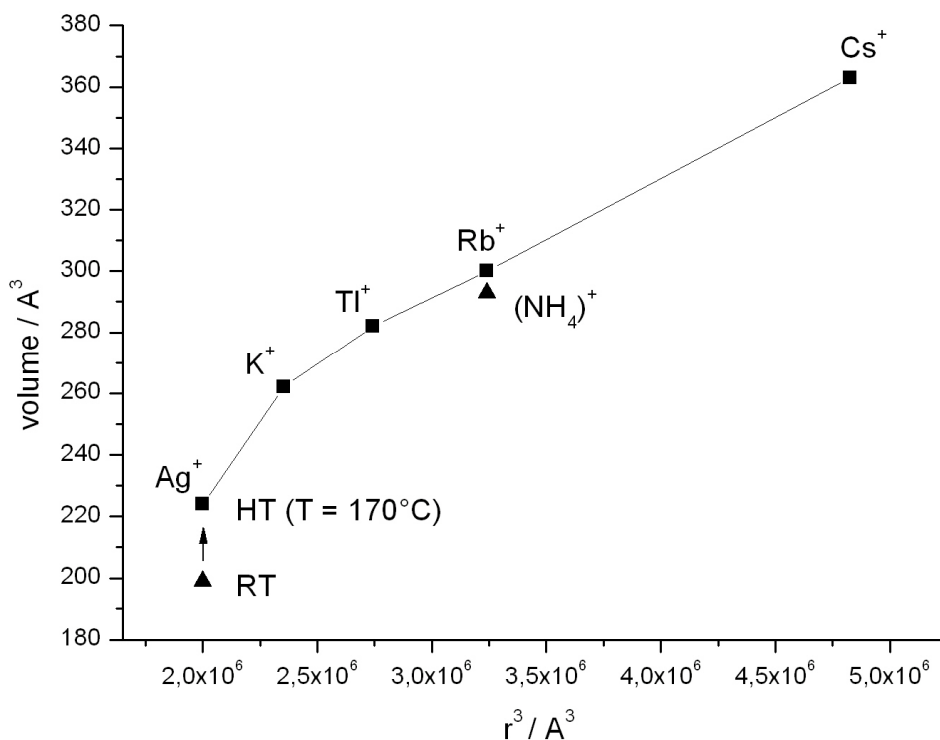


Abb. 6.2.14: Zellvolumen der kristallinen Azide gegen die Ionenradien der Metallionen.

Ein weiterer Hinweis wird durch ein Vergleich des Ganges der Volumina der Metallhalogenide (einschließlich Azide) gegeben. Die Volumina der Verbindungen MX (M = Na, K, Rb, Ag; X = F, Cl, Br, I und N<sub>3</sub>) stehen nach Normierung in einem linearem Zusammenhang. Wählt man willkürlich die Rubidiumhalogenide zum Ausgangspunkt der Vergleiche, indem man für sie den Faktor 1 setzt, so lässt sich die gefundene Beziehung anschaulich darstellen (Abb. 6.2.15).

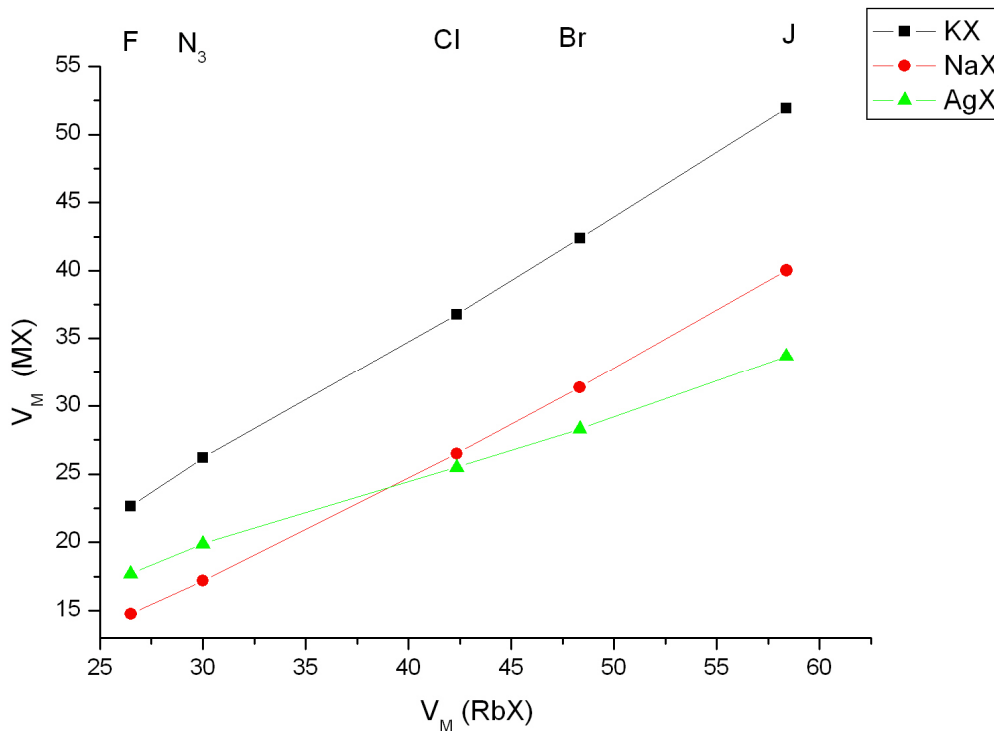


Abb. 6.2.15: Volumen der ionischen Verbindungen MX (M: Na, K, Ag; X: F, I, N<sub>3</sub>) gegen die Normierung von RbX.

Es zeigt sich nun, dass sich sowohl für Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> als auch für Ag<sup>+</sup> eine lineare Beziehung bezüglich Rb<sup>+</sup> ergibt [13]. Erwartungsgemäß liegt das Volumen des AgF zwischen dem von NaF und KF. Während die Volumina der entsprechenden Na<sup>+</sup>- und K<sup>+</sup>-Salze auch weiterhin nahezu parallel verlaufen, liegt im Falle des Ag<sup>+</sup> eine deutliche Abweichung vor. Das Volumen ändert sich vom Fluorid zum Iodid nicht so stark wie im Falle der Alkaliverbindungen. Nur beim Fluorid hat die Natriumverbindung das deutlich kleinere Volumen. Beim Azid liegen die Volumina schon sehr nahe, bei den anderen Verbindungen kehren sich die Verhältnisse sogar um.

Dies erklärt sich folgendermaßen: Mit steigender Masse werden die Halogenidionen zunehmend stärker polarisierbar. Das Silberion ist mit seiner „18er-Schale“ stärker polarisierbar als z.B. das Natriumion. In den Silberverbindungen findet daher eine erhebliche gegenseitige Beeinflussung vom Anion und Kation statt. Hand in Hand damit geht eine Verkleinerung von Kation- und Anionraum. So kommt es, dass die Silbersalze ein zunehmend größeres Minus an Raumerfüllung gegenüber den Alkaliverbindungen zeigen, obwohl an sich, wie bei den Fluoriden gezeigt, das Silberion eine größere Raumfüllung hat als das Natriumion.

Durch den belegten „flipping-Mechanismus“ (gehinderte Rotation) des nicht-sphärischen Azidanions kann nun diese Polarisierung wahrscheinlich teilweise aufgehoben werden. HT-AgN<sub>3</sub> muss eine geringere Dichte bzw. ein größeres Volumen haben.

### **Zusammenfassung**

Silberazid zeigt eine Phasenumwandlung bei 170 °C. Die Umwandlung verläuft endotherm und irreversibel. Bei dieser Temperatur ist keine signifikante Zersetzung zu beobachten. Die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften zeigte, dass danach eine gute Ionenleitfähigkeit vorlag. Des Weiteren handelt es sich bei der Hochtemperaturphase um einen elektrischen Isolator. Die Eigenschaften und der endotherme Charakter der Umwandlung wurden durch theoretische Rechnungen bestätigt. Die Resultate stehen aber im Widerspruch zu anderen publizierten spektroskopischen Ergebnissen, welche im Rahmen des Explosionsverhaltens des Silberazids publiziert wurden.

Des Weiteren muss festgehalten werden, dass die beobachteten Effekte in Silberazid nur marginal mit den Ergebnissen am Silberisocyanat zusammenhängen. In beiden Fällen war die Rückumwandlung zur RT-Phase stark kinetisch gehemmt. Als einziges kristallines Zerfallsprodukt entstanden Silber-Nanokristalle. Beide Verbindungen waren moderate Silberionenleiter und im Anionenteilgitter wurde dynamisches Verhalten gefunden.

### **Literatur**

- [1] F.P. Bowden; J. McAuslan, Nature, 1956, 178 A, 408-410
- [2] G.-C. Guo; Q.-M. Wang; T. C. W. Mak, J. Chem. Cryst. 1999, 29, 561
- [3] K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. 1974, 409, 311

- [4] C.M. Pereira; M.M. Chaudhri, *Phil. Mag. A* 1988, 57/2, 173
- [5] P. Gray; T.C. Waddington, *Proc. R. Soc. Lond. A* 1957, 241, 110
- [6] I. Agrell, *Acta Chem. Scand.* 1966, 20, 1281
- [7] U. Müller, *Structure and Bonding* 1973, 13-16, 141
- [8] P. E. Tomaszewski, *Phase Transitions* 1992, 38, 221
- [9] A. Fuith, *Phase Transitions* 1997, 62, 1
- [10] B. P. Aduiev; E. D. Aluker; V. G. Kriger; A. Yu. Zakharov, *Solid State Ionics* 1997, 101-103, 33-36.
- [11] M. Herrmann; W. Engel, *Mat. Sci. Forum* 1996, 228-231, 359
- [12] B. Reitzner; J. V. R.Kaufman; E. F. Bartell, *J. Phys. Chem.* 1962, 66, 421.
- [13] W. Hückel, *Anorganische Strukturchemie*, F. Enke Verlag Stuttgart, 1948

### 7.3 Untersuchungen im System Ag-N-H

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, existiert von Silberazid eine HT-Modifikation. Im Zuge der Untersuchung der Phasenumwandlung war auszuschließen, dass es sich hierbei um eine Zersetzungsreaktion handelt, etwa zum Nitrid.  $\text{Cu}_3\text{N}$  und  $\text{Cd}_3\text{N}_2$  lassen sich durch Zersetzung der Azide einfach erhalten. Dasgleiche gilt auch für stabile Nitride wie GaN. Insbesondere die Nähe von hypothetischen „ $\text{Ag}_3\text{N}$ “ zu Kupfernitrid ließ diese Möglichkeit auch im System Ag-N nicht grundsätzlich als unwahrscheinlich erscheinen.

Im Rahmen entsprechender eigener Versuche hat sich herausgestellt, dass  $\text{Ag}_3\text{N}$  (Silbernitrid) nicht durch Zersetzung des Azides erhalten werden kann, weder bei Normaldruck noch unter dynamischem Vakuum. Stets wurde nur die HT-Phase oder elementares Silber isoliert.

Es sei in diesem Zusammenhang angemerkt, dass auch der Weg über die Tieftemperaturabscheidung von aktiviertem Silber und aktiviertem Stickstoff nicht zum Nitrid führte, obwohl dies für die metastabilen Alkalimetallnitride  $\text{Na}_3\text{N}$  und  $\text{K}_3\text{N}$  gelungen ist [1]. Untersuchungen von *D. Fischer* belegen, dass im Bereich von  $-196\text{ °C}$  bis  $0\text{ °C}$  keine Verbindungsbildung festzustellen ist. Oberhalb RT ließ sich nur das Vorliegen von elementarem Silber belegen. Da diese beiden Ergebnisse nahe legen, dass im binären System Ag-N außer  $\text{AgN}_3$  keine weitere Verbindung auftritt, haben wir uns genauer mit dem Kenntnisstand über „ $\text{Ag}_3\text{N}$ “ befasst.

Die ersten Arbeiten an Silber-Stickstoff-Verbindungen wurden 1722 von *J. Kunkel von Löwenstein* durchgeführt. Er erhielt explosive Produkte durch Eindampfen einer ammoniakalischen Silberoxid-Lösung. Das tiefschwarze Präparat wurde als „fulmen proecipitatum“ bezeichnet. Später wiederholte Berthollet diese Experimente und erhielt ebenfalls explosive schwarze Pulver [2]. Seitdem ist das Produkt auch als „Bertholletsches Knallsilber“ bekannt („fulminating silver“ im englischen Sprachgebrauch) [3,4]. Das „fulminating silver“ sollte allerdings nicht mit Silberfulminat ( $\text{AgCNO}$ ) verwechselt werden, welche als das Silbersalz der korrespondierenden Säure HCNO wohlbekannt und strukturell gut untersucht ist. Die ähnlichen Namen resultieren aus der Tatsache, dass beide Verbindungen explosiv sind.

Weitere Arbeiten am Knallsilber zeigten, dass diese Verbindung auch durch Reaktion von anderen Silbersalzen ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ) mit KOH in wässrigem Ammoniak ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) erhalten werden kann [5-8]. Trotz dieses offensichtlichen Gefahrenpotentials wird bis heute „Tollens Reagenz“ in der Industrie und in der akademischen Forschung („Silberspiegelprobe“) ohne

größere Vorsichtsmaßnahmen verwendet [9]. Dies führte schon mehrfach zu schweren Unfällen aufgrund unerwarteter Explosionen [10-14]. Anhand chemischer Analysen an dem brennenden schwarzen Material wurde die Formel „Ag<sub>3</sub>N“ vorgeschlagen [7,8,15]. Allerdings wurden auch Bruttoformeln wie z.B. „Ag<sub>2</sub>NH“, „AgN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>“ and „AgN<sub>2</sub>H“ diskutiert [16]. Mehrere kristalline Nebenprodukte wurden im Laufe der Zeit identifiziert: Ag, Ag<sub>2</sub>O, Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [3,4,10,17]. Daneben wurde die Anwesenheit von AgNH<sub>2</sub> (Silberamid) und Ag<sub>2</sub>NH (Silberimid) postuliert [18-20]. Es ist deshalb sofort ersichtlich, dass das heterogene „Knallsilber“ verschiedene Eigenschaften und Zusammensetzungen aufweisen kann, je nach dem unter welchen Bedingungen es angefallen ist (Ausgangsstoffe, NH<sub>3</sub>-Konzentration, pH-Wert, Atmosphäre, Temperatur). Bereits diese Erfahrung spricht eigentlich gegen eine einheitliche Verbindung. Dennoch herrscht Übereinstimmung in der Überzeugung, dass im wässrigem Ammoniak die komplexe Verbindung Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH als Intermediat vorliegt [4,10,17,21,22]. Sobald Ammoniak aus dieser wässrigen Lösung von Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH verdunstet (offenes System), bildet sich schließlich eine schwarze explosive Verbindung. Im geschlossenen Gefäß bleiben die Lösungen dagegen längere Zeit stabil, d.h. klar und farblos. Die Instabilität im offenen System wurde zum einen mit der Acidität des Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>-Kations [17,22], zum anderen mit der mangelnden Affinität von Ag<sup>+</sup> zu Wasser oder OH<sup>-</sup>-Anionen [22] erklärt.

Schließlich zeigte *Franklin* in seinen Arbeiten, dass ein Knallsilber unbestimmter Zusammensetzung auch durch Umsetzung von AgNO<sub>3</sub> mit KNH<sub>2</sub> in flüssigem Ammoniak erhalten werden kann [23].

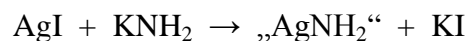
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Begriff „Knallsilber“ auf Präparate unterschiedlicher Genese und Zusammensetzung angewandt wird. Allerdings entstammen diese den Systemen Ag-N-H und Ag-N-H-O. Im binären System Ag-N konnten diese mit „Knallsilber“ assoziierten Phänomene bisher nicht beobachtet werden. Da Knallsilber oft mit Silbernitrid gleichgesetzt wird, erscheint es wenig sinnvoll, Sauerstoff oder Feuchtigkeit mit in das System einzubeziehen. Die vorliegenden Untersuchungen beziehen sich daher auf das ternäre System Ag-N-H.

### **Umsetzung von AgI mit KNH<sub>2</sub>**

Farbloses Kaliumamid wurde durch Umsatz von elementarem Kalium im flüssigen Ammoniak bei RT hergestellt. Die Reaktion wurde durch Platinpulver katalysiert. Die Reaktion wurde in einer Hochdruckfritte, welche mit Young-Hähnen verschlossen werden

kann, unter dem Eigendruck von Ammoniak bei RT durchgeführt. Nach einigen Stunden hatte sich die anfangs tiefblaue Lösung entfärbt. Umsetzungen bei tieferen Temperaturen ( $< 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) verlangsamten die Reaktion deutlich. Die Lösung wurde über eine Glasfritte abfiltriert und so vom Pt-Pulver befreit. Anschließend wurde Ammoniak entfernt und man erhielt das farblose Amid. Das Amid wurde in Ampullen gelagert oder sofort verbraucht, da es sonst mit Spuren von Feuchtigkeit sofort zu einem gelben Pulver reagierte (mittels Pulverdiffraktometrie war aber keine Änderung an der Qualität zu erkennen). Die anderen Amide wurden entsprechend hergestellt.

Das farblose Amid wurde mit trockenem Silberiodid (AgI) in ein verschließbares Zweischenkelgefäß gegeben. *Beide Edukte dürfen nicht vermörsert oder zusammen geschüttelt werden, da sonst Selbstentzündung oder Explosion eintritt.* Auf das Eduktgemenge wurde bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  Ammoniak aufkondensiert und das Schlenkgefäß mit Younghähnen geschlossen. Während des Aufwärmens wurde der Ansatz gerührt. Es bildete sich eine schwarze Verbindung:



Das unlösliche Produkt wurde mehrfach mit Ammoniak gewaschen und gefiltert und vom Nebenprodukt (leicht lösliches KI) befreit. Alle Versuche, das schwarze Produkt zu isolieren, schlugen fehl. *Es stellte sich heraus, dass dieser Feststoff im trockenen Zustand hochexplosiv ist,* und es wurden keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

Eine 1:1 Mischung von AgI und  $\text{KNH}_2$  wurde in eine Hochdruck-Glaskapillare (Hilgenberg-Glas Nr. 14) eingefüllt. Ammoniak wurde einkondensiert und die Kapillare unter Ammoniakgas abgeschmolzen. Die Kapillare wurde auf RT aufgewärmt, es bildete sich eine schwarze Verbindung. Flüssiger Ammoniak stand in der Kapillare unter seinem Eigendruck. Untersuchungen mittels Pulverdiffraktometrie ergaben, dass ausschließlich KI und elementares Silber als kristalline Bestandteile vorlagen (siehe Abbildung 7.3.1). Allerdings lässt sich aus dem Verlauf des Untergrundes die Aussage ableiten, dass auch noch amorphe Bestandteile im Produktgemenge existierten. Eine quantitative Phasenanalyse (implementiert im Programm GSAS) ergab, dass bei RT KI und Ag ungefähr im Verhältnis 1: 0.3 vorlag. Da die Edukte im Verhältnis 1:1 eingewogen wurden, ergab sich, dass „Knallsilber“ bei RT aus elementarem kristallinem Ag und mindestens einer weiteren amorphen Silberverbindung bestehen dürfte. Hypothetisches „AgNH<sub>2</sub>“ war somit bei RT nicht stabil.



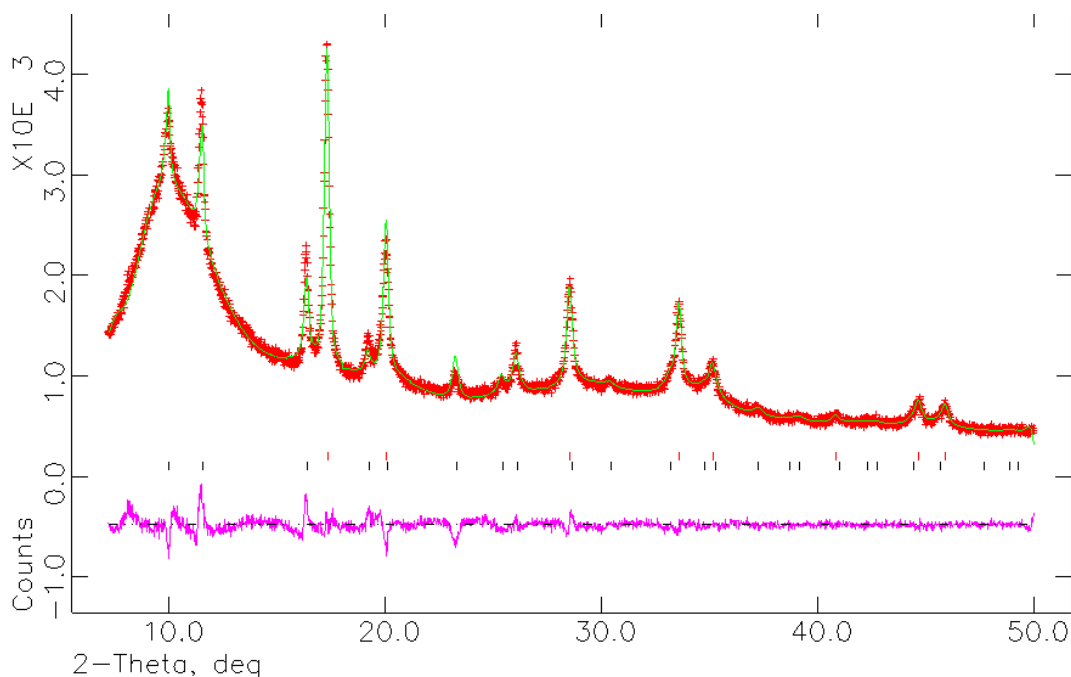
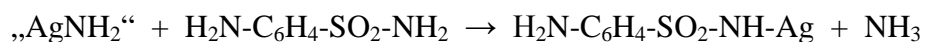


Abb. 7.3.1: Pulverdiffraktogramm des „AgNH<sub>2</sub>“ bei RT. Nur KI und Ag können nachgewiesen werden.

### Chemische Reaktivität von Knallsilber

Zur Untersuchung der Reaktivität dieser Verbindung wurde eine Transaminierung durchgeführt. Frisch hergestelltes „Silberamid“ wurde vom Nebenprodukt KI befreit und eine Lösung im flüssigen NH<sub>3</sub> auf RT erwärmt. Anschließend wurde erneut eingekühlt (-78 °C) und der Niederschlag mit der organischen Ammonosäure Sulfanilamid in flüssigem Ammoniak umgesetzt:



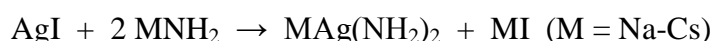
Es fand eine Säure-Base-Reaktion statt. „Knallsilber“ ging in Lösung. Nach Abtrennen vom schwarzen Rückstand (elementares Ag) durch Filtern bildete sich beim Stehenlassen der klaren Lösung farbloses Silbersulfanilamid. Dieses wurde von Ammoniak befreit. Die kristalline Verbindung war stabil gegen Luftfeuchtigkeit und Wasser, allerdings stark lichtempfindlich. Diese Kristallstruktur ist im Anhang dokumentiert.

In einem weiteren Experiment wurde „Knallsilber“ mit der anorganischen Ammonosäure NH<sub>4</sub>I zur Reaktion gebracht. Eine Umsetzung von „Knallsilber“ mit überschüssigem NH<sub>4</sub>I lieferte das komplexe Iodid (NH<sub>4</sub>)AgI<sub>2</sub>×8 NH<sub>3</sub>.



Beide Reaktionen waren geeignet, das brisante „Knallsilber“ effektiv zu vernichten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle explosiven Proben auf diese Weise entsorgt.

Umsetzung von AgI mit der doppelten Menge an Alkalimetallamid lieferte die Amidoargentate der Alkalimetalle:



Die komplexen Amide des Silbers sind farblose Verbindungen, sie sind nur unter einer Ammoniak-Atmosphäre stabil. Unter Argon erfolgt sofortige Schwarzfärbung und auf den Kristallen lässt sich eine Schicht elementaren Silbers nachweisen. Dies wurde durch Röntgenbeugung am Einkristall belegt.

### Kristallographische Studien

Die Struktur von  $\text{NaAg}(\text{NH}_2)_2$  ist in Abb. 7.3-2, 3 und 4 zu sehen (siehe Tabellen 7.3.1-4). Die Verbindung kristallisiert mit tetragonaler Symmetrie ( $I4_1/a$  (No. 88)  $a = 6.11(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.20(8) \text{ \AA}$ ,  $V = 679.8(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ). Das Silberatom ist linear von zwei Amido-Liganden koordiniert (Ag-N:  $2.08(4) \text{ \AA}$ ). Der gemessene Abstand in der Amidoargentat-Baugruppe ist nur geringfügig kürzer als im ebenfalls linearen kationischen Silberdiammin-Komplex  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ . Dort wurden Ag-N-Abstände zwischen  $2.11\text{-}2.18 \text{ \AA}$  gefunden. Das Natriumatom ist von vier Amid-Liganden tetraedrisch umgeben. Die beobachteten Na-N-Abstände betragen  $2.44(9) \text{ \AA}$  und  $2.45(8) \text{ \AA}$ . Natrium und Silber bilden mit den verbrückenden Amido-Gruppen einen eindimensionalen Strang. Durch die tetraedrische Koordination ist das Natriumatom mit Stickstoffatomen aus anderen Strängen verbunden. Somit sind die zwei Baugruppen  $\text{Na}(\text{NH}_2)_4$  und  $\text{Ag}(\text{NH}_2)_2$  in Schichten entlang  $[010]$  angeordnet. Innerhalb dieser Schichten liegen Stränge von eindimensional kantenverknüpften Tetraedern vor, welche durch die Silberatome weiter verknüpft werden. Alles in allem, liegt ein zweidimensionales Arrangement der Bausteine vor. Der kürzeste Ag-Ag-Kontakt beträgt  $3.05(6) \text{ \AA}$ . Interessanterweise ist dies auch der Abstand des kürzesten Na-Na-Abstandes. Der kürzeste N-N-Abstand beträgt  $3.53(9) \text{ \AA}$ . Er findet sich zwischen den Stickstoffatomen der

verschiedenen Schichten. Dieser Abstand ist relativ kurz. Zum Vergleich, in  $\text{NaNH}_2$  beträgt der N-N-Abstand  $3.77 \text{ \AA}$ .

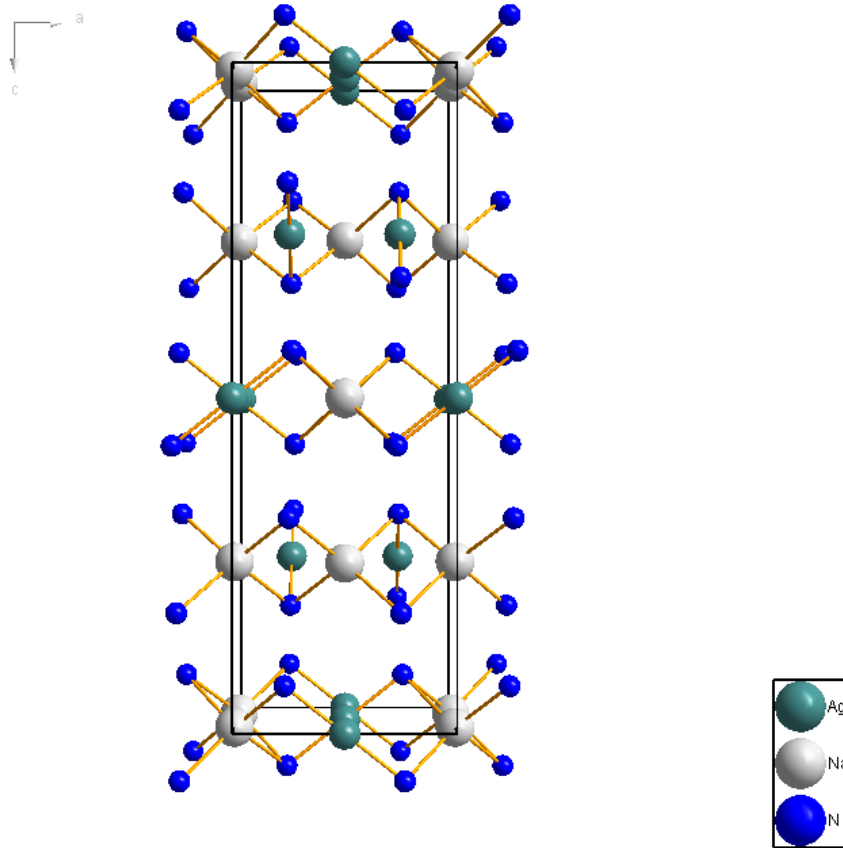


Abb. 7.3.2: Die Kristallstruktur von  $\text{NaAg}(\text{NH}_2)_2$ .

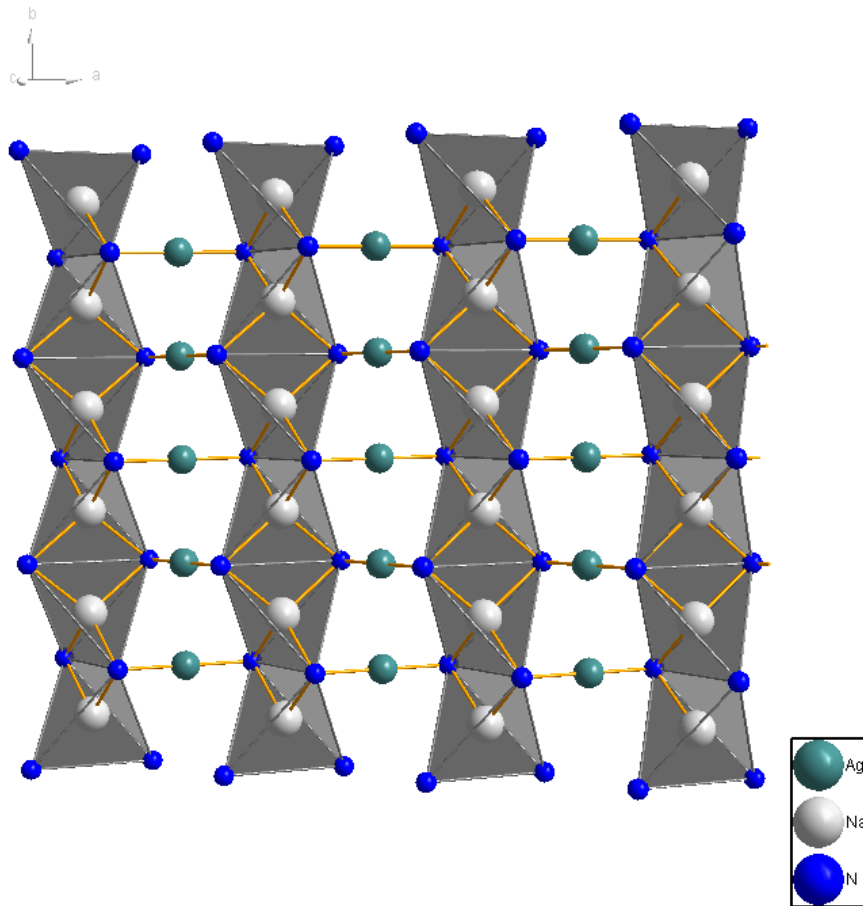


Abb. 7.3.3: Die Struktur von  $\text{NaAg}(\text{NH}_2)_2$ . Säulen von kantenverknüpften  $\text{Na}(\text{NH}_2)_4$ -Tetraedern sind über die Silberatome miteinander verknüpft.

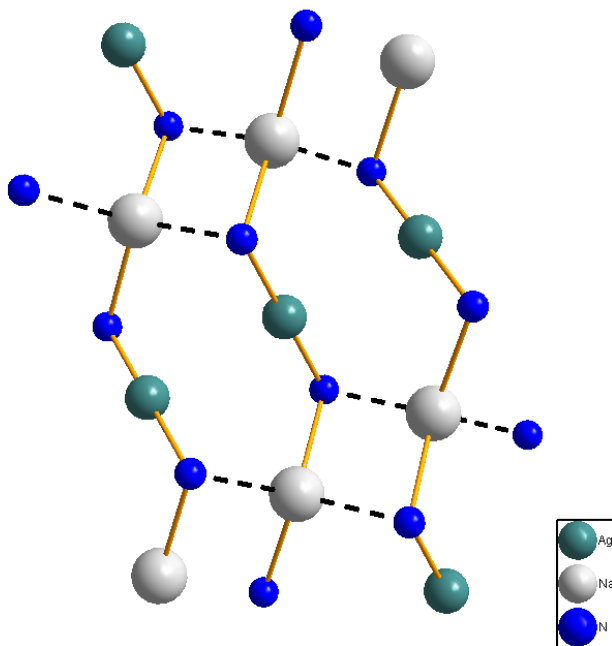


Abb. 7.3.4: 1-D-polymere verdrehte Stränge von  $\text{NaAg}(\text{NH}_2)_2$  sind über die  $\text{Na}^+$ -Ionen miteinander verknüpft.

Tabelle 7.3.1. Kristallographische Daten von NaAg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

Chemische Formel	NaAg(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
Molmasse [g/mol]	162.91
Temperatur [K]	293(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Symmetrie	tetragonal
Raumgruppe	I4 <sub>1</sub> /a
Zellkonstanten [Å]	a = 6.1115(9) c = 18.201(4)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	679.8(2)
Z	8
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	4.340
F(000)	456
Messbereich [°]	3.52 to 31.35°.
hkl-Bereich	-8<=h<=8, -8<=k<=8, -26<=l<=26
gemessene Reflexe	4772
unabhängige Reflexe	559 [R(int) = 0.0687]
Vollständigkeit der Daten bis theta = 31.35°	99.6 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	559 / 0 / 21
Gütefaktor für F <sup>2</sup>	0.925
Residualwert [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0357, wR2 = 0.1100
Residualwert (all data)	R1 = 0.0522, wR2 = 0.1227
max./min. Restelektronendichte [e.Å <sup>-3</sup> ]	5.223 und -1.673

Table 7.3.2. Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) für NaAg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. U(eq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sup>ij</sup> Tensors

Atom	x	y	z	U(eq)
Ag	5000	5000	0	9(1)
Na	0	7500	11(3)	12(1)
N	2324(11)	4983(11)	709(3)	15(1)

Tabelle 7.3.3. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] and Winkel [ $^\circ$ ] für  $\text{NaAg}(\text{NH}_2)_2$ 

Ag-N	2.084(6)
Ag-Ag	3.0557(5)
Ag-Na	3.4165(5)
Na-N	2.450(7)
Na-N(2)	2.458(7)
Na-Na	3.0560(5)
N-Ag-N	180.0(2)
N-Na-N	117.4(3)

Tabelle 7.3.4. Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{NaAg}(\text{NH}_2)_2$ 

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Ag	9(1)	8(1)	10(1)	0(1)	0(1)	0(1)
Na	15(2)	7(2)	15(2)	0	0	-1(1)
N	18(3)	14(4)	12(2)	1(2)	2(2)	1(3)

Die Anordnung der Struktur von  $\text{KAg}(\text{NH}_2)_2$  wird in der Raumgruppe  $I4_122$  (No. 98) beschrieben ( $a = 8.998(1) \text{\AA}$ ,  $c = 9.618(2) \text{\AA}$ ,  $V = 778.7(3) \text{\AA}^3$ ,  $Z = 8$ ) (Abb. 7.3.5-6; Tabellen 7.3.5-8). Das Silberatom ist nahezu linear koordiniert (Ag-N:  $2.10(7) \text{\AA}$ , N-Ag-N:  $175^\circ$ ). Das Kaliumatom ist von sechs Amid-Liganden umgeben, es liegt oktaedrische Koordination vor. Die beobachteten leicht unterschiedlichen K-N-Abstände sind in 3 Sets im Verhältnis 2:2:2 aufgespalten (K-N:  $2.85(4) \text{\AA}$ ,  $2.96(2) \text{\AA}$ ,  $3.04(5) \text{\AA}$ ). Die Oktaeder alleine betrachtet sind entlang  $[111]$  und  $[11-1]$  untereinander kantenverknüpft. Betrachtet man nur die zwei kürzesten K-N-Abstände, so bilden diese zusammen mit der  $\text{Ag}(\text{NH}_2)_2$ -Baugruppe wieder einen verdrehten eindimensionalen Strang. Dieser zieht sich entlang  $[001]$  durch die Struktur. Drei dieser so beschriebenen Stränge bilden ein polymeres Bündel (oder Faser). Man kann auch von einem dreifach-helikalem Gebilde sprechen. Diese Helix wird durch die K-Atome zusammengehalten, welche mit den Stickstoffatomen der beiden anderen Stränge Bindungen eingeht (mittlere Bindungslänge K-N:  $2.96 \text{\AA}$ ). Mit diesem Bild wäre das Kaliumatom allerdings nur vierfach koordiniert. Die beiden letzten K-N-Bindungen (die längsten,  $3.04 \text{\AA}$ )

werden zu anderen Dreifachhelices aufgebaut. Die Struktur lässt sich somit als ein dreidimensionales verknüpftes System von Bündeln aus Strängen aus  $\text{KAg}(\text{NH}_2)_2$  beschreiben. Der kürzeste Ag-Ag-Kontakt beträgt  $3.20(9) \text{ \AA}$ , der kürzeste K-K-Abstand ist  $3.69(8) \text{ \AA}$ . Was die N-N-Abstände betrifft, so liegt der kürzeste bei  $3.75(6) \text{ \AA}$ .

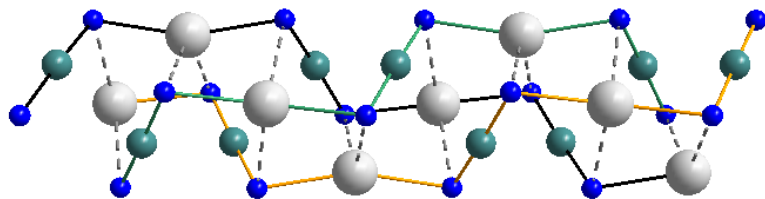


Abb. 7.3.5: Teil der Kristallstruktur von  $\text{KAg}(\text{NH}_2)_2$ . Drei 1-D-verdrehte polymere Stränge von  $\text{KAg}(\text{NH}_2)_2$  sind über die  $\text{K}^+$ -Ionen zu einem Bündel vereint.

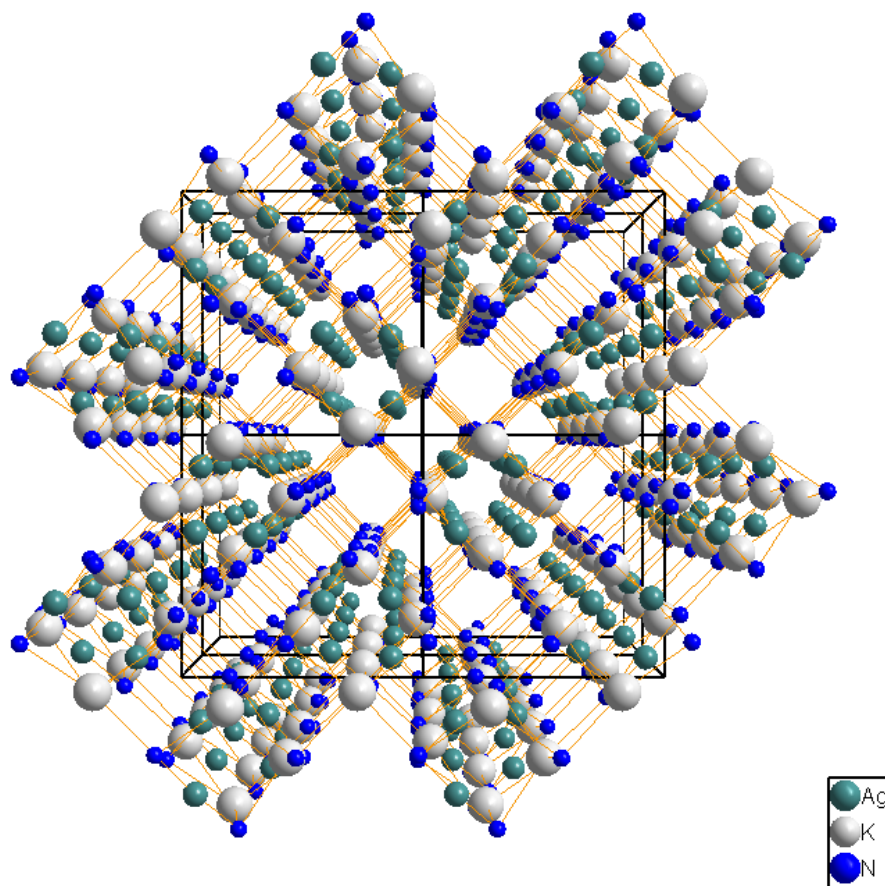


Abb. 7.3.6: Die Kristallstruktur von  $\text{KAg}(\text{NH}_2)_2$ . Die in Abb. 6.3.5 beschriebenen Bündel sind dreidimensional miteinander verknüpft.

Die Rubidium-Verbindung  $\text{RbAg}(\text{NH}_2)_2$  kristallisiert isotyp zu  $\text{KAg}(\text{NH}_2)_2$  ( $I4_122$  (No. 98),  $a = 9.22(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.87(8) \text{ \AA}$ ,  $V = 840.4(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ) (Tabellen 7.3.9-12). Auch hier liegt eine leicht gewinkelte N-Ag-N-Gruppe vor (Ag-N:  $2.10(5) \text{ \AA}$ , N-Ag-N:  $176^\circ$ ). In den vorliegenden  $\text{RbN}_6$ -Oktaedern sind die Rb-N-Abstände in 3 Sets im Verhältnis 2:2:2 aufgeteilt (Rb-N:  $3.15(8) \text{ \AA}$ ,  $3.08(5) \text{ \AA}$ ,  $3.00(7) \text{ \AA}$ ). Der kürzeste Ag-Ag-Abstand beträgt  $3.25(5) \text{ \AA}$ .

Das  $\text{CsAg}(\text{NH}_2)_2$  kristallisiert ebenfalls isotyp zu  $\text{KAg}(\text{NH}_2)_2$  ( $I4_122$  (No. 98),  $a = 9.64(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.26(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 9.54.4(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ) (Tabellen 7.3.13-16). In der komplexen  $\text{Ag}(\text{NH}_2)_2$ -Baugruppe beträgt der Ag-N-Abstand  $2.14(1) \text{ \AA}$ , der N-Ag-N-Winkel hat den Wert  $177^\circ$ . Das Cs-Atom ist von 6 Amid-Liganden koordiniert. Wieder sind die Cs-N-Abstände nicht gleichlang und in 3 Sets aufgespalten (Cs-N:  $3.20(1) \text{ \AA}$ ,  $3.27(8) \text{ \AA}$ ,  $3.33(9) \text{ \AA}$ ).



Tabelle 7.3.5. Kristallographische Daten für  $\text{KAg}(\text{NH}_2)_2$ 

Chemische Formel	$\text{KAg}(\text{NH}_2)_2$
Molmasse [g/mol]	179.01
Temperatur [K]	273(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Symmetrie	tetragonal
Raumgruppe	$I4_122$
Zellkonstanten [Å]	$a = 8.9977(15)$ Å $c = 9.618(2)$ Å
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	$778.7(3)$ Å <sup>3</sup>
Z	8
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	8.986
F(000)	900
Messbereich [°]	3.10 to 34.91
hkl-Bereich	$-14 \leq h \leq 14, -14 \leq k \leq 14, -15 \leq l \leq 15$
gemessene Reflexe	5405
unabhängige Reflexe	833 [R(int) = 0.0524]
Vollständigkeit der Daten bis $\theta = 34.91^\circ$	98.1 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	833 / 0 / 20
Gütefaktor für $F^2$	0.883
Residualwerte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0304, wR2 = 0.0921
Residualwerte (all data)	R1 = 0.0310, wR2 = 0.0953
max./min. Restelektronendichte [e.Å <sup>-3</sup> ]	2.910 and -2.109

Tabelle 7.3.6 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>  $\times 10^3$ ) für  $\text{KAg}(\text{NH}_2)_2$ . U(eq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U^{ij}$  Tensors

Atom	x	y	z	U(eq)
Ag	6261(1)	3739(1)	0	13(1)
K	-300(1)	2500	1250	15(1)
N	7861(3)	5195(3)	838(3)	15(1)

Tabelle 6.3.7 Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] für  $\text{KAg}(\text{NH}_2)_2$

---

Ag-N	2.107(3)
Ag-Ag	3.2095(8)
Ag-Ag(2)	3.2790(6)
K-N	2.855(3)
K-N(2)	2.962(3)
K-N(3)	3.045(3)
N-Ag-N	175.01(14)

---

Tabelle 7.3.8. Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{KAg}(\text{NH}_2)_2$ 

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Ag	12(1)	12(1)	15(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)
K	13(1)	15(1)	16(1)	0(1)	0	0
N	14(1)	16(1)	15(1)	-2(1)	-1(1)	-2(1)

Tabelle 7.3.9 Kristallographische Daten für  $\text{RbAg}(\text{NH}_2)_2$ 

Chemische Formel	$\text{RbAg}(\text{NH}_2)_2$
Molmasse [g/mol]	225.39
Temperatur [K]	273(2)
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0.71073
Symmetrie	tetragonal
Raumgruppe	$I4_122$
Zellkonstanten [ $\text{\AA}$ , °]	a = 9.224(2) c = 9.878(3)
Volumen [ $\text{\AA}^3$ ]	840.4(4)
Z	8
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	16.089
F(000)	816
Messbereich [°]	3.02 to 27.83
hkl-Bereich	$-11 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 11, -12 \leq l \leq 12$
gemessene Reflexe	2954
unabhängige Reflexe	493 [R(int) = 0.0891]
Vollständigkeit der Daten bis $\theta = 27.83^\circ$	96.9 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	493 / 0 / 20
Gütefaktor für $F^2$	1.166
Residualwert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0404, wR2 = 0.0975
Residualwert (all data)	R1 = 0.0431, wR2 = 0.0987
max./min. Restelektronendichte [ $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ ]	1.925 und -0.992

Tabelle 7.3.10. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{RbAg}(\text{NH}_2)_2$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als  $1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U^{ij}$  Tensors

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Rb	4705(1)	2500	1250	17(1)
Ag	8752(1)	-1248(1)	0	17(1)
N	7190(9)	205(8)	756(7)	19(2)

Tabelle 7.3.11 Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] für  $\text{RbAg}(\text{NH}_2)_2$

Rb-N	3.007(7)
Rb-N(2)	3.085(8)
Rb-N(3)	3.158(8)
Ag-N	2.105(8)
Ag-Ag	3.2550(19)
N-Ag-N	178.01(14)

Tabelle 7.3.12. Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{RbAg}(\text{NH}_2)_2$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Rb	18(1)	19(1)	14(1)	1(1)	0	0
Ag	18(1)	18(1)	13(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
N	20(4)	19(4)	17(4)	-2(3)	5(3)	3(3)

#

Tabelle 7.3.13. Kristallographische Daten für CsAg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

Chemische Formel	CsAg(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
Molmasse [g/mol]	273.83
Temperatur [K]	273(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Symmetrie	Tetragonal
Raumgruppe	I4 <sub>1</sub> 22
Zellkonstanten [Å, °]	a = 9.644(5) c = 10.263(7)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	954.4(10)
Z	8
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	11.534
F(000)	888
Messbereich [°]	2.90 to 27.61.
hkl-Bereich	-12<=h<=11, -12<=k<=12, -11<=l<=13
gemessene Reflexe	2512
unabhängige Reflexe	536 [R(int) = 0.0824]
Vollständigkeit der Daten bis theta = 27.61°	98.0 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	536 / 0 / 20
Gütefaktor für F <sup>2</sup>	1.024
Residualwert [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0511, wR2 = 0.1299
Residualwert (all data)	R1 = 0.0547, wR2 = 0.1335
max./min Restelektronendichte [e.Å <sup>-3</sup> ]	2.630 and -2.101

Tabelle 7.3.14. Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) für CsAg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. U(eq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sup>ij</sup> Tensors

Atom	x	y	z	U(eq)
Cs	282(1)	2500	1250	18(1)
Ag	3771(1)	3771(1)	0	19(1)
N	2240(12)	5210(12)	675(12)	18(3)

Tabelle 7.3.15. Bindungslänge [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] für  $\text{CsAg}(\text{NH}_2)_2$ 

Cs-N	3.201(12)
Cs-N(2)	3.278(11)
Cs-N(3)	3.338(12)
Ag-N	2.141(12)
Ag-Ag	3.352(3)
N-Ag-N	175.01(14)

Tabelle 7.3.16. Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{CsAg}(\text{NH}_2)_2$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Cs	23(1)	23(1)	9(1)	-2(1)	0	0
Ag	24(1)	24(1)	8(1)	0(1)	0	0
N	25(7)	17(6)	13(6)	10(4)	-2(4)	0(4)

### Vergleichende Diskussion

Die komplexen Amidoargentate sind alle farblose, kristalline Verbindungen. Sie können als basenstabilisiertes  $\text{AgNH}_2$  diskutiert werden. Möglicherweise finden sich beschriebene Strukturfragmente auch im amorphen Silberamid. Die Verbindungen spalten leicht Ammoniak ab, sie sind nur unter  $\text{NH}_3$ -Gegendruck (in Lösung oder unter der Gasatmosphäre) stabil. Unter inerten Bedingungen sind nur zwei Zerfallsprodukte belegbar: freies  $\text{MNH}_2$  und elementares Silber. Klare Hinweise auf weitere Produkte (z.B.  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) konnten aber nicht erhalten werden. Die (vorsichtige) Hydrolyse lieferte die entsprechenden Alkalimetallhydroxide und ein Gemisch aus  $\text{Ag}_2\text{O}$  und Ag. Bezüglich der strukturellen Untersuchung lässt sich feststellen, dass der Ag-N-Abstand verhältnismäßig lang ist. Die gemessenen Abstände weichen nur geringfügig von bekannten Werten in den kationischen Silberdiammin-Komplexen ab. Der Ag-N-Abstand bleibt einigermaßen konstant, die anwachsende Größe des Alkalimetallatoms von Na nach Cs hat wenig Einfluß. Während in der Cs-Verbindung ein Ag-N-Abstand von  $2.14 \text{ \AA}$  gemessen wird, liegt dieser bei den

Verbindungen Na-Rb zwischen 2.08 und 2.14 Å. Drastische Veränderungen lassen sich bei den Ag-Ag-Abständen ausmachen. In der Cs-Verbindung liegt der kürzeste Kontakt bei 3.35 Å. Dagegen liegt der Ag-Ag-Abstand im  $\text{NaAg}(\text{NH}_2)_2$  bei 3.06 Å. Ähnliche Veränderungen liegt bei den N-N-Abständen vor. Im  $\text{CsAg}(\text{NH}_2)_2$  findet sich der kürzeste Abstand mit 3.74 Å, während in der Na-Verbindung ein N-N-Kontakt von 3.53 Å entdeckt wird. Trotz dieser Verkürzung liegen die beobachteten Abstände noch außerhalb des van-der-Waals-Radius einer  $\text{NH}_2$ -Gruppe. Diese wurde in Metallamiden zu 1.6 Å bestimmt. Der kürzeste Ag-Ag-Abstand liegt außerhalb der Werte, ab derer man starke Metall-Metall-Wechselwirkungen annehmen kann. Dies ist im Einklang mit der Farblosigkeit der Verbindungen. Allerdings muss darauf hingewiesen werden, dass bei einem Wert von 3.06 Å gewisse Wechselwirkungen der Silberzentren nicht komplett ausgeschlossen werden können. Tatsächlich wurde an anderen Ag-Verbindungen anhand theoretischer Rechnungen eine gewisse Überlappung von Orbitalen vermutet [24]. Diese Interpretation wurde zur Erklärung der leichten Bildung von elementarem Silber herangezogen. Tatsächlich wurde im Rahmen dieser Arbeit festgestellt, dass die Verbindung  $\text{NaAg}(\text{NH}_2)_2$  besonders labil war. Es bildeten sich zuerst farblose Kristalle. Sie konnten aber nicht beliebig lange aufbewahrt werden, da sich nach einiger Zeit selbst bei Temperaturen  $< -40$  °C ein glänzender Silberspiegel an der Gefäßwand bildete. Daneben wurde eine schwarze Masse in Lösung entdeckt. Dieses Verhalten wurde im Falle der anderen Amide nicht beobachtet. Bei tiefen Temperaturen konnten sie „endlos“ gelagert werden.

In allen Amidien werden polymere 1-D-Stränge entdeckt, welche in unterschiedlicher Weise untereinander verknüpft sind. Die Dimensionalität der Verknüpfung hängt vom Alkalimetall ab. Während bei sechsfach-koordiniertem Metallatomen (K-Cs) eine dreidimensionale Verknüpfung und Stabilisierung erfolgt, ist dies beim vierfachkoordinierten Na nicht der Fall. Hier liegt ein ausgesprochener 2-D-Strukturtyp vor, was wahrscheinlich Auswirkungen auf die Gesamtstabilität hat. Man kann darüber spekulieren, ob im Falle des reinen  $\text{AgNH}_2$  (mit zweifach-koordiniertem Silber) eine eindimensionale Struktur resultiert. Dies wäre ein erster Schritt in Richtung der Deutung der geringen Stabilität und der beobachteten Amorphie der Verbindung. Die Dunkelfärbung der Verbindungen erfolgte durch Bildung von elementarem Ag. Im Falle des  $\text{AgNH}_2$  erfolgte dies schon bei  $-76$  °C, bei  $\text{NaAg}(\text{NH}_2)_2$  ab  $-40$  °C. Die anderen Verbindungen waren selbst bei RT stabil.

## **Amidoargentate als Vorläufer zum „Knallsilber“**

Weitere Versuche wurden ausschließlich mit  $\text{RbAg}(\text{NH}_2)_2$  und  $\text{CsAg}(\text{NH}_2)_2$  durchgeführt, da diese Verbindungen bequem in größeren Mengen zu erhalten waren.

Die Verbindungen wurden frisch hergestellt und das Ammoniak abgelassen. Das Gemenge wurde ca. 1 min aufgewärmt. Der Feststoff änderte seine Farbe von farblos nach schwarz. Auf die schwarze Masse wurde frisches Ammoniak aufkondensiert und lösliche Begleitprodukte abgetrennt. Schließlich wurde zum flüssigen Ammoniak trockenes Pyridin oder DMF gegeben und Ammoniak erneut abgelassen. Dies ermöglichte die Handhabung der Suspension bei höheren Temperaturen. Sie wurde kühl gelagert ( $-4\text{ °C}$ ) und nur für Analysen auf RT aufgewärmt.

Es muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass es sich bei den folgenden Analysen um Produkte einer dynamischen Zerfallsreaktion handelt. Um vergleichbare Daten zu bekommen, mussten mehrere Versuche durchgeführt werden. Es kommt bei der Reproduktion der Ergebnisse auf den „richtigen Zeitpunkt“ der Wiedereinkühlung an. Die oben gegebene Zeitangabe „1 min“ ist nur eine grobe Angabe. Das Gleiche gilt für die Lagerung der Suspension bei RT. Die Analysen müssen „schnell“ durchgeführt werden.

### **Analyse des Zersetzungsproduktes**

Die Zersetzung der molekularen Amidoargentate lieferte schwarze Produkte, teilweise im Lösemittel gelöst. Es war ein komplexes Gemisch unterschiedlicher Dispersion entstanden. Dieses Dispersoid wurde fraktioniert und genauer untersucht.

#### a) 1. Fraktion („schwarzes Silber“):

Der schwarze Feststoff wurde durch Filtration über einen Normalfilter isoliert. So erhielt man feste Stoffe, welche durch Berührung „explodierten“. Allerdings war die Explosionskraft mäßig. Ein Knallen erfolgte. Dieser Vorgang war aber zu keinem Zeitpunkt für den Operator gefährlich. Mittels XRD ließ sich nur elementares Silber nachweisen. Die breiten Reflexe wurden nach der Debye-Scherrer-Methode ausgewertet. Der mittlere Durchmesser der kristallinen Teilchen betrug 17 nm. Durch gravimetrische Studien unter  $\text{N}_2$  (Aufheizen auf  $200\text{ °C}$ ) konnte belegt werden, dass der Silbergehalt immer  $> 98\%$  war. Allerdings wurde



kein reproduzierbarer Wert erhalten. Im IR konnten keine Hinweise auf die Anwesenheit von  $\text{NH}_2$ -Gruppen gefunden werden. Dichtemessungen wurden ebenfalls durchgeführt. Es ergaben sich Werte zwischen  $9.6 \text{ g/cm}^3$  und  $10.0 \text{ g/cm}^3$ . Lagerte man diesen schwarzen Stoff mehrere Tage an der Luft änderte sich die Farbe von tiefschwarz nach grau bzw. farblos. Mittels Pulverdiffraktometrie ließ sich dann ein Gemisch von  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{Ag}$  nachweisen (das sogenannte „weiße Silber“). Das Gemisch war dann nicht mehr explosiv.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass diese Fraktion fast ausschließlich aus elementarem Silber bestand. Die beobachtete schwarze Farbe war ein rein optischer Effekt, welcher durch die geringe Partikelgröße hervorgerufen wurde (das sogenannte „schwarze Silber“ [25]). Im Vergleich zur Dichte des metallischen Silbers ( $10.49 \text{ g/cm}^3$ ) zeigte dieses mesostrukturierte Silber eine geringere Dichte. Dies ist allerdings nichts Ungewöhnliches.

#### b) 2. Fraktion („explosives Silber“):

Nach der Entfernung der 1. Fraktion verblieb eine klare, aber dunkel gefärbte Lösung. Diese wurde in einem offenen Gefäß unter Argon gelagert. Nach 12 h hatte sich erneut ein dunkler Niederschlag gebildet (identifiziert als „schwarzes Silber“). Außerdem befand sich auf der Oberfläche der Lösung ein dünner Film eines Feststoffes. *Dieser Feststoff entpuppte sich als äußerst instabil und explodierte bei geringster Berührung.* Die Explosionskraft war gewaltig und strikte Einhaltung aller Sicherheitshinweise im Umgang mit Explosivstoffen sind sicherzustellen. Die Auslösung einer Explosion unter Argon lieferte metallisches Silber. Eine Explosion an Luft ergab ein Gemisch aus Silber und  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Die Analyse dieses dünnen Films wurde dadurch erschwert, dass nahezu alle Proben nach einer gewissen Zeit explodierten (bei 16 von 18 Versuchen). Explosionen traten sogar ohne irgendeine Agitation auf. Mit Hilfe eines Fieberthermometers wurde in allen Fällen eine Erwärmung der restlichen Lösung festgestellt. Zahlenangaben machen allerdings keinen Sinn, da sie stark schwankten. Deshalb wurden alle Probenmanipulationen sehr langsam und mit sehr geringen Probemengen durchgeführt. Es wurden ausschließlich Plastikspatel verwendet. Wann immer möglich, wurde die Probe in einem Gemisch aus Kleber (UHU) und Aceton fixiert.

Die Proben waren röntgenamorph. Deshalb ist die Partikelgröße des Silbers nach *Böhm* definitiv  $< 2 \text{ nm}$  [26]. UV-Vis Spektroskopie (Abb. 7.3.7) ergab eine breite Bande zwischen 240 und 330 nm (Maximum: 283 nm). Eine schwächere Bande wurde bei 400 nm gefunden.

Während die erste Bande mit der Anwesenheit von Ag-NH<sub>x</sub>-Bindungen gedeutet werden kann [27], ist die zweite Bande im Einklang mit der Anwesenheit von kolloidalem Silber.

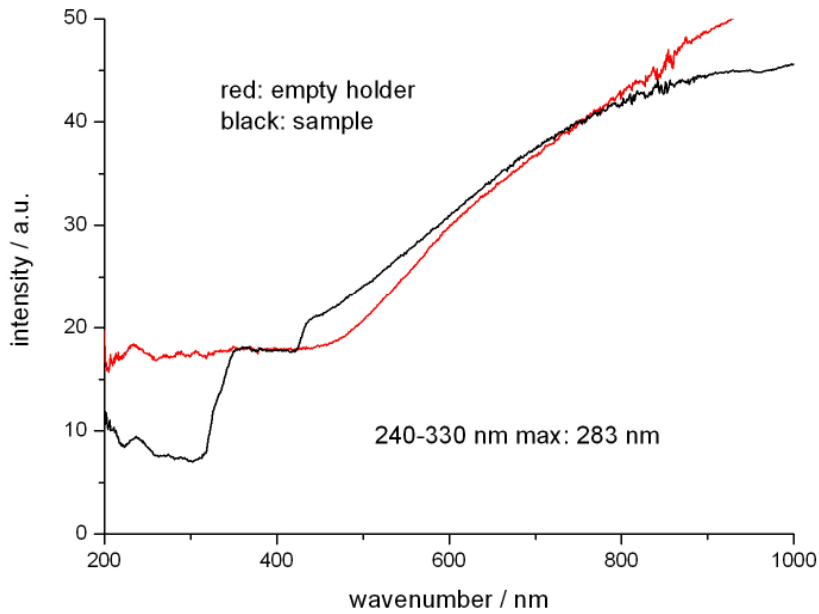


Abb. 7.3.7: UV-Vis-Spektrum von „Explosivem Silber“

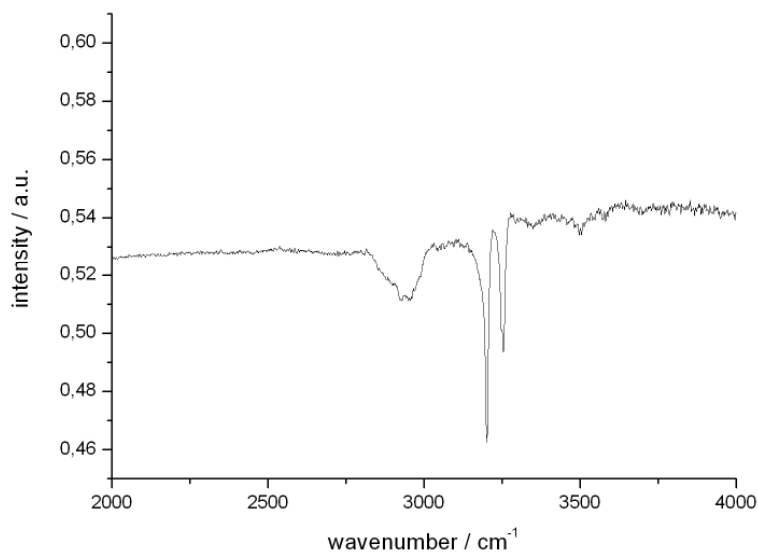


Abb. 7.3.8: IR-Spektrum von „Explosivem Silber“

Die Anwesenheit von  $\text{NH}_x$ -Gruppen wurde ebenfalls mittels IR-Spektroskopie belegt (Abb. 7.3.8). Neben einer unspezifischen breiten Bande zwischen  $3100$  und  $2700\text{ cm}^{-1}$  wurden ebenfalls 2 scharfe Banden zwischen  $3200$  und  $3250\text{ cm}^{-1}$  entdeckt. Dies deutet auf eine gewisse Ordnung der  $\text{Ag-NH}_x$ -Gruppen hin. Des Weiteren wurde ein Raman-Spektrum angefertigt (Abb 7.3.9).

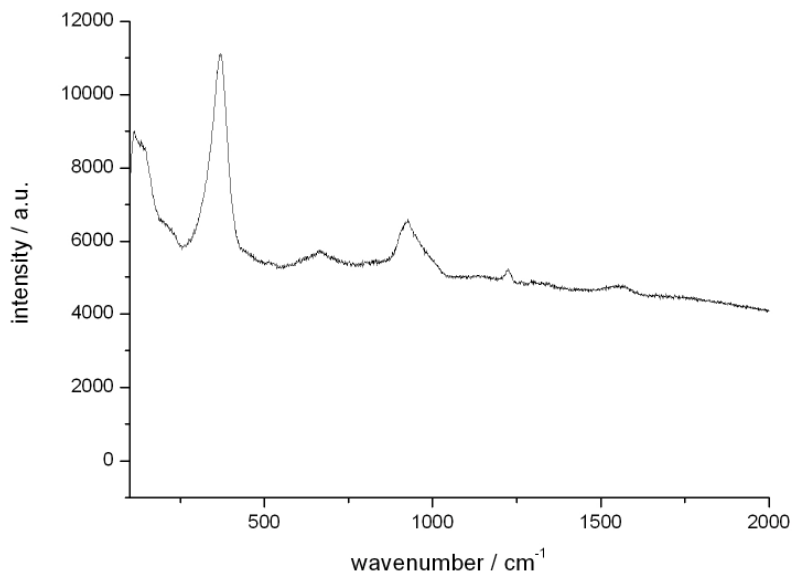


Abb. 7.3.9: Raman-Spektrum des „Explosiven Silbers“

Eine charakteristische Bande bei  $370\text{ cm}^{-1}$  bestätigte noch einmal die Präsenz von  $\text{Ag-NH}_x$ -Bindungen [28]. Mittels der angewandten spektroskopischen Methoden konnten allerdings keine klaren Hinweise für das Vorliegen von Metallimiden oder Metallnitriden festgestellt werden. Alle Versuche, eine Stöchiometrie „ $\text{Ag}_3\text{N}$ “ zu belegen, scheiterten. Durch die Explosivität der Verbindung konnte der Feststoff nicht vollkommen trocken erhalten werden. Mit der belegten kolloidalen Dispersion darf die Menge von adsorbierten Lösemittelmolekülen nicht vernachlässigt werden. Deshalb konnte gravimetrisch kein klares Bild erhalten werden. Das Lagern des vorsichtig abgetrennten Films bei RT für mehrere Tage ergab schließlich stark streuende Werte für den Silbergehalt. Als eine Daumenregel ergab sich allerdings, dass der Ag-Gehalt immer  $> 96\%$  war. Mehrere Dichtemessungen an gesammeltem Material ergab eine große Streuung von  $9$  bis  $10\text{ g/cm}^3$ . Dichtemessungen halfen deshalb nicht bei der Identifizierung der wahren Natur der vorliegenden Phase. Diffusions- und Dialyse-Experimente wurden durchgeführt und belegten die kolloidale Natur des Produktes in Lösung. Dialyse der Lösung durch eine Kollodium-Membran [29] führte

nach einigen Stunden zur Koagulation/Präzipitation. Außerhalb des Dialysators wurde ein pH-Wert  $> 7$  festgestellt (pH-Papier). Wie andere kolloidale Lösungen diffundiert diese nicht durch feste Gelatine [29]. Die Lösung passierte Normalfilter ohne Probleme. Benutzte man Filter, beschichtet mit Kollodium („Ultrafilter“), konnte ein schwarz-brauner explosiver Feststoff isoliert werden. Außerdem erhielt man schwach gelblich gefärbte Lösungen.

c) 3. Fraktion (Silberkolloide):

Die gelblichen Lösungen, welche durch Ultrafiltration erhalten wurden, wurden 2 h bei RT gelagert. Die Farbe intensivierte sich, manchmal konnte auch ein roter oder violetter Farbton festgestellt werden. UV-Vis-Spektroskopie an diesen Lösungen belegte die Anwesenheit von Silberkolloiden (Abb. 6.3.10). Dies wurde durch die charakteristische Bande bei 406 nm bewiesen [30]. Längeres Lagern führte zu einer Verschiebung der Bande. Dieses Verhalten ist charakteristisch für einen langsamen Koagulationsprozess und Partikelwachstum in Lösung. Durch die Tatsache, dass sich schließlich das Bandenmaximum überhaupt veränderte, kann ab diesem Zeitpunkt auf ein Partikeldurchmesser  $> 10$  nm geschlossen werden. Des Weiteren belegt die beobachtete Dynamik den ständig ablaufenden Koagulationsprozess.

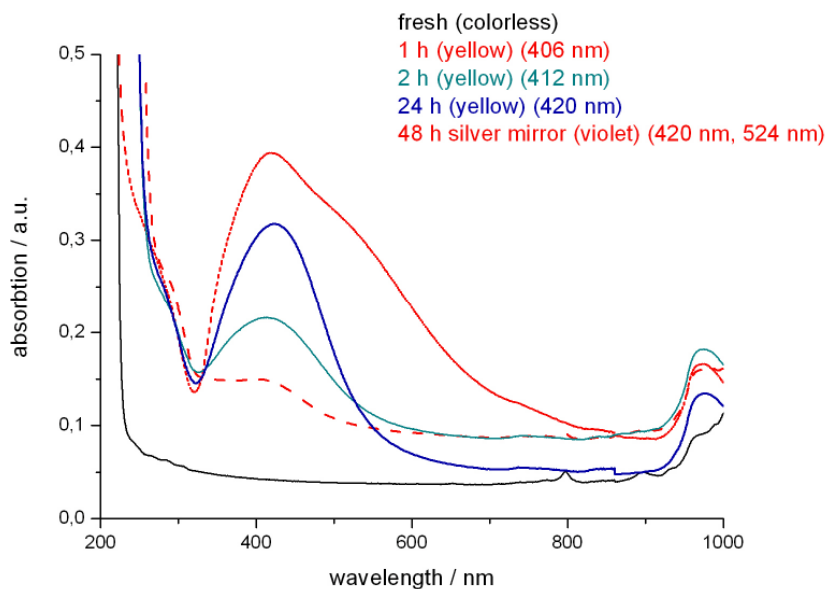
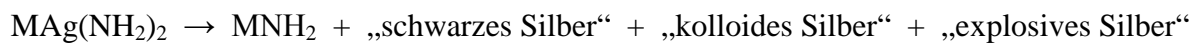


Abb. 6.3.10: UV-Vis-Spektrum der gelagerten Lösung (3. Fraktion)

## Diskussion der Ergebnisse

Die hier vorgestellte Form eines heterogenen „Knallsilbers“ wurde durch Zersetzung der kristallinen Amidoargentate erhalten. Neben den untersuchten Fraktionen bildete sich auch freies Alkalimetallamid, welches mittels flüssigem  $\text{NH}_3$  ausgewaschen werden konnte:



Eine molekulare Lösung/Dispersion der komplexen Amidoargentate lieferte somit ein Gemisch unterschiedlichen Dispersionsgrades (Abb. 7.3.11). Dieser Bildungsprozess entspricht somit der „Kondensations-Route“ zur Bildung kolloidaler Gebilde, wie er bereits vor über 100 Jahren beschrieben wurde [31]. Der Grad an Kondensation/Koagulation wurde durch die Menge an anwesendem Ammoniak bestimmt. Im geschlossenen System (unter  $\text{NH}_3$ ) waren die molekularen Amidoargentate stabil. Entfernung von  $\text{NH}_3$  initiierte den Kondensations-Eliminierungs-Prozess. Die gebildeten kolloiden Gebilde wurden durch negative Elektrolyten stabilisiert. Dies wurde durch die Dialyse bewiesen. Das Kolloid konnte durch Alkoholzusatz schnell ausgefällt (d.h. destabilisiert) werden. Das Gleiche gilt für überschüssige Elektrolyte. Diese Effekte wurden allerdings bereits von *Faraday* und *Raschig* beobachtet. Auf der anderen Seite führte die langsame Koagulation bei RT zu festen Filmen an der Grenzfläche Flüssigkeit-Gas. Auch dieses gewöhnliche Phänomen ist in der Kolloidforschung wohl bekannt [32].

Reduktionsreaktionen zu elementarem Silber wurden zu allen Zeiten beobachtet. Es scheint kein stabiler Zwischenzustand zu existieren. Die Anwesenheit von variablen Anteilen von Silber wurde mittels Einkristalldiffraktometrie, Pulverdiffraktometrie sowie UV-Vis Spektroskopie untermauert. Somit kann die Bildung von Silberkolloiden als gesichert betrachtet werden. Diese Kolloide koagulieren und bilden schließlich „Kohlschütters schwarzes Silber“. Bei der Anwesenheit von Feuchtigkeit wurde außerdem  $\text{Ag}_2\text{O}$  nachgewiesen. Somit muss das hier vorgestellte heterogene „Knallsilber“ als eine Mischung von Silber unterschiedlichen Dispersions- und Reinheitsgrades aufgefasst werden. Eine Fraktion wurde durch Standard-Filtration isoliert. Sie wurde als „schwarzes Silber“ identifiziert. Die zweite Fraktion, kolloidaler Natur und hochexplosiv, wurde durch Ultrafiltration gewonnen. Dieser Teil des Gemisches war röntgenamorph, zeigte die geringste Dichte und enthielt den größten Anteil an  $\text{NH}_2$ -Verunreinigungen. Schließlich erhielt man eine Lösung (3. Fraktion), welche instabile Silberkolloide enthielt. Fraktion 2 war die

explosivste. Fraktion 1 konnte auch explodieren. Fraktion 3 konnte nicht zur Explosion gebracht werden. Da also Fraktion 2 die Brisanteste war, wird sie im folgenden „explosives Silber“ genannt. Das „explosive Silber“ ist nur ein Teil des „Knallsilbers“. Diese Fraktion ist durch die Anwesenheit von „schwarzem Silber“, kolloidalem Silber und unter Umständen „weißem Silber“ verdünnt.

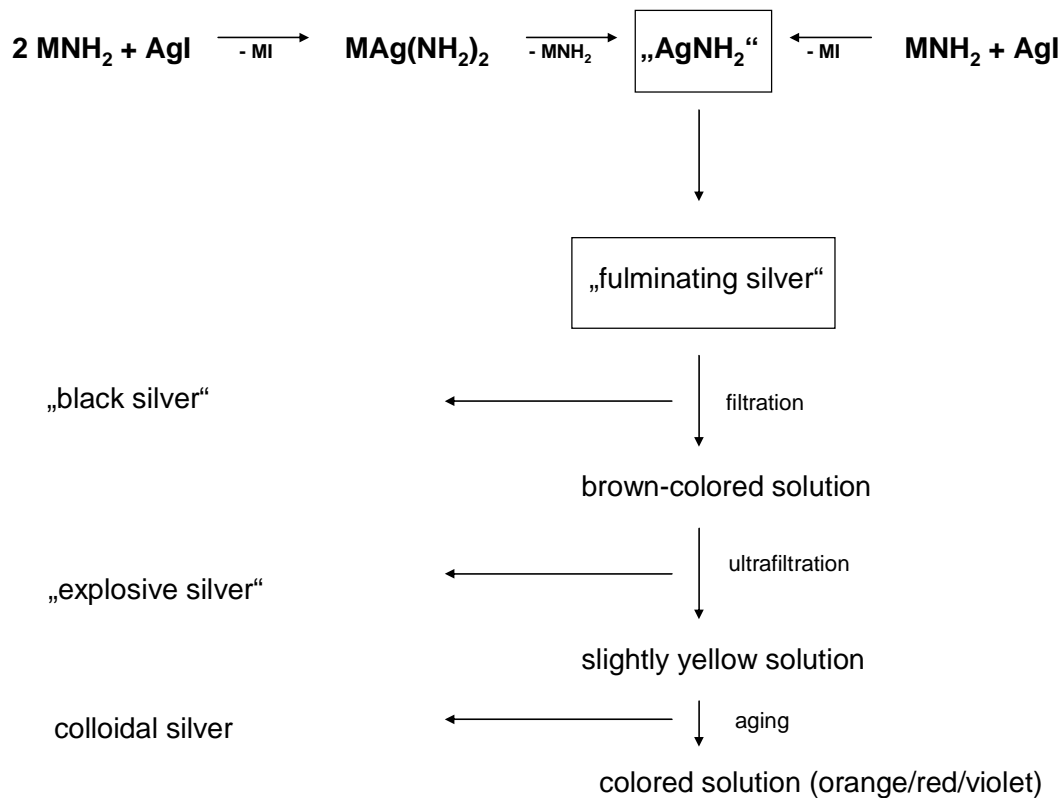


Abb. 7.3.11: Die Aufarbeitung und die verschiedenen Fraktionen des “Knallsilbers”

### Zur Explosion des „Knallsilbers“

Mit den nun vorliegenden Resultaten kann der Grund für die Explosion der hier vorgestellten Variante des „Knallsilbers“ etwas näher beleuchtet werden. Der größte Anteil umfasste hochdisperses Silber. Nach den Untersuchungen lagen Silbergehalte > 96 % vor. Es konnten keine Hinweise auf eine chemische Verbindung (wie z.B. „Ag<sub>3</sub>N“) gefunden werden. Diese Silbergehalte waren vergleichbar mit anderen bekannten Silberzerteilungen. *Carey Leas* festes Silbersol enthielt mehr als 97 % Silber [33], während die Proben von *Lottermoser*

Silbergehalte  $> 98\%$  aufwiesen [34]. Interessanterweise wurden diese (wässrigen) Silbersole in früheren Zeiten als eine definierte chemische Verbindung interpretiert:  $\text{Ag}_4\text{O}$  („Silbersuboxid“). *Lottermoser* klärte diesen Misstand auf und bewies die Anwesenheit von elementarem Silber mit OH-Verunreinigungen [34]. Das Gleiche gilt wahrscheinlich auch für manche Varianten des „Knallsilbers“ (bisher oft als  $\text{Ag}_4\text{N}_{1,33}$  interpretiert), welches als eine unreine Form ( $\text{NH}_2$ -Verunreinigung) von kolloidalem/mesostrukturiertem Silber aufgefasst wird. Die schwarze Farbe ergibt sich durch die Partikelgröße. Solche dispersen festen Verbindungen sind wohl bekannt. *Von Weimarn* und *Balarew* widmenden solchen Systemen ganze Monographien und diskutierten sie detailliert [35,36]. Es muss auch an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die im Rahmen dieser Arbeit vertretene Interpretation bereits 1829 von *Poggendorff* aufgestellt wurde. Offensichtlich wurde sie komplett vergessen und der Verfasser der Arbeit ist nur zufällig darauf gestoßen. *Poggendorffs* Stellungnahme zum „Bertholletschem Knallsilber“ bestand darin, dass der schwarze Feststoff eher als „ $3\text{Ag} + \text{NH}_3$ “ und nicht als „ $\text{Ag}_3\text{N}$ “ beschrieben werden sollte [37]. Diese Aussage wird mit den nun vorliegenden Ergebnissen unterstrichen und ergibt - insbesondere im Zusammenhang mit den Ergebnissen von *Lottermoser* zum sogenannten „ $\text{Ag}_4\text{O}$ “ - ein einheitlicheres Bild. Die Partikelgröße des „explosiven Silbers“ (2. Fraktion) war so gering, dass mittels XRD keine Reflexe erhalten wurden. Es liegt somit ein röntgenamorphes System vor. Ob „explosives Silber“ wirklich amorph ist, also wie im Sinne von *Fuchs* definiert [36], kann weder bestätigt noch dementiert werden. Es ist allerdings eine sinnvolle Spekulation, sich mehr dem Modell *Frankenheims* anzuschließen [36]. Dies wird insbesondere durch die Arbeiten von *Krebs* am „explosiven Antimon“ wahrscheinlich [38]. Klarer waren die Ergebnisse am „schwarzen Silber“ (Fraktion 1), welches eindeutig als nano-kristallines elementares Silber identifiziert wurde. Die Mischung „Knallsilber“ (Fraktionen 1-3) wandelte sich während der Explosion in grobkristallines Silber um (Abb. 7.3.12).

Da also die Explosivität vom Silber herzurühren scheint, muss sie im Rahmen des Konzeptes der „explosiven Kristallisation“ von röntgenamorphen Verbindungen interpretiert werden [39]. Diese explosive Kristallisation (in der alten Literatur auch als „Berzelius-Effekt“ bezeichnet [40]) wurde bei amorphen Metallen [41], Oxidhydraten [42] sowie bei Gläsern [43] beobachtet. In allen Fällen wird während des Kristallwachstums/Vergrößerung Wärme entwickelt. Um sich eine Vorstellung zu machen, in welchem Bereich diese exothermen Effekte liegen sei auf die Ergebnisse von *Kruyt* verwiesen, der Werte bis zu  $54\text{ kcal/mol}$  angegeben hat [44]. Dabei werden gasförmige Verunreinigungen freigesetzt (von Weimarnscher „Selbstreinigungseffekt“). Speziell im Falle von Silber wurden in vielen

Beispielen bereits solche Effekte studiert. Als Erster studierte sie *Kohlschütter* [25]. Seine unreinen mesostrukturierten Proben des „schwarzen Silbers“ wandelten sich durch Berührung in „weißes Silber“ um. Diese Umwandlung war so heftig, dass *Kohlschütter* festhielt, dass das schwarze Pulver sich so verhielt „als würde ein Blitz durch die Probe fahren“. Ob *Kohlschütter* vielleicht sogar auch eine Version von „Knallsilber“ untersuchte, ist unbekannt, da er nur von „unreinen mesostrukturierten Proben“ sprach. *Freundlich* untersuchte diese kolloiden Systeme erneut und führte das allgemeine Konzept der „Grenzflächenkoagulation“ mechanisch-instabiler Nanosysteme ein [45]. Auch *Prange* stellte massive Wärmeentwicklung bei der Koagulation von Silbersolen fest [46]. *Böhm* studierte „molekulare Zerteilungen“ von Silber, welche durch Koagulation („Sammelkristallisation“) solch eine Hitze entwickelten, dass neben Explosionen sogar ein Aufglühen beobachtet wurde [47]. Auch *Wöhler* beobachtete Hitzeentwicklung an vielen ultradispersen Metallen [48-50]. Diese Beispiele sollen genügen, um zu zeigen, dass dieser Effekt wohlbekannt ist und im Rahmen dieser Arbeit nur auf das spezielle System des hier vorgestellten „Knallsilbers“ angewandt wurde. Da diese Publikationen allerdings auch weitestgehend ignoriert wurden, wurde nach einem moderneren gut untersuchten System gesucht, welches die meisten Ähnlichkeiten mit „Knallsilber“ zeigte. Dieses wurde im so genannten „Explosiven Antimon“ (Sb-Gehalt > 97 %) gefunden [38]. Zahlreiche Arbeiten sind hierzu bekannt, und es wird als Fazit vorgeschlagen, weitere Untersuchungen am „Knallsilber“ vor dem Hintergrund der Fakten im Falle Antimons durchzuführen.

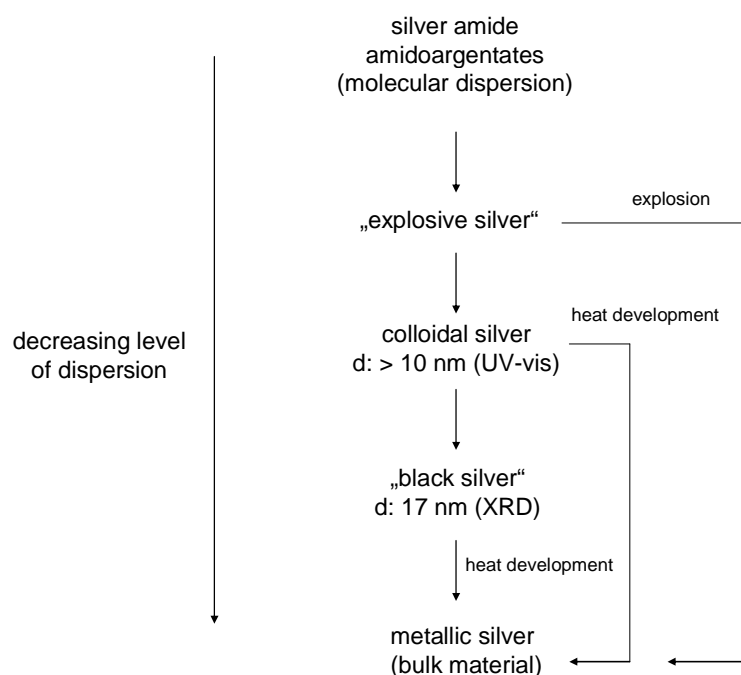


Figure 7.3.12: Die verschiedenen Grade an Dispersion



## **Konsequenzen: Ein modifiziertes Tollens Reagenz**

Die Interpretation der Explosivität des „Knallsilber“ wurde durch eigene Resultate sowie durch Analogieschlüsse mit bereits publiziertem Wissen untermauert. Allerdings konnten aufgrund der hochsensiblen Natur des „Knallsilbers“ keine strukturellen Untersuchungen durchgeführt werden. Diese Art von Studien, von *Krebs* mit Erfolg am „explosiven Antimon“ durchgeführt, waren bisher unmöglich. Es wurde deshalb nach einer indirekten Methode gesucht, welche die Theorie von der „explosiven Kristallisation“ weiter belegen könnte. Dies wurde durch das Konzept der Schutzkolloide erreicht. Es ist lange bekannt, dass durch Oberflächenmodifizierung der Nanopartikel/Kolloide die Geschwindigkeit der Koagulation/Vergrößerung effektiv verhindert oder verlangsamt werden kann. Zwar war es schon immer eher das Ziel, „freie“ Nanopartikel, d.h. ohne Anwendung von „Surfactants“, herzustellen (siehe die Arbeiten von *Zsigmondy* an ligandenfreien Gold-Nanopartikeln [51]), aber im Zuge der starken Koagulationsneigung vieler Systeme wurden einige Schutzkolloide entwickelt. Um besonders günstige Systeme an der Hand zu haben, wurde die Literatur von *Lottermoser* [52] und *Zsigmondy* gesichtet und die Schutzkolloide mit hoher „Goldzahl“ ausgewählt. Es kamen zum Einsatz: Ei-Albuminhydrolysate, Gelatine und Kartoffelstärke. Als Probesystem wurde das berühmte Tollens-Reagenz ausgesucht. In diesem Fall kann „Knallsilber“ auftreten.

Synthese des Ei-Albuminhydrolysats (Methode nach *Paal*) [52]:

Das Eiweiß von 12 Eiern wurde abgetrennt und das erhaltene Volumen gemessen (ca. 200 ml). Das gleiche Volumen einer gesättigten  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  wurde hergestellt und zum Eiweiß gegeben. Die Globuline fielen aus („Aussalzeffekt“) und wurden abgetrennt. Die klare Lösung wurde mit so viel  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  versetzt, dass eine 0.9 gesättigte Lösung vorlag. Diese wurde mit Essigsäure auf  $\text{pH} = 4-5$  gebracht. Das Albumin fiel aus und wurde isoliert. Man suspendierte in destilliertem Wasser und dialysierte 3 Tage. Das Wasser wurde zweimal pro Tag gewechselt. Der salzfreie Feststoff in destilliertem Wasser wurde solange mit festem NaOH versetzt, bis alles in Lösung ging. Das basische Hydrolyse-Produkt (auch Natrium-Protalbinat genannt) wurde erneut 3 d dialysiert. Man erhielt das leicht gelbliche, reine Produkt. 12 Eier lieferten 2.17 g Natrium-Protalbinat.

Synthese der Gelatine (*Mörnersche Methode*) [36]:

Kommerzielle Gelatine (Gelatineplatten weiß, RUF) wurde in Wasser gegeben und 1 h zur Quellung gebracht. Die gequollene Gelatine wurde 2 h in 0.1-%ige NaOH-Lösung und anschließend 2 h in 0.1-%ige Essigsäure-Lösung gegeben. Die Gelatine wurde mit destilliertem Wasser gewaschen und bis zur Verflüssigung erwärmt (ca. 50 °C). Die warme Lösung wurde durch einen Normalfilter in Ethanol gegossen. Der Niederschlag wurde erst mit Ethanol und anschließend mit Ether gewaschen. Man erhielt ein farbloses Pulver. Lösungen von dieser Gelatine gelieren bei 0 °C. Es wurden Lösungen von 3-5 wt% hergestellt.

Synthese der Kartoffelstärke (Methode nach *Lottermoser*) [52]:

4 g Kartoffelstärke (Müllers Mühle) wurden in 100 ml Wasser suspendiert und anschließend 10 g NaOH zugefügt. Es trat eine Verkleisterung ein. Diese Suspension wurde so lange erhitzt (ca. 80 °C), bis eine klare Lösung erhalten wurde. Die klare Lösung wurde 3 d bei RT dialysiert.

### **Das modifizierte Tollens-Reagenz**

A: mit Natrium-Protalbinat:

AgNO<sub>3</sub> wurde solange in eine Lösung von Na-Protalbinat gegeben bis nichts mehr ausfiel. Das Ag-Protalbinat wurde 3 d dialysiert. Eine Suspension wurde dann solange mit NaOH versetzt bis alles in Lösung gegangen war. Man erhielt eine bräunliche, aber klare Lösung von kolloidalem Ag<sub>2</sub>O mit Na-Protalbinat als Schutzkolloid. Zu dieser Lösung wurde überschüssiges NH<sub>3</sub> und NaOH zugesetzt. Ließ man diese Lösung bei RT stehen, färbte sie sich immer dunkler, blieb aber homogen. Das Einengen bei RT lieferte ein schwarzes Pulver. Es konnte nicht zur Explosion gebracht werden.

B: mit Gelatine bzw. Kartoffelstärke:

4 % Lösungen des Schutzkolloides in Wasser wurden zur Darstellung des Tollens-Reagenz verwendet. Es bildeten sich schwarze homogene Lösungen. Auch nach 12 h bzw. 24 h

konnten weder diese Lösungen noch die isolierten schwarzen Pulver zur Explosion gebracht werden.

Deutung:

Die Schutzkolloide verhindern eine Koagulation der Silberkolloide. Eine mechanisch-initiierte Explosion war in den untersuchten Fällen nicht möglich. Das Phänomen der „explosiven Kristallisation“ (Sammelkristallisation, Grenzflächenkoagulation) konnte durch die sterische Abschirmung der primären Partikel nicht eintreten. Das modifizierte Tollens-Reagenz hatte allerdings auch Nachteile. Durch die Umhüllung der Silberkeime bildete sich der erwünschte und charakteristische Silberfilm nur schwierig. Normalerweise formiert sich der Silberfilm nach Zusatz von Reduktionsmitteln bei 70 °C innerhalb weniger Sekunden. Im Falle der modifizierten Probe dauerte dies aber mehrere Minuten.

### **Schlussfolgerung**

In diesem Teil der Arbeit wurde ein neuer Weg zu einer Version von „Knallsilber“ vorgestellt. Basierend auf eigenen Resultaten sowie klassischen Konzepten der Kolloidchemie wurde eine neue Interpretation der wahren Natur des beschriebenen „Knallsilbers“ vorgestellt. Als kristalline Prekursoren dienten ternäre Amidoargentate, welche detailliert untersucht wurden. Die lineare  $\text{Ag}(\text{NH}_2)_2$ -Baueinheit wurde in allen Beispielen gefunden. Abhängig vom jeweiligen Alkalimetall-Kation veränderten sich Bindungsabstände und Verknüpfungsmotive. Insbesondere die Verkürzung der Ag-Ag-Kontakte führte zur Bildung von Zentren von kolloidalem Silber. Konsequenterweise wurde elementares Silber nachgewiesen. Das hier dargestellte „Knallsilber“ war eine instabile, nicht-stöchiometrische („nicht-daltonide“), ultradisperse Mischung. Für eine (unpassende) chemische Formel  $\text{Ag}_a\text{N}_b\text{O}_c\text{H}_d$  ( $a \gg b, c, d$ ) hängen die Werte von a-d sehr stark von den Reaktionsbedingungen ab. Kurioserweise ist somit „Bertholletsches Knallsilber“ auch eine „bertholloide“ Verbindung des Silber. Der Mechanismus der Explosion dieses kolloidalen Koagulats wurde mit dem Konzept der „explosiven Kristallisation“ gedeutet. Dieses Phänomen beschreibt die ungehinderte, exotherme und schnelle Transformation eines nanoskopischen (röntgenamorphen) Feststoffes in die wohlkristalline Variante. Diese Reaktion ist schon vielfach beobachtet worden, allerdings ist sie unter verschiedenen Namen bekannt (Sammelkristallisation, Grenzflächenkoagulation, Berzelius-Effekt). Auf diesem Konzept aufbauend, wurde ein

Rezept für ein modifiziertes Tollens-Reagenz entwickelt. Mit Hilfe bekannter Schutzkolloide hoher „Goldzahl“ sollte die Koagulation der Silberkeime verhindert werden. Tatsächlich konnte keine Explosion mehr beobachtet oder initiiert werden.

Zu keinem Zeitpunkt dieses Teils der Forschung konnte eine kristalline Variante von „Knallsilber“ identifiziert werden. Es wurden keine Hinweise auf ein Nitrid des Silbers ( $\text{Ag}_3\text{N}$ ) gefunden. Durch die konstante Zersetzungsdynamik bei RT konnten die publizierten Behauptungen über ein chemisch definiertes „ $\text{Ag}_3\text{N}$ “ nicht bestätigt werden. Auf der anderen Seite ist die kolloidale/nanoskopische Natur des schwarzen Feststoffes offensichtlich. Dieser Widerspruch kann allerdings mit den Worten *Richard Zsigmondys* aufgeklärt werden: „Eine kolloidale Mischung kann sich manchmal wie eine chemische Verbindung verhalten und hat schon öfter eine simuliert“ [53].

Aufgrund der Schwierigkeiten der Analyse von „Knallsilber“ (Explosivität) sowie der Tatsache, dass die experimentellen Resultate für sich alleine betrachtet uneindeutig sind und nur in der Summe ein konsistentes Bild ergeben, muss die Frage nach der entgültigen Natur von explosiven Verbindungen im System Ag-N-H als weiter offen betrachtet werden. Da die Messergebnisse auch vom Faktor Zeit beeinflusst werden, ist die exakte strukturelle Interpretation nur mit gewissen spekulativen Annahmen möglich. Diese sind aber bisher im Einklang mit bereits publiziertem Wissen.

## Literatur

- [1] D. Fischer, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 1755
- [2] L.C. Berthollet, *Chem. Ann. Crell* 1788, 2, 390
- [3] A. Sieverts, *Z. angew. Chem.*, 1909, 1, 6
- [4] E.S. Shanley, J.L. Ennis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 30, 2503
- [5] M. Faraday, *Ann. Chim. Phys.*, 1818, 9, 107
- [6] L.A.C. J. *Pharm. Sci. Accessories*, 1827, 13, 615
- [7] F. Raschig, *Liebig Ann. Chem.* 1886, 233, 93
- [8] W. Farmer, J.B. Firth, *J. Chem. Soc.* 1927, 1772
- [9] B. Tollens, *Chem. Berichte* 1882, 15, 1635
- [10] G.S. Klinger, R.D. Scheele, M.J. Steele, *Chem. Eng. News* 1996, 74, 2
- [11] J.L. Ennis, E.S. Shanley, *J. Chem. Edu.* 1991, 68, A6,A8
- [12] I.D. Jenkins, *J. Chem. Edu.* 1987, 64, 164

- [13] W. Hasenpusch, Chem. Zt. 1987, 2, 57
- [14] H. Waldmann, Chimia, 1959, 13, 297
- [15] H. Hahn, E. Gilbert, Z. anorg. Chem. 1949, 258, 77
- [16] R. Juza, H. Hahn, Z. anorg. allg. Chem. 1940, 244, 133
- [17] L.J. Olmer, Bull. Soc. Chim. 1924, 35, 847
- [18] A. Caille, A. Masselin, Bull. Soc. Ind. Rouen, 1932, 60, 133
- [19] J.K. Luchs, Photogr. Sci. Engin. 1966, 10, 334
- [20] K.A. Hofmann, U. Hofmann, Berichte 1928, 61, 2566
- [21] E. Laue, Z. Anorg. Allg. Chem. 1927, 325
- [22] M. Antolovich, L. F. Lindoy, J.R. Reimers, J. Phys. Chem. A, 2004, 108, 8434
- [23] E.C. Franklin, J. Am. Chem. Soc. 1905, 27, 820
- [24] J. Fielden, D. Long, A. Slawin, P. Kögerler, L. Cronin, Inorg. Chem. 2007, 46, 9090
- [25] V. Kohlschütter, T. Toropoff, Z. Elektrochem. 1913, 19, 161
- [26] J. Böhm, Kolloid-Zt. 1927, 42, 276
- [27] H.-N. Adams, Dissertation AK Strähle, Uni Tübingen 1980
- [28] P. Nockemann, G. Meyer, Z. anorg. allg. Chem. 2002, 628, 1636
- [29] Wo. Ostwald, *Kleines Praktikum der Kolloidchemie*, 1926, Verlag Th. Steinkopf, Dresden u Leipzig
- [30] R.H. Doremus, J. Appl. Phys. 1964, 35, 3456
- [31] T. Svedberg, *Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe*, 1909, Verlag Th. Steinkopf, Dresden
- [32] Wo. Ostwald, *Grundriss der Kolloidchemie*, 1909, Verlag Th Steinkopf, Dresden
- [33] M. Carey Lea, Am. J. Sci, 1889, 37, 476
- [34] A. Lottermoser, *Über anorganische Colloide*, Habilitationsschrift Uni Dresden, 1901
- [35] D. Balarev, *Der disperse Bau der festen Systeme – Allgemeine Theorie der Verunreinigung fester Systeme* (Kolloid-Beihefte, Nr. 50), 1939, Verlag Th. Steinkopf, Dresden u Leipzig
- [36] P.P. von Weimarn, *Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes*, Vol 1, 1925, S. 139ff Verlag Th. Steinkopf, Dresden u Leipzig
- [37] J.C. Poggendorf, Pogg. Ann. Phys. Chem. 1829, 17, 319
- [38] H. Krebs, F. Schulze-Gebhardt, R. Thees, Z. anorg. Allg. Chem., 1955, 282, 177
- [39] V.A. Shklovskii, V.M. Kuz'menko, Sov. Phys. Usp. 1989, 32, 163
- [40] J. Steinkopff, *Konzepte der Kolloidchemie*, 1975, Verlag D. Steinkopff, Darmstadt

- [41] H. Freundlich, *Kapillarchemie*, 1937, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig
- [42] R. Fricke, G.F. Hüttig, *Hydroxide und Oxyhydrate*, 1937, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig
- [43] H. Thiene, *Glas*, 1931, Verlag Gustav Fischer, Jena
- [44] H.R. Kruyt, J. van der Spek, *Kolloid-Zt.* 1919, 5, 10
- [45] H. Freundlich, S. Loebmann, *Kolloid-Beihefte*, 1929, 28, 391
- [46] J.A. Prange, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1890, 9, 121
- [47] St. v Bogdandy, J. Böhm, M. Polanyi, *Z. Phys.* 1927, 40, 211
- [48] K. Richter, *Kolloid-Zt.* 1932, 61, 208
- [49] L. Wöhler, M. Rabinowitsch, *Kolloid-Zt.* 1926, 28, 111
- [50] M. Rabinowitsch, *Kolloid-Zt.* 1928, 44, 84
- [51] R. Zsigmondy, *Kolloidchemie*, 1927, Verlag O. Spamer, Leipzig
- [52] A. Lottermoser in E. Abderhalten, *Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden*, III B, 1929, Urban & Schwarzenberg, Berlin
- [53] R. Zsigmondy, Nobel Lecture, 11.12.1926, Stockholm

# 8. Kapitel: Untersuchungen wasserstofffreier Vorstufen zum $C_3N_4$

## 8.1 Synthese von molekularem NC-NCO

In einem vorhergehenden Kapitel (7.1) wurde die Zersetzung des AgNCO ausgiebig beschrieben. Dies erfolgte mit der Zielsetzung, neue Zugangswege zu C-N-Polymeren aufzuzeigen. Als Fazit blieb dort festzuhalten, dass elementares Silber neben einem undefiniertem N-C-O-Polymer vorlag. Dieses Polymer war selbst nach DTA-Untersuchungen bis 700 °C noch nachweisbar. In diesem Kapitel wird nun die Synthese des Ag-freien Polymers beschrieben. Besonderes Augenmerk wird auf die Diskussion des molekularen NC-NCO (Abb. 8.1.1), das reaktive Monomer, gelegt.

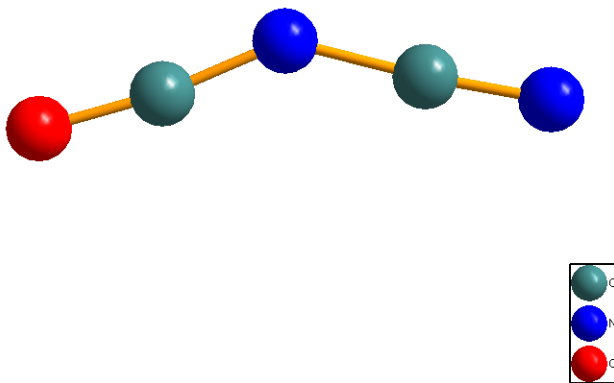


Abb. 8.1.1: Die Molekülstruktur des Cyanisocyanates (NC-NCO)

### Synthese

30 g getrocknetes und fein gemörseretes AgNCO wurden in ein Quarzrohr (Länge: 250 mm, Durchmesser: 30 mm) gefüllt. Dieses war mit einer Kühlfalle verbunden, in dem die freigesetzten Pyrolysegase einkondensiert wurden (flüssiger Stickstoff, -196 °C). Die

Verbindungsstücke waren Glasbauteile mit mindestens 30 mm Durchmesser. Zur weiteren Fixierung fanden Klammern, welche mit Stellschrauben ausgestattet sind, Verwendung. Um eine Kontamination des Produktes mit festen Zersetzungsprodukten zu verhindern, wurde zusätzlich noch Glaswolle in die Verbindungsstücke gegeben (siehe Abb. 8.1.2). Der Ansatz wurde evakuiert und unter dynamischem Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) auf 200 °C erhitzt. Auf dieser Temperatur wurde er 12 h gehalten und anschließend schnell auf 750 °C erhitzt (350 °C/h). Nach 2 h wurde auf RT abgekühlt. Das Kältebad wurde gegen ein Ethanol-Trockeneis-Gemisch (-78 °C) ausgetauscht, und der Aufbau wurde mit Argon gespült. Die Nebenprodukte  $N_2$  und  $CO_2$  wurden somit entfernt. Man erhielt einen farblosen Feststoff (Ausbeute: 0.1-0.5 g).

Anmerkung: Die Synthese muss unter einem gut funktionierenden Abzug durchgeführt werden, auf bekannte Maßnahmen zum Explosionsschutz ist zu achten. Obwohl die Synthese optimiert ist, kann es, bedingt durch die exotherme Natur der Zersetzung, zu Explosionen kommen. Eine Reduzierung der Menge an AgNCO ist wenig sinnvoll, da die Ausbeuten an reinem Produkt sehr gering sind.

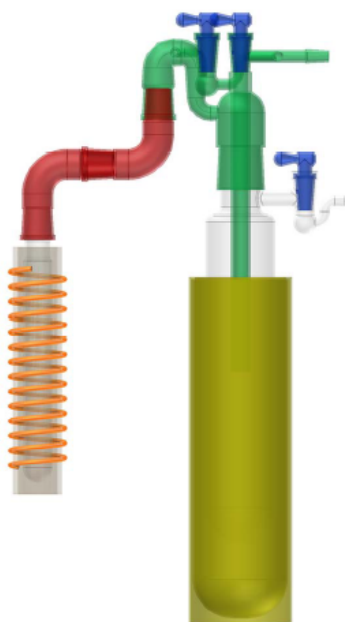


Abb. 8.1.2: Der Aufbau des Setup der Thermolyse des AgNCO:

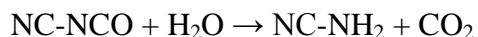
Eine Quarzröhre, gefüllt mit AgNCO, wird in einen Ofen gesetzt. Die Röhre ist mit einer Kühlfalle verbunden.



## Eigenschaften des Produktes

Der farblose Feststoff kann nicht längerfristig bei Temperaturen über  $-68\text{ °C}$  gelagert werden, weder im festen Zustand, noch in Lösung. Die Farbe des Präparates ist gelb, es tritt Homopolymerisation ein. Gelöst in Toluol, separiert sich schnell ein gelbes amorphes Pulver. Die Polymerisation in polaren Lösemitteln wie Acetonitril oder Diethylether führt langsam (mehrere Stunden) zu einem orangefarbenen Gel, welches bei längerer Lagerung Syneräse erfährt und sich vom Lösemittel separiert. Polymeres CN-CNO zeigt somit in letzteren Lösemitteln lyophiles Verhalten wie alle bekannten Gallerten bzw. kolloide Makromoleküle [1]. Die Gallerte kann nicht wieder in Lösung gebracht werden, zeigte also irreversibles Verhalten. Somit war es nur möglich, Kristallwachstumsversuche in unpolaren Lösemitteln wie Toluol durchzuführen, welche allerdings aufgrund der Temperaturempfindlichkeit der Verbindung scheiterten. Nur im Falle des Umsatzes von molekularem NC-NCO mit Phenylhydrazin konnte ein kristallines Zersetzungsprodukt isoliert werden. Dies wird im Anhang beschrieben.

Der farblose oder gelbe Feststoff sowie die Gallerte reagieren sofort mit Wasser oder Luftfeuchtigkeit. Das Material zeigt dann eine ölige Konsistenz und  $\text{CO}_2$  wird abgespalten. Schließlich bildet sich kristallines Cyanamid:



## Gasphasenstudie

Die Gasphasenstudien an molekularem NCNCO, eingefroren in eine Ar-Matrix, wurden in Kooperation mit dem AK Schnöckel (Karlsruhe) durchgeführt [2]. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie sollten weitere strukturelle Einzelheiten des Moleküls in Erfahrung gebracht werden, welche bei der Strukturlösung behilflich sein sollten.

Das polymere NCNCO wurde in einem Glasgefäß bis maximal  $180\text{ °C}$  erhitzt (Abb. 8.1.3). Gasförmiges Argon transportierte das gebildete molekulare NCNCO über eine Kryostaten auf ein gekühltes Kupfer-Substrat ( $-258\text{ °C}$ ). Dort wurde es zusammen mit überschüssigem Argon abgeschieden. Die IR-Spektren wurden in Transmission gemessen.

Spektren, erhalten durch Verdampfung des Polymers bei  $50\text{ °C}$ ,  $160\text{ °C}$  und  $180\text{ °C}$  sind in Abb. 8.1.4 gezeigt.

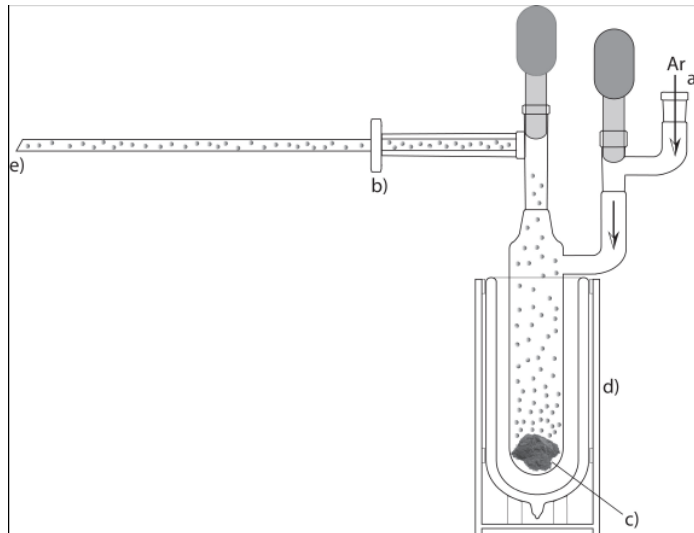


Abb. 8.1.3: Zuführungssystem für monomers NCNCO für Matrix-Experimente. Die polymere Substanz c wurde in einem Dewar-Gefäß bis zu 180° erhitzt (d). Ein Argonstrom (a) wurde über das erhitzte Polymer geführt. Das Glassystem war mit dem Kryostaten verbunden (b) und die Monomere wurden zusammen mit überschüssigem Argon auf ein kaltes Cu-Substrat abgeschieden (e).

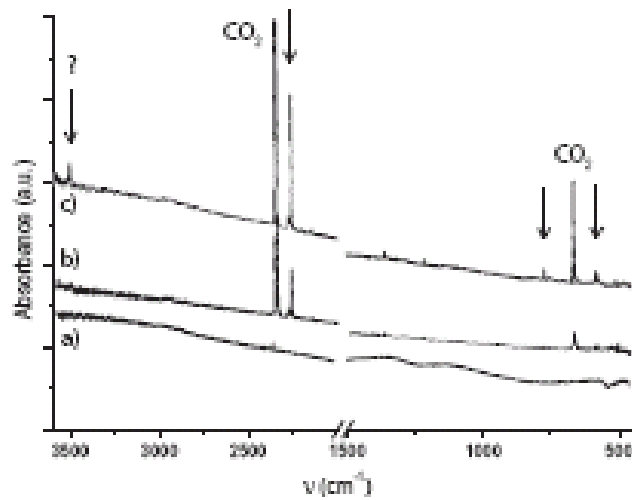


Abb. 8.1.4: Matrix(Ar)-IR-Spektrum des NCNCO, verdampft bei a) 50 °C; b) 160 °C; c) 180 °C

Die Signalintensitäten der Spektren bis 160 °C waren sehr schwach. Die Spektren bei Temperaturen > 180 °C zeigten Fremdsignale. Das sauberste Spektrum wurde bei 160 °C erhalten.

Das Spektrum des molekularen NCNCO, verdampft bei 160 °C, zeigte 4 Banden: 573 cm<sup>-1</sup>, 578 cm<sup>-1</sup>, 770 cm<sup>-1</sup> und 2259 cm<sup>-1</sup>. Nach den quantenmechanischen Rechnungen (RI-DFT, BP86 level, def-TZVPP Basis) lag somit tatsächlich ein gewinkeltes NC-NCO (Isomer A) vor. Die Banden sind weder mit dem Isomeren (CN)<sub>2</sub>O (Isomer C) noch mit einem linearen NCCNO vereinbar (Isomer B) (Abb. 8.1.5)

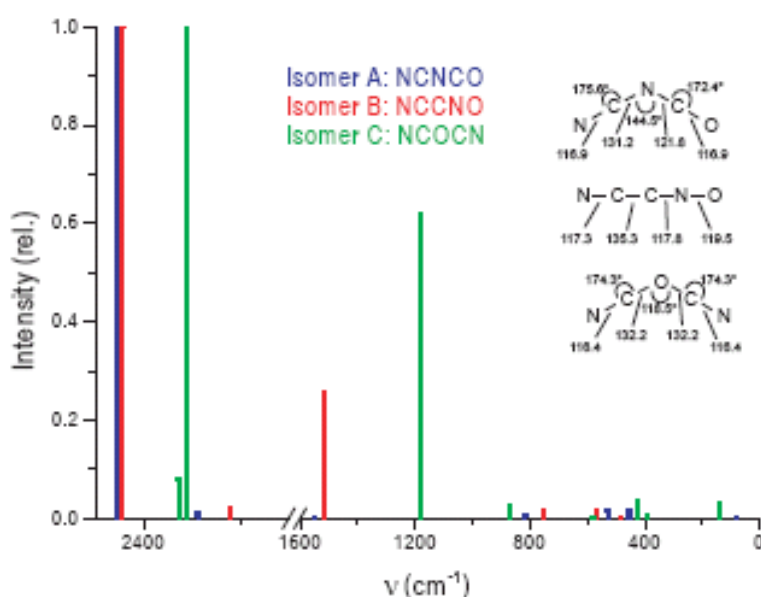


Abb. 8.1.5: Berechnete IR-Spektren und Geometrien der Isomere A, B and C.

Das Isomer A war auch das Stabilste. Man erhielt folgende relative Energien: A (0), B (+ 208 kJ/mol) und C (+ 216,6 kJ/mol).

Die aus der Rechnung ermittelten Werte für die Winkel und Abstände im NCNCO-Molekül wurden im Folgenden als Startpunkt für die kristallographischen Studien verwendet. Folgende Werte wurden erhalten: Geometrie (C<sub>s</sub>), C≡N: 1.169 Å, C–N: 1.312 Å, NCN: 175.6 °, N=C: 1.218 Å, C=O: 1.169 Å, NCO: 172.4 °.

## Isolierung des kristallinen molekularen NC-NCO

Zur näheren Untersuchung des farblosen molekularen Feststoffes wurde das gelbe Polymer unter Hochvakuum thermisch depolymerisiert. Dieses Konzept der Untersuchung hochreaktiver Verbindungen bei tiefen Temperaturen wurde zuerst von *Hamburger* angewandt. Im Gegensatz zur Analyse mittels XRD verwendete er allerdings die Ultramikroskopie [3]. Im hier vorliegenden Fall wurde das fein gemörserte Polymer im Handschuhkasten in einen Keramiktiegel (Stenan) gefüllt. Dieser Tiegel wurde unter Argon in die Hochvakuumkammer (Abb. 8.1.6) eingesetzt. Die Kammer wurde bis zu  $7 \times 10^{-8}$  mbar evakuiert. Der Tiegel wurde unter Hochvakuum 4 h auf 100 °C erhitzt. Unter diesen Bedingungen depolymerisierte sich das Polymer in das flüchtige molekulare Monomer. Als Nebenprodukt traten geringe Mengen von CO<sub>2</sub> auf. Das flüchtige Produkt wurde auf ein gekühltes Substrat (Graphit oder Saphir, -150 °C) abgeschieden. Unter diesen Bedingungen (p,T) trat keine Abscheidung von CO<sub>2</sub> auf. Die gekühlte Probe wurde mittels eines Schleusensystems von der Präparationskammer zum Diffraktometer transportiert, Temperatur und Druck wurden hierbei konstant belassen. Scheidet man das Produkt auf Graphit auf und erhöhte bei konstantem Druck die Temperatur, so fand Desorption statt. In einer parallelen *in-situ*-MS-Messung konnte die Präsenz des molekularem NC-NCO (m/z: 68) nachgewiesen werden (siehe Abb 8.1.7). Die Wechselwirkung von NCNCO war somit stärker bei polaren Oberflächen wie der des Saphirs, an dem das Produkt haften blieb. Dieses Resultat, welches mit der Lyophilie in polaren Lösemitteln einhergeht, unterstreicht die polare Natur des molekularen NCNCO.

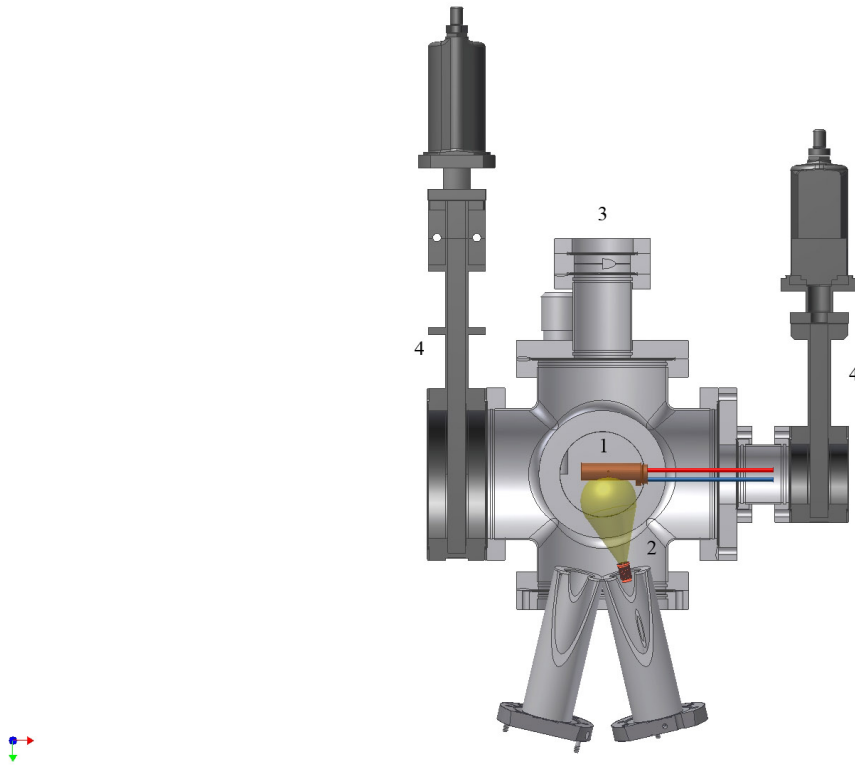


Abb. 8.1.6: Die UHV-Präparationskammer:  
 1. Probenhalter bei tiefer Temperatur  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  –  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$   
 2. Tiegel  
 3. Fenster  
 4. Ventile

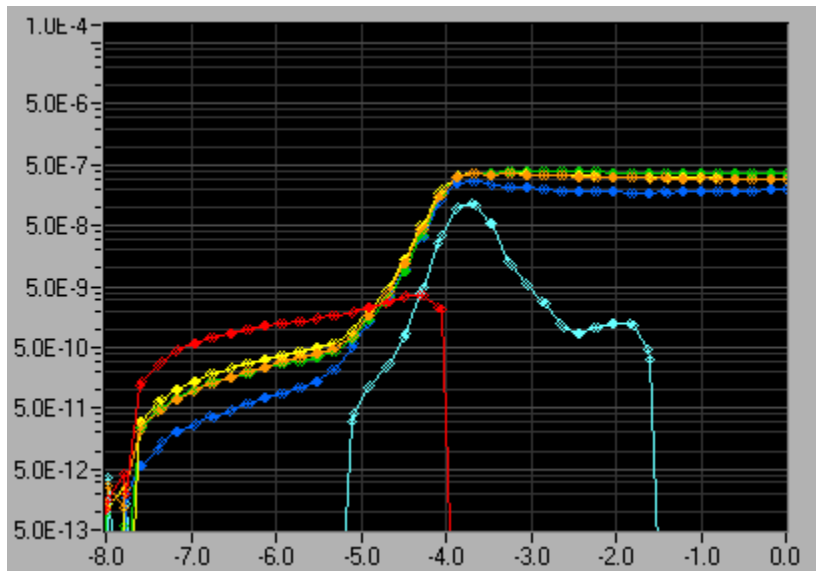


Abb. 8.1.7: MS-Daten nach der Desorption des molekularen CNCNO vom Graphitsubstrat.  
 Rot:  $m/z$ : 2 ( $\text{H}_2$ ), Blau  $m/z$ : 44 ( $\text{CO}_2$ ), Gelb  $m/z$ : 28 ( $\text{N}_2/\text{CO}$ ), Grün  $m/z$ : 32 ( $\text{O}_2$ )  
 Braun:  $m/z$ : 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und Türkis:  $m/z$ : 68 (CNCNO)

## Strukturanalyse des molekularen NCNCO mittels XRD

Abbildung 8.1.8 zeigt die temperaturabhängigen XRD-Diagramme von molekularem NCNCO, welche ab  $-150\text{ °C}$  abgeschieden wurde. Die einzelnen Pulveraufnahmen wurden je innerhalb von 2 h durchgeführt. Man erkennt, dass die Substanz bei dieser Temperatur amorph war. Dies galt für alle Temperaturen  $< -130\text{ °C}$ . Ab  $-130\text{ °C}$  kristallisierte die Verbindung. Bei sukzessiven Aufwärmen des Substrates erhöhte sich die Kristallinität der Verbindung und war im Bereich von  $-70\text{ °C}$  bis  $-50\text{ °C}$  maximal. Weiteres Aufwärmen führte zur Verminderung der Kristallinität. Ab  $-25\text{ °C}$  war die Verbindung nicht mehr stabil und polymerisiert. Konsequenterweise war das Polymer amorph.

Das Pulverdiffraktogramm der Probe kann mit einer primitiven orthorhombischen Zelle indiziert werden (Abb. 8.1.9). Die Gitterparameter bei  $-100\text{ °C}$  betragen  $a = 7.636(2)\text{ Å}$ ,  $b = 6.507(1)\text{ Å}$ ,  $c = 6.039(1)\text{ Å}$ . Aus den systematischen Auslöschungen ergab sich die Raumgruppe  $Pbca$ . Die Strukturlösung erfolgte im ersten Schritt mittels simulated annealing (DASH). Als Startwerte wurden die Parameter (Winkel, Abstände) aus der IR-Spektroskopie und die ermittelten Gitterparameter verwendet. Das angepasste Model half schließlich mittels Rietveld-Verfeinerung bei der Strukturlösung.

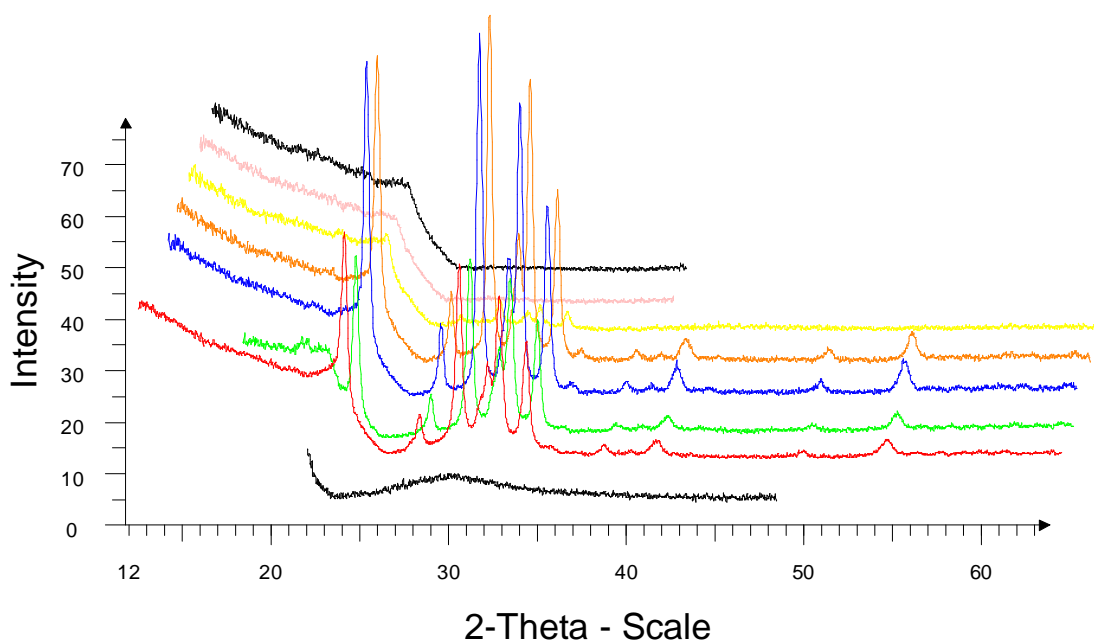


Figure 8.1.8: Temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie an molekularem CNCNO von  $T = -150\text{ °C}$  (unten) bis zu RT (oben) in Schritten von ca.  $25\text{ °C}$ .

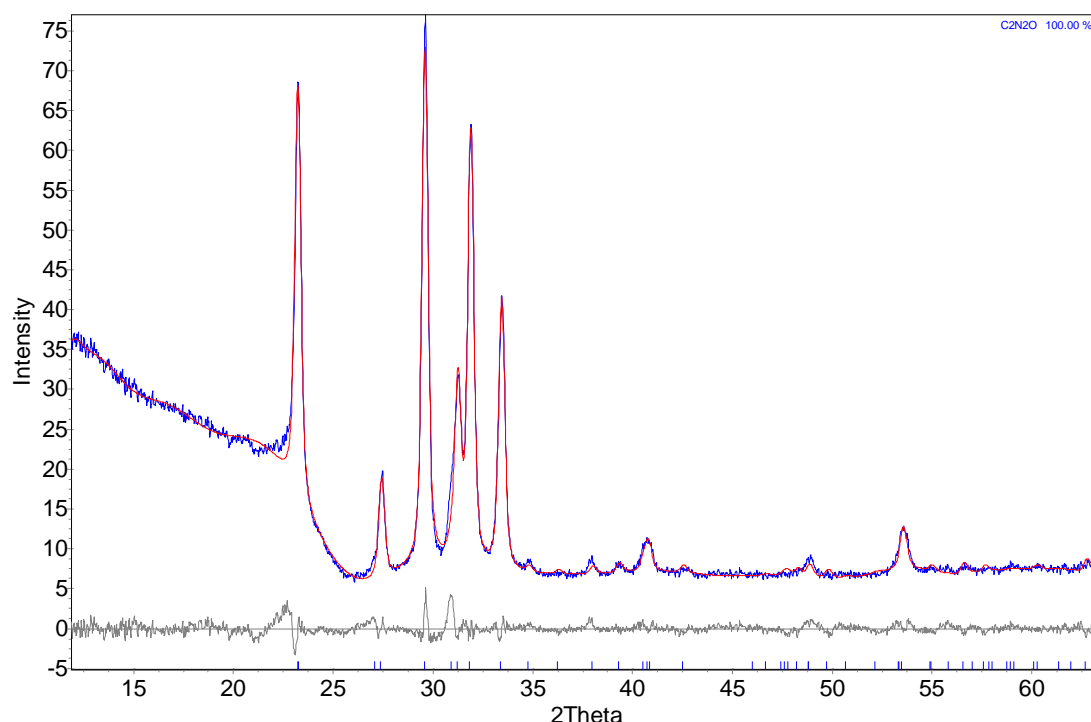


Figure 8.1.9: Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogrammes des molekularen CNCNO bei  $T = -100\text{ }^{\circ}\text{C}$ : blau: gemessen, grau: Differenz, Rot: berechnet ( $Pbca$ ,  $a = 7.636(2)\text{ \AA}$ ,  $b = 6.507(1)\text{ \AA}$ ,  $c = 6.039(1)\text{ \AA}$ ).

Die Verbindung lässt sich am Besten mit Hilfe eines Fehlordnungsmodelles beschreiben. Fehlordnungsphänomene bei der Abscheidung von Verbindungen aus der Gasphase werden sehr oft beobachtet. Dieses Modell umfasst in diesem konkreten Fall eine Superposition von zwei möglichen Anordnungen/Packungen des Moleküls im festen Zustand. In der Elementarzelle sind vier NCNCO-Moleküle enthalten, welche allerdings über acht äquivalente Positionen verteilt sind (Abb. 8.1.10 und 11). Somit ergibt sich ein Besetzungsfaktor von 0.5. Die kristallographische Dichte beträgt  $1.51\text{ g/cm}^{-3}$ . Verfeinerungen in verschiedenen Untergruppen erbrachten keine Verbesserung. Die Graphik zur Rietveld-Anpassung ist in Abbildung 8.1.9 zu sehen, relevante kristallographische Daten finden sich in den Tabellen 8.1.1-3. Die NCO-, sowie die NCN-Gruppe sind fast linear. Bemerkenswert ist der relativ große C-N-C-Winkel von  $162^{\circ}$ . Somit ist das Molekül im festen Zustand nur moderat gewinkelt. Die relevanten intramolekularen Winkel und Abstände können nun mit den Resultaten der theoretischen Rechnungen verglichen werden. Im Falle der hier vorgestellten Strukturlösung fällt die Abweichung des N-C-N-Winkels auf. Somit kann festgehalten werden, dass das Molekül in der Gasphase stark gewinkelt ist, was sich in der

Packung im festen Zustand deutlich ändert, wo Quasilinearität beobachtet wird. Allerdings sind die Abstände gut mit den Werten aus der Theorie vergleichbar.

Tabelle 8.1.1 Kristallographische Daten von CNCNO:

	CNCNO
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (No. 61)
Zellparameter [ $\text{\AA}$ , $^\circ$ ]	$a = 7.63(1)$ $b = 6.50(2)$ $c = 6.03(6)$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	$V = 299.5(1)$
Z	4
T [ $^\circ\text{C}$ ]	-100
Molgewicht [g/mol]	68
$\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{g/cm}^3$ ]	1.51
Wellenlänge/ $\lambda$ [ $\text{\AA}$ ]	Cu-K- $\alpha$ (Göbel mirror)
GoF	0.17
$R_{\text{bragg}}$ [%] <sup>[a]</sup>	0.81
$R_{\text{wp}}$ [%] <sup>[a]</sup>	4.42
$R_{\text{p}}$ [%] <sup>[a]</sup>	3.09

[a] wie in TOPAS definiert.



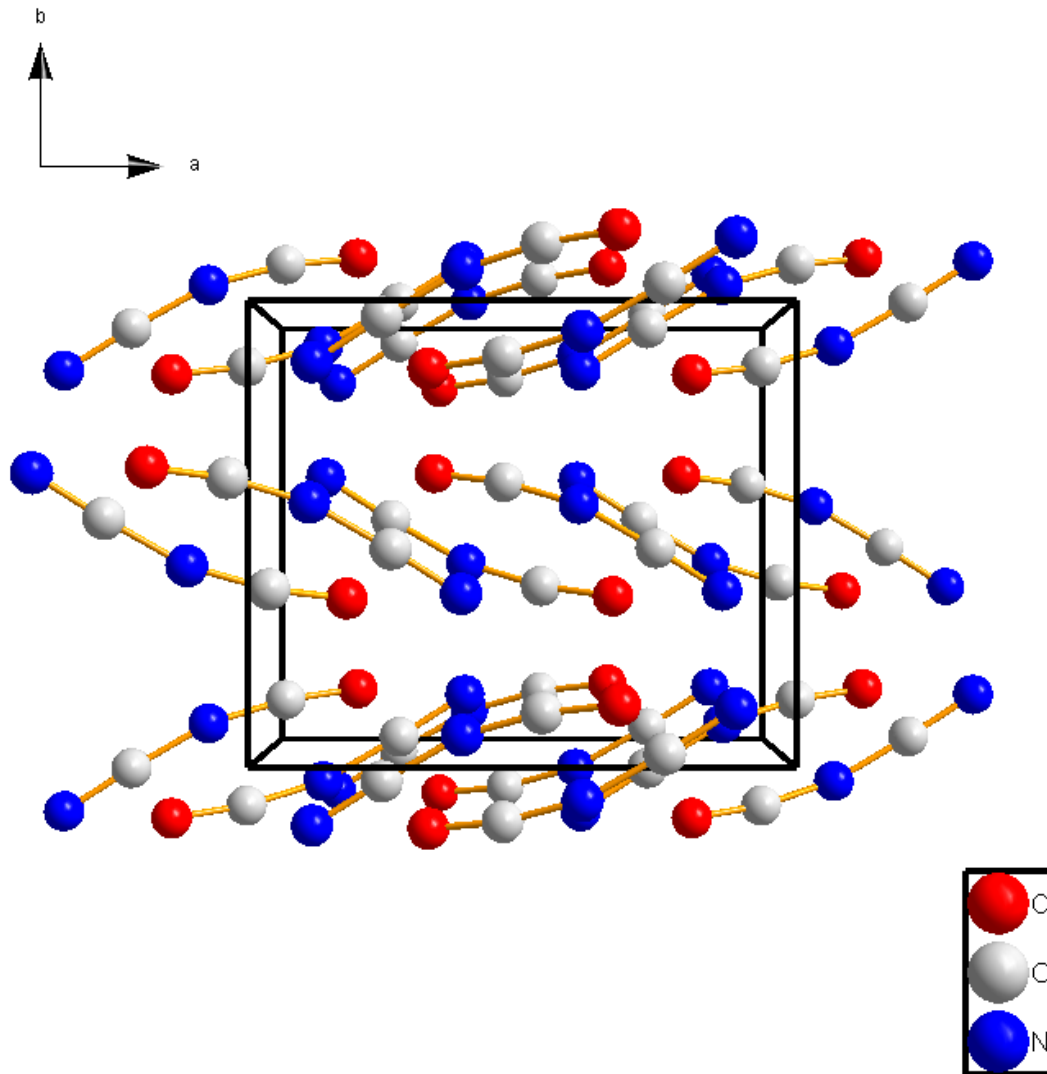
Tabelle 8.1.2: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter von CNCNO:

Besetzung: 0.5

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} [\text{Å}^2]$
O	8c	0.325(8)	-0.140(5)	0.884(3)	2.55(3)
C2	8c	0.464(3)	-0.118(9)	0.964(2)	2.55(3)
C1	8c	0.75(8)	0.032(8)	0.049(7)	2.55(3)
N2	8c	0.6(1)	-0.067(8)	0.025(8)	2.55(3)
N1	8c	0.88(7)	0.129(3)	0.063(5)	2.55(3)

Tabelle 8.1.3: Bindungslängen (Å) und Winkel (°) für CNCNO:

O-C2	1.1(7)
C2-N2	1.21(9)
N2-C1	1.31(3)
C1-N1	1.1(7)
O-C2-N2	169.3(4)
N2-C1-N1	176.7(4)
C1-N2-C2	162.5(3)



*Abb. 8.1.10: Die Kristallstruktur des molekularen NCNCO bei  $T = -100\text{ °C}$ .  
Die fehlgeordnete Struktur beinhaltet 8 Moleküle mit einem Besetzungsfaktor von 0.5.*

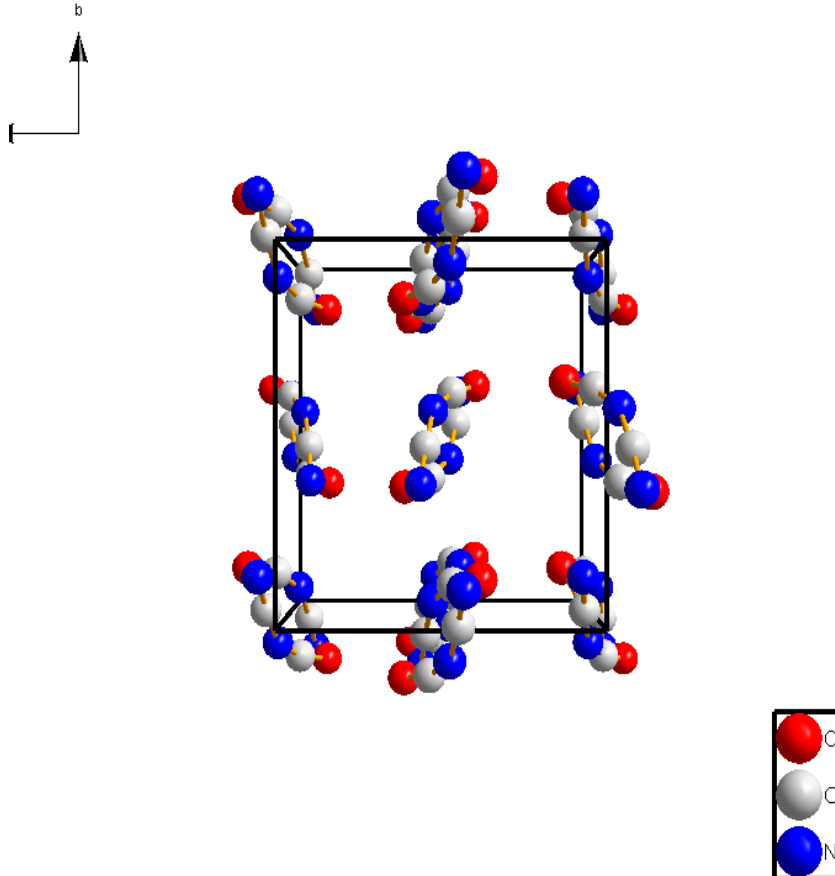


Abb. 8.1.11: Die Kristallstruktur des molekularen NCNCO bei  $T = -100\text{ °C}$ .  
Die fehlgeordnete Struktur beinhaltet 8 Moleküle mit einem Besetzungsfaktor von 0.5.

## Diskussion

Die Synthese des NCNCO erfolgte durch Thermolyse von  $\text{AgNCO}$  bei  $T > 700\text{ °C}$  unter dynamischem Vakuum. Dabei fiel molekulares NCNCO neben  $\text{CO}_2$  gasförmig an und konnte als farbloser Feststoff bis  $-68\text{ °C}$  kurzzeitig stabilisiert werden. Längeres Lagern oder Temperaturerhöhung führten zur Homopolymersiation des Moleküls.

Durch die kombinierten experimentellen und theoretischen Resultate konnte die Struktur des NC-NCO genauer beschrieben werden. Es lag tatsächlich ein Cyanisocyanat vor, das denkbare Isomer  $\text{O}(\text{CN})_2$  (Dicyanoxid) konnte nicht beobachtet werden. Durch die speziellen Präparationsbedingungen blieb im Stabilitätsbereich der Verbindung eine statische Fehlordnung erhalten. Dies ist eine direkte Konsequenz der Methodik der Gasphasenabscheidung und der eingeschränkten Möglichkeit des Temperns was zum Wachstum von strukturellen Domänen führt. Für viele Arten bekannter Fehlordnungen ist es schwierig, ein günstiges Strukturmodell basierend auf lokalisierten Atompositionen und

harmonischen Auslenkungsparametern zu erhalten. Oft ist es notwendig partielle Besetzungen verschiedener Positionen zu diskutieren. So wie dies in diesem Fall nötig war, so wurde dies auch im Falle der Strukturlösung fehlgeordneter Moleküle wie z.B. Tetraferrocenyl-[3]-cumulen  $[(\text{Fc})_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{Fc})_2]$  sowie Pentamethylcyclopentadienyl-lithium (\*CpLi) [4,5] angewandt. Aus diesem Grund scheitern oft Lösungsversuche von Pulverdaten von fehlgeordneten Molekülen. Im vorliegenden Fall war die Verknüpfung der Atome in der Verbindung NC-NCO durch die IR-Studien bekannt, und mit dieser Zusatzinformation konnte die kristalline Struktur beschrieben werden. Die Winkel und Abstände stimmen relativ gut mit den Werten aus der theoretischen Rechnung überein und liegen in gängigen Bereichen. Nur der C-N-C-Winkel weicht stark von den Resultaten der Gasphasenstudien ab. Diskrepanzen der Werte für Bindungswinkel sind allerdings auch an anderen Systemen beobachtet worden, wenn man Spektroskopie und XRD-Daten miteinander vergleicht [6]. Allerdings kann man auch bei den vorliegenden experimentellen Daten aus der Gasphase (Mikrowellenspektroskopie) nicht auf die Abwesenheit eines quasilinearen Zustandes schließen. Tatsächlich wurden bei der Auswertung der Mikrowellendaten einige Linien nicht mitberücksichtigt. Auch aus diesem Grund wurde bereits von *Ross* auf die Möglichkeit der Quasilinearität dieses semi-rigiden Moleküls hingewiesen, was mit den vorliegenden Daten im Einklang ist [6].

NC-NCO kann formal auch als  $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$  umgeschrieben werden. In dieser Darstellung wird schnell deutlich, dass diese Verbindung zwar dieselbe Stöchiometrie wie das höhere Homologe  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  (Siliciumoxidnitrid) aufweist, sonst allerdings keine Analogie zeigt. Weder strukturell noch chemisch lassen sich beide Verbindungen miteinander vergleichen. Wie für Elemente der 2. Periode zu erwarten, bilden C, N und O bevorzugt Mehrfachbindungen aus. Dies sollte bei der allgemein akzeptierten Analogie  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{N}_4$  immer mitberücksichtigt werden und wirft die Frage nach der Gültigkeit solcher Überlegungen auf.

## Literatur

- [1] H. Staudinger, *Organische Kolloidchemie*, Verlag Vieweg, Braunschweig, 1953
- [2] H-G. Schnöckel, Universität Karlsruhe, vorläufige Mitteilung
- [3] L. Hamburger, *Kolloid-Zt.*, 1918, 23, 177
- [4] R. Dinnebier, M. Schweiger, B. Bildstein, K. Shankland, W.I.F. David, A. Jobst, S. van Smaalen, *J. Appl. Cryst.*, 2000, 33, 1199

- [5] R. Dinnebier, M. Schneider, S. van Smaalen, F. Olbrich, U. Behrens, *Acta Cryst. B*, 1999, 55, 35
- [6] S.C. Ross, *J. Mol. Spectroscopy*, 1988, 132, 48

## 8.2 Analyse des polymeren NCNCO

Das polymere NCNCO wurde dadurch erhalten, dass das diskutierte Monomer (Cyanisocyanat) langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Dabei bildete sich eine zitronengelbe Verbindung.

Die Elementanalyse des gelben Pulvers des polymeren NCNCO erbrachte folgende Werte: C: 35.47 wt% (ber: 35.31 wt%), N: 41.51 wt% (ber: 41.18 wt%), O: 19.30 wt% (ber: 23.52 wt%). Man konnte somit folgende Summenformel aufstellen:  $C_2N_2O_{0.9}$ . Rutherford-Rückstreuung (Rutherford backscattering) an dem polymeren Material bestätigte die exklusive Anwesenheit von C, N und O. Bedauerlicherweise wurde die Verbindung während der Messung zersetzt, so dass keine Quantifizierung möglich war. Die experimentell bestimmte Dichte des polymeren Materials betrug  $1.74 \text{ g/cm}^3$ . Mittels IR-Spektroskopie (Abb. 6.5.1) konnte die Abwesenheit von O-H-, N-H- und C-H-Schwingungen belegt werden.

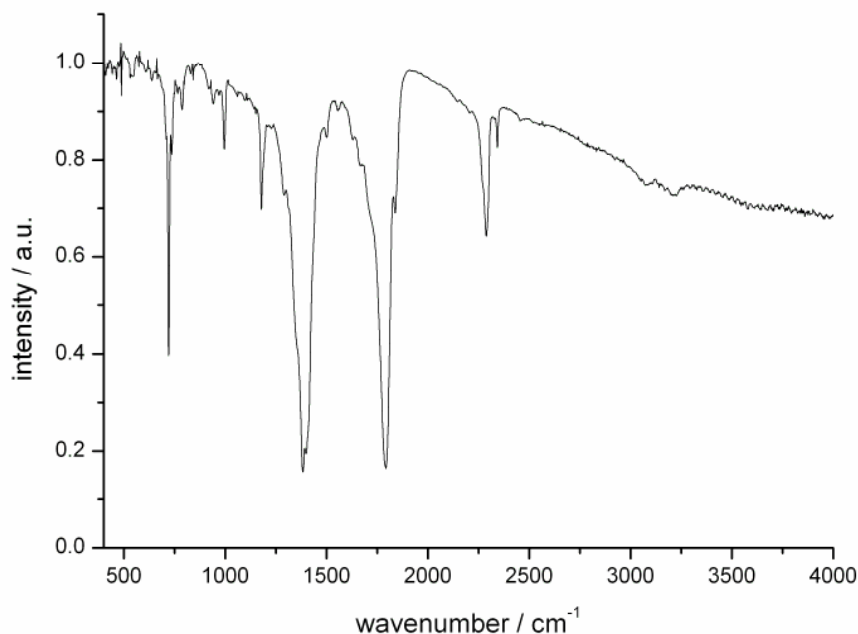


Abb. 8.2.1: IR-Spektrum (in KBr) des polymeren NCNCO

Das vorliegende Material war somit (erwartungsgemäß) wasserstofffrei. Absorptionen bei  $2288 \text{ cm}^{-1}$  und  $2342 \text{ cm}^{-1}$  lassen sich mit Nitril- ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) bzw. Diimid-Funktionen ( $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ ) erklären. Eine starke Bande bei  $1793 \text{ cm}^{-1}$  zeigt die Anwesenheit von Carbonyl-Gruppen ( $\text{C}=\text{O}$ ). Eine weitere starke Bande bei  $1382 \text{ cm}^{-1}$  liegt im Bereich der Absorption von C-N-

oder C=N-Moden [1]. Aufgrund starker Photolumineszenz der Probe konnte kein Raman-Spektrum gemessen werden.

Ein geringer Anteil des molekularen NCNCO ging, bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit polaren Lösemitteln (Ether, Acetonitril) vereint, bei RT unter Oligomerisierung in Lösung. Man erhielt gelbe klare Flüssigkeiten. Diese zeigten allerdings schon nach einigen Stunden einen Sol-Gel-Übergang, sind also nicht über längere Zeiträume stabil (Abb. 8.2.2). Polymeres  $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$  verhält sich somit wie ein lyophiles Kolloid [2].



Abb. 8.2.2: Das gelartige NCNCO in Acetonitril bei RT

IR-Spektroskopie an den Gelen zeigte zwei starke Banden bei  $3200\text{ cm}^{-1}$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Es war unmöglich, das Lösemittel komplett zu entfernen. Ein ähnlicher Effekt ist für Paracyan bekannt [3]. Mit Acetonitril als Lösemittel wurde von diesen Lösungen ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen (Abb. 8.2.3). Es konnten zwei Banden erkannt werden. Eine starke Bande bei  $230\text{ nm}$  und eine schwächere bei  $274\text{ nm}$ . Zwei vergleichbare Banden treten beim oligomeren Paracyan auf ( $220\text{ nm}$ ,  $272\text{ nm}$ ) [3]. Somit untermauerte die UV-Vis-Spektroskopie die Anwesenheit von Nitril- und Imid-Gruppen.

Aufgrund der Instabilität der Lösungen konnten keine Flüssig-NMR-Messungen durchgeführt werden. Mithilfe eines  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Experimentes an dem festen Polymer wurde allerdings ein brauchbares Spektrum erhalten (Abb. 8.2.4). Neben den Seitenbanden erkennt man sehr deutlich ein Signal bei  $139\text{ ppm}$ . Dies entspricht allerdings weder einer Nitril-Gruppe ( $116\text{--}125\text{ ppm}$ ) noch einer Isocyanat-Funktion ( $160\text{ ppm}$ ). Der Wert liegt allerdings

gerade in der Mitte dieser beiden Fälle und scheint somit eine Superposition beider sich gegenseitig beeinflussenden funktionellen Gruppen zu sein.

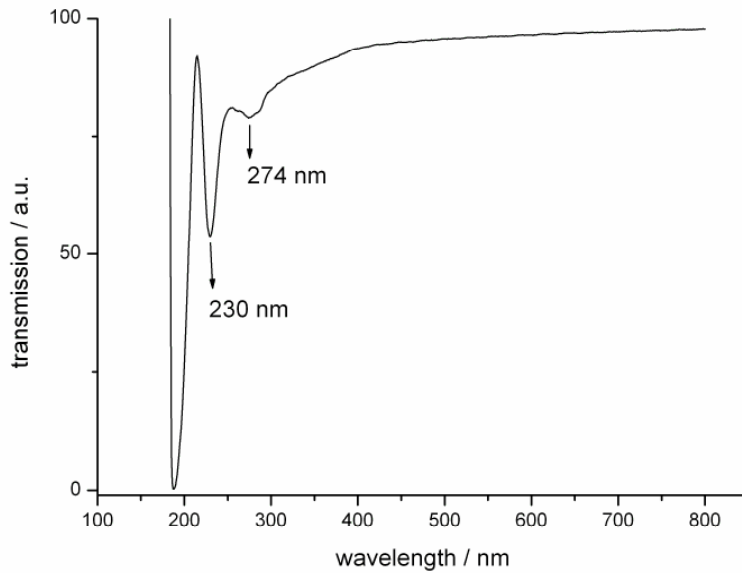


Abb. 8.2.3: UV-Vis-Spektrum der NCNCO-Oligomere in Acetonitril.

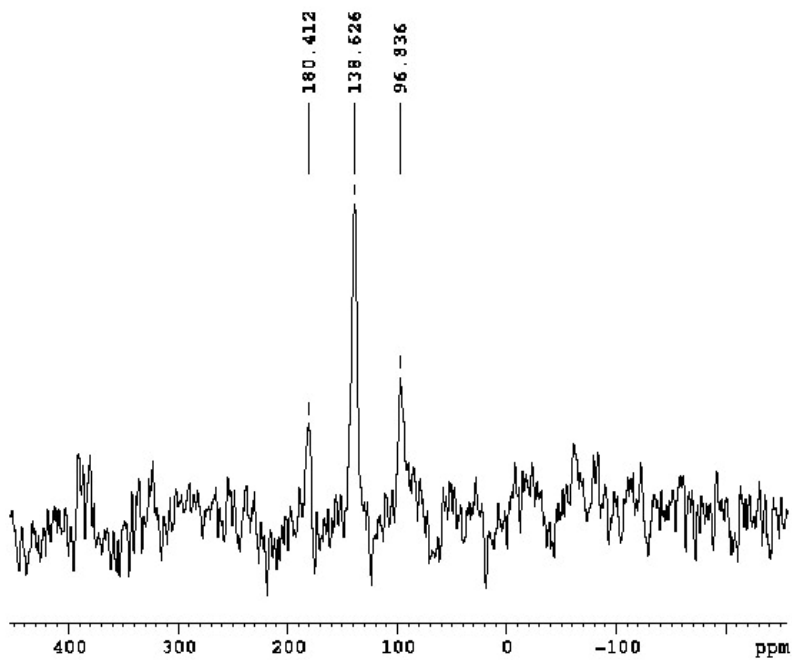


Abb. 8.2.4:  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum des polymeren NCNCO. Es wird ein scharfes Signal bei 139 ppm identifiziert.



Um weitere Einsichten in den Aufbau des Polymers zu erhalten, wurden MS-Studien durchgeführt. Eine thermische Anregung der Probe erbrachte ein Spektrum wie in Abb. 8.2.5 dargestellt. Man erkennt deutlich zwei Signale:  $m/z$ : 44 entspricht  $\text{CO}_2$ ,  $m/z$ : 68 lässt sich mit dem Molekül  $\text{NCNCO}$  deuten. Beim Erhitzen fanden somit zwei Prozesse statt: Depolymerisierung (A) und Zersetzung (B). Die Intensität des  $\text{CO}_2$ -Signals war in allen Experimenten immer deutlich höher, was darauf schließen ließ, dass bei rein thermischer Anregung die Zersetzungsreaktion eindeutig überwiegt.



Bei diesen Experimenten ließen sich keine Hinweise auf die Anwesenheit von Dimeren oder Trimeren finden. Das Polymer zersetzt sich thermisch ausschließlich ins Monomere.

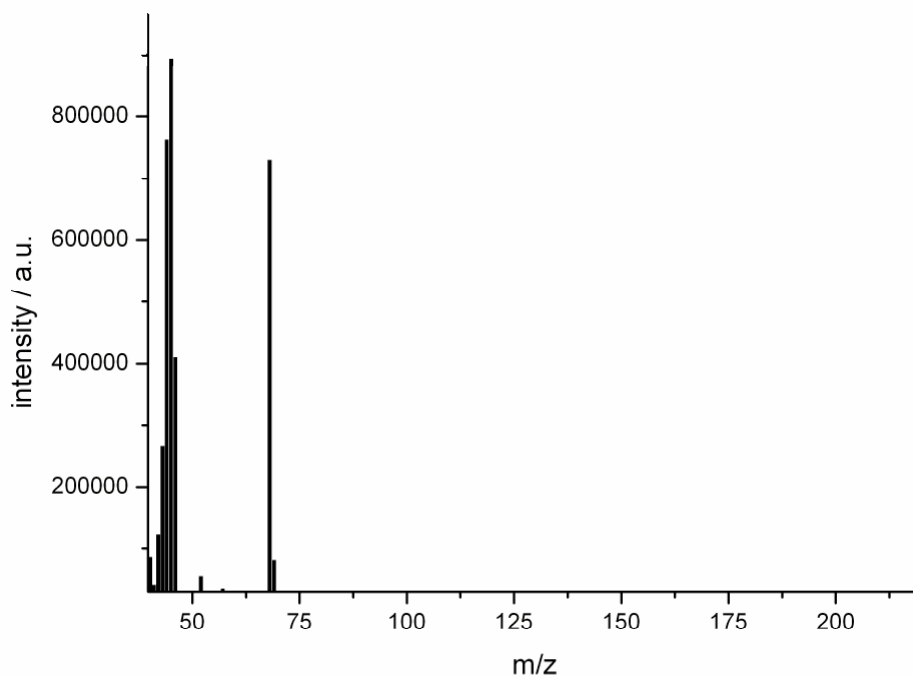


Abb. 8.2.5: GC-MS-Spektrum (EI-Modus) des polymeren  $\text{NCNCO}$ : das Signal bei  $m/z$ : 68 entspricht der Molmasse von  $\text{NCNCO}$ .

Neben der thermischen Anregung wurde auch mittels eines Lasers angeregt (MALDI-ToF-Technik). Dabei wurde festgestellt, dass die Verbindung im trockenen Zustand mit steigender Intensität der Einstrahlung eine erhöhte Fragmentierung erlitt. Mit 10 % Laserleistung wurde eine Gruppe von Signalen um 544 m/z entdeckt (entspricht  $(\text{NCNCO})_8$ ) (Abb. 8.2.6). Bei höherer Laserleistung (30 %) konnten nur noch die primären Fragmente (-NCO) und (-CN) gefunden werden (Abb. 8.2.7). Die Analyse des Polymeren, dispergiert in DMSO, lieferte andere Resultate. Die Spektren sind in Abb. 8.2.8 und 8.2.9 zu sehen. In diesem Fall konnte die intermediäre Anwesenheit des Dimeren und Trimeren von CNCNO belegt werden. Diese Resultate sind analog denen von HOCN [4]. Als ein Fazit lässt sich festhalten, dass das amorphe NCNCO aus unterschiedlich großen Oligomeren/Polymeren bestand. Bei Eintrag von Energie (Wärme, Licht) fragmentierten diese Gebilde in molekulares NCNCO und  $\text{CO}_2$ .

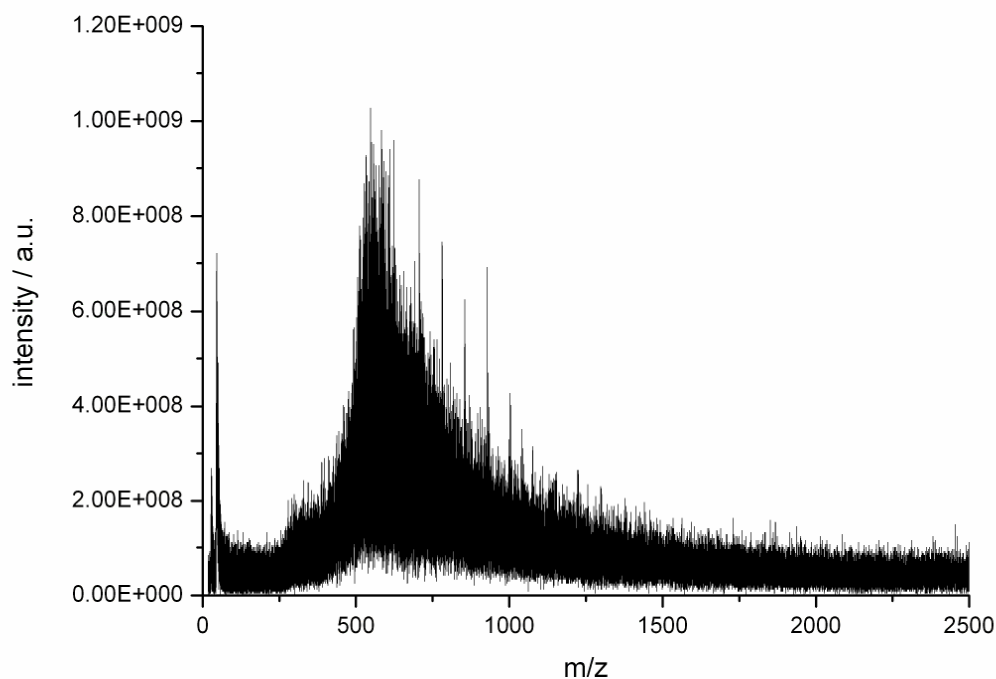


Abb. 8.2.6: Laser-ionisiertes ToF-Spektrum (ohne Matrix) des polymeren NCNCO. Eine Gruppe von Signalen um 544 m/z wurde detektiert.

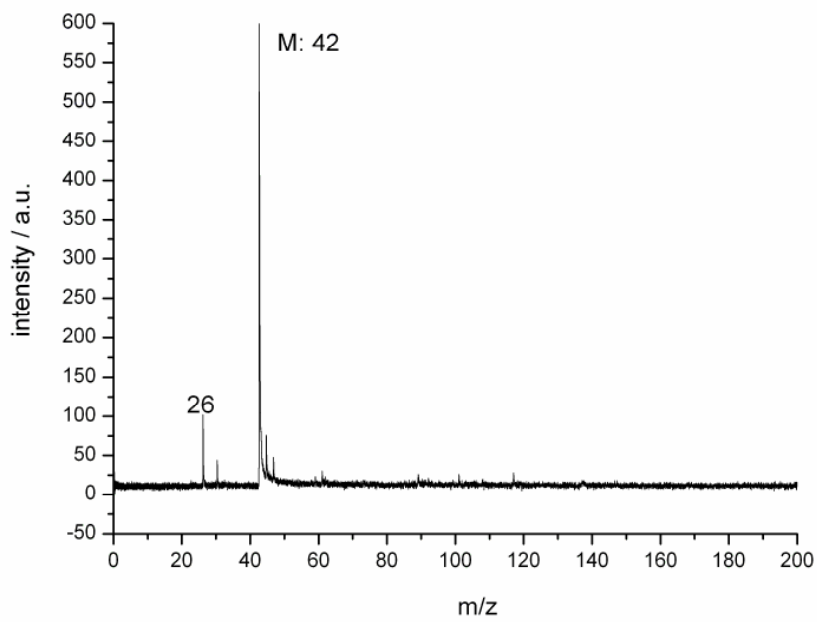


Abb. 8.2.7: Das Maldi-ToF-Spektrum von CNCNO.

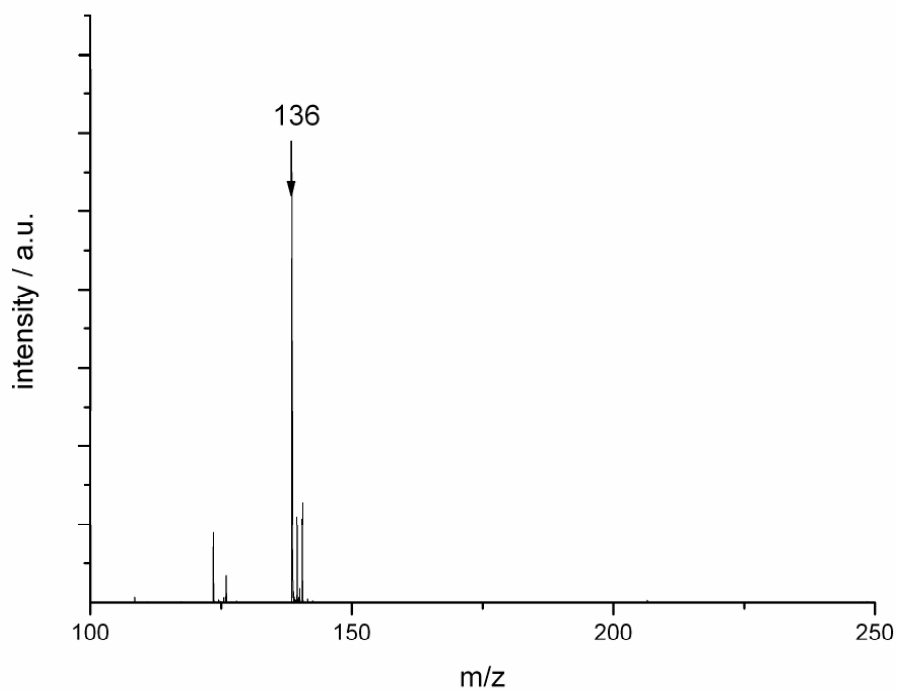


Abb. 8.2.8: Maldi-ToF-Daten von polymerem NCNCO. Das starke Signal des Dimers ( $m/z = 136$ ) wurde detektiert.

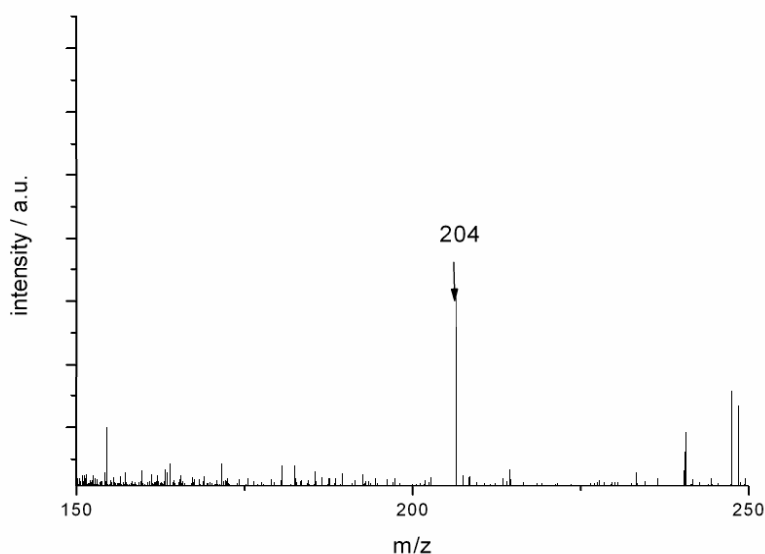


Abb. 8.2.9: Vergrößerung des Spektrums 6.5.8. Das Signal für das NCNCO-Trimer ( $m/z = 204$ ) wurde detektiert.

Um eine grobe Abschätzung des Reaktionspfades der Oligomerisierung zu erhalten, wurden die Mulliken-Ladungen von molekularem NCNCO berechnet (B3LYP/6-31G(d), Gaussian 2003). Es zeigte sich, dass die höchste Ladungsdifferenz an der C=N-Doppelbindung der Isocyanatgruppe zu finden war (Abb. 8.2.10). Polyadditionsreaktionen sind an dieser Stelle zu erwarten. Deshalb wurde das Dimer als Uretidione, das Trimer als Cyanurat interpretiert. Diese Zuordnungen wären auch im Einklang mit der Reaktivität organischer Isocyanate [5, 6] (Abb. 8.2.11).

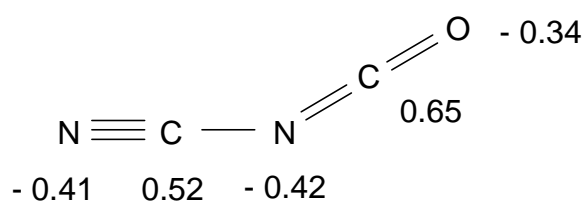


Abb. 8.2.10: Mulliken-Ladung des molekularen NCNCO

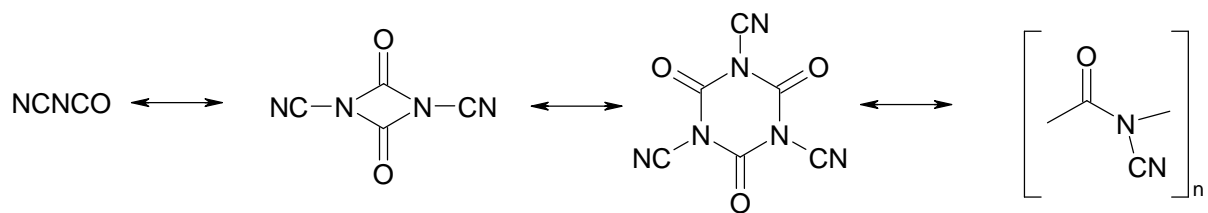
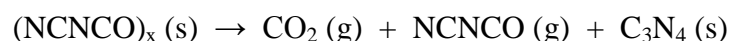


Abb. 8.2.11: Die Oligomerisation/Polymerisation des molekularen NCNCO

Die Resultate der DTA-MS-Studien an dem Polymer sind in Abb. 8.2.12 zu sehen. Die thermische Zersetzung begann ab 170 °C, CO<sub>2</sub> war das einzig nachweisbare gasförmige Produkt. Der Massenverlust bis 618 °C folgte einer exponentiell abklingenden Funktion. Das Anpassen der Daten von 190 – 560 °C ergab eine gute Korrelationsfunktion. Bei der Berücksichtigung höherer Temperaturen wurde die Anpassung schlechter. Dies deutete auf den anwachsenden Einfluss eines neuen Mechanismus hin. Da kein anderes Zersetzungsprodukt nachgewiesen werden konnte, lag die Vermutung nahe, dass molekulares NCNCO gebildet wurde. Dieses schlug sich wieder an den kälteren Teilen der DTA-Apparatur nieder und konnte in der Gasphase nicht identifiziert werden. Dieser Verdacht wurde durch unabhängige Experimente im Sublimationsrohr bestätigt. Dieses Resultat war somit im Einklang mit den GC-MS-Daten:



Nach dieser Gleichung würde im Idealfall (keine Bildung von gasförmigem NCNCO) ein Massenverlust von 32 % erfolgen. Nach der Anpassungsfunktion wäre dieser Massenverlust bei 467 °C erreicht.

Ein zweiter, sehr deutlicher Zersetzungsschritt erfolgte ab 620 °C. N<sub>2</sub>, (CN)<sub>2</sub> und etwas CO<sub>2</sub> konnten nachgewiesen werden. Am Ende dieses vergleichsweise schnellen Schrittes (bei 780 °C) war keine Restmasse mehr vorhanden. Eine geringe Schwarzfärbung war an den Wänden des DTA-Tiegels festzustellen. Als ein Fazit bleibt festzuhalten, dass wahrscheinlich drei Mechanismen für den Massenverlust verantwortlich waren. Die Abspaltung von CO<sub>2</sub> ab 170 °C, deutliche Zersetzungsreaktionen ab 560 °C und kompletter Massenabbau ab 620 °C. Diese Schritte waren nicht separiert und liefen bei höheren Temperaturen teilweise simultan ab. Deshalb muss die Temperatur zur kontrollierten Zersetzung zwischen 170 und 560 °C

liegen. Von der Auswertung der Anpassungsfunktion wurde ermittelt, dass eine komplette  $\text{CO}_2$ -Abspaltung ( $\text{C}_3\text{N}_4$ -Bildung) bei Temperaturen bis zu  $467^\circ\text{C}$  möglich ist.

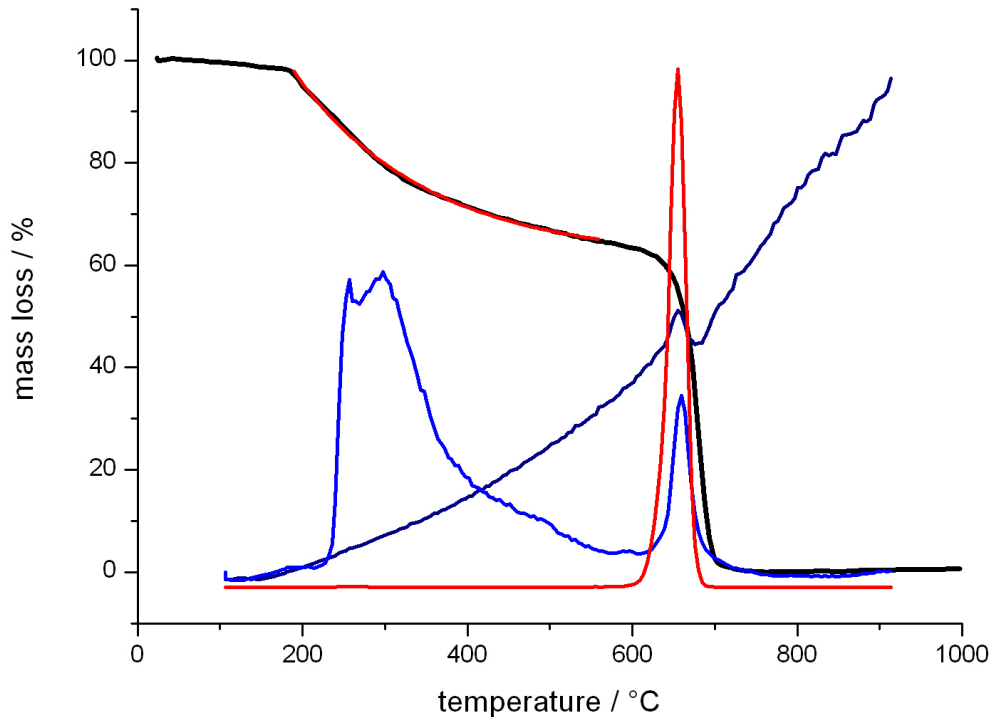


Abb. 8.2.12: DTA-MS-Daten des polymeren NCNCO. Das Polymer begann, sich ab  $170^\circ\text{C}$  zu zersetzen.  $\text{CO}_2$  (blau),  $(\text{CN})_2$  (rot) and  $\text{N}_2$  (schwarz) wurden identifiziert.

Parallel durchgeführte DSC-Messungen ergaben, dass die Abspaltung von  $\text{CO}_2$  ein exothermer Prozess ist. Es wurde ein sehr breites schwaches Signal gemessen. Die Zersetzung ab  $620^\circ\text{C}$  war dagegen stark endotherm. Es zeigte sich ein scharfes Signal. Diese thermale Charakteristik wurde schon bei vielen Isocyanaten beobachtet. Von einem mehr generellem Standpunkt aus betrachtet, ist dieses Verhalten typisch für nicht-graphitisierende, hochvernetzte Polymere (Duroplaste) [7].

### Diskussion der Ergebnisse

Molekulares und polymeres NCNCO besteht nur aus Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Das polymere Netzwerk behält die Stöchiometrie  $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$  und kann somit auch als polymere Variante des Kohlenstoffoxidnitrides betrachtet werden. Die atomare Verknüpfung dieses Netzwerkes konnte aber nicht so eindeutig wie im Falle des molekularen NCNCO angegeben

werden. Die intermolekulare Reaktivität des NCNCO sollte prinzipiell anhand dreier möglicher Reaktionsmechanismen erklärt werden können (Abb. 8.2.13). Die Trimerisation konnte über CN-Gruppen erfolgen, es resultiert dann ein Triazinring (A). Die Trimerisation konnte auch mittels der NCO-Funktion erfolgen. In diesem Fall erhält man ein Cyanurat (B). Schließlich war auch die Polymerisation zu einem nylon-artigen Makromolekül möglich (C). Durch die quantenmechanischen Rechnungen ließ sich eine erhöhte Reaktivität an der C=N-Bindung der NCO-Gruppe belegen. Deshalb sollten Reaktionen B und C bevorzugt sein.

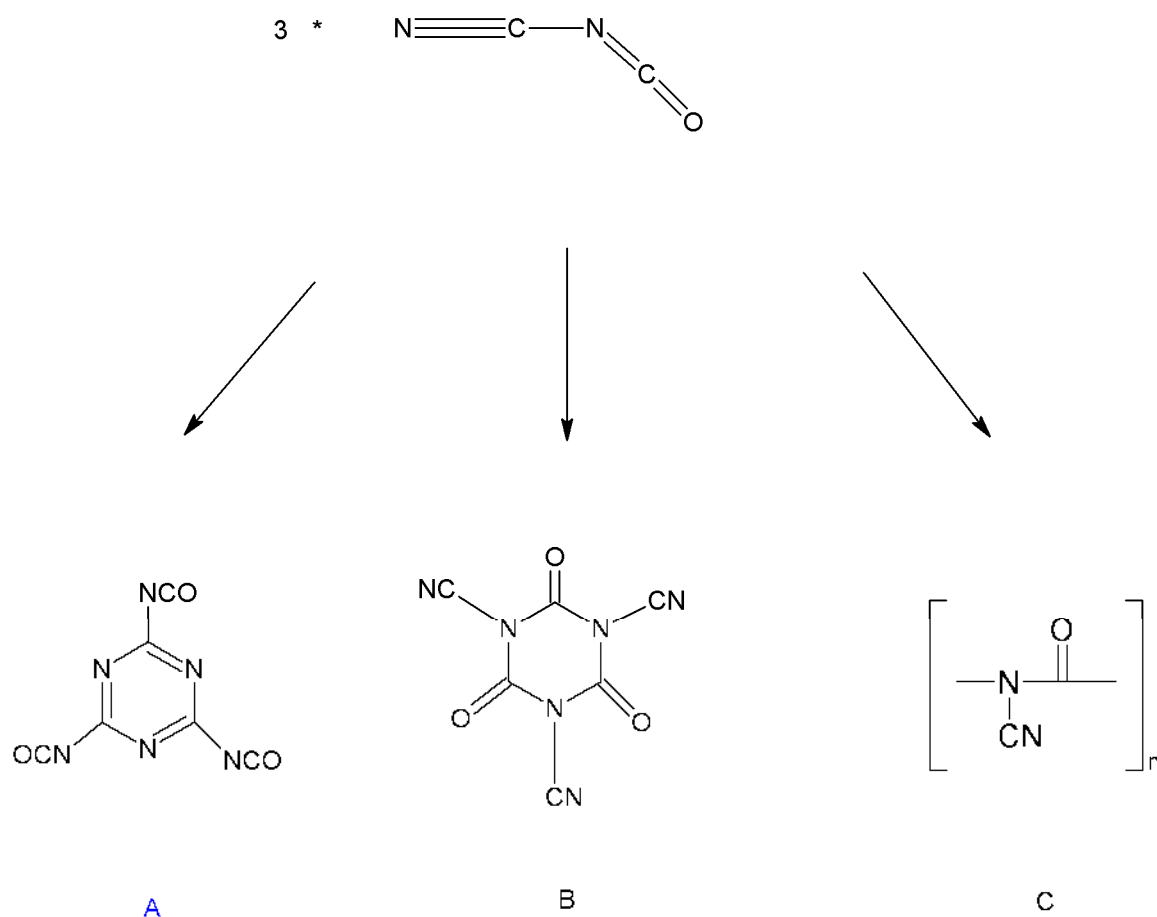


Abb. 8.2.13: Mögliche Reaktionsmechanismen der Oligomerisation/Polymerisation des molekularen NCNCO.

Allerdings konnten molekulare Intermediate (Dimere, Trimere) nur in den MALDI-ToF-Experimenten nachgewiesen werden. Die Analyse des Produktes ergab keine Hinweise auf signifikante Mengen molekularer Gebilde. Somit kann festgehalten werden, dass nur Weg C eine Bedeutung besaß. Dieses Resultat ist analog zu den Ergebnissen der Polymerisationen von HNCO zu Cyamelid und RNCO zu Nylon-1 [8,9]. Die thermische Depolymerisation des NCNCO ergab schließlich wieder das Monomer. Aus den Erkenntnissen der DSC- und DTA-Messungen konnte das Polymer als ein anorganisches Duroplast klassifiziert werden. In Lösung verhielt sich das Polymer wie ein lyophiles Kolloid (Makromoleküle gemäß *Staudinger*). Die Gelbildung konnte deutlich beobachtet werden. Dies wurde auch beim Cyamelid beobachtet [8].

Das Strukturmotiv C wurde durch die eigenen Messungen sowie durch das Heranziehen bekannter analoger Systeme ermittelt. Tatsächlich zeigen HNCO, RNCO und NCNCO eine ähnliche chemische Reaktivität (Dominanz der NCO-Gruppe). Somit weisen die unabhängig gefundenen Polymere Cyamelid, Nylon-1 und  $(C_2N_2O)_x$  sehr wahrscheinlich ähnliche Strukturfragmente auf.

Das in diesem Kapitel vorgestellte anorganische Polyisocyanat kann als interessanter Vorläufer zu einem kristallinen Kohlenstoffoxidnitrid betrachtet werden. Dieser Weg, d.h. der Einsatz polymerer Netzwerke zur Darstellung kristalliner „low-Z solids“, wurde bereits mit Erfolg in Falle von  $N_2$ , CO und  $CO_2$  eingeschlagen [10]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente bis 20 GPa und 600 °C durchgeführt. Dies führte allerdings meistens nur zu schwarzen kohlenstoffreichen Produkten (C-Gehalt > 93 %). Mittels Raman-Spektroskopie wurde die Präsenz von Kohlenstoff-Nanoröhrchen nachgewiesen. Eine signifikante Ausnahme bildeten Experimente, bei denen das Polymer sehr lange Zeit unter Druck gehalten wurde. Bei 15 GPa, 300 °C und einer Dauer von 50 h wurden erste Ansätze zur Kristallisation beobachtet. Die erhaltenen Diffraktogramme waren reproduzierbar, das Raman-Spektrum veränderte sich in charakteristischer Weise. Dennoch waren die Pulverdaten noch immer von schlechter Qualität (schwache, breite Reflexe). Eine beweiskräftige Indizierung war nicht möglich. Dieses Resultat verdient definitiv mehr Aufmerksamkeit und bedarf des Einsatzes höherer Temperaturen und Drücke.

## Literatur

[1] A.J. Bur, L.J. Fetters, Chem. Rev. 1976, 76, 727

[2] A. Lottermoser, *Kurze Einführung in die Kolloidchemie*, 1954, Verlag Th. Steinkopf,

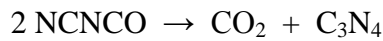


## Dresden und Leipzig

- [3] F. Cataldo, *Europ. Polymer J.* 1999, 35, 571
- [4] D.J. Belson, A.N. Strachan, *Chem. Soc. Rev.* 1999, 45, 41
- [5] R.P. Tiger, L.I. Sarynina, S.G. Entelis, *Russ. Chem. Rev.* 1972, 41, 774
- [6] A.J. Bur, L.J. Fetters, *Chem. Rev.* 1976, 76, 727
- [7] B. Lersmacher, H. Lydtin, *Chemie-Ing.-Techn.* 1970, 42, 659
- [8] W. Kern, H. Paul, W. Mehren, *Makromol. Chem.*, 1954, 14, 146
- [9] V.E. Shashoua, W. Sweeny, R.F. Tietz, *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 866
- [10] V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin, *Nature Mat.* 2004, 3, 497

### **8.3 Analyse des polymeren C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

Wie aus dem vorhergehenden Kapitel hervorging, wird bei der thermischen Behandlung des polymeren NCNCO zuerst ausschließlich CO<sub>2</sub> abgespalten. Dies ermöglicht die Synthese von C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> gemäß der Gleichung:



Wie aus den Ergebnissen abzuleiten war, bildete sich bei höheren Temperaturen auch molekulares gasförmiges NCNCO. Die Auswertung der thermischen Daten ergab, dass ein reines C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ab einer Temperatur von ca. 470 °C vorliegen sollte. Diese Temperatur sollte nicht überschritten werden.

#### **Synthese**

Polymeres NCNCO (0.9 g) wurde in eine Glasampulle gefüllt und diese unter N<sub>2</sub> abgeschmolzen. Die Ampulle wurde auf 400 °C geheizt und 4 h auf dieser Temperatur gehalten. Danach wurde die Ampulle abgekühlt und unter Schutzgas geöffnet. Der Feststoff wurde gemörsert, in eine neue Ampulle gefüllt und erneut abgeschmolzen. Der Heizvorgang wurde noch zweimal, wie bereits beschrieben, durchgeführt. Man erhielt schließlich ein dunkelgelbes, amorphes Pulver.

#### **Charakterisierung des C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

Die EDX-Analyse zeigt nur die qualitative Anwesenheit von C und N. Sauerstoff konnte nur in Spuren nachgewiesen werden. Eine REM-Aufnahme belegte das makroporöse Gefüge des rigiden Polymers (Abb. 8.3.1). Die Porosität ergab sich wahrscheinlich durch die Austreibung des gasförmigen CO<sub>2</sub>. Ein ähnliches Resultat erhielt *Gillan* bei der Zersetzung von organischen Aziden. Eine Elementanalyse lieferte folgende Werte: [berechnet für C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>]: C: 39.06 wt%, [39.14 wt%]; N: 59.21 wt%, [60.86 wt%]; O: 1.73 wt% [0.0 wt%]).

Somit lag ein relativ reines C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> vor (C<sub>3</sub>N<sub>3,9</sub>O<sub>0,1</sub>). Das Material wurde sicherheitshalber unter inerter Atmosphäre aufbewahrt. Bisher ist nicht geklärt, ob Feuchtigkeit bei RT nur adsorbiert wird oder zersetzend wirkt [1]. Bei höherer Temperatur wirkte Wasser definitiv hydrolytisch.

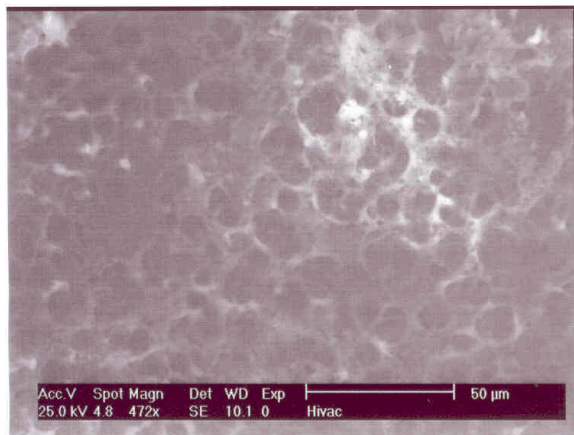


Abb. 8.3.1: REM-Aufnahme von  $C_3N_4$ . Die amorphe Natur und die makroporöse Ultrastruktur konnte erkannt werden.

Die Resultate der IR- und Raman-Spektroskopie an  $C_3N_4$  sind in Abb. 8.3.2 und 8.3.3 gezeigt. Anhand der IR-Daten konnte die Anwesenheit von OH- und NH- Banden ausgeschlossen werden. Somit lag ein H-freies Netzwerk vor. Neben einer schwachen Bande bei  $2187\text{ cm}^{-1}$  (CN-Bande) wurde ein starkes und unaufgelöstes Signal (Superposition mehrerer Signale) zwischen  $1650\text{ cm}^{-1}$  und  $1250\text{ cm}^{-1}$  entdeckt. Schließlich wurde eine scharfe Bande bei  $811\text{ cm}^{-1}$  entdeckt. Da die Auflösung der prominenten Absorption schlecht war, konnten nur eingeschränkte Schlussfolgerungen gezogen werden. In diesem Bereich liegen charakteristische Schwingungen verschiedener C=N-Bindungen (Triazine, Heptazine, Polyimine) vor. Allerdings ist die Bande bei  $811\text{ cm}^{-1}$  sehr charakteristisch für aromatische (substituierte) Triazine. Die Anwesenheit von Carbodiimiden (N=C=N) konnte definitiv ausgeschlossen werden. Das Raman-Spektrum war fast bandenfrei. Eine breite Bande zwischen  $1100\text{ cm}^{-1}$  und  $1800\text{ cm}^{-1}$  war an gleicher Stelle wie im IR-Spektrum. Des Weiteren wurden schwache Banden bei  $595\text{ cm}^{-1}$  und  $717\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Es wurden keine Belege für die Anwesenheit von graphitischem Kohlenstoff gefunden.

Die Messung der elektronischen Leitfähigkeit am  $C_3N_4$  ergab, dass das Material von 10 K bis RT ein Isolator war. Es wurde ein konstanter Wert von  $1 \times 10^8\ \Omega\text{cm}$  gemessen. Kabasheshku ermittelte einen Wert von  $6.7 \times 10^7\ \Omega\text{cm}$  [2]. Die Dichte des  $C_3N_4$  wurde zu  $2.1\text{ g/cm}^{-3}$  ermittelt. Dieser Wert ist vergleichbar mit der Dichte von Paracyan ( $2.0\text{ g/cm}^{-3}$ ) [3], aber deutlich höher als die Dichte des Polymeren NCNCO ( $1.74\text{ g/cm}^{-3}$ ). ESR-Messungen ergaben einen g-Wert von 2.0039. Paracyan zeigte einen g-Wert von 2.0032 [4]. Beide Werte sind im Einklang mit der Hypothese, dass sich die paramagnetischen Zentren am Kohlenstoffatom befinden.

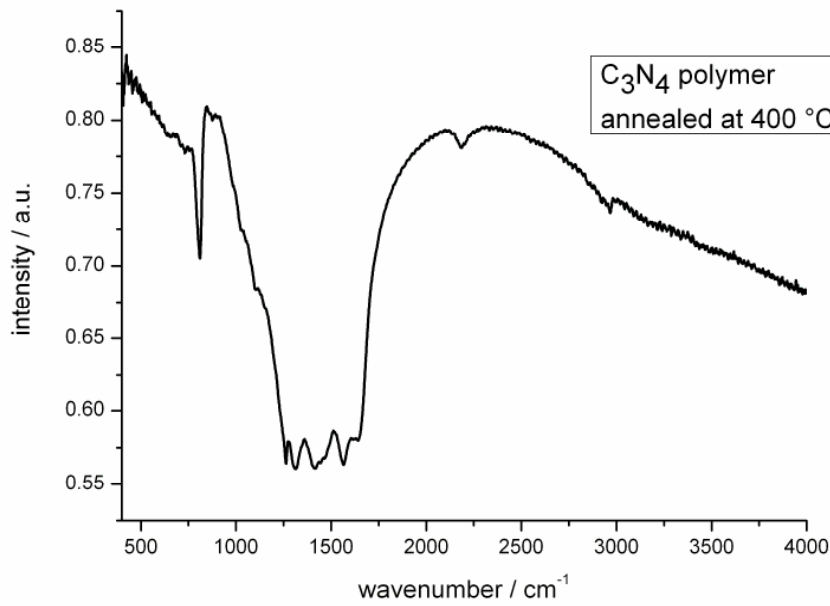


Abb. 8.3.2: IR-Spektrum von  $C_3N_4$ : Das Polymer war wasserstofffrei.

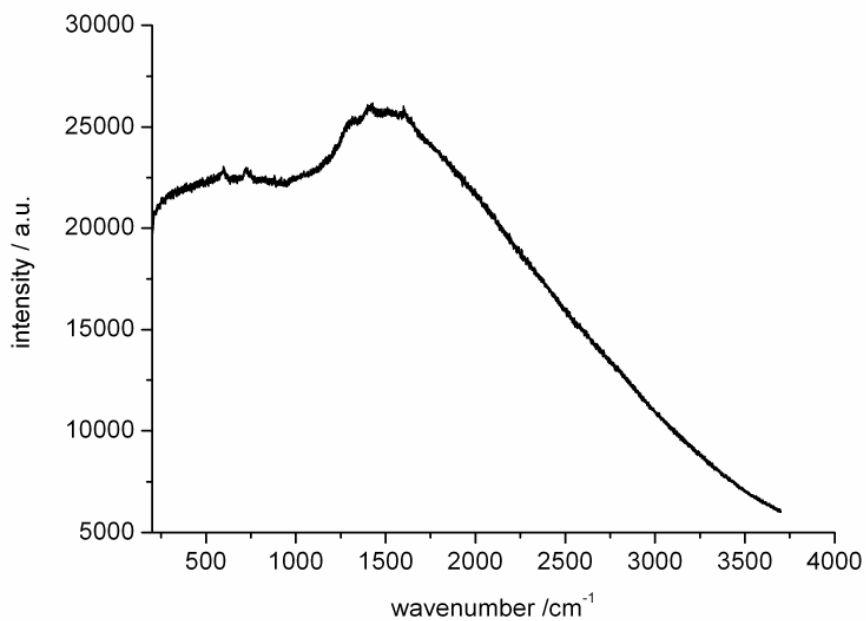


Abb. 8.3.3: Raman-Spektrum von  $C_3N_4$ : Es konnten keine Hinweise auf Graphit entdeckt werden.

$C_3N_4$  wurde außerdem mittels MS-Analyse untersucht. Durch Laser-Anregung wurde ein Spektrum erhalten, in dem eine Gruppe von Signalen um 644 m/z ( $(C_3N_4)_7$ ) zu finden war. Andere Massenzahlen wurden bei 780 m/z ( $(C_3N_3)_{10}$ ), 855 m/z ( $(C_3N_3)_{11}$ ) und 928 m/z ( $(C_3N_4)_{10}$ )

beobachtet. Die MS-Daten ließen sich dahingehend interpretieren, dass durch eingetragene Energie eine Zersetzung des  $C_3N_4$ -Netzwerkes stattfindet. In Übereinstimmung mit den Daten der IR-Spektroskopie konnte auch hier der Triazin-Ring als Baustein identifiziert werden.

Die thermische Stabilität des C-N-Netzwerkes wurde mittels DTA-Studien analysiert (Abb. 8.3.4).

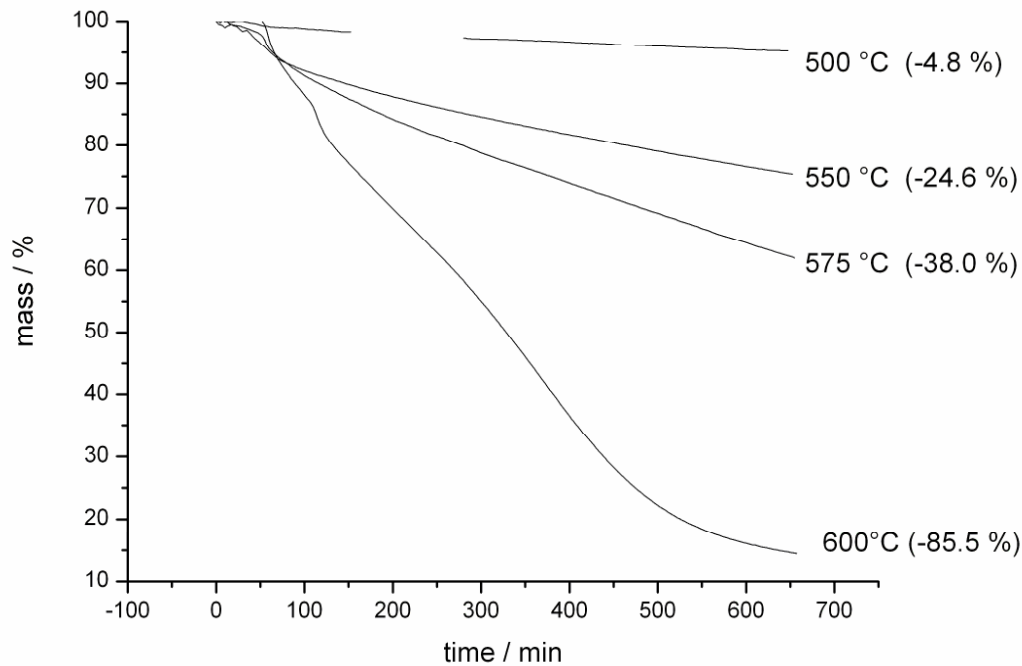


Abb. 8.3.4: DTA von  $C_3N_4$ , gelagert bei verschiedenen Temperaturen. Das Polymer war unterhalb  $T = 500$  °C stabil.

Wie bereits im letzten Kapitel diskutiert, wurde bei schnellem Heizen (10 °C/min) ein Zersetzungspunkt von 620 °C entdeckt. Das Polymer degradierte zu  $N_2$  und  $(CN)_2$ . Um kinetische Effekte auszuschließen, wurde das Netzwerk bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Verbindung wurde im DTA-Tiegel auf 500 °C, 550 °C, 575 °C und 600 °C erhitzt und 660 min (11 h) bei dieser Temperatur gelagert. Der auftretende Massenverlust wurde notiert. Nur bei Temperaturen < 500 °C wurde kein Massenverlust ermittelt. Bei 500 °C verlor das Material nach 11 h 4.8 % der Masse. Bei höheren Temperaturen stieg auch der Gesamtmassenverlust. Somit veränderte sich die Kinetik der Zerfallsreaktion innerhalb eines Temperaturintervalls von 100 °C sehr deutlich. Der Massenverlust gehorchte in groben Zügen einer exponentiellen Funktion (Abb. 8.3.5). Mit dieser Anpassung errechnete sich ein Massenverlust von 0 % (absolute Stabilität) bei einer Temperatur von 475 °C. Somit ist eine

Temperatur von 475 °C die Maximaltemperatur für alle Umsetzungen. Diese Temperatur ist ungefähr dieselbe, die auch aus anderen thermischen Analysen hervorging (467 °C, siehe letztes Kapitel).

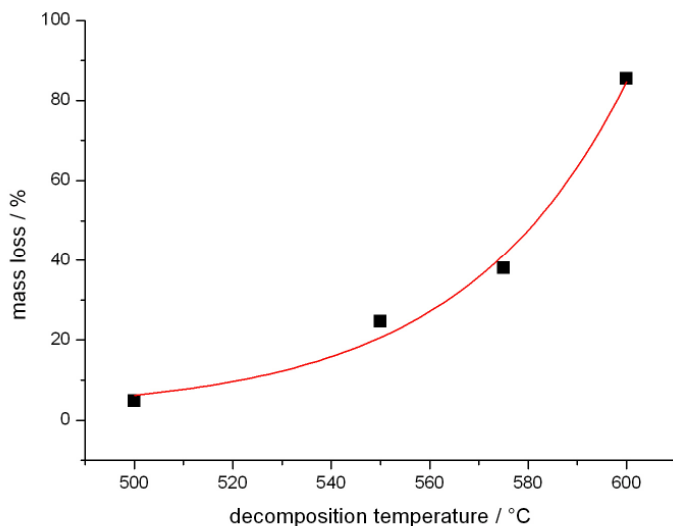


Abb. 8.3.5: Der Massenverlust des Polymers während 11 h bei verschiedenen Temperaturen.

### Chemische Reaktivität von $C_3N_4$

$C_3N_4$  wurde mit  $Li_3N$  in variablen Verhältnissen gemischt und zur Reaktion gebracht. In allen Fällen konnte nur kristallines  $Li_2NCN$  (Lithiumcyanamid) isoliert werden (Abb. 8.3.6). Es wurde kein Nidridocarbonat (analog  $Li_5SiN_3$ ) erhalten. Es bleibt festzuhalten, dass dieser Weg eine neue Möglichkeit darstellt, zu reinem  $Li_2NCN$  zu kommen. Dies wurde durch eine stöchiometrische Mischung erreicht (Goldampulle, 400 °C, 4 h).

In einem weiteren Experiment wurde amorphes  $C_3N_4$  (0.3 g) mit einem Tropfen von elementarem Quecksilber (0.5 g) in einer Ampulle unter  $N_2$  vorgelegt. Die Ampulle wurde abgeschmolzen und in einen Stahlautoklaven gelegt. Der Autoklav wurde auf 400 °C geheizt (50 °C/h) und 7 Tage auf dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde langsam (10 °C/h) abgekühlt. Das pulverförmige Produkt wurde vom Quecksilber abgetrennt. Das Produkt, welches am Quecksilbertropfen hängen blieb, wurde verworfen. Die Farbe von  $C_3N_4$  war etwas dunkler geworden. Das Material war immer noch amorph. Mittels EDX konnte kein Hg mehr nachgewiesen werden. Die Dichte des Pulvers betrug  $2.3 \text{ g/cm}^3$ .

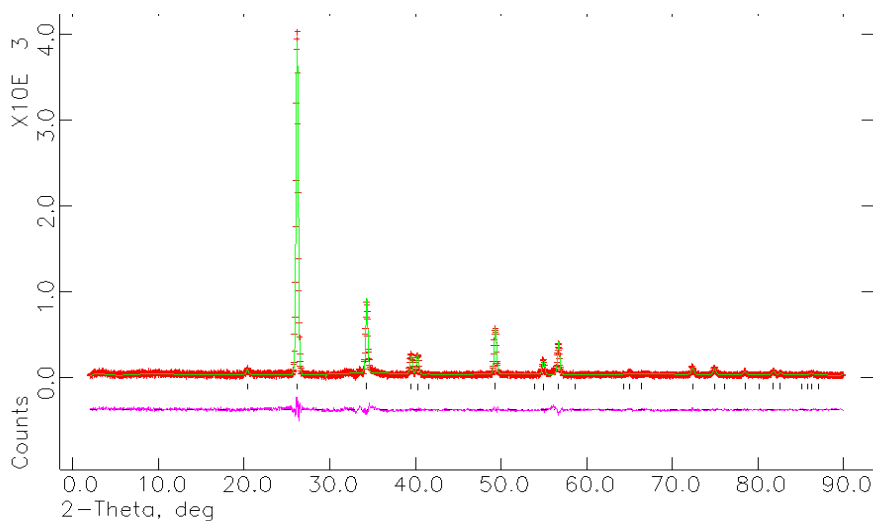


Abb. 8.3.6: Das Pulverdiffraktogrammes des Produktes der Reaktion von  $\text{Li}_3\text{N}$  mit  $\text{C}_3\text{N}_4$  bei  $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$ : Es wurde  $\text{Li}_2\text{NCN}$  gebildet (LeBail-Fit:  $a = b = 3.69\text{ \AA}$ ,  $c = 8.69\text{ \AA}$ ).

## Diskussion der Ergebnisse

Die Verwendung von NCNCO als Precursor für die Synthese von  $\text{C}_3\text{N}_4$  stellt einen neuen Zugang zu Carbonitriden dar. Im Vergleich zu den sonstigen Wegen, welche teilweise schon 100 Jahre alt sind, wurde in diesem Ansatz eine komplett H-freie Vorstufe gewählt. Alle H-haltigen Vorstufen lieferten bisher nur „Melon“. Auch wenn von mancher Seite selbst im Jahre 2007 noch behauptet wird, dass Melon nicht gut untersucht ist, muss doch darauf hingewiesen werden, dass die Verbindung seit *Franklins* Untersuchungen Dreh- und Angelpunkt aller Vorstöße in Richtung  $\text{C}_3\text{N}_4$  ist.

Die Zersetzungsreaktion des Polyisocyanates  $(\text{NCNCO})_x$  sollte nach der Theorie ein Polycarbodiimid liefern. Dies konnte jedoch nicht bestätigt werden. Mittels IR-Spektroskopie wurden keine Hinweise auf eine Carbodiimid-Gruppe gefunden. Allerdings lieferten die spektroskopischen Untersuchungen starke Belege für die Anwesenheit von Triazin-Baugruppen. Tatsächlich ist der Triazin-Kern im Vergleich zum Cyanurat deutlich stabiler. Quantenmechanische Berechnungen (Gaussian03) lieferten eine Energiedifferenz von 262 kJ/mol. Deshalb wird im Rahmen dieser Arbeit die Auffassung vertreten, dass NCNCO ein Triazin-basiertes Netzwerk und gasförmiges  $\text{CO}_2$  lieferte (Abb. 8.3.7).

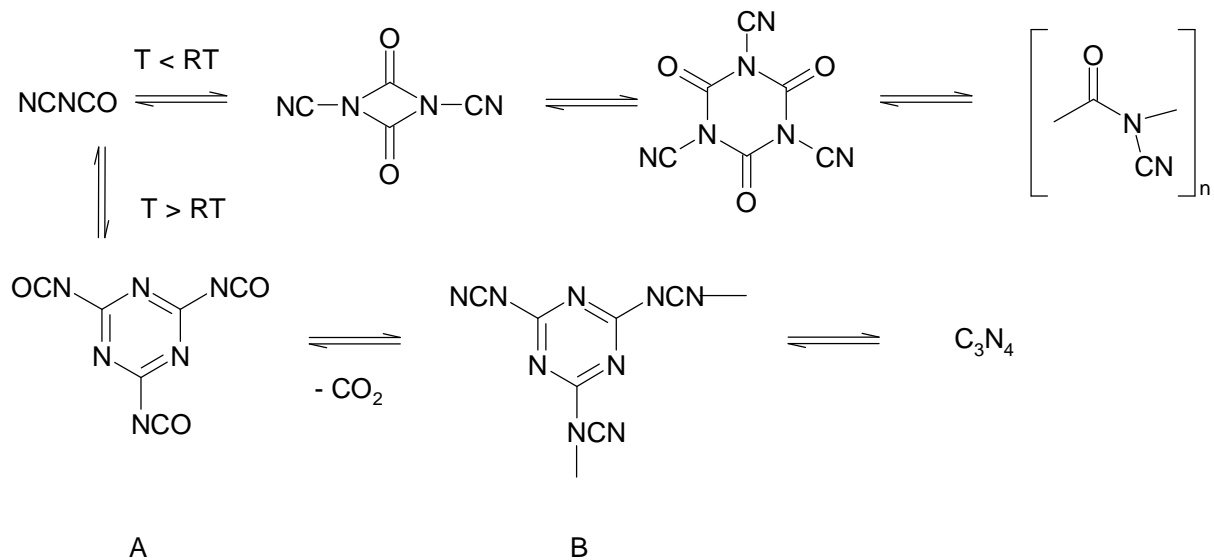


Abb. 8.3.7: Die thermischen Umwandlungen im System C-N-(O)

Das Auftreten von intermediären Carbodiimid-Zwischenstufen ist denkbar. Das entstandene C-N-Polymer zerfiel bei höheren Temperaturen. Mittels einer schnellen DTA-Messung ergab sich eine maximale Stabilität von 620 °C. Eine genauere Betrachtung lieferte ein anderes Bild. Bei langsamer Erhitzung zeigte sich, dass das wasserstofffreie  $C_3N_4$  nur bis 475 °C stabil war. Diese Differenz in den beobachteten Temperaturen hatte also rein kinetische Gründe. Ab 475 °C wurde ein konstanter Massenverlust beobachtet.  $N_2$  und  $(CN)_2$  wurden freigesetzt. Diese wahre Temperaturgrenze liegt deutlich niedriger als bei H-haltigen Verbindungen. So wird z.B. Melon zwischen 500 und 600 °C gebildet. Sogar Synthesetemperaturen bis 700 °C wurden berichtet. Da bis heute versucht wird, ein H-haltiges Polymer komplett zu polykondensieren, muss hiermit festgehalten werden, dass ein wasserstofffreies Polymer bei diesen Temperaturen bereits instabil ist. Im DTA-Graph konnte keine stabile Zwischenstufe ausgemacht werden. Somit konnte kein thermischer Hinweis auf das Auftreten von Paracyan erkannt werden. Paracyan ist ein denkbare Abbauprodukt des  $C_3N_4$  (theoretischer Massenverlust: 15.2 wt%). Der konstante und stetige Zerfall des C-N-Netzwerkes lieferte schließlich nur geringe Mengen von freiem Kohlenstoff. Die Zersetzung lässt sich somit mit Massenverminderung und einem Ersatz der alternierenden C-N-Bindungen gegen C-C-Bindungen erklären (Abb. 8.3.8).



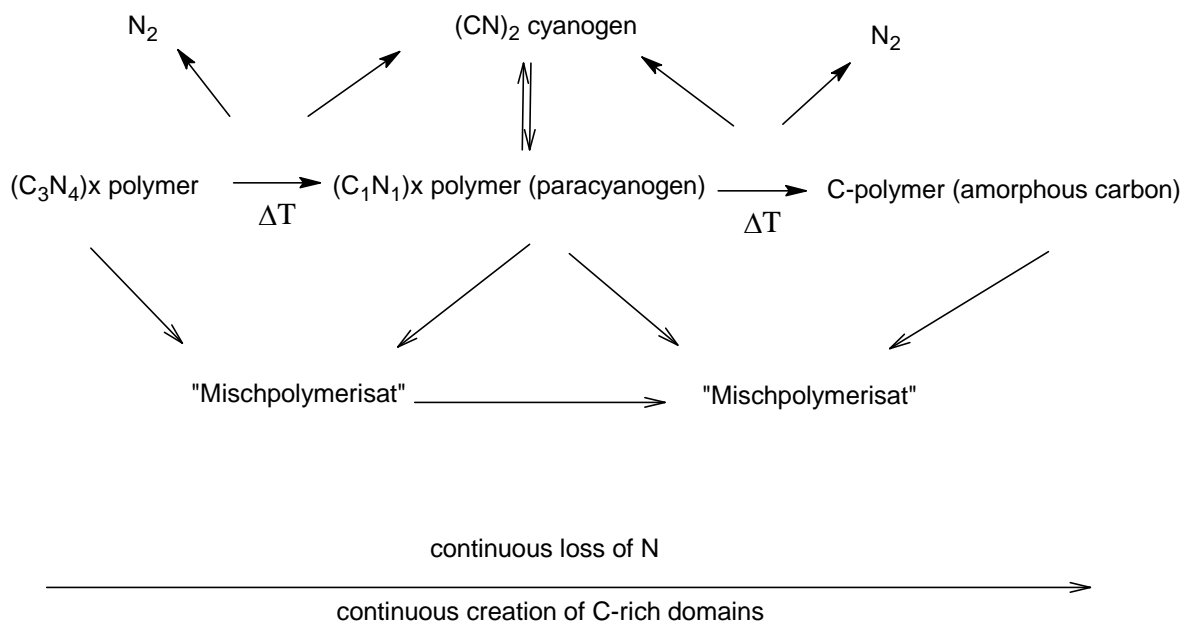


Abb. 8.3.8: Das Konzept der "Mischpolymerisate" für C-N-Polymere

Die ursprüngliche Dichte von  $C_3N_4$  ( $2.1 \text{ g/cm}^3$ ) wurde durch Grenzflächenkatalyse am Hg-Kontakt bis auf  $2.3 \text{ g/cm}^3$  erhöht. Somit zeigte das C-N-Netzwerk eine ähnliche Reaktion wie elementarer Phosphor [5]. In letzteren Fall konnte so schwarzer Phosphor hergestellt werden. Diese Umwandlung erfolgte ebenfalls unter Zunahme der Dichte. Im Gegensatz zu den Arbeiten am Phosphor blieb das hier untersuchte  $C_3N_4$  allerdings amorph. Die Dichte dieses C-N-Netzwerkes war deutlich höher als die von Melon ( $1.80\text{-}1.93 \text{ g/cm}^3$ ). Alle kristallinen  $C_3N_4$ -Varianten sollten nach Theorie Dichten über  $3 \text{ g/cm}^3$  aufweisen. Es bleibt festzuhalten, dass dieser Reaktionsweg ein sauberes amorphes  $C_3N_4$  lieferte, welches mit einer erreichten Dichte von  $2.3 \text{ g/cm}^3$  ein interessantes Material für Hochdruckexperimente darstellt.

Während der laufenden Doktorarbeit wurden mehrere Hochdruckexperimente durchgeführt. Bei Drücken bis zu 20 GPa und Temperaturen bis zu  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  konnte kein kristallines  $C_3N_4$  hergestellt werden. Diese Resultate sind analog zu den Hochdruckexperimenten am Paracyan, bei dem bis zu 17 GPa und  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  keine kristalline Phase gefunden wurde [6]. Zur Umwandlung der ungesättigten Mehrfachbindungen sind wesentlich höhere Drücke nötig. Tatsächlich wurde im Rahmen einer umfassenden Untersuchung ein klarer Zusammenhang zwischen Bindungsenergie und Kristallisationstemperatur polymerer Netzwerke gefunden [7]:

$$\Delta H_{x-y} = 0.05 T + 26 \text{ kcal}$$

Bedenkt man, dass das C-N-Polymer aus C=N-Doppelbindungen besteht ( $\Delta H_{x-y}$ : 616 kJ/mol), so errechnet sich eine Kristallisationstemperatur von 2430 °C. Erwartungsgemäß ist in diesem Temperaturbereich auch die Graphit-Diamant-Umwandlung zu finden. Da die Stabilität von  $C_3N_4$  bei Normaldruck nur bis 475 °C gewährleistet ist, werden sehr hohe Drücke notwendig sein, um dem Zerfallsdruck bei derart hohen Temperaturen entgegenzuwirken.

Es wird somit vorgeschlagen, ausgehend von dem hier vorgestellten reinen C-N-Precursor, Hochdruckexperimente mit der Diamantstempelzelle (DAC) durchzuführen. Tatsächlich wurde kürzlich behauptet, dass ein kristallines  $C_2N_2NH$  (Kohlenstoffnitridimid) auf diesem Wege stabilisierbar ist ( $T = 2000 \text{ °C}$ ,  $p = 42 \text{ GPa}$ ) [8]. Dieses Ergebnis muss allerdings erst zweifelsfrei belegt werden.

## Literatur

- [1] D.D. Cubicciotti, W.M. Latimer, J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 3509
- [2] V.N. Khabashesku, J.L. Zimmerman, J.L. Margrave, Chem. Mater., 2000, 12, 3264
- [3] H.J. Rodewald, Chem.-Zt. 1965, 89, 522
- [4] D. Rovnyak, M. Baldus, B. A. Itin, M. Bennati, A. Stevens, R.G. Griffin, J. Phys. Chem. B, 2000, 104, 9817
- [5] H. Krebs, H. Weitz, K.H. Worms, Z. Anorg. Allg. Chem. 1955, 280, 119
- [6] A.J. Stevens, C.B. Agee, C.M. Lieber, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1998, 499, 309
- [7] H.J. Rodewald, Helv. Chim. Acta, 1960, 205, 1657
- [8] E. Horvath-Bordon, R. Riedel, P. F. McMillan, P. Kroll, G. Miehe, P. A. van Aken, A. Zerr, P. Hoppe, O. Shebanova, I. McLaren, S. Lauterbach, E. Kroke, R. Boehler, Angew. Chem., 2007, 119, 1498

#### 8.4 Untersuchungen zum 1,3,5-Tris-isocyanato-Triazin, einem möglichem Intermediat auf dem Weg zum $C_3N_4$

Wie im letzten Kapitel ausführlich besprochen, ist die Genese des wasserstofffreien  $C_3N_4$ -Polymers noch nicht restlos aufgeklärt. Zwar konnten Parallelen zur organischen Isocyanat-Chemie aufgezeigt werden, eine lückenlose Aufklärung des Reaktionspfades war so allerdings nicht möglich. Es wurden starke Hinweise gefunden, dass das C-N-Netzwerk Triazin ( $C_3N_3$ )-Baueinheiten enthält. Folglich müsste der ursprüngliche Precursor, das (polymere) NCNCO, über die Nitril-Gruppen trimerisieren und zumindest intermediär ein 1,3,5-Tris-isocyanato-Triazin bilden (Abb. 8.3.7, letztes Kapitel).

Diese Verbindung ist unbekannt. Andererseits sind die vergleichbaren mono- und di-Isocyanate bereits untersucht worden [1] (Abb. 8.4.1). Die Anwesenheit von Chlor stabilisiert diese Moleküle. Syntheseveruche zur Darstellung des tris-Isocyanates scheiterten bislang.

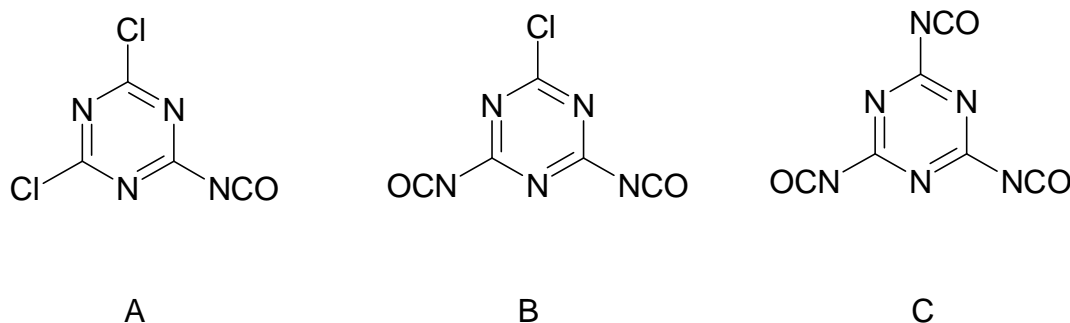


Abb. 8.4.1: Isocyanat-funktionalisierte Triazine: A and B sind bekannt, C ist unbekannt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, eine Totalsynthese zum 1,3,5-Tris-isocyanato-Triazin zu entwickeln.

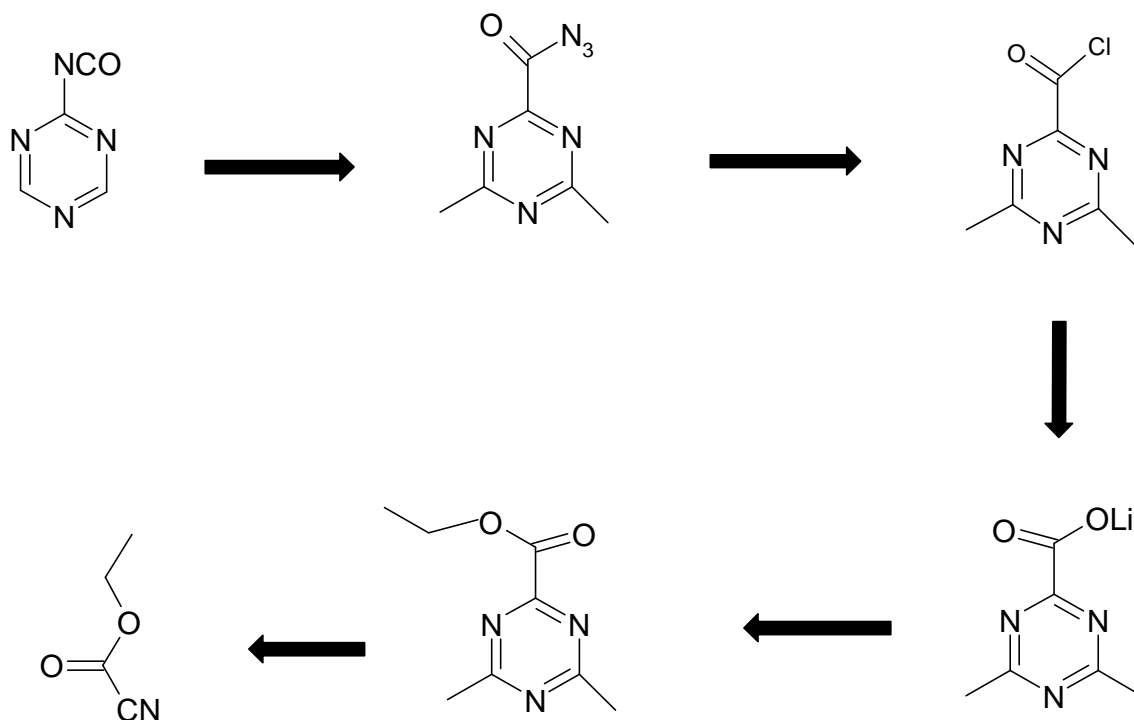


Abb. 8.4.2: Das Konzept der Retrosynthese für 1,3,5-Tris-isocyanato-Triazin. Der Einfachheit halber ist nur die Entwicklung einer Isocyanatgruppe angedeutet.

## Syntheseplanung

Da eine Synthese dieses Moleküls in einem Reaktionsschritt nicht vorstellbar ist, wurde retrosynthetisch ein Konzept entwickelt. Diese rationale Syntheseplanung lieferte schließlich eine plausible Reaktionssequenz (Abb. 8.4.2). Isocyanate werden in quantitativer Ausbeute durch die thermisch induzierte Lossen-Umlagerung von Säureaziden erhalten. Diese Azide sind durch Reaktion eines Säurechlorides mit einem Azid isolierbar. Säurechloride werden durch ionische Carboxylate und  $\text{POCl}_3$  synthetisiert. Die Alkalimetallsalze der Säure wurden durch Verseifungsreaktion der entsprechenden Ester erhalten. Die Ester sind durch eine Trimerisierung von funktionalisierten Nitrilen zugänglich.

## Synthese

Der Ester wurde durch Trimerisierung von Cyanoformiat erhalten. Kommerziell erhältliches flüssiges Cyanoformiat (10 g) wurde im Volumenverhältnis 1:1 mit absolutem Toluol gemischt. Diese Lösung wurde gerührt und dabei 30 min HCl-haltigem strömendem Argon

ausgesetzt. Dazu wurde in einem separaten Aufbau  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96 %) auf festes  $\text{NaCl}$  getropft und Argon durchgeleitet. Anschließend wurde der Kolben verschlossen und 2 Wochen bei RT gehalten. Der Triester (1,3,5,-Triazin-2,4,6-tricarbonsäure-triethylester,  $\text{C}_{12}\text{O}_6\text{N}_3\text{H}_{15}$ ) kristallisierte aus der bereitgestellten Lösung in Form großer farbloser Plättchen. Das Produkt wurde mit wässrigem Toluol weitestgehend säurefrei gewaschen (Chloride mit der EDX-Analyse noch nachweisbar). Schließlich wurde 12 h im dynamischem Vakuum getrocknet und der Feststoff 3 Tage über KOH-Pastillen gelagert. Danach war mittels EDX kein Chlor mehr nachweisbar. Die Synthese wurde auch mit reinem Cyanoformiat durchgeführt. Hier wurden aber sehr stark chlorhaltige Feststoffe erhalten, welche sich nicht vollkommen reinigen ließen.

Der Triester ist im Vergleich zum Edukt nicht feuchtigkeitsempfindlich. Die Verbindung ist unlöslich in  $\text{H}_2\text{O}$  und auch n-Pentan, mäßig löslich in Toluol und gut löslich in Chloroform.

$^1\text{H-NMR}$ : 4.51 ppm (q), 1.15 ppm (t);  $^{13}\text{C-NMR}$ : 14.29, 64.21, 161.52, 167.17

IR:  $1745\text{ cm}^{-1}$  (C=O),  $1533\text{ cm}^{-1}$ ,  $1380\text{ cm}^{-1}$  (Triazin-Banden)

MS: 298 m/z (Molpeak)

Die Carboxylatsalze (1,3,5-Triazin-2,4,6-tricarbonsäure-Tri-Kalium(Lithium)-Salz) wurden durch basische Hydrolyse (Verseifung) des Esters mit LiOH oder KOH hergestellt. Dazu wurde der Ester in Wasser suspendiert und festes LiOH bzw. KOH portionsweise zugegeben. Anschließend wurde 2 h bei RT gerührt. Dabei löste sich der Ester langsam auf. Um Verunreinigungen von freier Base zu vermeiden, wurde der Ester im leichten Überschuss eingesetzt und das übrig gebliebene unlösliche Edukt abfiltriert.

Man erhält klare farblose Lösungen. Diese wurden bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  eingedampft. Zur Züchtung von Einkristallen wurden die erhaltenen Feststoffe mit einem Wasser-Ethanol-Gemisch (1:1) gelöst. Diese Lösungen wurden bei  $-4\text{ }^\circ\text{C}$  im Kühlschrank gelagert.

$\text{C}_6\text{O}_6\text{N}_3\text{K}_3 \times 2\text{ H}_2\text{O}$ :

$^1\text{H-NMR}$ : keine Signale;  $^{13}\text{C-NMR}$ : 170.57 ppm, 169.14 ppm

IR:  $3435\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ),  $1645\text{ cm}^{-1}$  (C=O),  $1311\text{ cm}^{-1}$ ,  $1553\text{ cm}^{-1}$  (Triazin-Banden)

MS: 363 m/z (Molpeak)

$\text{C}_6\text{O}_6\text{N}_3\text{Li}_3 \times 5\text{ H}_2\text{O}$ :

$^1\text{H-NMR}$ : keine Signale;  $^{13}\text{C-NMR}$ : 170.61 ppm, 169.16 ppm

IR:  $3421\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ),  $1650\text{ cm}^{-1}$  (C=O),  $1312\text{ cm}^{-1}$ ,  $1554\text{ cm}^{-1}$  (Triazin-Banden)

MS: 321 m/z (Molpeak)

Für den nächsten Syntheseschritt wurden die Feststoffe für 12 h bei 150 °C im dynamischen Vakuum getrocknet. Die Abwesenheit von Wasser wurde durch IR-Spektroskopie bewiesen. Das Säurechlorid  $C_6Cl_3N_3O_3$  wurde dadurch erhalten, dass die getrockneten wasserfreien Carboxylate in reinem, frisch destilliertem  $POCl_3$  suspendiert wurden. Der Ansatz wurde 12 h bei RT und 12 h bei 80 °C gerührt. Der Verlauf der Reaktion konnte optisch verfolgt werden. Die Suspension klärte sich und der Farbeindruck veränderte sich nach dunkelgelb. Schließlich bildete sich erneut ein farbloser Niederschlag. Nachdem der farblose Feststoff ( $KPO_2Cl_2$  bzw.  $LiPO_2Cl_2$ ) abgetrennt war, konnte die gelbe Lösung im Vakuum eingengt werden. Der dunkelgelbe Feststoff ist in Aceton, Ether oder THF löslich.

$^{13}C$ -NMR: 164.6 ppm, 167.7 ppm

IR:  $1766\text{ cm}^{-1}$  (C=O),  $1350\text{ cm}^{-1}$ ,  $1527\text{ cm}^{-1}$  (Triazin-Banden)

MS: 268 m/z (Molpeak)

Anmerkung:

Vor Auflösung des Produktes in Ether oder THF muss das überschüssige  $POCl_3$  komplett entfernt sein. Es ist bekannt, dass  $POCl_3$  die Autopolymerisation der Lösemittel katalysiert.

Es muss bei dieser Reaktion ferner auf den strikten Ausschluss von Wasser geachtet werden. Anwesenheit von Wasser führt zur Bildung des löslichen Produktes ( $MPO_2Cl_2 \times 2\text{ H}_2\text{O}$ , M = Li, K). Dieses Produkt ist sehr schwer vom eigentlichen Produkt, dem Säurechlorid, zu trennen. Die Kristallstruktur des Nebenproduktes  $LiPO_2Cl_2 \times 2\text{ H}_2\text{O}$  ist im Anhang beschrieben.

Das Säurechlorid wurde in absolutem Aceton mit suspendiertem trockenem Silberazid umgesetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde der Ansatz 3 h unter Rückfluss gerührt. Dabei konnte eine Gasentwicklung festgestellt werden. Diese „drastischen“ Reaktionsbedingungen führten sofort zur Lossen-Umlagerung. Das primär gebildete Säureazid wurde *in-situ* ins Isocyanat überführt. Dabei entwich  $N_2$ . Es bildete sich ein unlösliches Gemisch von Produkt und  $AgCl$ . Nach Entfernung des Lösemittels wurde das Produkt durch Sublimation bei 100 °C isoliert. Dabei trat allerdings auch teilweise Zersetzung ein. Das sublimierte Produkt war farblos. Feuchtigkeit führte zur sofortigen Zersetzung und Entwicklung von  $CO_2$ . Bei Lagerung unter Argon färbte sich der farblose Feststoff langsam gelb. Dies dauerte bei RT einige Stunden. Bei  $-78\text{ °C}$  konnte dieser Prozess verlangsamt werden. Erst nach einigen Tagen wurde Gelbfärbung bemerkt. Das Isocyanat ist in Aceton löslich. Die Lösung erstarrt aber schnell zum Gel. Der Umsatz des Isocyanates mit

überschüssigen wasserfreien Alkoholen führte zur Bildung von speziell „geblockten Isocyanaten“ [2].

### **Charakterisierung der Produkte**

Die thermische Analyse (DSC, DTA) des Triesters ergab, dass die Verbindung bei  $-3\text{ °C}$  eine Phasenumwandlung erfährt und bei  $166\text{ °C}$  schmilzt. Die thermische Zersetzung startete über  $200\text{ °C}$ . Gasförmige Zersetzungsprodukte waren  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCN}$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$ . In einer unabhängigen MS-Analyse wurde außerdem freies Triazin  $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$  nachgewiesen. Die Verbindung zeigte somit die typische „Esterpyrolyse-Reaktion“, eine Standardreaktion in der organischen Chemie.

Die Hydrate der Lithium- und Kalium-Salze waren nur in Lösung oder unter Wasserdampf stabil. Entfernung der Kristalle aus der Mutterlösung führte bei  $30 - 40\text{ °C}$  zur sofortigen Verwitterung der Verbindung. Die farblosen und klaren Kristalle wurden trübe. Die Entwässerung der Hydrate führte zu amorphen Festkörpern. Während die Kalium-Verbindung farblos blieb, färbte sich das Lithium-Salz hierbei violett. Mittels IR-Spektroskopie ließ sich feststellen, dass diese Entwässerung nicht zu grundlegenden Änderungen der Molekülstruktur führte (Abb. 8.4.3).

Die wasserfreie Lithium-Verbindung hatte eine Dichte von  $1.80\text{ g/cm}^3$ , die des trockenen Kalium-Salzes zeigte einen Wert von  $2.13\text{ g/cm}^3$ . Zum Vergleich: die Dichten der Hydrate betragen  $1.77\text{ g/cm}^3$  (Li-Salz) und  $2.11\text{ g/cm}^3$  (K-Salz). Die Alkalimetallionen sind in den amorphen Proben offensichtlich sehr gut fixiert. Untersuchung der Ionenleitfähigkeiten der Substanzen belegte nur moderate Mobilität (K-Salz:  $\log(\sigma T)$ :  $-4.0$  ( $250\text{ °C}$ ),  $E_a = 94.4\text{ kJ/mol}$ ; Li-Salz:  $\log(\sigma T)$ :  $-1.7$  ( $250\text{ °C}$ ),  $E_a = 67.1\text{ kJ/mol}$ ). Mittels DTA wurde festgestellt, dass die Carboxylate bis  $250\text{ °C}$  (K) bzw.  $300\text{ °C}$  (Li) stabil sind. Als gasförmige Zersetzungsprodukte wurden  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  nachgewiesen. Es konnte kein  $\text{HCN}$  entdeckt werden.

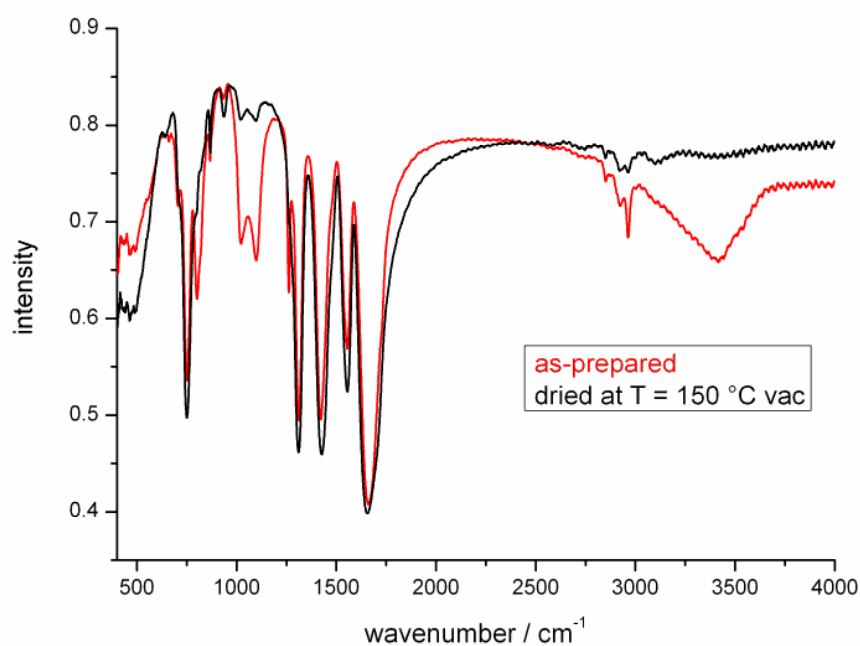


Abb. 8.4.3: IR-Spektren von  $C_6O_6N_3Li_3 \times 5 H_2O$  (rot) and dem wasserfreiem Salz (schwarz)

Es wurde außerdem die Wasseraufnahme der entwässerten amorphen Proben studiert. Dazu legte man 0.0640 g des fein gemörsterten Kalium-Salzes auf eine Waage und notierte die stabile Endmasse. Diese betrug 0.0713 g. Das entsprach einem Massengewinn von 9.91 %. Die Aufnahme der geforderten 2 Mol Wasser würde einen Massenzuwachs von 10.24 % erfordern. Dies ist im Rahmen der Messgenauigkeit erfüllt.

Dieselbe Prozedur wurde für das entwässerte Lithium-Salz durchgeführt (Abb. 8.4.4). Während 180 min (3 h) wurde das gut gemörsterte Edukt der feuchten Luft ausgesetzt. Der Massenzuwachs betrug schließlich 71.4 mg, was ungefähr 5 Mol Wasser entspricht. Die Farbe des Pulvers änderte sich hierbei von violett nach farblos. Somit waren Ent- und Bewässerung der Lithium-Verbindung mit einem reversiblen Farbwechsel verbunden. Der Farbeindruck wurde noch mittels UV-Vis-Spektroskopie belegt (Abb. 8.4.5). Beide Li-Verbindungen zeigten Absorption im UV-Bereich ( $< 312$  nm). Aber im Spektrum der wasserfreien Verbindung konnte noch eine Bande zwischen  $19000$  und  $19500$   $cm^{-1}$  ( $512$  -  $525$  nm) erkannt werden.

Das Säurechlorid war eine wachsartige Verbindung, zeigte allerdings keine weiteren nennenswerten Eigenheiten. Das Säureazid konnte nicht isoliert werden, wurde aber sicherlich *in-situ* gebildet. Das Auftreten der Lossen-Reaktion ist durch das gewonnene Isocyanat sowie die beobachtete Gasentwicklung hinreichend belegt.



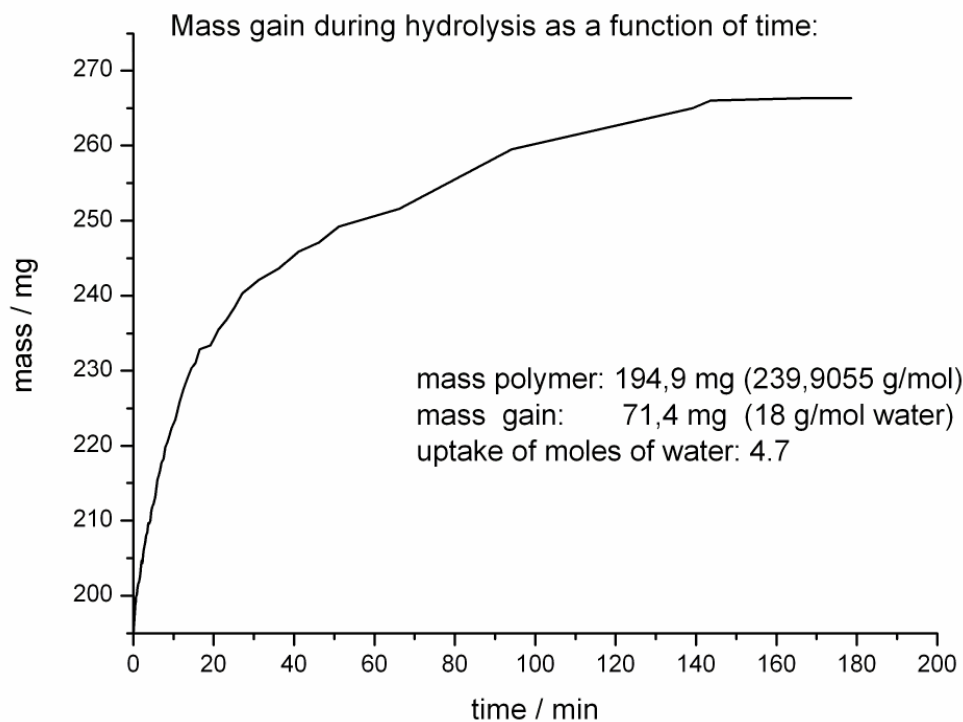


Abb. 8.4.4: Massenzunahme des wasserfreien  $C_6O_6N_3Li_3$  unter normaler feuchter Luft

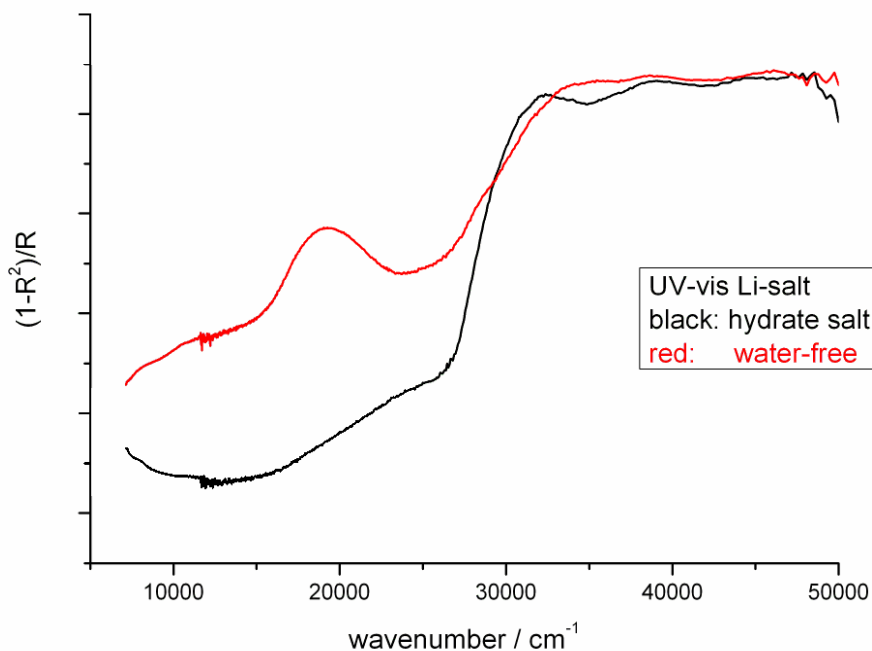


Abb. 8.4.5: Der reversible Farbwechsel zwischen dem hydratisierten und wasserfreiem Salz  $C_6O_6N_3Li_3$  konnte mittels UV-Vis-Spektroskopie verfolgt werden (Bande zwischen  $19000$  und  $19500\text{ cm}^{-1}$ ).

Das farblose Isocyanat färbte sich bei RT unter Schutzgas schnell gelb. So wurden ausschließlich leicht gelbliche Proben analysiert.

Nach den Resultaten der Pulverdiffraktometrie war die Verbindung wie sie aus der vorgestellten Synthese erhalten wurde amorph. Die Elementanalyse des Pulvers erbrachte folgende Werte (berechnet für  $C_3N_3(NCO)_3$ : C: 35.03 wt% (35.31 wt%), N: 40.85 wt% (41.18 wt%), O: 24.10 (23.52 wt%). Die Versuche, in Lösung Einkristalle zu erhalten, scheiterten. Im gelösten Zustand erfolgt sehr schnell Polymerisation. Es bildeten sich stark gelb gefärbte Feststoffe.

Mittels IR-Spektroskopie (Abb. 8.4.6) konnte die Anwesenheit der gebildeten Isocyanat-Gruppe belegt werden (starke Bande bei  $2251\text{ cm}^{-1}$ ). OH- oder NH-Verunreinigungen waren nicht zu erkennen. Wurde die Verbindung kurzzeitig der feuchten Luft ausgesetzt, war die Bande anschließend verschwunden. Des Weiteren wurden typische Triazin-Banden gefunden ( $1520\text{ cm}^{-1}$ ,  $1289\text{ cm}^{-1}$ ,  $1258\text{ cm}^{-1}$ ).

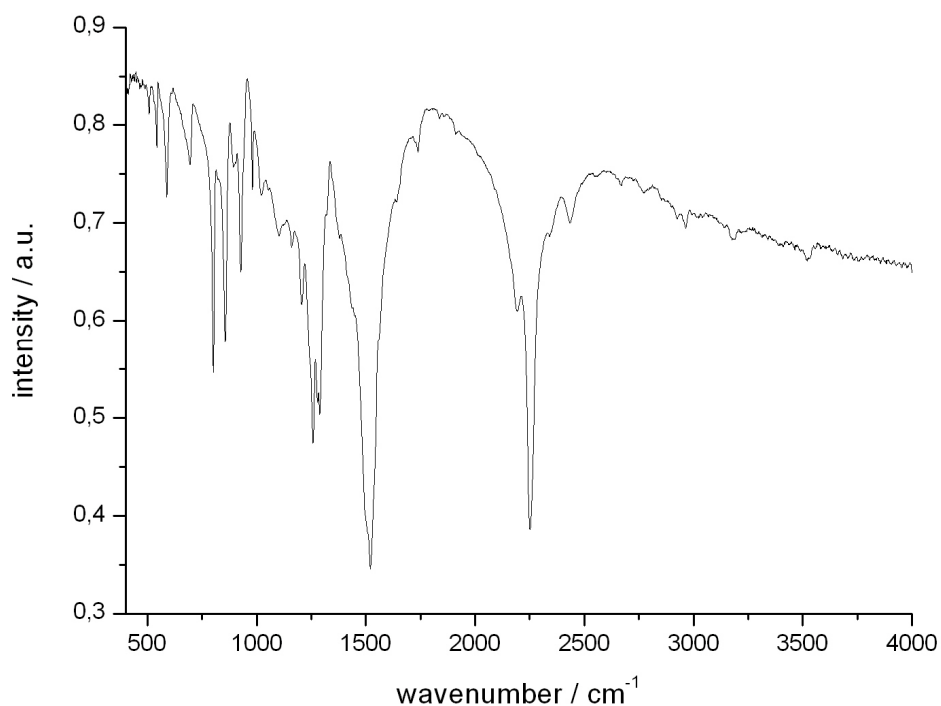


Abb. 8.4.6: IR-Spektrum des amorphen  $(C_3N_3)(NCO)_3$

Mittels GC-MS-Analyse an  $(C_3N_3)(NCO)_3$  konnte der starke Molpeak bei  $204\text{ m/z}$  belegt werden (Abb. 8.4.7). Außerdem wurde auch noch ein charakteristisches rhythmisches Signalmuster erkannt. Die Massensignale waren mit einer konstanten Differenz von 14

Einheiten voneinander getrennt. Ohne weitere konkrete Zuweisung der Banden spricht dieses Spektrum für eine oligomere/polymere Verbindung, welche schrittweise Stickstoff abspaltet.

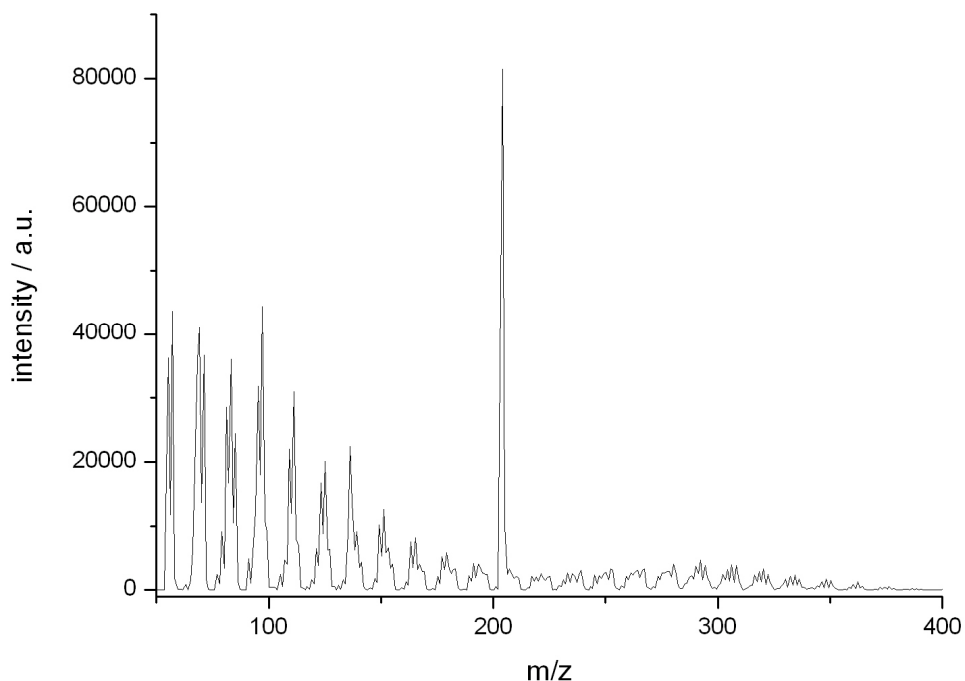


Abb. 8.4.7: GC-MS-Spektrum des  $C_3N_3(NCO)_3$ : Der Molpeak bei 204 m/z konnte erkannt werden.

Ein Festkörper-MAS- $^{13}C$ -NMR Spektrum ist in Abb. 8.4.8 zu sehen. Neben Rotations-Seitenbanden sind zwei sehr starke und zwei sehr schwache Banden zu erkennen. Die dominanten Banden ließen sich mit der gewünschten Verbindung 1,3,5-Tris-isocyanato-Triazin deuten. Das Signal bei 167.28 ppm entspricht den C-Atomen des Triazin-Ringes, das Andere bei 131.92 ppm ist im Einklang mit der NCO-Gruppe. In den bekannten mono- und di-funktionalisierten Triazinen sind analoge Werte aufgefunden worden [1]. Die zwei schwächeren Signale liegen bei 144.0 ppm und 153 ppm. Diese beiden Signale können durch die bekannte Autopolymerisation der Isocyanate erklärt werden [3-5]. Wie bereits mehrfach erwähnt, können sich zwei oder drei Isocyanat-Funktionen zu einer Uretdion- bzw. Cyanurat-Gruppe polyaddieren. Tatsächlich ist das Signal bei 153 ppm sehr nahe bei dem bekannten Wert für Uretdione bzw. Cyanurate (151 ppm) [5]. Auch das Signal bei 144 ppm liegt in einem charakteristischen Bereich von 120 bis 145 ppm, in dem Signale von verschiedenen Polyisocyanaten gefunden wurden [5]. Die Interpretation der Signale mit einer Homopolymerisation untermauert somit auch die Daten der MS-Analyse.

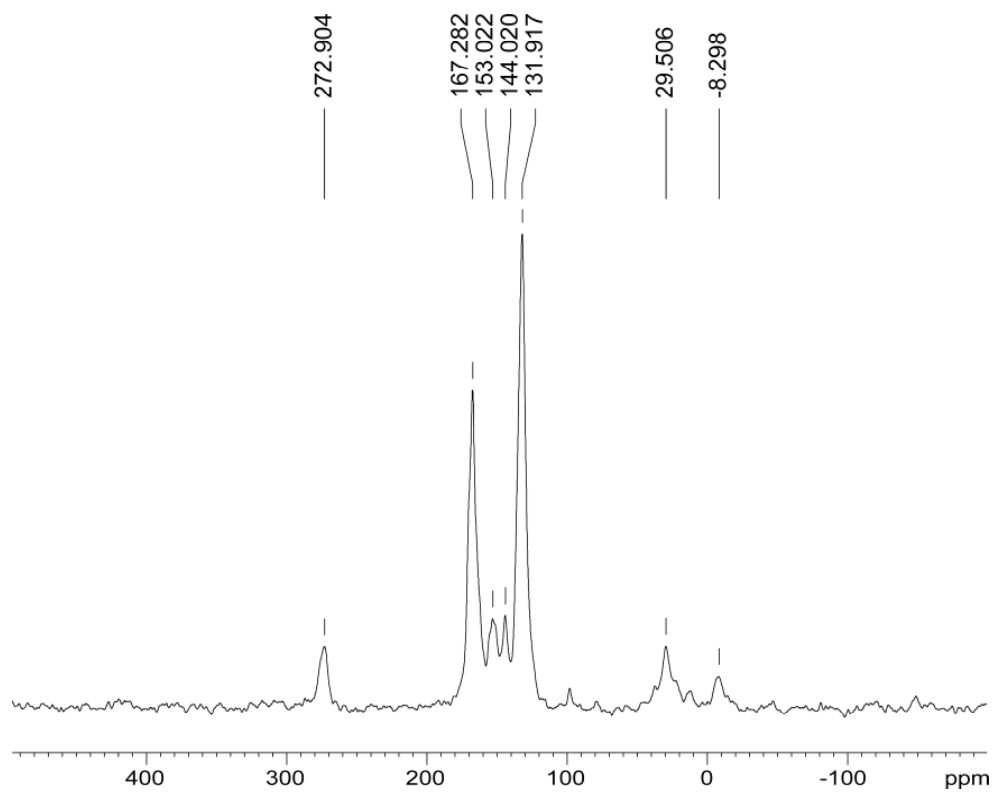


Abb. 8.4.8:  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum von  $(\text{C}_3\text{N}_3(\text{NCO})_3)$

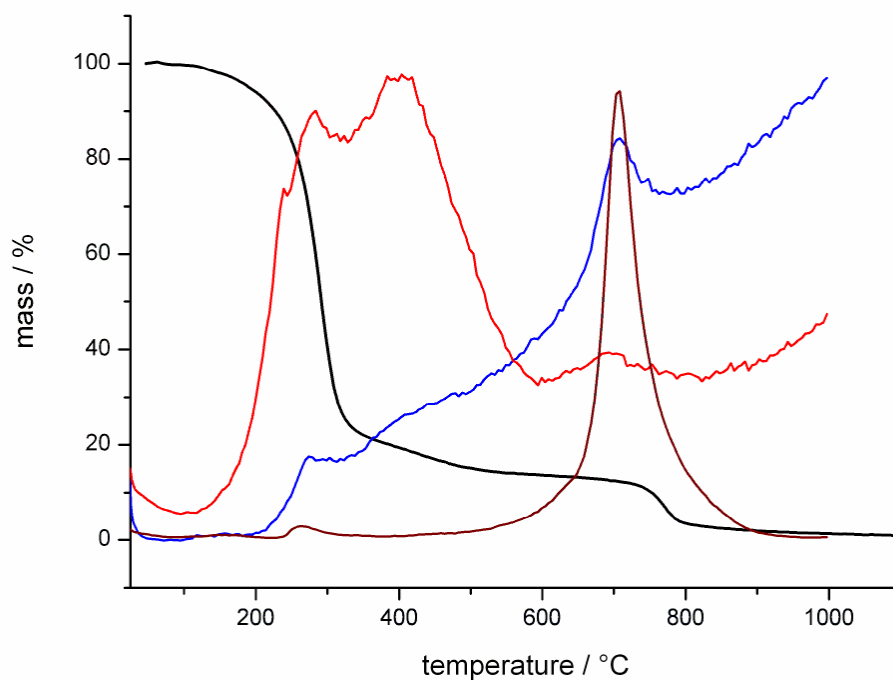


Abb. 8.4.9: DTA-MS-Daten von  $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NCO})_3$ : Als freigesetzte Gase wurden  $\text{CO}_2$  (rot),  $\text{N}_2$  (blau) und  $(\text{CN})_2$  (bordeaux) erkannt.

Das thermische Verhalten des Produktes wurde mittels DTA-MS untersucht (Abb. 8.4.9). Die amorphe Verbindung begann sich ab 100 °C zu zersetzen. CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> waren die einzig nachweisbaren gasförmigen Produkte.

1,3,5-Tris-isocyanato-Triazin konnte in überschüssigen absoluten Alkoholen zur Reaktion gebracht werden (Abb. 8.4.10). Diese Alkoholyse spaltet bekanntermaßen die Polyadditionsprodukte der Isocyanate [2]. Als indirekter Beleg für die Anwesenheit der gewünschten Verbindung wurden die Alkoholyseprodukte strukturell charakterisiert.

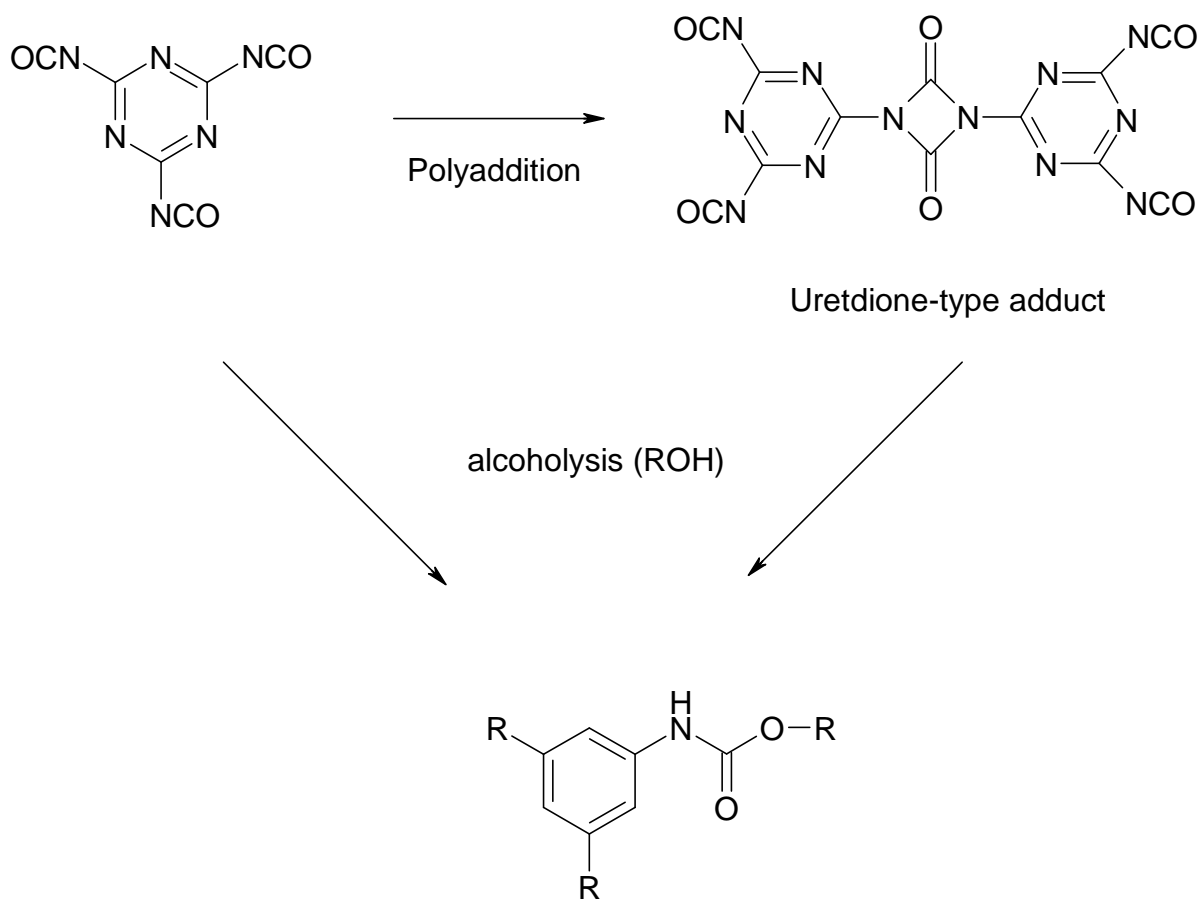


Abb. 8.4.10: Reaktivität der (Poly-)Isocyanate.

## Kristallographische Studien

### 1,3,5,-Triazin-2,4,6-tricarbonsäure-triethylester

Geeignete farblose Kristalle der Verbindung wurden isoliert und vermessen. Bei Raumtemperatur wurde eine hexagonale Metrik gefunden ( $P6_3/m$  (No. 176),  $a = 11.07(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.83(4) \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $V = 725.80(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ). Bei tiefen Temperaturen ( $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) zeigt sich monokline Symmetrie ( $P2_1/n$  (No. 14),  $a = 21.75(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.54(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.8(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 119.8(1)^\circ$ ,  $V = 2693.98(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ). Die Metrik der Zelle bei RT wurde durch Pulverdiffraktometrie unabhängig bestätigt. Der LeBail-Fit lieferte ähnliche Werte ( $P6_3/m$  (No. 176),  $a = 10.993 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.773 \text{ \AA}$ ). Die Kristallstrukturen sind in Abb. 8.4.11-14 zu sehen. Relevante kristallographische Daten sind in den Tabellen 8.1.1-8 aufgelistet.

Was die Kristallstrukturen der beiden Polymorphe betrifft, so zeigt sich, dass die Unterschiede hauptsächlich auf Packungseffekte zurückzuführen sind. In der Tieftemperaturphase (TT) finden sich acht Moleküle in der Elementarzelle. In der Hochtemperaturphase (HT) befinden sich nur zwei. Die Symmetrie änderte sich von monoklin nach hexagonal. In der TT-Phase bzw. in der HT-Phase liegen zwei unabhängige Schichten von Molekülen entlang [010] bzw. [001]. In der HT-Phase sind die Moleküle strikt in einer Ebene aufzufinden (der z-Parameter ist invariant). In der TT-Phase findet sich das typische „zick-zack-Muster“. Die Moleküle der einen Schicht sind so angeordnet, dass sie über den Lücken der anderen Schicht angeordnet sind (AB, A Stapelung). Der Abstand zwischen den zwei Schichten in der HT-Phase beträgt konstant  $3.44 \text{ \AA}$ , in der TT-Phase ist diese Distanz etwas variabler ( $2.92 - 3.66 \text{ \AA}$ ).

### 1,3,5,-Triazin-2,4,6-tricarbonsäure-Kalium-Salz

Es wurde eine triklin Metrik gefunden ( $P-1$  (No. 2),  $a = 6.9(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.45(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.54(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 119.7(6)^\circ$ ,  $\beta = 92.0(4)^\circ$ ,  $\gamma = 93.9(2)^\circ$ ;  $V = 1837.63 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ). Es konnten keine geeigneten Einkristalle vom Lithium-Salz erhalten werden. Die Struktur der Kalium-Verbindung ist in den Abb. 8.4.15-18 gezeigt. Kristallographische Daten befinden sich in den Tabellen 8.4.9-13. Das Salz kristallisiert mit zwei Molekülen Kristallwasser. Die Positionen der H-Atome konnten bestimmt werden (Tabelle 8.4.13). In der Struktur befinden sich Säulen von Triazin-Gruppen entlang [100]. Jedes Triazin ist von drei  $\text{K}^+$  umgeben. Die Metallionen und die Triazine befinden sich in einer Ebene. Zwischen den Ebenen befinden

sich die Wassermoleküle. Es lassen sich zwei unterschiedliche Arten von Säulen finden. In einem Fall sind die Triazine ekliptisch angeordnet, im anderen Fall gestaffelt. Jedes  $K^+$  ist von 7 Liganden umgeben (sechs Sauerstoffatome und ein Stickstoffatom). Es liegt eine 5+2 Koordination vor. Ein N und zwei O kommen von einer Triazin-Gruppe. Sie koordinieren das Metallion von einer Seite. Die fehlenden Sauerstoff-Liganden kommen vom Wasser und anderen Triazin-Gruppen. Die K-N-Abstände schwanken zwischen 2.79 und 2.81 Å, die K-O-Distanzen zwischen 2.74 und 2.86 Å.

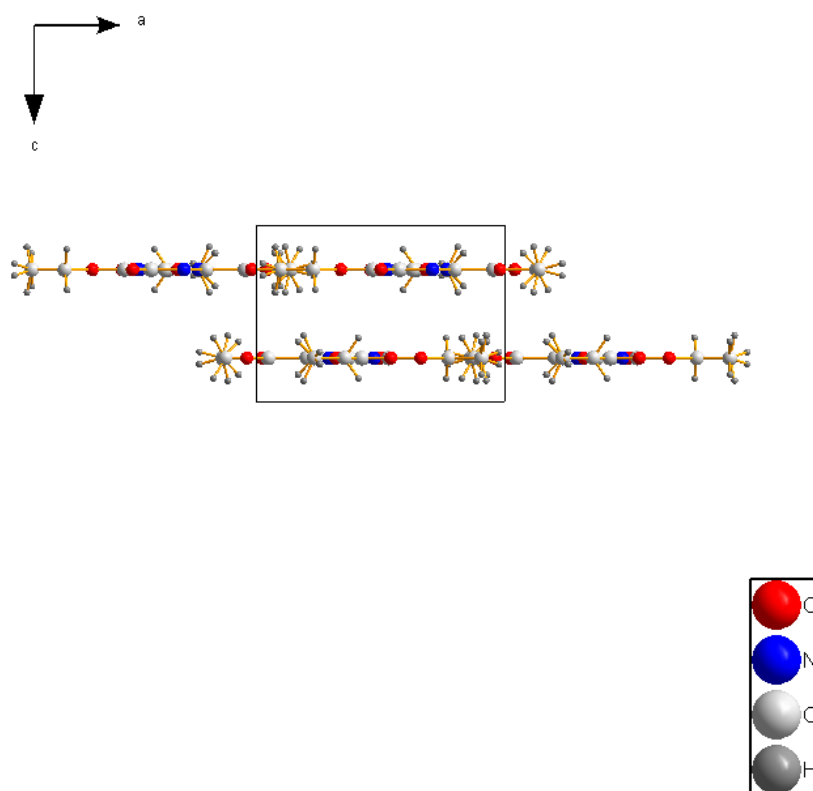


Abb. 8.4.11: Die Kristallstruktur der hexagonalen HT-Phase des Triethylsters, Blickrichtung entlang  $[010]$ .

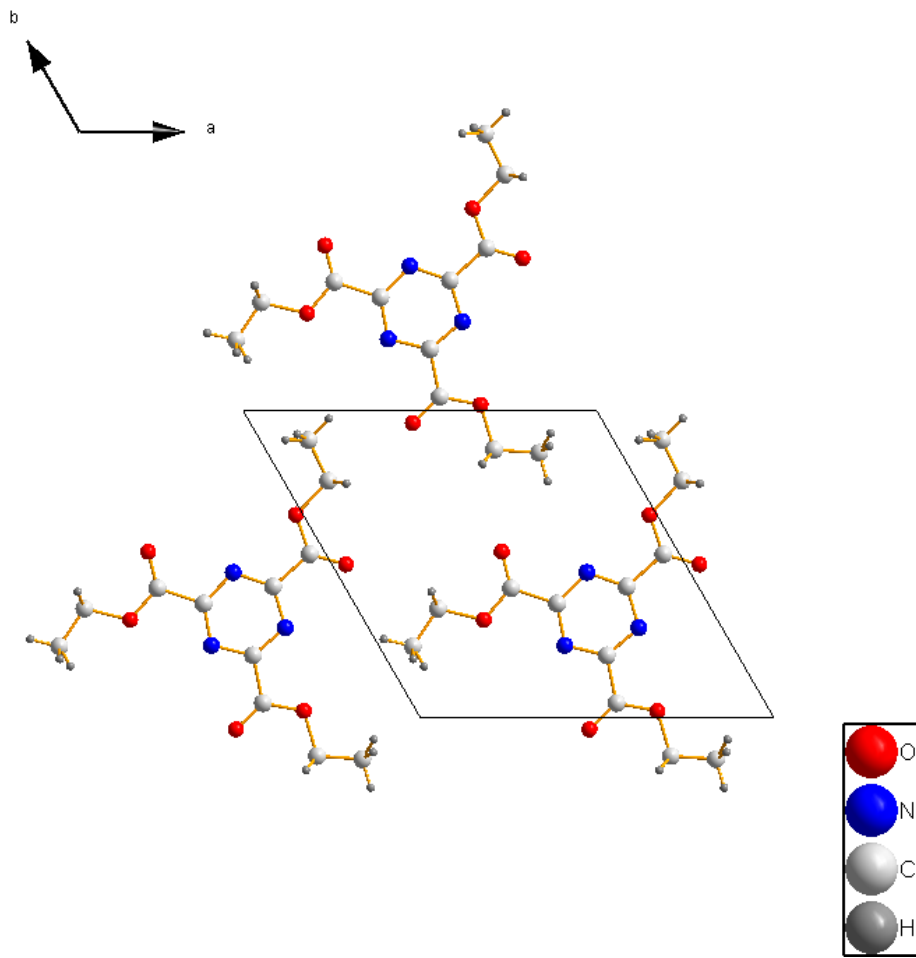
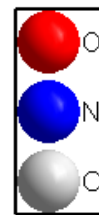
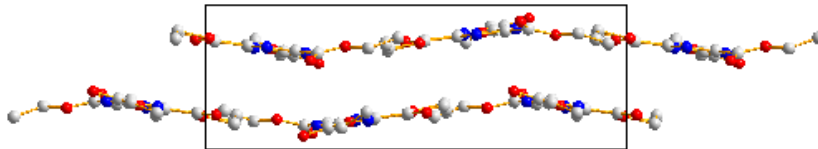
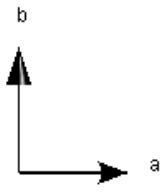


Abb. 8.4.12: Die Kristallstruktur der hexagonalen HT-Phase des Triethylsters entlang [001].





*Abb. 8.4.13: Die Kristallstruktur der monoklinen LT-Phase des Triethylesters entlang [001].*

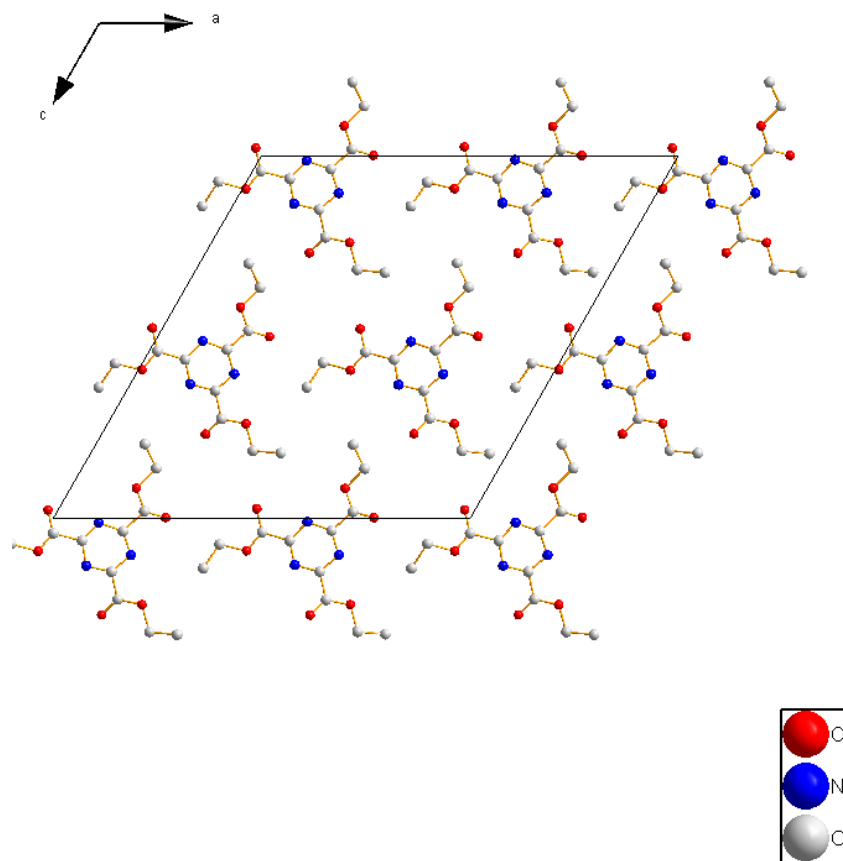


Abb. 8.4.14: Die Kristallstruktur der monoklinen LT-Phase des Triethylesters, Blickrichtung entlang  $[010]$ .

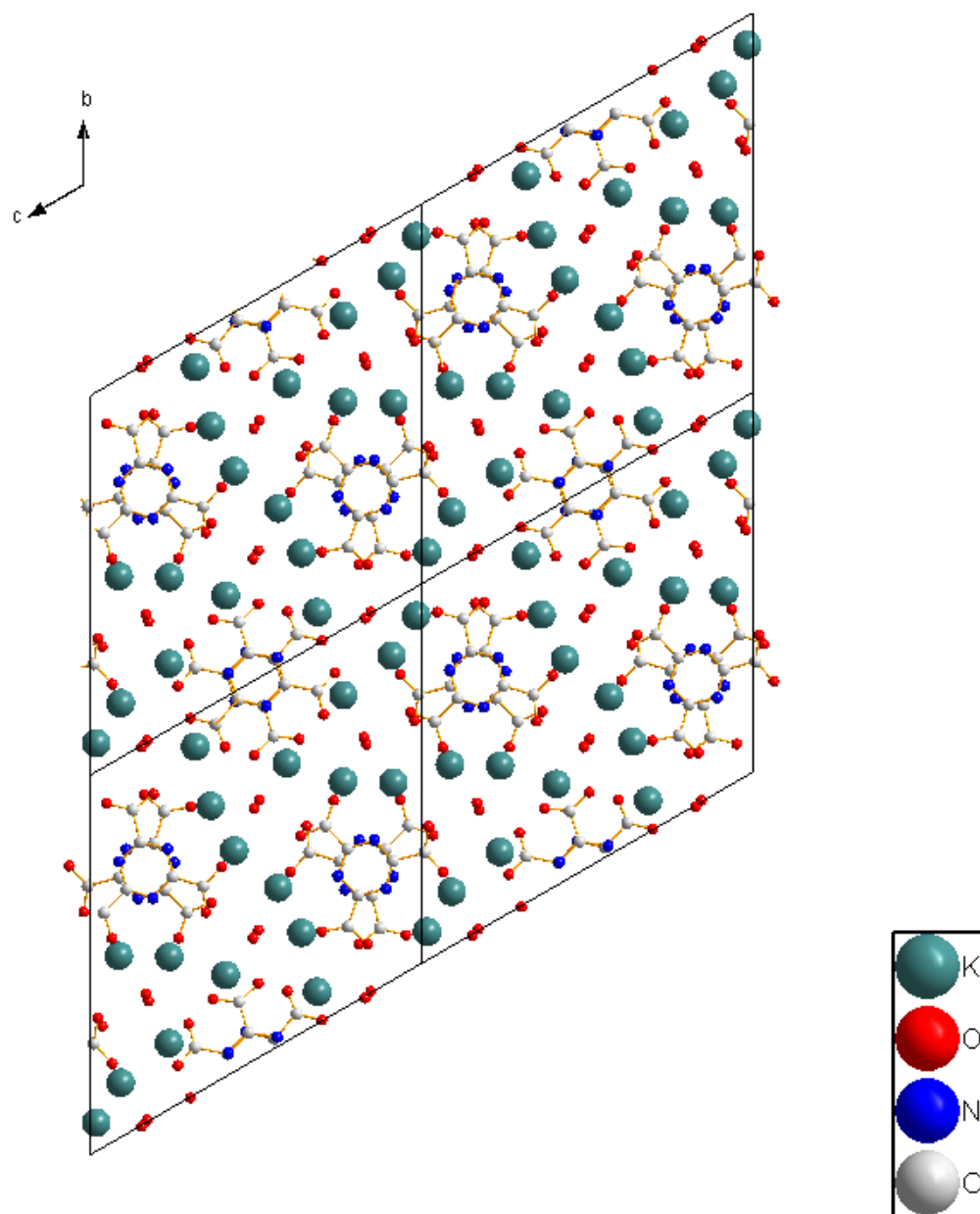


Abb. 8.4.15: Die Kristallstruktur des Kalium-Salzes der 1,3,5-Triazin-2,4,6-tricarboxylsäure als Dihydrat ( $C_6O_6N_3M_3 \times 2 H_2O$ ).

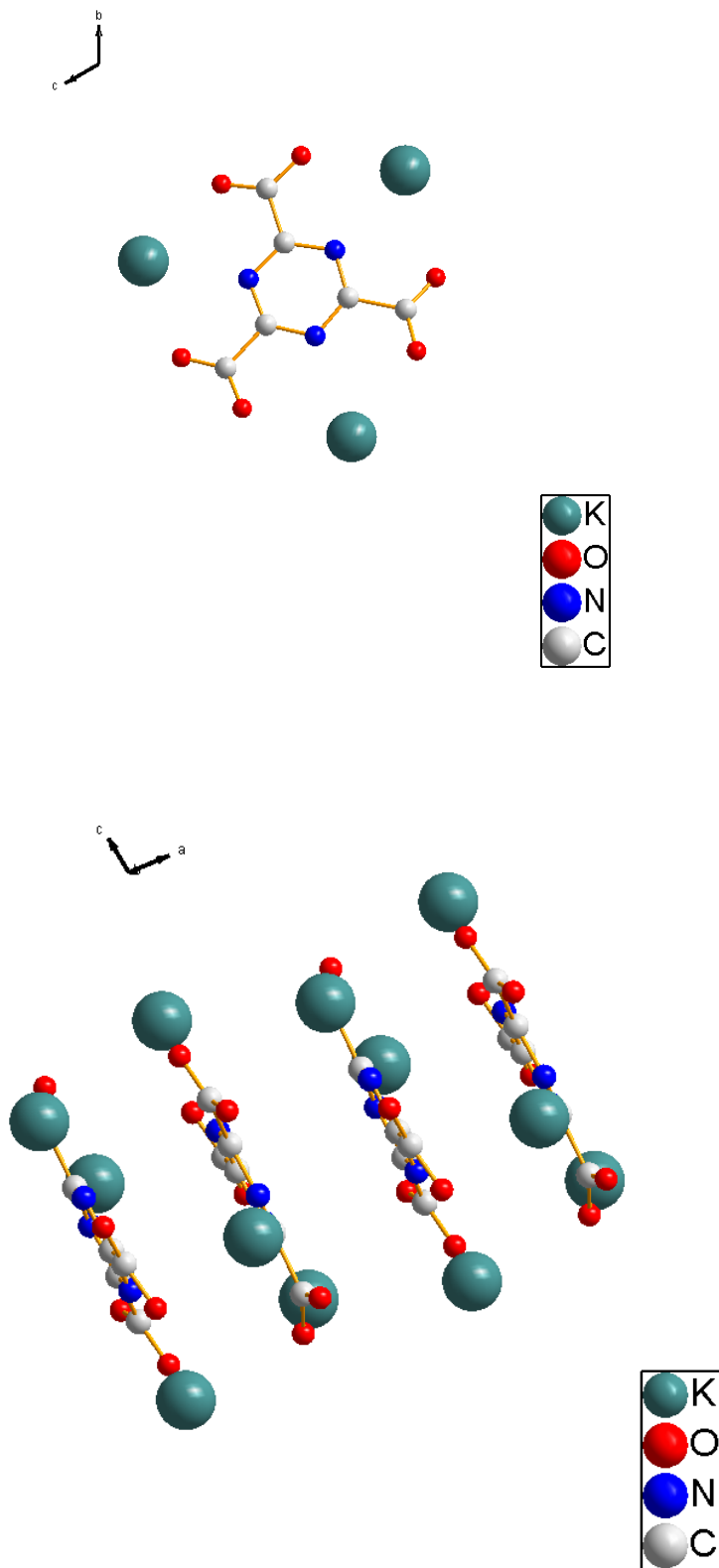


Abb. 8.4.16: oberer Teil: Die molekulare Struktur von  $C_6O_6N_3K_3$ ;

unterer Teil: Die Moleküle sind in Richtung der a-Achse säulenartig angeordnet.

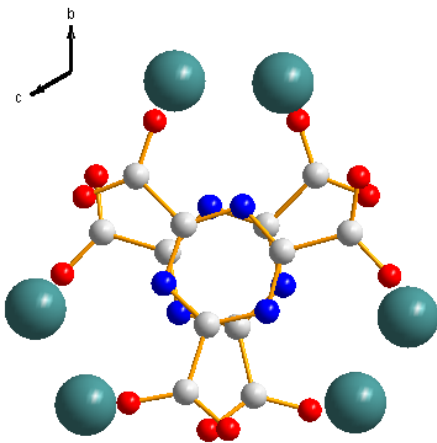
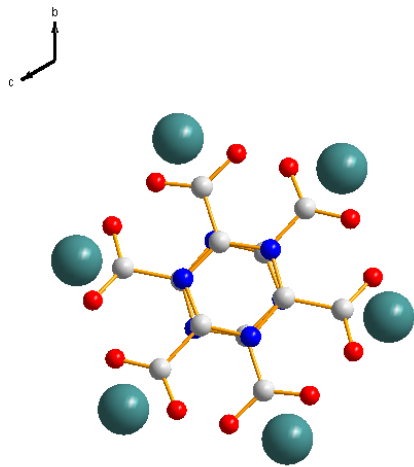


Abb.8.4.17: In einem Satz von Säulen sind die 1,3,5-Triazin-2,4,6- tricarboxylat-Anionen in einer gestaffelten Anordnung gestapelt, in der anderen liegt eine ekliptische Ordnung vor.

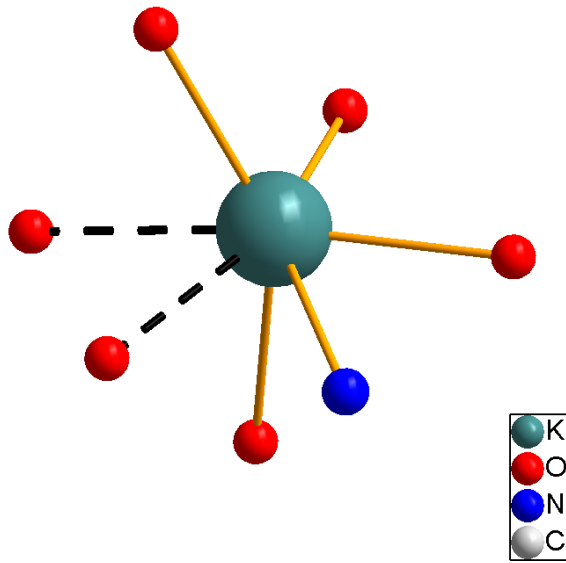


Abb. 8.4.18: Die Koordination des  $K^+$ -Ions. Es liegt eine 5+2-Koordination vor. Die gestrichelten Bindungen entsprechen den  $K^+ \dots OH_2$  (Kristallwasser) Wechselwirkungen.

Tabelle 8.4.1. Kristallographische Daten für die HT-Phase des Triethylesters

Chemische Formel	$C_{12}H_{15}N_3O_6$
Molmasse [g/mol]	297.27
Temperatur [K]	293(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Symmetrie	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/m$ (No. 176)
Zellkonstanten [Å]	$a = 11.0705(16)$ $c = 6.8384(14)$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	725.8(2)
Z	2
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.111
F(000)	312
Messbereich [°]	2.12 - 24.98
hkl-Bereich	$-13 \leq h \leq 6, 0 \leq k \leq 13, -8 \leq l \leq 8$
gemessene Reflexe	1714
unabhängige Reflexe	470 [R(int) = 0.0285]
Vollständigkeit der Daten bis theta = 24.98°	100.0 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	470 / 0 / 44
Gütefaktor für F <sup>2</sup>	0.567
Residualwert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0510, wR2 = 0.1371
Residualwert (all data)	R1 = 0.1238, wR2 = 0.1528
max./min. Restelektronendichte [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.138 und -0.207

Tabelle 8.4.2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Triethyl-s-triazin-2,4,6-tricarboxylat-HT.  $U(\text{eq})$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U^{\text{ij}}$  Tensors

	x	y	z	U(eq)
O(1)	3393(3)	3185(3)	2500	61(1)
O(2)	5011(4)	5406(4)	2500	203(4)
N	5271(4)	2349(4)	2500	62(1)
C(1)	4678(5)	4216(6)	2500	81(2)
C(2)	5732(5)	3712(5)	2500	59(2)
C(3)	2279(5)	3544(5)	2500	90(2)
C(4)	950(5)	2316(5)	2500	78(2)

Table 8.4.3. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] für Triethyl-s-triazin-2,4,6-tricarboxylat-HT.

O(1)-C(1)	1.305(5)
O(1)-C(3)	1.472(5)
O(2)-C(1)	1.178(5)
N(1)-C(2)	1.329(5)
N(1)-C(2)#1	1.346(5)
C(1)-C(2)	1.524(6)
C(2)-N(1)#2	1.346(5)
C(3)-C(4)	1.419(6)
C(1)-O(1)-C(3)	117.3(4)
C(2)-N(1)-C(2)#1	114.1(4)
O(2)-C(1)-O(1)	125.0(4)
O(2)-C(1)-C(2)	122.8(5)
O(1)-C(1)-C(2)	112.3(4)
N(1)-C(2)-N(1)#2	125.9(4)
N(1)-C(2)-C(1)	119.1(5)
N(1)#2-C(2)-C(1)	115.1(4)
C(4)-C(3)-O(1)	110.4(4)



Abb. 8.4.4. Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Triethyl-s-triazin-2,4,6-tricarboxylat-HT.

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	33(2)	38(2)	116(3)	0	0	22(2)
O(2)	44(2)	36(3)	529(11)	0	0	20(2)
N(1)	37(2)	35(2)	115(4)	0	0	20(2)
C(1)	39(3)	37(3)	168(7)	0	0	19(3)
C(2)	35(3)	34(3)	108(5)	0	0	17(2)
C(3)	36(3)	52(3)	194(8)	0	0	32(3)
C(4)	45(3)	67(4)	126(6)	0	0	32(3)

Tabelle 8.4.5. Kristallographische Daten für die LT-Phase des Triethylesters

Chemische Formel	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	
Molmasse [g/mol]	297.27	
Temperatur [K]	273(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Symmetrie	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n (no 14)	
Zellkonstanten [Å, °]	a = 21.751(6)	β = 119.809(4)
	b = 6.5454(17)	
	c = 21.808(6)	
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2693.9(12)	
Z	8	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.119	
F(000)	1248	
Messbereich [°]	1.08 to 21.00	
hkl-Bereich	-21 ≤ h ≤ 21, -6 ≤ k ≤ 6, -21 ≤ l ≤ 21	
gemessene Reflexe	13003	
unabhängige Reflexe	3221 [R(int) = 0.0335]	
Vollständigkeit der Daten bis theta = 21.00°	99.9 %	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	3221 / 0 / 493	
Gütefaktor für F <sup>2</sup>	0.940	
Residualwert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0449, wR2 = 0.1122	
Residualwert (all data)	R1 = 0.0631, wR2 = 0.1287	
max./min Restelektronendichte [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.324 and -0.202	
Zwillingsmatrix II	00-1 / 0-10 / 101	

Zwillingsmatrix III	10-1 /010 /100
Zwillingsvolumen I	0.40
Zwillingsvolumen II	0.19
Zwillingsvolumen III	0.41

-----

Tabelle 6.7.6. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Triethyl-s-triazin-2,4,6-tricarboxylat-HT.  $U(\text{eq})$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U^{\text{ij}}$  Tensors

	x	y	z	U(eq)
O(1)	1684(3)	2101(9)	7609(3)	21(1)
N(1)	3554(3)	2062(12)	8693(3)	23(2)
O(2)	4919(3)	2657(8)	9102(2)	18(1)
C(1)	2873(4)	1826(13)	8528(4)	22(2)
C(2)	4025(4)	2188(13)	9382(4)	20(2)
N(2)	3854(3)	2051(12)	9894(3)	23(2)
N(3)	2644(3)	1701(11)	8989(3)	21(2)
O(3)	2513(3)	1177(10)	7328(3)	30(1)
C(3)	4804(4)	2495(12)	9629(5)	24(2)
C(4)	3161(4)	1823(13)	9665(4)	19(2)
C(7)	1130(4)	2005(12)	6863(4)	21(2)
C(5)	5652(4)	3010(14)	9282(4)	23(2)
C(8)	453(6)	2640(20)	6806(6)	35(3)
C(9)	3235(4)	1654(14)	11380(4)	24(2)
C(6)	5708(5)	2751(15)	8637(5)	30(2)
O(4)	3420(3)	1947(10)	10829(2)	24(1)
O(5)	5247(3)	2593(14)	10242(3)	47(2)
C(10)	2332(4)	1648(14)	7738(4)	20(2)
O(6)	2312(3)	966(10)	10019(2)	30(2)
C(11)	2903(4)	1545(14)	10178(4)	21(2)
C(12)	3825(4)	2478(16)	12044(4)	24(2)
O(1A)	3424(3)	1923(9)	5841(2)	22(1)
C(2A)	3228(4)	1732(15)	6386(4)	24(2)
C(3A)	2926(5)	1507(12)	5204(4)	24(2)
C(1A)	3826(5)	2500(16)	7046(4)	26(2)
O(2A)	2321(3)	955(9)	5022(3)	32(1)
C(4A)	3150(4)	1724(12)	4651(4)	21(2)
C(5A)	2883(4)	1811(14)	3527(4)	22(2)

C(6A)	4014(4)	2142(14)	4378(4)	28(2)
N(1A)	3846(3)	1994(11)	4889(3)	24(2)
N(2A)	2644(3)	1659(10)	3981(3)	23(2)
N(3A)	3563(3)	2037(12)	13690(3)	22(2)
C(7A)	4800(5)	2500(14)	14617(4)	30(2)
O(3A)	4918(3)	2678(9)	14094(3)	30(2)
O(4A)	5240(3)	2566(15)	15226(3)	54(2)
C(8A)	5667(4)	3081(17)	14275(5)	35(3)
C(9A)	5726(5)	2640(16)	13650(4)	29(2)
O(5A)	2509(3)	1151(11)	2331(3)	32(1)
C(10A)	2348(4)	1683(13)	2762(4)	23(2)
O(6A)	1684(3)	2122(10)	2614(3)	26(1)
C(11A)	457(4)	2697(16)	1812(5)	25(2)
C(12A)	1136(5)	2036(18)	1868(4)	31(2)

---

Table 8.4.7. Bindungslängen [Å] and Winkel [°] für Triethyl-s-triazin-2,4,6-tricarboxylat-LT-Phase.

O(1)-C(10)	1.326(9)
O(1)-C(7)	1.468(9)
N(1)-C(2)	1.334(10)
N(1)-C(1)	1.349(10)
O(2)-C(3)	1.296(9)
O(2)-C(5)	1.458(10)
C(1)-N(3)	1.325(9)
C(1)-C(10)	1.533(11)
C(2)-C(3)	1.515(12)
O(3)-C(10)	1.182(8)
C(3)-O(5)	1.200(9)
C(4)-C(11)	1.491(11)
C(7)-C(8)	1.477(14)
C(5)-C(6)	1.481(12)
C(9)-C(12)	1.479(12)
O(4)-C(11)	1.327(8)
C(10A)-O(6A)-C(12A)	116.2(6)
O(6A)-C(12A)-C(11A)	107.8(7)

---

Abb. 8.4.8. Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Triethyl-s-triazin-2,4,6-tricarboxylat-LT-Phase.

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	23(3)	20(3)	22(3)	1(2)	13(2)	-1(3)
N(1)	26(4)	32(4)	16(4)	5(3)	15(3)	12(3)
O(2)	20(3)	22(3)	20(3)	-2(3)	15(2)	-3(3)
C(1)	28(4)	11(4)	33(4)	3(4)	20(4)	9(4)
C(2)	25(4)	18(4)	17(5)	14(4)	11(4)	14(4)
N(2)	30(4)	19(4)	28(4)	-3(3)	20(3)	1(3)
N(3)	27(4)	27(4)	20(4)	1(3)	20(3)	-2(3)
O(3)	30(3)	31(3)	34(3)	-5(3)	19(3)	-1(3)
C(3)	33(5)	15(5)	46(7)	-3(4)	38(6)	-1(4)
C(4)	19(5)	26(5)	10(4)	9(4)	6(4)	7(4)
C(7)	23(4)	1(4)	23(4)	9(4)	-1(3)	0(4)
C(5)	27(5)	21(5)	22(5)	-22(4)	14(4)	-12(4)
C(8)	41(7)	39(6)	18(6)	-19(5)	10(6)	2(5)
C(9)	24(4)	10(5)	29(4)	-2(3)	7(4)	-3(4)
C(6)	28(5)	18(5)	49(5)	-1(5)	23(4)	1(4)
O(4)	23(3)	33(3)	22(3)	3(3)	17(3)	4(3)
O(5)	30(3)	106(7)	4(3)	-5(4)	8(3)	-11(4)
C(10)	20(5)	21(5)	29(4)	2(4)	19(4)	-2(4)
O(6)	24(3)	40(4)	16(3)	3(3)	2(2)	0(3)
C(11)	12(5)	29(5)	9(4)	-1(4)	-5(4)	0(4)
C(12)	29(5)	23(5)	32(5)	1(4)	24(4)	-11(4)
O(1A)	26(3)	24(3)	8(3)	-3(2)	3(2)	-5(3)
C(2A)	23(5)	40(6)	23(4)	7(4)	23(4)	8(5)
C(3A)	33(5)	4(4)	50(6)	7(4)	32(5)	2(4)
C(1A)	30(6)	32(6)	8(5)	-4(4)	4(4)	7(5)
O(2A)	42(4)	24(3)	38(3)	-1(3)	25(3)	-4(3)
C(4A)	21(5)	1(4)	37(5)	-8(3)	11(4)	-3(3)
C(5A)	31(5)	17(5)	13(4)	-2(3)	6(3)	-3(4)
C(6A)	27(5)	27(5)	34(5)	-14(4)	17(4)	-10(4)
N(1A)	24(4)	24(4)	18(3)	5(3)	5(3)	0(3)
N(2A)	23(3)	14(4)	18(3)	-4(3)	1(3)	-4(3)
N(3A)	14(4)	17(3)	25(4)	-8(3)	4(3)	-12(3)
C(7A)	31(5)	38(6)	6(5)	4(4)	-3(5)	4(4)
O(3A)	29(3)	39(4)	16(3)	0(3)	6(3)	0(3)
O(4A)	26(4)	110(7)	25(4)	2(4)	13(3)	-9(4)

C(8A)	14(4)	51(7)	42(5)	23(5)	15(4)	6(5)
C(9A)	35(6)	40(6)	9(4)	-1(4)	9(4)	0(5)
O(5A)	32(3)	45(4)	16(3)	-5(3)	9(2)	3(3)
C(10A)	23(5)	19(5)	25(4)	-1(4)	11(4)	2(4)
O(6A)	31(3)	25(3)	15(3)	-2(3)	6(2)	1(3)
C(11A)	23(5)	27(5)	19(5)	9(4)	7(4)	-1(4)
C(12A)	22(4)	67(7)	4(4)	-13(4)	7(4)	-7(5)

Abb. 8.4.9. Kristallographische Daten für Kalium-s-Triazin-2,4,6-tricarboxylat-Dihydrat

Chemische Formel	$C_{18} H_{12} K_9 N_9 O_{24}$	
Molmasse [g/mol]	363.41	
Temperatur [K]	296(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Symmetrie	triklin	
Raumgruppe	P-1 (No. 2)	
Zellkonstanten [Å, °]	a = 6.9508(12)	$\alpha = 119.757(4)$
	b = 17.4577(7)	$\beta = 92.039(1)$
	c = 17.5414(6)	$\gamma = 93.915(1)$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1837.6(3)	
Z	6	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.156	
F(000)	1092	
Messbereich [°]	1.34 to 27.74°.	
hkl-Bereich	-9<=h<=9, -22<=k<=22, -22<=l<=22	
gemessene Reflexe	24555	
unabhängige Reflexe	8437 [R(int) = 0.0255]	
Vollständigkeit der Daten bis theta = 27.74°	97.9 %	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	8437 / 6 / 577	
Gütefaktor für F <sup>2</sup>	0.916	
Residualwert [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0392, wR2 = 0.0969	
Residualwert (all data)	R1 = 0.0581, wR2 = 0.1104	
max./min. Restelektronendichte [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.924 und -0.827	

Tabelle 8.4.10. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Kalium-s-Triazin-2,4,6-tricarboxylat-Dihydrat.  $U(\text{eq})$  ist definiert als  $1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U^{ij}$  Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
K(1)	2763(1)	5987(1)	2376(1)	33(1)
K(2)	-2419(1)	4173(1)	4333(1)	36(1)
K(3)	-3198(1)	-1434(1)	906(1)	44(1)
K(4)	1908(1)	2634(1)	3625(1)	34(1)
K(5)	-2778(1)	5193(1)	851(1)	37(1)
K(6)	-2732(1)	1741(1)	7635(1)	41(1)
K(7)	-1772(1)	755(1)	-164(1)	42(1)
K(8)	-2341(1)	-2676(1)	4076(1)	45(1)
K(9)	3005(2)	-844(1)	6843(1)	62(1)
O(19)	4851(4)	3356(2)	4919(2)	40(1)
O(20)	-108(4)	3389(2)	-1676(2)	40(1)
O(21)	313(4)	58(2)	8300(2)	46(1)
O(22)	211(4)	6770(2)	4908(2)	43(1)
O(23)	5097(4)	6830(2)	1750(2)	41(1)
O(24)	5201(6)	-23(2)	8455(3)	105(1)
N(1)	2818(3)	-3573(1)	-2529(1)	25(1)
N(2)	2702(3)	-3968(1)	-1422(1)	26(1)
N(3)	2270(3)	-2503(1)	-1077(1)	26(1)
O(1)	3768(4)	-5203(1)	-3649(1)	45(1)
O(2)	3401(3)	-5638(1)	-2657(1)	39(1)
O(3)	1576(4)	-3500(2)	212(1)	45(1)
O(4)	2405(5)	-2070(2)	649(1)	57(1)
O(5)	1851(4)	-1332(1)	-1624(2)	45(1)
O(6)	2102(3)	-2358(1)	-3023(1)	40(1)
C(1)	2953(4)	-4149(2)	-2243(2)	23(1)
C(2)	2388(4)	-3130(2)	-863(2)	24(1)
C(3)	2438(4)	-2763(2)	-1924(2)	23(1)
C(4)	3414(4)	-5093(2)	-2916(2)	28(1)
C(5)	2094(5)	-2874(2)	92(2)	33(1)
C(6)	2121(4)	-2089(2)	-2222(2)	28(1)
N(4)	2712(3)	2708(1)	849(1)	25(1)
N(5)	2280(3)	4192(1)	1881(1)	24(1)
N(6)	2141(3)	3110(1)	2314(1)	25(1)

O(7)	3222(3)	4629(1)	640(1)	39(1)
O(8)	3393(4)	3207(2)	-341(1)	51(1)
O(9)	1432(3)	4407(1)	3956(1)	39(1)
O(10)	1289(4)	5369(1)	3475(1)	43(1)
O(11)	2249(4)	984(1)	473(1)	44(1)
O(12)	3023(4)	1460(1)	1900(1)	47(1)
C(7)	2657(4)	3561(2)	1087(2)	23(1)
C(8)	2018(4)	3931(2)	2472(2)	22(1)
C(9)	2464(4)	2522(2)	1491(2)	23(1)
C(10)	3116(4)	3830(2)	394(2)	30(1)
C(11)	1542(4)	4637(2)	3394(2)	28(1)
C(12)	2587(4)	1559(2)	1262(2)	29(1)
N(7)	-2111(3)	-856(1)	4698(1)	25(1)
N(8)	-2627(3)	573(1)	5839(1)	25(1)
N(9)	-2776(3)	258(1)	4362(1)	24(1)
O(13)	-1418(5)	-1310(2)	5946(2)	58(1)
O(14)	-2241(5)	-23(2)	6985(2)	65(1)
O(15)	-1729(4)	-1949(1)	2963(1)	44(1)
O(16)	-3116(4)	-1019(2)	2634(1)	48(1)
O(17)	-3580(5)	2226(2)	6301(2)	57(1)
O(18)	-3392(4)	1958(1)	4936(2)	49(1)
C(13)	-2243(4)	-264(2)	5541(2)	23(1)
C(14)	-2849(4)	804(2)	5225(2)	22(1)
C(15)	-2416(4)	-567(2)	4133(2)	22(1)
C(16)	-1954(4)	-566(2)	6224(2)	31(1)
C(17)	-2391(4)	-1238(2)	3146(2)	30(1)
C(18)	-3291(4)	1761(2)	5523(2)	29(1)

---

Tabelle 8.4.11. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und für Kalium-s-Triazine-2,4,6-tricarboxylat-Dihydrat.

K(1)-O(23)	2.722(2)
K(1)-O(20)#1	2.746(2)
K(1)-N(5)	2.797(2)
K(1)-O(17)#2	2.814(2)
K(1)-O(10)	2.826(2)

Tabelle 8.4.12. Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Kalium-s-Triazin-2,4,6-tricarboxylat-Dihydrat.

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
K(1)	46(1)	22(1)	32(1)	14(1)	6(1)	7(1)
K(2)	51(1)	35(1)	23(1)	14(1)	6(1)	5(1)
K(3)	75(1)	28(1)	24(1)	9(1)	8(1)	5(1)
K(4)	49(1)	33(1)	26(1)	18(1)	3(1)	6(1)
K(5)	53(1)	29(1)	34(1)	21(1)	1(1)	2(1)
K(6)	65(1)	31(1)	23(1)	9(1)	2(1)	10(1)
K(7)	62(1)	25(1)	32(1)	9(1)	-3(1)	10(1)
K(8)	73(1)	24(1)	36(1)	14(1)	-4(1)	4(1)
K(9)	131(1)	34(1)	31(1)	21(1)	17(1)	21(1)
O(19)	49(1)	34(1)	33(1)	11(1)	5(1)	14(1)
O(20)	45(1)	46(1)	37(1)	24(1)	12(1)	14(1)
O(21)	61(2)	34(1)	48(1)	24(1)	-4(1)	7(1)
O(22)	51(2)	35(1)	32(1)	7(1)	12(1)	11(1)
O(23)	56(2)	39(1)	30(1)	19(1)	9(1)	1(1)
O(24)	90(2)	54(2)	128(3)	14(2)	-40(2)	26(2)
N(1)	35(1)	20(1)	21(1)	11(1)	3(1)	6(1)
N(2)	38(1)	20(1)	21(1)	11(1)	1(1)	5(1)
N(3)	37(1)	21(1)	21(1)	10(1)	2(1)	7(1)
O(1)	73(2)	34(1)	26(1)	11(1)	17(1)	25(1)
O(2)	64(2)	20(1)	31(1)	11(1)	-1(1)	11(1)
O(3)	73(2)	40(1)	31(1)	23(1)	16(1)	9(1)
O(4)	115(2)	29(1)	21(1)	8(1)	5(1)	12(1)
O(5)	73(2)	27(1)	40(1)	20(1)	11(1)	18(1)
O(6)	67(2)	32(1)	30(1)	21(1)	2(1)	6(1)
C(1)	27(1)	19(1)	21(1)	10(1)	2(1)	4(1)



C(2)	34(1)	18(1)	20(1)	9(1)	-1(1)	4(1)
C(3)	26(1)	21(1)	23(1)	12(1)	2(1)	3(1)
C(4)	33(2)	23(1)	25(1)	9(1)	-1(1)	8(1)
C(5)	51(2)	31(2)	21(1)	14(1)	5(1)	12(1)
C(6)	36(2)	25(1)	30(1)	18(1)	2(1)	5(1)
N(4)	38(1)	20(1)	19(1)	10(1)	6(1)	5(1)
N(5)	34(1)	20(1)	20(1)	11(1)	6(1)	4(1)
N(6)	36(1)	20(1)	20(1)	10(1)	5(1)	3(1)
O(7)	65(2)	28(1)	30(1)	19(1)	5(1)	0(1)
O(8)	96(2)	35(1)	26(1)	16(1)	27(1)	13(1)
O(9)	63(2)	31(1)	20(1)	11(1)	12(1)	5(1)
O(10)	73(2)	23(1)	30(1)	9(1)	22(1)	18(1)
O(11)	76(2)	21(1)	28(1)	7(1)	3(1)	6(1)
O(12)	82(2)	31(1)	33(1)	19(1)	7(1)	20(1)
C(7)	29(1)	21(1)	20(1)	11(1)	4(1)	3(1)
C(8)	28(1)	21(1)	19(1)	10(1)	3(1)	2(1)
C(9)	28(1)	21(1)	20(1)	10(1)	3(1)	3(1)
C(10)	40(2)	30(1)	23(1)	16(1)	5(1)	1(1)
C(11)	36(2)	23(1)	20(1)	8(1)	8(1)	2(1)
C(12)	43(2)	20(1)	27(1)	11(1)	8(1)	8(1)
N(7)	35(1)	19(1)	20(1)	9(1)	2(1)	5(1)
N(8)	35(1)	20(1)	20(1)	9(1)	3(1)	5(1)
N(9)	32(1)	19(1)	19(1)	9(1)	2(1)	5(1)
O(13)	114(2)	32(1)	38(1)	22(1)	7(1)	20(1)
O(14)	126(3)	54(2)	25(1)	24(1)	15(1)	45(2)
O(15)	70(2)	26(1)	26(1)	5(1)	6(1)	18(1)
O(16)	91(2)	33(1)	21(1)	14(1)	0(1)	9(1)
O(17)	111(2)	29(1)	28(1)	10(1)	11(1)	27(1)
O(18)	92(2)	28(1)	36(1)	21(1)	13(1)	21(1)
C(13)	26(1)	21(1)	23(1)	12(1)	2(1)	1(1)
C(14)	27(1)	19(1)	20(1)	9(1)	3(1)	5(1)
C(15)	27(1)	20(1)	20(1)	10(1)	2(1)	3(1)
C(16)	45(2)	27(1)	24(1)	16(1)	0(1)	4(1)
C(17)	43(2)	23(1)	20(1)	8(1)	6(1)	1(1)
C(18)	42(2)	18(1)	25(1)	9(1)	3(1)	6(1)

---

Tabelle 8.4.13. Wasserstoff-Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) für Kalium-s-Triazin-2,4,6-tricarboxylat-Dihydrat.

	x	y	z	U(eq)
H(19A)	467(5)	378(3)	538(3)	48
H(19B)	538(6)	304(3)	498(3)	48
H(20A)	50(6)	298(3)	-192(3)	48
H(20B)	-39(5)	338(2)	-124(3)	48
H(21A)	-51(6)	-1(3)	795(3)	56
H(21B)	40(6)	-42(3)	826(3)	56
H(22A)	105(6)	712(3)	496(3)	52
H(22B)	53(5)	629(3)	449(3)	52
H(23A)	529(5)	677(2)	128(3)	49
H(23B)	601(6)	718(3)	211(3)	49
H(24A)	476(1)	-11(5)	883(4)	125
H(24B)	601(9)	-44(4)	809(4)	125

### 1,3,5-Triazin-2,4,6-tricarbonsäure-trichlorid

Ein geeigneter Kristall wurde bei tiefer Temperatur analysiert (-100 °C). Es ergab sich eine monokline Symmetrie ( $P2_1/c$  (No. 14),  $a = 9.73(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.21(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.03(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.91(1)^\circ$ ,  $V = 1857.87(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ). Die Metrik der Zelle wurde durch Pulverdiffraktometrie bestätigt. Die Struktur ist in den Abb. 8.4.19-20 abgebildet. Kristallographische Daten befinden sich in Tab. 8.4.14-17. Das Molekül ist nicht flach, die drei planaren COCl-Gruppen liegen nicht in derselben Ebene wie der Triazin-Ring (Auslenkung in allen Fällen  $< 10^\circ$ ). Somit wird in dieser Verbindung nicht die für Triazine typische 2-D-Anordnung gefunden. Interatomare Winkel und Abstände sind innerhalb normaler Werte (Tabelle 8.4.16).

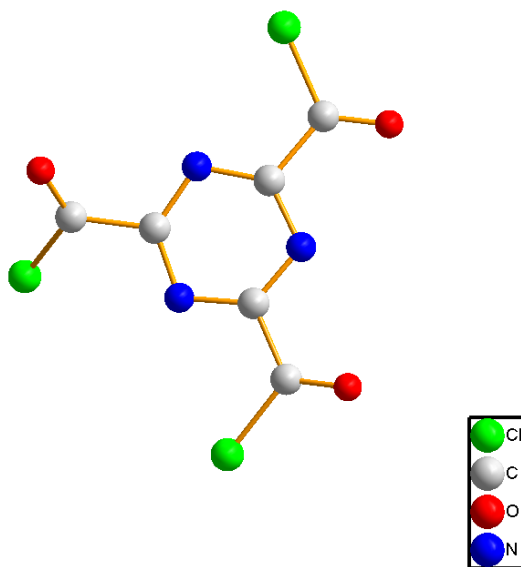


Abb. 8.4.19: Die Molekülstruktur von *s*-Triazin-2,4,6-tricarbonsäurechlorid.

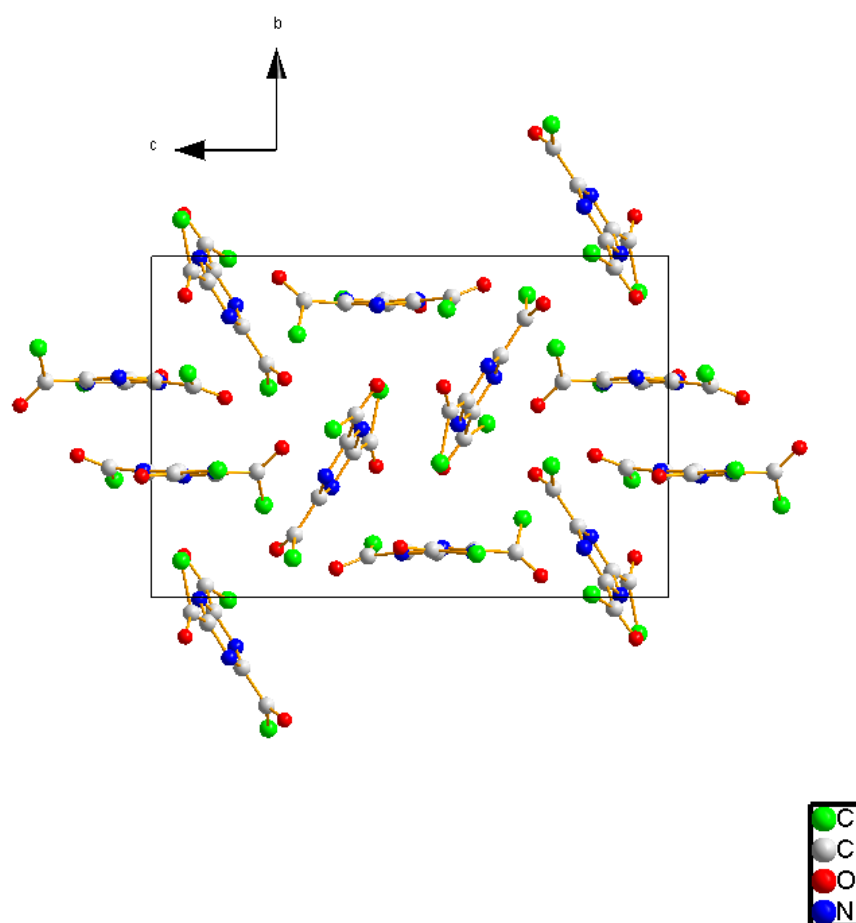


Abb. 8.4.20: Die Packung des *s*-Triazin-2,4,6-tricarbonsäuretrichlorids im festen Zustand.

Tabelle 8.4.14. Kristallographische Daten für s-Triazin-2,4,6-tricarbonsäuretrichlorid

---

Chemische Formel	C <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	
Molmasse [g/mol]	268.44	
Temperatur [K]	273(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Zellkonstanten [Å, °]	a = 9.735(6)	β = 91.912(12)
	b = 11.210(8)	
	c = 17.034(12)	
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1858(2)	
Z	2	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.973	
F(000)	1056	
Messbereich [°]	2.09 to 15.99	
hkl-Bereich	-7<=h<=7, -8<=k<=8, -13<=l<=13	
gemessene Reflexe	4621	
unabhängige Reflexe	912 [R(int) = 0.0745]	
Vollständigkeit der Daten bis theta = 15.99°	100.0 %	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	912 / 0 / 271	
Gütefaktor für F <sup>2</sup>	0.803	
Residualwert [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0295, wR2 = 0.0786	
Residualwert (all data)	R1 = 0.0520, wR2 = 0.0990	
max./min. Restelektronendichte [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.200 und -0.213	

---

Tabelle 8.4.15. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für s-Triazin-2,4,6-tricarbonsäuretrichlorid.  $U(\text{eq})$  ist definiert als  $1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U^{\text{ij}}$  Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cl(1)	8274(3)	1069(2)	9417(2)	33(1)
Cl(2)	1023(3)	-1554(2)	4288(2)	36(1)
Cl(3)	-5987(3)	-1274(2)	6291(2)	33(1)
Cl(4)	1613(3)	-82(2)	8514(2)	31(1)
Cl(5)	3589(3)	-3853(2)	7735(2)	29(1)
Cl(6)	478(3)	-2302(2)	7178(2)	42(1)
C(2)	-871(12)	-1317(12)	7043(10)	28(4)
C(3)	3153(14)	337(14)	8953(7)	16(3)
C(4)	5205(15)	-3177(14)	7772(8)	24(4)
C(5)	4340(20)	-439(18)	8791(9)	15(3)
C(6)	5320(30)	-2071(13)	8244(7)	19(3)
C(7)	6630(18)	-750(20)	8907(9)	14(3)
C(8)	8015(18)	-458(11)	9224(6)	20(3)
C(9)	-1520(20)	-1334(8)	4935(12)	18(3)
C(10)	-724(11)	-1204(10)	4189(11)	24(4)
C(11)	-3533(17)	-1317(8)	5521(16)	19(3)
C(12)	-5073(16)	-1383(9)	5431(9)	24(4)
C(13)	-1600(20)	-1378(8)	6250(10)	14(3)
O(1)	3259(7)	1211(8)	9366(5)	24(2)
O(2)	6143(9)	-3597(7)	7424(5)	32(3)
O(3)	8926(9)	-1159(8)	9344(4)	29(3)
O(4)	-1247(8)	-845(6)	3575(5)	26(2)
O(5)	-5661(8)	-1460(6)	4813(6)	35(3)
O(6)	-1219(7)	-624(7)	7531(5)	31(2)
N(1)	5580(20)	-66(9)	9065(5)	15(3)
N(2)	4152(14)	-1453(16)	8365(7)	16(3)
N(3)	6566(15)	-1772(13)	8489(7)	20(3)
N(4)	-2969(17)	-1303(7)	6238(9)	19(3)
N(5)	-2871(18)	-1298(7)	4847(8)	15(3)
N(6)	-817(11)	-1440(7)	5628(12)	19(3)

Tabelle 8.4.16. Bindungslängen [Å] and Winkel [°] für s-Triazin-2,4,6-tricarbonsäuretrichlorid.

---

Cl(1)-C(8)	1.760(13)
Cl(2)-C(10)	1.748(12)
Cl(4)-C(3)	1.719(12)
Cl(6)-C(2)	1.726(13)
C(2)-O(6)	1.195(12)
C(2)-C(13)	1.506(17)
C(3)-O(1)	1.208(13)
O(6)-C(2)-Cl(6)	123.7(12)

---

Tabelle 8.4.17. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für s-Triazin-2,4,6-tricarboxylchlorid.

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Cl(1)	43(2)	19(2)	37(2)	-2(2)	-4(2)	-5(2)
Cl(2)	42(3)	27(2)	38(2)	3(2)	4(2)	-3(2)
Cl(3)	32(2)	33(2)	33(2)	2(2)	2(2)	-3(2)
Cl(4)	32(2)	27(2)	36(2)	-3(2)	-1(2)	1(2)
Cl(5)	37(2)	16(2)	34(2)	-2(2)	0(2)	-4(2)
Cl(6)	51(2)	34(2)	38(2)	-8(2)	-12(2)	15(2)
C(2)	14(10)	37(11)	32(15)	11(8)	5(9)	6(8)
C(3)	37(12)	0(10)	9(9)	14(7)	-11(9)	1(11)
C(4)	40(13)	25(12)	4(9)	10(9)	-17(8)	0(11)
C(5)	17(16)	12(14)	16(9)	4(9)	7(9)	15(13)
C(6)	41(15)	3(12)	14(9)	-14(9)	7(11)	-16(14)
C(7)	7(15)	23(12)	10(9)	6(9)	-7(9)	-14(13)
C(8)	37(14)	16(12)	6(8)	-3(7)	6(8)	-3(10)
C(9)	33(15)	0(8)	20(17)	3(7)	4(15)	1(8)
C(10)	15(12)	12(9)	43(14)	-5(8)	4(11)	5(7)
C(11)	32(16)	3(8)	21(14)	-13(7)	-12(16)	4(6)
C(12)	29(13)	10(8)	32(13)	12(7)	-13(11)	-3(7)
C(13)	27(15)	1(8)	15(15)	8(7)	1(14)	-2(7)
O(1)	37(6)	15(6)	19(6)	-10(5)	1(4)	1(5)
O(2)	35(6)	23(6)	39(6)	-7(5)	7(5)	-3(5)
O(3)	25(7)	31(7)	30(6)	-2(4)	-2(4)	1(5)
O(4)	28(6)	19(6)	32(7)	9(5)	-2(5)	1(4)
O(5)	20(6)	46(6)	36(7)	-2(5)	-11(5)	9(4)
O(6)	23(6)	31(6)	39(7)	-3(5)	8(5)	7(4)
N(1)	9(10)	10(8)	26(7)	5(6)	6(8)	6(9)
N(2)	25(11)	15(10)	8(7)	2(7)	3(6)	-2(9)
N(3)	34(12)	11(10)	14(7)	-7(7)	0(7)	-16(8)
N(4)	23(11)	0(6)	32(12)	-6(5)	-8(9)	-1(5)
N(5)	27(11)	8(6)	9(11)	2(5)	5(9)	3(6)
N(6)	24(9)	18(6)	13(11)	4(6)	-1(11)	-4(5)



### 1,3,5-Triazin-2,4,6-triethylamid-Ethanol solvat

Das Amid wurde durch Auflösen von amorphem  $C_3N_3(NCO)_3$  in überschüssigem absoluten Ethanol gewonnen. Lagern bei  $-4\text{ }^\circ\text{C}$  lieferte nach ca. einer Woche farblose Kristalle von  $C_3N_3(NHCOOCH_2CH_3)_3 \times 3\text{ }CH_3CH_2OH$ . Die Metrik der Zelle war hexagonal ( $P6_3/m$  (No. 176),  $a = 14.873(12)\text{ \AA}$ ,  $c = 6.605(7)\text{ \AA}$ ,  $Z = 6$ ,  $V = 1265(2)\text{ \AA}^3$ ). Die Kristallstruktur ist in den Abb. 8.4.21-23 abgebildet. Relevante kristallographische Daten finden sich in den Tabellen 8.4.18-21. Das wichtigste Element dieser Verbindungsanalyse ist die strukturelle Belegung der organischen Amid-Funktionen (R-NH-CO-OR). Diese beweisen somit indirekt die ursprüngliche Präsenz der NCO-Gruppen. Mit diesem Abfangprodukt war damit indirekt die erfolgreiche Synthese des eigentlichen Zielmoleküles  $C_3N_3(NCO)_3$  weiter belegt. Winkel und Abstände dieser Verbindung sind im Rahmen der bekannten Werte für organische Verbindungen und müssen nicht extra diskutiert werden. Die drei Ethanol-Moleküle und das Triazin bilden eine flache komplexe Einheit.

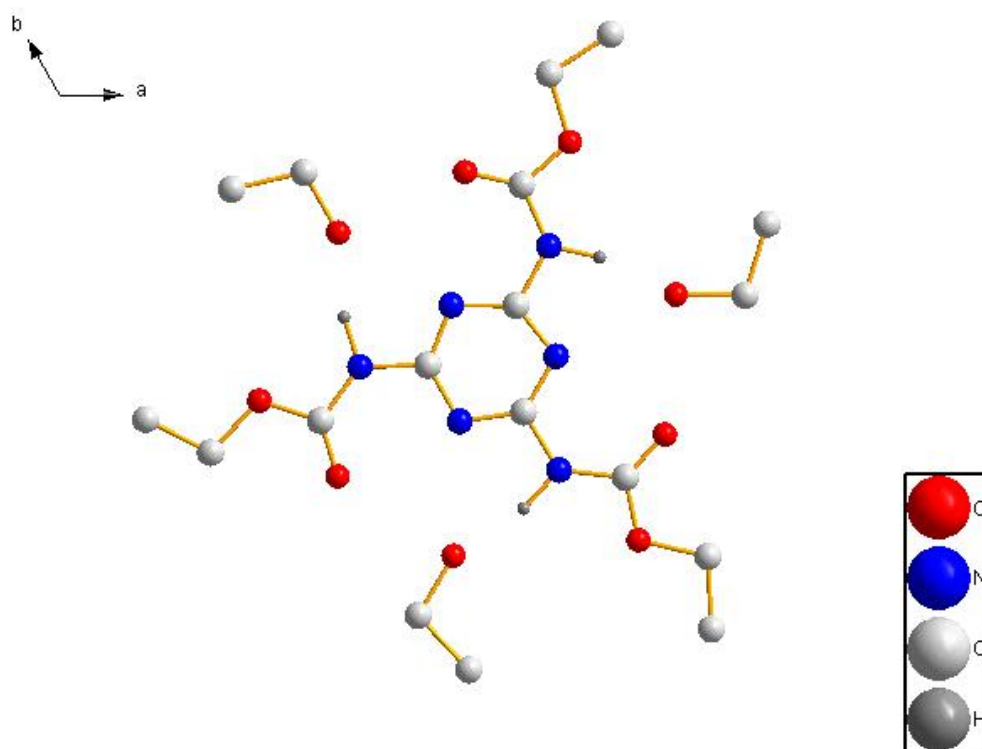


Abb. 8.4.21: Die molekulare Geometrie des 1,3,5,-Triazin-2,4,6-triethyl-amid-Ethanol solvats

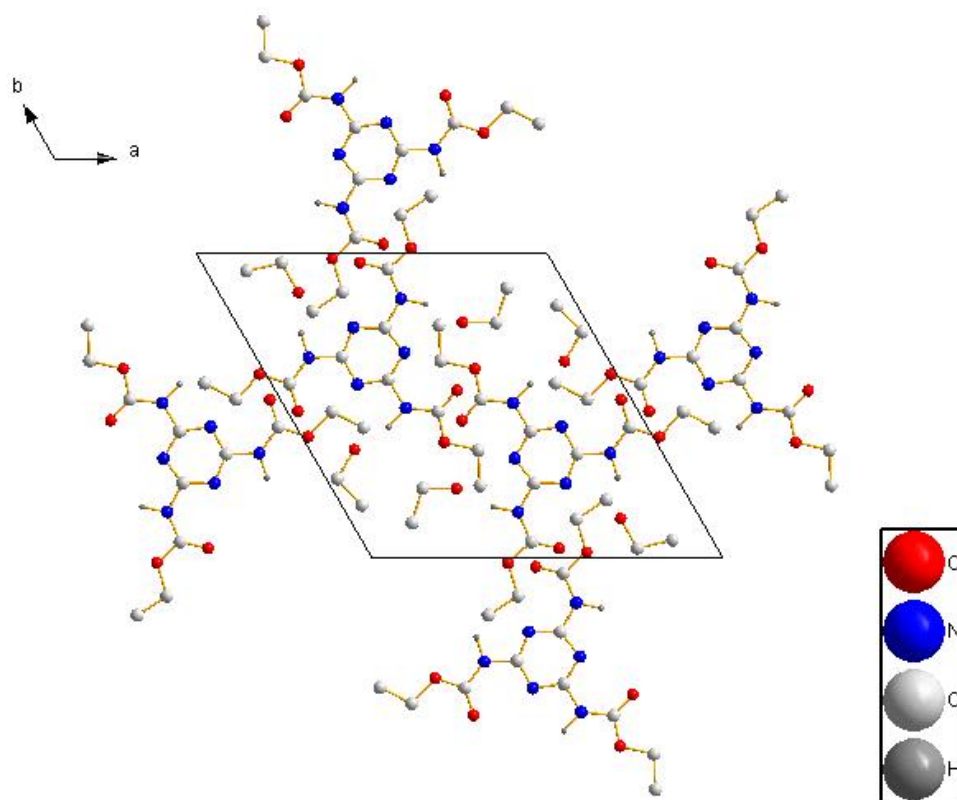


Abb. 8.4.22: Die Packung des 1,3,5-Triazin-2,4,6-triethylamid-Ethanol solvats im festen Zustand.

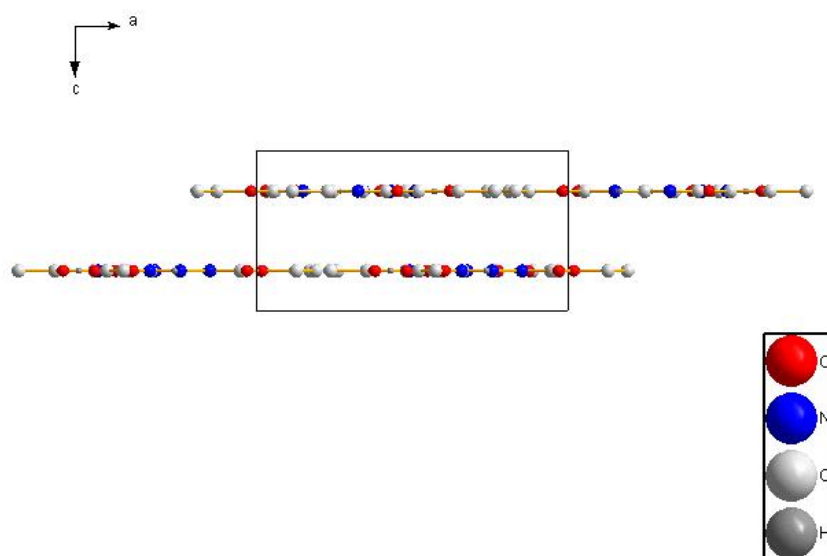


Abb. 8.4.23: Die zweidimensionale Anordnung des 1,3,5-Triazin-2,4,6-triethylamid-Ethanol solvats im Festkörper.

Tabelle 8.4.18. Kristallographische Daten für das 1,3,5-Triazin-2,4,6-triethylamid-Ethanolisolvat

---

Chemische Formel	$C_{18}H_{36}N_6O_9$
Molmasse [g/mol]	480.52
Temperatur [K]	293(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/m$
Zellkonstanten [Å]	$a = 14.873(12)$ $c = 6.605(7)$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1265(2)
Z	6
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.098
F(000)	450
Messbereich [°]	1.58 to 20.75
hkl-Bereich	$-14 \leq h \leq 14, -14 \leq k \leq 14, -6 \leq l \leq 6$
gemessene Reflexe	5600
unabhängige Reflexe	491 [R(int) = 0.0956]
Vollständigkeit der Daten bis theta = 20.75°	99.8 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	491 / 0 / 70
Gütefaktor für F <sup>2</sup>	1.343
Residualwert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.1015, wR2 = 0.2797
Residualwert (all data)	R1 = 0.1336, wR2 = 0.3180
max./min. Restelektronendichte [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.654 und -0.361

---

Tabelle 8.4.19. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) and äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für 1,3,5-Triazin-2,4,6-triethylamide-Ethanolisolvat.  $U(\text{eq})$  ist definiert als  $1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U^{\text{ij}}$  Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	3796(5)	-173(4)	7500	37(2)
O(2)	5490(5)	307(5)	7500	41(2)
O(3)	3545(5)	2269(5)	7500	43(2)
N(2)	6743(6)	2441(5)	7500	30(2)
N(1)	4918(6)	1492(6)	7500	36(2)
C(1)	5848(8)	2447(7)	7500	37(3)
C(2)	4803(8)	514(7)	7500	32(3)
C(3)	3534(7)	-1267(7)	7500	40(3)
C(5)	1719(8)	1141(8)	7500	55(3)
C(6)	2588(7)	2278(8)	7500	49(3)
C(4)	2368(8)	-1900(8)	7500	52(3)

Tabelle 8.4.20. Bindungabstände [ $\text{\AA}$ ] and Winkel [ $^\circ$ ] für 1,3,5-Triazin-2,4,6-triethylamid-Ethanolisolvat.

---

O(1)-C(2)	1.325(12)
O(1)-C(3)	1.471(10)
O(2)-C(2)	1.206(11)
O(3)-C(6)	1.429(11)
N(2)-C(1)#1	1.330(11)
N(2)-C(1)	1.335(12)
N(1)-C(2)	1.376(11)
N(1)-C(1)	1.402(11)
C(1)-N(2)#2	1.330(11)
C(3)-C(4)	1.503(14)
C(5)-C(6)	1.531(15)
C(2)-O(1)-C(3)	115.1(7)
C(1)#1-N(2)-C(1)	111.4(9)
C(2)-N(1)-C(1)	127.5(8)
N(2)#2-C(1)-N(2)	128.6(9)
N(2)#2-C(1)-N(1)	113.0(10)
N(2)-C(1)-N(1)	118.3(9)
O(2)-C(2)-O(1)	125.4(8)
O(2)-C(2)-N(1)	126.6(9)
O(1)-C(2)-N(1)	108.1(8)
O(1)-C(3)-C(4)	106.1(7)
O(3)-C(6)-C(5)	106.5(9)

---

Tabelle 8.4.21. Anisotropische thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für 1,3,5-Triazin-2,4,6-triethylamid-Ethanol solvat.

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	35(4)	41(4)	26(4)	0	0	13(3)
O(2)	41(4)	46(4)	37(5)	0	0	24(3)
O(3)	49(4)	49(4)	35(5)	0	0	28(3)
N(2)	29(5)	30(5)	26(5)	0	0	10(4)
N(1)	42(5)	37(5)	29(5)	0	0	21(4)
C(1)	46(7)	40(7)	10(6)	0	0	10(6)
C(2)	48(7)	38(6)	10(5)	0	0	21(6)
C(3)	46(6)	34(6)	34(6)	0	0	16(5)
C(5)	43(6)	63(7)	40(8)	0	0	13(5)
C(6)	35(6)	55(7)	59(8)	0	0	24(5)
C(4)	52(7)	39(6)	45(7)	0	0	7(5)

#### 1,3,5-Triazin-2,4,6-triisopropylamid-Isopropanolsolvat

Das Amid wurde durch Auflösen von amorphem  $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NCO})_3$  in überschüssigem absolutem Isopropanol gewonnen. Lagerung bei  $-4\text{ }^\circ\text{C}$  lieferte nach ca. einer Woche farblose Kristalle (Nadeln) von  $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NHCOOCH}(\text{CH}_3)_2)_3 \times (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ . Die Metrik der Zelle ist tetragonal ( $P4_3$  (No. 78),  $a = 13.526(8)\text{ \AA}$ ,  $c = 12.956(2)\text{ \AA}$ ,  $Z = 6$ ,  $V = 2370.5(3)\text{ \AA}^3$ ). Die Kristallstruktur ist in den Abb. 8.4.24-25 gezeigt. Relevante kristallographische Daten finden sich in den Tabellen 8.4.22-25. Das wichtigste Element dieser Verbindungsanalyse ist auch wieder die strukturelle Belegung der Amid-Funktionen (R-NH-CO-OR). Diese beweisen somit erneut indirekt die ursprüngliche Präsenz der NCO-Gruppen. Mit diesem Abfangprodukt ist somit wieder indirekt die erfolgreiche Synthese des eigentlichen Zielmoleküles  $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NCO})_3$  belegt. Winkel und Abstände dieser Verbindung befinden sich im Rahmen der bekannten Werte für organische Verbindungen und müssen nicht extra diskutiert werden. Die Moleküle finden sich nicht zu einer zweidimensionalen Packung zusammen. Aufgrund sterischer Wechselwirkungen wird somit das typische Packungsmuster der Triazine nicht realisiert.

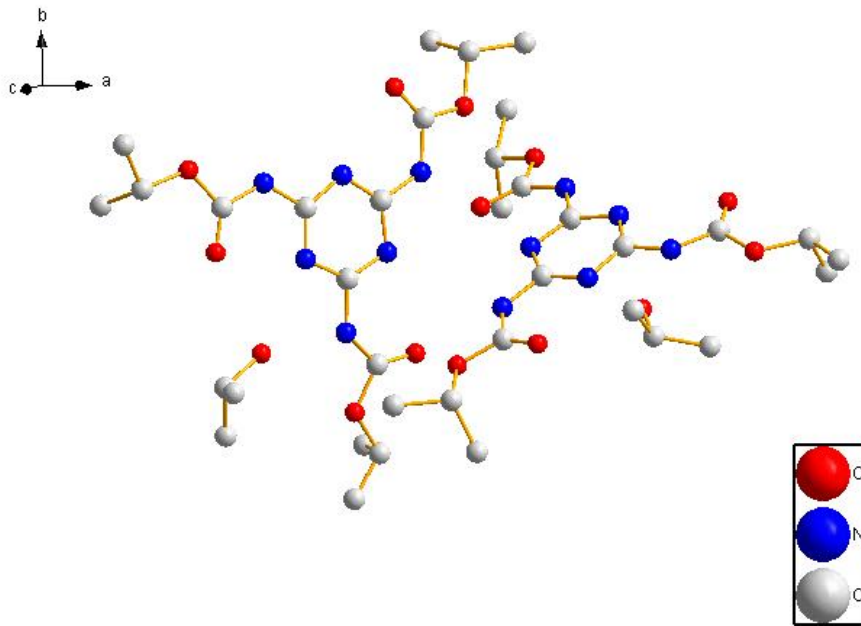


Abb. 8.4.24: Packung von zwei Triazin-Ringen und zwei Isopropanol-Molekülen im Festkörper.

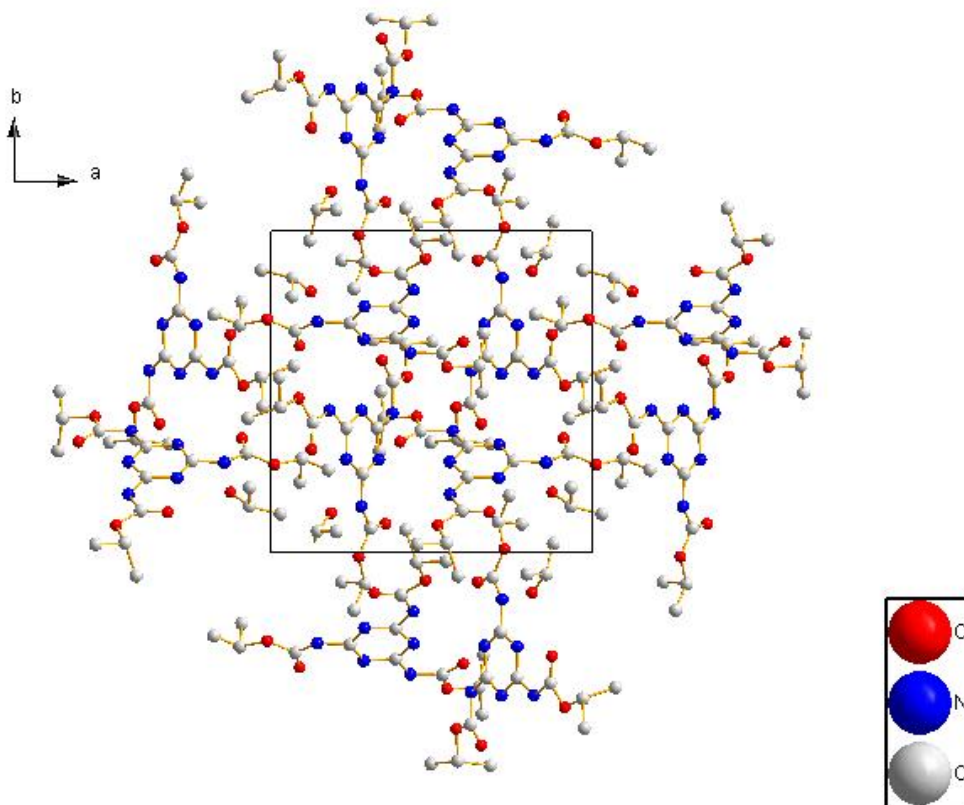


Abb. 8.4.25: Die Packung des 1,3,5-Triazin-2,4,6-triisopropylamid-Isopropanolsolvats im Festkörper.

Tabelle 8.4.22. Kristallographische Daten für 1,3,5-Triazin-2,4,6-triisopropylamid-Isopropanolsolvat

---

Empirische Formel	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub>
Molmasse [g/mol]	440.46
Temperatur [K]	273(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	P4 <sub>3</sub>
Zellparameter [Å]	a = 13.5263(8) c = 12.9563(12)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2370.5(3)
Z	4
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.130
F(000)	1056
Thetabereich der Datensammlung	1.51 to 28.31°.
Indexbereich	-17<=h<=17, -18<=k<=17, -17<=l<=16
Gesammelte Reflexe	19384
Unabhängige Reflexe	5348 [R(int) = 0.0393]
Vollständigkeit der Daten bis theta = 28.31°	94.1 %
Verefeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	5348 / 1 / 323
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.127
Finale Residualwerte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0834, wR2 = 0.2263
Residualwerte (all data)	R1 = 0.0975, wR2 = 0.2402
Min. und max. Restelektronendichte [e.Å <sup>-3</sup> ]	1.081 und -0.530

---



Tabelle 8.4.23. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isothermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für 1,3,5-Triazin-2,4,6-triisopropylamid-Isopropanolsolvat.  $U(\text{eq})$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U^{ij}$  Tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	3564(2)	903(2)	7838(2)	28(1)
N(1)	2823(3)	4432(2)	9245(3)	23(1)
O(2)	1258(3)	3215(2)	11769(3)	37(1)
O(3)	3452(2)	5987(2)	8063(3)	31(1)
N(4)	2812(3)	1446(3)	9345(3)	30(1)
N(2)	2336(3)	2913(3)	10019(3)	26(1)
N(3)	3361(3)	2894(3)	8517(3)	26(1)
N(5)	1822(3)	4428(3)	10669(3)	24(1)
C(4)	3789(3)	5343(3)	7529(3)	26(1)
N(6)	3785(3)	4338(3)	7746(3)	26(1)
C(1)	2352(3)	3885(3)	9959(3)	23(1)
C(5)	1307(3)	4052(3)	11511(3)	23(1)
C(2)	2854(3)	2462(3)	9267(3)	24(1)
C(6)	3101(3)	765(3)	8613(4)	30(1)
C(3)	3296(3)	3884(3)	8552(3)	25(1)
O(4)	4236(2)	5472(2)	6620(2)	30(1)
O(5)	864(2)	4810(2)	12007(2)	30(1)
O(6)	2741(3)	-114(2)	8933(3)	37(1)
C(7)	5016(4)	6566(4)	5430(4)	37(1)
C(8)	4185(3)	6478(3)	6209(4)	30(1)
C(9)	3176(4)	6617(5)	5721(5)	53(2)
C(10)	298(4)	4534(4)	12931(4)	38(1)
C(11)	259(4)	5452(4)	13598(4)	43(1)
C(12)	-720(6)	4188(8)	12622(7)	88(3)
C(13)	1447(5)	670(5)	1994(5)	54(2)
C(14)	2920(4)	-962(4)	8264(5)	45(1)
C(15)	2578(18)	-1783(6)	8747(14)	298(17)
O(7)	1880(4)	1242(3)	1217(3)	62(1)
C(17)	2030(20)	664(14)	2895(10)	250(14)
C(18)	2199(11)	-900(10)	7381(10)	121(4)
C(19)	1213(15)	-298(7)	1552(10)	133(5)

Tabelle 8.4.24. Bindungslängen [Å] and Winkel [°] für 1,3,5-Triazin-2,4,6-triisopropylamid-Isopropanolsolvat.

---

O(1)-C(6)	1.197(5)
N(1)-C(3)	1.329(5)
N(1)-C(1)	1.345(5)
O(2)-C(5)	1.181(5)
O(3)-C(4)	1.202(5)
N(4)-C(2)	1.379(5)
N(4)-C(6)	1.379(6)
N(2)-C(1)	1.316(5)
N(2)-C(2)	1.347(5)
N(3)-C(2)	1.325(5)
N(3)-C(3)	1.343(6)
N(5)-C(1)	1.379(5)
N(5)-C(5)	1.392(5)
C(4)-O(4)	1.337(5)
C(4)-N(6)	1.388(6)
N(6)-C(3)	1.380(5)
C(5)-O(5)	1.350(5)
C(6)-O(6)	1.351(5)
O(4)-C(8)	1.464(5)
O(5)-C(10)	1.470(5)
O(6)-C(14)	1.458(6)
C(7)-C(8)	1.516(6)
C(8)-C(9)	1.516(8)
C(10)-C(12)	1.508(9)
C(10)-C(11)	1.514(7)
C(13)-O(7)	1.398(7)
C(13)-C(17)	1.409(13)
C(13)-C(19)	1.464(12)
C(14)-C(15)	1.356(11)
C(14)-C(18)	1.505(15)
C(3)-N(1)-C(1)	112.7(3)
C(2)-N(4)-C(6)	127.1(4)
C(1)-N(2)-C(2)	113.7(3)
C(2)-N(3)-C(3)	112.5(3)
C(1)-N(5)-C(5)	126.1(4)
O(3)-C(4)-O(4)	125.8(4)

O(3)-C(4)-N(6)	126.3(4)
O(4)-C(4)-N(6)	107.9(3)
C(3)-N(6)-C(4)	126.2(4)
N(2)-C(1)-N(1)	126.8(4)
N(2)-C(1)-N(5)	119.0(4)
N(1)-C(1)-N(5)	114.3(4)
O(2)-C(5)-O(5)	124.6(4)
O(2)-C(5)-N(5)	126.8(4)
O(5)-C(5)-N(5)	108.5(3)
N(3)-C(2)-N(2)	126.8(4)
N(3)-C(2)-N(4)	121.0(4)
N(2)-C(2)-N(4)	112.2(4)
O(1)-C(6)-O(6)	125.7(4)
O(1)-C(6)-N(4)	128.4(4)
O(6)-C(6)-N(4)	105.9(4)
N(1)-C(3)-N(3)	127.6(4)
N(1)-C(3)-N(6)	119.6(4)
N(3)-C(3)-N(6)	112.8(4)
C(4)-O(4)-C(8)	114.8(3)
C(5)-O(5)-C(10)	115.2(3)
C(6)-O(6)-C(14)	116.7(4)
O(4)-C(8)-C(9)	108.0(4)
O(4)-C(8)-C(7)	106.2(3)
C(9)-C(8)-C(7)	112.4(4)
O(5)-C(10)-C(12)	109.7(5)
O(5)-C(10)-C(11)	105.9(4)
C(12)-C(10)-C(11)	112.0(5)
O(7)-C(13)-C(17)	111.4(8)
O(7)-C(13)-C(19)	107.7(6)
C(17)-C(13)-C(19)	116.1(11)
C(15)-C(14)-O(6)	108.2(6)
C(15)-C(14)-C(18)	100.0(14)
O(6)-C(14)-C(18)	107.5(6)

---

Tabelle 8.4.25 Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für 1,3,5-Triazin-2,4,6-triisopropylamid-Isopropanolsolvat.

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	32(2)	23(1)	30(2)	-3(1)	5(1)	-1(1)
N(1)	25(2)	21(2)	24(2)	1(1)	1(1)	-1(1)
O(2)	44(2)	32(2)	35(2)	-4(1)	14(2)	-4(1)
O(3)	33(2)	26(2)	32(2)	-3(1)	9(1)	-2(1)
N(4)	34(2)	28(2)	28(2)	1(2)	12(2)	-3(2)
N(2)	24(2)	28(2)	24(2)	1(1)	4(1)	-1(1)
N(3)	27(2)	25(2)	25(2)	-4(1)	4(1)	-2(1)
N(5)	27(2)	20(2)	25(2)	0(1)	5(1)	0(1)
C(4)	20(2)	28(2)	28(2)	-2(2)	0(2)	-1(2)
N(6)	32(2)	24(2)	23(2)	-3(1)	10(1)	-1(1)
C(1)	20(2)	26(2)	22(2)	-3(2)	-2(2)	-3(2)
C(5)	21(2)	25(2)	23(2)	-4(2)	2(2)	-6(2)
C(2)	26(2)	20(2)	26(2)	-2(2)	-2(2)	-5(2)
C(6)	34(2)	25(2)	32(2)	-2(2)	0(2)	2(2)
C(3)	21(2)	31(2)	22(2)	0(2)	-2(2)	-3(2)
O(4)	36(2)	25(2)	30(2)	3(1)	12(1)	1(1)
O(5)	29(2)	34(2)	27(2)	-2(1)	9(1)	0(1)
O(6)	48(2)	24(2)	39(2)	1(1)	11(2)	-2(1)
C(7)	35(2)	36(3)	41(3)	11(2)	16(2)	-4(2)
C(8)	35(2)	19(2)	37(2)	4(2)	14(2)	0(2)
C(9)	36(3)	61(4)	60(4)	22(3)	8(3)	11(2)
C(10)	36(2)	45(3)	32(2)	-10(2)	16(2)	-9(2)
C(11)	54(3)	43(3)	33(2)	-10(2)	18(2)	-8(2)
C(12)	52(4)	132(8)	79(5)	-61(6)	39(4)	-48(5)
C(13)	77(4)	48(3)	36(3)	4(2)	9(3)	-19(3)
C(14)	51(3)	28(2)	56(3)	-5(2)	15(3)	1(2)
C(15)	600(40)	24(4)	280(20)	-28(7)	350(30)	-26(10)
O(7)	104(4)	40(2)	43(2)	9(2)	36(2)	3(2)
C(17)	490(30)	184(14)	80(7)	93(9)	-132(13)	-240(20)
C(18)	135(10)	112(8)	116(9)	-52(7)	2(8)	-32(7)
C(19)	253(17)	52(5)	94(8)	8(5)	44(10)	-48(7)

## Diskussion

Die Verbindung  $C_3N_3(NCO)_3$  konnte erstmals erfolgreich dargestellt werden. Der eindeutige Reaktionsweg, die Ergebnisse der Analytik und die Produkte der Alkoholyse belegten dies. Durch die hohe Reaktivität der Verbindung (Autooligomerisierung) wurden jedoch keine gut kristallisierten Präparate erhalten.

Die katalytische Trimerisierung von Cyan-Gruppe enthaltenden Moleküle zu den aromatischen Triazinen ist eine sehr bekannte Reaktion. Melamin und Cyanurchlorid sind so zugänglich. Im Falle der vorliegenden Reaktionssequenz wurde, ausgehend vom Cyanoformiat, zuerst ein HCl-Addukt gebildet. Das HCl konnte durch Waschen nicht entfernt werden (EDX-Analyse). Eine Untersuchung dieses Intermediates mittels XRD ergab, dass es mit kubischer Metrik kristallisiert ( $a = 7.74 \text{ \AA}$ ,  $V = 463.46 \text{ \AA}^3$ ). Es konnten keine geeigneten Einkristalle erhalten werden. Dieses Addukt eliminiert schließlich HCl, und es bildet sich der stabile Triazin-Ring. Der Einfluß des Toluols scheint darin zu liegen, die Intermediate lang genug in Lösung zu halten und somit die Kristallisierung des Produktes zu begünstigen. Ohne Toluol war die Ausbeute deutlich schlechter und die Qualität der Einkristalle wenig zufrieden stellend. Das Produkt (der Ester) war frei von Chlor-Verunreinigungen und gegenüber Feuchtigkeit stabil. Die weiteren Analysen an dem Ester ergaben, dass ein sehr reines Präparat erhalten wurde. Als interessante Anmerkung bleibt festzuhalten, dass diese Verbindung beim Erhitzen die typische „Ester-Pyrolyse-Reaktion“ zeigt und somit einen Zugang zum unsubstituierten Triazin ( $C_3N_3H_3$ ) darstellt. Dies konnte anhand der MS-Daten belegt werden. Die basische Hydrolyse des Esters (Verseifung) ist eine Standardreaktion in der (organischen) Chemie. Durch Verwendung des in Wasser unlöslichen Esters im Überschuß konnten sehr reine Präparate der entsprechenden Carboxyl-Salze (Li, K) erhalten werden. Die Löslichkeit der Produkte in Wasser war so groß, dass für Kristallisierungsversuche ein Co-Solvents Verwendung (Ethanol) finden musste. Die Verbindungen, welche sich als Hydrate entpuppten waren nur in einer Atmosphäre von Wasserdampf ( $NaH_2PO_4/H_2O$ ) bzw. in Lösung stabil. An „normaler“ Luft und RT fand eine deutliche Verwitterung statt. Nach den vergleichenden Dichtemessungen konnte zwischen den Hydraten und den wasserfreien Verbindungen keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Die Messung der Ionenleitfähigkeit ergab, dass nur moderate Beweglichkeit innerhalb der amorphen wasserfreien Netzwerke vorlag. Die Wasseraufnahme dieser getrockneten Koordinationspolymere erfolgte langsam. Im Falle des Lithium-Salzes konnte ein charakteristischer und reversibler Farbwechsel festgestellt

werden. Da diese Verbindung äußerst leicht zugänglich ist, könnte sie als Feuchtigkeitssensor zur Anwendung kommen.

Das Säurechlorid ist ein sehr feuchtigkeitsempfindlicher wachsähnlicher Feststoff. Neben der Standardanalytik wurden keine weiteren Untersuchungen durchgeführt. Es bleibt festzuhalten, dass auch dieses Produkt sehr rein zugänglich ist und unterstreicht die Bedeutung der exakten Reaktionsführung.

Durch die Empfindlichkeit des Säurechlorides konnten Standardreaktionen zur Synthese des Azides nicht zur Anwendung kommen. In allen Fällen konnten Hydrolysereaktionen festgestellt werden. In einigen Fällen wurde kristallines Oxalsäure-Dihydrat  $(\text{COOH})_2 \times (\text{H}_2\text{O})_2$  isoliert. Somit musste zwangsweise auf eine biphasige Reaktion zurückgegriffen werden. Diese Reaktion fand nur sehr langsam statt und leichtes Erhitzen war notwendig. Dies induzierte allerdings sofort die Lossen-Umlagerung, eine Isolierung des Azides gelang auf diesem Weg nicht. Da dieses Azid allerdings nicht im Fokus des Interesses stand wurde auf eine gezielte Syntheseroute, welche nur unter inerten Bedingungen erfolgreich sein kann, verzichtet. Das Auftreten der Lossen-Umlagerung wurde durch Gasentwicklung ( $\text{N}_2$ ) indirekt belegt.

Das isolierbare Produkt (1,3,5-Triisocyanato-triazin) wurde anhand IR, GC-MS, Elementanalytik sowie Festkörper-NMR-Spektroskopie identifiziert. Indirekt wurde die Verbindung durch die Produkte der Alkohololyse belegt. Durch Oligomerisierung der Isocyanat-Funktionen werden Uretidione gebildet. Die Uretidion-Funktion kann thermisch oder chemisch aufgebrochen werden. Bei 100 °C depolymerisierte die Verbindung und das freie Molekül, ein farbloser Feststoff, sublimierte. Bei RT polymerisierte das Produkt wieder. Chemische Umsetzung mit Alkoholen führte ebenfalls zum Bruch der Oligomere und molekulare Produkte konnten isoliert werden.

Bezüglich seiner chemischen Reaktivität waren deutliche Parallelen zum formalen Monomer (NC-NCO) festzustellen. Beide Verbindungen sind Moleküle, deren Reaktivität durch die NCO-Gruppe definiert ist. Beide eigentlich farblosen Verbindungen polymerisieren zu gelblichen amorphen Substanzen. Beide Verbindungen setzen beim Erhitzen oder an der feuchten Luft  $\text{CO}_2$  frei. Beide Verbindungen liefern durch Thermolyse unter inerten Bedingungen  $\text{C}_3\text{N}_4$ . Die Strukturanalyse des 1,3,5-Triisocyanato-Triazins müsste wahrscheinlich genauso durchgeführt werden, wie für NC-NCO beschrieben. Da die Existenz der Verbindung aber ausreichend belegt werden konnte und die exakte kristallographische Beschreibung des Triazins keine weiteren Schlussfolgerungen lieferte, wurde auf die aufwändige Arbeit verzichtet.

## Fazit

Im Rahmen der Erforschung der Reaktionsroute zum  $C_3N_4$  über  $C_2N_2O$  wurde die Frage aufgeworfen, ob eine chemische Verbindung 1,3,5-Triisocyanato-Triazin beständig ist und ob diese somit intermediär auftreten könnte. Durch die Untersuchungen dieses Kapitels kann diese Frage positiv beantwortet werden. Der vorgeschlagene Reaktionspfad zum  $C_3N_4$  ist somit weiterhin schlüssig.

Ein direkter Vergleich des präparativen Aufwandes zeigt allerdings, dass das NC-NCO eine viel bequemere Verbindung zur Synthese des  $C_3N_4$  darstellt. Sie ist vergleichsweise leicht zu erhalten. Die Synthese des 1,3,5-Triisocyanato-Triazin scheint keine präparativen Vorteile zu liefern.

## Literatur

- [1] E. Kessenich, K. Polborn, A. Schulz, Phosphor, Sulfur, Silicon, 2001, 169, 239
- [2] S. Mohanty, N. Krishnamurti, Eur. Polym. J. 1998, 34, 77
- [3] R.P. Tiger, L.I. Sarynina, S.G. Entelis, Russ. Chem. Rev. 1972, 41, 774
- [4] A.J. Bur, L.J. Fetters, Chem. Rev. 1976, 76, 727
- [5] V.A. Pankratov, Russ. Chem. Rev. 1993, 62, 1119
- [6] D.W. Duff, G.E. Maciel, Macromolecules, 1990, 23, 3069

## 8.5 „Ring-Chain“-Gleichgewicht in Triazinen

Im letzten Kapitel wurde belegt, dass die Verbindung 1,3,5-Triisocyanato-Triazin existiert und gezielt hergestellt werden kann. Somit ist ein weiterer Aspekt der C-N-O-Chemie aufgeklärt worden. 1,3,5-Triisocyanato-Triazin könnte somit tatsächlich im Rahmen der  $C_3N_4$ -Synthese auftreten. Eine weitere wichtige Frage, die sich im Zusammenhang mit der thermischen Umwandlung der C-N-O-Moleküle ergab, besteht darin zu klären, ob das polymere  $[C_2N_2O]_x$  und das molekulare Trimer  $[C_2N_2O]_3$  in einem Zusammenhang stehen, d.h. ineinander überführt werden können. Die Frage lässt sich dahingehend präzisieren, ob und wie eine Ringöffnungsreaktion des Triazins stattfinden kann.

Tatsächlich ist diese Interkonversion bei organischen und anorganischen Polymeren bekannt. Durch Arbeiten von *Jacobsen* und *Stockmayer*, *Flory* und *Kricheldorf* ist das „Ring-Kette-Gleichgewicht“ (Ring-Chain-Equilibrium) sehr genau dokumentiert [1-3]. Nach diesem Konzept können polymere Verbindungen mit (aromatischen) Ringen als Gerüstbaustein sehr einfach zu neuen Ringen und kettenartigen Gebilden umlagern. Es stellt sich dann ab einer gewissen Temperatur ein dynamisches Gleichgewicht ein, lange bevor thermische Zersetzung auftritt. Was anorganische Polymere betrifft, ist dieses Gleichgewicht für Schwefel, Selen, Polydimethylsiloxane, Polysilazane, Polyoxymethylene und Polyphosphazene wohl bekannt [4-6]. Im Falle der C-N-Chemie, in welcher Triazine eine dominante Spezies darstellen, ist dieser Aspekt nicht gründlich untersucht. Im Hinblick einer sinnvollen Synthese von  $C_3N_4$  ist dies natürlich von großer Relevanz. Gerade weil insbesondere Melon ein aromatisches System darstellt, ist die Frage nach einer Ringöffnung genauer zu beleuchten. *Wöhrle* stellte fest, dass Lewis-Säuren Triazine in Polynitrile bzw. Azomethine überführen [7,8]. Er konstatierte, dass nur bei Anwesenheit dieser Katalysatoren eine Ringöffnung erfolgen kann. Im Gegensatz dazu stellten *Pankratov* bzw. *Pankratov* und *Vinogradova* fest, dass nur die Verfügbarkeit von Radikalen vonnöten ist, um den Triazin-Ring zu öffnen [9,10]. Tatsächlich ist der radikalische Mechanismus im Falle der Umwandlung von  $S_8$  in plastischen Schwefel gesichert [1-3]. Das Gleiche gilt für die Systeme S-N und S-N-C [11].

Im Rahmen der C-N-Forschung ist es somit sehr wichtig festzustellen, ob und welche Katalysatoren anwesend sein müssen, um die Ringöffnung zu ermöglichen. So ist z.B. im Falle der Paracyane bzw. Polycyane die Anwesenheit von freien Radikalen mittels EPR nachgewiesen [12,13]. Die ungepaarten Elektronen befinden sich an den Kohlenstoffatomen des Netzwerkes. Interessanterweise besagt das zur Zeit akzeptierte Strukturmodell des Paracyans, dass es aus Ringen und Kettenmotiven zusammengesetzt ist [12,13].



## Das thermische Verhalten von amorphem C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> unterhalb der Zersetzungstemperatur

An eigenen Präparaten wurde im IR mehrfach die Nitril-Bande beobachtet. Da aber der verwendete Precursor (NC-NCO) ebenfalls solch eine Funktion enthält, konnten keine weiteren Rückschlüsse gezogen werden.

Es wurde deshalb eine bereits bekannte Syntheseroute erneut untersucht und nach thermischen bzw. dynamischen Effekten geforscht. Eine Synthese zu amorphem C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + H<sub>x</sub> wurde von *Khabashesku* entwickelt [14]:



Nach der verfügbaren Analytik besteht das Produkt aus Triazin-Ringen, das durch N-Brücken miteinander verknüpft ist. Es sollte keine Nitril-Bande auftreten.

### Eigene Synthese

Die bekannte Synthese wurde modifiziert. Li<sub>3</sub>N (eigene Herstellung) wurde mit sublimiertem Cyanurchlorid im molaren Verhältnis (1:1) in einer Handschuhbox leicht verrührt. Das Mörsern musste unterbleiben, da dadurch eine exotherme Reaktion auftreten kann. Die Mischung wurde in eine trockene und gereinigte Tantal-Hülse gegeben. Unter Argon wurde der Ansatz langsam (10 °C/h) aufgeheizt und 12 h bei der Temperatur belassen. Schnelleres Aufheizen kann zu stark exothermen Reaktionen führen. Nach Mörsern des Produktes und erneutem Heizen für 12 h wurde ein leicht braunes Pulver isoliert. XRD belegte die Anwesenheit von LiCl. Das Gemisch wurde unter Schutzgas mit absolutem DMF gewaschen und abschließend mittels EDX-Analyse auf Chlor-Freiheit überprüft. Die Verbindung wurde unter inerter Atmosphäre aufbewahrt.

### Analyse

Das Produkt entsprach weitestgehend dem bereits Publizierten (Farbe, Dichte, Spektroskopie, thermisches Verhalten) [14]. Wichtig war die Aufrechterhaltung von inerten Synthesebedingungen. Bisher wurde das Präparat durch Waschen mit Wasser vom LiCl befreit. Deshalb wurden im IR OH-Banden entdeckt. Auch eine partielle Hydrolysereaktion konnte somit nicht ausgeschlossen werden. Durch konsequentes Arbeiten unter Schutzgas und

Verwendung von DMF als Solvens konnte ein spektroskopisch reines Präparat erhalten werden (Abb. 8.5.1). Eine DTA an diesem Material ergab, dass es bis 650 °C stabil ist (Abb. 8.5.2). Es konnten mittels simultaner MS-Analyse keine flüchtigen wasserstoffhaltigen Zersetzungsprodukte belegt werden. Ab 650 °C spaltet das Material  $(\text{CN})_2$  und  $\text{N}_2$  ab.

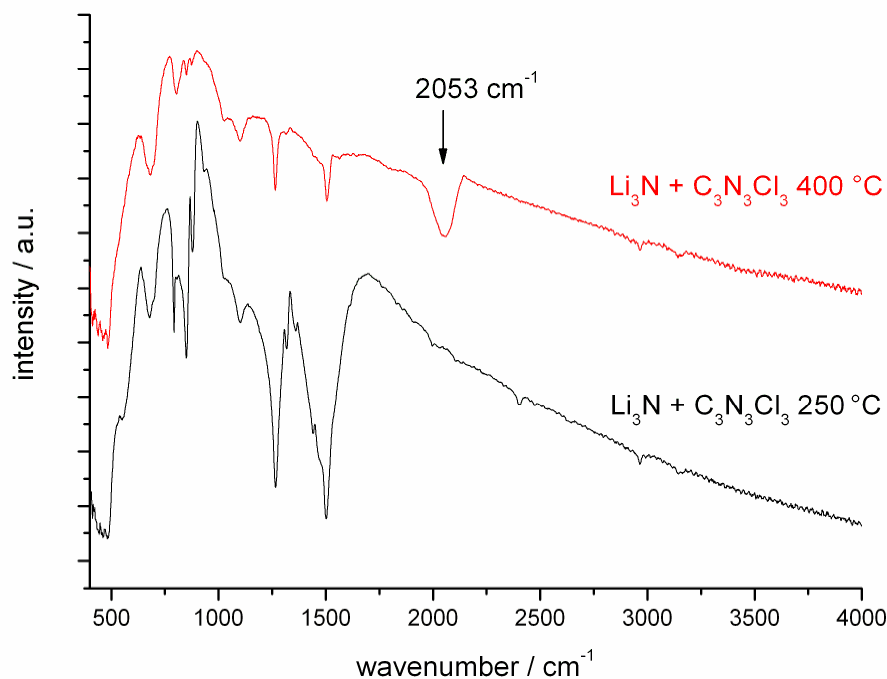


Abb. 8.5.1: IR-Spektrum des Triazin-Gruppen enthaltenden  $\text{C}_3\text{N}_4$  bei zwei verschiedenen Temperaturen. Bei höheren Temperaturen, aber unterhalb der thermischen Zersetzung, wird die Intensität der Triazin-Banden schwächer und eine Cyan-Gruppe lässt sich nachweisen.

Das Präparat, dessen IR-Spektrum in Abb. 8.5.1 zu sehen ist, war bei maximal 200 °C getempert worden. Es wurden nur die Schwingungen des Triazin-Rings sowie des verbrückenden Stickstoffatoms gefunden. Dieses Spektrum veränderte sich zwischen 200 °C und 650 °C. Um kinetische Effekte auszuschließen, wurde die Verbindung in der DTA erhitzt, unter den gleichen Bedingungen, unter denen der Zersetzungspunkt ermittelt wurde (Atmosphäre, Tiegel, Aufheizrate, Abkühlrate). Es zeigte sich, dass zwischen 350 und 400 °C eine neue Bande auftrat, welche breiter war und an Intensität gewann. Es konnte keine exakte Temperatur bestimmt werden, Zeitpunkt des Auftretens sowie exakte Lage variierten geringfügig. Die anderen Schwingungen verloren an Intensität. Die Bande bei ca.  $2053 \text{ cm}^{-1}$  ist im Bereich der Nitril-Schwingungen.

Mittels DSC konnte kein scharfes Signal entdeckt werden. Die Wärmetönung ist entweder äußerst gering oder sehr „verschmiert“. Es konnte kein Raman-Spektrum aufgenommen werden. Die Verbindung zeigte bei allen Temperaturen starke Photolumineszenz. Es wurde eine EPR-Messung an der Probe, präpariert bei 400 °C, durchgeführt. Es zeigte sich die Anwesenheit von paramagnetischen Zentren. Der Messwert betrug 2.0067, typisch für ungepaarte Elektronen am Kohlenstoffatom. Im Vergleich dazu wurde im Paracyan ein Wert von 2.0032 gemessen.

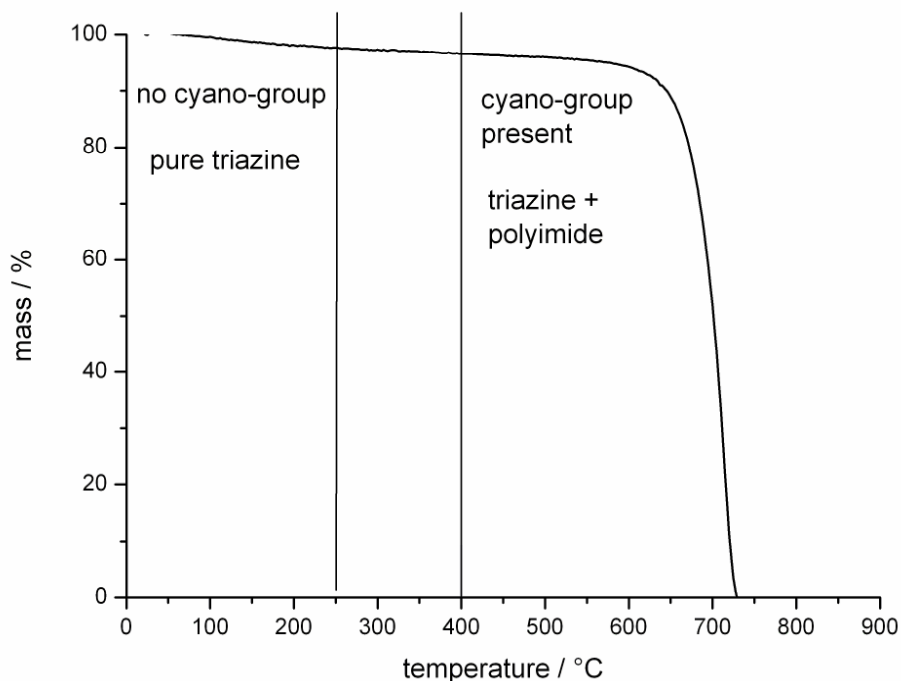


Abb. 8.5.2: TG des  $C_3N_4$ : Mit einer schnellen Heizrate ( $10\text{ °C/min}$ ) war das Material bis ca.  $650\text{ °C}$  stabil.

## Fazit

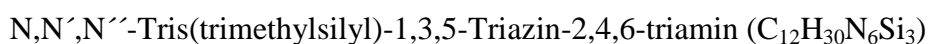
Im vorliegenden Fall konnte die klar beobachtbare Präsenz der Nitril-Gruppe weder durch thermischen Zerfall noch durch Hydrolyse erklärt werden. Beide Möglichkeiten waren ausgeschlossen. Mittels EPR-Spektroskopie war die Präsenz von ungepaarten Elektronen zweifelsfrei bewiesen. Somit verdichteten sich in diesem konkreten Fall die Hinweise, dass eine Ringöffnung des Triazins ohne Massenverlust stattfinden konnte und ein Polynitril gebildet wurde. Die Ergebnisse deuteten auf die Richtigkeit des radikal-induzierten Mechanismus (nach *Pankratov*) hin.

## SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub>: Neue Untersuchungen

Im Falle des amorphen C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ist die exakte Beweisführung eines Ring-Kette-Gleichgewichtes naturgegebenmaßen mit Schwierigkeiten verbunden. Vorteilhaft wäre das Vorliegen einer kristallinen Verbindung mit größtmöglicher Analogie zum C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Hier bietet sich die Verbindung SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (Siliciumcarbodiimid) an. Man kann sich diese kristalline Verbindung durch formalen Austausch eines C- gegen ein Si-Atom hergestellt denken. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen soll es sich hierbei um eine Struktur von über Carbodiimid-Gruppen verbrückte Si-Atome handeln [15,16]. Die Struktur beinhaltet somit keinen Triazin-Ring. Um die Anwesenheit einer Ringöffnungsreaktion klar zu belegen, muss ein triazin-haltiger Precursor verwendet werden. Dies ist tatsächlich zu bewerkstelligen.

### Synthese

a) Der molekulare Precursor:



Route A [17]:

Frisch sublimiertes Melamin wird in absolutem Toluol suspendiert und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Dabei geht das Edukt teilweise in Lösung. Triethylamin und Trimethylsilylchlorid wurden zugegeben. Der Ansatz wurde weitere 3 h unter Rückfluß gekocht.

Toluol und alle weiteren flüchtigen Produkte wurden im dynamischen Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in Pentan aufgenommen und anschließend gefrittet. Das Lösemittel wurde im dynamischen Vakuum entfernt und das farblose Produkt sublimiert.

Route B [18]:

Dicyandiamid wurde in frisch destilliertem Hexamethyldisilazan suspendiert. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde in katalytischen Mengen zugesetzt. Der Ansatz wurde 2 Tage bei 150 °C gekocht. Man erhält eine klare Lösung. Nach Entfernung aller flüchtigen Produkte wird der farblose Feststoff sublimiert.

Beide Routen ergeben ein Produkt von gleicher Qualität.

NMR: <sup>1</sup>H: 0.26 ppm (CH<sub>3</sub>), 4.36 ppm (NH); <sup>13</sup>C: - 0.16 ppm (CH<sub>3</sub>), 169.2 ppm (C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>);

<sup>29</sup>Si: 4.73 ppm

GC-MS: Molpeak 342 g/mol

IR (KBr) in  $\text{cm}^{-1}$ : 1563, 1438, 1114, 841 (Triazin-Banden), 579 (Si-N), 1247 (Si-Me<sub>3</sub>),  
3200 (NH)

DSC, DTA: Schmelzpunkt: 148 °C, Sublimationspunkt: 200 °C

## Strukturuntersuchung

Geeignete Einkristalle wurden durch Sublimation erhalten. Die Metrik der Zelle ist monoklin ( $P2_1$ ,  $a = 12.109(19) \text{ \AA}$ ,  $b = 111.0821(18) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.024(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101.129(4)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 2109.9(6) \text{ \AA}^3$ ). Die Struktur des molekularen Precursor ist in Abb. 8.5.3 und 8.5.4 zu sehen. In den Tabellen 8.5.1-4 sind die kristallographischen Daten zu finden. Es liegt ein substituierter Triazin-Ring vor. Die C=N-Abstände des Triazin-Ringes liegen zwischen  $1.32 \text{ \AA}$  und  $1.38 \text{ \AA}$ . Alle Ringatome liegen in einer Ebene. Es lässt sich nur eine sehr geringe Auslenkung aus der Ebene feststellen (maximal  $3^\circ$ ). Der gemessene Si-N-Abstand von  $1.74 \text{ \AA}$  liegt im Bereich der Si-N-Einfachbindung. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffes ist nicht in die Bindung mit einbezogen. Der korrespondierende Si-N-C-Winkel mit Werten zwischen  $124^\circ$  und  $130^\circ$  bestätigt diesen Befund.

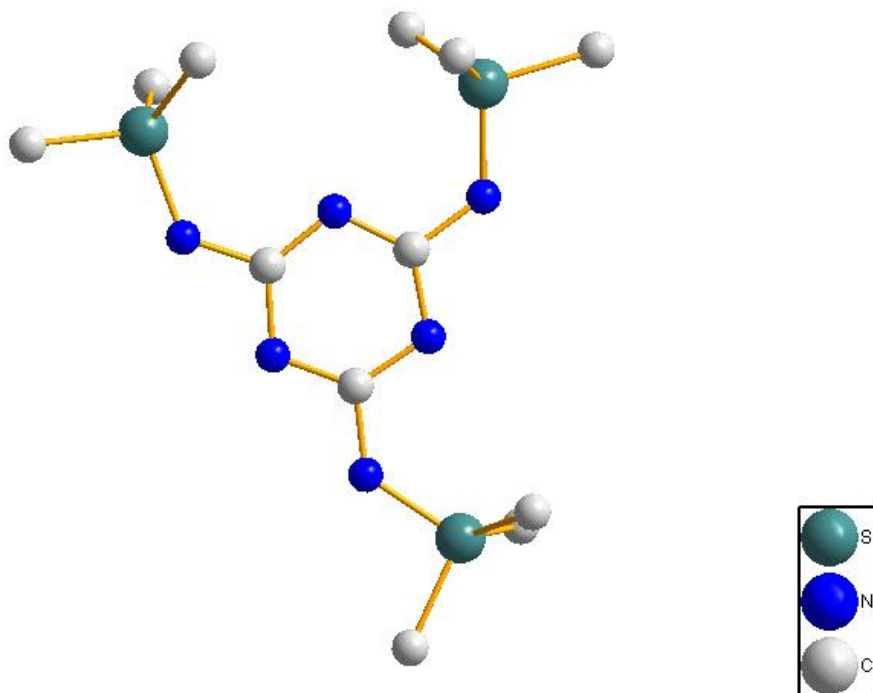


Abb. 8.5.3: Die molekulare Struktur von  $C_{12}H_{30}N_6Si_3$ .

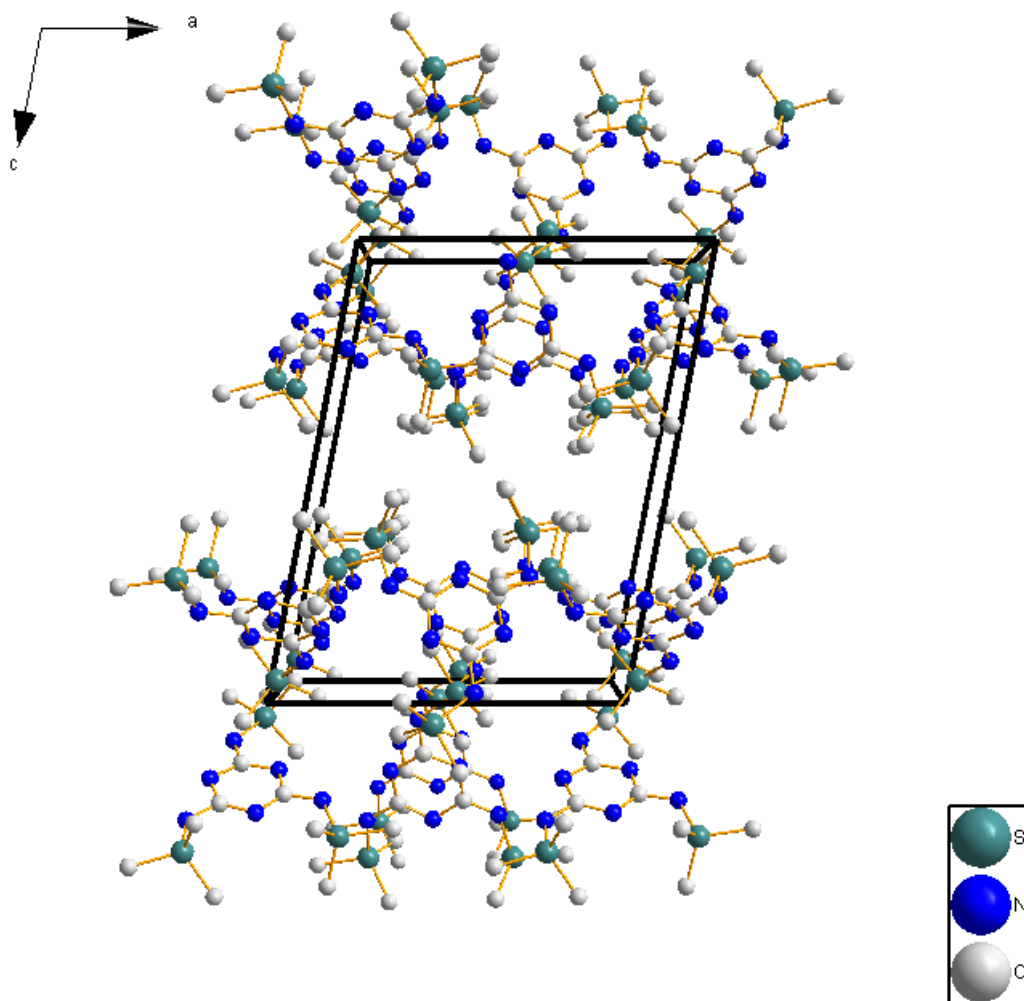


Abb. 8.5.4: Die Packung von  $C_{12}H_{30}N_6Si_3$  im Festkörper.

b)  $SiC_2N_4$ :

Eine Mischung aus trockenem Pyridin (py) (20 ml) und trockenem Toluol (50 ml) wurde vorgelegt. Dazu wurde frisch destilliertes  $SiCl_4$  (5 ml) gegeben. Es bildete sich sofort das unlösliche Addukt  $SiCl_4 \times 2py$ . Zu diesem aktiviertem Komplex wurde 5 g N,N',N''-tris(trimethylsilyl)-1,3,5-Triazin-2,4,6-triamin ( $C_{12}H_{30}N_6Si_3$ ) gegeben. Der Ansatz wurde für 12 h unter Rückfluss gekocht. Man erhielt eine homogene, gelbliche hochviskose Masse („Gallerte“). Der Feststoff wurde 6 h unter dynamischen Vakuum bei RT getrocknet. Anschließend wurde weitere 12 h bei 300 °C unter dynamischen Vakuum getrocknet. Alle flüchtigen Produkte wurden in einer Kühlfalle gesammelt. Man erhielt ein gelbes, sehr feuchtigkeitsempfindliches, amorphes Pulver. Dieser Feststoff (ca. 50 mg davon) wurde mit der DTA ins  $SiC_2N_4$  überführt. Dazu wurde die Substanz in ein Korund-Tiegelchen vorgelegt

und mit 10 °C/min unter Argon erhitzt. Die finale Temperatur war > 550 °C. Der DTA-Aufbau war notwendig, da ein konstanter Massenverlust auftrat und das SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub> nur unter strikt kontrollierten Bedingungen erhalten werden konnte. SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub> wurde als brauner, feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff erhalten. Durch Luftfeuchtigkeit wird die Verbindung in ein farbloses, amorphes Pulver verwandelt.

Tabelle 8.5.1. Kristallographische Daten für N,N',N''-Tris(trimethylsilyl)-1,3,5-Triazin-2,4,6-triamin

Chemische Formel	C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> Si <sub>3</sub>	
Molmasse [g/mol]	345	
Temperatur [K]	100(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>	
Zellparameter [Å, °]	a = 12.1093(19)	β = 101.129(4)
	b = 11.0821(18)	
	c = 16.024(3)	
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2109.9(6)	
Z	4	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.117	
F(000)	408	
Meßbereich	1.30 to 19.04	
Indexbereich	-11<=h<=11, -10<=k<=10, -14<=l<=14	
Gesammelte Reflexe	8440	
Unabhängige Reflexe	3409 [R(int) = 0.0947]	
Vollständigkeit bis theta = 19.04°	99.9 %	
Max. und min. Transmission	0.9977 and 0.9942	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	3409 / 1 / 397	
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.922	
Finale Residualwerte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0706, wR2 = 0.1676	
Residualwerte (all data)	R1 = 0.1021, wR2 = 0.1949	
Max. und min. Restelektronendichte [e. Å <sup>-3</sup> ]	0.345 und -0.264	

Tabelle 8.5.2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für N,N',N''-Tris(trimethylsilyl)-1,3,5-Triazin-2,4,6-triamin. U(eq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U^{ij}$  Tensors

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	10185(3)	622(3)	9461(3)	37(1)
Si(2)	11429(3)	6457(3)	6949(3)	40(1)
Si(3)	2184(3)	1777(3)	6414(2)	37(1)
Si(4)	4750(3)	4083(3)	10209(3)	38(1)
Si(5)	7266(3)	5384(4)	7184(3)	45(1)
Si(6)	6361(3)	746(4)	6315(3)	50(1)
N(1)	7935(9)	4277(9)	7878(6)	30(3)
N(2)	9714(10)	4722(9)	7641(6)	28(3)
N(3)	9378(9)	2972(9)	8441(6)	27(3)
N(4)	11262(9)	3472(11)	8288(7)	36(3)
N(5)	11594(9)	5097(9)	7506(7)	35(3)
N(6)	10898(9)	1741(10)	9007(6)	34(3)
N(7)	2854(8)	2290(9)	7405(6)	29(3)
N(8)	6603(9)	1652(10)	7224(7)	38(3)
N(9)	5697(9)	3565(10)	9585(8)	39(3)
N(10)	4710(9)	1939(8)	7273(6)	23(3)
N(11)	4246(9)	2923(10)	8497(7)	33(3)
N(12)	6191(9)	2621(9)	8395(8)	34(3)
C(1)	9060(14)	3987(14)	7980(8)	35(4)
C(2)	7299(11)	4963(16)	6071(9)	64(5)
C(3)	10800(13)	4448(13)	7814(8)	32(4)
C(4)	12810(12)	6664(13)	6645(9)	54(4)
C(5)	11172(13)	7698(13)	7644(11)	64(5)
C(6)	10318(12)	6356(14)	5985(9)	66(5)
C(7)	5792(11)	5368(16)	7344(11)	71(5)
C(8)	9121(12)	-134(14)	8645(10)	63(5)
C(9)	10498(12)	2765(13)	8567(9)	38(4)
C(10)	677(11)	1836(15)	6472(9)	55(4)
C(11)	2474(12)	2826(13)	5583(8)	52(4)
C(12)	9514(13)	1207(12)	10309(9)	54(4)
C(13)	5715(11)	4632(14)	11167(9)	55(5)
C(14)	5688(12)	-707(13)	6561(11)	68(5)
C(15)	11391(10)	-389(11)	9867(8)	36(4)



C(16)	3886(14)	2836(14)	10496(10)	67(5)
C(17)	5496(12)	1465(18)	5387(9)	74(6)
C(18)	3822(11)	5296(13)	9692(9)	54(4)
C(19)	7807(12)	452(16)	6121(9)	68(5)
C(20)	5362(12)	3020(10)	8799(8)	23(3)
C(21)	5803(13)	2051(11)	7642(9)	29(4)
C(22)	3947(11)	2381(11)	7727(8)	24(3)
C(23)	2549(12)	204(12)	6206(8)	51(4)
C(24)	7894(13)	6912(12)	7462(12)	82(6)

Tabelle 8.5.3. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für N,N',N''-Tris(trimethylsilyl)-1,3,5-Triazin-2,4,6-triamin

Si(1)-N(6)	1.747(11)
Si(1)-C(12)	1.831(13)
Si(1)-C(8)	1.850(15)
N(1)-C(1)	1.379(16)
N(2)-C(1)	1.323(16)
N(6)-Si(1)-C(12)	112.5(6)
N(6)-Si(1)-C(8)	111.1(6)
C(12)-Si(1)-C(8)	109.7(7)
N(6)-Si(1)-C(15)	98.9(6)
C(12)-Si(1)-C(15)	112.6(6)

Tabelle 8.5.4. Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für N,N',N''-Tris(trimethylsilyl)-1,3,5-Triazin-2,4,6-triamin

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Si(1)	39(2)	30(2)	42(3)	4(2)	7(2)	4(2)
Si(2)	38(3)	34(3)	50(3)	8(2)	12(2)	1(2)
Si(3)	37(3)	37(3)	35(3)	-2(2)	3(2)	-5(2)
Si(4)	34(2)	35(2)	49(3)	-8(2)	16(2)	-2(2)
Si(5)	30(2)	43(3)	61(3)	16(2)	3(2)	3(2)
Si(6)	36(3)	59(3)	55(3)	-20(2)	8(2)	5(2)

N(1)	25(7)	31(7)	31(7)	-6(5)	-4(5)	5(6)
N(2)	30(8)	8(6)	46(8)	-3(6)	6(7)	7(6)
N(3)	22(8)	25(7)	35(7)	6(6)	11(5)	-6(6)
N(4)	24(7)	46(8)	45(8)	6(7)	20(6)	-4(7)
N(5)	44(7)	18(6)	50(8)	13(6)	28(6)	-7(6)
N(6)	42(7)	24(7)	34(7)	21(6)	4(6)	8(6)
N(7)	0(7)	41(7)	38(7)	9(6)	-14(5)	-1(5)
N(8)	29(7)	45(8)	48(8)	-15(6)	25(6)	4(7)
N(9)	45(7)	40(7)	35(8)	-10(6)	13(6)	4(6)
N(10)	21(7)	16(6)	33(7)	-7(5)	6(7)	1(6)
N(11)	21(8)	36(7)	39(9)	-6(7)	0(6)	0(6)
N(12)	32(7)	32(8)	40(9)	0(7)	16(7)	-2(6)
C(1)	59(13)	20(9)	26(9)	2(8)	6(8)	-1(10)
C(2)	33(9)	100(14)	55(11)	32(10)	-3(8)	12(9)
C(3)	48(12)	25(10)	18(9)	10(7)	-5(7)	11(9)
C(4)	71(11)	37(9)	62(11)	7(8)	31(8)	19(9)
C(5)	57(11)	48(11)	99(14)	7(10)	45(10)	-2(9)
C(6)	58(11)	58(11)	77(12)	25(9)	0(9)	1(9)
C(7)	45(10)	56(12)	109(14)	7(11)	8(9)	9(10)
C(8)	57(11)	53(11)	71(12)	8(9)	-4(9)	18(9)
C(9)	20(10)	46(11)	51(11)	-8(9)	20(8)	4(9)
C(10)	42(9)	78(12)	43(10)	-22(9)	2(7)	-3(9)
C(11)	66(11)	47(10)	37(9)	-1(8)	-2(8)	6(9)
C(12)	78(12)	37(10)	51(10)	6(8)	25(9)	7(9)
C(13)	28(9)	68(12)	66(11)	-18(9)	5(8)	6(8)
C(14)	50(10)	34(10)	114(15)	-11(10)	-1(9)	4(9)
C(15)	46(9)	23(8)	40(9)	7(7)	6(7)	5(7)
C(16)	74(12)	59(11)	80(13)	5(10)	41(10)	7(10)
C(17)	51(11)	117(16)	53(11)	-29(11)	7(8)	-2(11)
C(18)	51(9)	37(10)	77(12)	-14(9)	16(8)	4(8)
C(19)	73(11)	93(14)	43(10)	-33(10)	18(8)	3(12)
C(20)	42(11)	6(7)	27(10)	12(7)	25(9)	10(8)
C(21)	44(12)	13(8)	25(10)	6(7)	-7(9)	-7(8)
C(22)	33(11)	17(8)	19(9)	-3(7)	-1(8)	6(7)
C(23)	78(11)	46(10)	30(9)	-11(8)	11(8)	-9(9)
C(24)	56(11)	14(9)	166(19)	17(10)	-2(11)	9(8)

---

## Analyse des trockenen Gels

Das bei 300 °C getrocknete Gel wurde mittels DSC untersucht. Bei einer Messung zwischen RT und 400 °C wurde kein Signal entdeckt. Da die Schmelz- bzw. Siedepunkte aller auftretenden Intermediate ( $\text{SiCl}_4 \times 2\text{py}$ ,  $\text{Py} \times \text{HCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ) bekannt sind, konnte angenommen werden, dass das Ergebnis der DSC auf die Abwesenheit dieser Verbindungen hinweist.

Das Xerogel wurde mittels GC-MS und NMR untersucht. Mittels GC-MS zeigten sich mehrere flüchtige Zersetzungsprodukte (Abb. 8.5.5). Zum einen wurde Cyanamid/Carbodiimid (42 m/z) und Dicyandiamid (84 m/z) identifiziert. Bei höherer Temperatur wurde schließlich Melamin (126 m/z) nachgewiesen. Da aber bekanntermaßen Cyanamid/Carbodiimid zu Dicyandiamid und Melamin reagiert, kann somit nur Cyanamid als primäres Zerfallsprodukt ausgewiesen werden. Insgesamt wurden Massen bis zu 400 m/z beobachtet. Diese Produkte weiterer Oligomerisierungen konnten nicht eindeutig identifiziert werden. Allerdings waren die einzelnen Signale durch einen konstanten Wert von 14 m/z getrennt, also dem Wert für ein Stickstoff-Atom. Dieses Fragmentierungsmuster ist sehr typisch für dreidimensional vernetzte Makromoleküle/Netzwerke.

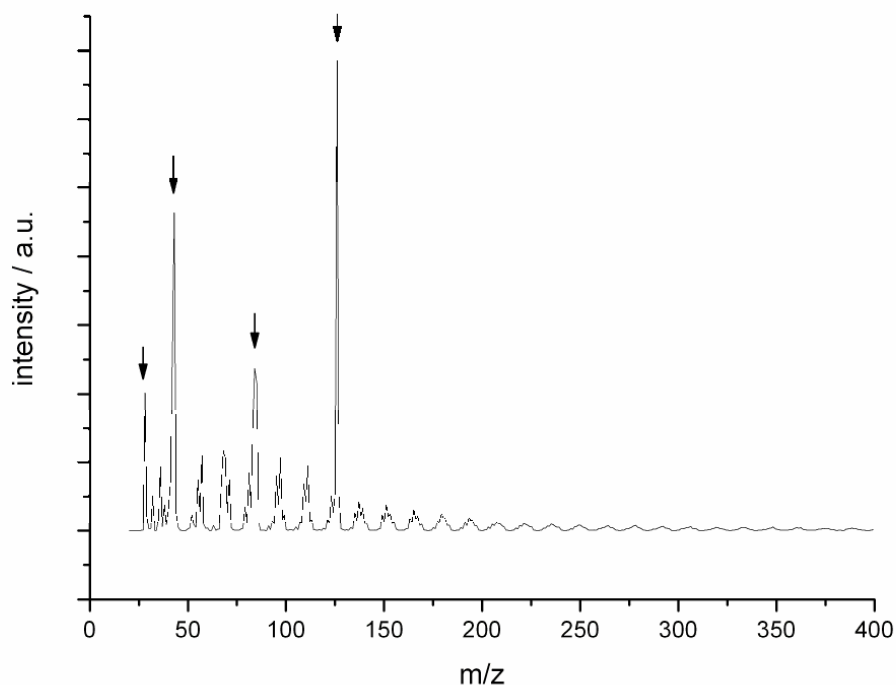


Abb. 8.5.5: Gasförmige Produkte der Zersetzung, identifiziert mittels GC-MS: HCN (27 m/z), Cyanamid (42 m/z), Dicyandiamid (84 m/z) und Melamin (126 m/z).

Es wurden Festkörper-MAS-NMR-Spektren für die Kerne C, Si und H aufgenommen (Abb. 8.5.6-8). Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum wurden 3 Signale entdeckt: 167.42 ppm (sehr stark), 123.43 ppm und 31.12 ppm. Das erste Signal belegt die Anwesenheit des Triazin-Ringes, das zweite Signal liegt im Bereich, in dem Carbodiimide zu finden sind. Das Signal bei 31.12 ppm ist ein Beleg für die Anwesenheit von  $\text{CH}_3$ -Gruppen.

Es konnte nur wenig Information durch das  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum erhalten werden. Es wurde nur ein relativ breites Signal bei  $-70$  ppm erkannt. Dieser Wert ist in der Nähe des Resultates für die Baueinheit  $\text{SiCl}_2(\text{NCN})_2$  ( $-69.3$  ppm) [15]. Im  $^1\text{H}$ -Spektrum wurden nur schwache Signale bei 6.2 ppm (N-H) und zwischen 1.2 und 2.1 ppm (C-H) aufgefunden.

Das IR-Spektrum des Xerogels (nach Behandlung bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) ist in Abb. 8.5.9 zu sehen. Die N-H-Schwingung ( $3372\text{ cm}^{-1}$ ) sowie die  $\text{N}=\text{C}=\text{N}/\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ -Banden ( $2150\text{ cm}^{-1}$ ,  $2263\text{ cm}^{-1}$ ) sind klar zu erkennen. Auch die charakteristischen Triazin-Schwingungen sind leicht auszumachen (in  $\text{cm}^{-1}$ : 1566, 1426, 1102, 803). Schließlich wurde noch die Si-N-Bande gefunden ( $579\text{ cm}^{-1}$ ).

Im EDX-Spektrum wurden neben den Elementen Silicium und Chlor auch Hinweise für Kohlenstoff und Stickstoff gefunden. Es wurden Elementanalysen durchgeführt. Allerdings konnte durch mehrere Analysen belegt werden, dass keine definierte Stöchiometrie erreicht wird. Die Werte schwankten beachtlich, und es kann nur gesagt werden, dass (wie bereits mittels EDX festgestellt) Si, Cl, C und N in der Probe vorlagen. Auch verschiedene Dichtemessungen brachten keine reproduzierbaren Werte.

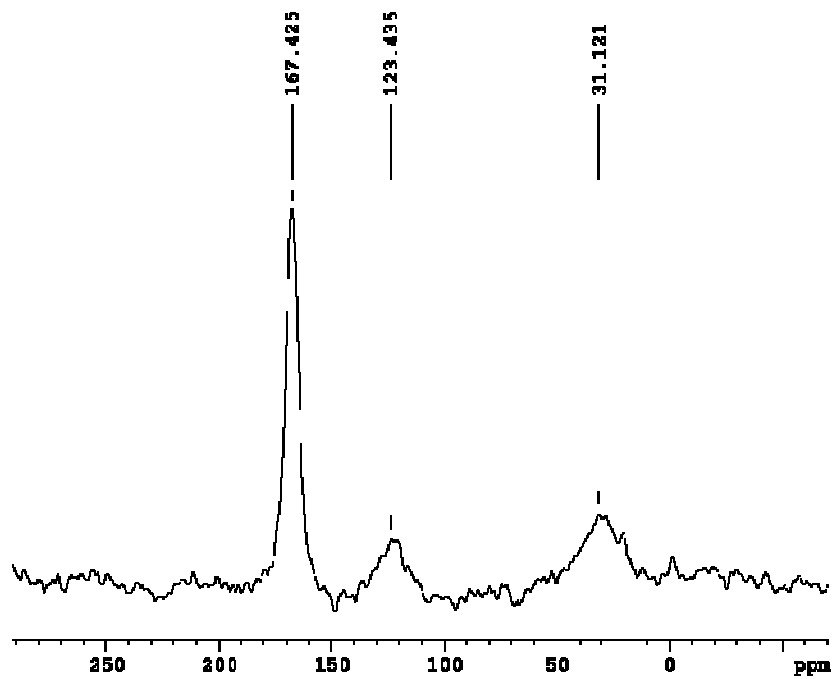


Abb. 8.5. 6:  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum des Xerogels nach Tempern bei 300 °C.

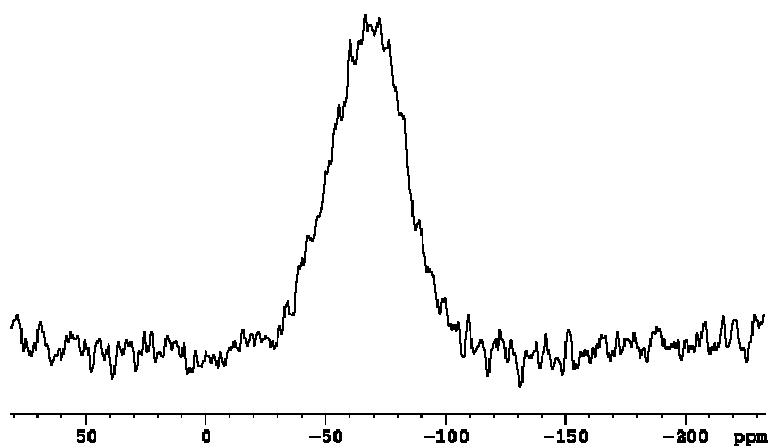


Abb. 8.5.7:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR des Xerogels nach Tempern bei 300 °C

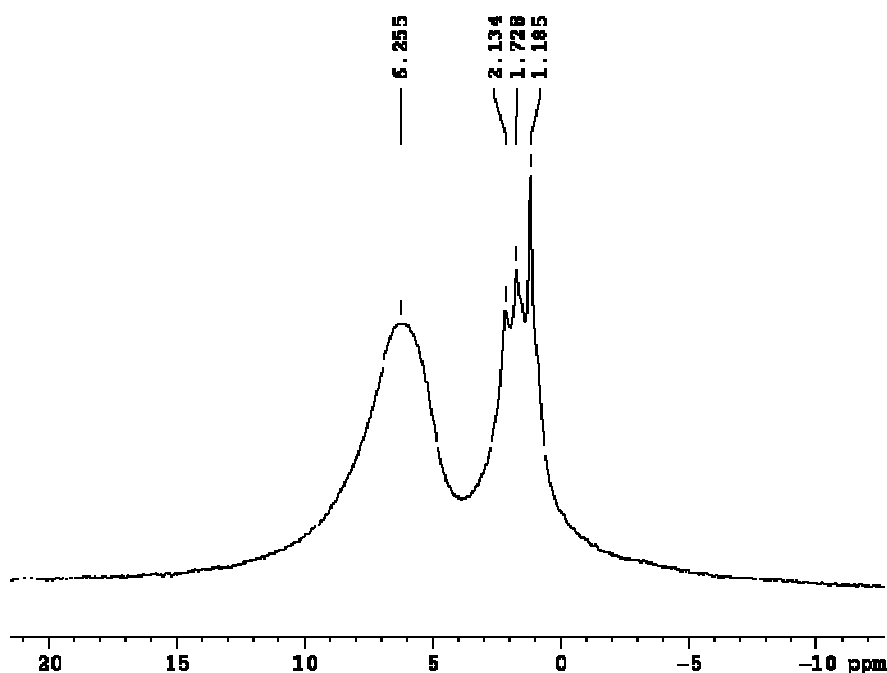


Abb. 8.5.8:  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum des Xerogels nach Tempern bei 300 °C.

Eine DTA-Untersuchung wurde durchgeführt (Abb. 8.5.10). Das Material war bis 400 °C stabil. Es war kein signifikanter Massenverlust zu beobachten. Bei höheren Temperaturen erfolgte der Zerfall stufenweise. Zwischen 400 und 500 °C wurde ein massiver Massenverlust wahrgenommen (-14 %). Es konnte als Abbauprodukt mit höchster Masse das Cyanamid nachgewiesen werden. Die DSC-Messung ergab, dass dieser Vorgang exotherm verlief. Zwischen 500 und 800 °C wurde ein geringer, aber konstanter Massenverlust festgestellt. Ein linearer Fit zwischen 520 °C und 780 °C ergab als Wert 0.02 g/min (1.2 g/h). Dies entspricht 5.6 %. Nur  $\text{N}_2$  konnte als Zersetzungsprodukt belegt werden. Ab 800 °C wurde der Massenverlust wieder größer (insgesamt -24.1 %).  $\text{N}_2$  und  $(\text{CN})_2$  wurden identifiziert. Der Massenverlust ist bei 1350 °C noch nicht abgeschlossen. Zusammenfassend lagen nach 1350 °C nur noch 41.6 % der ursprünglichen Masse vor.

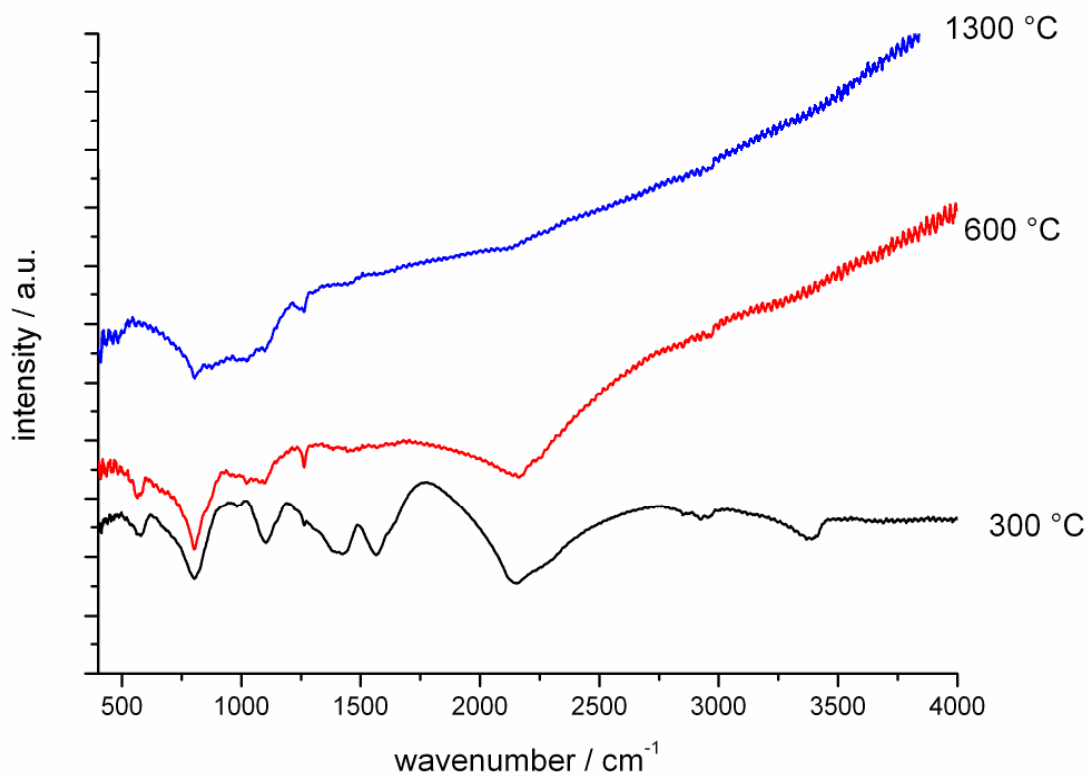


Abb. 8.5.9: IR-Spektren der Feststoffe im System Si-C-N nach Tempern bei verschiedenen Temperaturen.

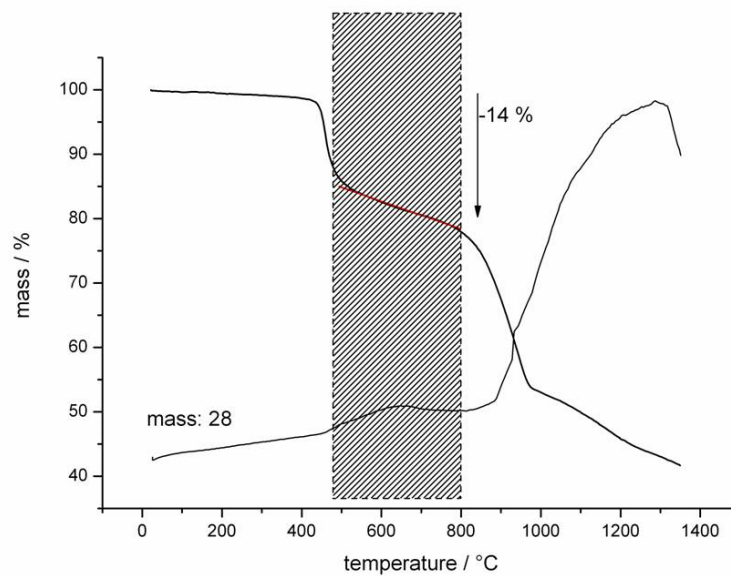


Abb. 8.5.10: TG-MS-Spektrum des Si-C-N-Xerogels. Der markierte Bereich entspricht dem Stabilitätsfenster von "SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub>".

## Diskussion

Die Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  und N,N',N''-Tris(trimethylsilyl)-1,3,5-Triazin-2,4,6-triamin lieferte zuerst ein Gel, welches schwer zu analysieren war. Deshalb wurde das Gel vollkommen getrocknet. Dies wurde durch Erhitzen auf 300 °C erreicht. Danach waren alle Begleitprodukte sowie das Lösemittel entfernt. Man erhielt ein trockenes Xerogel, welches sich leicht pulverisieren ließ.

Die Umsetzung war zu diesem Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen. Dichtemessungen sowie Elementanalysen gaben schwankende Werte. Die Anwesenheit von Chlor wurde mittels EDX bewiesen.

Die Analysen an dieser heterogenen amorphen Zwischenstufe gaben aber dennoch ein grobes Bild über den prinzipiellen Verlauf des Zerfallsmechanismus (Abb. 8.5.11).

Neben dem Triazin-Ring wurden mehrfach Hinweise auf die Anwesenheit der Cyanamid- bzw. Carbodiimid-Gruppe gefunden. Ebenfalls wahrscheinlich war die Anwesenheit der Baugruppe  $\text{SiCl}_2(\text{NCN})_2$ . Die Auswertung der Daten belegte auch, dass die  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe fast verschwunden und dass die N-H-Funktion anwesend war. Werden diese Fakten zusammen genommen, ist ein Reaktionsmechanismus wie in Abb. 8.5.11 anzunehmen. Die Umsetzung erfolgte primär unter Bildung von  $\text{SiMe}_3\text{Cl}$ . Das belegten IR- und NMR-Messungen. Das Auftreten der Cyanamid/Carbodiimid Funktion konnte nur durch die Öffnung des Triazin-Ringes erklärt werden. Die Modellverbindung  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{NHCN})_2$  wäre im Einklang mit allen experimentellen Daten. Sogar die Eliminierung von Cyanamid stünde nicht im Widerspruch zu dieser Modellverbindung. Der Triazin-Ring war aber noch teilweise nachweisbar. Zwischen 400 und 500 °C trat ein deutlicher Massenverlust auf. Bei Zugrundelegung der Modellverbindung konnte mit einem Massenverlust von 14 % die Verbindung  $\text{Si}(\text{NCN})_2$  (=  $\text{SiC}_2\text{N}_4$ ) generiert werden.



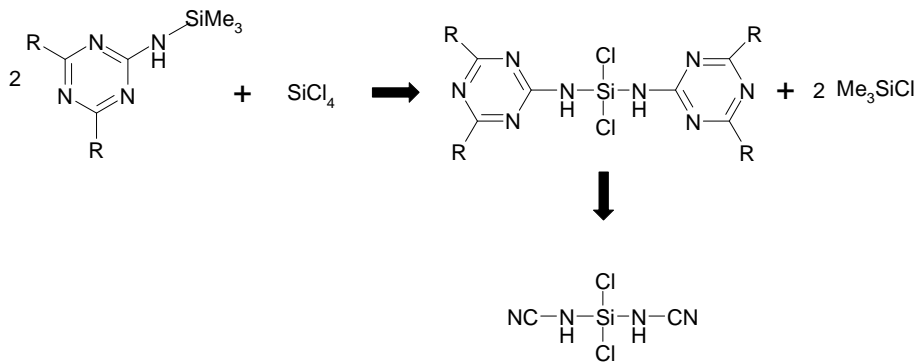


Abb. 8.5.11: Ein Vorschlag zur Umwandlung des Triazin-Ringes zum Cyanamid/Carbodiimid.

### Analyse von SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub> / Si(NCN)<sub>2</sub>

Das Temperaturregime zwischen 500 und 800 °C (siehe Abb. 8.5.10) kann als das „Stabilitätsfenster“ der Verbindung Si(NCN)<sub>2</sub> (Siliciumcarbodiimid) während seiner Bildung aufgefasst werden. Tatsächlich fand aber in diesem Intervall ein konstanter Massenabbau statt. Das bedeutet, die kristalline Verbindung war zum Zeitpunkt ihrer erstmaligen Entstehung aus dem polymeren Intermediat bereits thermisch instabil. Sobald die Verbindung bei Temperaturen über 500 °C einmal gebildet wurde, konnte sie durch Abkühlen bis auf RT isoliert werden. Erneutes Erhitzen einer definierten Menge von Si(NCN)<sub>2</sub> führte zu einem weiteren Zerfall bei Temperaturen über 500 °C. Der Massenverlust bis 1350 °C betrug 41 %. Dieser Wert war im Einklang mit den Daten von *Riedel et al.*. Somit war die Verbindung Si(NCN)<sub>2</sub> zwischen RT und 500 °C längere Zeit stabil.

Nachdem die Verbindung bei über 500 °C gebildet und anschließend abgekühlt wurde, erfolgte eine Elementanalyse an dem feuchtigkeitsempfindlichen Pulver. Mittels EDX wurden die Elemente Si, C und N nachgewiesen, die Probe war frei von Cl. Aus mehreren Analysen an Proben, die bei 500, 550 und 600 °C präpariert wurden, ergab sich folgendes Bild: Je höher die ursprüngliche Bildungstemperatur war, desto geringer war der gefundene N-Gehalt. Somit konnte belegt werden, dass über 500 °C Stickstoff abgespalten wird. Dieses Resultat bestätigte die Resultate der DTA. Somit konnte eine Formel SiC<sub>2</sub>N<sub>4-x</sub> angegeben werden, in welcher das Si(NCN)<sub>2</sub> (x = 0) nur einen Grenzfall darstellte. Dieser konnte, wenn überhaupt, nur durch die Verwendung des DTA-Setup (kontrolliertes Heizen) erhalten werden.

Eine DSC-Messung von RT bis 475 °C zeigte reversible aber schwache und breite Signale (Abb. 8.5.12). In der Heizphase (A, B) wurden zwei endotherme Signale im Bereich von 176-

231 °C entdeckt. In der Abkühlphase (C, D) wurden die nun exothermen Signale zwischen 168 und 216 °C gefunden. Somit ergab sich durch einen Meßzyklus eine Hysterese der Signale von 10-15 °C. Der Temperaturbereich, welcher durch die endothermen bzw. exothermen Signale abgedeckt wurde, war mit einem Intervall von 48-55 °C überraschend groß. Dies deutet auf starke kinetische Effekte hin. Zum Vergleich: *Riedel et al.* fanden eine Hysterese von 15 °C und eine Signalbreite von 40 °C. Die Werte waren auch hier gut vergleichbar.

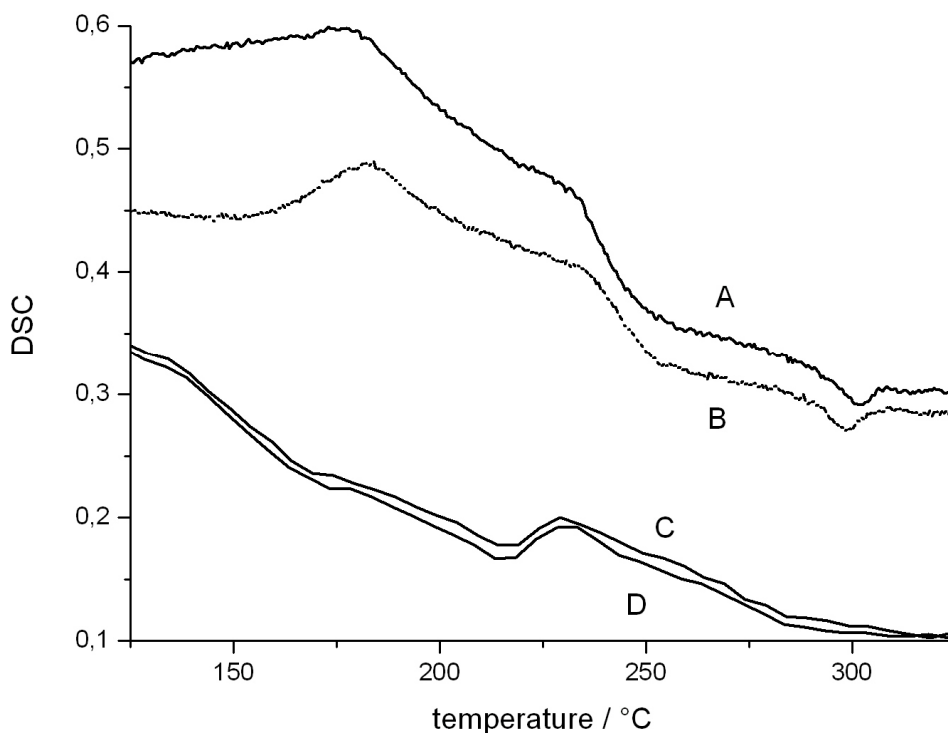


Abb. 8.5.12: DSC-Daten der Phasenumwandlung von  $\text{SiC}_2\text{N}_4$

Das erstmalige Auftreten der Verbindung sowie der Massenabbau konnte mittels Pulverdiffraktometrie bewiesen werden. Das Diffraktogramm war bei erstmaliger Bildung ab 500 °C zu beobachten und konnte bis 800 °C nachvollzogen werden. Allerdings trat bei jeder Temperatur  $> 500$  °C ein konstanter Verlust an Intensität der Reflexe auf. Ab 800 °C lag ein amorphes Material vor. Nach den Aussagen von *Riedel et al.* waren die DSC-Signale mit einer reversiblen Phasenumwandlung zu deuten. Tatsächlich unterschieden sich die Diffraktogramme der Proben sehr deutlich. Das Diffraktogramm vom so genannten

$\alpha$ -Si(NCN)<sub>2</sub> (stabil von RT bis ca. 170 °C) ist in Abb. 8.5.13 zu sehen. Das Diffraktogramm vom so genannten  $\beta$ -Si(NCN)<sub>2</sub> (stabil von 170 – 500 °C) ist in Abb. 8.5.14 abgebildet.

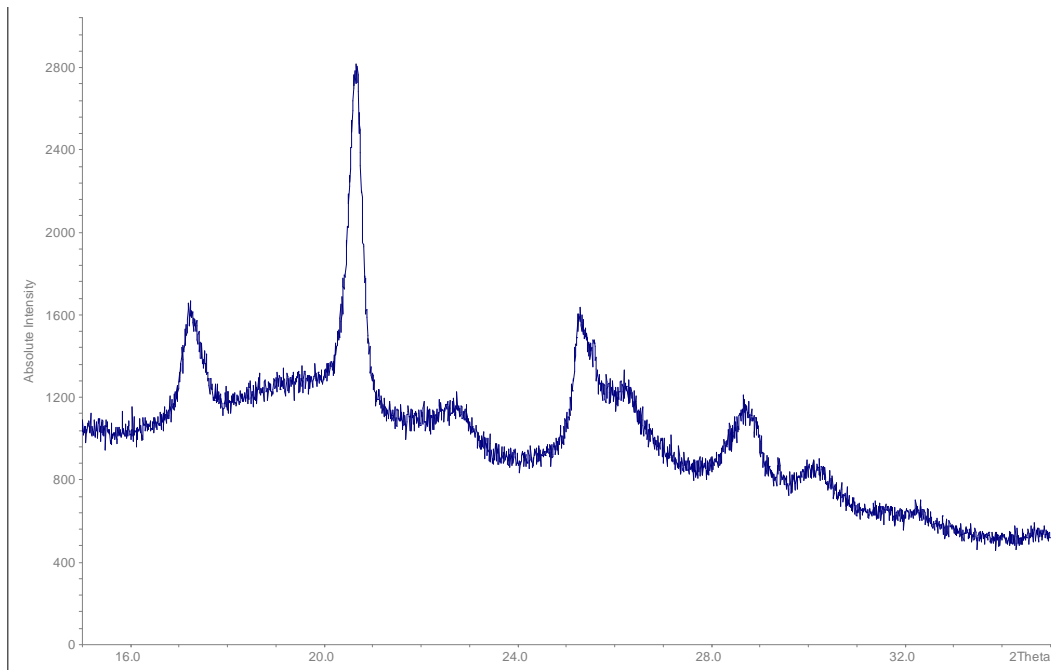


Abb. 6.8. 13: XRD-Pulverdiagramm von  $\alpha$ -Si(NCN)<sub>2</sub> bei RT.

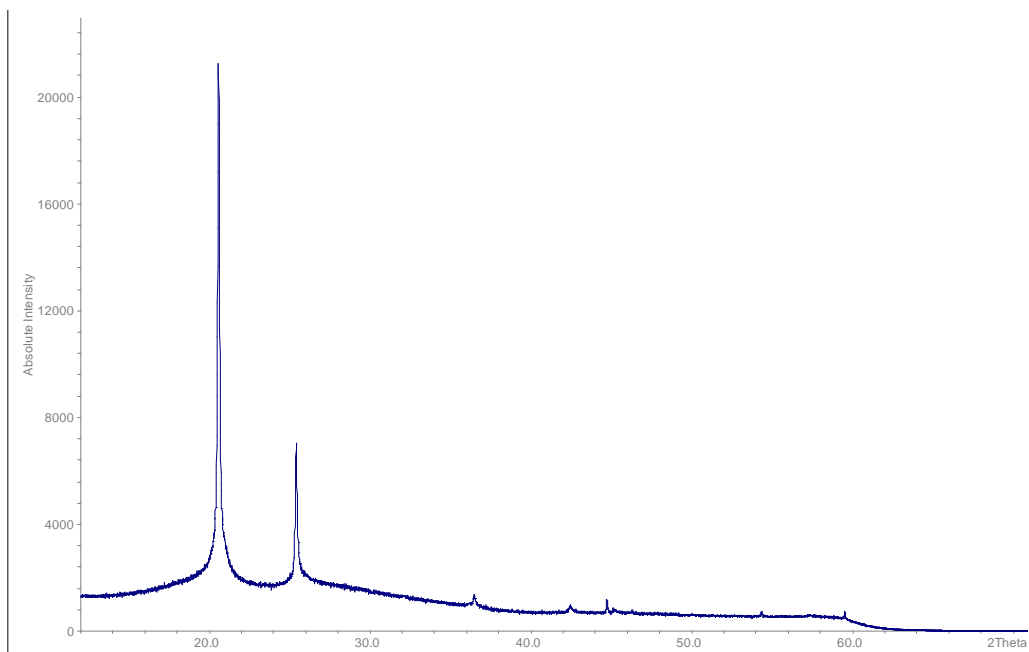


Abb. 6.8. 14: XRD-Pulverdiagramm von  $\beta$ -Si(NCN)<sub>2</sub> gemessen bei 300 °C.

Auffallend war die schlechte Qualität des Diffraktogrammes vom so genannten  $\alpha$ -Si(NCN)<sub>2</sub>. Es muss darauf hingewiesen werden, dass in allen Experimenten ausschließlich solche Daten erhalten werden konnten. Außerdem ist dieses Diffraktogramm nicht schlechter als die Daten, welche von *Riedel et al* präsentiert wurden (Diese Daten sind nur in [15] abgebildet). Diese Autoren publizierten dieses Diffraktogramm mäßiger Qualität in keinem wissenschaftlichen Journal. Dennoch wurden diese Ergebnisse zur Diskussion des so genannten  $\alpha$ -Si(NCN)<sub>2</sub> herangezogen. Es ist sehr einleuchtend, dass eine exakte Strukturlösung mit diesen Daten kaum gelingen wird. Unter Vorbehalt wird folgende Indizierung vorgeschlagen: monoklin,  $a = 6.81 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.76 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.15 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.09^\circ$ ,  $V = 271.12 \text{ \AA}^3$ . Mehr kann über  $\alpha$ -Si(NCN)<sub>2</sub> nicht gesagt werden. Anders liegt der Fall beim  $\beta$ -Si(NCN)<sub>2</sub>. Das Diffraktogramm zeigte sehr scharfe Signale (siehe Abb. 8.5.13). Es lies sich kubisch primitiv indizieren:  $a = 6.027 \text{ \AA}$ ,  $V = 219.0 \text{ \AA}^3$ . Diese Metrik stimmt mit der von *Riedel et al* gegebenen überein. Da aber für die Indizierung nur 4 Reflexe verwendet wurden (von denen 2 sehr schwach sind), ist auch diese Lösung mit Vorsicht zu betrachten. Eine Strukturlösung ist sicherlich nicht möglich. *Riedel et al* präsentieren eine „exakte“ Strukturlösung, welche allerdings nur geraten wurde.

Die Verbindung wurde außerdem mittels IR, Raman, MAS-NMR und GC-MS analysiert. Im IR (Abb. 8.5.9, 600 °C) konnten 2 Banden, charakteristisch für eine Cyanamid-Gruppe (2261 cm<sup>-1</sup>, 803 cm<sup>-1</sup>), entdeckt werden. Es lag keine Carbodiimid-Funktion und auch keine Triazin-Gruppe mehr vor. Außerdem wurde die Bande der Si-N-Schwingung (559 cm<sup>-1</sup>) entdeckt. Im <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 8.5.15) konnte eine sehr schwache Bande bei ca. -104 ppm nachgewiesen werden. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Abb. 8.5.16) lag eine Bande bei 116.56 ppm vor. Dieser letzte Wert ist ebenfalls bezeichnend für eine Cyanamid-Funktion. Das <sup>1</sup>H-Spektrum zeigte keine Signale. Mittels GC-MS konnte festgestellt werden, dass die Verbindung bei höheren Temperaturen nur geringe Mengen von N<sub>2</sub> oder (CN)<sub>2</sub> abspaltete. Mittels ESR-Spektroskopie wurde ein Signal bei  $g = 2.0061$  gemessen. Somit waren auch in diesem Fall ungepaarte Elektronen am Kohlenstoff vorhanden.

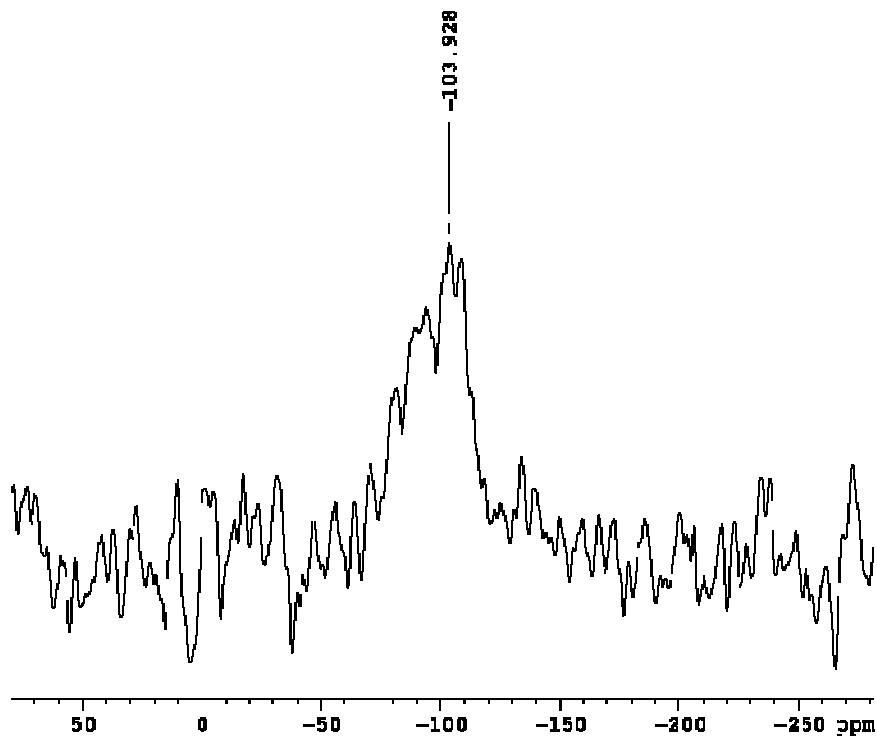


Abb. 8.5. 15:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum des  $\text{SiC}_2\text{N}_4$

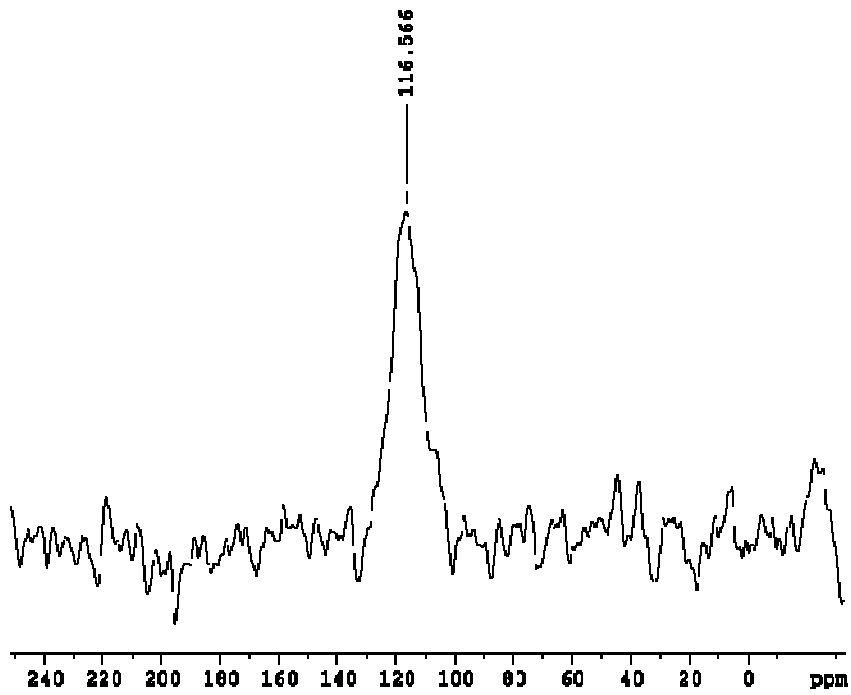


Abb. 8.5.16:  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum des  $\text{SiC}_2\text{N}_4$

## Diskussion

Die kristalline Verbindung „SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub>“ wurde ausgehend von einem triazinhaltigen Precursor erhalten. Nach den vorliegenden Daten enthielt das Produkt keinen aromatischen Ring mehr. Er wurde im Zuge der Reaktion geöffnet, mit der Generierung von Cyanamid- bzw. Carbodiimid-Funktionen. Die Öffnung war bei höheren Temperaturen (> 300 °C) vollständig. Bis 300 °C konnte aber ein Ring-Kette-Gleichgewicht postuliert werden. Alle analytischen Ergebnisse deuteten auf das Vorliegen von Ring und Ringöffnungsprodukt zur gleichen Zeit hin. Da dieser Zustand durch zwölfstündiges Erhitzen auf 300 °C erhalten wurde, konnten kinetische Effekte ausgeschlossen werden. Obwohl auch in diesem Fall ungepaarte Elektronen gefunden wurden, konnte der Einfluss des Wasserstoffes nicht ignoriert werden. Was die Verbindung „SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub>“ betrifft, so konnten die Messergebnisse von *Riedel et al.* prinzipiell bestätigt werden. Das umfasste die Resultate der DSC, DTA, IR, GC-MS, Elementanalytik und XRD. Dennoch, auf ein paar signifikante Unterschiede sollte hingewiesen werden:

- *Riedel et al.* erhielten ihr Material durch Tempern bei 600 °C (4 h) nach eigenen Aussagen phasenrein. Das Material soll bis 900 °C stabil sein. Dies konnte im Rahmen der Arbeit nicht bestätigt werden. „SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub>“ war über 500 °C instabil und spaltete N<sub>2</sub> ab. Dementsprechend erhielt man, abhängig von den exakten Heizbedingungen (DTA-setup), in der Elementanalyse unterschiedliche Werte für den Stickstoffgehalt. Eine Auswertung der DTA-Daten ergab, dass das Material über 500 °C konstant an Masse verlor (0.02 g/min). Massiver Massenverlust trat ab 900 °C ein, was im Einklang mit den Angaben von *Riedel et al.* ist. Eine genaue visuelle Sichtung der DTA-Messung von *Riedel et al.* in der Originalliteratur [16] ergab, dass auch hier ab 400 °C ein deutlicher Massenverlust eintrat. Die im Raum stehende Aussage von *Riedel et al.*, dass das Material bis 900 °C stabil ist und dass man unter den Synthesebedingungen von *Riedel et al.* ein phasenreines „SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub>“ erhält, wird durch die experimentellen Daten dieser Autoren nicht untermauert.
- Mittels IR und NMR wurde die Präsenz einer Si-N-Bindung belegt. Die Daten sind im Einklang mit den Werten von *Riedel et al.* Allerdings ist die Aussage, dass es sich um ein Carbodiimid des Siliciums handelt, nicht zweifelsfrei belegt. Die *Riedelschen* Daten und insbesondere die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen können auch mit einem „Siliciumcyanamid“ gedeutet werden. Dies ist allerdings kein gravierender

Einwand, da die Tautomerie Carbodiimid/Cyanamid für viele Verbindungen wohlbekannt ist. Speziell im Falle molekularer Silicium-Verbindungen liegen diesbezüglich Ergebnisse vor [18,19].

- Kritisch ist die präsentierte Strukturlösung von „SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub>“. Von den vorgestellten Diffraktogrammen der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Modifikation von „SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub>“ (welche in völliger Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Riedel et al.* sind) ist eigentlich keines für eine Strukturverfeinerung (nach Rietveld) geeignet. Dies gilt insbesondere für das so genannte  $\alpha$ -SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Diese Verbindung kann auf keinen Fall diskutiert werden und jede Form von Spekulation über den strukturellen Aufbau muss unterbleiben. Anders liegt der Fall beim  $\beta$ -SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Die Metrik und Symmetrie der kristallinen Verbindung konnte nachvollzogen werden. Die Aussage, dass mit diesen Daten eine Rietveld-Verfeinerung möglich sei, entbehrt jeder Grundlage. Nach eigenen Versuchen führte kein Weg zu einer Konvergenz der Verfeinerung. Auch *Riedel et al.* stellten die Instabilität der Anpassungsrechnung fest. Ihre Erläuterungen sind in [15] aufgeführt. Da diese Feststellungen jedoch nicht im Einklang mit den Standards und Kriterien einer Kristallstrukturverfeinerung sind, soll auf eine weitere Diskussion verzichtet werden. Es bleibt festzuhalten, dass der präsentierte strukturelle Aufbau der Verbindung berechtigten Zweifeln ausgesetzt ist.
- Der Umwandlungspunkt bzw. die Kinetik der Phasenumwandlung wurde mittels DSC gemessen und die Daten können mit den Riedelschen zur Deckung gebracht werden. Allerdings ist diese Umwandlung nicht beliebig oft reversibel, wie von *Riedel et al.* behauptet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das DSC-Experiment zehnmal wiederholt. Mehr und mehr verschwanden die Messsignale. Dies ist im Einklang mit der Instabilität von  $\beta$ -SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub>.
- *Riedel et al.* erhielten durch Zersetzung von SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub> bei Temperaturen über 900 °C angeblich ein kristallines „Siliciumcarbodiimidnitrid“ Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>(NCN). Die Existenz dieser Verbindung konnte nicht bestätigt werden. Nach eigenen Untersuchungen zerfiel SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub> unter Bildung von amorphen Folgeprodukten. Das Pulver verfärbte sich ins Schwarze, und freier (graphitischer) Kohlenstoff wurde mittels Raman-Spektroskopie nachgewiesen. Im IR-Spektrum (Abb. 8.5.9) konnte keine charakteristische Bande ausgemacht werden.

Als Fazit muss festgehalten werden, dass die Zusammenhänge im ternären System Si-C-N als nicht aufgeklärt betrachtet werden müssen. Einige publizierte Details bedürfen einer erneuten

unabhängigen Überprüfung. Tatsächlich wurde bereits versucht, mit der Zellmetrik und den vorgeschlagenen kristallographischen Daten von *Riedel et al.* die Verbindung mit Hilfe quantenmechanischer Rechnungen weiter zu analysieren. All diese Versuche scheiterten [20,21]. Tatsächlich haben *Riedel et al.* bereits eingeräumt, dass der Fall „SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub>“ erneut untersucht werden muss [21].

### **SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub>: Eine eigene und neue Interpretation der Messdaten**

Wie bereits festgestellt wurde, kann die Verbindung „SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub>“ tatsächlich hergestellt werden. Viele prinzipielle Messergebnisse sind analog den *Riedelschen* Daten. Die bisher akzeptierte Deutung dieser Messergebnisse kann hingegen nicht nachvollzogen werden.

Als Ausgangspunkt einer eigenen Interpretation werden zwei Umstände angeführt:

- a) Die kristalline Verbindung  $\beta$ -SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub> weist ein sehr eigentümliches Diffraktogramm auf und wird durch eine heterogene Kristallisationsreaktion aus einer polymeren Vorstufe erhalten.
- b) Der reversible Übergang von einem Diffraktogramm mit schwachen breiten Reflexen in eines mit sehr wenigen, aber sehr scharfen Reflexen deutet auf einen Unordnungs-Ordnungs-Übergang hin. Dies ist z.B. für Phasen mit frei beweglichen (rotierenden) Gruppen bekannt, welche bei tiefer Temperatur (in der  $\alpha$ -Phase) „eingefroren“ werden.

*Riedel et al.* deuten den Punkt b) in der Weise, dass eine reversible Phasenumwandlung von einer nanokristallinen Phase in eine mit geringerer Dispersion (größere Teilchen) vorliegt. Dieser bisher nicht beobachtete Vorgang einer vollkommen reversiblen Veränderung des Dispersionsgrades in einem festen Stoff wäre ein einzigartiges und erstaunliches Phänomen. Tatsächlich sind Nanogebilde aufgrund ihrer hohen freien Grenzflächenenthalpie notorisch instabile bzw. metastabile Gebilde. Diese vorgeschlagene Deutung soll im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter diskutiert werden.

SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub> ist eine Verbindung, welche durch Kristallisation eines amorphen Makromoleküles (Geles) entstanden ist (siehe Synthese). Somit kann SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub> auch als „kristallines Makromolekül“ betrachtet werden. Diese Anschauung ist analog der Betrachtung des Diamanten durch *Staudinger* [22]. Aus der Analytik ist bekannt, dass die Si-Atome entweder durch Cyanamid- oder durch Carbodiimid-Gruppen miteinander verknüpft sind. Durch die



bekannte Tautomerie ist sogar beides gleichzeitig möglich und wahrscheinlich. Es konnte keine andere Baugruppe oder Verunreinigung (z.B. Wasserstoff) entdeckt werden. Durch GC-MS-Studien wurde die makromolekulare Natur bestätigt.

Die Verbindung  $\text{SiC}_2\text{N}_4$  ließ sich nicht in Lösemitteln lösen und konnte auch nicht zur Quellung gebracht werden. Somit deutet alles darauf hin, dass eine dreidimensionale Bindungsstruktur vorliegt [22]. Ob diese als dreidimensional-kovalent zu betrachten ist, kann allerdings nicht belegt werden. Durch den ungesättigten Charakter der C-N-Bindungen sowie der freien Elektronenpaare am N-Atom sind viele Verknüpfungsmöglichkeiten gegeben.

Die Verbindung muss eine interne Mobilität aufweisen oder bewegliche Baugruppen enthalten. Nur so sind die Diffraktogramme überhaupt zu deuten. Um dies zu veranschaulichen, sind die Diffraktogramme der molekularen Verbindung  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si-PCl}_2$  aufgeführt (Abb. 8.5.18,19) [23]. Diese Modellsubstanz besitzt nachweislich rotationsfähige Gruppen. Auch wenn der Ordnungs-Unordnungsübergang zu tieferen Temperaturen verschoben ist (was für eine molekulare Verbindung sehr wahrscheinlich ist), so zeigt diese herangezogene Modellsubstanz den exakt gleichen Effekt. Bei höheren Temperaturen erhält man eine kubische Zelle (Überstruktur,  $\beta\text{-(Me}_3\text{Si)}_3\text{Si-PCl}_2$ ), bedingt durch dynamisch-rotatorische Fehlordnung der Moleküle. Bei tiefen Temperaturen wird diese Dynamik eingefroren ( $\alpha\text{-(Me}_3\text{Si)}_3\text{Si-PCl}_2$ ). Wie bereits erwähnt, liegt aber im Falle des  $\text{SiC}_2\text{N}_4$  keine molekulare (flüchtige) Verbindung vor.

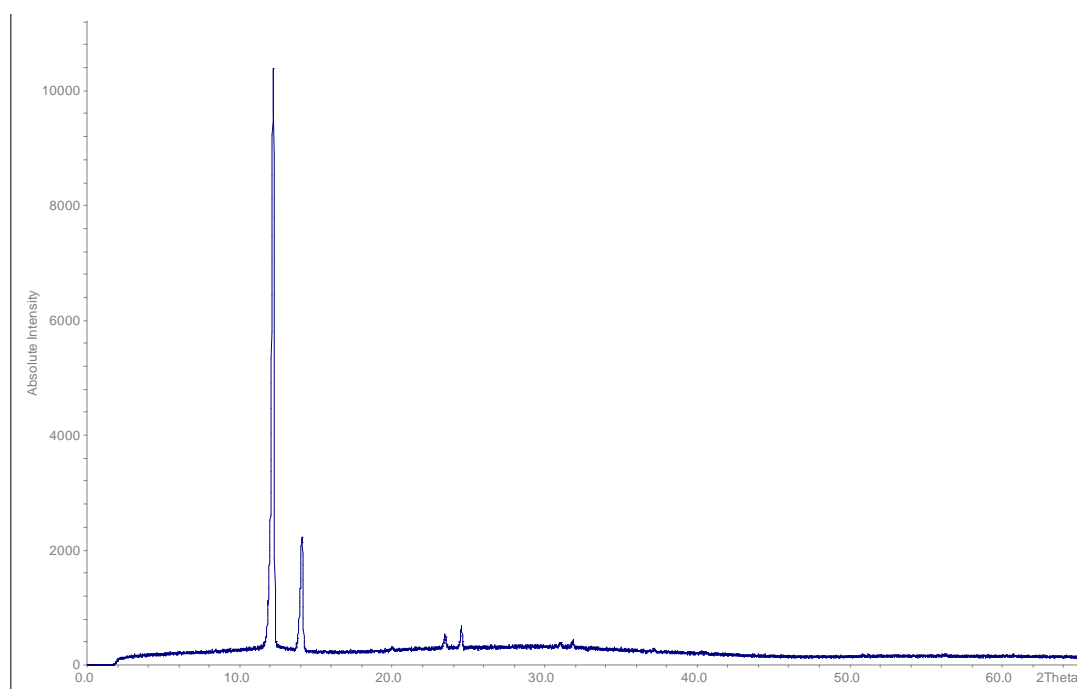


Abb. 8.5.18: XRD-Pulverdiagramm von  $\beta\text{-(Me}_3\text{Si)}_3\text{Si-PCl}_2$  bei RT (kubisch,  $a = 12.56 \text{ \AA}$ ,  $V = 1980.8 \text{ \AA}^3$ ).

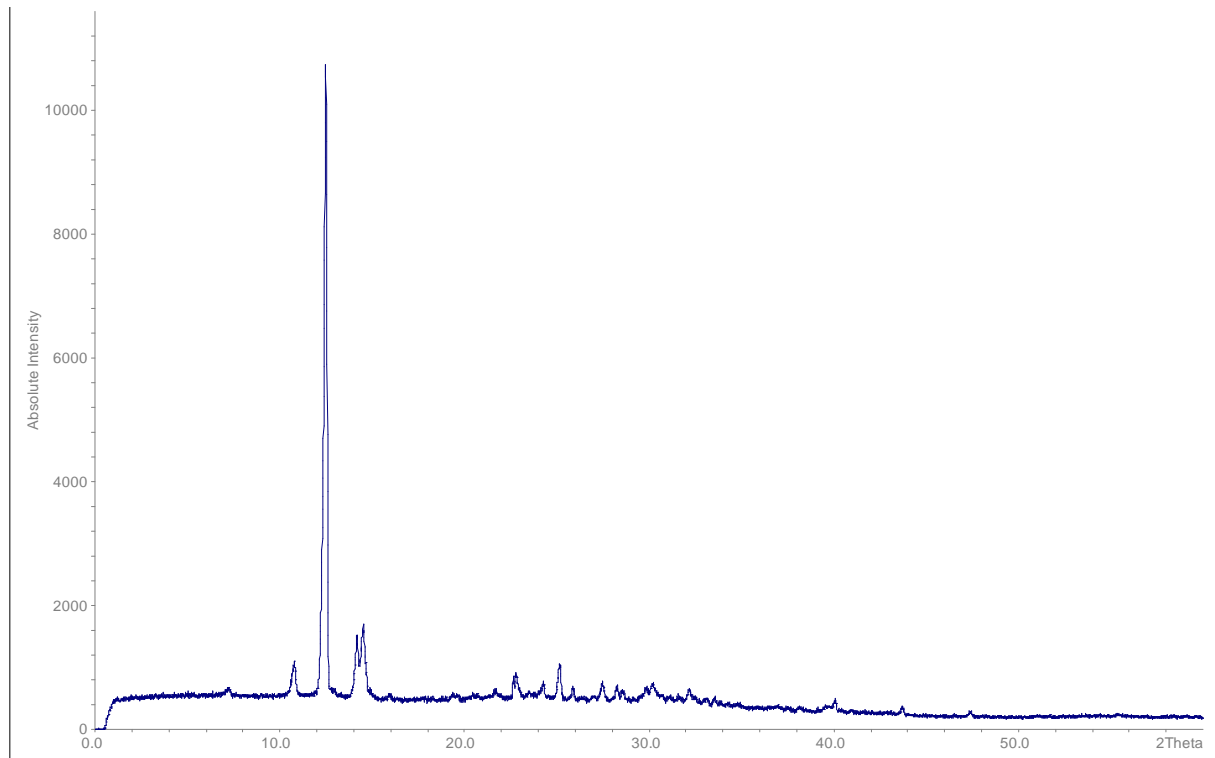


Abb. 8.5.19: XRD-Pulveraufnahme von  $\alpha$ - $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si-PCl}_2$  bei  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  (orthorhombisch,  $a = 24.30\text{ \AA}$ ,  $b = 8.86\text{ \AA}$ ,  $c = 8.69\text{ \AA}$ ,  $V = 1873.0\text{ \AA}^3$ ).

Mehr kann aus den experimentellen Daten nicht herausgelesen werden. Eine Interpretation ist somit nur auf der Grundlage des bereits publizierten Wissens möglich. Auf der Suche nach kristallinen Polymeren, welche eine Phasenumwandlung zeigen, stößt man schnell auf Nylon bzw. Nylon-analoge Verbindungen (Polyamide). Diese zeigen einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang, welcher auf einsetzende Rotationsbewegungen von vorliegenden Polymersegmenten beruht. Diese spezielle Art der Phasenumwandlung bei (semi-)kristallinen Polymeren wird als „Brill-Übergang“ bezeichnet [24,25]. Auch der Begriff „Genotypie“ wurde verwandt [26]. In den von Brill untersuchten Fällen wurden ebenfalls Pulverdiagramme mit hauptsächlich bzw. ausschließlich 2 Reflexen erhalten. Die bis heute akzeptierte Deutung der charakteristischen Pulverdiffraktogramme (sogenannte „Faserdiagramme“) umfasst eine zweidimensionale Strukturierung von faserförmigen Kettenmolekülen (Polyamidstränge). Diese sind über nicht-kovalente Wechselwirkungen dreidimensional miteinander verknüpft bzw. fixiert. Beim Erhitzen lösen sich diese schwächeren Bindungen und ermöglichen die Rotationsschwingungen der nun freien polymeren Stränge („Kettenrotation“). Beim Abkühlen „frieren“ diese Segmente falsch ein, es werden Störstellen im Gitter geschaffen, die die schlechte Qualität der beobachteten Pulverdiagramme zwanglos erklärt.

Somit ergibt sich durch die eigenen analytischen Resultate am System Si-C-N, unter Zugrundelegung der Ergebnisse beim molekularen  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si-PCl}_2$  sowie des bekannten Konzeptes der „Brill-Umwandlung“, eine teilweise modifizierte Interpretation der wahren Natur des  $\text{Si}(\text{NCN})_2$ . Abweichend von der Interpretation von *Riedel et al.*, welche mit Hilfe des „Pseudochalkogen-Konzeptes“ (Cyanid-Verschiebungssatz) das  $\text{Si}(\text{NCN})_2$  analog dem  $\text{SiO}_2$  diskutieren [16], wählt der Verfasser dieser Arbeit die Analogie zu den fadenförmigen (organischen) Polymeren. Danach ist  $\text{Si}(\text{NCN})_2$  ein anorganisches semi-kristallines Polycarbodiimid/Polycyanamid, welches wie andere Polyamide typische dynamische Effekte zeigt. Das *Gesamtbild* der Daten, nicht nur die Kristallographie, lässt sich eher mit diesem Modell in Einklang bringen.

Dennoch, weitere unabhängige Untersuchungen sind notwendig, um ein abschließendes Bild zu erhalten. Tatsache bleibt allerdings, dass aus den oben genannten Gründen „berechtigte Zweifel“ an dem bisherigen Strukturmodell des  $\text{Si}(\text{NCN})_2$  bestehen. Dies ist deshalb so kritisch, da diese Verbindung als kristallines ternäres Nitrid der Nichtmetalle bis heute einen Sonderstatus inne hat und somit mehr und mehr in wissenschaftliche Monographien aufgenommen wird.

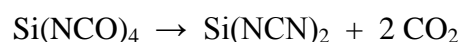
## Literatur

- [1] H. Jacobson, W.H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* 1950, 18, 1607
- [2] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., London, 1953
- [3] H.R. Kricheldorf, *Macromol. Symp.* 2003, 199, 15
- [4] J. B. Carmichael, *J. Macromol. Chem.* 1966, 1, 207
- [5] J.R. van Wazer, *J. Macromol. Sci. A*, 1967, 1, 29
- [6] H.R. Allcock, *J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem. C*, 1970, 4, 149
- [7] D. Wöhrle, *Tetrahedron Lett.* 1971, 22, 1969
- [8] D. Wöhrle, *Macromol. Chem.* 1974, 175, 1751
- [9] V.A. Pankratov, S.V. Vinogradova, *Russ. Chem. Rev.* 1972, 41, 66
- [10] A.N. Pravednikov, V.A. Scharpat, I.E. Kardash, S.S. Medvedev, V.P. Bazov, N.V. Eliseeva, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1963, 151, 1347
- [11] A.J. Banister, W. Clegg, I.B. Gorrell, Z.V. Hauptmann, R.W.H. Small, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1611
- [12] L.W. Jenneskens, J.W.G. Mahy, E.J. Vlietstra, S.J. Goede, F. Bickelhaupt,

- J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1994, 90, 327
- [13] D. Rovnyak, M. Baldus, B.A. Itin, M. Bennati, A. Stevens, R.G. Griffin,  
J. Phys. Chem. B, 2000, 104, 9817
- [14] V.N. Khabashesku, J.L. Zimmerman, J.L. Margrave, Chem. Mater., 2000, 12,  
3264
- [15] A. Greiner, Dissertation TU Darmstadt, Shaker Verlag Aachen, 1998
- [16] R. Riedel, A. Greiner, G. Miehle, W. Dreßler, H. Fueß, J. Bill, F. Aldinger,  
Angew. Chem. 1997, 109, 657
- [17] B. Parker, D.Y. Son, Inorg. Chem. Commun. 2002, 5, 516
- [18] A.S. Gordetsov, L.N. Martynova, S.V. Zimina, E.M. Moseeva, S.E. Skobeleva, N.V.  
Kulagina, Izvestiya Akademii Nauk, Seriya Khimicheskaya , 1994, 3, 498
- [18] I. Ruppert, Angew. Chem. Int. Ed. 1977, 16, 311
- [19] I. Ruppert, Tetrahedron Lett. 1977, 23, 1987
- [20] J. E. Lowther, Phys. Rev. B, 1999, 60, 11943
- [21] P. Kroll, R. Riedel, R. Hoffmann, Phys. Rev. B, 1999, 60, 3126
- [22] H. Staudinger, *Die hochmolekularen Verbindungen*, Springer Verlag, Berlin, 1960
- [23] Synthese:  
(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C-H, gelöst in absolutem THF (50 ml), wird mit einem Trockeneis/Ethanol-Bad eingekühlt. Dazu wird eine Lösung von MeLi in Diethylether getropft (Molverhältnis 1:1). Nachdem der Ansatz auf RT aufgewärmt wurde und die Gasentwicklung abgeschlossen ist (ca.12 h), wird der Ether abdestilliert und der Ansatz 3 h unter Rückfluss gekocht. Das Lösemittel wird im statischen Vakuum abgezogen und der Feststoff in absolutem n-Pentan suspendiert. Der Ansatz wird gefrittet und mehrmals mit n-Pentan gewaschen. Es resultiert ein farbloser Feststoff. Dieser wird in Toluol gelöst und tropfenweise mit frisch destilliertem PCl<sub>3</sub> (äquimolar) versetzt. Es bildet sich LiCl, welches nach 2 h Rühren bei RT abgefrittet wird. Nach Einengen der Lösung erhält man (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C-PCl<sub>2</sub> als farblosen Feststoff.
- Analytik: <sup>29</sup>Si-NMR: 1.00 ppm; <sup>31</sup>P-NMR: 233.75 ppm;  
Raman: 239 cm<sup>-1</sup> (P-Cl), 472 cm<sup>-1</sup> (P-Cl), 649 cm<sup>-1</sup> (P-Cl)  
GC-MS: 332 m/z  
DSC: Phasenumwandlung: -78 °C  
DTA: Zersetzung : 160 °C
- [24] R. Brill, J. prakt. Chem. 1942, 161, 49
- [25] R. Brill, Macromol. Chem. 1956, 294
- [26] P.A. Thiessen, Angew. Chem. 1938, 51, 318

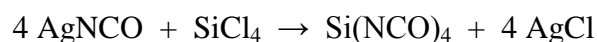
## 9. Kapitel: Anorganische Isocyanate als Vorstufen zu nicht-oxidischen Keramiken

In den letzten Kapiteln wurde dargelegt, wie mit Hilfe verschiedener Isocyanate neue Zugangswege zum  $C_3N_4$  erschlossen werden können. Diese amorphen Netzwerke zeigten jedoch keine hohe thermische Stabilität. Bei Temperaturen  $> 500\text{ °C}$  wurde durch eine Zersetzungsreaktion freier (graphitischer) Kohlenstoff gebildet, welcher sich einfach durch Raman-Spektroskopie nachweisen ließ. Es stellte sich nun die Frage, wie sich Isocyanate des homologen Siliziums verhalten würden. Diese Frage war auch vor dem Hintergrund der im letzten Kapitel diskutierten Problematik zum System Si-C-N von Interesse. Tatsächlich könnte das Tetraisocyanat des Siliziums als weiteres Synthesedukt zur Bildung des  $Si(NCN)_2$  Verwendung finden:



Diese Reaktion ist, wie bereits mehrfach diskutiert, der Zugangsweg der Wahl zu Polycarbodiimiden. In der organischen Chemie wird die Reaktion durch Zusatz geeigneter Katalysatoren (P-haltige Heterozyklen) beschleunigt. Um den Einfluß von Katalysatoren auf die Bildung von anorganischen Carbodiimiden zu untersuchen und um neue synthetische Aspekte aufzuzeigen, wurde somit die Reaktivität von  $Si(NCO)_4$  untersucht.

### **Synthese des $Si(NCO)_4$**



Getrocknetes AgNCO (IR-Kontrolle) wurde in absolutem Toluol suspendiert. Frisch destilliertes  $SiCl_4$  wurde unter Rühren bei RT zugetropft. Für die Reaktion wurde ein 10%iger Überschuß an AgNCO verwendet. Der Ansatz wurde 24 h unter Rückfluss gerührt. Dabei verfärbte sich die Suspension von farblos nach grau-violett durch die Bildung von AgCl. Das Erhitzen war essentiell, Reaktionen bei RT führten zu keinem Produkt, selbst nach 4 Wochen nicht. Wahrscheinlich ist die bereits diskutierte (dynamisch-fehlgeordnete) Hochtemperaturphase des AgNCO (HT-AgNCO) der eigentliche Reaktionspartner (Hedvall-Effekt). Der Feststoff wurde durch Filtern abgetrennt und die klare Lösung im dynamischen

Vakuum eingeengt. Man erhält eine leicht gelbliche Lösung. Diese wird bei 186 °C destilliert. Die Ausbeute ist quantitativ. Das Produkt, eine wasserklare Flüssigkeit, ist sehr feuchtigkeitsempfindlich.

### Analyse des molekularen Precursors

Die Flüssigkeit wurde mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Man erhielt das Spektrum der reinen Phase. Verunreinigungen waren nicht zu erkennen (Banden: 1471 cm<sup>-1</sup>, 618 cm<sup>-1</sup>, 494 cm<sup>-1</sup>, 294 cm<sup>-1</sup> and 251 cm<sup>-1</sup>). Das akzeptierte Strukturmodell beschreibt Si(NCO)<sub>4</sub> als ein wahres Isocyanat [1]. Es wurden keine Hinweise auf eine Si-O-Bindung gefunden.

Des Weiteren wurden <sup>13</sup>C-, und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren aufgenommen. Während im Si-Spektrum kein Signal auszumachen war [2], konnte im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ein einzelnes scharfes Signal bei 122.2 ppm erkannt werden. Pulverdiffraktometrie unter Kühlung der bei RT flüssigen Probe ergab einen Schmelzpunkt von 20 °C. Bei - 33 °C wurde ein verwertbares Pulverdiagramm erhalten. Es ließ sich monoklin indizieren ( $a = 10.75 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.24 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.42 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.72^\circ$ ). Zur Verfeinerung der Kristallstruktur wurden bei - 40 °C Einkristalle in Toluol gezüchtet. Diese wurden direkt aus der Lösung isoliert, mit einem inerten Öl umgeben und mittels flüssigem N<sub>2</sub> gekühlt. Die Messung erfolgte bei - 173 °C. Bei dieser Temperatur ergab sich eine triklinen Metrik ( $P-1$  (No. 2),  $Z = 4$ ,  $a = 10.05(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.50(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.32 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 91.62(1)^\circ$ ,  $\beta = 92.32(1)^\circ$ ,  $\gamma = 99.68(1)^\circ$ ,  $V = 1488.56(3) \text{ \AA}^3$ ). Dieses Resultat ist allerdings nicht im Einklang mit der Indizierung der Pulverdaten. Das langsame Erwärmen des Kristalls ergab, dass bei ca. - 60 °C eine Phasenumwandlung auftrat. Die Aufnahme des Datensatzes erfolgte bei - 33 °C. Oberhalb - 60 °C lag eine monokline Metrik vor ( $P2_1/c$  (No. 14),  $Z = 2$ ,  $a = 10.78(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.11(0) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.27(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.06(9)^\circ$ ,  $V = 777.39(1) \text{ \AA}^3$ ). Unterhalb des Schmelzpunktes existiert Si(NCO)<sub>4</sub> somit in mindestens zwei polymorphen Strukturen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Verbindung sehr rein vorlag.

### Kristallstrukturen

Die Strukturen sind in den Abb. 9.1.1-3 gezeigt, in den Tabellen 9.1.1-8 finden sich relevante kristallographische Daten.

Die Gitterparameter der triklinen Tieftemperaturmodifikation ( $\alpha$ -Si(NCO)<sub>4</sub>) und der monoklinen Hochtemperaturphase ( $\beta$ -Si(NCO)<sub>4</sub>) sind sehr ähnlich. Während der

Phasenumwandlung wird eine Gitterachse halbiert. Das Molekül  $\text{Si}(\text{NCO})_4$  liegt erwartungsgemäß als verzerrtes Tetraeder vor. Die Si-N-C-O-Bindung ist nicht linear (Winkel:  $149 - 170^\circ$ ). Die notierten Si-N-Abstände sind mit  $1.64 - 1.68 \text{ \AA}$  nur geringfügig kürzer als normalerweise beobachtet. Damit ist der in der Literatur vorherrschende Streit über die exakte Geometrie beigelegt.

Mit den vorliegenden kristallographischen Daten konnten im Rahmen dieser Arbeit auch neue Erkenntnisse bezüglich der Stärke eventueller  $d\pi-p\pi$ -Bindungen gewonnen werden. Durch die Nicht-Linearität der Si-NCO-Bindung konnte belegt werden, dass die bisher vermutete Bindung der ungepaarten Elektronen des Stickstoffes zum Silicium (leere d-Orbitale) nicht sehr ausgeprägt ist. Es wurde eine Mullikan-Ladungsverteilungsanalyse durchgeführt (Crystal 2006). Außerdem wurden die Energien der beiden Polymorphe berechnet.  $\alpha$ - $\text{Si}(\text{NCO})_4$  war um  $12.3 \text{ eV}$  stabiler als die Hochtemperaturform  $\beta$ - $\text{Si}(\text{NCO})_4$ . Die berechneten atomaren Ladungen betragen im  $\alpha$ - $\text{Si}(\text{NCO})_4$ : Si:  $+1.81$ , N:  $-0.83$ , C:  $+0.87$ , O:  $-0.50$ . Für  $\beta$ - $\text{Si}(\text{NCO})_4$  wurden vergleichbare Werte errechnet: Si:  $+1.78$ , N:  $-0.89$ , C:  $+0.95$ , O:  $-0.49$ . Es ließ sich somit anhand der Rechnungen und der kristallographischen Studien feststellen, dass der Ladungstransfer vom N zum Si in beiden Polymorphen nicht so effektiv war, wie bisher vermutet [1]. Sogar bei tiefen Temperaturen konnte die Anwesenheit einer linearen Si-N-C-O-Gruppe ausgeschlossen werden. Tatsächlich hatte das Si-Atom eine sehr hohe positive Partialladung, wenn man andere analoge Verbindungen zu Grunde legt. [3]. Diese Tatsache, verbunden mit den anderen berechneten Ladungen veranschaulichte die hohe chemische Reaktivität der Isocyanate des Siliciums.

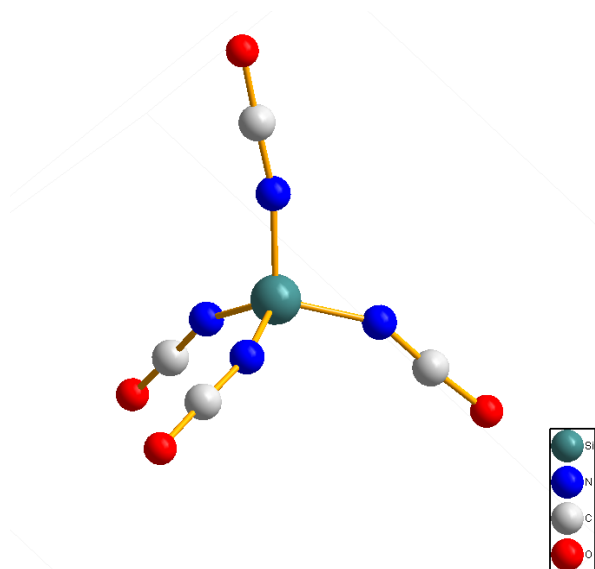


Abb. 9.1.1 Die molekulare Struktur von  $\text{Si}(\text{NCO})_4$ : Das Silicium ist von vier NCO-Liganden koordiniert. Der SiNC-Winkel ist  $< 180^\circ$ .

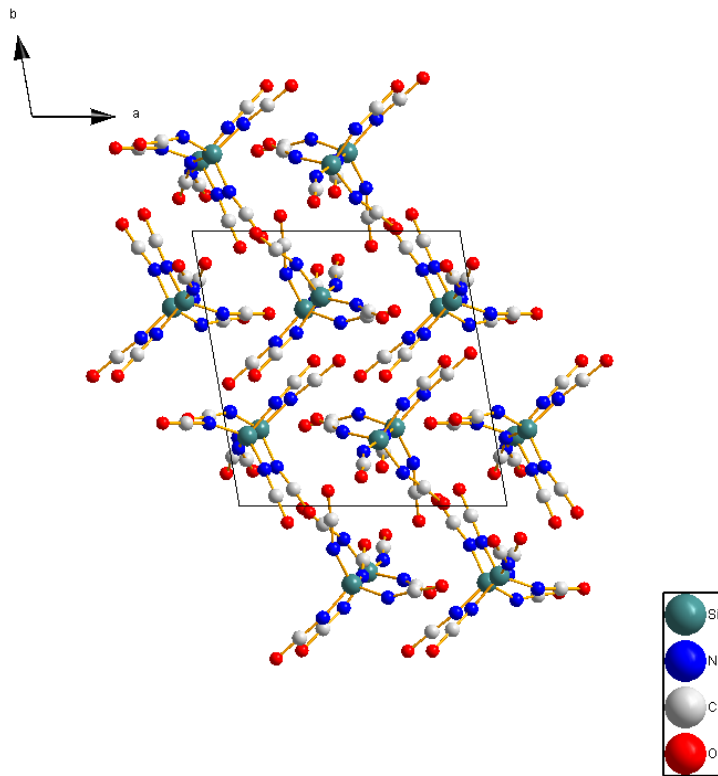


Abb. 9.1.2: Die Struktur und Packung von  $\alpha\text{-Si(NCO)}_4$  im Festkörper (  $-173\text{ }^\circ\text{C}$  ) entlang  $[001]$ .

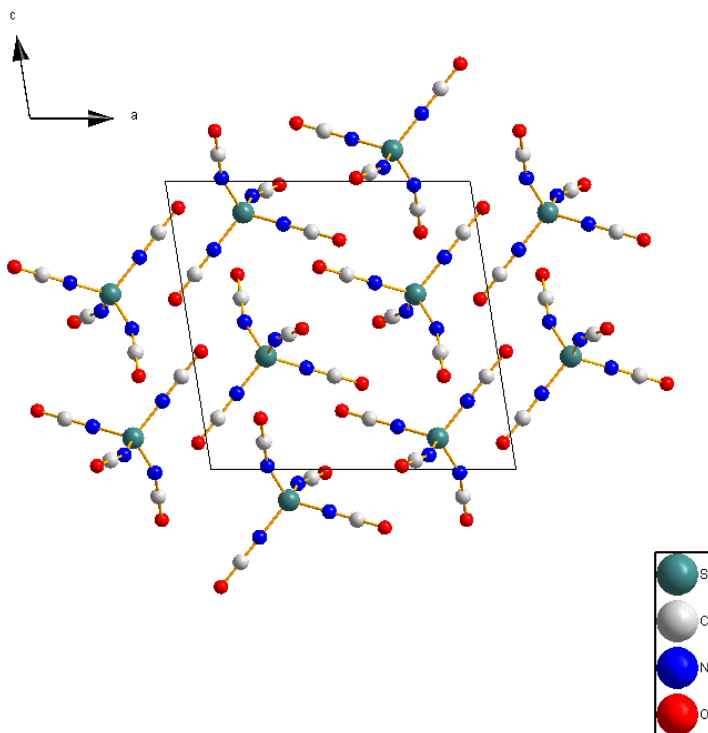


Abb. 9.1.3: Die Kristallstruktur von  $\beta\text{-Si(NCO)}_4$  im Festkörper (  $-33\text{ }^\circ\text{C}$  ) entlang  $[010]$ .



Tabelle 9.1.1. Kristallographische Daten für  $\beta$ -Si(NCO)<sub>4</sub>.

Chemische Formel	C <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Si	
Molmasse [g/mol]	196.17	
Temperatur [K]	250(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Kristallsystem	monoklin	
Zellkonstanten [Å, °]	a = 10.75(7)	β = 99.72(9)
	b = 7.24(4)	
	c = 10.42(6)	
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	799(9)	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.630 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.282	
F(000)	392	
Meßbereich der Datensammlung	1.92 to 14.85°.	
Indexbereich	-7 ≤ h ≤ 7, -5 ≤ k ≤ 5, -7 ≤ l ≤ 7	
Gesammelte Reflexe	1246	
Unabhängige Reflexe	301 [R(int) = 0.0525]	
Vollständigkeit der Daten bis theta = 14.85°	95.6 %	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	301 / 0 / 118	
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.814	
Finale Residualwerte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0355, wR2 = 0.0859	
Residualwerte (all data)	R1 = 0.0481, wR2 = 0.0983	
Min. und Max. Restelektronendichte [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.087 und -0.095	

Tabelle 9.1.2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) and äquivalente isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\beta$ -Si(NCO)<sub>4</sub>. U(eq) ist definiert als 1/3 der Spur des U<sup>ij</sup> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Si	2391(5)	1395(7)	8918(5)	119(2)
C(8)	487(19)	1490(20)	6770(20)	158(12)
N(2)	2775(17)	3540(20)	9502(17)	137(6)
N(3)	3657(12)	400(17)	8522(12)	128(5)
N(4)	1865(12)	250(20)	10120(14)	140(5)
N(5)	1239(17)	1420(30)	7633(17)	160(6)
O(1)	-287(14)	1590(30)	5908(15)	220(7)
O(2)	5397(12)	-982(18)	7972(11)	207(5)
O(3)	3726(13)	6317(15)	9884(15)	173(5)
O(4)	1885(13)	-1875(16)	11762(11)	186(5)
C(5)	1873(14)	-830(20)	10940(20)	142(9)
C(6)	4533(18)	-275(19)	8246(10)	128(6)
C(7)	3255(16)	4920(30)	9692(16)	133(11)

Tabelle 9.1.3. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für  $\beta$ -Si(NCO)<sub>4</sub>.

---

Si(1)-N(3)	1.653(15)
Si(1)-N(5)	1.664(15)
Si(1)-N(4)	1.676(13)
Si(1)-N(2)	1.695(17)
C(8)-N(5)	1.102(17)
C(8)-O(1)	1.121(18)
N(2)-C(7)	1.125(17)
N(3)-C(6)	1.140(15)
N(4)-C(5)	1.162(16)
O(2)-C(6)	1.139(15)
O(3)-C(7)	1.135(18)
O(4)-C(5)	1.138(16)
N(3)-Si(1)-N(5)	109.7(9)
N(3)-Si(1)-N(4)	111.6(7)
N(5)-Si(1)-N(4)	108.0(10)
N(3)-Si(1)-N(2)	109.2(8)
N(5)-Si(1)-N(2)	112.3(10)
N(4)-Si(1)-N(2)	106.0(8)
N(5)-C(8)-O(1)	179(2)
C(7)-N(2)-Si(1)	162.3(16)
C(6)-N(3)-Si(1)	179.6(13)
C(5)-N(4)-Si(1)	157.4(17)
C(8)-N(5)-Si(1)	178(3)
O(4)-C(5)-N(4)	179.1(17)
O(2)-C(6)-N(3)	178.7(14)
N(2)-C(7)-O(3)	179.2(16)

---

Tabelle 9.1.4. Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\beta\text{-Si(NCO)}_{4\#}$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Si	128(4)	100(4)	138(5)	21(3)	50(4)	10(3)
C(8)	160(40)	166(14)	160(30)	80(30)	50(20)	60(30)
N(2)	173(12)	80(18)	177(9)	32(15)	84(8)	15(12)
N(3)	133(14)	112(10)	156(9)	2(6)	77(8)	15(9)
N(4)	160(8)	103(14)	172(16)	40(9)	64(11)	19(10)
N(5)	170(20)	164(11)	142(16)	29(13)	-1(12)	35(12)
O(1)	172(14)	284(15)	198(16)	34(12)	12(9)	4(12)
O(2)	186(11)	268(12)	186(10)	-40(7)	86(8)	64(8)
O(3)	194(10)	89(12)	236(9)	10(10)	32(7)	7(9)
O(4)	253(10)	158(12)	159(11)	53(7)	66(8)	19(9)
C(5)	168(11)	70(20)	190(30)	26(12)	10(20)	26(15)
C(6)	160(20)	127(15)	108(10)	-23(10)	64(15)	19(14)
C(7)	190(30)	60(30)	170(19)	70(30)	100(20)	30(20)

Tabelle 9.1.5. Kristallographische Daten für  $\alpha$ -Si(NCO)<sub>4</sub>.

Chemische Formel	C <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Si	
Molmasse [g/mol]	196.17	
Temperatur [K]	173(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Raumgruppe	P-1	
Kristallsystem	triklin	
Zellparameter [Å, °]	a = 10.055(6)	α = 91.620(9)
	b = 10.502(6)	β = 92.316(9)
	c = 14.322(8)	γ = 99.683(10)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1488.6(15)	
Z	8	
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.751	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.303	
F(000)	784	
Thetabereich der Datensammlung	1.42 - 21.01°	
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -14 ≤ l ≤ 14	
Gesammelte Reflexe	8232	
Unabhängige Reflexe	8232 [R(int) = 0.0000]	
Vollständigkeit bis Theta = 21.01°	98.9 %	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	8232 / 0 / 470	
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.152	
Finale Residualwerte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0847, wR2 = 0.2027	
Residualwerte (all data)	R1 = 0.1354, wR2 = 0.2386	
Min. und Max. Restelektronendichte [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.401 und -0.387	

Tabelle 9.1.6. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\alpha$ -Si(NCO)<sub>4</sub>. U(eq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sup>ij</sup> Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	3691(3)	7150(2)	4334(2)	35(1)
Si(2)	-1243(3)	-2788(2)	3299(2)	34(1)
Si(3)	-4375(3)	-7598(3)	763(2)	35(1)
Si(4)	740(3)	-7459(3)	1771(2)	35(1)
N(1)	3231(8)	8443(7)	4808(5)	39(2)
N(2)	4133(7)	7444(7)	3244(5)	44(2)
N(3)	4954(7)	6668(7)	4946(5)	34(2)
N(4)	2393(8)	5933(8)	4326(6)	57(3)
N(5)	-5019(7)	-8031(6)	1773(5)	40(2)
N(6)	-3677(9)	-8789(8)	311(5)	60(3)
N(7)	-2596(8)	-3887(7)	3456(5)	40(2)
N(8)	-1639(8)	-1417(7)	2911(5)	43(2)
N(9)	-257(8)	-3416(7)	2551(5)	39(2)
N(10)	-391(7)	-2477(7)	4332(5)	39(2)
N(11)	-3234(8)	-6290(8)	940(6)	52(3)
N(12)	-5665(7)	-7312(7)	60(5)	43(2)
N(13)	1173(8)	-8677(7)	2356(5)	42(2)
N(14)	2005(8)	-6246(7)	1872(5)	42(2)
N(15)	333(7)	-7898(7)	658(6)	45(2)
N(16)	-610(8)	-6992(8)	2208(5)	50(2)
C(1)	1391(12)	5195(11)	4189(6)	42(3)
O(1)	391(7)	-5554(6)	4079(4)	52(2)
O(2)	7038(7)	7084(6)	5814(5)	55(2)
O(4)	4430(6)	8589(6)	1866(4)	47(2)
O(5)	-5261(6)	-8948(6)	3264(4)	48(2)
O(6)	-1403(7)	-4741(7)	465(4)	56(2)
O(7)	-2560(7)	239(6)	2208(5)	66(2)
O(8)	-6551(6)	-6848(6)	-1416(4)	52(2)
O(9)	-2360(7)	-9914(6)	-621(5)	58(2)
O(11)	1686(7)	-10602(7)	2949(5)	58(2)
O(12)	-2333(6)	-6989(6)	3276(5)	48(2)
O(13)	278(6)	-1178(6)	5701(4)	45(2)
O(14)	1377(6)	-3149(6)	1415(5)	51(2)
O(15)	3718(6)	-4731(6)	1221(4)	47(2)

O(16)	732(6)	-8720(6)	-838(5)	56(2)
C(2)	5989(13)	6911(8)	5372(7)	42(3)
O(3)	3392(7)	10552(6)	5457(5)	63(2)
C(3)	3333(9)	9499(11)	5133(7)	37(2)
C(4)	4266(8)	8020(9)	2566(7)	34(2)
C(5)	-3004(11)	-9329(10)	-177(7)	41(3)
C(7)	-2321(11)	-5536(11)	686(6)	43(3)
C(6)	-5107(8)	-8496(8)	2534(8)	34(2)
C(8)	-2124(9)	-609(10)	2550(6)	35(2)
C(9)	-6078(9)	-7077(9)	-697(8)	40(3)
O(10)	-4643(7)	-5283(6)	3037(4)	41(2)
C(11)	1423(9)	-9641(10)	2644(7)	36(2)
C(12)	-3624(13)	-4576(10)	3234(6)	37(3)
C(13)	-1465(12)	-6997(9)	2757(7)	41(3)
C(14)	-71(9)	-1781(9)	5010(8)	32(2)
C(15)	571(10)	-3251(9)	1979(8)	45(3)
C(16)	2844(10)	-5504(10)	1540(7)	37(3)
C(17)	555(9)	-8317(9)	-89(8)	39(3)

---

Tabelle 9.1.7 Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] für  $\alpha\text{-Si(NCO)}_4$ .

---

Si(1)-N(1)	1.644(8)
Si(1)-N(2)	1.663(8)
Si(1)-N(4)	1.666(9)
Si(1)-N(3)	1.670(8)
Si(2)-N(7)	1.657(8)
Si(2)-N(8)	1.661(8)
Si(2)-N(10)	1.675(8)
Si(2)-N(9)	1.682(8)
Si(3)-N(11)	1.641(8)
Si(3)-N(5)	1.653(8)
Si(3)-N(6)	1.662(9)
Si(4)-N(14)	1.641(7)
N(1)-Si(1)-N(2)	109.5(4)
N(1)-Si(1)-N(4)	108.7(4)
N(2)-Si(1)-N(4)	109.6(4)
N(1)-Si(1)-N(3)	112.5(4)
N(2)-Si(1)-N(3)	110.1(4)
N(4)-Si(1)-N(3)	106.3(4)

---



Tabelle 9.1.8 Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\alpha\text{-Si(NCO)}_4$ .

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Si(1)	37(2)	40(2)	30(2)	0(1)	2(1)	14(2)
Si(2)	44(2)	34(2)	27(2)	0(1)	1(1)	13(2)
Si(3)	34(2)	48(2)	27(2)	7(1)	1(1)	14(2)
Si(4)	37(2)	43(2)	25(2)	2(1)	3(1)	12(2)
N(1)	50(5)	33(5)	35(5)	-5(4)	-7(4)	14(5)
N(2)	65(6)	51(5)	22(5)	7(4)	7(4)	27(5)
N(3)	33(5)	44(5)	27(5)	-2(4)	-10(4)	13(4)
N(4)	26(6)	65(6)	77(7)	-11(5)	-2(5)	4(5)
N(5)	42(5)	41(5)	39(5)	11(4)	-2(4)	14(4)
N(6)	88(8)	76(7)	28(6)	6(5)	13(5)	48(6)
N(7)	44(6)	42(5)	33(5)	10(4)	-6(4)	8(5)
N(8)	65(6)	39(5)	29(5)	0(4)	8(4)	21(5)
N(9)	58(6)	40(5)	25(5)	7(4)	3(4)	26(5)
N(10)	47(5)	42(5)	30(5)	-8(4)	1(4)	15(4)
N(11)	30(5)	74(6)	46(6)	17(5)	1(4)	-14(5)
N(12)	45(5)	57(5)	30(5)	11(4)	-3(4)	18(5)
N(13)	52(6)	40(5)	38(5)	9(4)	10(4)	23(5)
N(14)	34(5)	53(6)	36(5)	12(4)	4(4)	-6(5)
N(15)	56(6)	53(5)	29(5)	0(4)	3(4)	17(5)
N(16)	47(6)	71(6)	33(5)	0(4)	12(4)	16(5)
C(1)	40(7)	63(8)	25(6)	15(6)	-5(6)	19(6)
O(1)	41(5)	55(5)	54(5)	11(4)	-8(4)	-6(4)
O(2)	57(5)	67(5)	43(5)	-6(4)	-7(4)	14(4)
O(4)	67(5)	46(4)	33(4)	4(3)	9(4)	19(4)
O(5)	54(5)	60(5)	30(4)	6(4)	10(3)	8(4)
O(6)	43(5)	75(5)	46(5)	2(4)	8(4)	-5(4)
O(7)	75(6)	57(5)	74(5)	18(4)	-5(4)	38(5)
O(8)	38(4)	75(5)	43(5)	12(4)	-15(4)	11(4)
O(9)	61(5)	66(5)	54(5)	-9(4)	7(4)	36(5)
O(11)	63(5)	58(5)	59(5)	20(4)	6(4)	22(5)
O(12)	41(5)	66(5)	40(4)	4(4)	6(3)	19(4)
O(13)	49(5)	52(4)	35(4)	-5(4)	1(3)	15(4)
O(14)	40(5)	62(4)	55(5)	1(4)	12(4)	13(4)
O(15)	30(4)	66(5)	43(4)	5(4)	-2(3)	1(4)
O(16)	70(5)	76(5)	25(4)	-5(4)	5(4)	28(4)

C(2)	70(9)	26(6)	30(7)	-5(5)	5(6)	12(6)
O(3)	80(6)	44(5)	65(5)	-5(4)	27(4)	5(5)
C(3)	26(6)	47(7)	40(7)	16(6)	10(5)	3(6)
C(4)	31(6)	47(7)	28(7)	-10(5)	0(5)	22(5)
C(5)	42(8)	48(7)	33(7)	5(5)	-9(5)	7(6)
C(7)	38(8)	65(8)	25(6)	1(6)	-14(6)	11(6)
C(6)	25(6)	36(6)	44(7)	7(5)	5(5)	10(5)
C(8)	30(6)	36(6)	37(7)	5(5)	6(5)	-2(6)
C(9)	24(7)	49(7)	48(8)	-7(6)	-14(5)	13(5)
O(10)	52(5)	40(4)	33(4)	2(3)	-8(3)	13(4)
C(11)	30(6)	41(7)	36(7)	-8(6)	10(5)	6(6)
C(12)	62(9)	34(7)	19(6)	0(5)	-7(6)	25(6)
C(13)	56(8)	34(6)	33(7)	-5(5)	-11(6)	14(6)
C(14)	30(6)	30(6)	40(7)	12(5)	5(5)	11(5)
C(15)	42(8)	46(7)	47(8)	9(6)	5(6)	6(6)
C(16)	28(7)	58(7)	28(6)	0(5)	-3(5)	16(6)
C(17)	25(6)	46(7)	43(8)	19(6)	3(5)	-6(5)

---

## Die katalytische Umwandlung von Si(NCO)<sub>4</sub> in ein Polycarbodiimid

### Synthese

Katalytische Mengen (0.2 g) von PMO (1-Phenyl-3-methyl-2-phospholene-1-oxid, siehe Anhang) wurden in 20 ml absolutem Toluol (A), Decalin (B) oder Dodecan (C) gelöst. 2 g Si(NCO)<sub>4</sub> wurden zugefügt. Die klare farblose Lösung wurde für 3 Tage unter Rückfluss erhitzt. (Siedepunkte: A: 111 °C, B: 190 °C, C: 216 °C). Über dem Rückflusskühler war ein Blasenähler angebracht. Ein schwacher aber konstanter Gasstrom wurde bemerkt. Wurde das Öl im Blasenähler gegen eine Lösung von Ba(OH)<sub>2</sub> ausgetauscht, bildete sich ein Niederschlag. Das entstehende Gas wurde als CO<sub>2</sub> identifiziert. Während der Reaktion schied sich in der zuerst homogenen Lösung ein hellgelbes (im Falle des Dodecan ein orange-gelbes) Material ab. Dieses wurde von der leicht gelblichen Lösung abgetrennt und mit Pentan gewaschen. Anschließend wurde für 12 h bei RT unter dynamischem Vakuum getrocknet. Das Produkt war sehr feuchtigkeitsempfindlich.

Es wurden auch Versuche in noch höher siedenden Alkanen durchgeführt. Durch die mangelnde Löslichkeit des PMO führten diese Experimente zu keinen befriedigenden Ergebnissen.

### Analyse

Das Produkt war amorph (XRD). Das Raman-Spektrum zeigte keine Banden, was auf die starke Photolumineszenz des Produktes zurückzuführen war. Das Ergebnis der IR-Spektroskopie ist in Abb. 6.9.4 zu sehen. Der Einfluß der Reaktionstemperatur ist deutlich zu erkennen. Die Umwandlung der Isocyanate zu den Carbodiimiden erfolgte in den Versuchen mit dem hochsiedenden Dodecan am besten. Dies kann sehr klar am Abbau der Bande bei 2275 cm<sup>-1</sup> (Isocyanat-Funktion) bzw. dem Anwachsen der Bande bei 2180 cm<sup>-1</sup> (Carbodiimid-Schwingung) verfolgt werden.

Da die Reaktion im Falle C somit am effizientesten lief, wurden weitere Analysen ausschließlich an den Produkten der Reaktion in Dodecan durchgeführt.

Ein <sup>29</sup>Si-MAS-NMR erbrachte keine klaren Daten. Es konnte nur ein sehr schwaches und breites Signal zwischen -100 und -110 ppm erkannt werden. Die exakte Position war von der angewandten Untergrundkorrekturprozedur abhängig. Unabhängige Untersuchungen von *Riedel et al.* fanden allerdings auch ein äußerst schwaches Signal bei -104 ppm. Für

Polysilylcarbodiimide, welche nach der Methode von *Pump* und *Rochow* hergestellt wurden soll dieser Wert charakteristisch sein [4].

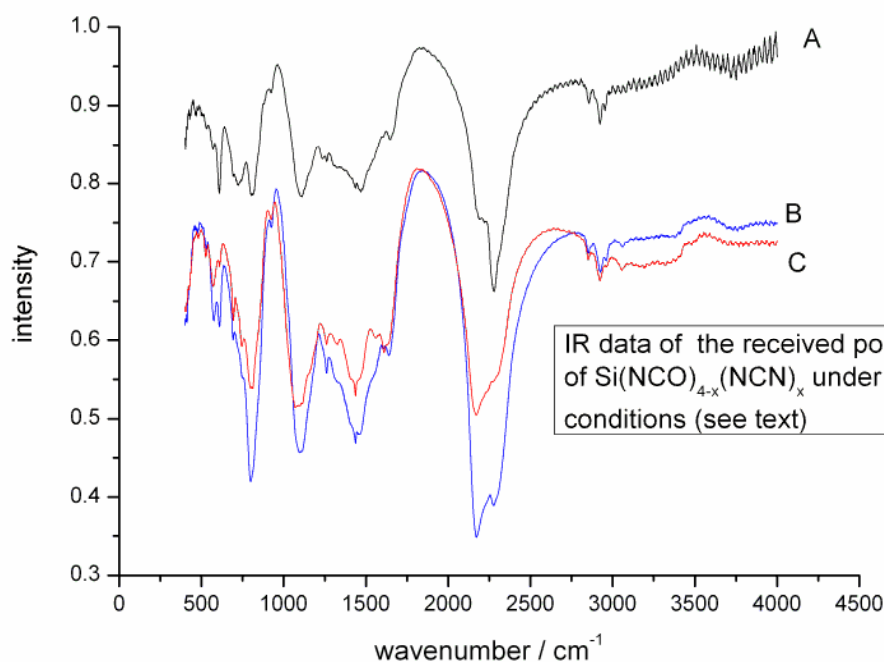


Abb. 9.1.4: Die IR-Spektren der Polymere, hergestellt in Toluol (A), in Decalin (B) and in Dodecan (C).

Eine Elementanalyse (Si, N, C, O) war mit mehreren Schwierigkeiten verbunden. Sie wurden letztlich mit freundlicher Unterstützung von Herrn Dr. Kaiser (Max-Planck-Institut für Metallforschung, PML) durchgeführt.

Das Material war äußerst feuchtigkeitsempfindlich. An der feuchten Luft zersetzte es sich innerhalb von Sekunden sehr stürmisch (Gasentwicklung). Dabei entstand ein klebriger farbloser Feststoff. Selbst in einer Handschuhbox (Ar-Atmosphäre) konnte das Material nicht lange aufbewahrt werden. Offene Lagerung in der Box für ca. 3 h führte zu einem konstanten Abbau von Stickstoff, was durch mehrere hintereinander erfolgte Analysen am gleichen Material belegt wurde. Diese Empfindlichkeit wurde noch dadurch bewiesen, dass die Werte nach dem Mörsern der Probe anders ausfielen als bei ungemörserter Proben. Somit muß festgehalten werden, dass selbst mit einer optimal regulierten Handschuhbox der Empfindlichkeit der Silylcarbodiimide nicht wirkungsvoll entgegengewirkt werden konnte. Analysen wurden so schnell wie möglich durchgeführt, d.h. Einwaage erfolgte zügig und ohne Mörsern der Probe. Die präparierten Proben wurden sofort gemessen. Es ergaben sich

folgende Werte: **B** (Si: 17.8 %, N: 28.5 %, C: 31.1 %, O: 21.0 %, H: 1.6 %) und **C** (Si: 14.95 %, N: 26.67 %, C: 38.74 %, O: 14.8 %, H: 3.0 %). Interessant ist das Verhältnis Stickstoff zu Sauerstoff: **B** N/O: 1.36, **C** N/O: 1.80. Eine exakte Auswertung war schwierig. Definitiv war Sauerstoff in der Probe vorhanden. Nach den Ergebnissen der IR-Spektroskopie resultierte dieser von zurück gebliebenen NCO-Gruppen, welche katalytisch nicht vernetzt werden konnten. Das Polymer ist höchstwahrscheinlich gemäß  $\text{Si}(\text{NCO})_x(\text{NCN})_y$  strukturiert. Dabei wird x mit steigender Temperatur immer kleiner, y wächst an. Dies lässt sich an den N/O-Werten nachweisen. Allerdings konnte der Einfluss von störenden Hydrolysereaktionen nicht ausgeschlossen werden. Es kann aber schon hier festgehalten werden, dass zu keinem Zeitpunkt (auch nicht bei höheren Temperaturen) Hinweise auf  $\text{SiO}_2$  gefunden wurden. Dies spricht gegen eine signifikante Hydrolysereaktion. Da aber die Elementanalyse keine relevanten Fakten lieferte, wurde in nachfolgenden Präparationen des Polymers auf eine Isolierung verzichtet. Alle Syntheseschritte wurden so weit möglich ausschließlich mit der Schlenck-Technik durchgeführt.

Die Dichte des amorphen Polymers C wurde gemessen, und es ergab sich ein Wert von  $1.56 \text{ g/cm}^3$ . Dieser Wert ist ein bisschen höher, aber dennoch vergleichbar mit dem berechneten Wert für kristallines  $\text{Si}(\text{NCN})_2$  ( $1.51 \text{ g/cm}^3$ ).

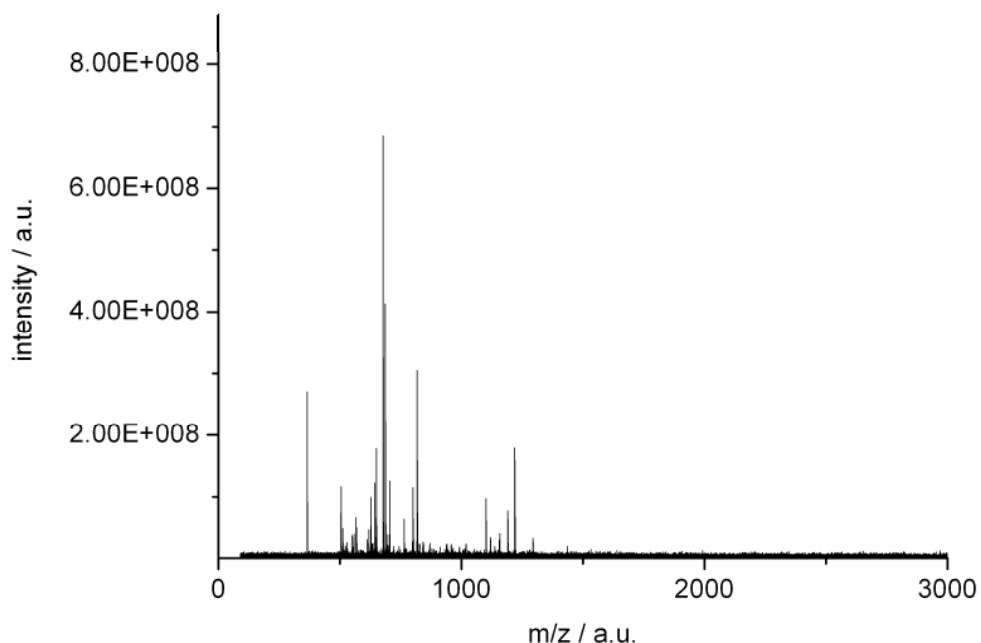


Abb. 9.1.5: MALDI-ToF des Polysilycarbodiimides.

Das Spektrum der MALDI-ToF-MS ist in Abb. 9.1.5 dargestellt. Die verwendete Matrix war DCTB (*trans*-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile). Als höchste Masse konnte 2566 m/z identifiziert werden (sehr schwaches Signal), ein sehr prominentes Signal fand sich bei 1219 m/z. Unter Berücksichtigung der idealisierten Formel  $\text{Si}(\text{NCN})_2$  beträgt der Oligomerisierungsgrad somit mindestens 24.

Die thermische Stabilität des Polymers wurde mittels DTA untersucht (Abb. 9.1.6). Bis 1000 °C verlor das Material ca. 60 % seines ursprünglichen Gewichtes. Zu keinem Zeitpunkt wurde ein Stabilitätsplateau erreicht, d.h. es fand ein konstanter Massenabbau statt. Anschließend wurde das Verhalten der Probe bei noch höheren Temperaturen analysiert. Eine DTA bis 2000 °C ergab, dass bei 1400 °C ein weiterer geringer Massenverlust (2 %) auftrat. Bis 2000 °C betrug die keramische Ausbeute 36 %.

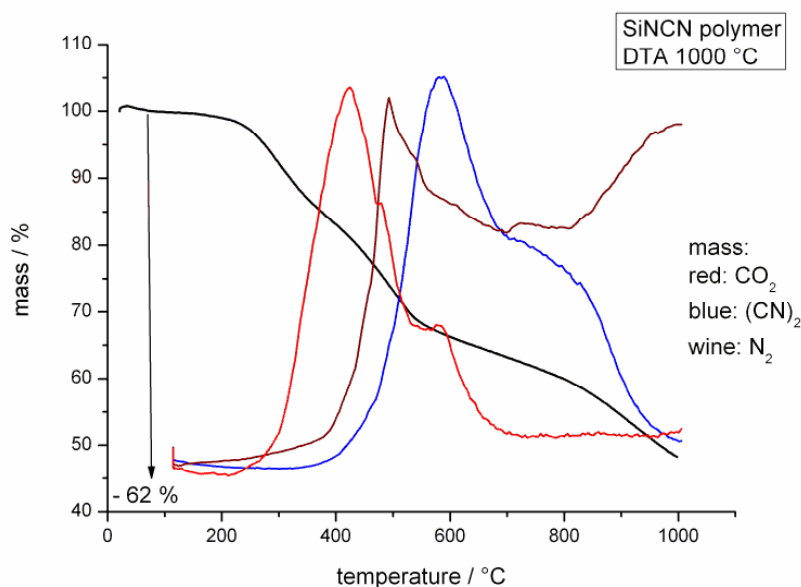


Abb. 9.1.6: DTA-TG-MS des polymeren Silylcarbodiimides: Bis 1000 °C betrug der Massenverlust ca. 60 %. (Die MS-Daten sind in qualitativer Darstellung angegeben).

### Die Produkte der Thermolyse

Die Thermolyse des Si-N-C-O-Polymers bis 1000 °C lieferte ein schwarzes amorphes Pulver. Die Thermolyse bis 2000 °C ergab einen farblosen kristallinen Feststoff. Dieser wurde als kubisches SiC identifiziert (*F*-43*m*,  $a = 4.361 \text{ \AA}$ ) (Abb. 9.1.7). Es wurde keine andere Phase gefunden, was auch durch eine TEM/ED-Analyse bestätigt wurde. Auch eine Elementanalyse

bestätigte dies (gefunden (berechnet für SiC): Si: C: 29.95 wt% (29.96 wt%), O: 0.54 wt% (0 wt %), N: 0.08 wt% (0 wt %). Bis 1450 °C waren die Proben dunkel gefärbt. Vergleichende Raman-Spektren wurden für Proben ausgelagert bei 1000 °C, 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C and 2000 °C aufgenommen (Abb. 9.1.8). Bis 1400 °C waren die Spektren wenig strukturiert. Ab dieser Temperatur konnten Banden bei 1200 cm<sup>-1</sup> und 1700 cm<sup>-1</sup> identifiziert werden. Ab 1500 °C zeigten sich vier Banden. Die Banden bei 1322 cm<sup>-1</sup> und 1587 cm<sup>-1</sup> belegten zweifelsfrei die Anwesenheit von graphitischem Kohlenstoff. Die Banden bei 779 cm<sup>-1</sup> und 950 cm<sup>-1</sup> bewiesen die Präsenz von SiC [5]. Ab 2000 °C waren die Banden des freien Kohlenstoffes komplett verschwunden. Es lagen folgende Banden vor (in cm<sup>-1</sup>): 970, 798, 768, 600, 200. Diese Werte sind typisch für kubisches SiC, welches strukturelle Unregelmäßigkeiten/Störstellen zeigt [5].

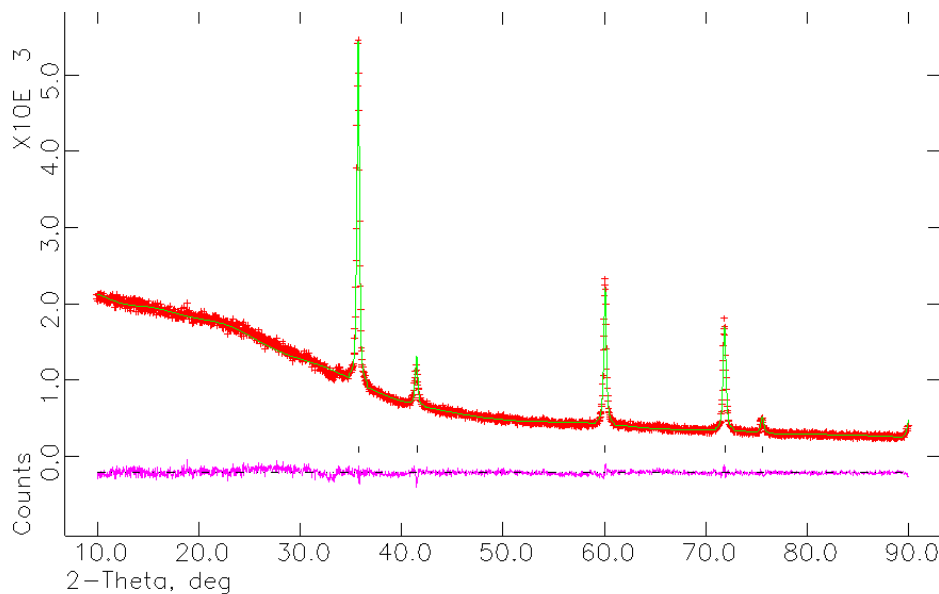
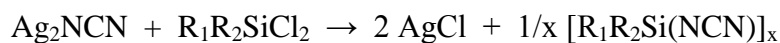


Abb. 9.1.7: LeBail-Anpassung des Diffraktogrammes des SiC erhalten bei  $T = 2000\text{ °C}$ : kubisch,  $a = 4.36\text{ Å}$ .

## Diskussion

Silylcarbodiimide wurden bereits von *Pump* und *Rochow* [4] hergestellt und fanden sporadisch Erwähnung im generellen Kontext der Polycarbodiimide [6].



Später wurde dieser Ansatz von *Goretsov et al.* aufgegriffen. Diese Gruppe synthetisierte Silylcarbodiimide mit Hilfe des Bis-trimethylsilyl-carbodiimides [7].

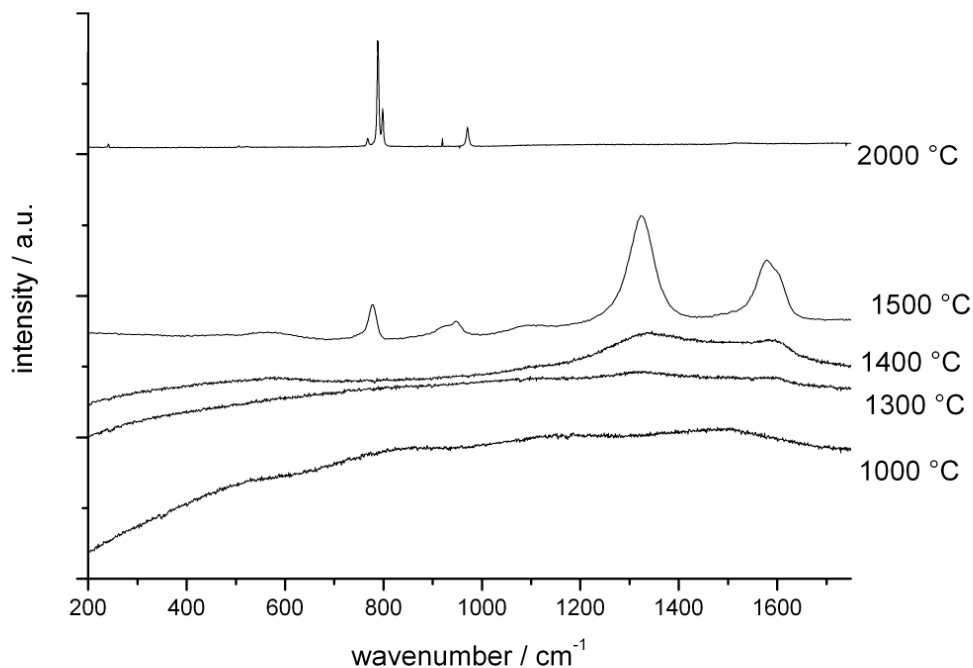
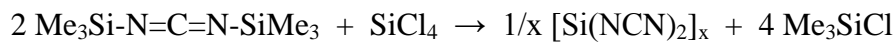
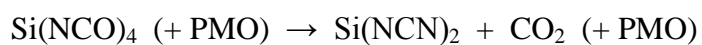


Abb. 9.1.8: Raman-Spektren der Feststoffe nach Aufheizen auf verschiedene Temperaturen.

Die Gruppe um *Riedel et al.* benutzte nun den *Goretsov*schen Ansatz zur Herstellung (amorpher) nicht-oxidischer Keramiken verschiedener Elemente (Si, B, Ti, P etc.) [8]. Die erhaltenen Polymere wurden bei höheren Temperaturen thermolysiert. Während alle bisher bekannten Produkte amorphe Netzwerke lieferten, konnte das  $\text{Si}(\text{NCN})_2$  kristallin erhalten werden [9]. Die Problematik der Deutung des  $\text{Si}(\text{NCN})_2$  wurde schon im letzten Kapitel erörtert. Diese Problematik erfährt nun weitere Brisanz, da es mit dem in diesem Kapitel beschriebenen Weg auch nicht gelang, die Verbindung  $\text{Si}(\text{NCN})_2$  kristallin zu erhalten.

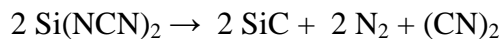


Die Thermolyse des auf diesem Weg präparierten Polysilylcarbodiimides lieferte kein stabiles Abbauprodukt. Somit kommt als weiterer Aspekt zur  $\text{Si}(\text{NCN})_2$ -Problematik hinzu, dass der



Syntheseweg einen entscheidenden Einfluss auszuüben scheint. Die Dichte des hergestellten amorphen Polysilylcarbodiimides ist aber mit der des kristallinen  $\text{Si}(\text{NCN})_2$  gut vergleichbar. Unter welchen exakten Bedingungen das Polymer zur Kristallisation zu bringen ist, bedarf weiterer Untersuchungen.

*Pump* und *Rochow* [4] fanden bei ihren Experimenten Oligomerisierungsgrade zwischen 6 und 9. Ihre Produkte waren fast farblose (manchmal visko-elastische) Massen welche in Ether bzw. Aceton löslich waren. Im vorliegenden Fall wurden tiefgelbe oder orange-gelbe Produkte erhalten, die weder Löslichkeit noch elastische Eigenschaften zeigten. Der Oligomerisierungsgrad wurde mit 24 beziffert. Diese hier erhaltenen anorganischen Makromoleküle, welche noch NCO-Gruppen beinhalten, wurden schließlich thermisch weiter verknüpft bzw. abgebaut. In diesem bis 1000 °C konstant verlaufendem Prozess entstanden  $\text{CO}_2$  und schließlich  $\text{N}_2$  und  $(\text{CN})_2$ . Somit zeigen die anorganischen Polycarbodiimide das gleiche Verhalten wie die organischen Derivate. Die Pulver färbten sich dabei mehr und mehr schwarz. Die keramische Ausbeute betrug 36 %. Unter Zugrundelegung der idealen Zersetzungsreaktion zu reinem SiC ergäbe sich eine keramische Ausbeute von 37 %.



Die Reaktion läuft aber sicherlich komplizierter, was aus der beginnenden Schwarzfärbung ab 1000 °C hervorgeht. Graphitischer Kohlenstoff konnte allerdings erst ab 1400 °C mittels Raman-Spektroskopie zweifelsfrei belegt werden. Ab 2000 °C lag kristallines SiC als einzige Phase vor. Zu keinem Zeitpunkt konnten Hinweise auf  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gefunden werden.

Dieser merkwürdige Befund konnte im Rahmen dieser Arbeit erst nicht interpretiert werden. Ein Erklärungsansatz für die Präsenz eines „gap“ zwischen 1000 °C und 1400 °C, in dem keine bekannte Verbindung kristallographisch oder spektroskopisch zugeordnet werden konnte, war nicht zu finden. Alle Ergebnisse deuten auf ein amorphes und homogenes Si-C-N Netzwerk hin. Dass C-N-Bindungen bis zu so hoher Temperatur stabil sein können, fand keine Untermauerung durch die Untersuchungen zu binären C-N-Phasen. Allerdings wurde inzwischen im AK Jansen an vergleichbaren Systemen der Beweis erbracht, dass C-N-Bindungen in einem komplexeren Netzwerk durchaus auch jenseits der 1000 °C stabilisiert werden können [10]. Die Ergebnisse dieser Arbeit stehen mit dieser Erkenntnis nicht im Widerspruch.

## Fazit

Die Synthese von phasenreinem SiC ausgehend von molekularem  $\text{Si}(\text{NCO})_4$  stellt eine interessante Alternative zu bereits bekannten Zugangswegen zu nicht-oxidischen Keramiken dar. Ausgehend von der ursprünglichen Idee zur  $\text{C}_3\text{N}_4$ -Forschung, konnte der Ansatz auf Si-haltige Systeme übertragen werden. Inwiefern neben reinen Carbiden auch Carbonitride anderer Elemente isolierbar sind, muss weiter untersucht werden. Da in der Tat viele Isocyanate zugänglich sind (z.B.  $\text{B}(\text{NCO})_3$ ,  $\text{P}(\text{NCO})_3$ ,  $\text{Ge}(\text{NCO})_3$  etc.) ergibt sich somit ein genereller Zugang zu nicht-oxidischen Netzwerken. Interessant ist hierbei die vollkommene Abwesenheit von Wasserstoff.

## Literatur

- [1] F. A Miller, G. Carlson, *Spectrochim. Acta*, 1961, 17, 977
- [2] G. R. Holzman, P. C. Lauterbur, J. H. Anderson, W. Koth, *J. Chem. Phys.*, 1956, 25/1, 172
- [3] C. Zanchini, A. Crispini, *J. Mol. Structure*, 2004, 682, 17
- [4] J. Pump, E. G. Rochow, *Z. anorg. Allg. Chem.*, 1964, 330, 101-106
- [5] Y. Ward, R. J. Young, R. A. Shatwell, *J. Mater. Sci.*, 2001, 36, 55
- [6] H. G. Khorana, *Chem. Rev.*, 1953, 53/2, 145
- [7] A. S. Goretsov, V. P. Kozyukov, I. A. Votokov, S. V. Sheludyakova, Y. I. Dergunov, V. F. Mironov, *Russian Chem. Rev.*, 1982, 51, 485
- [8] R. Riedel, E. Kroke, A. Greiner, A. O. Gabriel, L. Ruwisch, J. Nocolich, *Chem. Mater.*, 1998, 10, 2964-2979
- [9] R. Riedel, A. Greiner, G. Miehe, W. Dessier, H. Fuess, J. Bill, F. Aldinger, *Angew. Chem.-Int. Ed.*, 1997, 36/6, 603
- [10] Y. H. Sehlleier, A. Verhoeven, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 3600

## 10. Kapitel: Untersuchungen zur Darstellung multinärer Nitride über molekulare Vorstufen

Wie in der Einleitung ausführlich dargelegt, ist die Synthese kristalliner ternärer/multinärer Nitride aus molekularen metallorganischen Vorstufen bisher nie gelungen. Das Hauptproblem liegt in der unvollständigen Entfernung der organischen Liganden. Diese werden unter inerten Bedingungen nicht „verbrannt“ und führen somit zur Bildung von freiem Kohlenstoff. Diese hochdisperse Verunreinigung können schließlich zur Carbid-Bildung führen.

Somit müssen grundlegende Studien zur Reaktivität geeigneter metallorganischer Vorstufen durchgeführt werden. Einschlägige Arbeiten von *Wittig*, *Gilham*, *Bickelhaupt* und *Grignard* erleichterten diese Aufgabe ungemein.

Der grundsätzliche, ursprüngliche Gedankengang bestand in einer Aufweitung des Systems Si-B-N-C, welches im AK *Jansen* sehr gut untersucht wurde. Zielsetzung war der Einbau von Metallatomen. Es stellte sich jedoch sehr bald heraus, dass die Amide der Metalle und die „Amide“ des Siliciums keine vergleichbare Reaktivität aufzeigen. So ist  $\text{Si}_2\text{N}_2(\text{NH})$  (ein Imid) noch bei Temperaturen stabil, bei denen die meisten nitrid-reichen Metallnitride schon zerfallen sind. Diese orientierenden Voruntersuchungen, welche nur  $\text{Si}_2\text{N}_2(\text{NH})$  gemischt mit binären Metallnitriden lieferten, zeigten, dass dieser Ansatz revidiert werden muss und Studien zur Reaktivität der ins Auge gefassten molekularen Precursoren nötig sind.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen führten schließlich zur Darstellung des ersten kristallinen Nitrides, welches aus einer metallorganischen Verbindung erhalten worden war. Dieses Resultat war bis zum Jahre 2008 einzigartig.

## 10.1 Untersuchungen im System Ge-W-N

Wie aus der Einleitung hervorgeht, ist die Verwendung von <sup>t</sup>Butyl-Liganden besonders geeignet. Sie schützen effizient das Metall-Stickstoff-Gerüst, zerfallen im Idealfall nur in gasförmige Produkte und liefern im Vergleich zu anderen Alkylamiden bei der Thermolyse das niedrigste C/N-Verhältnis. Dennoch, wie bereits angedeutet, kann die Größe der <sup>t</sup>Butylgruppe auch als nachteilig interpretiert werden. Die sterische Abschirmung, bedingt durch die Kohlenwasserstoffhülle, könnte den Angriff von Ammoniak erschweren und somit die effiziente Transaminierung zum Austausch aller Kohlenstoffreste verhindern. Dieser bis dato vermutete Nachteil sollte vorab durch eigene Versuche verifiziert oder falsifiziert werden.

Als integraler Bestandteil aller untersuchten Systeme wird das Element Wolfram gewählt. Dieses Element bildet relativ leicht binäre Carbide (WC, W<sub>2</sub>C), welche einfach mittels Pulverdiffraktometrie identifiziert werden können. Wolfram wirkt somit wie ein „Kohlenstoff-Sensor“, und die An- oder Abwesenheit von Wolframcarbiden gestattet eine schnelle Interpretation des Erfolges der erwünschten *vollständigen* Transaminierung.

Vor den Untersuchungen an den jeweiligen ternären Systemen, wurden wichtige Intermediate, ein homometallischer bzw. heterometallischer W-<sup>t</sup>Butylamido-Komplex untersucht. Dies erfolgt durch Studien am molekularen W(NH<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> [Bis(tert-butylimido)bis(tert-butylamido)wolfram] bzw. dessen Lithiumsalz Li<sub>2</sub>W(N<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>. Germanium wurde als Gegenmetall verwendet.

### Anmerkung

Im Rahmen der Arbeit konnte keine heterometallische Verbindung des Types SiW<sub>2</sub>(N<sup>t</sup>Bu)<sub>8</sub> hergestellt werden. Alle Versuche, durch Umsatz von Li<sub>2</sub>W(N<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> + SiCl<sub>4</sub> eine komplexe molekulare Verbindung zu erhalten, scheiterten. Stets wurde nur LiNH<sup>t</sup>Bu (Lithiumbutylamid) isoliert (siehe Anhang). Eine analoge Beobachtung wurde (abgeschwächt) auch im System Sn-W-N gemacht (siehe dort). Nach der Literatur besteht ein Erklärungsansatz in der Tatsache, dass Mischungen von LiCl/SiCl<sub>4</sub> effektive Reagenzien zur „Etherspaltung“ sind, d.h. das Lösemittel angreifen (siehe R. Schwarz, W. Kuchen, Angew. Chem. Int. Ed. 1955, 67, 347)

## **W(NH<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>**

### **Synthese**

Die Synthese von W(NH<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> erfolgte nach der allgemeinen Amid-Synthesevorschrift wie von Nugent beschrieben [1]. Frisch sublimiertes WCl<sub>6</sub> (Abtrennung von WO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) wurde in wasserfreiem n-Pentan suspendiert und mit überschüssigem <sup>t</sup>Butylamin (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>2</sub>) versetzt. Die Zugabe erfolgte langsam unter Kühlung (Eisbad).



Der Ansatz wurde auf RT aufgewärmt und 12 h gerührt. Kürzere Rührzeiten reduzierten die Ausbeute signifikant. Die Suspension wurde gefiltert und die erhaltene Lösung aufbewahrt. Der abgetrennte Feststoff wurde für 6 h einer kontinuierlichen Extraktion mit Pentan unterzogen (Soxhlet-Extraktor). Die vereinten Pentanlösungen wurden eingeeengt und das leicht-bräunliche Produkt aus siedendem Hexan umkristallisiert. Man erhielt einen farblosen Feststoff. Die Ausbeute war quantitativ bei Verwendung der Soxhlet-Methode, anderenfalls lag sie bei 70 %. Das Produkt war feuchtigkeitsempfindlich und färbte sich an der Luft rasch gelb.

### **Analyse**

Nach der <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR-Analyse war das erhaltene Produkt rein (<sup>1</sup>H: 1.28 ppm, 1.46 ppm; <sup>13</sup>C: 66.4 ppm, 53.6 ppm, 34.2 ppm, 34.1 ppm). Die Aussage Nugents, dass eine weitere Verbindung entsteht, konnte nicht bestätigt werden. Die GC-MS-Analyse ergab die korrekte molare Masse (beobachtet: 470 m/z, berechnet 470 g/mol). Pulverproben wurden durch langsames Einengen von Lösungen in Pentan erhalten. Das Lösemittel wurde durch einen kräftigen Strom von Argon abgeblasen. Nach 12 h erhielt man ein trockenes kristallines Pulver. Beim Abziehen des Lösemittels unter dynamischem Vakuum wurden amorphe Proben erhalten. Durch Indizierung der Pulverdaten konnte eine monokline Symmetrie belegt werden (Abb. 10.1.1).

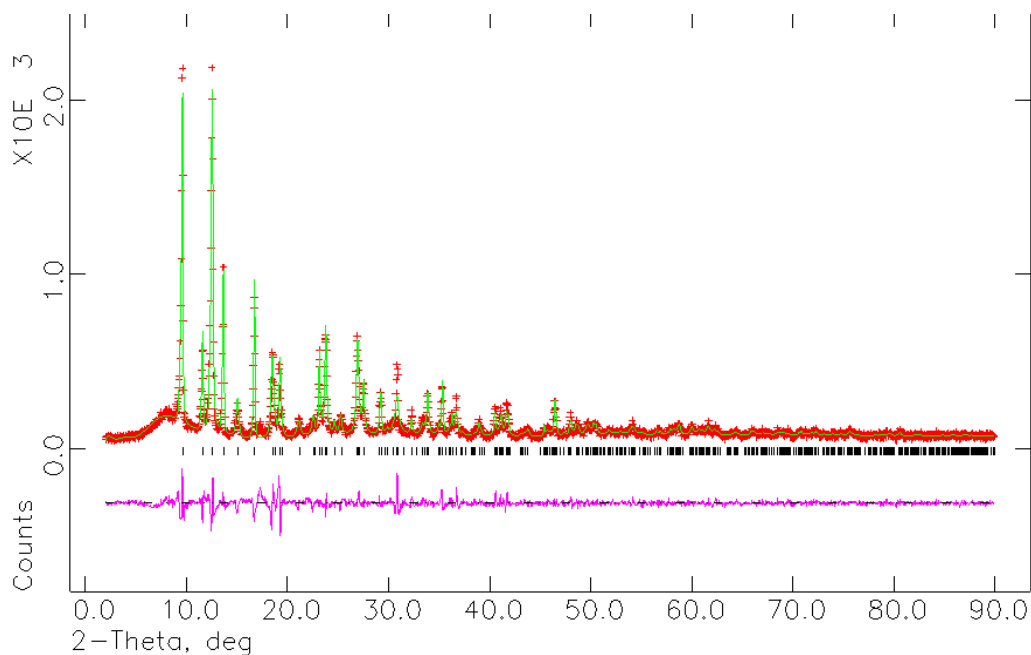


Abb. 10.1.1: Diffraktogramm von  $W(NH^tBu)_2(N^tBu)_2$ : monoklin,  $a = 7.88(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.21(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.86(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.5(1)^\circ$ .

### Kristallstruktur von $W(NH^tBu)_2(N^tBu)_2$

Geeignete Einkristalle wurden durch Kühlung einer Lösung in Hexan erhalten. Nach mehreren Tagen im Kühlschrank ( $4^\circ \text{C}$ ) wurden farblose Kristalle durch Dekantieren isoliert. Durch Indizierung erhielt man zuerst eine orthorhombische Zelle ( $Cmcm$  oder  $Cmc2_1$ ,  $a = 18.209(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.286(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.727(8) \text{ \AA}$ ;  $V = 2152.22(2) \text{ \AA}^3$ ). Mit dieser Metrik ließ sich die molekulare Verbindung allerdings nur mit einem Fehlordnungsmodell beschreiben. Durch die aus den Pulverdaten gewonnenen Parameter konnte schließlich eine Strukturlösung ohne Fehlordnung erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert mit monokliner Symmetrie ( $P2_1$  (No. 4),  $a = 7.875(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.200(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.875(5) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 107.76(1)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 1075.01 \text{ \AA}^3$ ). Nur mit dieser Aufstellung sowie der Annahme einer merohedrischen Verzwilligung (Zwillingsgesetz: 001/0-10/100) konnten alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert werden, und die Bindungsabstände und Winkel ergaben vernünftige Werte. Die Kristallstruktur ist in Abb. 10.1.2 und 10.1.3 gezeigt. Weitere Details können in den Tabellen 10.1.1-4 gefunden werden.

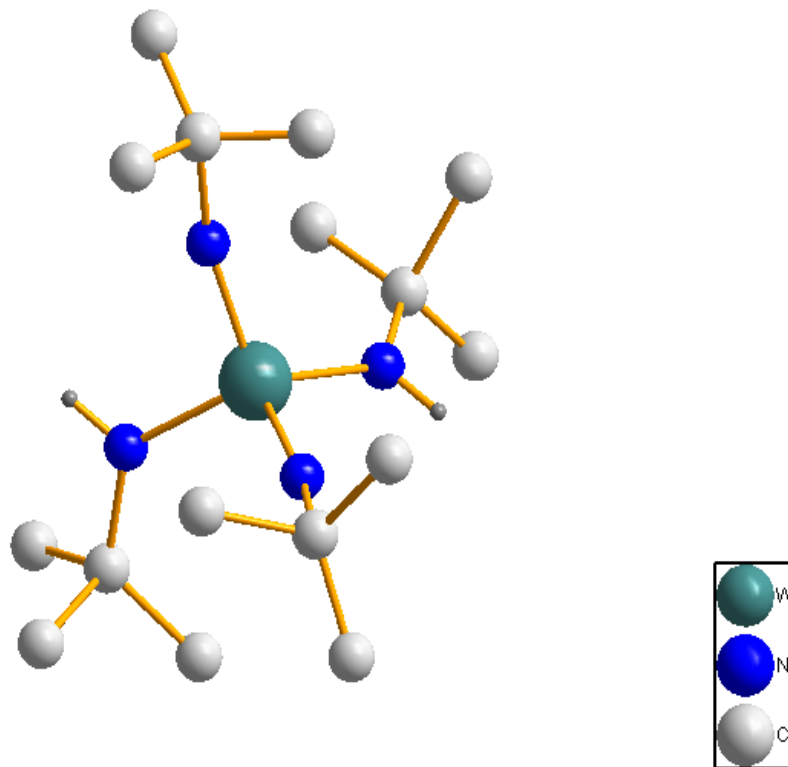


Abb. 10.1.2: Die Molekülstruktur von  $W(NH^tBu)_2(N^tBu)_2$ : Das Wolframatom ist tetraedrisch von sperrigen  $^t$ Butyl-Liganden koordiniert.

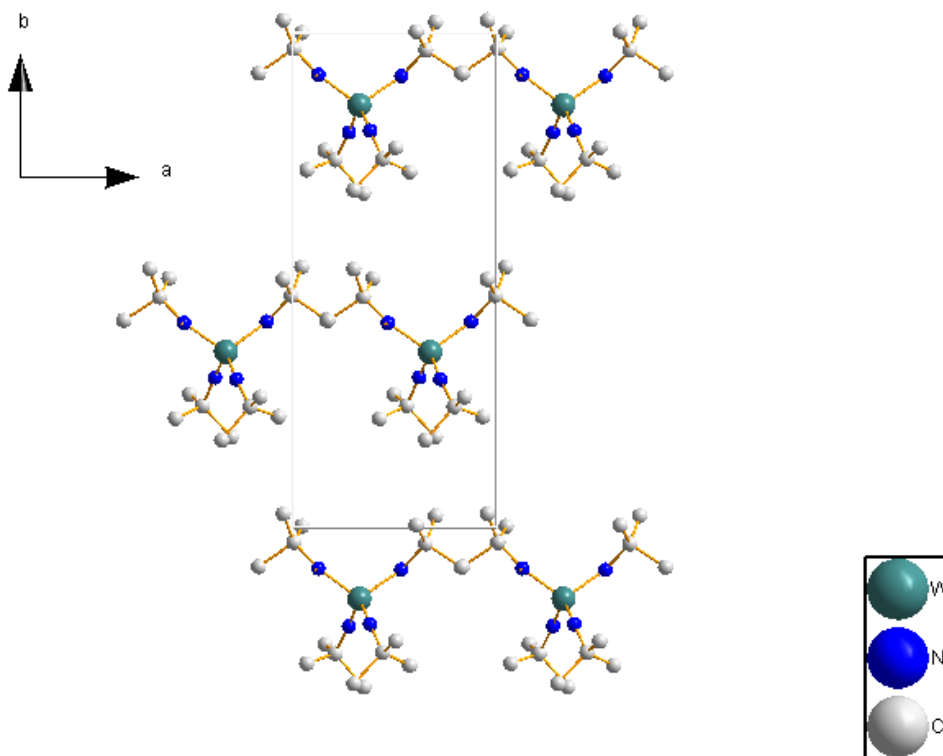


Abb. 10.1.3: Die Packung im Festkörper.

Tabelle 10.1.1 Kristallographische Daten für  $W(NH^tBu)_2(N^tBu)_2$ .

Chemische Formel	$C_{16} H_{38} N_4 W$
Formelmass [g/mol]	470.35
Temperatur [K]	100(2)
Kristallklasse	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
Zellparameter [Å, °]	a = 18.2091(11) b = 9.2862(6) c = 12.7276(8)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2152.2(2)
Z	2
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5.369
F(000)	944
Messbereich	2.24 to 34.64°.
Indexbereich	-28<=h<=29, -14<=k<=14, -19<=l<=19
Gesammelte Reflexe	15457
Unabhängige Reflexe	4384 [R(int) = 0.0374]
Vollständigkeit der Daten bis theta = 34.64°	96.4 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	4384 / 1 / 48
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.150
Finale Residualwerte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0378, wR2 = 0.1019
Residualwerte (all data)	R1 = 0.0387, wR2 = 0.1025
Min. und Max. Restelektronendichte [e.Å <sup>-3</sup> ]	2.654 und -1.261



Tabelle 10.1.2 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{W}(\text{NH}^t\text{Bu})_2(\text{N}^t\text{Bu})_2$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als  $1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
W	7500	1739(1)	7675	22(1)
N(1)	6950(3)	606(5)	8594(5)	99(3)
C(1)	6409(3)	-455(5)	8731(5)	40(1)
C(11)	6070(3)	-887(5)	7664(5)	57(1)
C(12)	5804(10)	135(19)	9460(14)	102(5)
C(13)	6758(11)	-1749(13)	9209(16)	92(5)
N(2)	6906(6)	2868(12)	6798(9)	76(2)
C(2)	6376(3)	3904(6)	6679(5)	36(1)
C(21)	6120(6)	4402(11)	7730(20)	83(3)
C(22)	5737(16)	3299(18)	6030(30)	140(10)
C(23)	6700(12)	5135(18)	6120(17)	120(6)

Tabelle 10.1.3 Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für  $W(NH^tBu)_2(N^tBu)_2$ .

W(1)-N(1)	1.864(5)
W(1)-N(2)	1.875(11)
N(1)-C(1)	1.404(12)
N(2)-C(2)	1.371(12)
N(1)-W(1)-N(1)#1	64.9(3)
N(1)-W(1)-N(2)	112.3(4)
N(1)#1-W(1)-N(2)	177.0(4)
N(2)-W(1)-N(2)#1	70.5(7)
C(1)-N(1)-W(1)	148.23(17)

Die metallorganische Verbindung ist ein molekulares Monomer. Wolfram ist von vier Stickstoffatomen tetraedrisch koordiniert. Die vier Stickstoffatome bilden mit dem Wolframatom je zwei amido- (W-N(H)) bzw. imido-Bindungen (W=N) aus. Die Abstände betragen 1.96 Å bzw. 1.77 Å, sind also klar zu unterscheiden. Auch die entsprechenden W-N-C-Winkel haben unterschiedliche Werte. Der Winkel für die W=N-C-Gruppe beträgt 162 oder 163°, während der W-N(H)-C-Winkel 131 bzw. 133° beträgt. Im Idealfall sollte der Imidowinkel 180° betragen, der Amidowinkel 120°.

Die beobachtete Vierfachkoordination von Wolfram in molekularen Verbindungen ist sehr selten, und nur sterisch anspruchsvolle Liganden können das Metallzentrum so effektiv abschirmen. Neben dem hier diskutierten Fall sind bis dato nur noch drei andere metallorganische Verbindungen bekannt, in welchen Wolfram nur vierfach koordiniert ist [2-4]. In den homoleptischen Amiden des Wolframs mit den „kleineren“ Liganden Isopropylamin sowie Dimethylamin zeigt das Metallatom Fünffach- bzw. Sechsfach-Koordination [5,6]. Dabei ist festzuhalten, dass die Vierfach-Koordination äußerst labil ist, und dass das Wolframatom eine Koordinationserweiterung anstrebt. So kann durch Umsetzung von  $W(NH^tBu)_2(N^tBu)_2$  in reinem Isopropylamin bei RT das Isopropylamid erhalten werden.

## Synthese von $\text{Li}_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4$

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Methode von *Wilkinson* mit Methyllithium [7].



$\text{W}(\text{NH}^t\text{Bu})_2(\text{N}^t\text{Bu})_2$  wurde in Ether suspendiert. Zu dieser Mischung wurde eine 1.6 M Lösung von  $\text{CH}_3\text{Li}$  in Ether zugetropft (Molverhältnis 1:2). Andere Lösemittel als Ether führen nicht zu einer vollständigen Umsetzung. Nach 12 h Rühren bei RT und anschließendem Erhitzen unter Rückfluss (3 h) war die Umsetzung quantitativ. Eine weitere Entwicklung von  $\text{CH}_4$  durch Erhitzen konnte klar erkannt werden.

Die GC-MS-Analyse ergab den Molpeak (486 m/z). Im Flüssig- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigten sich vier Signale: 66.82 ppm, 65.97 ppm, 37.14 ppm, 34.61 ppm). Im  $^1\text{H}$ -Spektrum konnten zwei Singulets nachgewiesen werden: 37.14 ppm, 34.61 ppm. Die Le-Bail-Anpassung der Pulver-XRD-Daten ergab Zellparameter, welche mit den Daten von *Wilkinson* im Einklang waren (Abb. 10.1.4).

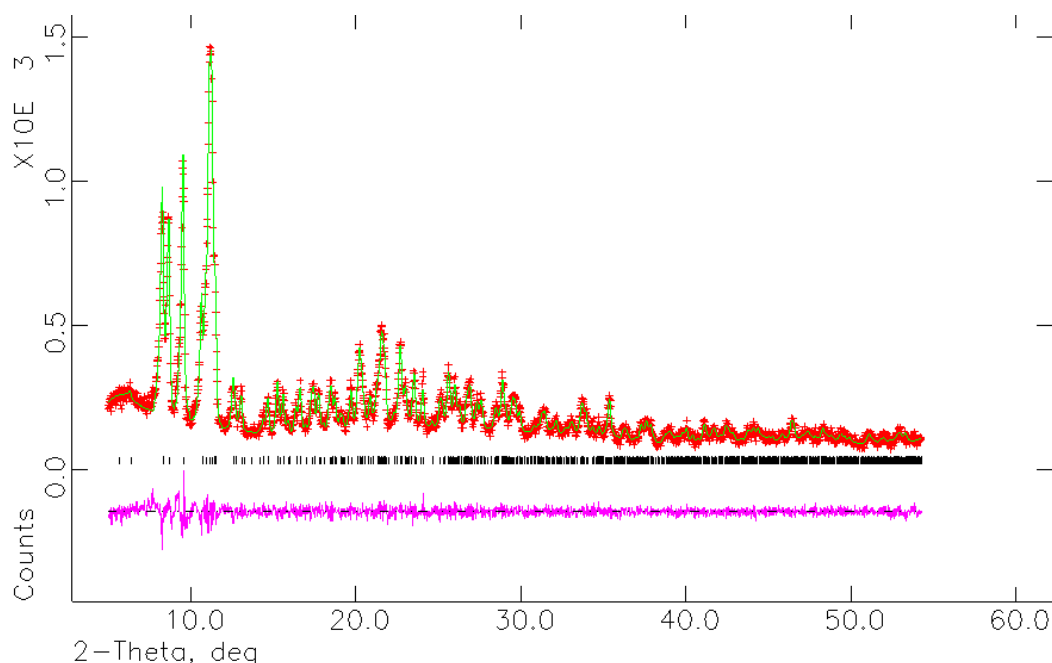
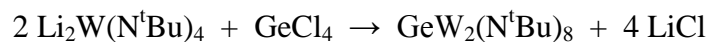


Abb. 10.1.4 LeBail-Fit des Pulverdiagramms des  $\text{Li}_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4$ : triklin,

$a = 10.26(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.88(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.86(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 92.47(1)^\circ$ ,  $\beta = 99.50(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90.94(1)^\circ$

## Synthese von $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$



$\text{Li}_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4$  wurde in Ether gelöst und frisch destilliertes  $\text{GeCl}_4$  zugetropft (Molverhältnis 2:1). Die farblose Lösung nahm eine intensiv grüne Farbe an. Nach einiger Zeit war die Bildung eines farblosen Niederschlages ( $\text{LiCl}$ ) zu erkennen. Der Ansatz wurde 12 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel unter dynamischem Vakuum abgezogen und der grüne Rückstand in Pentan gelöst. Das unlösliche  $\text{LiCl}$  wurde abgetrennt und die grüne Lösung langsam eingengt. Man erhielt einen grünen, feuchtigkeitsempfindlichen Feststoff. Die GC-MS-Analyse ergab den Molpeak (1010 m/z). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR fanden sich vier Signale: 66.51 ppm, 59.77 ppm, 34.93 ppm und 34.18 ppm. Im  $^1\text{H}$ -NMR wurden zwei Signale gefunden: 34.93 ppm und 34.18 ppm. Der Le-Bail-Fit einer Pulver-XRD-Analyse ist in Abb. 10.1.5 gezeigt.

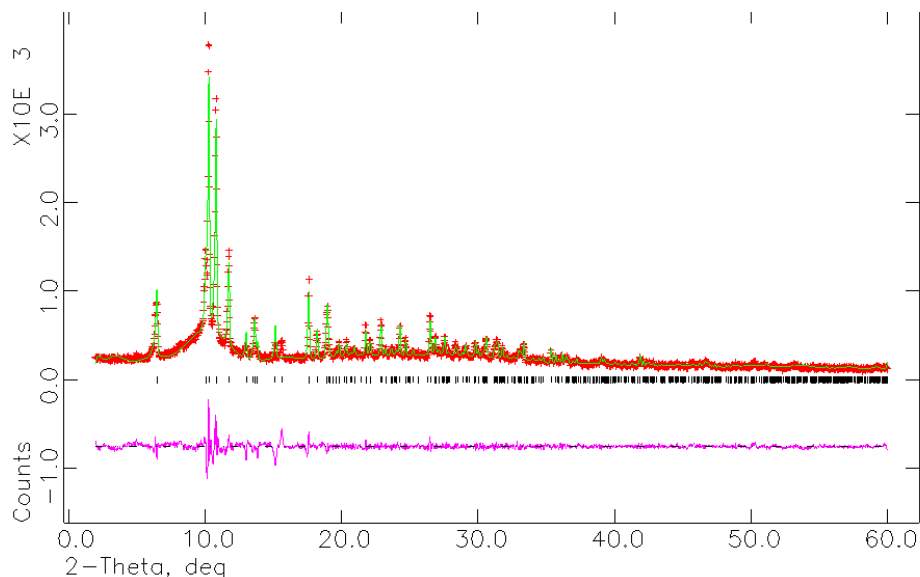


Abb. 10.1.5: LeBail-Fit des Pulverdiagrammes des  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$ : monoklin,  $a = 28.52(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.25(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.05(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.24(8)^\circ$ .

## Kristallstruktur von $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$

Ein geeigneter Einkristall wurde durch Kühlung einer eingeeengten Lösung in Pentan erhalten. Nach der Indizierung auf dem Einkristalldiffraktometer kristallisiert die Verbindung mit monokliner Symmetrie ( $C2/c$  (No. 15),  $a = 28.056(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.078(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.761(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.82^\circ$ ;  $Z = 4$ ,  $V = 4281.7(2) \text{ \AA}^3$ ). Die Molekülstruktur und die Packung im Festkörper sind in Abb. 10.1.6 und 10.1.7 zu sehen. Die kristallographischen Daten finden sich in den Tabellen 10.1.5-9. Das Molekül kann als ein heterobimetallischer, homoleptischer Vorläufer zu Ge-W-N-Verbindungen betrachtet werden. Die Struktur basiert auf einem spirozyklischen Metall-Stickstoff-Gerüst, welches durch chelatartige Komplexierung eines Ge-Atomes durch zwei  $\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4$ -Gruppen entsteht. Alle Metallatome sind vierfach koordiniert, im Sinne einer verzerrten Tetraedergeometrie. Dieser Verknüpfungstyp ist bei den bekannten heterometallischen Alkoxiden weit verbreitet und das hier vorgestellte Alkylamid reiht sich somit problemlos in bekannte Konzepte mit ein. Die beobachtete Koordination sowie die Spiro-Verknüpfung sind eine direkte Konsequenz der sterischen Beschaffenheit der  $t$ -Butylliganden. Die vier Ge-N-Abstände sind identisch ( $1.86 \text{ \AA}$ ). Wie in der reinen Wolframverbindung, sind in diesem Molekül zwei kurze ( $1.74 \text{ \AA}$ ) und zwei längere ( $1.94 \text{ \AA}$ ) W-N-Abstände auszumachen. Somit sind auch hier Amido- und Imido-Funktionen klar getrennt. Auch die W-N-C-Winkel zeigen die erwarteten Unterschiede:  $167^\circ$  für den  $\text{W}=\text{N}-\text{C}$ -Winkel und  $137^\circ$  für den  $\text{W}-\text{N}-\text{C}$ -Winkel. Die Packung der Moleküle im Feststoff zeigt keine intermolekulare Wechselwirkung. Der Metall-Stickstoff-Gerüstkern ist durch eine „Schale“ organischer Liganden abgeschirmt.

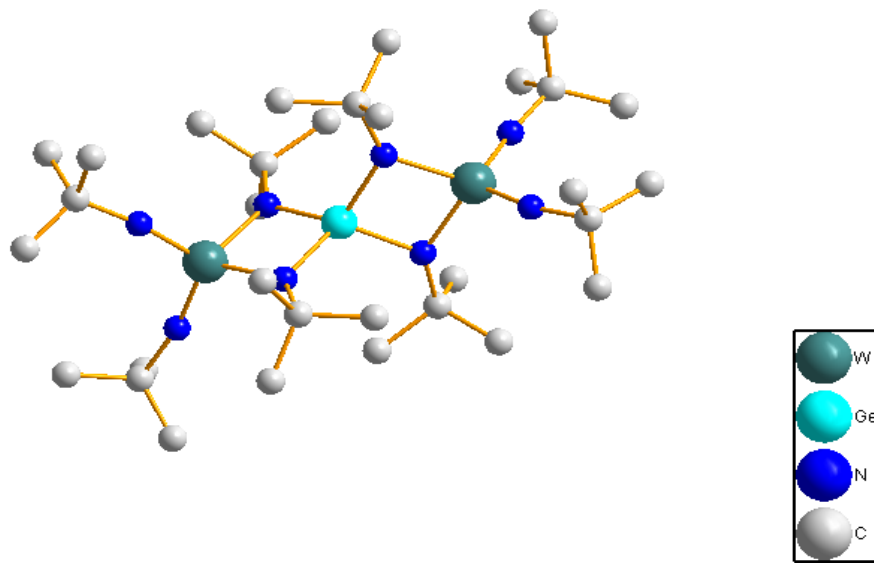


Abb. 10.1.6: Die Molekülstruktur von  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$ .

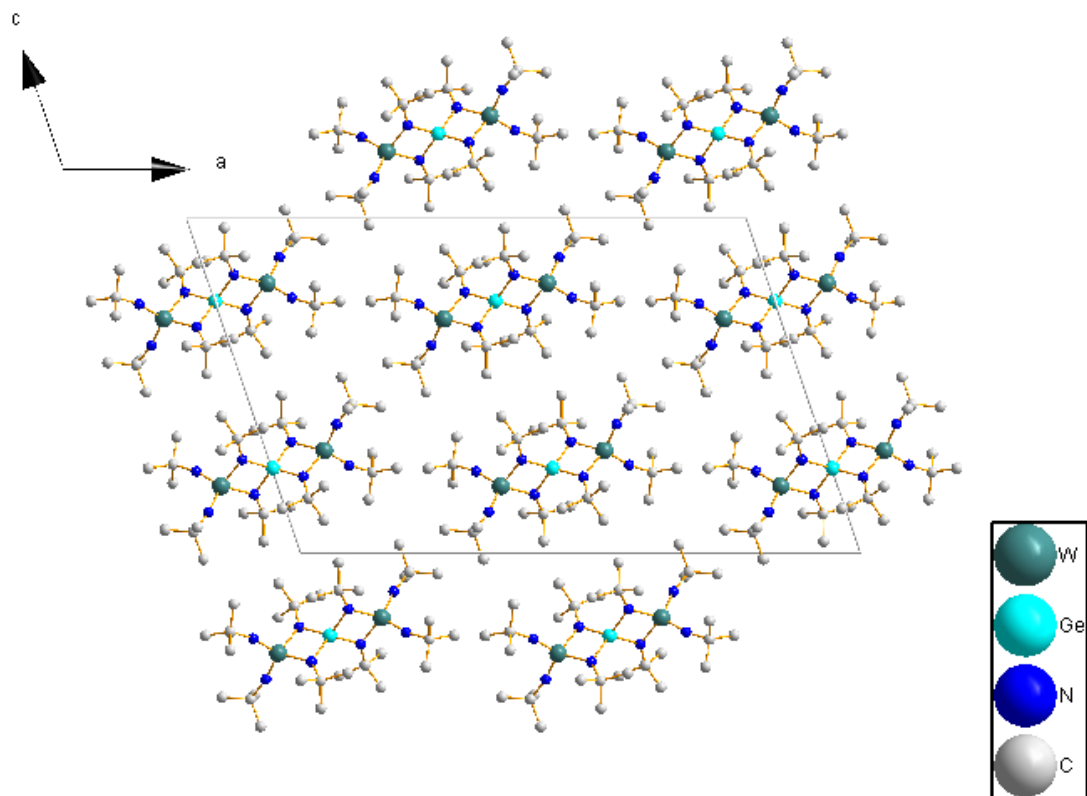


Abb. 10.1.7:  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$ , Projektion der Kristallstruktur entlang  $[001]$ .

Tabelle 10.1.5 Kristallographische Daten für  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$ .

Chemische Formel	$\text{C}_{32} \text{H}_{72} \text{Ge N}_8 \text{W}_2$	
Molmasse [g/mol]	1009.27	
Temperatur [K]	100(2)	
Wellenlänge [pm]	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zellparameter [pm, °]	$a = 28.05.6(7)$	$\beta = 108.820(4)$
	$b = 907.8(2)$	
	$c = 1776.1(4)$	
Volumen [ $\text{nm}^3$ ]	4.2817(18)	
Z	4	
Absorptionskoeffizient [ $\text{nm}^3$ ]	6.086	
F(000)	2000	
Messbereich der Datensammlung	2.37 to 27.09°.	
Indexbereich	$-35 \leq h \leq 34, -11 \leq k \leq 11, -22 \leq l \leq 22$	
Gesammelte Reflexe	16717	
Unabhängige Reflexe	4675 [R(int) = 0.0928]	
Vollständigkeit der Daten bis $\theta = 27.09^\circ$	98.9 %	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	4675 / 60 / 208	
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.009	
Finale Residualwerte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0608, wR2 = 0.1478	
Residualwerte (all data)	R1 = 0.1112, wR2 = 0.1728	
Min. und Max. Restelektronendichte [ $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	2.443 und -2.102	

Tabelle 10.1.6 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
W	1033(1)	3146(1)	8033(1)	39(1)
Ge	0	3144(2)	7500	29(1)
N(1)	1409(4)	4250(13)	8813(6)	60(3)
C(1)	1805(5)	5005(16)	9404(9)	82(6)
C(11)	1706(13)	6580(20)	9270(20)	236(19)
C(12)	1794(10)	4580(30)	10224(13)	175(12)
C(13)	2301(7)	4530(20)	9343(11)	104(6)
N(2)	1385(4)	2065(11)	7595(8)	57(3)
C(2)	1757(5)	1213(15)	7386(9)	63(4)
C(21)	1870(10)	-140(20)	7939(12)	161(11)
C(22)	1524(8)	630(30)	6563(10)	145(9)
C(23)	2222(9)	2040(30)	7502(15)	165(12)
N(3)	496(4)	4207(9)	7246(5)	34(2)
C(3)	452(4)	5284(10)	6616(6)	39(3)
C(31)	807(5)	6544(13)	6962(8)	65(4)
C(32)	595(5)	4557(14)	5950(6)	59(4)
C(33)	-79(4)	5874(13)	6295(6)	47(3)
N(4)	491(4)	2105(9)	8285(5)	40(2)
C(4)	443(4)	989(10)	8853(6)	42(3)
C(41)	-90(5)	420(14)	8632(7)	56(4)
C(42)	604(6)	1650(14)	9681(7)	70(5)
C(43)	789(5)	-274(13)	8842(8)	70(5)

Tabelle 10.1.7 Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$ .

W(1)-N(2)	174.2(11)
W(1)-N(1)	175.8(12)
W(1)-N(3)	194.8(9)
W(1)-N(4)	196.0(10)
Ge(1)-N(3)	186.4(8)
Ge(1)-N(4)	186.9(9)
N(1)-C(1)	143.4(17)
N(2)-C(2)	144.1(16)
N(3)-C(3)	146.1(11)
N(4)-C(4)	146.7(12)



N(2)-W(1)-N(1)	113.0(5)
N(2)-W(1)-N(3)	112.1(5)
N(1)-W(1)-N(3)	114.3(4)
N(2)-W(1)-N(4)	115.0(5)
N(1)-W(1)-N(4)	114.0(5)
N(3)-W(1)-N(4)	85.7(4)
N(3)#1-Ge(1)-N(3)	117.6(5)
N(3)#1-Ge(1)-N(4)#1	90.8(4)
N(3)-Ge(1)-N(4)#1	120.6(4)
N(3)#1-Ge(1)-N(4)	120.6(4)
N(3)-Ge(1)-N(4)	90.8(4)
N(4)#1-Ge(1)-N(4)	119.4(6)

Tabelle 10.1.8 Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$ .

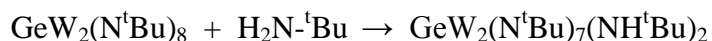
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
W	52(1)	26(1)	38(1)	4(1)	14(1)	7(1)
Ge	49(1)	20(1)	21(1)	0	13(1)	0
N(1)	56(8)	56(7)	59(7)	-1(6)	7(6)	15(6)
C(1)	57(10)	60(10)	94(12)	-9(9)	-26(9)	15(8)
C(11)	235(19)	233(19)	237(19)	0(3)	74(7)	0(3)
C(12)	174(12)	177(12)	175(12)	-2(3)	57(5)	0(3)
C(13)	102(7)	105(7)	104(7)	-1(3)	33(3)	-1(3)
N(2)	52(7)	38(6)	84(8)	3(6)	25(6)	7(5)
C(2)	50(9)	53(8)	94(11)	-18(8)	35(8)	9(7)
C(21)	160(11)	160(11)	162(11)	0(3)	52(4)	3(3)
C(22)	144(9)	145(10)	145(9)	-3(3)	47(4)	1(3)
C(23)	164(12)	165(12)	167(12)	-3(3)	55(5)	0(3)
N(3)	53(6)	23(4)	28(4)	7(3)	16(4)	-4(4)
C(3)	63(8)	25(5)	35(6)	16(4)	26(6)	9(5)
C(31)	98(13)	42(8)	56(8)	22(6)	24(8)	-9(7)
C(32)	98(12)	52(8)	32(6)	9(6)	29(7)	11(8)
C(33)	65(9)	45(7)	36(6)	17(5)	22(6)	9(6)
N(4)	63(7)	26(5)	30(5)	7(4)	16(5)	5(4)
C(4)	80(10)	21(5)	25(5)	12(4)	17(6)	10(5)
C(41)	83(11)	45(7)	43(7)	12(6)	23(7)	-14(7)
C(42)	113(14)	46(8)	51(8)	2(6)	26(9)	-14(8)
C(43)	112(14)	43(8)	72(9)	23(7)	50(10)	19(8)

Tabelle 10.1.9 H-Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$ .

	x	y	z	U(eq)
H(11A)	1715	6838	8738	354
H(11B)	1963	7139	9671	354
H(11C)	1373	6807	9305	354
H(12A)	1649	5386	10445	263
H(12B)	2138	4382	10573	263
H(12C)	1588	3691	10183	263
H(13A)	2436	3723	9717	156
H(13B)	2536	5363	9472	156
H(13C)	2256	4195	8800	156
H(21A)	2074	167	8476	241
H(21B)	2055	-870	7739	241
H(21C)	1553	-565	7955	241
H(22A)	1162	499	6454	217
H(22B)	1677	-323	6515	217
H(22C)	1582	1325	6179	217
H(23A)	2164	2807	7092	247
H(23B)	2487	1373	7461	247
H(23C)	2327	2504	8029	247
H(31A)	720	6984	7405	98
H(31B)	777	7291	6551	98
H(31C)	1154	6176	7155	98
H(32A)	946	4223	6153	88
H(32B)	558	5268	5519	88
H(32C)	374	3710	5747	88
H(33A)	-314	5053	6107	71
H(33B)	-105	6547	5852	71
H(33C)	-162	6403	6717	71
H(41A)	-321	1246	8599	85
H(41B)	-117	-277	9038	85
H(41C)	-180	-80	8116	85
H(42A)	962	1913	9840	105
H(42B)	551	930	10057	105
H(42C)	405	2536	9682	105
H(43A)	735	-578	8291	106
H(43B)	718	-1105	9142	106
H(43C)	1140	39	9086	106

## Synthese und Kristallstruktur von $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_7(\text{NH}^t\text{Bu})_2$

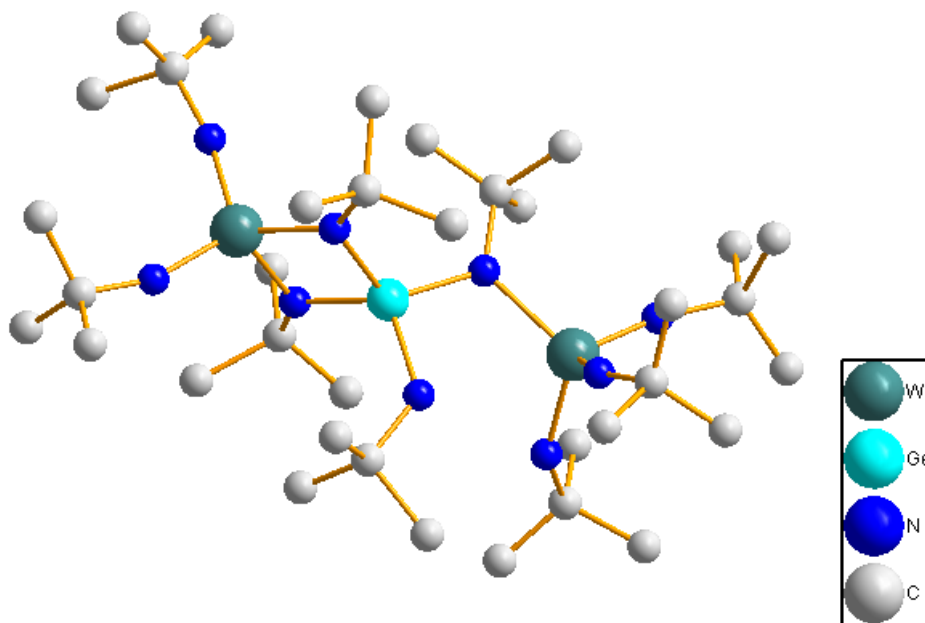
Bei Versuchen, geeignete Einkristalle von  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$  zu erhalten, wurde zu einer Lösung der Verbindung in Pentan zusätzlich noch freies  $^t$ Butylamin zugesetzt. Erfahrungsgemäß (empirisch ermittelt) helfen Mischungen von inertem Lösemittel und freiem Alkohol bei der Züchtung hochwertiger Kristalle von Alkoxiden. Analog wurde das Verfahren in diesem Falle eingesetzt. Überraschenderweise kam es bei mehrwöchiger Lagerung der Lösung bei RT zur Bildung einer neuen Verbindung:  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_7(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ . Diese Verbindung ist ebenfalls grünfarben und ihre Entstehung kann durch eine Solvolyse-Reaktion mittels  $^t$ Butylamin erklärt werden.



Das Produkt fiel nicht phasenrein an. Hauptfraktion ist eine hochviskose Masse, welche allerdings nicht weiter charakterisiert wurde.

Die Einkristallstrukturanalyse ergab triklin Symmetrie ( $P-1$  (No. 2),  $a = 10.362(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.222(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.076(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 103.89(1)^\circ$ ,  $\beta = 101.24(2)^\circ$ ,  $\gamma = 101.34(1)^\circ$ ;  $Z = 2$ ,  $V = 2453.0(1) \text{ \AA}^3$ ). Die Struktur des Moleküls sowie die Packung im Kristall sind in Abb. 10.1.8 und 10.1.9 zu sehen. Kristallographische Daten finden sich in den Tabellen 10.1.10-13. In dieser Verbindung ist der oben diskutierte Spirozyklus aufgebrochen. Die Verknüpfung Ge-N-W (Nitrido-Brücke) ist gespalten und durch isolierte Ge-N-H und W-N-H-Verknüpfungen ersetzt worden. Nach wie vor ist das Wolframatom vierfach koordiniert. Es scheint, dass das Wolframatom nicht wie im Falle von Isopropylamin mit  $^t$ Butylamin eine Fünffachkoordination eingeht. Die W=N-Abstände des Wolframatoms im komplett intakten Teil des Spirozyklus betragen  $1.75 \text{ \AA}$  und  $1.81 \text{ \AA}$ , die W-N-Bindungen haben eine Länge von  $1.94 \text{ \AA}$  bzw.  $1.96 \text{ \AA}$ . Die korrespondierenden Winkel betragen  $163^\circ$  bzw.  $167^\circ$  (W=N-C) und  $135^\circ$  bzw.  $139^\circ$  (W-N-C). Die W=N-Imido-Abstände am anderen Wolframatom sind im erwarteten Bereich ( $1.76 \text{ \AA}$  und  $1.80 \text{ \AA}$ ). Bemerkenswerte Unterschiede sind in den beiden W-N-Abständen zu finden. Die Länge der W-N-Bindung in der intakten W-N-Ge-Brücke beträgt  $2.04 \text{ \AA}$ , die andere ist  $1.89 \text{ \AA}$  lang. Somit führt die teilweise Spaltung des Spirozyklus auch zur Schwächung (Verlängerung) der noch verbliebenen W-N-Ge-Brücke. Diese Veränderung in der Qualität der Bindung macht sich auch an den Ge-N-Abständen bemerkbar. Während in

$\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$  alle Ge-N-Abstände gleich sind, liegen in  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_7(\text{NH}^t\text{Bu})_2$  deutlich unterscheidbare Abstände vor. Im komplett intakten Teil des Spirozyklus betragen die Abstände 1.87 Å und 1.90 Å. Auf der anderen Seite in der Ge-N-W-Brücke beträgt der Ge-N-Abstand 1.85 Å, die andere Ge-N-Länge beträgt 1.81 Å.



*Abb. 10.1.8: Die Molekülstruktur des  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_7(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ : Einer der ursprünglich vorhandenen Spirozyklen ist aufgebrochen.*

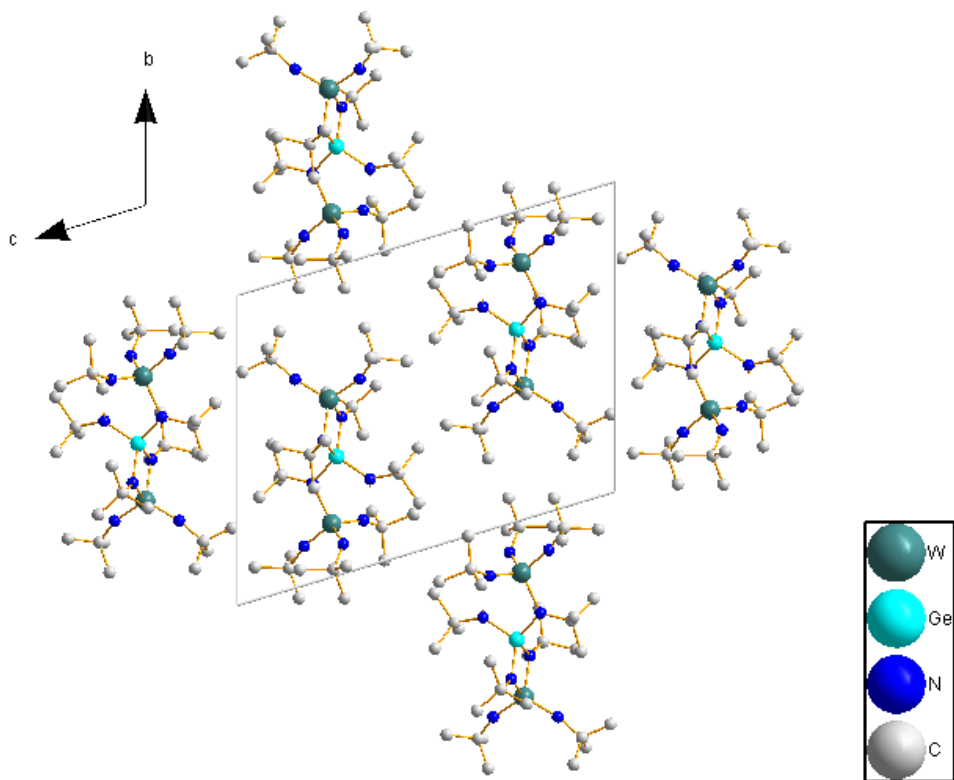


Abb. 10.1.9: Die Packung von  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_7(\text{NH}^t\text{Bu})_2$  im festen Zustand, Projektion entlang  $[100]$ .

Tabelle 10.1.10 Kristallographische Daten von  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_7(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ .

Chemische Formel	$\text{C}_{36} \text{H}_{82} \text{Ge} \text{N}_9 \text{W}_2$	
Molmasse [g/mol]	1081.40	
Temperatur [K]	100(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> -1	
Zellkonstante [Å, °]	$a = 10.3485(16)$	$\alpha = 104.771(3)$
	$b = 14.169(2)$	$\beta = 100.699(3)$
	$c = 17.606(3)$	$\gamma = 101.600(3)$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2367.5(6)	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.517 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5.510	
F(000)	1082	
Thetabereich der Datensammlung	1.24 to 31.00°.	
Indexbereich	-14<=h<=14, -20<=k<=20, -25<=l<=25	
Gesammelte Reflexe	29534	
Unabhängige Reflexe	14850 [R(int) = 0.0608]	
Vollständigkeit der Daten bis theta = 31.00°	98.4 %	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	14850 / 0 / 460	
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.061	
Finale Residualwerte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0739, wR2 = 0.1869	
Residualwerte (all data)	R1 = 0.1175, wR2 = 0.2115	
Min. und Max. Restelektronendichte [e.Å <sup>-3</sup> ]	16.209 und -4.358	

Tabelle 10.1.11 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_7(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U^{\text{ij}}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	-5012(1)	-3440(1)	2539(1)	19(1)
W(2)	-1843(1)	620(1)	2543(1)	16(1)
Ge	-3351(1)	-1305(1)	2362(1)	13(1)
N(1)	-1313(8)	1604(7)	3467(5)	23(2)
C(1)	-699(11)	2538(9)	4118(7)	27(2)
C(11)	-1382(19)	3350(13)	3977(9)	62(5)
C(12)	811(14)	2900(11)	4159(8)	48(3)
C(13)	-837(14)	2376(10)	4924(7)	38(3)
N(2)	-1259(8)	991(7)	1750(5)	22(2)
C(2)	-595(11)	1556(9)	1296(7)	28(2)
C(21)	-800(20)	2633(13)	1548(13)	73(6)
C(22)	904(14)	1590(15)	1493(11)	64(5)
C(23)	-1239(17)	1034(15)	399(9)	64(5)
N(3)	-3772(7)	-104(7)	2239(5)	20(2)
C(3)	-5100(9)	108(9)	1974(6)	23(2)
C(31)	-5417(12)	812(10)	2689(8)	37(3)
C(32)	-5040(12)	626(11)	1315(8)	38(3)
C(33)	-6231(10)	-890(9)	1637(7)	30(2)
N(4)	-1485(7)	-653(6)	2678(5)	18(2)
C(4)	-268(9)	-934(8)	3045(6)	23(2)
C(41)	835(9)	-680(10)	2604(7)	31(2)
C(42)	255(10)	-351(9)	3943(6)	29(2)
C(43)	-633(9)	-2083(8)	2947(6)	23(2)
N(5)	-4107(7)	-1923(6)	3043(4)	16(2)
C(5)	-4046(9)	-1356(7)	3896(5)	18(2)
C(51)	-5513(10)	-1434(9)	4006(7)	28(2)
C(52)	-3259(11)	-1807(9)	4481(6)	25(2)
C(53)	-3332(10)	-243(8)	4130(6)	22(2)
N(6)	-3879(8)	-2385(6)	1441(5)	18(2)
C(6)	-3467(10)	-2490(9)	645(6)	25(2)
C(61)	-1948(14)	-2250(18)	790(9)	82(7)
C(62)	-4053(18)	-3577(11)	142(8)	55(4)
C(63)	-4060(20)	-1845(13)	186(8)	60(5)
N(7)	-6385(8)	-3656(7)	1684(5)	24(2)

C(7)	-7780(9)	-4060(9)	1195(7)	30(2)
C(71)	-8698(12)	-3432(12)	1557(10)	51(4)
C(72)	-8319(12)	-5125(10)	1158(9)	44(3)
C(73)	-7767(14)	-3986(14)	330(8)	56(4)
N(8)	-3775(8)	-4235(7)	2198(5)	25(2)
C(8)	-3027(10)	-4915(8)	2490(7)	25(2)
C(81)	-1758(12)	-4874(10)	2167(8)	38(3)
C(82)	-3929(12)	-6000(9)	2186(8)	36(3)
C(83)	-2613(12)	-4543(9)	3426(6)	30(2)
N(9)	-5602(9)	-3879(7)	3286(5)	27(2)
C(9)	-6425(13)	-4390(10)	3732(8)	38(3)
C(91)	-6500(16)	-5526(11)	3440(10)	52(4)
C(92)	-5736(16)	-3961(12)	4637(8)	51(4)
C(93)	-7849(14)	-4221(13)	3574(9)	52(4)

---



Tabelle 10.1.12 Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] für  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_7(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ .

W(1)-N(9)	1.747(7)
W(1)-N(7)	1.782(8)
W(1)-N(8)	1.947(8)
W(1)-N(5)	2.047(8)
Ge(1)-N(6)	1.827(8)
Ge(1)-N(5)	1.852(7)
Ge(1)-N(4)	1.874(7)
Ge(1)-N(3)	1.892(8)
N(9)-W(1)-N(7)	110.6(4)
N(9)-W(1)-N(8)	106.1(4)
N(7)-W(1)-N(8)	108.4(4)
N(9)-W(1)-N(5)	107.4(4)
N(7)-W(1)-N(5)	110.3(4)
N(8)-W(1)-N(5)	114.0(3)
N(1)-W(2)-N(2)	112.5(4)
N(1)-W(2)-N(3)	114.9(4)
N(2)-W(2)-N(3)	114.1(4)
N(1)-W(2)-N(4)	112.0(4)
N(2)-W(2)-N(4)	115.0(4)
N(3)-W(2)-N(4)	85.9(3)
N(6)-Ge(1)-N(5)	98.9(3)
N(6)-Ge(1)-N(4)	114.9(4)
N(5)-Ge(1)-N(4)	118.8(3)
N(6)-Ge(1)-N(3)	115.7(3)
N(5)-Ge(1)-N(3)	119.4(3)
N(4)-Ge(1)-N(3)	90.6(3)

Tabelle 10.1.13 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_7(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
W(1)	11(1)	24(1)	23(1)	6(1)	3(1)	7(1)
W(2)	11(1)	22(1)	18(1)	9(1)	4(1)	8(1)
Ge	7(1)	22(1)	14(1)	7(1)	2(1)	8(1)

N(1)	21(4)	31(5)	19(4)	10(3)	1(3)	10(3)
C(1)	28(5)	26(5)	28(5)	5(4)	6(4)	11(4)
C(11)	84(12)	55(10)	44(8)	13(7)	-10(8)	38(9)
C(12)	45(8)	45(8)	40(7)	5(6)	7(6)	-4(6)
C(13)	49(7)	37(7)	28(6)	10(5)	5(5)	15(6)
N(2)	22(4)	32(5)	21(4)	17(4)	14(3)	6(3)
C(2)	30(5)	36(6)	30(5)	22(5)	20(4)	8(5)
C(21)	92(14)	48(10)	114(16)	54(11)	52(12)	30(10)
C(22)	29(7)	106(15)	76(11)	60(11)	19(7)	10(8)
C(23)	57(10)	92(14)	37(8)	30(8)	8(7)	-3(9)
N(3)	9(3)	30(5)	24(4)	11(3)	3(3)	10(3)
C(3)	16(4)	37(6)	28(5)	15(4)	7(4)	21(4)
C(31)	30(6)	37(7)	52(7)	13(6)	13(5)	21(5)
C(32)	26(5)	50(8)	51(7)	34(6)	3(5)	21(5)
C(33)	14(4)	39(6)	42(6)	19(5)	4(4)	14(4)
N(4)	2(3)	23(4)	34(4)	17(3)	5(3)	5(3)
C(4)	13(4)	35(6)	26(5)	14(4)	4(3)	11(4)
C(41)	11(4)	53(8)	40(6)	21(5)	15(4)	18(4)
C(42)	20(5)	34(6)	31(5)	9(5)	-4(4)	10(4)
C(43)	13(4)	23(5)	33(5)	12(4)	1(4)	9(4)
N(5)	13(3)	28(4)	6(3)	6(3)	1(2)	4(3)
C(5)	17(4)	19(5)	18(4)	0(3)	7(3)	7(3)
C(51)	24(5)	39(6)	30(5)	10(5)	15(4)	18(5)
C(52)	27(5)	32(6)	18(4)	5(4)	5(4)	15(4)
C(53)	22(4)	24(5)	20(4)	3(4)	5(3)	10(4)
N(6)	16(3)	22(4)	18(4)	6(3)	3(3)	9(3)
C(6)	25(5)	37(6)	13(4)	4(4)	4(3)	11(4)
C(61)	29(7)	170(20)	32(7)	1(10)	18(6)	14(10)
C(62)	93(12)	36(8)	34(7)	-3(6)	37(7)	13(7)
C(63)	110(14)	72(11)	32(7)	33(7)	35(8)	56(10)
N(7)	9(3)	31(5)	28(4)	6(4)	1(3)	5(3)
C(7)	9(4)	30(6)	42(6)	3(5)	-6(4)	4(4)
C(71)	17(5)	53(9)	79(10)	7(8)	7(6)	17(6)
C(72)	19(5)	38(7)	60(8)	8(6)	-4(5)	-5(5)
C(73)	34(7)	88(12)	37(7)	19(8)	-9(5)	12(7)
N(8)	18(4)	35(5)	26(4)	9(4)	3(3)	15(4)
C(8)	21(5)	23(5)	34(5)	10(4)	7(4)	9(4)
C(81)	28(5)	41(7)	55(8)	16(6)	11(5)	24(5)
C(82)	30(6)	28(6)	44(7)	8(5)	-1(5)	6(5)

C(83)	35(6)	25(6)	30(5)	9(4)	0(4)	15(5)
N(9)	30(4)	40(5)	23(4)	23(4)	15(3)	10(4)
C(9)	35(6)	43(7)	36(6)	15(5)	16(5)	1(5)
C(91)	60(9)	41(8)	77(11)	32(8)	41(8)	16(7)
C(92)	63(9)	57(9)	40(7)	26(7)	22(7)	11(7)
C(93)	36(7)	70(11)	56(9)	26(8)	28(6)	1(7)

---

### Thermische Stabilität der Verbindungen

Mittels DTA-TG-MS wurde die Stabilität der molekularen Verbindungen untersucht (Abb. 10.1.10). Der Beginn der thermischen Fragmentierung der Moleküle ist eine wichtige Information für geplante Transaminierungsstudien mit  $\text{NH}_3$ . Als freigesetzte Gase wurden  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  und Isobuten ( $\text{C}_4\text{H}_8$ ) identifiziert.  $\text{NH}_3$  und Isobuten sind die primären Produkte des  $\beta$ -Eliminierungszerfalls von <sup>t</sup>Butylamin. Die thermische Zersetzung startete im Intervall von 100 - 150 °C und war bei 400 °C beendet. Bei höheren Temperaturen war kein extensiver Massenverlust feststellbar. Interessanterweise wurde kein Stabilitätsplateau beobachtet, d.h. es schien in keinem der untersuchten Fälle ein stabiles Intermediat zu geben. Der Gesamtmassenverlust bis 400 °C betrug im System W-N-H 60 % und 55 % (also ein vergleichbarer Wert) im Falle des Systems Ge-W-N-H. Bemerkenswert war der deutlich geringere Massenverlust für die mehr polare/ionische Lithium-Verbindung. Bis 400 °C wurden nur 32 % an Masse verloren. Jedes denkbare Endprodukt im System Li-W-N würde einen höheren Massenverlust erfordern. Offensichtlich wurde in diesem Fall deutlich mehr Kohlenstoff im Produktgemenge zurückgehalten bzw. nicht in flüchtige Komponenten umgesetzt.

Aus den Ergebnissen ging hervor, dass reine Transaminierungsreaktionen (d.h. ohne thermisch induzierte Fragmentierungen) bei geringen Arbeitstemperaturen durchgeführt werden müssen

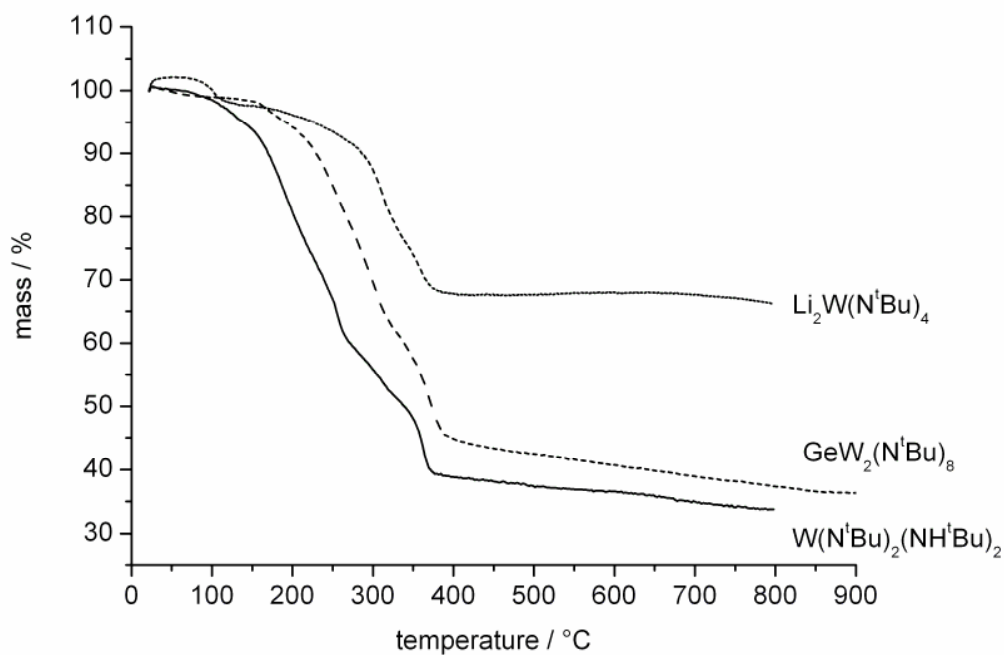


Abb. 10.1.10: DTA-Daten der molekularen Vorläufer.

### Transaminierungsreaktionen

1.93 g fein gemörsertes  $W(NH^tBu)_2(N^tBu)_2$  wurden nach folgender Prozedur im strömenden  $NH_3$  umgesetzt: 24 h bei 100 °C heizen, Produkt mörsern und anschließend erneut 24 h bei 100 °C heizen. Das anfänglich farblose Produkt hatte sich dann dunkel gefärbt (braunschwarz). Abschließend wurde das Präparat 24 h bei 300 °C unter  $NH_3$ -Atmosphäre gehalten. Man erhielt ein schwarzes Pulver (0.83 g, 43 %). In einem Folgeversuch wurden 2.88 g Precursor dem gleichen Heizprogramm unterworfen, nur dass in diesem Fall die Endtemperatur 450 °C entsprach. Man erhielt 1.28 g (44 %) Produkt. Die Massenverluste waren mit den Ergebnissen der thermischen Analyse gut zu vergleichen.

0.37 g  $Li_2W(N^tBu)_4$  wurden 24 h bei 100 °C unter  $NH_3$  getempert. Anschließend wurde gemörsert und erneut 24 h bei 100 °C geheizt. Das dunkelbraune Pulver wurde 24 h bei 450 °C unter  $NH_3$  gehalten, erneut gemörsert und abschließend 24 h unter  $NH_3$  auf 650 °C erhitzt. Man isolierte 0.22 g (60 %) eines schwarzen Pulvers. Der Massenverlust war größer, wenn längere Zeit bei 650 °C ammonolysiert wurde. Nach 66 h betrug der Massenverlust 60 %. Des Weiteren ließ sich an den kälteren Stellen des Ofens ein sublimierbares, farbloses Produkt nachweisen.

1.58 g  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$  wurden wie bereits für  $\text{W}(\text{NH}^t\text{Bu})_2(\text{N}^t\text{Bu})_2$  beschrieben behandelt. Man isolierte nach dem Heizschritt bei 450 °C ein schwarzes Pulver (0.9 g, 57 %). Die Masse des Präparates änderte sich nicht mehr wesentlich. Heizte man unter  $\text{NH}_3$  bis 800 °C (24 h), war kein weiterer Massenverlust festzustellen. Diese Ergebnisse waren im Einklang mit den Resultaten der DTA.

### Analyse der isolierten Produkte

Im Falle von  $\text{W}(\text{NH}^t\text{Bu})_2(\text{N}^t\text{Bu})_2$  sind alle Produkte röntgenamorph. Auch im Raman-Spektrum waren keine Banden zu erkennen. Heizte man diese Präparate unter  $\text{NH}_3$  bis 1000 °C, konnte man mittels Pulverdiffraktometrie sehr breite und schwache Reflexe ausmachen, welche allerdings schlecht ausgewertet und nicht zweifelsfrei interpretiert werden konnten. Im Raman-Spektrum ließen sich die charakteristischen Banden für (graphitischen) Kohlenstoff nachweisen (Abb. 10.1.11). Die Pulver waren auch nach Anwendung verschiedenster Aufschlussmittel nicht komplett in Lösung zu bringen, was einer exakten Elementanalyse entgegenstand. Aus dem gelösten Teil ließ sich ein W:N:C-Verhältnis 3:6:3 ableiten.

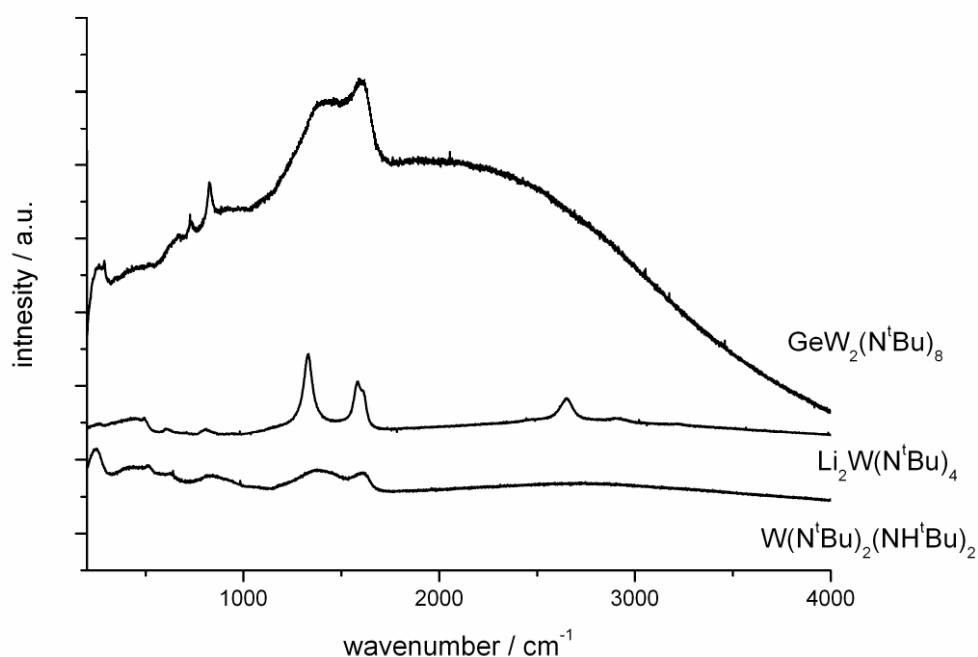


Abb. 10.1.11: Ramanspektren der Produkte der Ammonolyse bei  $T = 800$  °C. Freier Kohlenstoff wird in allen Proben gefunden.

Bezüglich der Produkte des Umsatzes von  $\text{Li}_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4$  ließ sich folgendes festhalten: Das farblose Pulver bestand fast nur aus  $\text{Li}_2\text{NH}$ . Pulverdiffraktometrie (Abb. 10.1.12) und Raman-Spektroskopie waren eindeutig. Das schwarze Produkt war ein binäres Carbid des Wolframs (Abb. 10.1.13). Außerdem konnte mittels Raman-Spektroskopie (Abb. 10.1.11) freier Kohlenstoff nachgewiesen werden.

Bis 800 °C waren im Falle von  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$  alle Produkte röntgenamorph. Einhergehend mit dem Zerfall, konnte eine Zunahme der Dichte festgestellt werden (Abb. 10.1.14). IR-Spektroskopie, an einer Probe ammonolysiert bis 330 °C, zeigte sehr deutlich N-H- und C-H-Banden (Abb. 10.1.15). Überraschenderweise wurde allerdings auch eine starke Nitril-Funktion (CN) festgestellt (ca. 2100  $\text{cm}^{-1}$ ). Im Raman-Spektrum der Probe bei 800 °C wurde freier Kohlenstoff entdeckt (Abb. 10.1.11). Die Pulverdiffraktometrie belegte ab 800 °C die Anwesenheit von metallischem Germanium sowie von metastabilem orthorhombischem  $\text{W}_2\text{C}$  (Abb. 10.1.16).

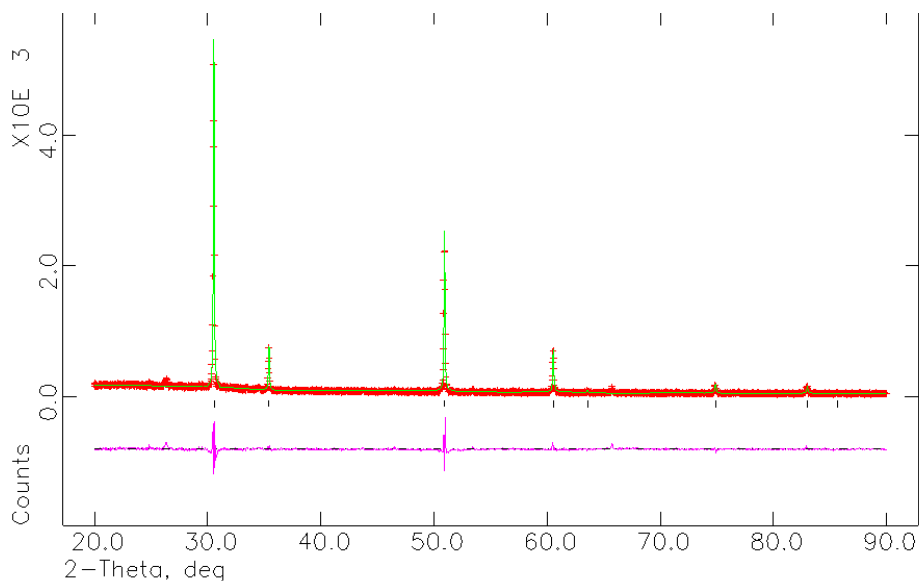


Abb. 10.1.12: Der LeBail-Fit des Pulverdiagrammes des flüchtigen Nebenproduktes der Ammonolyse von  $\text{Li}_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4$ :  $\text{Li}_2\text{NH}$  wird identifiziert. Des Weiteren wurden geringe Mengen eines unbekanntes Stoffes entdeckt.

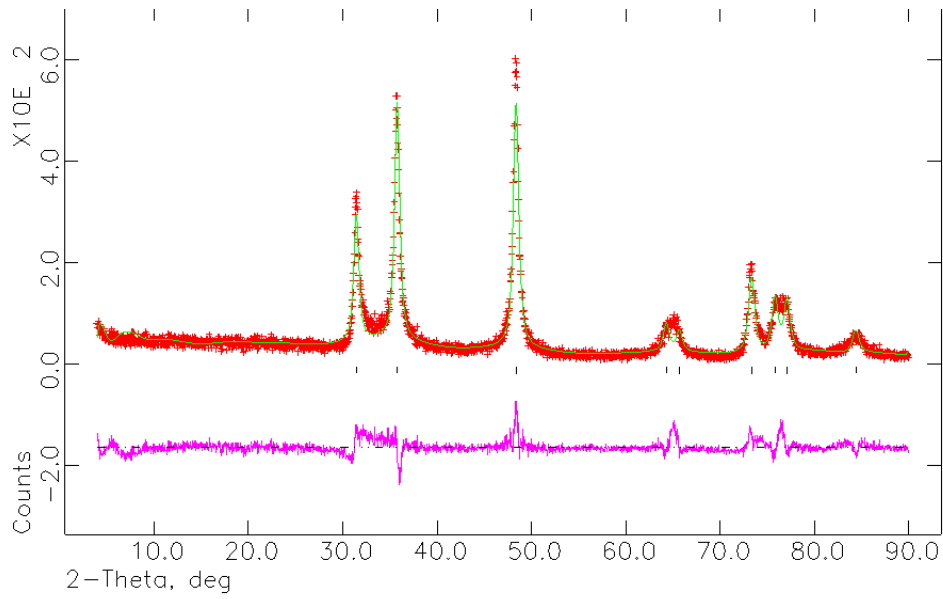


Abb. 10.1.13: Der LeBail-Fit des Pulverdiagrammes des Produktes der Ammonolyse des  $\text{Li}_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4$  bei  $T = 800^\circ\text{C}$ : Wolframcarbide (WC, hexagonal  $a = 2.90 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.83 \text{ \AA}$ ) ist identifiziert.

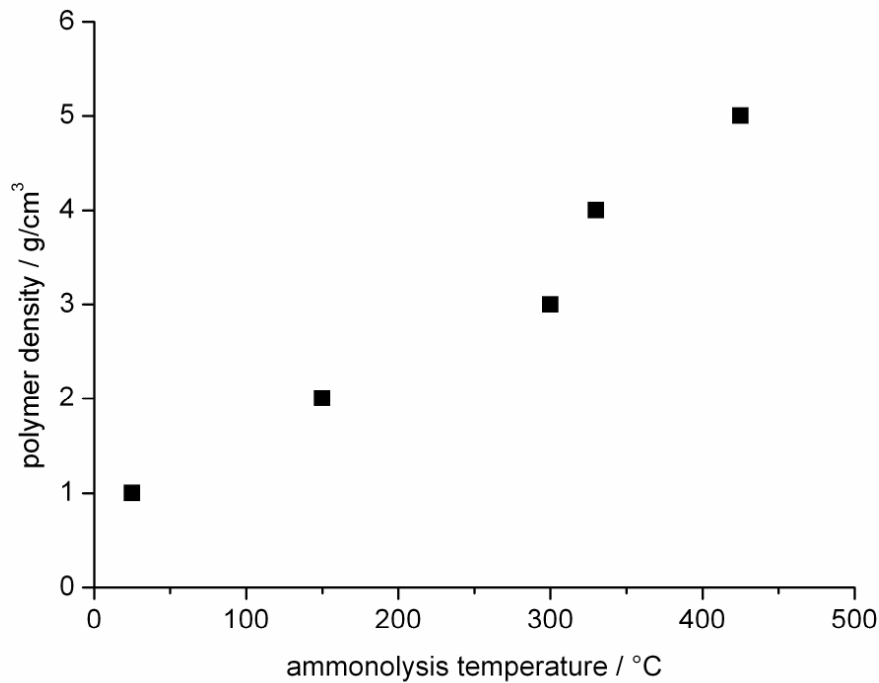


Abb. 10.1.14: Gemessenen Dichten des amorphen Ge-W-N-C-H-Netzwerkes nach der Ammonolyse bei verschiedenen Temperaturen.

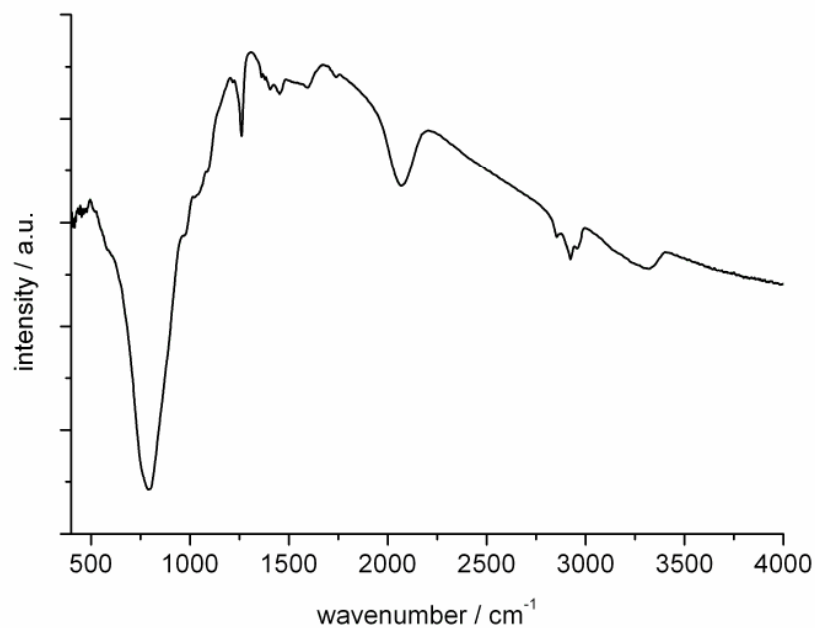


Abb. 10.1.15: IR-Spektrum (KBr-Matrix) des Ge-W-N-C-H-Polymers, ammonolysiert bei  $T = 330\text{ }^{\circ}\text{C}$ : Eine Nitril-Bande ( $2100\text{ cm}^{-1}$ ) wird identifiziert.

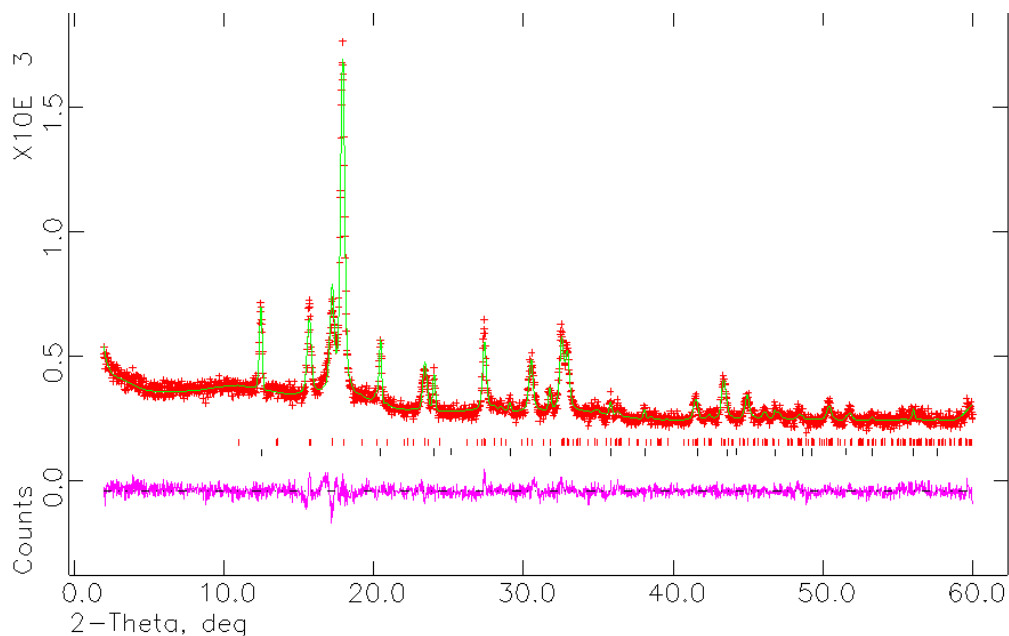


Abb. 10.1.16: Der LeBail-Fit des Pulverdiagrammes des Produktes der Ammonolyse von  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$  bei  $T = 800^{\circ}\text{C}$ : Wolframcarbidge ( $\text{W}_2\text{C}$ , orthorhombisch,  $a = 4.72(1)\text{ \AA}$ ,  $b = 6.01(2)\text{ \AA}$ ,  $c = 5.20(1)\text{ \AA}$ ) und elementares Germanium werden identifiziert.



## Pyrolyse der Precursoren

Zum Vergleich wurden die Moleküle zwischen 450 und 600 °C an trockener und feuchter Luft pyrolysiert. Im Falle von  $W(NH^tBu)_2(N^tBu)_2$  entstand jeweils gelbes, kristallines  $WO_3$ .  $Li_2W(N^tBu)_4$  lieferte farbloses, kristallines  $Li_2WO_4$ , und mit  $GeW_2(N^tBu)_8$  erhielt man ein Gemisch aus kristallinem  $GeO_2$  und  $WO_3$ . Mittels Raman-Spektroskopie konnte kein freier Kohlenstoff mehr nachgewiesen werden. Dies war auch an der Farbe der Produkte ersichtlich. Ein subtiler Unterschied bestand zwischen den Umsetzungen in feuchter und trockener Luft. Im letzteren Fall musste man bei höheren Temperaturen und längere Zeit heizen, um vergleichbare Produkte zu erhalten. Der Effekt von  $H_2O$  als Mineralisator und Reaktionsbeschleuniger ist aber bereits wohlbekannt.

## Diskussion

Die molekularen Precursor bzw. Vorläufer konnten in hoher Reinheit und Ausbeute dargestellt werden, sind also vom präparativen Standpunkt aus betrachtet, wertvolle Modellsysteme. Die geringe Koordinationszahl der Wolframatome machte die Verbindungen sensibel gegenüber Additions-Substitutionsreaktionen. Wolframverbindungen mit weniger sperrigen Liganden haben eine größere Koordinationszahl. Wie *Livage* bereits gezeigt hat, ist ein unterkoordiniertes Metallzentrum, d.h. die Anwesenheit diesbezüglich günstiger Liganden, eine wichtige Voraussetzung für einen effizienten Ligandenaustausch [8]. Die Reaktion ( $S_{N2}$ -Mechanismus) läuft nur ab, wenn eine kurzfristige Koordinationserweiterung möglich ist. Dies wurde anhand von Titan-Alkoxiden experimentell belegt. Im Falle der vorliegenden Arbeit kam noch ein zweiter, unabhängiger Punkt ins Spiel. Der Spirozyklus der heterometallischen Precursor ist ebenfalls für Additionsreaktionen zugänglich, wobei der Vierring geöffnet wird. Dieses Konzept wurde bereits von Veith anhand von Alkoxiden und Alkylamiden diskutiert [9]. Durch die Isolierung von Einkristallen von  $GeW_2(N^tBu)_7(NH^tBu)_2$  konnte dies im vorliegenden Fall eindeutig belegt werden. Außerdem ist mit der Existenz dieser Verbindung bewiesen, dass die sperrigen <sup>t</sup>Butylliganden das Molekül nicht abschirmen und somit die Reaktivität nicht wieder verringern. Die <sup>t</sup>Butylliganden dürften nach dem Gesagten als „ideal“ gelten. Diese Aussage wurde schließlich noch durch die Synthese von  $Ta(O^tBu)_5$  untermauert, in welcher sogar fünf sperrige Liganden um ein Metallatom vorliegen (siehe Anhang).

Die metallorganischen Verbindungen unterschiedlicher Charakteristik (homometallische bzw. heterometallisch; ionisch bzw. kovalent) zeichneten sich allesamt durch thermische Labilität

aus, was bei der Prozessierung beachtet werden muss. Die hohe chemische Reaktivität der Verbindungen wurde durch ihre Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und  $\text{NH}_3$  belegt. In allen Transaminierungsstudien konnte kein binäres bzw. ternäres Nitrid zweifelsfrei nachgewiesen werden. Eindeutig ließen sich binäre Carbide identifizieren sowie freier (graphitischer) Kohlenstoff. Dieses Ergebnis ist im klaren Gegensatz zu den Resultaten der Pyrolyse zu deuten. An Luft bzw. unter Sauerstoff wurden die molekularen Edukte glatt zu den entsprechenden Oxiden umgesetzt. Spätestens ab  $600\text{ °C}$  waren alle Verbindungen kristallin, die Reflexe im Pulverdiagramm waren scharf.

Mittels DTA konnte während der Transaminierung kein stabiles Intermediat nachgewiesen werden, und der detaillierte mechanistische Reaktionsablauf blieb somit unklar. Neben dem oben Gesagten konnte aber die zweifelsfreie Identifikation des *in-situ*-gebildeten  $\text{Li}_2\text{NH}$  als Beleg für den Zerfall der Precursoren gedeutet werden. Dieser Zerfall, d.h. der Verlust des single-source-Charakters, ist im oxidischen Sol-Gel Prozess ebenfalls vielfach bewiesen und muss auch im Nitrid-Bereich berücksichtigt werden.

Der Fall des  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$  verdiente besondere Beachtung. Bis  $800\text{ °C}$  waren alle Produkte amorph. Bei höheren Temperaturen ließen sich Ge,  $\text{W}_2\text{C}$  und graphitischer Kohlenstoff nachweisen. Dies war nicht im Einklang mit den Erwartungen und den Resultaten der klassischen Synthesewege zu Nitriden. Kristallines  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  lässt sich bequem aus elementarem Ge und  $\text{NH}_3$  bei Temperaturen  $> 600\text{ °C}$  herstellen. Auch Wolfram ist mittels  $\text{NH}_3$  in ein binäres Nitrid überführbar. Das Scheitern der „Oxidation“ der Metalle bzw. die Reduktion der metallischen Spezies im Falle der Precursor-Route musste mit der Präsenz des Kohlenstoffes im Zusammenhang stehen. Dieser Befund wurde auch durch das Scheitern der Synthese von  $\text{WN}$  oder  $\text{W}_2\text{N}$  aus  $\text{W}(\text{NH}^t\text{Bu})_2(\text{N}^t\text{Bu})_2$  belegt. Mittels IR-Spektroskopie wurde die Präsenz von C-H-Baugruppen bis  $330\text{ °C}$  bewiesen. Diese Temperatur war bereits im pyrolytischen Regime der Precursoren angesiedelt.

## **Fazit**

Die untersuchten Moleküle zerfielen definitiv nicht zu  $100\%$  gemäß dem idealisierten  $\beta$ -Eliminierungs-Mechanismus. Als Intermediat traten Nitrile auf, als Nebenprodukt entstand freier Kohlenstoff.

Die untersuchten Moleküle konnten mit gasförmigem (strömendem)  $\text{NH}_3$  unterhalb des thermolytischen Regimes nicht vollständig transaminiert werden. Neben den experimentellen Befunden gilt das in der Einleitung bezüglich Kinetik und Gleichgewichtseinstellung Gesagte (siehe dort).

Die Identifizierung des metastabilen orthorhombischen  $W_2C$  unterstrich die kinetische Reaktionskontrolle. Bisher konnte das orthorhombische Carbid nur während der langsamen eutektischen Zersetzung des hexagonalen Carbides bei  $T < 1250\text{ °C}$  erhalten werden [10].

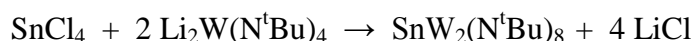
## Literatur

- [1] W.A. Nugent, *Inorg. Chem.*, 1983, 22, 965
- [2] R.C. Mills, J.M. Boncella, K.A. Abboud, *Acta Crystallogr., Sect E*, 2001, 57, m218
- [3] Z. Gebevehu, F. Weller, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1991, 593, 99
- [4] A.A. Danopoulos, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1990, 2753
- [5] M.H. Chisholm, F.A. Cotton, M. Extrine, B.R. Stults, *J. Amer. Chem. Soc.* 1976, 98, 4477
- [6] H.-T. Chium, S.-H. Chuang, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Polyhedron*, 1994, 15/16, 2443
- [7] A.A. Danopoulos, G. Wilkinson, B. Hussain, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1989, 15, 896
- [8] J. Livage, C. Sanchez, *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, 145, 11
- [9] M. Veith, *Angew. Chem.*, 1987, 99, 1
- [10] V.Z. Kublii, T. Ya. Velikanova, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2004, 43, 630

## 10.2 Untersuchungen im System Sn-W-N

In diesem Kapitel wird die Synthese und Analyse der metallorganischen Verbindung  $\text{SnW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$  beschrieben. Anschließend wird die Reaktivität des Precursors gegenüber Argon, Ammoniak und Luft untersucht und diskutiert.

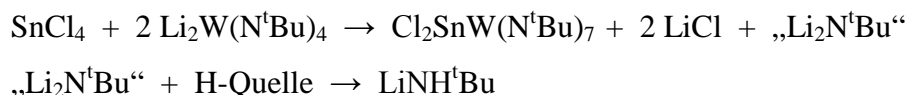
### **Synthese des Precursors $\text{SnW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$**



Zu einer Lösung von  $\text{Li}_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4$  in Ether wurden bei RT 0.5 Äquivalente  $\text{SnCl}_4$  zugetropft. Der Ansatz wurde 12 h bei RT gerührt. Während der Reaktion veränderte sich die anfangs farblose Lösung in eine dunkelgrüne Suspension. Diese wurde gefiltert, das Lösemittel abgezogen, der Rückstand in Pentan aufgenommen und erneut gefiltert. Nach dieser Reinigung war das  $\text{LiCl}$  vollständig abgetrennt. Abziehen des Lösemittels lieferte einen dunkelgrünen kristallinen Feststoff, welcher feuchtigkeitsempfindlich war.

Anmerkung: Die Synthese darf nicht bei höherer Temperatur durchgeführt werden. Im siedenden Ether oder anderen Lösemitteln entstand ein anderes Produkt. Die Lösung nahm nach 12 h Rühren eine orange Farbe an. Nach der Aufarbeitung erhielt man eine orangefarbene, hochviskose Masse, in der vereinzelt orange-rote Einkristalle zu finden waren. Es handelte sich nach der Strukturanalyse um  $\text{Cl}_2\text{SnW}(\text{N}^t\text{Bu})_7$ . Als weiteres kristallines Nebenprodukt wurde  $\text{LiNH}^t\text{Bu}$  identifiziert.

Vorgeschlagene Gleichung:



Interessanterweise ist  $\text{LiNH}^t\text{Bu}$  das einzig identifizierbare Produkt auch bei analogen Umsetzungen mit  $\text{SiCl}_4$ . Im Rahmen der Arbeit konnte kein  $\text{SiW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$  isoliert werden. Wahrscheinlich trat wieder „Etherspaltung“ ein. Dies wurde allerdings nicht weiter untersucht.

## Kristallographische Studien

$\text{SnW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$  :

Ein geeigneter dunkelgrüner Kristall, erhalten durch Kühlung einer Lösung in Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$ , wurde gemessen und mit einer orthorhombischen Metrik indiziert ( $Fdd2$  (No. 43),  $a = 18.812(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 50.815(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.142(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 8739.49(43) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ). Die Molekülstruktur ist in Abb. 10.2.1 zu sehen, die Packung im Kristall ist in Abb. 10.2.2 dargestellt. Relevante kristallographische Daten finden sich in den Tabellen 10.2.1-4. Das Molekül stellt, wie  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$ , einen heterometallischen, homoleptischen Komplex dar. Die Molekülstruktur basiert auf einem spirozyklischen Metall-Stickstoff-Gerüst, welches durch die Komplexierung eines  $\text{Sn}^{4+}$ -Zentrums durch zwei  $\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4^{2-}$ -Liganden entstand.

Alle Metallatome sind demnach ausschließlich tetraedrisch koordiniert. Dieses bekannte Strukturmotiv, welches in vielen Systemen beschrieben wurde, ist erneut die direkte Konsequenz der sterisch-anspruchsvollen  $^t$ Butyl-Gruppen. Die vier Sn-N-Abstände sind identisch ( $2.07 \text{ \AA}$ ) und implizieren symmetrische Chelatisierung. Im Gegensatz zum reinem Wolframamid-imid sind die Abstände der Wolfram-Stickstoff-Bindung nicht identisch. Man kann eindeutig zwei kurze ( $1.77\text{-}1.78 \text{ \AA}$ ) und zwei längere ( $1.97\text{-}1.99 \text{ \AA}$ ) W-N-Abstände identifizieren, welche den entsprechenden Imid- und Amidfunktionen zugeordnet werden können. Diese Aufteilung lässt sich auch durch den Vergleich der entsprechenden W-N-C-Winkel nachvollziehen. Die  $\text{W}=\text{N}-\text{C}$ -imido-Gruppe spannt einen Winkel von  $172.25^\circ$  bzw.  $158.79^\circ$  auf, während in der  $\text{W}-\text{N}(\text{H})-\text{C}$ -amido-Einheit Winkel von  $140.0^\circ$  und  $138.37^\circ$  beobachtet werden.

Die Packung der Moleküle zeigt keine intermolekularen Wechselwirkungen. Somit sind die Metall-Stickstoff-Struktureinheiten voneinander durch organische Liganden vollständig isoliert.

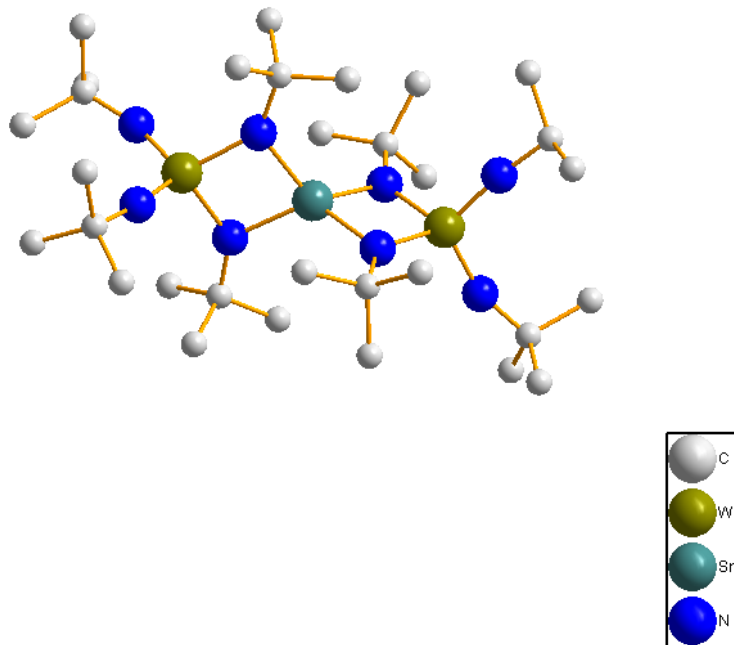


Abb. 10.2.1: Die Molekülstruktur von  $\text{SnW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$ .

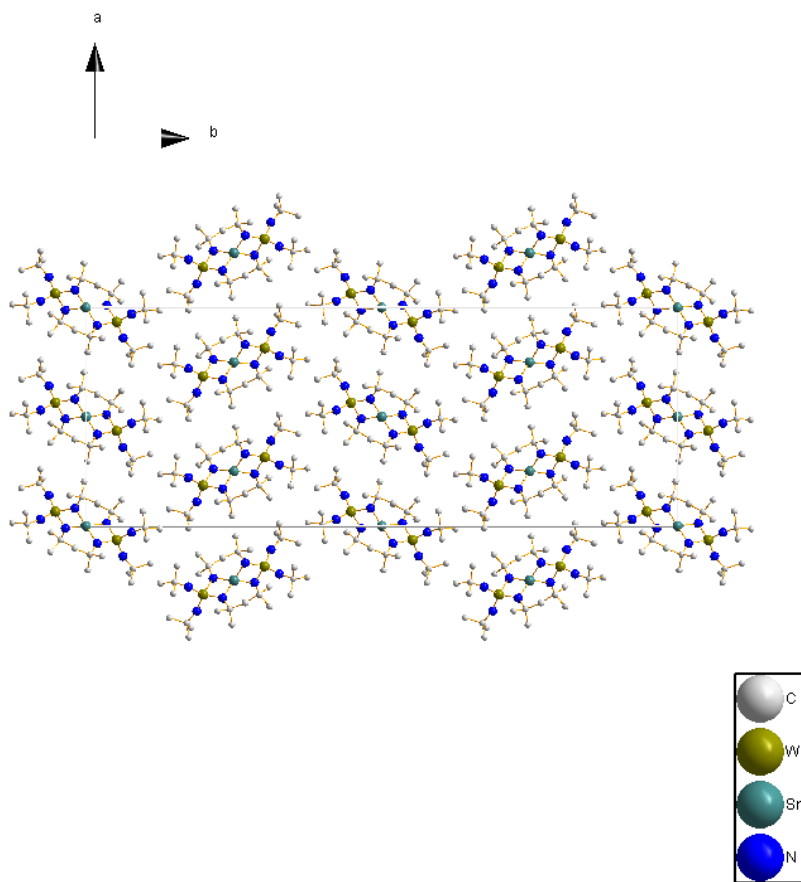


Abb. 10.2.2: Die Packung des  $\text{SnW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$  im festen Zustand, Projektion entlang  $[001]$ .

Tabelle 10.2.1. Kristallographische Daten für SnW<sub>2</sub>(N<sup>t</sup>Bu)<sub>8</sub>.

Chemische Formel	C <sub>32</sub> H <sub>72</sub> N <sub>8</sub> Sn W <sub>2</sub>
Molmasse [g/mol]	1055.37
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Fdd2</i>
Zellkonstanten [Å, °]	a = 18.811(5) b = 50.815(15) c = 9.143(3)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	8739(4)
Z	8
Dichte (berechnet)	1.604 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5.847
F(000)	4144
Meßbereich der Datensammlung	0.80 to 26.12°.
Indexbereich	-23<=h<=22, -62<=k<=62, -11<=l<=11
Gesammelte Reflexe	15219
Unabhängige Reflexe	4219 [R(int) = 0.0684]
Vollständigkeit der Daten bis Theta = 26.12°	99.8 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	4219 / 1 / 208
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.120
Finale Residualwerte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0521, wR2 = 0.1331
Residualwerte (all data)	R1 = 0.0734, wR2 = 0.1695
Min. und Max. Restelektronendichte [e.Å <sup>-3</sup> ]	3.654 und -1.675

Tabelle 10.2.2 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{SnW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als  $1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
W	9353(1)	518(1)	-71(1)	26(1)
Sn	10000	0	-8(2)	25(1)
N(1)	9191(7)	187(2)	-1143(16)	32(3)
N(2)	10106(7)	350(2)	1134(15)	26(3)
N(3)	8601(8)	628(3)	939(16)	38(3)
N(4)	9706(9)	770(3)	-1194(16)	39(4)
C(1)	8689(9)	71(3)	-2201(17)	36(4)
C(11)	8963(11)	-193(4)	-2780(30)	50(6)
C(12)	7968(11)	31(5)	-1400(30)	68(7)
C(13)	8602(16)	272(5)	-3430(30)	77(8)
C(2)	10647(9)	428(3)	2157(19)	37(4)
C(21)	11003(14)	188(5)	2830(30)	65(8)
C(22)	11195(14)	605(5)	1460(30)	76(8)
C(23)	10293(13)	589(5)	3380(30)	71(7)
C(3)	8045(12)	798(4)	1420(30)	49(5)
C(31)	8280(15)	1091(4)	1330(40)	95(11)
C(32)	7835(14)	733(4)	2960(20)	58(6)
C(33)	7398(13)	764(5)	420(20)	71(7)
C(4)	9915(9)	998(3)	-2043(18)	37(4)
C(41)	10672(8)	960(4)	-2570(30)	50(4)
C(42)	9861(14)	1245(4)	-1090(30)	67(7)
C(43)	9397(12)	1018(5)	-3360(30)	70(7)



Tabelle 10.2.3 Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für SnW<sub>2</sub>(N<sup>t</sup>Bu)<sub>8</sub>.

W-N(4)	1.770(14)
W-N(3)	1.779(16)
W-N(1)	1.971(12)
W-N(2)	1.986(12)
Sn-N(1)	2.073(13)
N(4)-W-N(3)	111.9(7)
N(4)-W-N(1)	112.8(7)
N(3)-W-N(1)	113.7(6)
N(4)-W-N(2)	111.4(6)
N(3)-W-N(2)	114.4(6)
N(1)-W-N(2)	91.1(5)
N(1)#1-Sn-N(1)	119.9(8)
N(1)#1-Sn-N(2)	125.1(5)
N(1)-Sn-N(2)	85.9(5)

Tabelle 10.2.4. Anisotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) für SnW<sub>2</sub>(N<sup>t</sup>Bu)<sub>8</sub>

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
W	30(1)	22(1)	28(1)	-2(1)	0(1)	2(1)
Sn	29(1)	21(1)	25(1)	0	0	1(1)
N(1)	30(7)	22(7)	44(8)	-13(6)	-16(7)	8(5)
N(2)	22(6)	19(6)	38(7)	-2(5)	-12(6)	1(5)
N(3)	45(9)	30(7)	39(8)	5(6)	-10(7)	-10(6)
N(4)	52(10)	27(7)	37(8)	6(6)	6(7)	0(6)
C(1)	34(8)	37(9)	37(10)	-13(6)	-6(7)	2(7)
C(11)	49(11)	45(11)	56(15)	-15(10)	-5(12)	5(8)
C(12)	37(11)	63(15)	110(20)	-34(14)	-9(13)	-12(10)
C(13)	100(20)	48(13)	80(17)	1(12)	-41(17)	-12(13)
C(2)	42(9)	30(8)	38(10)	-2(7)	-21(8)	4(7)
C(21)	78(16)	42(12)	80(20)	6(10)	-37(15)	1(10)
C(22)	64(16)	85(18)	80(18)	4(14)	-32(15)	-28(14)
C(23)	60(16)	100(20)	55(13)	-36(13)	-24(13)	12(13)
C(3)	52(12)	32(10)	65(13)	0(9)	30(11)	5(8)

C(31)	110(20)	31(12)	150(30)	-26(14)	80(20)	3(12)
C(32)	85(17)	50(13)	39(11)	4(8)	16(11)	9(11)
C(33)	64(15)	97(19)	50(13)	-8(11)	30(12)	14(13)
C(4)	40(9)	30(8)	43(9)	11(6)	16(8)	14(7)
C(41)	48(11)	45(10)	57(11)	0(11)	-4(14)	2(7)
C(42)	92(18)	27(10)	83(16)	5(9)	46(15)	6(10)
C(43)	69(16)	70(16)	69(16)	39(13)	3(13)	1(12)

---

### Cl<sub>2</sub>SnW<sub>2</sub>(N<sup>t</sup>Bu)<sub>7</sub>:

Ein orange-roter Kristall wurde mit einer orthorhombischen Metrik indiziert (*Pbca* (No. 61),  $a = 10.776(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.769(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 38.096(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 7705.00(46) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 8$ ). Die Molekülstruktur ist in Abb. 10.2.3 zu sehen, die Packung im Kristall in Abb. 10.2.4. Relevante kristallographische Daten befinden sich in den Tabellen 10.2.5-8. Das Molekül stellt einen homometallischen heteroleptischen Komplex dar. Die Verbindung lässt sich als ein abgeknickter Sechsring beschreiben, welcher aus einem Sn-, zwei W- und drei N-Atomen besteht. Mit Ausnahme eines W-Atoms befinden sich alle Ringmitglieder in einer Ebene, es tritt dort nur eine maximale Torsion von  $5^\circ$  auf.

In einem anderen Beschreibungsansatz stellte sich das Molekül als ein viergliedriger ebener Ring dar, welcher von einer N-Sn-N-Brücke überkappt wird.

In jedem Fall sind die Metallatome mit zwei weiteren Liganden verbunden. Das sind zwei Chlor-Atome im Falle des Sn bzw. zwei <sup>t</sup>Butylimido-Liganden im Falle der W-Atome. Somit sind wieder alle Metallzentren vierfach koordiniert. Die Sn-Cl-Abstände betragen 2.34 bzw. 2.37  $\text{\AA}$ . Die Sn-N-Distanzen sind 2.04 bzw. 2.02  $\text{\AA}$ , also durchaus mit den analogen Abständen im SnW(N<sup>t</sup>Bu)<sub>8</sub> zu vergleichen. Die W=N-Imido-Abstände sind mit 1.76 bzw. 1.79  $\text{\AA}$  im erwarteten Bereich. Allerdings sind signifikante Unterschiede in den W-N-Amido-Abständen auffällig. Ein W-Atom zeigt ungewöhnliche, deutlich längere Abstände zum Stickstoff (2.04 bzw. 2.06  $\text{\AA}$ ) als das andere. Im zweiten Fall beträgt der W-N-Abstand erwartungsgemäß 1.95 bzw. 1.99  $\text{\AA}$ . Das Wolframatom mit den (erwarteten) kürzeren Abständen ist nun das, welches nicht in einer Ringebene mit den anderen 5 Atomen liegt. Deshalb liegt es nahe, die längeren Abstände mit Packungseffekten, resultierend aus der eingeschränkten Geometrie des gespannten Ringes, in Kombination mit den sterisch-anspruchsvollen <sup>t</sup>Butylgruppen zu erklären.

## Thermolysestudien an $\text{SnW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$

Pyrolyse des Precursors an der feuchten Luft bei 600 °C lieferte gelb-farbene Pulver. Der Kohlenstoff war unter diesen Bedingungen vollständig ausgetrieben. Analyse des Produktes mittels Pulverdiffraktometrie ergab, dass ein Gemisch von  $\text{WO}_3$  und  $\text{SnO}_2$  vorlag. Im Rahmen der Arbeit wurde kein ternäres Oxid beobachtet. Ternäre Oxide im System Sn-W-O sind unbekannt.

Die Thermolyse des Moleküls unter inerter Atmosphäre ( $\text{N}_2$ , Ar) bis 1000 °C ergab nur eine Mischung von elementarem W,  $\text{W}_2\text{C}$  und wenig Sn.

Die Thermolyse des Precursors unter strömenden  $\text{NH}_3$  führte ab 550 °C zur Sublimation des elementaren Sn.

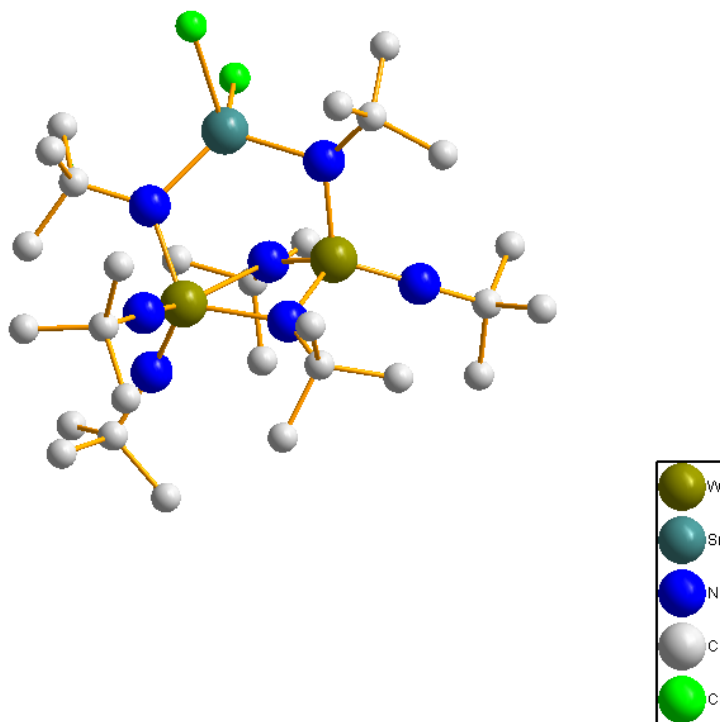


Abb. 10.2.3: Die Molekülstruktur von  $\text{Cl}_2\text{SnW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_7$ .

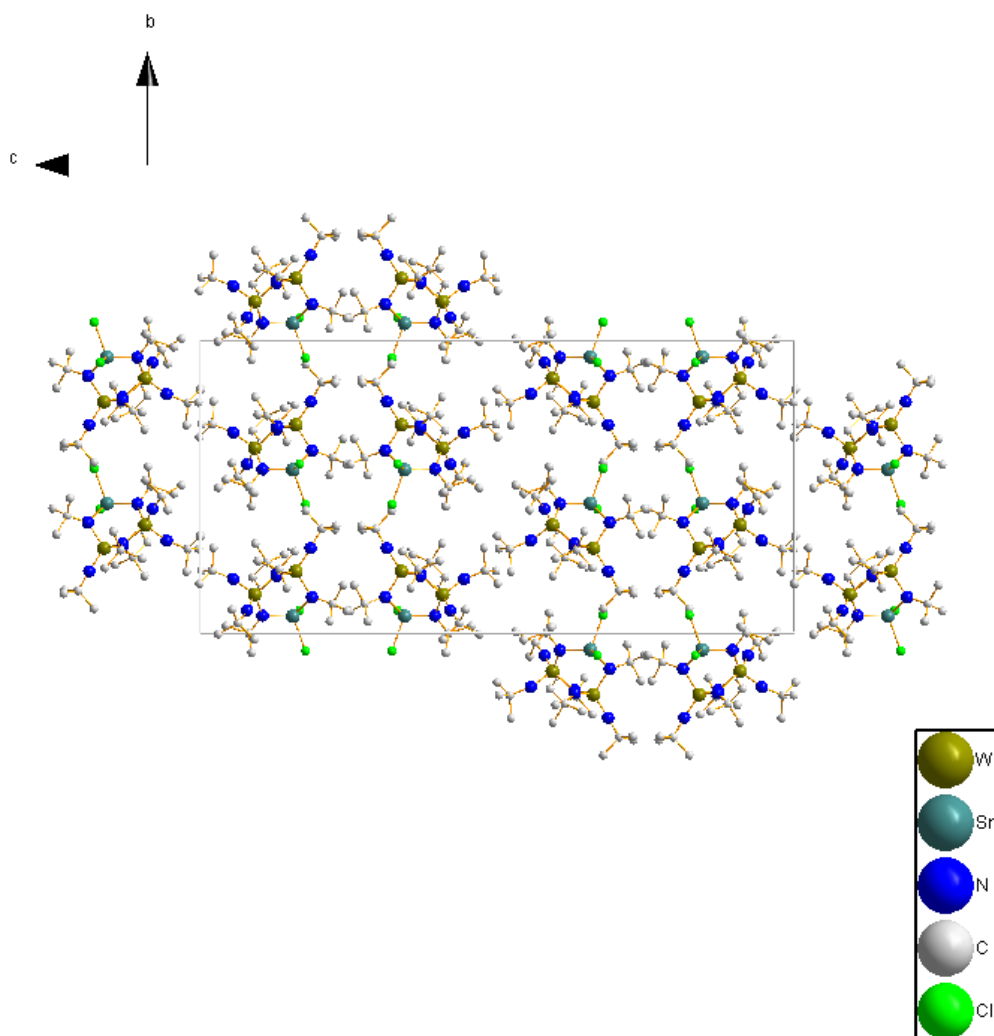


Abb. 10.2.4: Die Packung von  $\text{Cl}_2\text{SnW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_7^-$  Molekülen im Kristall.

Tabelle 10.2.5 Kristallographische Daten für Cl<sub>2</sub>SnW<sub>2</sub>(N<sup>t</sup>Bu)<sub>7</sub>.

Chemische Formel	C <sub>28</sub> H <sub>63</sub> C <sub>12</sub> N <sub>7</sub> Sn W <sub>2</sub>
Molmasse [g/mol]	780.58
Temperatur [K]	273(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zellkonstanten [Å,]	a = 10.7759(4) b = 18.7688(6) c = 38.0963(13)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	7705.0(5)
Z	8
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	16.001
F(000)	6669
Meßbereich der Datensammlung	1.07 to 34.06°.
Indexbereich	-16<=h<=16, -29<=k<=29, -59<=l<=59
gesammelte Reflexe	116912
unabhängige Reflexe	15721 [R(int) = 0.0454]
Vollständigkeit bis theta = 34.06°	99.7 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	15721 / 0 / 369
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.900
Finale Residualwerte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0322, wR2 = 0.1049
Residualwerte (all data)	R1 = 0.0413, wR2 = 0.1158
Min. und Max. Restelektronendichte [e.Å <sup>-3</sup> ]	5.922 und -0.921

Tabelle 10.2.6 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{Cl}_2\text{SnW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_7$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als  $1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
W(1)	5571(1)	2897(1)	1612(1)	11(1)
W(2)	6211(1)	3687(1)	922(1)	11(1)
Sn	4314(1)	4428(1)	1562(1)	14(1)
N(1)	5308(3)	3775(2)	1884(1)	14(1)
N(2)	6975(3)	3047(2)	1296(1)	14(1)
N(3)	4851(3)	4411(2)	1054(1)	16(1)
N(4)	5604(3)	2107(2)	1860(1)	15(1)
N(5)	4333(2)	2957(1)	1302(1)	13(1)
N(6)	5766(3)	3155(1)	558(1)	13(1)
N(7)	7459(3)	4231(2)	794(1)	16(1)
C(1)	5867(3)	2870(2)	206(1)	16(1)
C(2)	6784(4)	3316(2)	-9(1)	21(1)
C(3)	6348(4)	2092(2)	227(1)	21(1)
C(4)	4605(4)	2876(2)	26(1)	24(1)
C(5)	2603(3)	3090(2)	882(1)	20(1)
C(6)	3800(3)	1950(2)	930(1)	20(1)
C(7)	3282(3)	2581(2)	1131(1)	16(1)
C(8)	2402(4)	2321(2)	1421(1)	22(1)
C(9)	8456(4)	4665(2)	640(1)	20(1)
C(10)	7984(4)	5045(2)	309(1)	24(1)
C(11)	8860(4)	5227(3)	913(1)	29(1)
C(12)	9590(4)	4193(2)	541(1)	26(1)
C(13)	8303(3)	2824(2)	1331(1)	16(1)
C(14)	8441(4)	2216(2)	1596(1)	24(1)
C(15)	8746(3)	2541(2)	973(1)	20(1)
C(16)	9076(3)	3458(2)	1457(1)	22(1)
C(17)	4414(3)	5011(2)	822(1)	19(1)
C(18)	5811(3)	4005(2)	2233(1)	17(1)
C(19)	5483(3)	1439(2)	2048(1)	17(1)
C(20)	6774(4)	4604(2)	2182(1)	25(1)
C(21)	3050(4)	5192(2)	898(1)	24(1)
C(22)	5214(4)	5678(2)	871(1)	26(1)
C(23)	6603(4)	1345(2)	2289(1)	24(1)
C(24)	6459(4)	3364(2)	2409(1)	22(1)

C(25)	4488(4)	4759(2)	440(1)	22(1)
C(26)	4763(4)	4250(2)	2468(1)	24(1)
C(27)	4307(4)	1468(3)	2272(1)	31(1)
C(28)	5430(5)	830(2)	1780(1)	33(1)
Cl(1)	4339(1)	5611(1)	1777(1)	24(1)
Cl(2)	2205(1)	4234(1)	1679(1)	22(1)

---

Tabelle 10.2.7 Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für Cl<sub>2</sub>SnW<sub>2</sub>(N<sup>t</sup>Bu)<sub>7</sub>.

W(1)-N(4)	1.759(3)
W(1)-N(5)	1.786(3)
W(1)-N(2)	1.952(3)
W(1)-N(1)	1.969(3)
W(1)-W(2)	3.09433(19)
Sn(3)-N(3)	2.022(3)
Sn(3)-N(1)	2.040(3)
Sn(3)-Cl(2)	2.3441(9)
Sn(3)-Cl(1)	2.3660(9)
N(4)-W(1)-N(5)	115.04(13)
N(4)-W(1)-N(2)	115.89(12)
N(5)-W(1)-N(2)	99.40(13)
N(4)-W(1)-N(1)	115.16(13)
N(5)-W(1)-N(1)	100.90(12)
N(2)-W(1)-N(1)	108.38(12)
N(7)-W(2)-N(6)	108.52(13)
N(7)-W(2)-N(2)	103.11(12)
N(6)-W(2)-N(2)	108.97(12)
N(7)-W(2)-N(3)	103.20(13)
N(6)-W(2)-N(3)	111.59(12)
N(2)-W(2)-N(3)	120.40(11)
N(3)-Sn(3)-N(1)	114.63(11)
N(3)-Sn(3)-Cl(2)	117.20(9)
N(1)-Sn(3)-Cl(2)	107.54(9)
N(3)-Sn(3)-Cl(1)	110.04(8)
N(1)-Sn(3)-Cl(1)	110.47(8)
Cl(2)-Sn(3)-Cl(1)	95.28(4)

---

Tabelle 10.2.4 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{Cl}_2\text{SnW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_7$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
W(1)	11(1)	10(1)	11(1)	0(1)	0(1)	0(1)
W(2)	13(1)	10(1)	11(1)	0(1)	0(1)	0(1)
Sn	16(1)	12(1)	13(1)	0(1)	2(1)	3(1)
N(1)	16(1)	14(1)	12(1)	-1(1)	-2(1)	1(1)
N(2)	13(1)	14(1)	14(1)	-1(1)	1(1)	3(1)
N(3)	20(1)	14(1)	13(1)	1(1)	2(1)	4(1)
N(4)	17(1)	13(1)	14(1)	2(1)	0(1)	1(1)
N(5)	13(1)	14(1)	11(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
N(6)	15(1)	13(1)	12(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
N(7)	17(1)	13(1)	17(1)	1(1)	-1(1)	-2(1)
C(1)	19(1)	16(1)	14(1)	-3(1)	2(1)	-1(1)
C(2)	22(2)	21(2)	19(2)	2(1)	3(1)	1(1)
C(3)	28(2)	13(1)	21(2)	-2(1)	2(1)	2(1)
C(4)	24(2)	30(2)	19(2)	-6(1)	-7(1)	0(1)
C(5)	18(2)	21(2)	21(2)	2(1)	-6(1)	2(1)
C(6)	21(2)	17(2)	21(2)	-5(1)	0(1)	-3(1)
C(7)	16(1)	16(1)	17(1)	1(1)	-4(1)	-2(1)
C(8)	18(2)	27(2)	21(2)	4(1)	2(1)	-4(1)
C(9)	23(2)	18(2)	19(2)	0(1)	2(1)	-8(1)
C(10)	29(2)	22(2)	22(2)	7(1)	3(1)	-9(1)
C(11)	30(2)	28(2)	31(2)	-5(2)	-2(2)	-14(2)
C(12)	17(2)	32(2)	28(2)	2(2)	7(1)	-6(1)
C(13)	14(1)	18(1)	15(1)	1(1)	1(1)	2(1)
C(14)	16(2)	30(2)	25(2)	12(1)	2(1)	7(1)
C(15)	16(2)	22(2)	21(2)	-2(1)	3(1)	3(1)
C(16)	14(1)	30(2)	22(2)	-4(1)	-1(1)	-1(1)
C(17)	26(2)	14(1)	16(2)	2(1)	1(1)	1(1)
C(18)	19(1)	17(1)	14(1)	0(1)	-1(1)	1(1)
C(19)	22(2)	13(1)	16(2)	5(1)	0(1)	-2(1)
C(20)	20(2)	22(2)	35(2)	-2(2)	-5(1)	-3(1)
C(21)	28(2)	21(2)	24(2)	6(1)	1(1)	13(1)
C(22)	39(2)	16(2)	25(2)	1(1)	5(2)	1(2)
C(23)	25(2)	23(2)	24(2)	9(1)	-2(1)	4(1)
C(24)	28(2)	19(2)	19(2)	-3(1)	-9(1)	4(1)
C(25)	33(2)	18(2)	15(2)	3(1)	-1(1)	6(1)



C(26)	30(2)	27(2)	16(2)	-6(1)	4(1)	3(2)
C(27)	27(2)	35(2)	30(2)	17(2)	11(2)	5(2)
C(28)	58(3)	13(2)	28(2)	2(1)	-10(2)	-2(2)
Cl(1)	37(1)	14(1)	20(1)	-3(1)	1(1)	4(1)
Cl(2)	17(1)	26(1)	24(1)	2(1)	4(1)	4(1)

---

### Transaminierung im geschlossenen System

Eine gemörserte Probe des Precursors  $\text{SnW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$  (1.73 g) wurde in ein Schlenkgefäß gegeben und flüssiger  $\text{NH}_3$  (5 ml) aufkondensiert. Der Schlenkkolben wurde mit Young-Hähnen verschlossen, und der Ansatz wurde bei RT unter autogenem  $\text{NH}_3$ -Druck 7 Tage lang gerührt. Der Ammoniak wurde entfernt und das transaminierte braune Pulver für 12 h unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bei 330 °C thermolysiert. Man erhielt ein matt-schwarzes Pulver. Die Gesamtausbeute dieser Prozedur betrug 0.705 g, was bezogen auf den Precursor 41 % entsprach.

### Analyse der Transaminierungsprodukte

Röntgenpulverdiffraktometrie an den Proben ammonolysiert bei RT und thermolysiert bei 330 °C ergab, dass amorphe Verbindungen vorlagen.

DTA-TG-MS-Messungen am ursprünglichen Precursor sowie an der transaminierten Probe sind in Abb. 10.2.5 gezeigt. Molekulares  $\text{SnW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$  begann, sich ab 100 °C zu zersetzen. Bis 300 °C erlitt die Verbindung einen beträchtlichen Massenverlust (- 48 %). Keine stabile Zwischenstufe konnte ausgemacht werden. Freiwerdende Gase waren erwartungsgemäß  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  sowie  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Es konnten keine Hinweise auf die Bildung von  $(\text{CN})_2$  entdeckt werden. Bis 1000 °C erfuhr das Material eine weitere Reduzierung der Masse. Der totale Massenverlust betrug 60.3 %. Dieser Wert war höher als der Massenverlust, den man erwartet, wenn man einen kompletten Abbau der Liganden annimmt und als (rein theoretisches) Produkt „ $\text{SnW}_2$ “ definiert (53.9 %). Der größere Massenverlust erklärte sich durch die parallele Sublimation des gebildeten elementaren Sn.

Im Falle des transaminierten Produktes betrug der Massenverlust bis 1000 °C nur noch 52 %. Dies ist ein qualitativer Beleg für den partiellen Ersatz der  $^t$ Butylgruppen. Am Verlauf der TG-Kurve erkannte man, dass der Zerfall nicht so stetig erfolgte wie im Falle des reinen

Precursors. Im Bereich von 100° - 230°C wurde nur NH<sub>3</sub> abgegeben. Der Massenverlust entsprach 19 %. Von 230 °C bis 320 °C spalteten sich NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, HCN und CH<sub>3</sub>CN ab. Anhand der gasförmigen Produkte ließ sich festhalten, dass die übriggebliebenen organischen Liganden erst in diesem Temperaturbereich weiter thermisch abgebaut wurden. Der Abbau war maximal bei einer Temperatur um 300 °C. Zwischen 320 °C und 460 °C zeigte sich ein Stabilitätsplateau. In diesem Intervall trat nur 5 % Massenverlust auf. Schließlich fand ab 475 °C weitere Zersetzung statt. Im MS konnte nur N<sub>2</sub> nachgewiesen werden. Um ca. 850 °C war der Ausstoß von N<sub>2</sub> maximal.

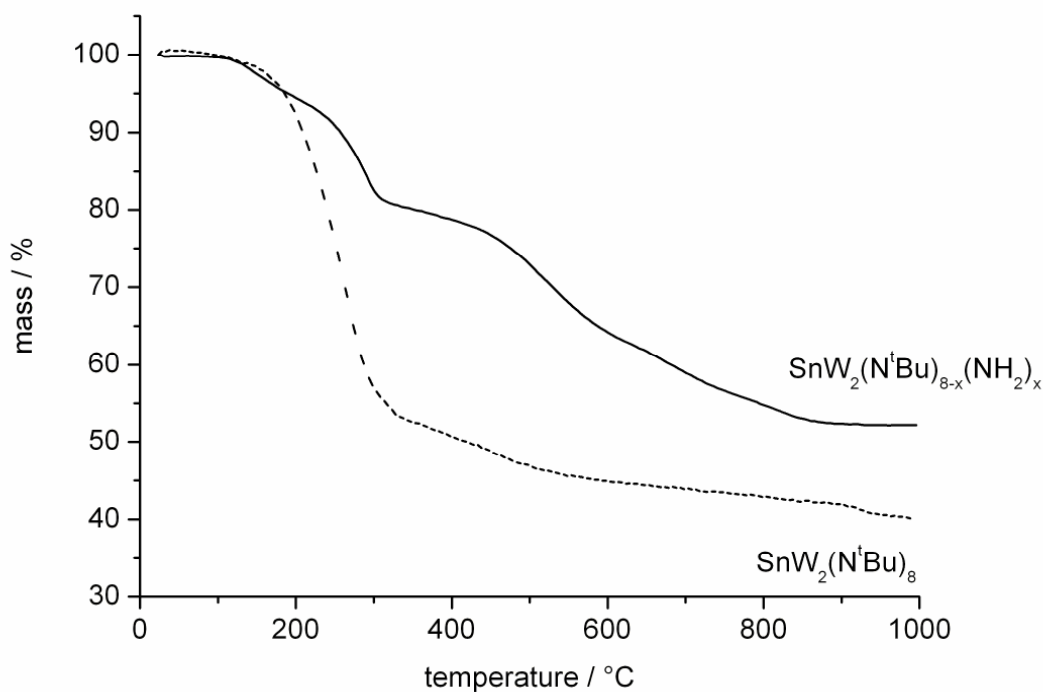


Abb. 10.2.5: TG-Daten für reines und ammonolysiertes SnW<sub>2</sub>(N<sup>t</sup>Bu)<sub>8</sub>.

XRD-Analyse von Proben, erhitzt bis 730 °C und 1000 °C, zeigte im ersten Fall die Anwesenheit einer schwach-kristallinen kubischen W(N,C)-Phase ( $a = 4.153 \text{ \AA}$ ), während im letzten Fall gut kristallisiertes W, W<sub>2</sub>C und wenig Sn nachgewiesen werden konnte.

Raman-Spektroskopie an einer Probe, thermolysiert bei 1000 °C, zeigte klar die Anwesenheit von graphitischem Kohlenstoff. Eine Analyse der Gefügestruktur des Präparates nach 1000 °C mittels EDX/REM bewies die Anwesenheit eines makroporösen Netzwerkes von freiem Kohlenstoff (Abb. 10.2.6).

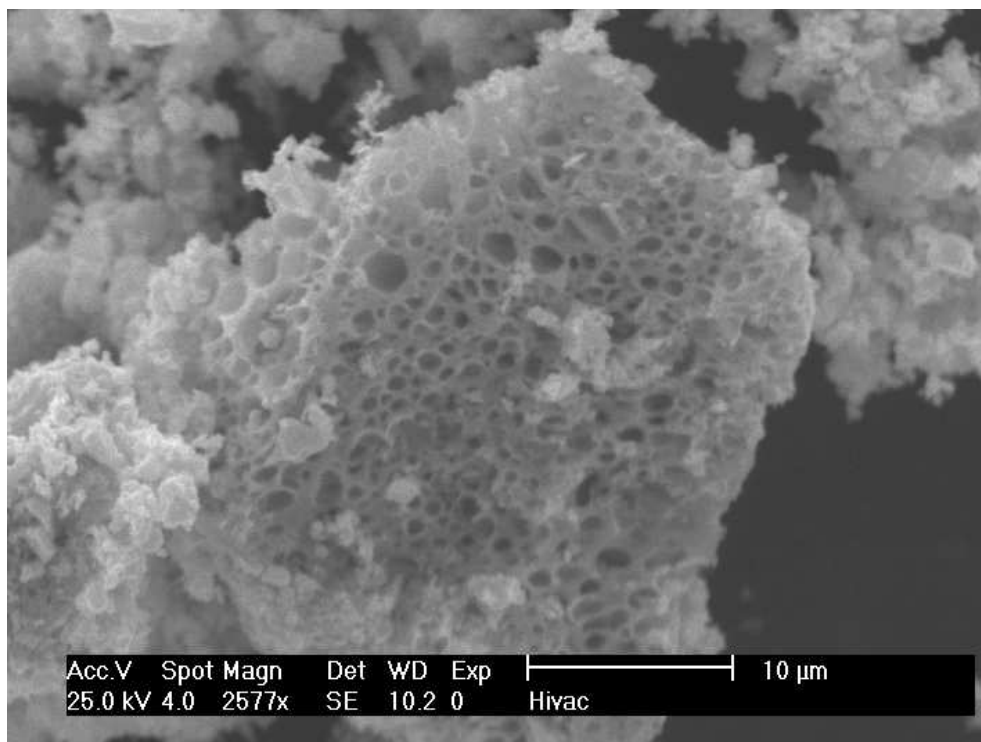


Abb. 10.2.6: REM-Abbildung des Produktes der Thermolyse des  $\text{SnW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$  bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

IR-Spektroskopie an den Pulvern zeigte, dass die Ammonolyse bei RT nicht zur Entfernung aller organischen Liganden führte (Abb. 10.2.7). Im Vergleich zum molekularen Precursor  $\text{SnW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$  erkannte man das Vorhandensein breiter Banden um  $3000 - 3500\text{ cm}^{-1}$ , welches auf die Anwesenheit von freien N-H-Funktionen schließen lässt. Allerdings waren auch weiterhin C-H-Schwingungen der noch verbliebenen  $^t\text{Butyl}$ -Gruppen zu erkennen. In  $\text{SnW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$  sowie im umaminierten Polymer waren deutliche Sn-N-Schwingungen zu identifizieren ( $805$  bzw.  $803\text{ cm}^{-1}$ ) [1]. Diese charakteristische Schwingung war auch in den bei  $330\text{ }^\circ\text{C}$  thermolysierten Proben noch erkennbar ( $801\text{ cm}^{-1}$ ), allerdings waren zu diesem Zeitpunkt weder N-H-, noch C-H-Schwingungen nachweisbar. Außerdem war in den Spektren ab  $330\text{ }^\circ\text{C}$  eine breite Bande bei  $2000\text{ cm}^{-1}$  ersichtlich, welche charakteristisch für Nitril-Funktionen ist.

Die Dichte der transaminierten Probe betrug  $2.63\text{ g/cm}^3$ . Die kristallographische Dichte des Precursors  $\text{SnW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$  berechnete sich zu  $1.64\text{ g/cm}^3$ . Dies war ein weiterer Beleg für einen Abbau der organischen Liganden, gekoppelt mit einer einhergehenden Vernetzung. Die Dichte der bei  $330\text{ }^\circ\text{C}$  thermolysierten Probe betrug schließlich  $4.27\text{ g/cm}^3$ .

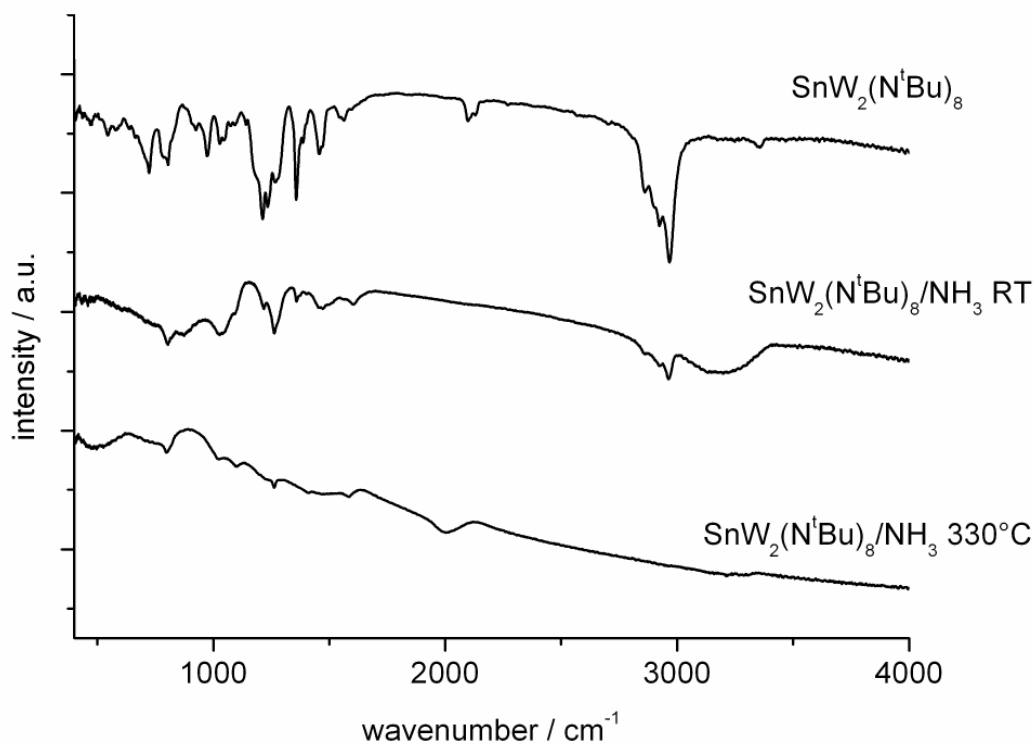


Figure 10.2.7: IR-Daten für  $\text{SnW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$ .

Um weitere Einblicke in den Aufbau des Polymers nach 330 °C zu erhalten, wurde eine EDX-Analyse durchgeführt. Für Sn:W ergab sich ein Verhältnis von 1:2, außerdem wurde C, N und O identifiziert. Das amorphe Netzwerk besaß bis 330 °C somit das Metallverhältnis des Precursors, eine Sublimation des Sn fand noch nicht statt. Für die leichten Elemente C, N und O wurde eine chemische Analyse durchgeführt. Man erhielt: N: 7.55 Gew%, C: 1.99 Gew%, O: 0.34 Gew%. Somit ergab sich ein N:C-Verhältnis von 3.33:1, Sauerstoff war nur in Spuren vorhanden. Das Ergebnis der Elementanalytik untermauerte die Erkenntnisse aus der Spektroskopie. Aufgrund des sehr geringen O-Gehaltes war die im IR beobachtete breite Bande um 3000 - 3500  $\text{cm}^{-1}$  definitiv nur der N-H-Schwingung zuzuordnen. Der übrig gebliebene Kohlenstoff war, im Einklang mit der Theorie, nun Bestandteil eines Polynitriles.

Zur weiteren Belegung der Anwesenheit von Polynitrilen wurde von einer thermolysierten Probe (330 °C) ein  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen (Abb. 10.2.8).

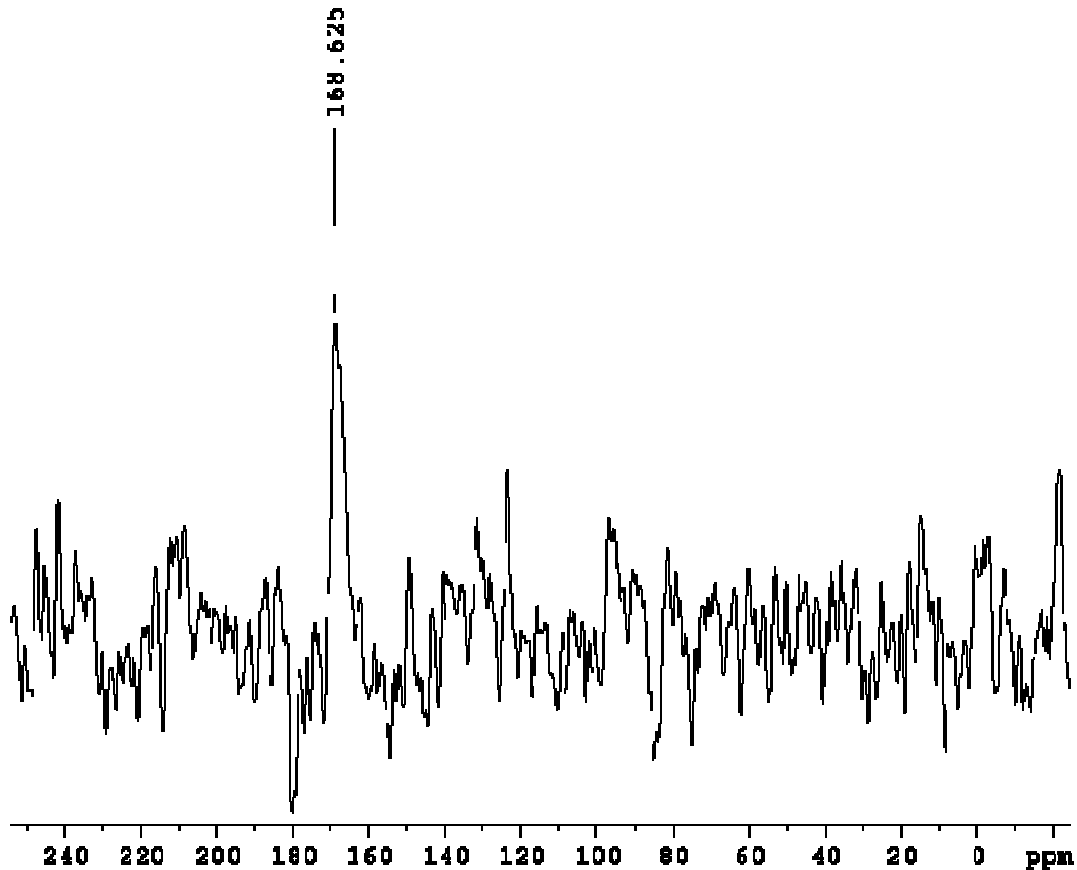


Abb. 10.2.8:  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum der amorphen Sn-W-C-N-Phase bei 330 °C.

Es wurde nur ein Signal bei 168.6 ppm entdeckt. Dieser Wert liegt im typischen Bereich für ungesättigte C=N-Verbindungen [2].

### Hochtemperaturhydrolyse unter reduzierenden Bedingungen

Eine gemörserte Probe des Precursors  $\text{SnW}(\text{N}^t\text{Bu})_8$  (1.73 g) wurde in ein Schlenkgefäß gegeben und flüssiger  $\text{NH}_3$  (5 ml) aufkondensiert. Der Schlenk wird mit Young-Hähnen verschlossen und der Ansatz wird bei RT unter autogenem  $\text{NH}_3$ -Druck 7 Tage lang gerührt. Ammoniak wurde entfernt, das nun braune Pulver in eine Goldampulle gefüllt und die zugefaltete Ampulle in einen Autoklaven gesetzt. „Feuchter Ammoniak“ (= Qualität 3.8, keine weitere Trocknung) (10 ml) wurde in den Autoklaven (Füllvolumen 15 ml) kondensiert, dieser verschlossen und auf RT gebracht. Anschließend wurde der Autoklav 50 h bei 300 °C

gehalten und mit 10°C/h abgekühlt. Der Ammoniak wurde abgeblasen und das nun schwarzfarbene, glänzende Pulver im Inneren der Goldampulle isoliert. Geringe Mengen eines dunkelgrauen Feststoffes wurden auch im Außenraum der Ampulle nachgewiesen.

### Analyse des Hydrolyseproduktes

Das Produkt der Hydrolyse unter reduzierenden Bedingungen wurde mittels Pulverdiffraktometrie als Wolframbronze  $\text{Sn}_x\text{WO}_3$  identifiziert [1].

Sn-Wolframbronzen wurden bisher ausschließlich durch Umsetzung von  $\text{Sn}^{2+}$ -Salzen mit Polywolframaten bei Temperaturen bis zu 600 °C hergestellt. Im vorliegenden Fall erhielt man gut-kristallines Produkt bereits bei 300 °C. Die Präparationstemperatur konnte somit halbiert werden, eine direkte Konsequenz des Precursorkonzeptes.

Eine Rietveld-Verfeinerung erbrachte nach Freigabe der Besetzungsfaktoren, dass reines  $\text{Sn}_{0.31}\text{WO}_3$  vorlag (Abb. 10.2.9). Eine Verfeinerung gemäß der Precursorstöchiometrie ( $\text{Sn}_{0.5}\text{WO}_3$ ) lieferte eine deutlich schlechtere Anpassung. Besonders die Intensitätsanpassung des ersten Reflexes (bei  $13.8^\circ 2\theta$ ) reagierte sehr empfindlich auf den Besetzungsfaktor der Sn-Position. Mit  $x = 0.5$  ergab sich praktisch keine Intensität auf dieser Reflexposition. Zur Untermauerung dieses Resultates wurde eine Elementanalyse des Produktes durchgeführt. Man erhielt die Stöchiometrie  $\text{Sn}_{0.33}\text{WO}_3$ : Sn: 14.45 Gew% (ber. 14.58), W: 67.42 Gew% (ber. 67.67) und O: 18.03 Gew% (ber. 17.68). Es konnten keine Hinweise auf die Anwesenheit von Stickstoff oder Kohlenstoff gefunden werden. Aus den beiden Analyseergebnissen ging eindeutig hervor, dass während der hydrolytischen Zersetzung Sn verloren geht. Es bildete sich somit hier kein „ $\text{SnW}_2\text{O}_8$ “ (z.B. analog den bekannten Verbindungen  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  und  $\text{HfW}_2\text{O}_8$ ). Im Unterschied zur Hydrolyse an Luft (siehe oben) erfuhren die Metallkationen bei Anwesenheit von Ammoniak partielle Reduktion, was die Bildung der Bronze-Phase ermöglichte.

Das IR-Spektrum der erhaltenen Oxid-Phasen ist in Abb. 10.2.10 gezeigt. Im Gegensatz zur Thermolyse an Luft, lieferte die Thermolyse im Autoklaven (solvothermale Reaktion) ein nahezu OH-freies Produkt.

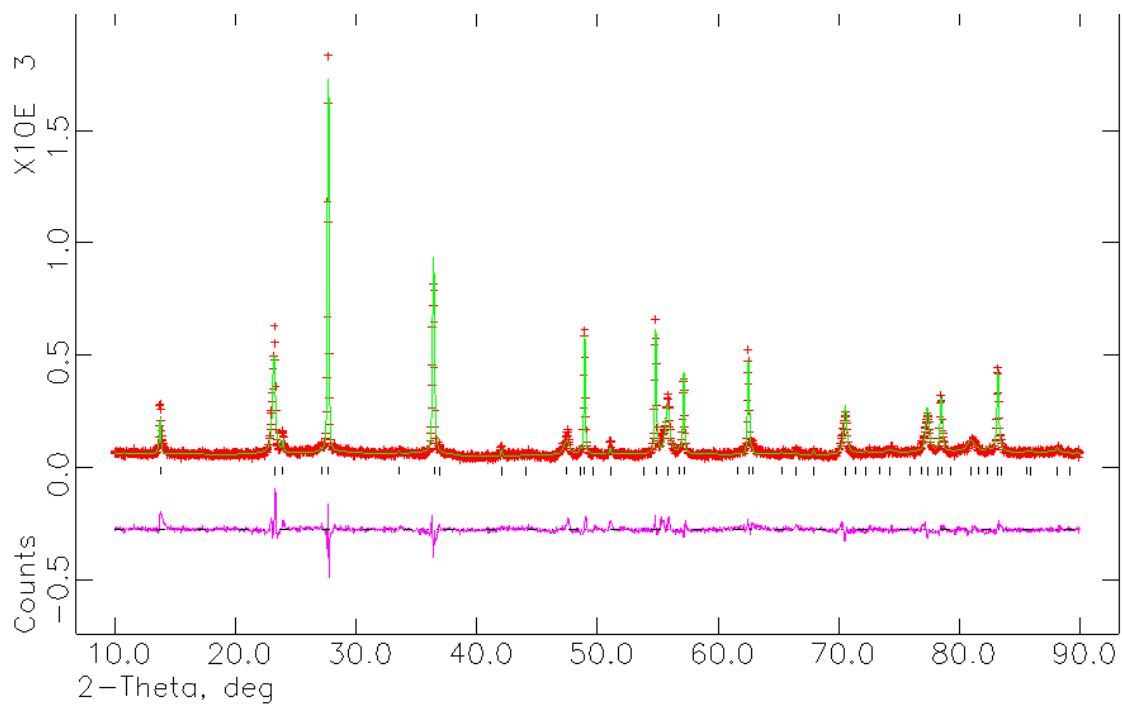


Abb. 10.2.9: XRD-Diagramm und LeBail-Anpassung von  $\text{Sn}_{0.3}\text{WO}_3$  : hexagonal,  $a = 7.44 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.83 \text{ \AA}$ .

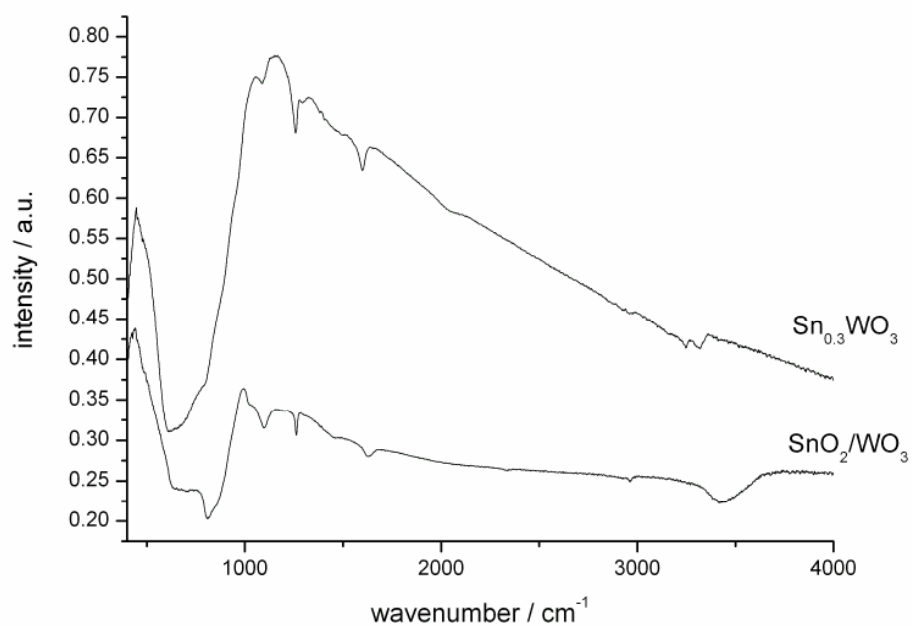


Abb. 10.2.10: IR-Daten von  $\text{SnO}_2/\text{WO}_3$  und  $\text{Sn}_{0.3}\text{WO}_3$ .

## Theoretische Untersuchung an $\text{Sn}_{0.33}\text{WO}_3$

Obwohl das single-source-Konzept zur Geltung kam und die Präparationstemperatur somit äußerst gering war, konnte keine  $\text{Sn}_x\text{WO}_3$ -Phase mit einem Sn-Wert  $> 0.33$  hergestellt werden. Dieser Tatbestand musste demnach Ursachen haben, die mit dem kinetischen Faktor (single-source-Konzept) nichts zu tun haben.

Aus diesem Grund wurde eine theoretische Untersuchung dieses Problems angegangen. Zuerst wurden Strukturoptimierungen am hexagonalen  $\text{WO}_3$  ( $P6_3/mmm$ ), anschließend am vorliegenden hexagonalen  $\text{Sn}_{0.33}\text{WO}_3$  (=  $\text{SnW}_3\text{O}_9$ ,  $P3$ ) durchgeführt. Die Startgeometrie für  $\text{WO}_3$  wurde aus der Arbeit von Gerand [2] übernommen, als erste Startwerte für  $\text{SnW}_3\text{O}_9$  wurden die Werte aus der Einkristallstrukturanalyse gewählt [1].

Die Rechnungen wurden mit Crystal06 durchgeführt, welches lokale Gauß-Basissätze verwendet [3]. Die LDA (local density approximation) war das Funktional der Wahl. Die gewählten Basissätze setzten sich wie folgt zusammen [4-7]: für W ein Pseudopotential mit 60 Elektronen im Rumpf, für Sn ein Pseudopotential mit 46 Elektronen im Atomrumpf. Der Basissatz für W war [4s4p2d]. Er war zusammengesetzt aus einem bekannten Satz [2s2p1d] sowie zwei s-Funktionen (Exponenten: 0.5, 0.2), zwei p-Funktionen (Exponenten: 0.5, 0.2) und einer d-Funktion (Exponent 0.2). Der Sn-Basissatz war definiert als [2s2p], und relevante Werte sind explizit in Tabelle 10.2.9 aufgeführt. Nach der Berechnung an  $\text{SnW}_3\text{O}_9$  sind die diffusen Exponenten praktisch nicht besetzt (ca 0.15 e.u.). Mit weiteren diffusen Anteilen am Sn-Atom (d.h. Exponent: 0.2 für s und p) werden diese äußersten Exponenten besetzt, aber solche mit Werten von 0.45 (s) und 0.5 (p) bleiben unbesetzt. Dies legt den Schluß nahe, dass die Exponenten für das Sn-Atom nicht benötigt, allerdings von benachbarten Atomen beansprucht werden. Da diffuse Anteile zur numerischen Instabilität führten, wurden diese Exponenten weggelassen. Abschließend wurde für Sauerstoff eine [4s3p1d] Basis gewählt. Neben dem definierten Anteil [2s1p] wurden zwei sp-Schalen (Exponenten: 0.4520495, 0.1678880) und eine d-Funktion (Exponent 0.4509895) ergänzt.



Tabelle 10.2.9: Die Daten für den [2s2p] Basissatz für Sn

Nummer	Schalentyp	Exponent	Kontraktionskoeffizient
1	s	1.600322	0.635768
	s	1.166341	-1.076262
2	s	0.45	1.
1	p	2.104677	0.078950
	p	1.371094	-0.191159
2	p	0.5	1.

In Abb. 10.2.11 ist die DOS (density of states) für  $WO_3$  dargestellt. Das obere Ende des Valenzbandes ist bei 0 (Fermi-Grenze). Dort waren hauptsächlich Sauerstoff-Zustände anzufinden. Die berechnete Bandlücke betrug 0.6 eV. Am unteren Ende des Leitungsbandes befanden sich fast ausschließlich W-Zustände. Die berechneten Mullikan-Ladungen betragen +2.5 für W und -0.9 für O, welche mit den W-Atomen in einer Ebene liegen. Für die anderen O-Atome ergab sich eine Ladung von -0.7.

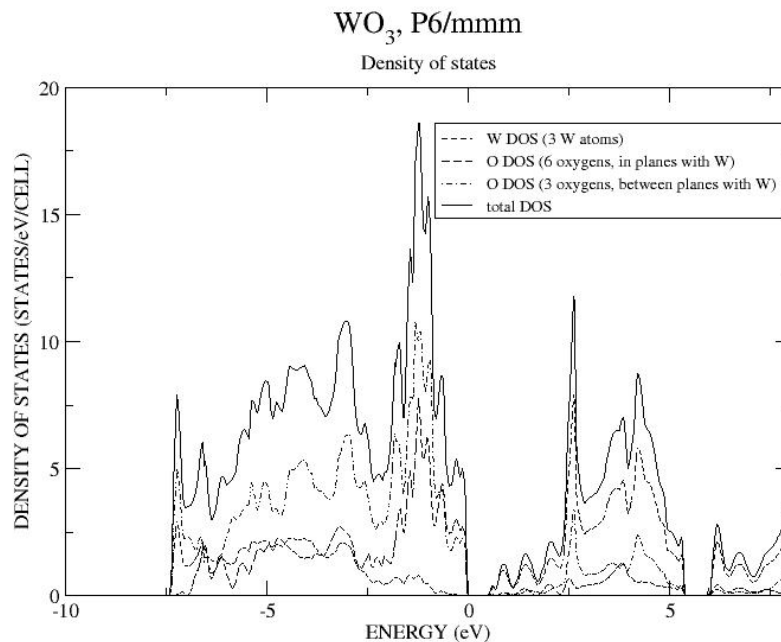


Abb. 10.2.11: Density of states von  $WO_3$  in der hexagonalen Struktur.

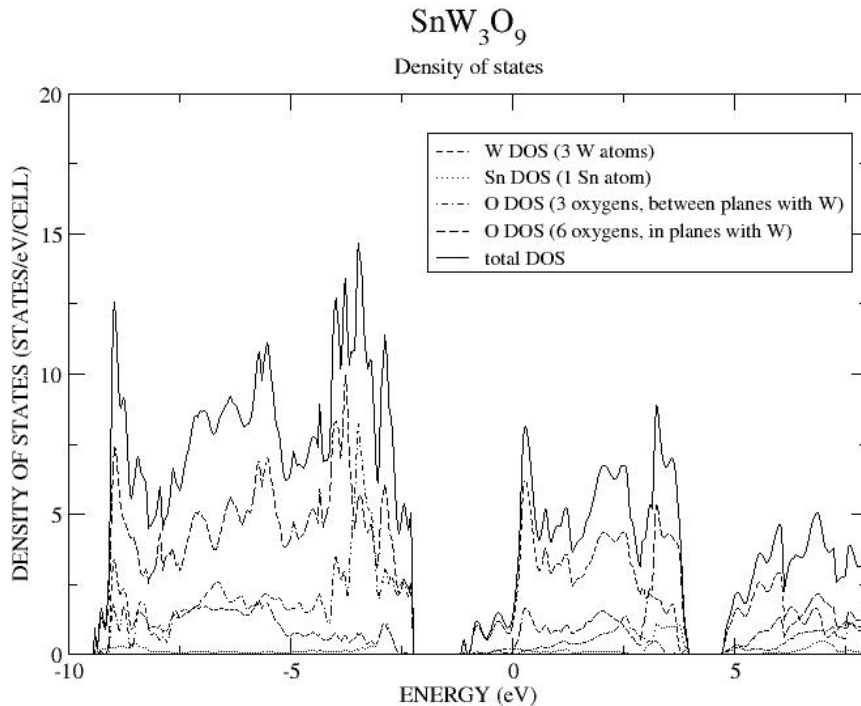


Abb. 10.2.11: Density of states für  $\text{SnW}_3\text{O}_9$ .

Das Resultat blieb dasselbe, wenn man die Geometrie des  $\text{SnW}_3\text{O}_9$  zugrunde legte und die Sn-Atome entfernte.

Die Zustandsdichten des  $\text{SnW}_3\text{O}_9$  sind in Abb. 10.2.12 gezeigt. Die Ladung der Sn-Atome berechnet sich zu + 2.8. Die elektronische Ladung wurde von den Sn in das Leitungsband der Bronze transferiert, welches aus W-d-Bändern aufgebaut ist. Diese haben anti-bindenden Charakter. Eine Auffüllung führt somit zur sukzessiven Destabilisierung. Dieses Resultat ist im Einklang mit den Resultaten im Falle von  $\text{NaWO}_3$  bzw.  $\text{LiWO}_3$  [8-9]. Während die Mullikan-Ladung der Alkalimetalle bei + 1 lag und eine komplette Füllung möglich war, ist im Falle von  $\text{SnW}_3\text{O}_9$  durch die höhere Ladung nur eine Füllung von ca. einem Drittel möglich. Der Grenzwert  $\text{Sn}_{0.31}\text{WO}_3$  resultierte somit durch eine ungünstige elektronische Struktur.

### Diskussion der Ergebnisse

Das Produkt der Synthese der Zinn enthaltenden Moleküle variierte sehr stark mit der Temperatur. Während der Precursor bei RT ohne Probleme erhalten werden konnte, kam es bei erhöhter Reaktionstemperatur zu einem anderen Reaktionsverlauf. Die Ursachen hierfür sind nicht eindeutig zu klären. Ansatzweise kann vermutet werden, dass die Ausbildung einer

W-N-W-Brücke ( $W_2N_2$ -Ring) bei höherer Temperatur begünstigt ist und es zu massiven Umlagerungen kommt. Dies ist ein Hinweis, dass das Metall-Stickstoff-Gerüst des Precursors nicht sehr robust ist und empfindlich auf äußere Faktoren reagiert. Da das dann erhaltene Produkt allerdings als Precursor ungeeignet war, wurde der Reaktionsmechanismus nicht weiter studiert. Die Erkenntnis, dass bei hohen Temperaturen  $LiNH^tBu$  isoliert wurde (war auch bei den Syntheseversuchen zum „ $SiW_2(N^tBu)_8$ “ der Fall), unterstreicht die hohe Reaktivität der metallorganischen Verbindungen.

Die Thermolyse bzw. Ammonolyse von  $SnW_2(N^tBu)_8$  lieferte kein Nitrid. Somit reihte sich das Ergebnis in die Resultate des vorhergehenden Kapitels ein. Wie anhand der Analytik belegt werden konnte, war es auch in diesem Falle nicht möglich, auf rein chemischem Weg (Ligandenaustausch via  $S_N$ -Reaktionen) ein komplett kohlenstofffreies Polymer („Xerogel“) zu erhalten. Man erhielt ein organisch-anorganisches Netzwerk der Zusammensetzung  $SnW_2(NH^tBu)_x(NH_2)_y(NH)_z$ . Durch Vergleich der Massenverluste vom Precursor und transaminiertem Polymer konnte grob abgeschätzt werden, dass bei RT 3 bis 4  $^tButyl$ amidoliganden ausgetauscht wurden. Die reine Transaminierung konnte nur bis zu Temperaturen von ca. 100 °C durchgeführt werden, da zu diesem Zeitpunkt thermische Zersetzung eintrat. Aus der DTA-MS-Analyse ging des Weiteren hervor, dass bei höheren Temperaturen noch  $CH_3CN$  sowie  $HCN$  abgespalten wurden, was auf die übriggebliebenen Liganden zurückgeführt werden musste.

Die eingeführten Amido- und Imidoliganden waren zur Polymerisierung und Quervernetzung befähigt, so dass mit höherer Reaktionstemperatur ein dichteres Netzwerk aufgebaut wird, was anhand der Dichtemessungen belegt werden konnte. Nicht ausgetriebene Kohlenstoffverunreinigungen bildeten ein Nitrilgruppen-haltiges Netzwerk, wie es aus den spektroskopischen Analysen hervorging (IR, NMR). Dies war ebenfalls im Einklang mit bereits diskutierten Resultaten.

Wie bereits angemerkt, lieferten  $^tButyl$ -Systeme besonders günstige N/C-Verhältnisse. Bei 330 °C betrug der Kohlenstoffgehalt nur noch 1.99 Gew%. In der hypothetischen Verbindung „ $SnW_2CN_3$ “ würde der Kohlenstoffgehalt 2.22 Gew% betragen. Somit war bereits bei 330 °C der Kohlenstoffgehalt ein bisschen geringer als zur Bildung von  $W_2C$  benötigt. Aus der Auswertung der Pulverdiffraktometrie ging hervor, dass bei 730 °C eine kubische  $W(C,N)_x$  Phase vorlag, die bei 850 °C zu W und hexagonalem  $W_2C$  zerfiel. Elementarer Stickstoff konnte nachgewiesen werden. Das Zinn wurde ab 550 °C durch Sublimation aus dem System entfernt.

Die Thermolyse des Sn-W-N-C-H-Netzwerks mit feuchtem Ammoniak lieferte ab 300 °C kristallines  $\text{Sn}_{0,33}\text{WO}_3$  als sauberes Produkt. Das überschüssige Zinn wurde in unbekannter Art und Weise unter den solvothermalen Bedingungen abtransportiert. Der Kohlenstoff wurde in diesem Fall komplett ausgetrieben. Die angewandten Reaktionsbedingungen lieferten ein reines Oxid. Ein Sauerstoff-stabilisiertes Nitrid oder ein Oxid-Nitrid (wie  $(\text{Ba}_6\text{O})_3(\text{OsN}_3)_2$ ) konnte bei keinem der Versuche beobachtet werden.

Dieses Produkt einer Hydrolyse unter reduzierenden Bedingungen ist im Licht des Precursorkonzeptes dennoch von großem Interesse, da trotz relativ milder Syntheseführung ( $T = 300 \text{ °C}$ ) kein „ $\text{Sn}_{0,5}\text{WO}_3$ “ gebildet wurde. Gerade Interkalationsverbindungen wie die Bronzen zeichnen sich oft durch flexible Einstellung der interkalierten Spezies aus. Dieser Umstand sollte sogar noch günstig auf eine gezielte Produktbildung hinwirken. Durch theoretische Rechnungen wurde ermittelt, dass die Elektronen des Zinns die anti-bindenden W-Bänder besetzten und somit die Struktur sukzessive destabilisierten. Offensichtlich war mit der Verbindung  $\text{Sn}_{0,3}\text{WO}_3$  ein Toleranzgrenzwert erreicht, der nicht überwunden werden konnte. Es ist bekannt, dass das Tempern der Bronze-Verbindung über 700 °C zum Zerfall (u.a. Bildung von  $\text{SnWO}_4$ ) führt. Das Prekursorkonzept und die dahinterliegende kinetische Reaktionskontrolle zur Synthese metastabiler Produkte konnten somit in diesem Fall nicht dabei helfen, die durch die elektronische Struktur des Produktes gegebenen Restriktionen bezüglich der Zielstöchiometrie zu überwinden.

## **Fazit**

Die Ligandenaustausch-Reaktion in Lösung (flüssiges  $\text{NH}_3$ ) führt nicht zu einem vollkommen transaminiertem Produkt. Somit lieferte auch dieser Reaktionsweg kein besseres Ergebnis als die Umsetzung mit gasförmigem Ammoniak. Im Unterschied zum offen System kann allerdings die Veränderung der Probenstöchiometrie (Sublimation) unterbunden werden.

Im untersuchten System scheiterte die Idee einer induktiven Stabilisierung der Nitridstruktur mittels Sauerstoff. Die Ergebnisse dieses Kapitels legen außerdem nahe, dass der Reaktionspfad für sich alleine betrachtet nicht ausschließlich über die Natur des Produktes entscheidet. Zwar wirkt sich die „atomare Mischung“ der Metalle günstig auf die Diffusion aus, allerdings können inhärente elektronische Effekte eines Produktes nicht überwunden werden.

## Literatur

- [1] J.C. Remy, J.J. Hantzpergue, *Thin Solid Films*, 1975, 30, 197
- [2] L. Maya, *J. Polymer Sci A*, 1993, 31, 2595
- [1] X.L. Xu, W. Schmalle, J.R. Günter, *Solid State Ionics*, 1995, 76, 221
- [2] B. Gerand, G. Novogorocki, J. Guenot, M. Figlarz, *J. Solid State Chem.* 1979, 29, 429
- [3] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, C. Civalieri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell, *Crystal 06*, University of Torino, Torino, 2006
- [4] A. Berger, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* 1993, 80, 1431
- [5] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta*, 1990, 77, 123
- [6] J.M.L. Martin, A. Sundermann, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 3408
- [7] M. D. Towler, N.L. Allan, N.M. Harrison, V.R. Saunders, W.C. Mackrodt, *E. Apra*, *Phys. Rev.* 1994, B50, 5041
- [8] A. Hjelm, C.G. Granqvist, J.W. Wills, *Phys. Rev.* 1996, B54, 2436
- [9] F. Cora, M.G. Stachiotti, C.R.A. Catlow, C.O. Rodriguez, *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 3945

### 10.3 Untersuchungen im System Co-W-N-C

Wie durch die vorhergehenden Untersuchungen belegt werden konnte, war es mit den dort vorgeschlagenen Precursoren nicht möglich, ein ternäres Nitrid herzustellen. Durch Zusatz von Wasser wurde allerdings ein ternäres Oxid erhalten. Der „single-source-Effekt“ zeigte sich somit erwartungsgemäß im oxidischen Bereich. Die Reaktionstemperatur zur Bildung des Oxides konnte signifikant reduziert werden. Es stellte sich somit die Frage, ob die Modellsysteme (<sup>t</sup>Butyl-Komplexe) diesen Effekt auch im nicht-oxidischen Bereich zeigen. Da sich immer sehr leicht Carbide bilden, wurde nach potentiellen Systemen gesucht, in welchen ternäre Carbide bekannt sind. Grundidee war die Beibehaltung der <sup>t</sup>Butylamidoverbindungen von Wolframs als Startpunkt. Das System Co-W-N-C stellt hierbei ein mögliches Untersuchungsgebiet dar, da viele kristalline ternäre Verbindungen untersucht sind [1].

Durch die technische Wichtigkeit der Phase Co-WC („Widia“, „cermented carbide“) sowie der Verbindung  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}_{1-x}$ , liegen hier bereits besonders viele Ergebnisse vor. Es zeigte sich, dass die Natur des gebildeten Produktes sehr stark von der Menge des verfügbaren Kohlenstoffes abhängt. Ohne Kohlenstoff bilden sich intermetallische Phasen. Mit wenig Kohlenstoff wird  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}_{1-x}$  erhalten. Erhöhung der Kohlenstoffmenge liefert  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}_{1-x}$  bzw.  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ . Eine weitere Zugabe führt schließlich zur Bildung des bekannten Komposites Co-WC. Durch diesen günstigen Umstand dienten Untersuchungen im System Co-W-N-(C) somit der weiteren Klassifizierung der Modellverbindungen. Durch Untersuchungen der gebildeten Produkte konnte eine weitere Einschätzung über die Menge der Kohlenstoffverunreinigungen getroffen werden.

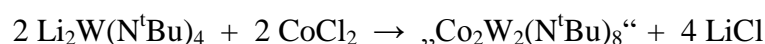
Bezüglich des Syntheseweges (single-source-Route) ist festzuhalten werden, dass es für ternäre Carbide kaum publizierte Arbeiten gibt. Eine Literatursuche für das System Co-W-C ergab, dass fast ausschließlich Oxide (insbesondere  $\text{CoWO}_4$ ) als Edukte eingesetzt werden. Diese werden mit elementarem Kohlenstoff zur Reaktion gebracht. Nur eine einzige Arbeit ist bekannt, in der eine komplexe metallorganische Carbonylverbindung als Edukt verwendet wurde [2]. Somit stellt dieser Ansatz einen unabhängigen neuen Weg zu ternären Carbiden im System Co-W dar.

#### **Synthese**

$\text{CoW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_6(\text{NH}^t\text{Bu})_2$  wurde folgendermaßen erhalten:  $\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{NH}^t\text{Bu})_2$  wurde mit einem Äquivalent MeLi in absolutem Ether zur Reaktion gebracht. Nach 12 h unter Rückfluss

wurde erst mit wasserfreiem Toluol (1:1) verdünnt. Anschließend wurden 0.5 Mol wasserfreies  $\text{CoCl}_2$  hinzugefügt. Die Suspension wurde 12 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei färbte sich die Lösung tiefblau. Das Lösemittelgemisch wurde komplett abgezogen und der Rückstand mit Pentan suspendiert. Nach dem Filtern des gebildeten  $\text{LiCl}$  wurde die tiefblaue Lösung langsam eingeengt. Man erhielt ein Produktgemisch von blauen Einkristallen sowie einen tiefblauen amorphen Feststoff. Mittels EDX war keine Anwesenheit von Chlor mehr nachzuweisen. Alle Produkte sind feuchtigkeitsempfindlich. Sie färben sich an der Luft sofort gelb. Erhitzen der Hydrolyseprodukte bis zu  $500\text{ }^\circ\text{C}$  liefert ein Gemisch aus kristallinem  $\text{WO}_3$  und  $\text{CoWO}_4$ .

Anmerkung: Es wurden auch Versuche durchgeführt, eine 1:1-Verbindung zu erhalten. Hierbei kam als Edukt  $\text{Li}_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4$  zum Einsatz.



Das gewünschte Produkt wurde nicht erhalten. Es lag immer (teilweise) unumgesetztes  $\text{CoCl}_2$  vor. Dieses Resultat führte schließlich zur Modifizierung des Syntheseweges wie oben beschrieben.

### Kristallographische Studien

Ein geeigneter blauer Einkristall wurde mittels Einkristalldiffraktometrie untersucht. Indizierung und Auswertung ergab eine monokline Symmetrie ( $C2$  (No. 15)  $a = 11.158(4)\text{ \AA}$ ,  $b = 17.041(6)\text{ \AA}$ ,  $c = 22.577(7)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.713(6)^\circ$ ). Die molekulare Struktur ist in Abb. 10.3.1, die Packung im Festkörper in Abb. 10.3.2 zu sehen. Relevante kristallographische Daten finden sich in den Tabellen 10.3.1-4. Es muss festgehalten werden, dass nur die Metallatome anisotrop verfeinert werden konnten, alle Leichtatome nur isotrop. Dennoch ging die exakte chemische Natur der Verbindung  $\text{CoW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_6(\text{NH}^t\text{Bu})_2$  eindeutig aus den Daten hervor. Des Weiteren wurde mittels GC-MS die korrekte Molmasse detektiert. Im IR-Spektrum von gemörserten Einkristallen wurde die Präsenz der N-H-Gruppe belegt (Abb. 10.3.3).

Das Molekül stellt, wie  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$  und  $\text{SnW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$ , einen heterometallischen, homoleptischen Komplex dar. Die Molekülstruktur basiert auf einem spirozyklischen Metall-

Stickstoff-Gerüst, welches durch die Komplexierung eines  $\text{Co}^{2+}$ -Zentrums durch zwei  $\text{W}(\text{NH}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Bu})_3^{2-}$  - Liganden realisiert wird.

Alle Metallatome sind demnach ausschließlich tetraedrisch koordiniert. Dieses bekannte Strukturmotiv, welches in vielen Systemen beschrieben wurde, ist erneut die direkte Konsequenz der sterisch anspruchsvollen  $t$ Butyl-Gruppen. Die vier Co-N-Abstände sind nahezu identisch (2.00 bzw. 1.99 Å) und implizieren symmetrische Chelatisierung. Die Abstände der Wolfram-Stickstoff-Bindung sind nicht identisch. Man kann eindeutig einen mittleren (1.85 bzw. 1.86 Å) einen längeren (1.98 Å) und einen kurzen (1.69 Å) W-N-Abstand identifizieren. Diese lassen sich den verbrückenden (W-N-Co) Bindungen bzw. den entsprechenden Imid- und Amidfunktionen zuordnen. Diese Aufteilung lässt sich auch durch den Vergleich der entsprechenden W-N-C-Winkel nachvollziehen. Die W=N-C-Imido-Gruppe spannt einen Winkel von  $174.0^\circ$  auf, während in der W-N(H)-C-Amido-Einheit ein Winkel von  $143.0^\circ$  beobachtet wird.

Die Packung der Moleküle zeigt keine intermolekularen Wechselwirkungen. Somit sind die Metall-Stickstoff-Struktureinheiten voneinander durch organische Liganden vollständig isoliert.

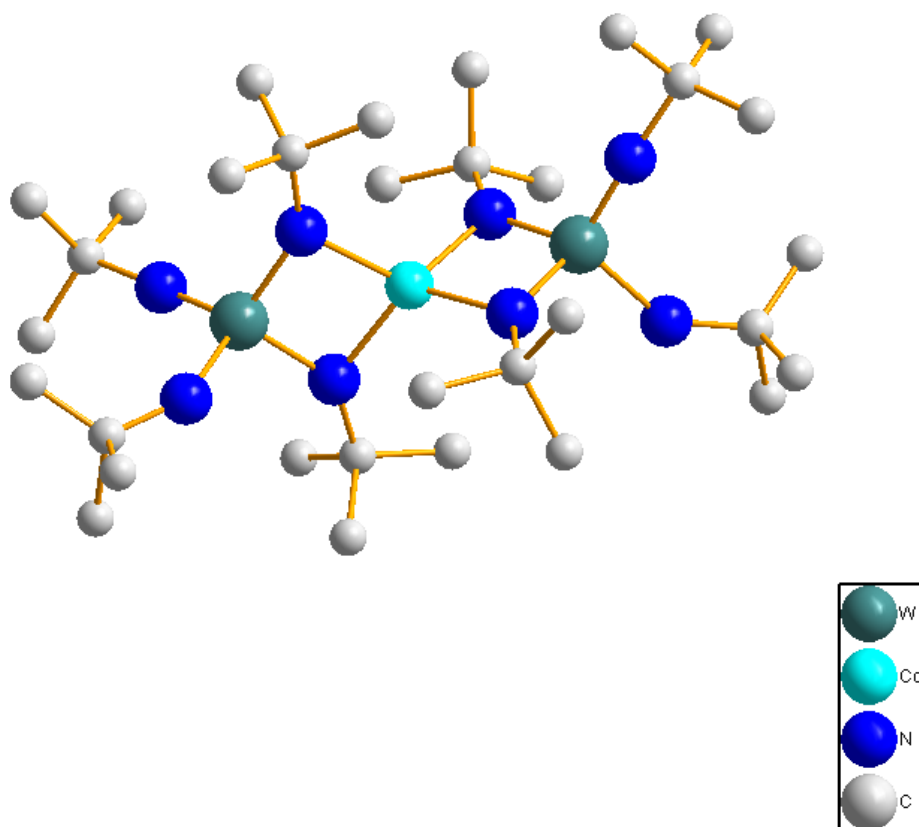
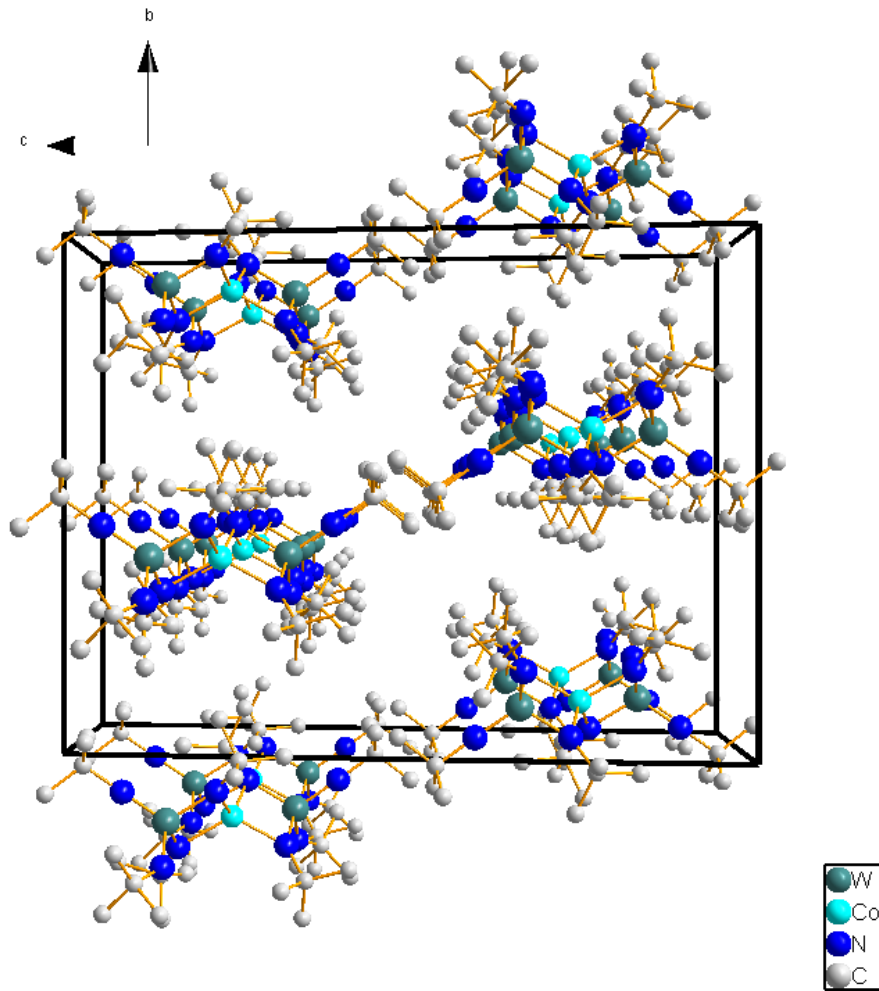


Abb. 10.3.1: Die Molekülstruktur von  $\text{CoW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_6(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ .





*Abb. 10.3.2: Die Packung der Moleküle im festen Zustand*

Tabelle 10.3.1. Kristallographische Daten für  $\text{CoW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_6(\text{NH}^t\text{Bu})_2$

Chemische Formel [g/mol]	$\text{C}_{32} \text{H}_{72} \text{Co N}_8 \text{W}_2$	
Molmasse [g/mol]	995.61	
Temperatur [K]	273(2)	
Wellenlänge	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2	
Zellparameter [Å, °]	$a = 11.158(4)$	
	$b = 17.041(6)$	$\beta = 98.713(6)$
	$c = 22.577(7)$	
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4243(2)	
Z	4	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5.824	
F(000)	1980	
Meßbereich der Datensammlung	0.91 to 25.00°.	
Indexbereich	-13<=h<=13, -20<=k<=20, -26<=l<=26	
Gesammelte Reflexe	14883	
Unabhängige Reflexe	7310 [R(int) = 0.0677]	
Vollständigkeit der Daten bis theta = 25.00°	99.4 %	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	7310 / 50 / 151	
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.068	
Finale Residualwerte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1488, wR2 = 0.3735	
Residualwerte (all data)	R1 = 0.1693, wR2 = 0.3865	
Min. und Max. Restelektronendichte [e.Å <sup>-3</sup> ]	14.806 und -3.548	

Tabelle 10.3.2 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{CoW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_6(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U^{ij}$  Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
W(1)	11844(2)	2291(6)	5881(1)	35(1)
W(2)	6848(3)	5070(6)	901(1)	67(1)
Co(1)	10000	2335(9)	5000	34(2)
Co(2)	5000	5055(8)	0	30(2)
N(1)	11510(40)	1740(30)	5120(20)	47(2)
N(2)	10440(40)	2880(30)	5732(19)	47(2)
N(3)	13340(40)	3090(20)	5835(19)	47(2)
N(4)	12170(40)	1790(20)	6522(18)	47(2)
N(5)	6570(40)	5630(30)	210(20)	47(2)
N(6)	4980(40)	4540(30)	839(18)	47(2)
N(7)	6650(40)	5900(20)	1601(18)	47(2)
N(8)	8640(30)	4520(20)	843(15)	47(2)
C(19)	7320(20)	6155(15)	2169(12)	47(2)
C(4)	12380(20)	1289(15)	7000(12)	47(2)
C(17)	7120(20)	6276(15)	-113(12)	47(2)
C(2)	9880(20)	3522(14)	6054(12)	47(2)
C(3)	14190(20)	3222(14)	6208(12)	47(2)
C(29)	7860(30)	5558(19)	2627(19)	47(2)
C(27)	8320(30)	6640(20)	1970(20)	47(2)
C(13)	12480(30)	1710(20)	7594(17)	47(2)
C(12)	13470(30)	770(20)	6990(20)	47(2)
C(16)	13910(40)	3907(17)	6590(17)	47(2)
C(15)	14760(40)	2570(17)	6607(17)	47(2)
C(11)	11240(30)	790(20)	6915(19)	47(2)
C(14)	15060(40)	3480(20)	5793(16)	47(2)
C(28)	6480(30)	6690(20)	2448(19)	47(2)
C(9)	8520(30)	3490(30)	5864(17)	47(2)
C(7)	11240(30)	1010(30)	4217(16)	47(2)
C(23)	6650(30)	6250(30)	-778(14)	47(2)
C(8)	10360(30)	4310(20)	5876(17)	47(2)
C(22)	6730(30)	7040(20)	146(17)	47(2)
C(6)	12300(40)	392(19)	5137(17)	47(2)
C(10)	10170(40)	3430(20)	6726(13)	47(2)
C(1)	12050(20)	1159(15)	4805(12)	47(2)

C(5)	13230(30)	1510(20)	4685(18)	47(2)
C(21)	8480(30)	6230(30)	-14(18)	47(2)
C(18)	4710(20)	3891(15)	1056(12)	47(2)
C(26)	3540(30)	3670(30)	667(16)	47(2)
C(25)	4450(40)	4200(20)	1650(15)	47(2)
C(24)	5510(30)	3170(20)	1163(18)	47(2)
C(20)	9570(20)	4083(14)	1254(11)	47(2)
C(30)	10220(40)	3462(17)	945(17)	47(2)
C(32)	10310(40)	4827(15)	1315(18)	47(2)
C(31)	9390(40)	3800(20)	1868(14)	47(2)

Tabelle 10.3.3. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] für  $\text{CoW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_6(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ .

W(1)-N(4)	1.68(4)
W(1)-N(2)	1.85(4)
W(1)-N(1)	1.93(5)
W(1)-N(3)	2.16(4)
W(2)-N(5)	1.80(5)
W(2)-N(8)	2.23(3)
W(2)-N(6)	2.26(4)
Co(1)-N(2)	1.89(4)
Co(1)-N(1)	1.95(5)
Co(2)-N(5)	2.00(5)
Co(2)-N(6)	2.09(4)
N(4)-W(1)-N(2)	120.2(19)
N(4)-W(1)-N(1)	120.0(2)
N(2)-W(1)-N(1)	93.0(2)
N(4)-W(1)-N(3)	107.0(18)
N(2)-W(1)-N(3)	106.7(17)
N(1)-W(1)-N(3)	108.1(18)
N(5)-W(2)-N(7)	105.0(19)
N(5)-W(2)-N(8)	102.2(17)
N(7)-W(2)-N(8)	120.7(15)
N(5)-W(2)-N(6)	96.8(18)
N(7)-W(2)-N(6)	96.6(15)
N(8)-W(2)-N(6)	131.0(15)

Tabelle 10.3.4. Anisotrope Auslenkungsparameter für ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{CoW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_6(\text{NH}^t\text{Bu})_2$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
W(1)	23(1)	41(1)	38(1)	-28(1)	-7(1)	16(1)
W(2)	68(2)	66(2)	56(2)	18(1)	-22(1)	-34(2)
Co(1)	34(4)	28(4)	38(5)	0	0(3)	0
Co(2)	29(4)	29(5)	31(5)	0	-1(3)	0

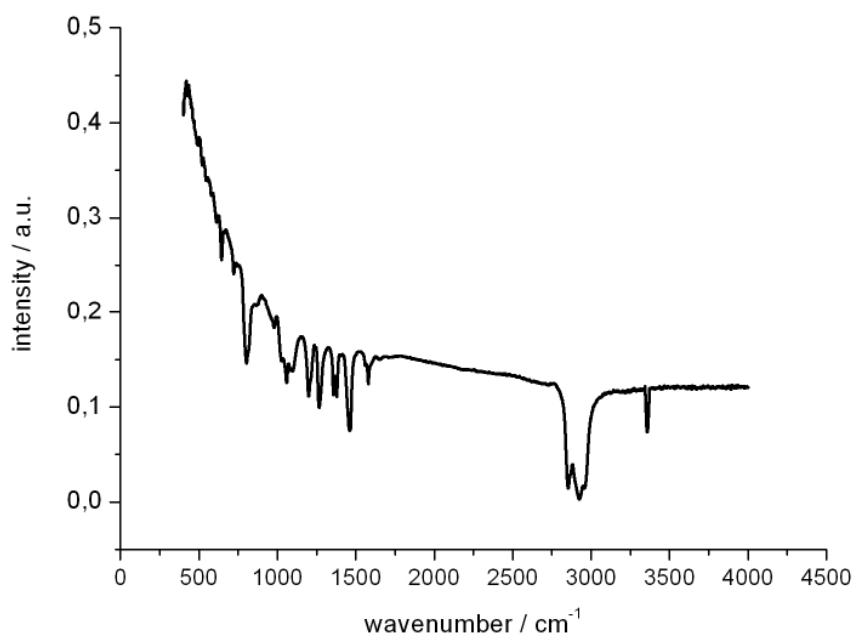


Abb. 10.3.3: IR-Daten für  $\text{CoW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_6(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ : die N-H-Schwingung ist zu erkennen.

### Thermolyse

$\text{CoW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_6(\text{NH}^t\text{Bu})_2$  zerfiel unter Argon in zwei Schritten (Abb. 10.3.4). Bis 400 °C wurden 50.7 % Masse abgebaut. Man erhielt eine schwarze, amorphe Verbindung. Es wurden  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Isobuten als Thermolysegase identifiziert.

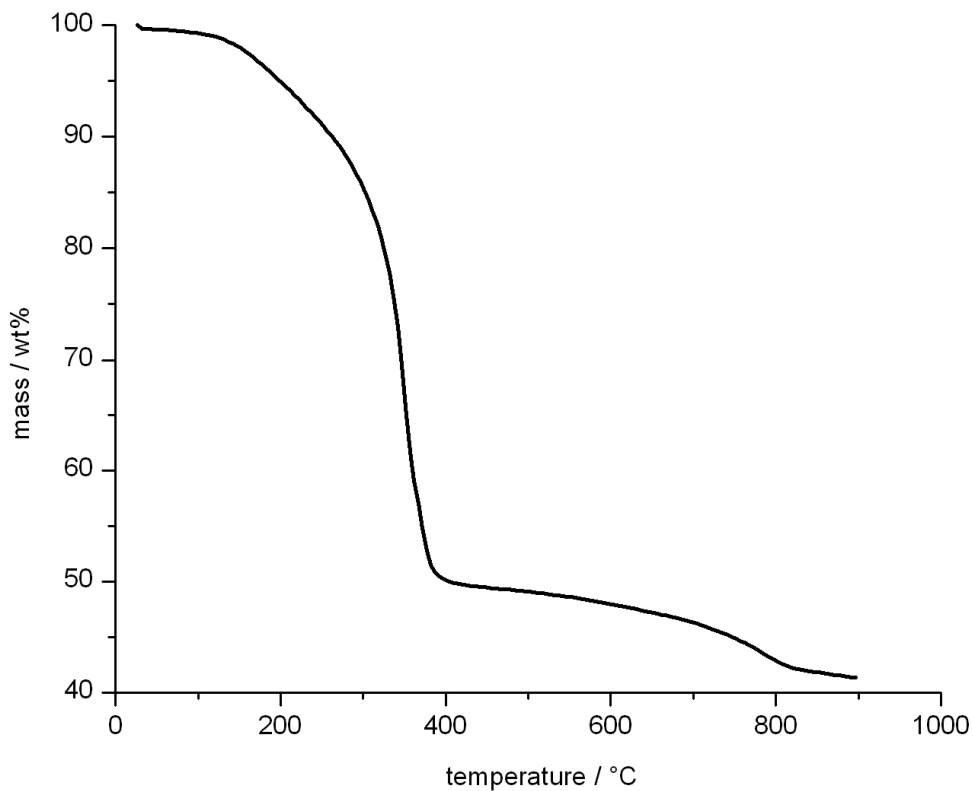


Abb. 10.3.4: TG-Diagramm von  $\text{CoW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_6(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ .

Ein weiterer geringer Massenverlust trat bei ca. 800 °C ein (4.91 %). Insgesamt betrug der Massenverlust bis 900 °C 55.61 %. Unter Zugrundelegung des hypothetischen „ $\text{CoW}_2$ “ sollte der Massenverlust 57.15 % betragen. Somit wurden 1.54 % C zurückgehalten. Dies war wieder im typischen Bereich für <sup>t</sup>Butylliganden.

## XRD

Bis 800 °C war das Produkt amorph. Bei höheren Temperaturen konnte das ternäre Carbide  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}_{1-x}$  [3,4] (neben elementarem W) nachgewiesen werden (Abb. 10.3.5).

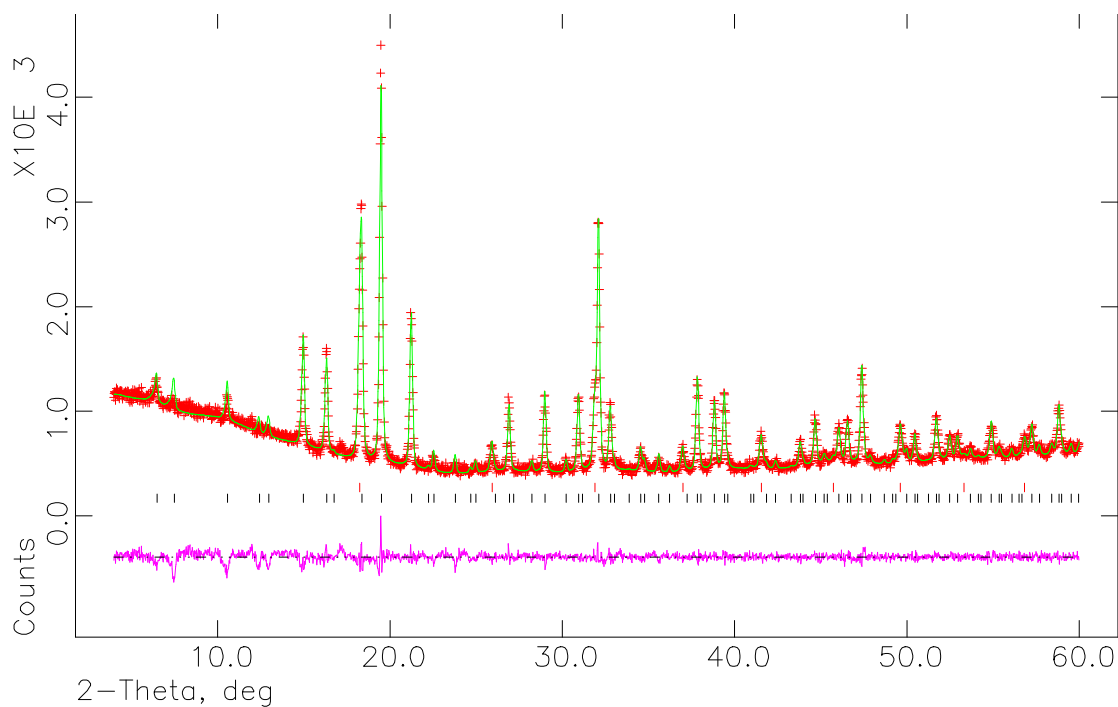


Abb. 10.3.5: XRD-Diagramm und LeBail-Anpassung der Produkte der Thermolyse des  $\text{CoW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_6(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ : Elementares W and  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  ( $Fm-3m$ ,  $a = 10.88(5) \text{ \AA}$ ) wurden identifiziert.

## Diskussion

Es wurde bereits mehrfach festgestellt, dass die zurückbleibenden Kohlenstoff-Verunreinigungen äußerst gering waren. Um eine weitere Möglichkeit der Quantifizierung bzw. des chemischen Potentials des Kohlenstoffes zu erhalten, wurde das System Co-W-N-C untersucht. Gerade in diesem Fall ist lange bekannt, dass das finale Produkt sehr von der zur Verfügung gestellten Kohlenstoffmenge abhängt.

Mit der Identifizierung des  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}_{1-x}$ , dem kohlenstoffärmsten Produkt, welches in diesem System auftreten kann [3], konnte somit erneut die „eigentliche“ Effizienz der <sup>t</sup>Butylamidoliganden belegt werden. Zum Durchbruch im Bereich der Nitridsynthese müssen somit nur noch sehr geringe Mengen an Kohlenstoff entfernt werden. Dennoch kann dieser verfügbare Kohlenstoff effektiv zur Carbid-Bildung beitragen. Es wurde zu keinem Zeitpunkt eine intermetallische Phase gefunden. Merkwürdigerweise wurde allerdings auch nicht das Carbid  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$  erhalten. Dies hätte man durch die vorgegebene Precursorzusammensetzung erwarten können.

Bezüglich der Reaktivität von  $\text{CoW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_6(\text{NH}^t\text{Bu})_2$  konnten somit Parallelen zu dem komplexen Carbonyl  $(\text{CO})_4\text{CoW}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)$  [2] hergestellt werden. Die Thermolyse dieser Verbindung lieferte ebenfalls  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}_{1-x}$ . Wie weit der Vergleich <sup>t</sup>Butylamid-Carbonyl bezüglich der Effizienz der Thermolyse geht, muss allerdings erst an weiteren Beispielen untersucht werden.

## Literatur

[1] A. S. Kurlov, A.I. Gusev, Russ. Chem. Rev. 2006, 75, 617

[2] S.G. Shyu, C.S. Wu, Y.S. Sung, K.M. Chi, J. Am. Ceram. Soc. 1999, 82, 1436

[3] J. Leciejewicz, J. Less-Common Metals, 1964, 7, 318

[4] P. Etmeyer, R. Suchentrunk, Monatsh. Chem., 1970, 101, 1098



## 10.4 Neue Untersuchungen im System Li-W-N

Wie aus den vorhergehenden Kapiteln hervorgeht, ist die Umwandlung der untersuchten metallorganischen Komplexe in kohlenstofffreie Netzwerke nicht gelungen, weder im strömenden Ammoniak noch unter Hochdruckammonolyse (Autoklaventechnik). In jedem Fall bleiben organische Reste zurück, welche zwar bei höheren Temperaturen partiell thermolysiert werden können, aber noch genug Verunreinigungen enthalten (1-2 Gew%), um Carbide bzw. freien graphitischen Kohlenstoff zu bilden. Da die Verunreinigungen eigentlich gering waren (analog der vergleichbaren Carbonylthermolyse), wurde bei gleichem Konzept nach weiteren Verbesserungsmöglichkeiten gesucht. Als Fazit aus den vorhergehenden Kapiteln ließ sich festhalten, dass Hochdruckammonolysen in Lösung prinzipiell effizienter sind, als eine Festkörper-Gas-Reaktion (strömender Ammoniak). Des Weiteren ist bekannt, dass im Sol-Gel-Prozess oft ein Katalysator zugesetzt wird, um gegebenenfalls träge oder unvollständig verlaufende Hydrolysen zu begünstigen. Am bekanntesten ist hierbei die Hydrolyse von TEOS (Tetraethylorthosilikat), welche im basischen (KOH) oder sauren Medium (HCl) abläuft.

Wie bereits diskutiert, sind im Ammonosystem die entsprechenden Säuren die Ammoniumsalze ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  etc.), während die analogen Basen von den Alkalimetallamiden ( $\text{KNH}_2$ ) gebildet werden. Wie ebenfalls in der Einleitung dargestellt, sind die Ammonosäuren ungeeignet. Hinweise darauf wurden auch im System Co-W-N entdeckt. Dort wurden Hinweise gefunden, dass  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit  $\text{CoW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_6(\text{NH}^t\text{Bu})_2$  zu löslichen polymeren Co-N-Cl Phasen reagiert, welche in Ammoniak eine charakteristisch gelbe Farbe hatten. Im vorliegenden Fall wird die basen-katalysierte Ammonolyse des Precursors  $\text{Li}_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4$  diskutiert.

### **Synthese**

$\text{Li}_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4$  wurde wie beschrieben synthetisiert (Kapitel 10.1).  $\text{KNH}_2$  wurde dargestellt, indem elementares Kalium zusammen mit einer Spatelspitze Platinpulver in eine Hochdruck-Zweischenkelapparatur gefüllt wurde. Ammoniak wurde auf diese Mischung aufkondensiert und die Apparatur mittels Young-Hähnen verschlossen. Der Ansatz wurde auf RT aufgewärmt und einen Tag gerührt. Danach war die blaue Farbe verschwunden und die klare Lösung wurde gefiltert, um das Platinpulver zu entfernen. Nach Abdampfen des Ammoniaks erhielt man ein farbloses Pulver. Dieses wurde entweder sofort verwendet oder in Glasampullen versiegelt. Lagern der Proben unter einem offenen System von Schutzgas (z.B.

in der Handschuhbox) führte zu einer Verfärbung ins Zitronengelbe. Diese partiell hydrolysierten Pulver sind explosionsgefährlich und sollten nicht verwendet werden.

$\text{Li}_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4$  und eine katalytische Menge von  $\text{KNH}_2$  wurden in eine Hochdruck-Zwischenkelapparatur gefüllt. Ammoniak wurde auf die Mischung kondensiert und die Apparatur verschlossen. Der Ansatz wurde auf RT aufgewärmt und 7 Tage gerührt. Es bildete sich ein braunfarbendes Pulver. Ammoniak wurde abgefiltert und der Feststoff dreimal mit frischem Ammoniak bei RT gewaschen. Nach dieser Prozedur war das  $\text{KNH}_2$  restlos entfernt, was eine EDX-Analyse bestätigte.

Das feuchtigkeitsempfindliche Pulver wurde in eine einseitig zugeschmolzene Tantalhülle gefüllt und der Ansatz 12 h bei 400 °C unter Argon gehalten. Anschließend versiegelte man die Tantalampulle und temperierte sie bei 700 °C unter Argon. Nach dem Öffnen der Tantalampulle erhielt man ein schwarzes, kristallines Pulver.

### Analyse eines neuen $\text{Li}_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4$ - Oligomers

Im Rahmen neuer Untersuchungen wurde festgestellt, dass neben dem bereits bekannten  $\text{Li}_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4$  [ $\text{Li}_4\text{W}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$ ]<sub>2</sub> (**1**) noch ein höheres Oligomer existiert [ $\text{Li}_4\text{W}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$ ]<sub>4</sub> (**2**).

Beide Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Die Elementarzelle von (**1**) ( $a = 10.25(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.88(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.86(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 92.59^\circ$ ,  $\beta = 99.52^\circ$ ,  $\gamma = 90.95^\circ$ ;  $Z = 2$ ,  $V = 2223.89(13) \text{ \AA}^3$ ) beinhaltet zwei kristallographisch unabhängige und zentrosymmetrische Dimere, (**2**) ( $a = 10.423(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 21.44(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 22.091(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 112.87^\circ$ ,  $\beta = 99.52^\circ$ ,  $\gamma = 96.64^\circ$ ;  $Z = 4$ ,  $V = 4491.13(70) \text{ \AA}^3$ ) beinhaltet vier dieser Dimere.

Der primäre Grundbaustein dieser Dimere der beiden Polymorphe ist in Abb. 10.4.1 zu sehen. In (**1**) sind die zwei  $\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4^{2-}$  - Tetraeder durch vier  $\text{Li}^+$  - Ionen miteinander verknüpft. Diese Ionen sind allerdings sehr mobil und bilden einen cyclohexanartigen  $\text{Li}_6$ -Ring (Sessel-Konformation), in dem alle Positionen nur zu 2/3 besetzt sind. Die Verknüpfung zwischen den  $\text{WN}_4$ -Tetraedern erfolgt durch eine von drei N-Atomen aufgespannten Fläche. Die korrespondierenden W-N-Abstände reichen von 1.86 - 1.89 Å. Die vierte W-N-Bindung, welche nicht an diesen Verknüpfungen teilnimmt, ist merklich verkürzt (1.74 Å bzw. 1.78 Å). Der entsprechende W-N-C-Winkel beträgt 176°. An den anderen drei W-N-C-Bindungen beträgt der Winkel 136°, 138° oder 139°. Die resultierende Packung der Dimere ist in Abb. 10.4.2 zu sehen. Dieselben strukturellen Gegebenheiten liegen nun im Polymorph (**2**) vor. Hier sind aber vier verschiedene Dimere zu diskutieren. Die Packung ist in Abb. 10.4.3 dargestellt. Relevante kristallographische Daten finden sich in den Tabellen 10.4.1-3. Das

Volumen dieses Polymorphs hat nahezu des doppelte Volumen des Polymorph (1). Die Länge der W-N-Bindung, welche nicht an der Verknüpfung beteiligt ist liegt zwischen 1.72 - 1.75 Å. Die entsprechenden W-N-C-Winkel liegen zwischen 177° - 179°. Die anderen W-N-Abstände finden sich zwischen 1.86 und 1.89 Å, die Winkel zwischen 137° und 139°. Die Li-Li-„Abstände“ finden sich im Intervall 1.86-2.14 Å.

Ein interessanter Aspekt der Struktur ist das Auftreten von relativ kurzen Li<sup>+</sup>---H-C-Abständen, welche im Rahmen sog. agostischer Wechselwirkungen diskutiert werden können. In den Polymorphen kommt eine CH<sub>3</sub>-Gruppe der <sup>t</sup>Bu-Einheit sehr nahe an die fehlgeordneten Li<sup>+</sup> - Ionen. Der kürzeste Li-C-Abstand beträgt 2.54 Å. Dieser Wert ist mit dem agostischen Li-C - Kontakt im Benzyl lithium vergleichbar (2.59 Å) [1].

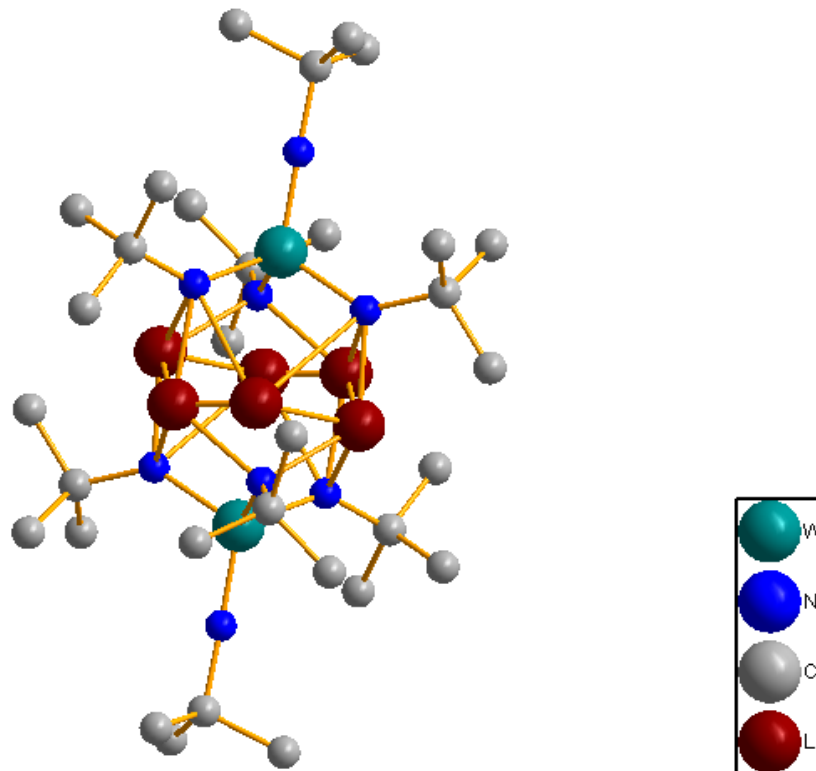


Abb. 10.4.1: Die Molekülstruktur von  $[Li_2W(N^tBu)_4]_2$ .

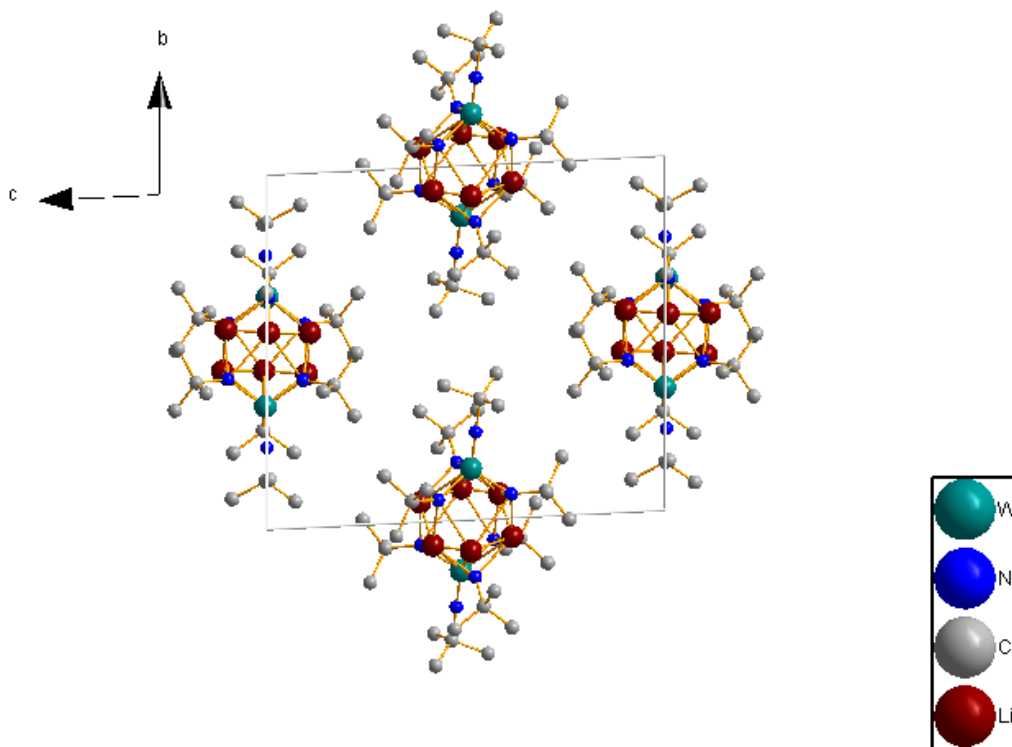


Abb. 10.4.2: Die Packung von  $[Li_4W_2(N^tBu)_8]_2$ .

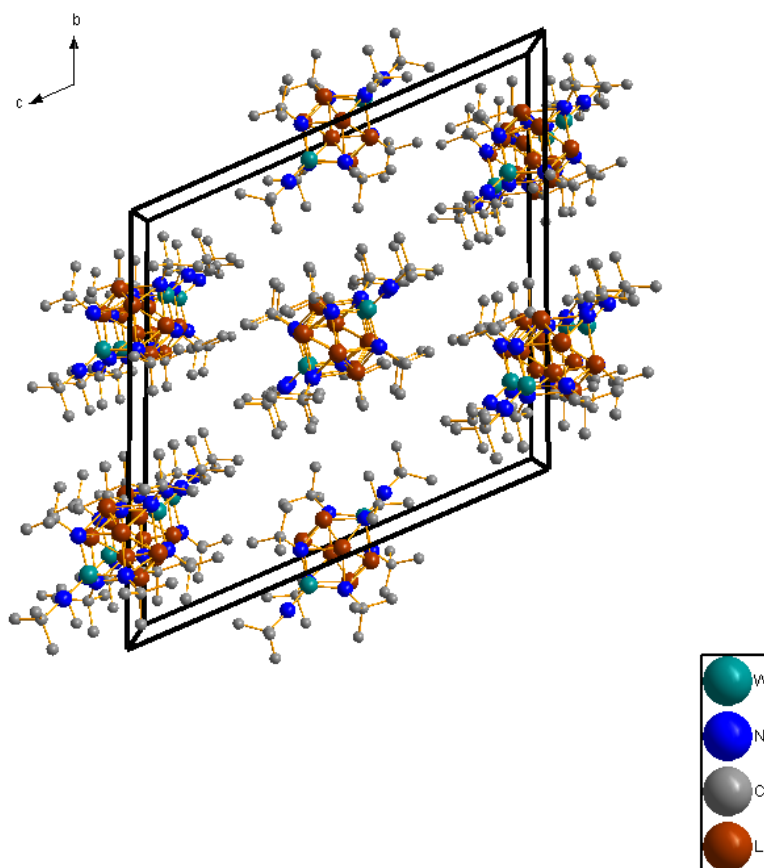


Abb. 10.4.3: Die Packung von  $[Li_4W_2(N^tBu)_8]_4$  im festen Zustand.

Tabelle 10.4.1 Kristallographische Daten für  $[\text{Li}_4\text{W}_2(\text{NtBu})_8]_4$ .

Chemische Formel	$\text{C}_{128} \text{H}_{282} \text{Li}_{16} \text{N}_{32} \text{W}_8$	
Molmasse [g/mol]	3851.7	
Temperatur [K]	293(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellparameter [Å, °]	$a = 10.4236(14)$	$\alpha = 112.873(3)$
	$b = 21.445(3)$	$\beta = 93.282(4)$
	$c = 22.091(3)$	$\gamma = 96.636(4)$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4491.1(11)	
Z	4	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5.146	
F(000)	1914	
Messbereich der Datensammlung	1.01 to 29.27°.	
Indexbereich	-14<=h<=14, -29<=k<=28, -30<=l<=30	
Gesammelte Reflexe	52947	
Unabhängige Reflexe	24088 [R(int) = 0.0896]	
Vollständigkeit der Daten bis theta = 29.27°	98.2 %	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	24088 / 0 / 566	
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.935	
Finale Residualwerte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0644, wR2 = 0.1219	
Residualwerte (all data)	R1 = 0.1696, wR2 = 0.1533	
Min. und Max. Restelektronendichte [e.Å <sup>-3</sup> ]	1.131 und -1.017	

Tabelle 10.4.2 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $[\text{Li}_4\text{W}_2(\text{NtBu})_8]_4$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als  $1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
W(1)	12620(1)	2886(1)	19204(1)	49(1)
W(2)	8815(1)	4649(1)	15733(1)	46(1)
W(3)	14023(1)	10478(1)	4312(1)	50(1)
W(4)	5030(1)	7807(1)	9310(1)	49(1)
N(1)	12391(8)	1929(4)	18972(4)	59(2)
N(2)	14418(8)	3128(4)	19286(4)	62(2)
N(3)	11758(8)	3147(5)	18667(4)	63(2)
N(4)	12213(8)	3249(4)	20081(4)	59(2)
N(5)	9163(8)	5610(4)	16003(4)	54(2)
N(6)	10410(7)	4335(4)	15582(4)	58(2)
N(7)	7975(7)	4391(4)	16262(4)	53(2)
N(8)	7959(8)	4360(4)	14874(4)	60(2)
N(9)	15819(8)	10493(4)	4296(4)	64(2)
N(10)	13383(8)	9560(4)	4113(4)	67(2)
N(11)	13301(8)	10813(4)	3806(4)	67(2)
N(12)	13861(8)	10914(4)	5205(4)	62(2)
N(13)	4829(8)	6862(4)	9072(4)	60(2)
N(14)	4165(8)	8073(4)	8779(4)	59(2)
N(15)	4593(8)	8170(4)	10189(4)	63(2)
N(16)	6815(8)	8077(4)	9396(4)	59(2)
C(1)	11661(11)	1307(5)	18446(5)	64(3)
C(2)	15366(10)	3447(6)	18993(6)	74(3)
C(3)	11004(11)	3360(6)	18224(5)	71(3)
C(4)	11314(10)	3685(5)	20443(5)	60(3)
C(5)	8959(10)	6218(5)	16576(5)	58(3)
C(6)	11236(11)	3939(6)	15802(6)	71(3)
C(7)	7267(11)	4168(6)	16714(5)	71(3)
C(8)	6772(11)	3888(6)	14471(5)	73(3)
C(9)	16856(11)	10715(6)	3976(6)	76(3)
C(10)	12404(12)	9023(6)	3623(6)	81(4)
C(11)	12696(11)	11086(7)	3348(7)	89(4)
C(12)	13234(12)	11496(6)	5630(6)	73(3)
C(13)	4144(10)	6245(5)	8528(5)	58(3)
C(14)	3416(11)	8283(6)	8328(6)	68(3)

C(15)	3785(10)	8646(6)	10559(5)	68(3)
C(16)	7778(10)	8455(6)	9163(5)	66(3)
C(17)	12028(12)	651(6)	18530(6)	96(4)
C(18)	12029(13)	1265(7)	17785(6)	108(5)
C(19)	10187(13)	1329(7)	18467(6)	95(4)
C(20)	16709(13)	3544(7)	19349(7)	117(5)
C(21)	15379(17)	3033(9)	18284(8)	148(7)
C(22)	15003(17)	4137(9)	19070(9)	160(7)
C(23)	9575(14)	3071(8)	18153(7)	126(5)
C(24)	11423(16)	3042(8)	17529(8)	143(6)
C(25)	11214(16)	4104(8)	18456(8)	137(6)
C(26)	9950(13)	3400(7)	20107(7)	111(5)
C(27)	11712(15)	4369(8)	20499(8)	134(6)
C(28)	11307(12)	3670(7)	21145(6)	98(4)
C(29)	9528(12)	6881(6)	16498(6)	96(4)
C(30)	9615(12)	6228(7)	17194(6)	96(4)
C(31)	7533(13)	6240(8)	16613(7)	119(5)
C(32)	11634(14)	4319(8)	16550(7)	122(5)
C(33)	10502(15)	3204(8)	15607(8)	129(5)
C(34)	12449(11)	3841(6)	15440(6)	91(4)
C(35)	5953(17)	4356(10)	16725(9)	164(7)
C(36)	7097(17)	3379(9)	16460(9)	160(7)
C(37)	8018(16)	4454(9)	17379(8)	155(7)
C(38)	6579(13)	3896(7)	13807(7)	111(5)
C(39)	5581(15)	4042(8)	14815(7)	131(6)
C(40)	6961(17)	3156(9)	14358(8)	156(7)
C(41)	16539(16)	10446(9)	3236(8)	143(6)
C(42)	18097(15)	10495(8)	4133(7)	132(6)
C(43)	17079(16)	11466(9)	4215(8)	149(7)
C(44)	12861(14)	8899(8)	2942(7)	119(5)
C(45)	12318(14)	8412(7)	3776(7)	121(5)
C(46)	11080(14)	9275(8)	3646(7)	132(6)
C(47)	13404(14)	11792(8)	3505(7)	129(6)
C(48)	12818(16)	10616(9)	2614(8)	146(6)
C(49)	11330(19)	11095(10)	3405(9)	181(8)
C(50)	13751(13)	12138(7)	5533(7)	106(4)
C(51)	13518(15)	11582(8)	6341(8)	135(6)
C(52)	11802(14)	11331(8)	5449(7)	119(5)
C(53)	4598(12)	6235(7)	7879(6)	99(4)

C(54)	2693(14)	6278(8)	8505(7)	127(5)
C(55)	4471(13)	5637(7)	8646(6)	102(4)
C(56)	3927(18)	8059(10)	7698(9)	164(7)
C(57)	2020(17)	8054(9)	8284(9)	161(7)
C(58)	3598(19)	9033(10)	8578(10)	189(9)
C(59)	3848(14)	8718(8)	11270(7)	125(5)
C(60)	2416(15)	8468(8)	10259(8)	136(6)
C(61)	4216(16)	9336(9)	10560(8)	151(7)
C(62)	7777(13)	8102(7)	8425(6)	101(4)
C(63)	9139(12)	8527(7)	9485(6)	99(4)
C(64)	7440(14)	9174(7)	9306(7)	116(5)
Li(1)	5630(30)	8002(15)	10884(14)	91(5)
Li(2)	14660(30)	10555(16)	5840(15)	91(5)
Li(3)	13110(30)	2931(17)	20736(16)	91(5)
Li(4)	13320(20)	1584(13)	19579(12)	91(5)
Li(5)	5770(50)	6560(30)	9680(30)	91(5)
Li(6)	15530(50)	2810(30)	19920(20)	91(5)
Li(7)	15890(30)	10887(16)	5331(15)	91(5)
Li(8)	10200(40)	5950(20)	15448(19)	91(5)
Li(9)	8430(40)	5370(20)	15040(20)	91(5)
Li(10)	16760(30)	10076(19)	4843(17)	91(5)
Li(11)	7980(30)	7870(14)	10048(13)	91(5)
Li(12)	8920(60)	4570(30)	14200(30)	91(5)

Tabelle 10.4.3 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $[\text{Li}_4\text{W}_2(\text{NtBu})_8]_4$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
W(1)	48(1)	56(1)	44(1)	21(1)	3(1)	12(1)
W(2)	49(1)	45(1)	44(1)	17(1)	0(1)	9(1)
W(3)	51(1)	52(1)	53(1)	26(1)	4(1)	8(1)
W(4)	48(1)	51(1)	47(1)	20(1)	-1(1)	7(1)
N(1)	75(6)	61(6)	43(5)	23(4)	-5(4)	16(5)
N(2)	52(5)	80(7)	70(6)	47(5)	10(4)	7(5)
N(3)	61(5)	86(7)	53(5)	36(5)	0(4)	24(5)
N(4)	63(5)	82(6)	47(5)	35(5)	13(4)	27(5)
N(5)	71(6)	42(5)	49(5)	17(4)	11(4)	15(4)



N(6)	52(5)	71(6)	66(5)	37(5)	10(4)	28(5)
N(7)	62(5)	58(5)	46(5)	24(4)	13(4)	15(5)
N(8)	62(5)	74(6)	37(5)	21(4)	-4(4)	-11(5)
N(9)	62(6)	72(6)	77(6)	49(5)	13(5)	12(5)
N(10)	74(6)	44(5)	70(6)	17(4)	-24(5)	-3(5)
N(11)	67(6)	71(6)	74(6)	42(5)	2(5)	8(5)
N(12)	81(6)	61(6)	49(5)	23(4)	20(4)	23(5)
N(13)	72(6)	54(5)	47(5)	17(4)	-6(4)	3(5)
N(14)	58(5)	59(6)	60(5)	24(4)	-5(4)	12(5)
N(15)	60(5)	73(6)	61(6)	27(5)	18(4)	23(5)
N(16)	52(5)	70(6)	58(5)	32(5)	-4(4)	2(5)
C(1)	81(8)	60(7)	35(6)	2(5)	-12(5)	16(6)
C(2)	53(7)	87(9)	81(8)	31(7)	6(6)	20(7)
C(3)	79(8)	74(8)	68(8)	38(7)	3(6)	11(7)
C(4)	63(7)	61(7)	53(6)	18(5)	16(5)	11(6)
C(5)	63(7)	54(7)	47(6)	10(5)	8(5)	12(6)
C(6)	77(8)	80(8)	80(8)	51(7)	9(6)	35(7)
C(7)	65(7)	94(9)	52(7)	27(6)	3(6)	14(7)
C(8)	67(7)	91(9)	63(7)	29(7)	6(6)	22(7)
C(9)	67(8)	80(9)	101(10)	52(8)	17(7)	24(7)
C(10)	101(10)	62(8)	78(8)	38(7)	-30(7)	-13(7)
C(11)	64(8)	102(11)	152(13)	104(10)	25(8)	19(8)
C(12)	85(8)	71(8)	72(8)	31(6)	27(6)	28(7)
C(13)	60(7)	54(7)	59(7)	20(5)	-5(5)	15(6)
C(14)	65(7)	69(8)	72(8)	35(6)	-13(6)	5(6)
C(15)	53(7)	85(9)	63(7)	24(6)	12(5)	17(7)
C(16)	56(7)	80(8)	73(8)	44(7)	0(6)	5(6)

---

## Analyse des Li-W-N-Polymers

Das nach Behandlung bei 400 °C erhaltene braun-schwarze Pulver war amorph, wie aus XRD-Messungen hervorging. Ein IR-Spektrum der Probe ist in Abb. 10.4.4 zu sehen. Eine breite Bande um  $3400\text{ cm}^{-1}$  zeigte die Anwesenheit von N-H-Schwingungen. Eine weitere starke Bande befand sich unter  $1000\text{ cm}^{-1}$ , welche W-N-Schwingungen andeutete. Es ließen sich keine C-H-Schwingungen entdecken. Das Raman-Spektrum zeigte keine Banden, es konnten keine Hinweise auf die Anwesenheit von graphitischem Kohlenstoff gefunden werden.

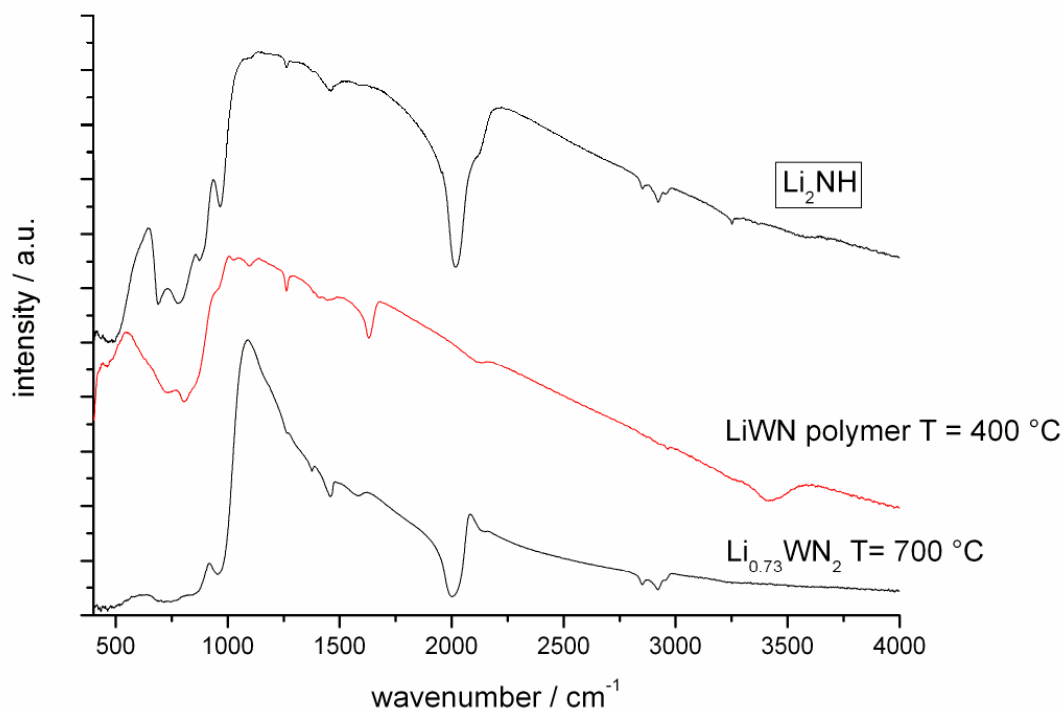


Abb. 10.4.4: IR-Daten für das Li-W-N-Polymer, des kristallinen Produktes und  $\text{Li}_2\text{NH}$ .

Die DTA-TG-MS-Analyse ergab, dass das thermolysierte Polymer bis 400 °C stabil ist, bis 600 °C kann ein sehr geringer Verlust (ca. 3 %) beobachtet werden. Dies ist im Einklang mit der einsetzenden Sublimation des *in-situ*-gebildeten  $\text{Li}_2\text{NH}$ .

Das Polymer wurde mittels einer  $\text{N}_2$ -Adsorptionsanalyse untersucht. Die gemessene Isotherme ist in Abb. 10.4.5 zu sehen. Die Daten entsprechen einer Typ-IV-Isotherme, welche typisch für mesoporöse Proben sind. Die Analyse der Daten nach dem BET-Modell ergab eine spezifische Oberfläche von  $30.6\text{ m}^2/\text{g}$  und einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 9.4 nm.

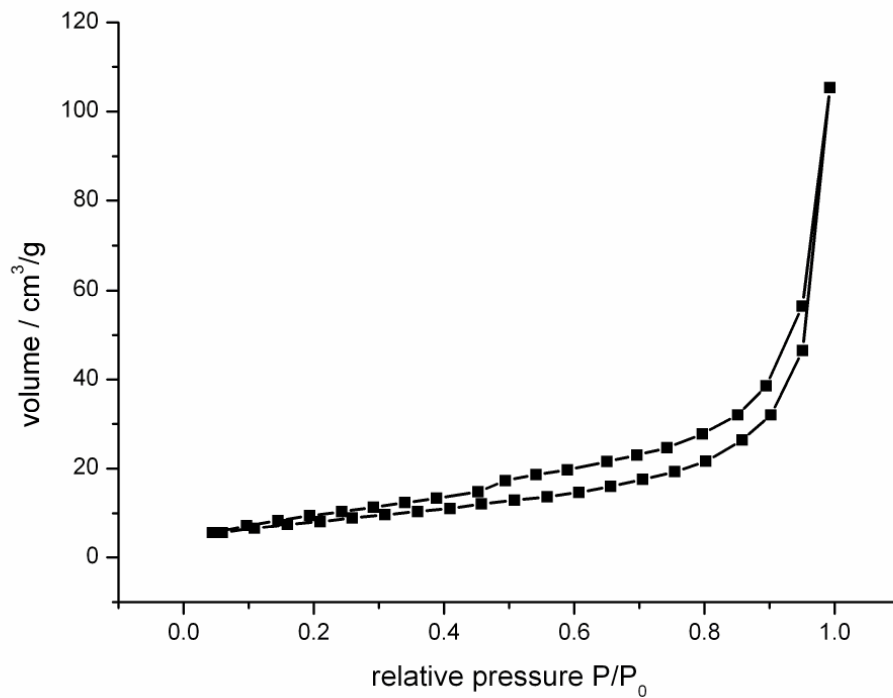


Abb. 10.4.5: Absorptionsisotherme für das Li-W-N-Polymer.

Die Kristallisation der Probe begann bei Temperaturen > 600 °C und war bei 700 °C abgeschlossen. Das Produkt wurde als  $\text{Li}_{0.84}\text{W}_{1.16}\text{N}_2$  identifiziert [2] (siehe Abb. 10.4.6). Es konnten keine weiteren kristallinen Phasen beobachtet werden.

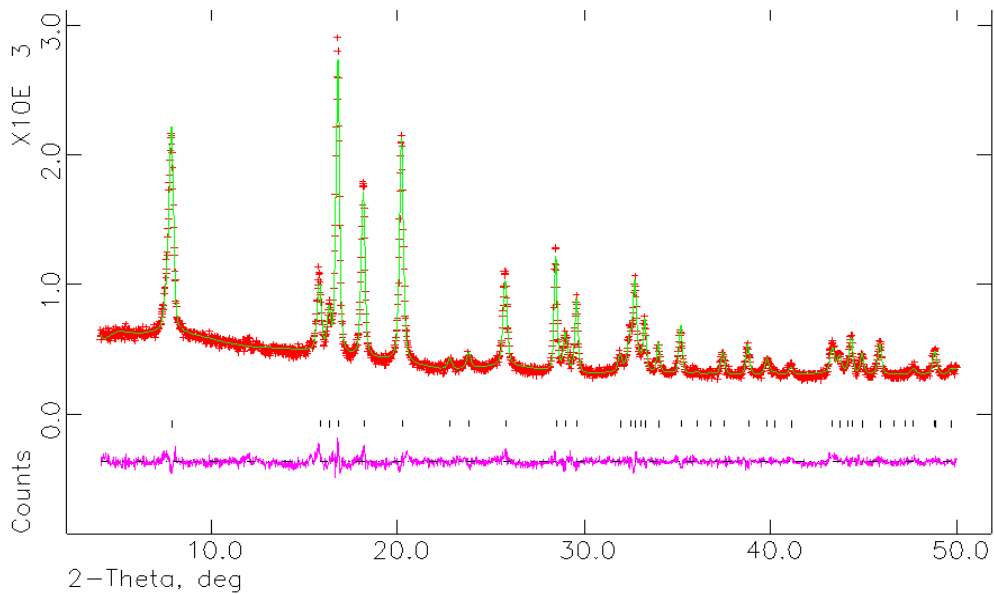


Abb. 10.4.6: XRD-Diagramm des kristallinen Produktes:  $\text{Li}_{0.84}\text{W}_{1.16}\text{N}_2$ :  $P6_3/mmc$ ,  $a = 2.88(1)$  Å,  $c = 10.34(2)$  Å.

Eine nasschemische Analyse scheiterte, da das Produkt nicht komplett in Lösung zu bringen war. Deshalb konnten nur die Anionen in der Heißgasextraktion bestimmt werden. Man erhielt: N: 12.29 Gew% (ber: 11.02 Gew%), O: 1.0 Gew% (ber: 0 Gew%). Es wurde kein Kohlenstoff gefunden. Der gefundene Sauerstoffwert war im Bereich der Messunsicherheit des verwendeten Geräts (0 - 2 Gew%) und es kann vermutet werden, dass die Probe nahezu frei von Sauerstoff war. Man erhielt einen etwas zu hohen N-Wert. Dies konnte entweder durch die Anwesenheit von Spuren von  $\text{Li}_2\text{NH}$  erklärt, oder durch einen durch die Syntheseroute bedingten notorisch höheren N-Gehalt gedeutet werden. Beim oxidischen Sol-Gel-Prozess findet man ebenfalls oft höhere Sauerstoffwerte, was insbesondere bei niederen Temperaturen durch die Anwesenheit von überschüssigen OH-Gruppen interpretiert wird. Im IR-Spektrum von  $\text{Li}_{0.84}\text{W}_{1.16}\text{N}_2$  (Abb. 10.4.4) konnten weder N-H-, noch O-H-Schwingungen ausgemacht werden. Eine starke Bande um  $2000\text{ cm}^{-1}$  war im Einklang mit der Präsenz von Imid-Gruppen ( $=\text{NH}$ ), wie sie auch im amorphen  $\text{Li}_2\text{NH}$  gefunden werden. Schließlich zeigten sich unspezifische Schwingungen unterhalb  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Im Raman-Spektrum (Abb. 10.4.7) ließen sich oberhalb von  $1000\text{ cm}^{-1}$  keine Banden ausmachen. Somit ist auch spektroskopisch bestätigt, dass kein Kohlenstoff mehr vorhanden war und die Elementanalytik damit belegt. Unterhalb  $1000\text{ cm}^{-1}$  befanden sich einige Banden, die aber aufgrund mangelnder Vergleichswerte nicht genauer diskutiert werden können (in  $\text{cm}^{-1}$ : 740, 566, 261, 190).

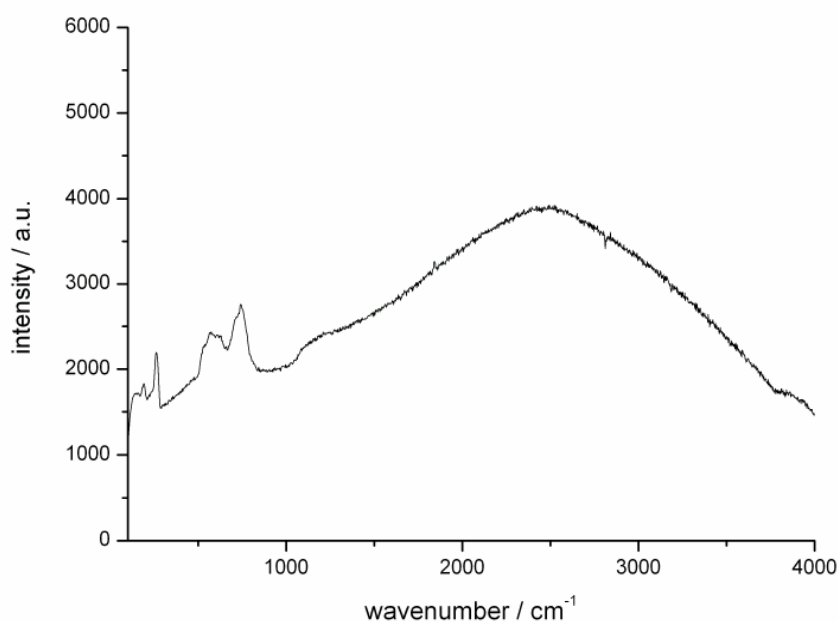


Abb. 10.4.7: Raman-Spektrum von  $\text{Li}_{0.84}\text{W}_{1.16}\text{N}_2$ : es wurde kein freier Kohlenstoff entdeckt.

Nach den Resultaten der TG war  $\text{Li}_{0.84}\text{W}_{1.16}\text{N}_2$  bis 800 °C stabil, danach begann es sich unter  $\text{N}_2$ -Abspaltung zu zersetzen.

$\text{Li}_{0.84}\text{W}_{1.16}\text{N}_2$  ist nach der Auswertung der elektrischen Leitfähigkeitsmessung (Abb. 10.4.8) ein Halbleiter mit einem bei RT spezifischen Widerstand von 1.78  $\Omega\text{cm}$  (spezifische Leitfähigkeit:  $0.56 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

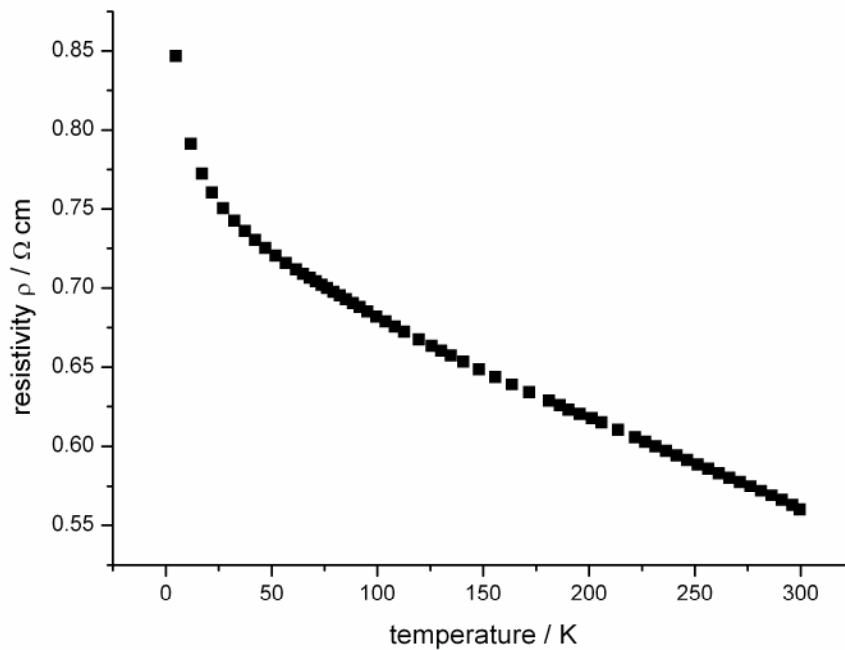


Abb. 10.4.8: Die Elektrische Leitfähigkeitsmessung identifizierte  $\text{Li}_{0.84}\text{W}_{1.16}\text{N}_2$  als einen Halbleiter.

Die magnetische Messung ergab, dass  $\text{Li}_{0.84}\text{W}_{1.16}\text{N}_2$  einen sehr schwachen Paramagnetismus aufwies (Abb. 10.4.9). Die korrigierte magnetische Gramm-Suszeptibilität betrug bei RT  $8.8 \times 10^{-9}$  emu/g. Mit diesem sehr geringen Wert lag der Verdacht nahe, dass das Material eigentlich diamagnetisch ist und geringe metallische Verunreinigungen für das beobachtete Verhalten verantwortlich gemacht werden müssen.

Die Auswertung der  $\text{Li}^+$  - Ionen-Leitfähigkeit von  $\text{Li}_{0.84}\text{W}_{1.16}\text{N}_2$  ist in Abb. 10.4.10 vorgestellt. Außerdem sind die Daten der Messungen an molekularem  $\text{Li}_2(\text{WN}^t\text{Bu})_4$ , amorphem  $\text{Li}_2\text{NH}$ , und amorphem Li-W-N-H-Polymer beigefügt. Die Leitfähigkeitswerte für die drei letztgenannten Systeme waren durchaus vergleichbar, aber insgesamt betrachtet sehr schlecht. Die Leitfähigkeit des  $\text{Li}_{0.84}\text{W}_{1.16}\text{N}_2$  hob sich dadurch ab, dass, bedingt durch einen elektronischen Anteil, die Werte deutlich höher ausfallen. Nach Anwendung des Arrhenius-

Modells ergab sich für  $\text{Li}_{0.84}\text{W}_{1.16}\text{N}_2$  eine Aktivierungsenergie von 24.6 kJ/mol, die Werte für die anderen Systeme lagen zwischen 64 - 72 kJ/mol. Eine weitere wichtige Information, welche aus den Messungen abgeleitet werden konnte, ist der Beleg, dass kein LiOH vorlag, d.h. keine Hydrolysereaktionen stattfanden. In den Pulverdaten wurde kein Beweis für die Anwesenheit von LiOH bzw.  $\text{Li}_2\text{O}$  gefunden, allerdings können mit der Pulverdiffraktometrie keine Spuren von Verunreinigungen nachgewiesen werden. Sehr effizient ist dies aber mit der Messung der  $\text{Li}^+$ -Ionenleitfähigkeit möglich. Es ist bekannt, dass bei Anwesenheit von Spuren von LiOH zwischen 380 - 400 °C ein charakteristischer Sprung in der Ionenleitfähigkeit auftritt [3,4]. Diese Unstetigkeit wird in reinem LiOH bzw. allen hydrolysierbaren Lithium-Verbindungen gefunden, und dieser Umstand hat aufgrund seiner Empfindlichkeit den Charakter eines Feuchtigkeitssensors [5]. Von dieser empfindlichen Nachweisreaktion wurde somit Gebrauch gemacht, um die Abwesenheit von Sauerstoff (siehe auch Elementanalytik) zu belegen.

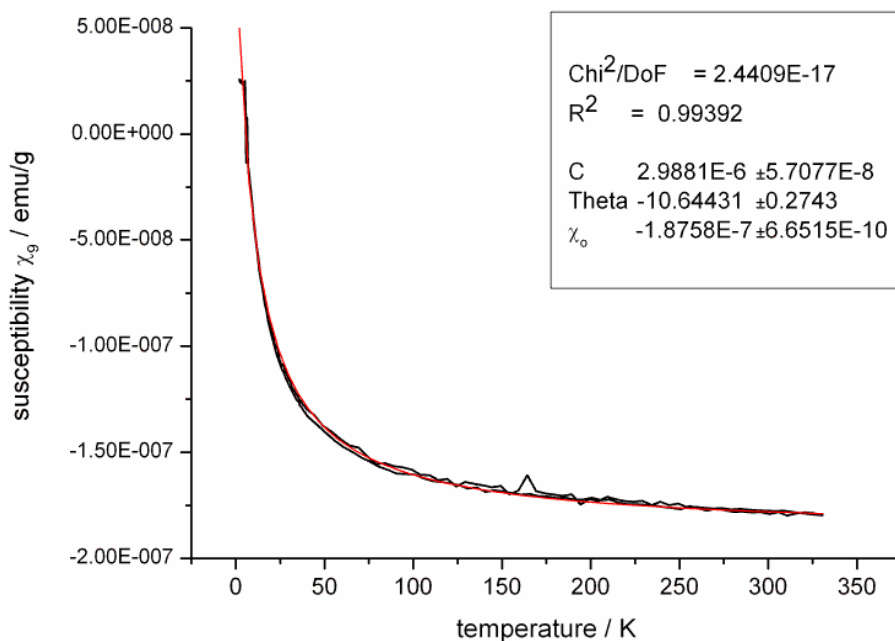


Abb. 10.4.9: Magnetische Daten für  $\text{Li}_{0.84}\text{W}_{1.16}\text{N}_2$ : Die Auswertung ergab das Vorliegen eines schwachen Paramagnetismus.

Eine Transmissionselektronenmikroskopie-Studie an  $\text{Li}_{0.84}\text{W}_{1.16}\text{N}_2$  ergab, dass das pulvrige Produkt nadelförmig (Durchmesser: 40 nm) anfällt (Abb. 10.4.11,12). Eine EDX-Analyse bestätigte die Anwesenheit von Wolfram und Stickstoff, während Kohlenstoff und Sauerstoff nicht detektiert werden konnten. Lithium entzieht sich dieser Form der Analyse. Die d-Werte,

welche durch die Auswertung der SAED-Studien erhalten wurden stimmen gut mit den Pulver-XRD-Resultaten überein, d.h. die Metrik der Zelle von  $\text{Li}_{0.84}\text{W}_{1.16}\text{N}_2$  veränderte sich nicht. Es konnten keine weiteren systematischen Auslöschungsbedingungen bestimmt werden, d.h. die Raumgruppe  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  ist gültig. Die Schichtverbindung zeigt eine gewisse Fehlordnung entlang [001]. Es konnten keine Fremdphasen entdeckt werden. Alle diskutierten Verbindungen bzw. Zwischenstufen waren gegenüber Feuchtigkeit nicht stabil. Nach 12 h Lagern an der feuchten Luft hatten sich alle Präparate in farblose Pulver umgewandelt. Eine XRD-Analyse bestätigte die Anwesenheit von kristallinem  $(\text{Li}_2\text{WO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_4$  [6]

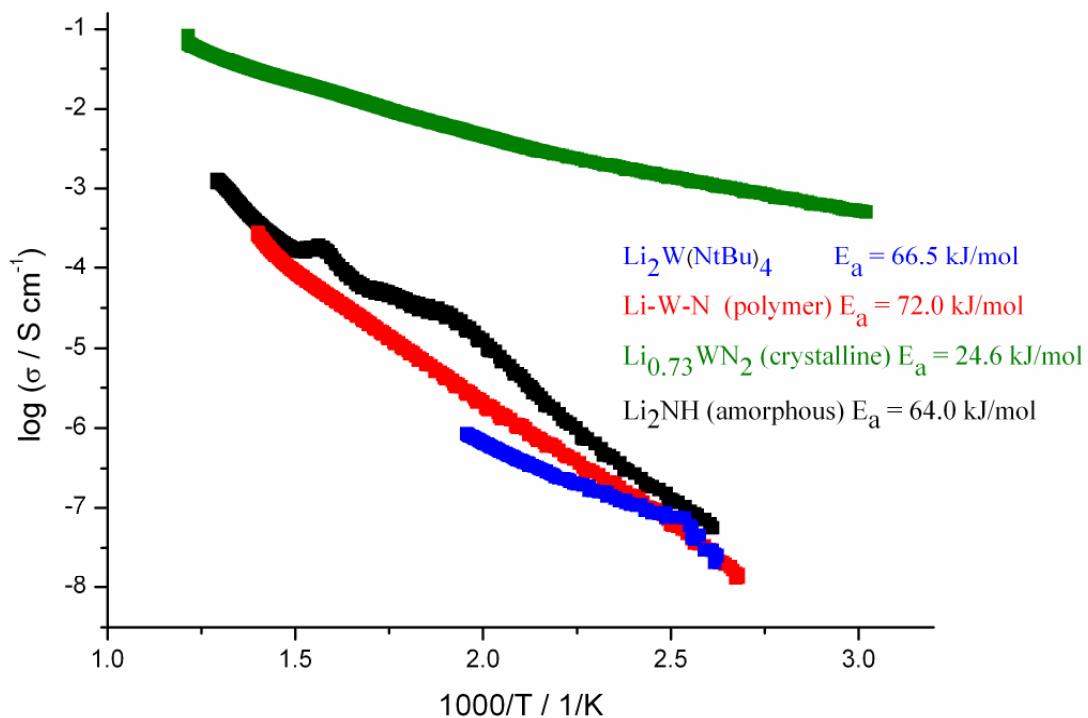


Abb. 10.4.10:  $\text{Li}^+$  - Ionenleitfähigkeit für  $\text{Li}_2\text{NH}$ , Li-W-N-Polymer,  $\text{Li}_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4$  und  $\text{Li}_{0.84}\text{W}_{1.16}\text{N}_2$ .

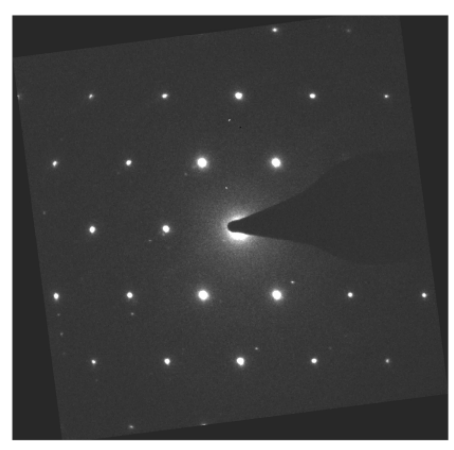
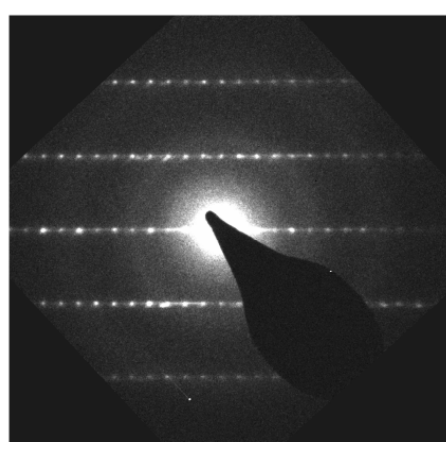
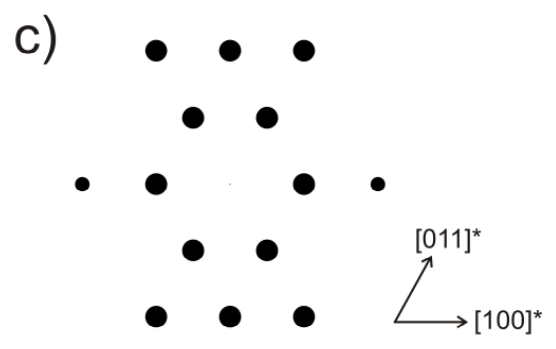
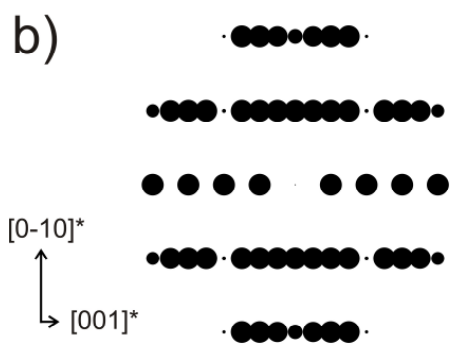
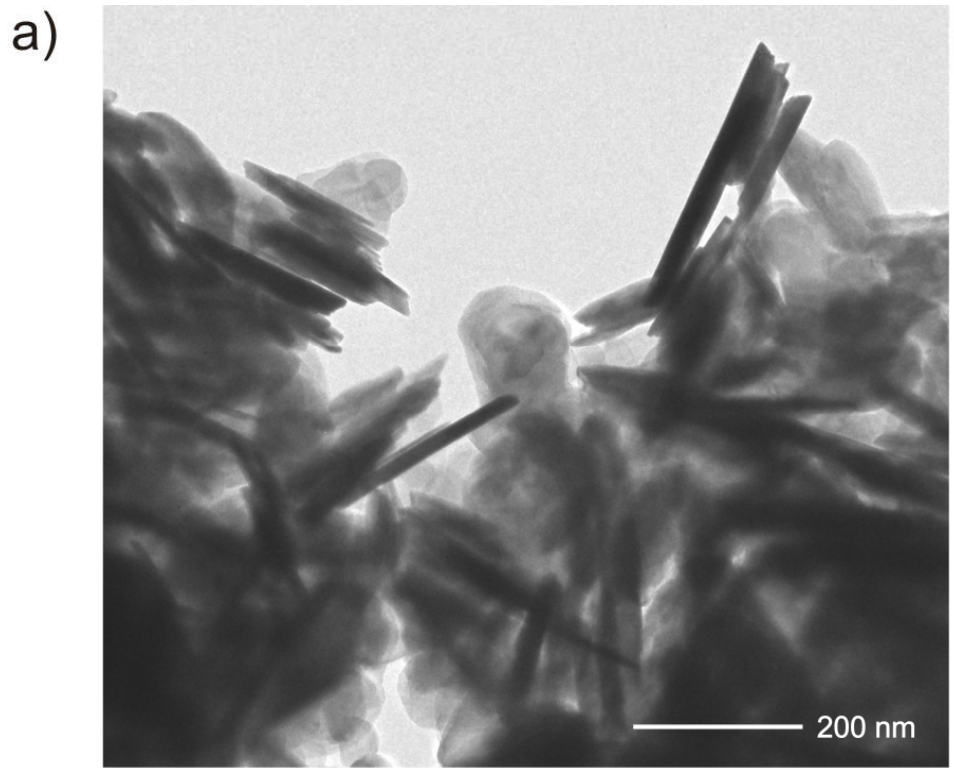


Abb. 10.4.11: a) Hellfeldaufnahme , b) SAED entlang  $[100]$ , c) SAED entlang  $[0-11]$ .



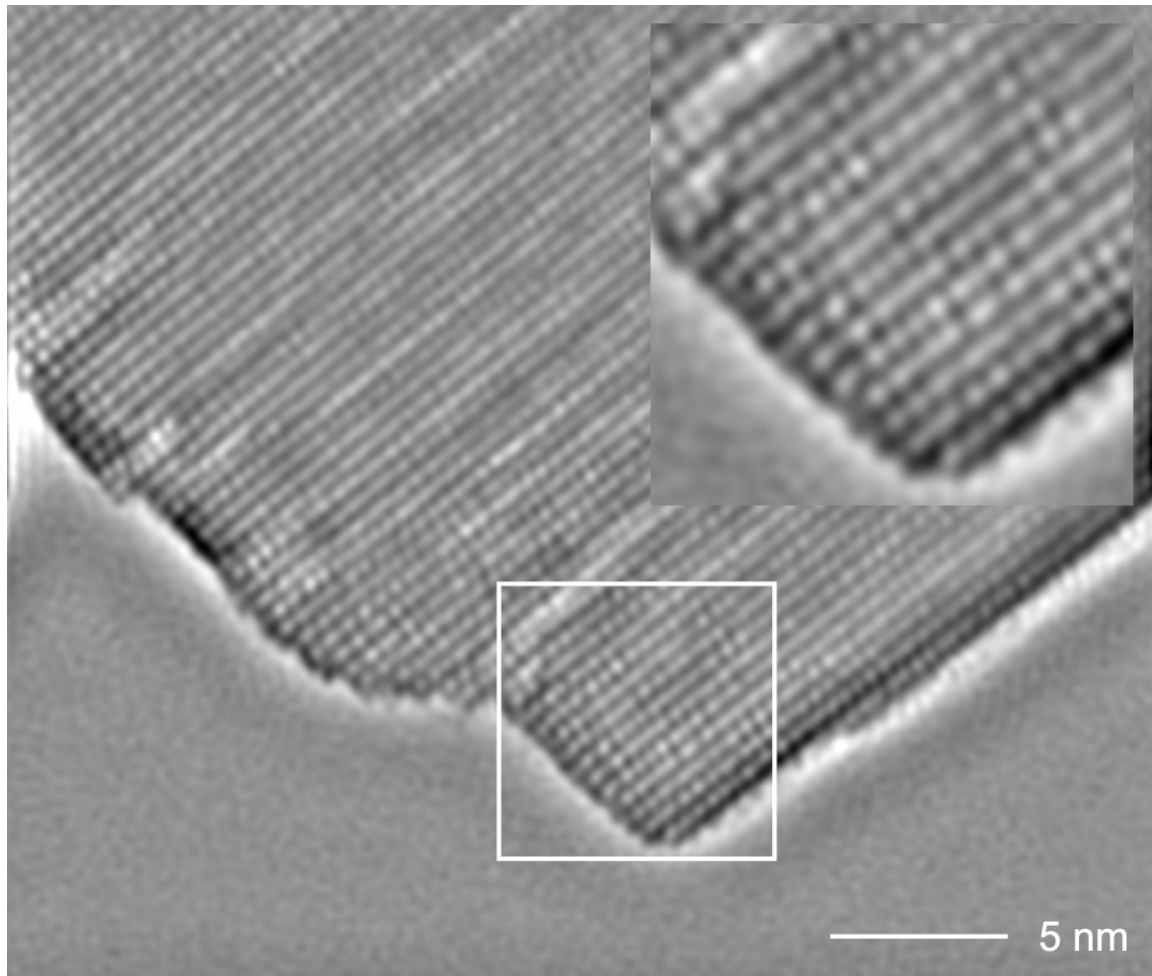


Abb. 10.4.12: HRTEM-Aufnahme, Zonenachse [100] mit vergrößerter Sektion (Vergrößerung: 3-fach)

### Diskussion der Ergebnisse

Mit diesem Beispiel, ist zum ersten Mal die Umwandlung eines molekularen single-source – Precursors in eine ternäre kristalline Nitrid-Keramik gelungen. Somit konnte an diesem System (Li-W-N) die vollkommene Äquivalenz des oxidischen Sol-Gel-Prozesses gezeigt werden. Grundlegende Syntheseparameter, welche zum Erfolg beitrugen, waren

- die Anwendung eines solvothermalen Verfahrens
- die Verwendung eines basischen Katalysators
- die Verwendung eines inerten Tiegelmaterials (Tantal)

Das solvothermale Verfahren unter Hochdruck begünstigte im vorliegenden Fall den Ligandenaustausch, wie es nach dem LeChatelier-Prinzip auch zu erwarten war. Die sperrigen <sup>1</sup>Butylliganden wurden unter diesen Bedingungen effizienter durch kleinere Gruppen ersetzt.

Die Verwendung des Katalysators  $\text{KNH}_2$  umging potentielle Schwierigkeiten, welche sich bei der Verwendung anderer potentiell nützlicher Verbindungen ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  etc.) ergeben würden.  $\text{KNH}_2$  wurde nicht ins Produkt mit eingebaut, d.h. es waren keine Verunreinigungen zu erwarten. Somit war  $\text{KNH}_2$  vergleichbar mit der Wirkung von  $\text{KOH}$  im oxidischen Sol-Gel-Prozess.

Wie mehrfach belegt, bildete sich *in-situ* hochreaktives  $\text{LiNH}_2$ , welches effizient Glas und Keramiken angreifen kann. Durch die Sublimationsfähigkeit des entstehenden  $\text{Li}_2\text{NH}$  ist eine Kontrolle der Stöchiometrie schwierig. Geschlossene Tantal-Ampullen stellen somit einen idealen Reaktor dar, da weder ein chemischer Angriff, noch ein Massenverlust auftrat.

Im Rahmen der Arbeit konnte zu keinem Zeitpunkt ein Sol bzw. Gel stabilisiert werden. Sie werden zweifelsohne durchschritten, wie es für alle Kondensationsprozesse charakteristisch ist. Allerdings ist die Kondensationskinetik viel zu schnell, und ohne den Zusatz von Abfangreaktionen erscheint die Isolierung eines reinen Amid-Gels problematisch. In den vorliegenden Untersuchungen wurde sofort das mesoporöse Xerogel erhalten, d.h. isolierbar war nur das Produkt nach der Syneräse. Die Poren wurden durch das Tempern zwischen 400 und 600 °C geschlossen, und es setzte Kristallisation ein.

Die beschriebene Prozedur eröffnet ein reichhaltiges Anwendungsspektrum für viele andere multinäre Nitride und sollte konsequent ausgebaut und erforscht werden.

Was die speziellen Resultate betrifft, so muss explizit festgehalten werden, dass nur als Produkt  $\text{Li}_{0,84}\text{W}_{1,16}\text{N}_2$  erhalten wurde. Somit lag auch in diesem Fall ein Li:W-Verhältnis vor, welches deutlich von der Precursorstöchiometrie abwich. Dieses Resultat war im Einklang mit dem Ergebnis im System Sn-W-O. Die Verbindung  $\text{Li}_{0,84}\text{W}_{1,16}\text{N}_2$  wurde von *Kaskel et al.* durch Ammonolyse von  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  bei 900 °C unter strömenden Ammoniak erhalten [2]. Obwohl kristallographisch keine Unterschiede zwischen beiden Produkten bemerkbar waren, sind die Eigenschaften durchaus unterschiedlich. *Kaskel et al.* beschrieben ihr Produkt als „luftstabiles grauschwarzes Pulver“, während das hier erhaltene Produkt ein hydrolyseempfindliches, tiefschwarzes Produkt darstellt. *Kaskel et al.* beschreiben ihr Produkt als metallisch mit einem Pauli-Paramagnetismus, während im vorliegenden Fall ein diamagnetischer Halbleiter erhalten wurde. Somit lässt sich ein entscheidender Einfluss des Reaktionspfades nachweisen. Der Abbau eines amorphen Polyamides bzw. die Konversion eines kristallinen Oxides implizieren modifizierte Eigenschaften.

Auch der konkrete Reaktionspfad verlief anders. Während *Kaskel et al.* als erstes Produkt „ $\text{LiWN}_2$ “ erhalten hatte (700 °C), aus dem schließlich  $\text{Li}_{0,84}\text{W}_{1,16}\text{N}_2$  entsteht (900 °C), wurde

im vorliegenden Fall ausschließlich  $\text{Li}_{0.84}\text{W}_{1.16}\text{N}_2$  erhalten (600 °C). Es konnten im Rahmen der eigenen Untersuchungen keine Hinweise auf das Auftreten von „ $\text{LiWN}_2$ “ erhalten werden. Interessanterweise ist „ $\text{LiWN}_2$ “ bisher überhaupt nur durch Ammonolyse von  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  synthetisiert worden [7].

Eine Anmerkung zu den Aussagen von *Kaskel et al.* ist noch wichtig: Die Autoren behaupten, dass  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  bei höheren Temperaturen in ein „ $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$ “ umgewandelt wird. Die Existenz dieser angeblichen Verbindung ist allerdings nicht belegt. Sie fußt auf einem nicht-indizierten Pulverdiagramm [8]. Eine Verbindung, welche das exakt gleiche Pulverdiagramm liefert ist das Hydrat  $(\text{Li}_2\text{WO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_7$  [6]. Diese Verbindung ist durch eine Einkristallstrukturanalyse zweifelsfrei bewiesen. Vermutlich haben auch *Kaskel et al.* diese Verbindung als Intermediat erhalten. Seltsamerweise wandelt sich diese Phase unter strömenden Ammoniak irreversibel in das Nitrid um. Das hier erhaltene Nitrid hydrolysiert bereits bei RT zurück zu diesem komplexen Hydrat.

Bei gleicher Kristallstruktur des  $\text{Li}_{0.84}\text{W}_{1.16}\text{N}_2$  sollten allerdings gleiche Eigenschaften des Produktes resultieren. Es müssen also subtile Unterschiede vorliegen. Im Falle der Ammonolysen der Oxide wurde ein notorisch geringer Stickstoffgehalt entdeckt (nur ca. 75-80 % der Theorie im Falle von *Kaskel et al.*). Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein etwas zu hoher Wert gefunden (ca. 9 %). Somit kann spekuliert werden, dass in beiden Reaktionsrouten kein reines  $\text{Li}_{0.84}\text{W}_{1.16}\text{N}_2$  vorlag. Vermutlich bildet sich im ersten Fall ein Oxidnitrid, während in den eigenen Arbeiten ein Imid-Nitrid erhalten wurde. Mittels Pulvermethoden sind O, N und NH kaum zu unterscheiden. Zumindest im vorliegenden Fall konnte durch die TEM-Studie keine weitere Verunreinigung entdeckt werden.

Die Frage nach der Existenz eines reinen „ $\text{LiWN}_2$ “ sollte allerdings noch einmal untersucht werden.

## Literatur

- [1] S.P. Patterman, I. Karle, G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 1150
- [2] S. Kaskel, D. Hohlwein, J. Strähle, J. Solid State Chem. 1998, 138, 154
- [3] R.M. Biefeld, R.T. Johnson, J. Electrochem. Soc. 1979, 126, 1
- [4] G. Eichinger, Solid State Ionics, 1981, 2, 289
- [5] R.M. Biefeld, R.T. Johnson, Mat. Res. Bull. 1979, 14, 537
- [6] A. Huellen, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1966, 70, 598
- [7] P. Subramanya Herle, M.S. Hegde, N.Y. Vasanthacharya, J. Gopalakrishnan,

G.N. Subbanna, *J. Solid State Chem.* 1994, 112, 208

[8] M. Parmentier, C. Gleitzer, J. Aubry, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1972, 274, 1681

## **10.5 Permethylat-Komplexe als Einkomponentenvorläufer zur Darstellung ternärer Nitride**

In den vorhergehenden Kapiteln wurde ein Synthesekonzept zur Darstellung von Nitriden, ausgehend von metallorganischen <sup>1</sup>Butylamido-Komplexen, entwickelt. Obwohl ein günstiger Zerfallsmechanismus vorliegt ( $\beta$ -Eliminierung) und nur geringe Kohlenstoff-Verunreinigungen vorlagen (bis zu 3 wt %), wurden in den Produkten dennoch Carbide und freier Kohlenstoff entdeckt.

Nur mit einem relativ aufwendigen Verfahren (katalytische Transaminierung unter  $\text{NH}_3$ -Hochdruck) konnten reine Nitride hergestellt werden. Aus diesem Grunde wurde eine weitere Syntheseroute entwickelt. Wie in der Einleitung ausführlich dargestellt, sind insbesondere multinäre Methylate dafür geeignet.

Ziel dieses Kapitels ist die Vorstellung einer neuen Syntheseroute, welche allgemein gültigen Charakter besitzt und somit auf viele Systeme übertragbar ist.

### **Zur Frage der Reinheit von $\text{LiCH}_3$**

Kommerzielles Methyllithium ist für die Darstellung reiner Methylate ungeeignet. Man findet oft  $\text{LiOH}$  als Verunreinigung. Aus Vorversuchen ging hervor, dass nur in Ether und THF eine geeignete Reaktivität des  $\text{MeLi}$  gewährleistet ist. Dies hängt damit zusammen, dass diese Donormoleküle die Oligomerisierung des  $\text{MeLi}$  verhindern. Allerdings erleiden Ether und viel mehr noch THF durch  $\text{MeLi}$  eine „Etherspaltung“, was zur Zersetzung des  $\text{MeLi}$  und des Lösemittels führt. Dies macht sich in kommerziellen Präparaten an wahrnehmbaren Niederschlägen bzw. Gelbfärbungen der Lösungen bemerkbar. In allen Versuchen mit kommerziellen Chemikalien wurden schließlich Verunreinigungen von  $\text{Li}_2\text{O}$  entdeckt. Diese konnten nicht entfernt werden und waren mittels XRD-Analyse leicht zu identifizieren.

Als Konsequenz ergab sich die Feststellung, dass  $\text{MeLi}$  frisch präpariert werden muss.

### **Synthese von $\text{MeLi}$ (nach [1])**

Kommerzieller Li-Draht wurde mit Hexan gewaschen und unter dynamischem Vakuum getrocknet. Diese gereinigten Drähte wurden in Ether suspendiert. Kommerzielles gasförmiges  $\text{CH}_3\text{Cl}$  wurde bei  $-76\text{ }^\circ\text{C}$  in diese Lösung eingeleitet.

Der Ansatz wurde 24 h bei RT gerührt. Dabei bildete sich eine farblose Suspension. Anschließend wurde das gebildete LiCl durch eine Fritte entfernt.

Die so bereitete Stammlösung von MeLi in Ether war farblos und klar. Die Lösung wurde bei  $-68\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert, um die Etherspaltung zu unterbinden. Bei diesen Temperaturen bildeten sich große Kristalle des Etheradduktes von  $\text{CH}_3\text{Li}$ .

### Strukturanalyse von $\text{CH}_3\text{Li} \times \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$

Die Einkristalle dieses Adduktes waren nur bei tiefen Temperaturen stabil. Bei Temperaturen  $> 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde „Verwitterung“ festgestellt, was zur Eintrübung der Kristalle führte und ihre Qualität minderte. Bei tiefen Temperaturen ( $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) konnten geeignete Einkristalle isoliert werden, welche bei  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  gemessen wurden. Es ergab sich eine monokline Metrik ( $C2/c$  (No. 15),  $a = 17.670(4)\text{ \AA}$ ,  $b = 10.919\text{ \AA}$ ,  $c = 15.345\text{ \AA}$ ,  $\beta = 110.06^{\circ}$ ,  $Z = 16$ ,  $V = 2780.9(8)\text{ \AA}^3$ ). Die Struktur des primären Grundbausteins, dem  $[\text{CH}_3\text{Li} \times \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_4$  Tetramer, ist in Abb. 10.5.1 gezeigt. Ein Ausschnitt der Kristallstruktur im festen Zustand ist in Abb. 10.5.2 zu sehen. Relevante Daten finden sich in den Tabellen 10.5.1-4.

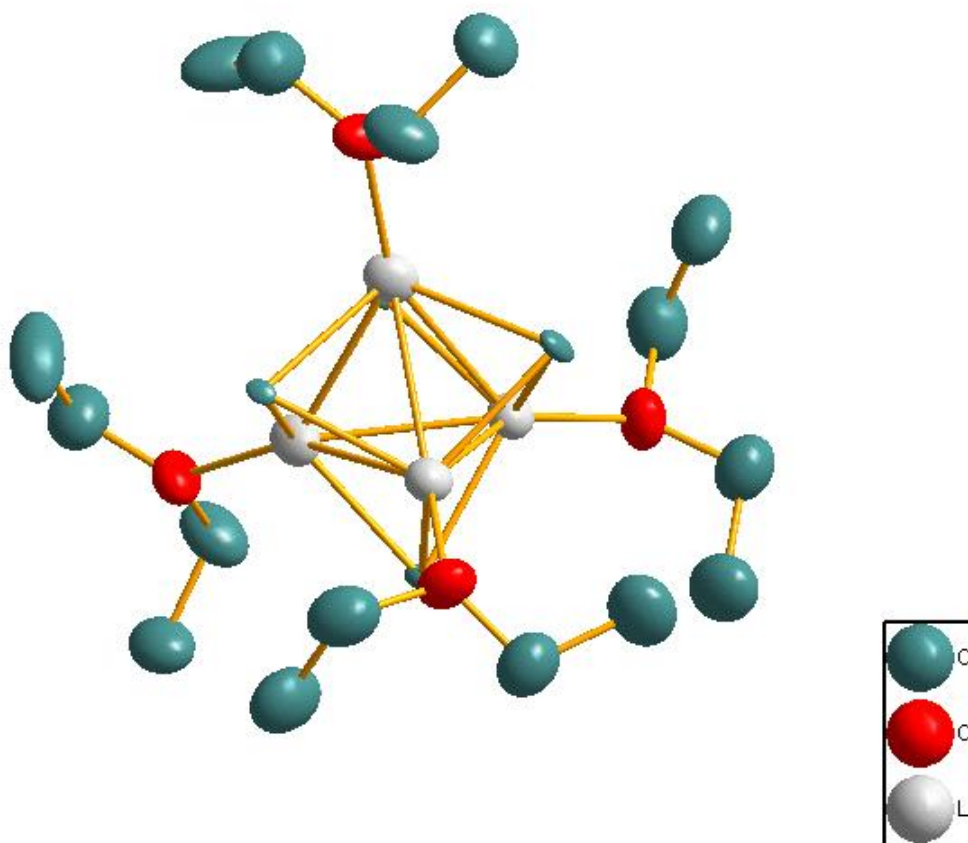


Abb. 10.5.1: Molekülstruktur des tetrameren Bausteins  $[\text{CH}_3\text{Li} \times \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_4$

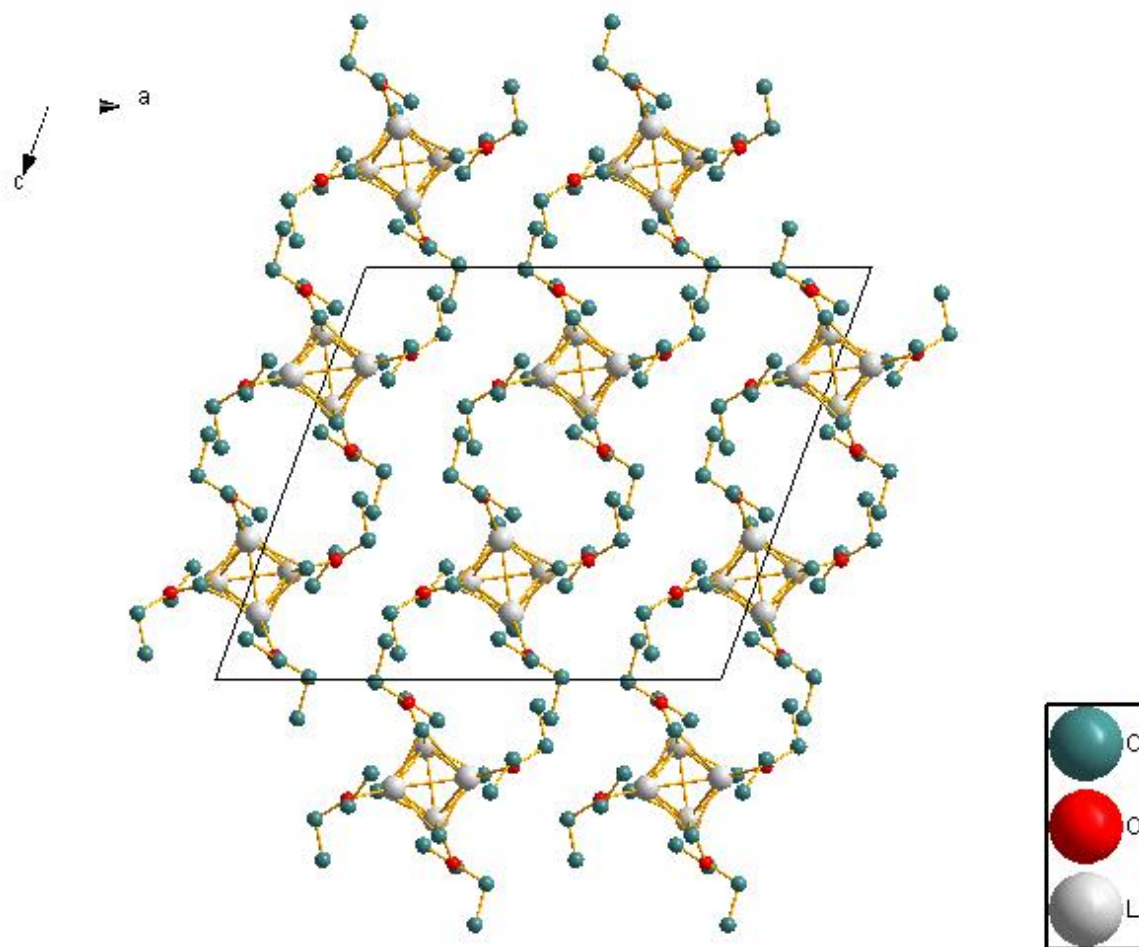


Abb. 10.5.2: Projektion der Kristallstruktur entlang  $[010]$

Aus Abb. 10.5.1 geht eindeutig hervor, dass die Donormoleküle (Diethylether) eine gewisse Fehlordnung aufweisen. Die thermischen Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome sind im Vergleich zu denen der  $\text{CH}_3\text{Li}$ -Gruppe bedeutend größer. Aus diesem Grund konnte kein guter R-Wert erhalten werden. Dennoch, alle Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Baugruppen konnten gut beschrieben werden und Winkel und Abstände waren im erwarteten Bereich. Die geometrische Qualität des Einkristalles war ebenfalls sehr gut. Da die Struktur mit hoher Genauigkeit beschrieben wurde, unterblieb die Einführung eines Fehlordnungsmodells (split-Lagen). Durch die Unordnung der Donormoleküle kann der mangelhafte R-Wert hinreichend gedeutet werden.

Die Metrik der Struktur (Symmetrie, Gitterparameter) stimmt gut mit der des bereits bekannten THF-Addukt überein [2]. Allerdings lag auch in diesem Fall starke Fehlordnung der THF-Moleküle vor. Die atomaren Abstände des Ether-Adduktes lassen sich gut mit den Werten des Lösemittel-freien MeLi (Pulverdaten von A. Weiss [3]) vergleichen. Im Ether-Addukt liegen innerhalb des MeLi-Kerns die Abstände der Li-Li-Kontakte zwischen 2.60-

2.65 Å, die der Li-C-Bindungen zwischen 2.27-2.32 Å. Im reinen MeLi liegen diese Werte bei 2.68 Å und 2.33 Å.

Die Li-O-Abstände liegen im Ether-Addukt bei 1.96 Å und 2.01 Å. Im THF-Addukt liegen die entsprechenden Werte der Abstände bei 1.95 Å und 1.97 Å [2].

Die kristallographischen Daten der Winkel und Abstände der Ethermoleküle sind aufgrund der Fehlordnung nicht repräsentativ.

Table 10.5.1. Kristallographische Daten für MeLi (Etheraddukt).

Chemische Formel	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> Li O	
Molmasse [g/mol]	96.09	
Temperatur [K]	273(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zellparameter [Å, °]	a = 17.670(4)	β = 110.063(4)
	b = 10.919(3)	
	c = 15.345(4)	
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2781.0(11)	
Z	16	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.058	
F(000)	864	
Meßbereich für die Datensammlung	2.23 to 28.31°.	
Indexbereich	-22<=h<=23, -13<=k<=14, -19<=l<=20	
Gesammelte Reflexe	11195	
Unabhängige Reflexe	3143 [R(int) = 0.0444]	
Vollständigkeit der Daten bis theta = 28.31°	90.7 %	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameters	3143 / 0 / 127	
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	4.158	
Finale Residualwerte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.2088, wR2 = 0.5591	
Residualwerte (all data)	R1 = 0.2610, wR2 = 0.5774	
Min. und Max. Restelektronendichte [e.Å <sup>-3</sup> ]	1.117 und -0.443	

---



Tabelle 10.5.2 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für MeLi (Etheraddukt).  $U(\text{eq})$  ist definiert als  $1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	992(2)	1321(4)	2299(3)	9(1)
C(2)	-551(3)	3646(5)	1223(3)	19(1)
O(3)	1518(3)	4419(4)	2106(4)	51(2)
O(4)	3980(3)	4394(5)	5564(3)	53(2)
C(5)	3896(6)	5715(8)	5475(6)	71(3)
C(6)	3094(5)	3645(8)	4061(6)	62(2)
C(7)	2020(5)	3803(8)	1618(7)	69(3)
C(8)	3173(5)	3869(9)	5056(6)	63(3)
C(9)	1568(6)	3704(8)	629(7)	76(3)
C(10)	1463(6)	5689(8)	1936(7)	65(2)
C(11)	4690(6)	6296(9)	5987(7)	86(3)
C(12)	1248(6)	6333(9)	2727(7)	79(3)
Li(13)	695(6)	3373(10)	2376(7)	37(3)
Li(14)	4632(6)	3377(10)	6608(7)	39(3)

Tabelle 10.5.3 Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] für MeLi (Etheraddukt).

C(1)-Li(14)#1	2.293(11)
C(1)-Li(13)	2.313(11)
C(1)-Li(14)#2	2.324(11)
C(2)-Li(13)#3	2.271(11)
C(2)-Li(14)#1	2.281(12)
C(2)-Li(13)	2.322(11)
Li(14)#1-C(1)-Li(13)	70.4(4)
Li(14)#1-C(1)-Li(14)#2	68.4(5)
Li(13)-C(1)-Li(14)#2	69.8(4)
Li(13)#3-C(2)-Li(14)#1	71.3(4)
Li(13)#3-C(2)-Li(13)	69.3(5)
Li(14)#1-C(2)-Li(13)	70.5(4)

Tabelle 10.5.4 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für MeLi (Etheraddukt).

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
C(1)	3(2)	17(2)	7(2)	0(2)	-1(2)	0(2)
C(2)	24(3)	24(3)	10(2)	6(2)	6(2)	10(2)
O(3)	55(3)	43(3)	60(3)	10(2)	28(3)	-2(2)
O(4)	65(3)	53(3)	32(3)	4(2)	5(2)	-15(3)
C(5)	75(6)	63(6)	64(6)	0(4)	12(5)	-10(5)
C(6)	57(5)	72(6)	48(5)	-10(4)	8(4)	-14(4)
C(7)	60(5)	70(6)	76(6)	13(5)	20(5)	-3(4)
C(8)	43(4)	99(7)	40(4)	6(4)	4(3)	-3(4)
C(9)	84(6)	56(6)	80(7)	3(5)	16(5)	-14(5)
C(10)	66(5)	52(5)	76(6)	1(4)	22(5)	-3(4)
C(11)	64(6)	86(7)	76(7)	36(5)	-14(5)	-24(5)
C(12)	80(6)	84(7)	85(7)	-6(6)	45(6)	-10(5)
Li(13)	41(6)	39(6)	30(5)	1(4)	10(5)	0(5)
Li(14)	30(5)	49(7)	38(6)	-1(5)	11(5)	-9(5)

## Synthese von Permethylat-Komplexen ausgewählter Übergangsmetalle

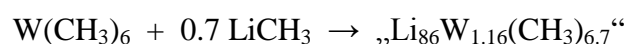
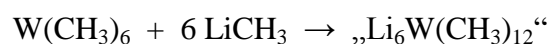
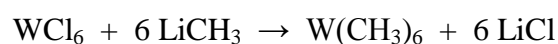
Alle verwendeten Metallchloride wurden entweder sublimiert ( $\text{WCl}_6$ ), destilliert ( $\text{TiCl}_4$ ) oder in Ether/Toluol-Gemischen umkristallisiert ( $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{HfCl}_4$ ,  $\text{CeCl}_3$ ).

Zur Synthese kamen speziell konstruierte Glasbauteile zum Einsatz. Der Aufbau umfasste einen Glaskolben sowie eine Umkehrfritte, welche beide mit einem extra Kühlmantel umgeben waren. In diese Kühlmäntel wurde eine Alkohol-Trockeneis-Mischung ( $-78^\circ\text{C}$ ) eingefüllt und wieder ausgeleert. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis der Kühlmantel ungefähr die Temperatur  $-78^\circ\text{C}$  besaß.

Sinn dieser Kühlung war es, alle Glasgeräte komplett und dauerhaft zu kühlen. Die komplexen Methylate sind bei Temperaturen  $> -78^\circ\text{C}$  nicht stabil ( $\text{TaMe}_5$  ist selbst bei dieser Temperatur instabil). Die Verbindungen zersetzen sich unter Schwarzfärbung und Gasentwicklung. Die Zersetzungsprodukte wirken katalytisch auf den weiteren Zerfall. Ein Tropfen einer schwarz gefärbten Suspension von Zersetzungsprodukten in Ether reicht aus, um innerhalb von wenigen Sekunden 200 ml einer klaren unzersetzten Lösung von Methylaten in Ether komplett schwarz zu färben (siehe 10.4.3).

### Synthese

Die Syntheseversuche mit  $\text{WCl}_6$  dienten dazu, die entwickelte Methode direkt mit den Ergebnissen der Thermolyse der <sup>1</sup>Butylkomplexe zu vergleichen. Es wurde versucht,  $\text{Li}_6\text{WN}_4$ ,  $\text{LiWN}_2$  und  $\text{Li}_{0.8}\text{W}_{1.16}\text{N}_2$  herzustellen. Erwartungsgemäß konnte kein „ $\text{LiWN}_2$ “ erhalten werden. Auch der thermische Abbau von  $\text{Li}_6\text{WN}_4$  ergab schließlich nur elementares Wolfram. Somit konnte mit unabhängigen Syntheserouten die Existenz dieser Verbindung nicht bestätigt werden. Es wird an dieser Stelle vorgeschlagen, „ $\text{LiWN}_2$ “ erneut zu untersuchen und insbesondere nach Sauerstoff-Verunreinigungen zu suchen.



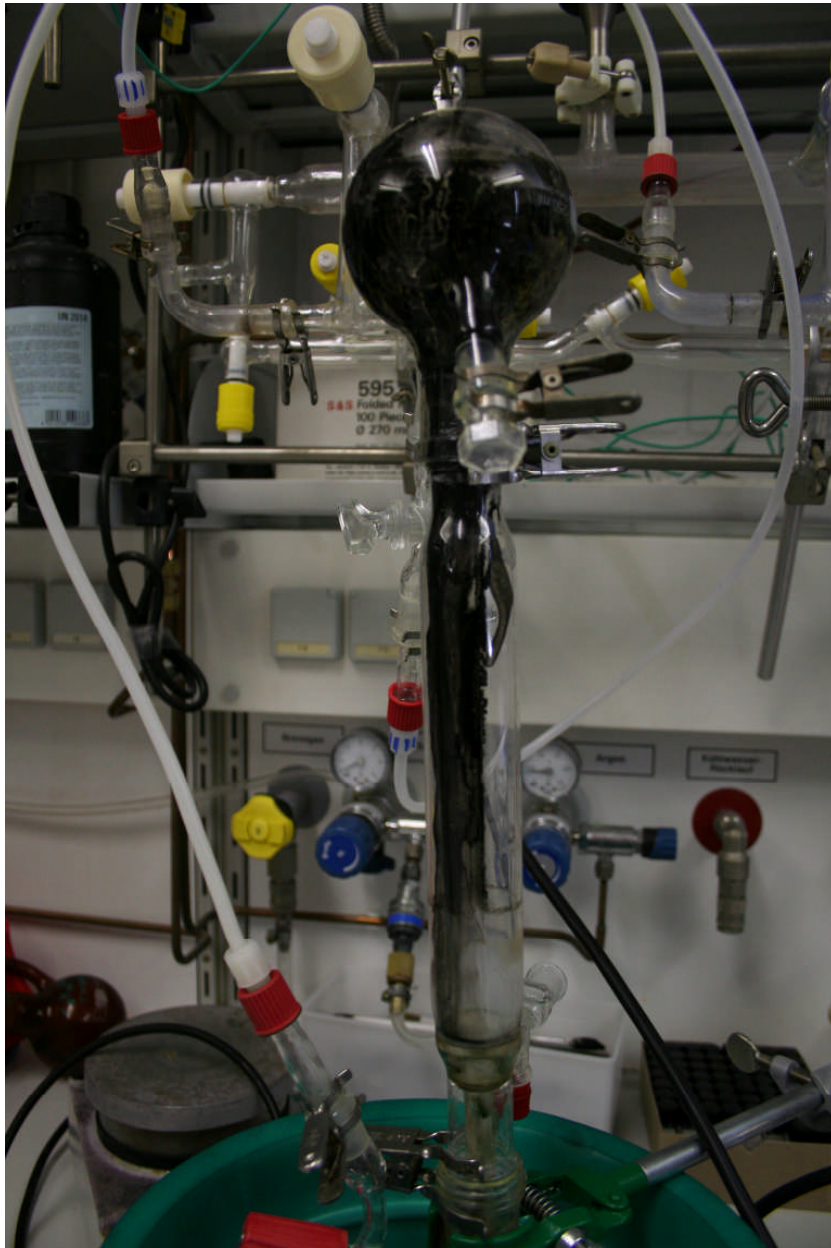
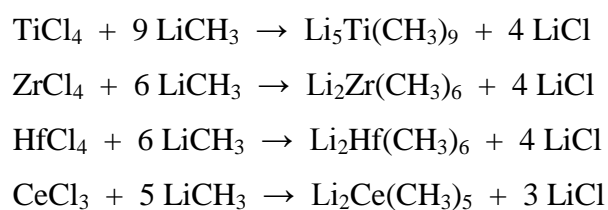


Abb. 10.4.3: Die Zersetzung der Methylate bei  $T > -78\text{ °C}$  ergab stets schwarze Produkte.

Die vergleichenden Synthesen mit  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{HfCl}_4$  und  $\text{CeCl}_3$  dienten zur Abschätzung der Robustheit der Methode. Ein  $\text{Li}_2\text{TiN}_2$  (analog  $\text{Li}_2\text{ZrN}_2$ ) konnte nicht erhalten werden, es bildete sich ausschließlich  $\text{Li}_5\text{TiN}_3$  (analog  $\text{Li}_5\text{SiN}_3$ ). Es konnte auch kein  $\text{Li}_3\text{CeN}_2$  (analog  $\text{Li}_3\text{ScN}_2$ ) isoliert werden, es bildete sich nur  $\text{Li}_2\text{CeN}_2$  (analog  $\text{Li}_2\text{ZrN}_2$ ).



## Exaktes Syntheseprotokoll am Beispiel des $\text{Li}_6\text{W}(\text{CH}_3)_{12}$

Frisch sublimiertes  $\text{WCl}_6$  (Entfernung von  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$ ) wurde in absolutem Ether suspendiert und mit einem Ethanol-Trockeneisbad ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) eingekühlt. 12 mol frisch bereitetes  $\text{LiCH}_3$  (gelöst in Ether) wurde langsam zugetropft (ca. 2 h). Es war auf konstante Kühlung zu achten. Alle Teile des Kolbens mussten kühl gehalten werden, da sich die Methylate an wärmeren Stellen sofort zersetzten. Geringe Mengen an Zersetzungsprodukt reichten aus, um die gesamte Lösung zu vernichten. Zu schnelles Zutropfen führte ebenfalls zur Zersetzung der Verbindung. Es bildete sich dann eine grau-schwarze Suspension. Beim langsamen Zutropfen blieb die Lösung zuerst klar, ab einem gewissen Zeitpunkt bildete sich  $\text{LiCl}$  (farbloses Pulver). Die Suspension wurde ca. 4 h bei tiefen Temperaturen gerührt und schließlich mittels einer komplett gekühlten Umkehrfritte vom  $\text{LiCl}$  (und unumgesetztem  $\text{WCl}_6$ ) befreit. Auch in diesem Schritt war auf komplette Einkühlung zu achten. Gegebenenfalls wurde der komplette Aufbau mit flüssigem  $\text{N}_2$  bespritzt. Da  $\text{LiCl}$  aber eine gewisse Löslichkeit in Ether besitzt, konnte das Salz in diesem Schritt nicht komplett abgetrennt werden. Ein weiterer Reinigungsschritt bestand darin, zu der Lösung den Chelatbildner  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, TMEDA) zuzusetzen. Dieser komplexierte das gelöste  $\text{LiCl}$  und es bildete sich eine schwerlösliche Verbindung, welche weiter abgetrennt werden konnte. Man erhielt somit eine relativ reine Lösung des komplexen Methylats in Ether. Diese Lösungen waren bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  für mehrere Stunden haltbar. Lagerung bei  $-68\text{ }^\circ\text{C}$  führte aber nach einer gewissen Zeit zu Dunkelfärbungen. Bei dieser Temperatur war die Verbindung nicht haltbar. Es wird vorgeschlagen, die präparierten Lösungen sofort weiterzuverarbeiten. Versuche, die Methylate als Feststoffe zu isolieren, führten zu explosiven Zersetzungsreaktionen.

### Strukturanalyse von $\text{LiCl}\times\text{TMEDA}$

Die Indizierung ergab eine trikline Symmetrie (siehe Tabelle 10.5.5). Wie im Falle des Etheradduktes des  $\text{MeLi}$  waren auch hier die Addukt-moleküle teilweise fehlgeordnet (Abb. 10.5.3-4). Dies konnte insbesondere an den thermischen Auslenkungsparametern der Atome der TMEDA-Moleküle erkannt werden. Aus diesem Grund war der R-Wert recht schlecht. Da aber der Grund dafür klar auszumachen war, konnte die Struktur als ausreichend gesichert betrachtet werden. Diese Form von Fehlordnung ist aber bereits bekannt. In einer vergleichenden Studie über Chelat-Addukte des  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$  und  $\text{LiI}$  wurden die Strukturen

teilweise nur isotrop verfeinert, da die hohen thermischen Auslenkungsparameter der Atome keine andere Beschreibung zuließen [4].

Die Struktur lässt sich folgendermaßen beschreiben. Es liegt ein  $(\text{LiCl})_6$ -Hexamer vor. Dieses Hexamer kann dadurch beschrieben werden, dass je zwei  $\text{Li}_3\text{Cl}_3$ -Sechseringe (Wannenform) miteinander verknüpft sind. Der Li-Cl-Abstand liegt zwischen 2.32 und 2.42 Å. In vergleichbaren molekularen Verbindungen wurden Abstände zwischen 2.28 und 2.43 Å gefunden [4]. Die große Varianz der Li-Cl-Abstände darf somit als normal betrachtet werden. Die Abstände Li-Li bzw. Cl-Cl betragen 3.22 Å bzw. 3.60 Å. Zwei der Li-Atome sind durch beide N-Atome der TMEDA-Moleküle koordiniert, die anderen vier nur durch je ein N-Atom. Diese unterschiedliche Koordinierung lässt sich an den entsprechenden Li-N-Abständen nur bedingt nachvollziehen: Die Li-N-Abstände der durch zwei N koordinierten Li liegt zwischen 2.10 und 2.19 Å. Die entsprechenden Abstände der nur durch ein N-Atom koordinierten Li liegen zwischen 2.07 und 2.28 Å. Durch diese unterschiedliche Koordinierung liegt eine Stöchiometrie gemäß  $(\text{LiCl})_3(\text{TMEDA})_2$  vor. In der Struktur wirken vier zweizählige TMEDA-Moleküle als Brückenliganden, welche die  $(\text{LiCl})_6$ -Hexamere dreidimensional miteinander verknüpfen. Die Inversionszentren liegen in der C-C-Bindung der TMEDA-Moleküle. Wie bereits erwähnt, sind die TMEDA-Moleküle fehlgeordnet und werden dementsprechend nicht weiter diskutiert.

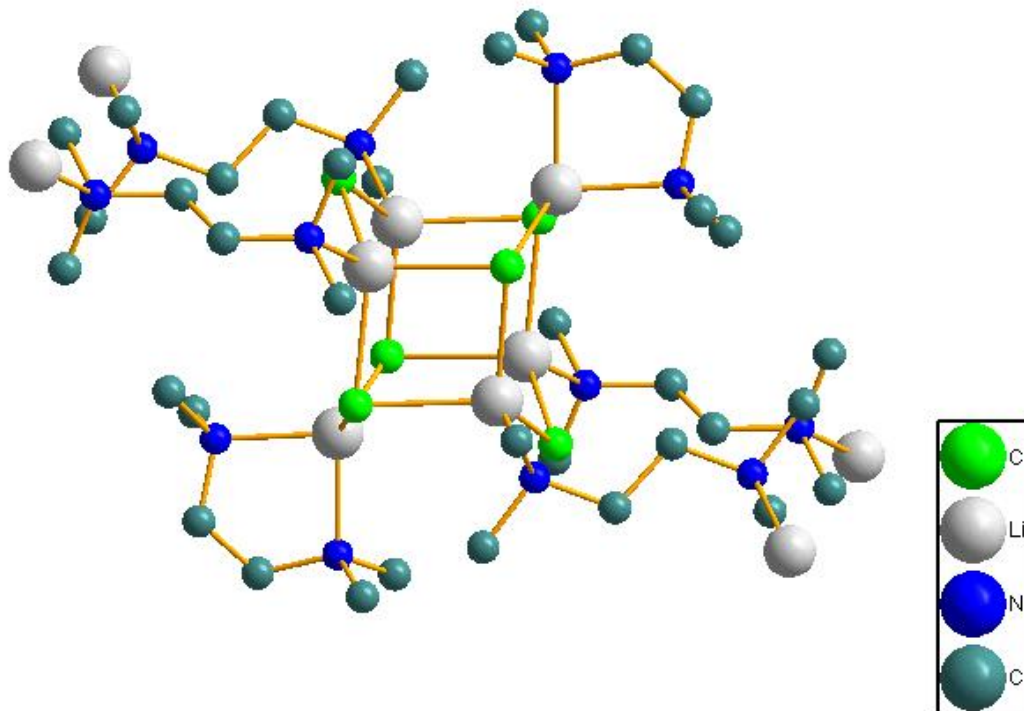


Abb. 10.5.3: Die Molekülstruktur von  $\text{LiCl} \cdot \text{TMEDA}$ .

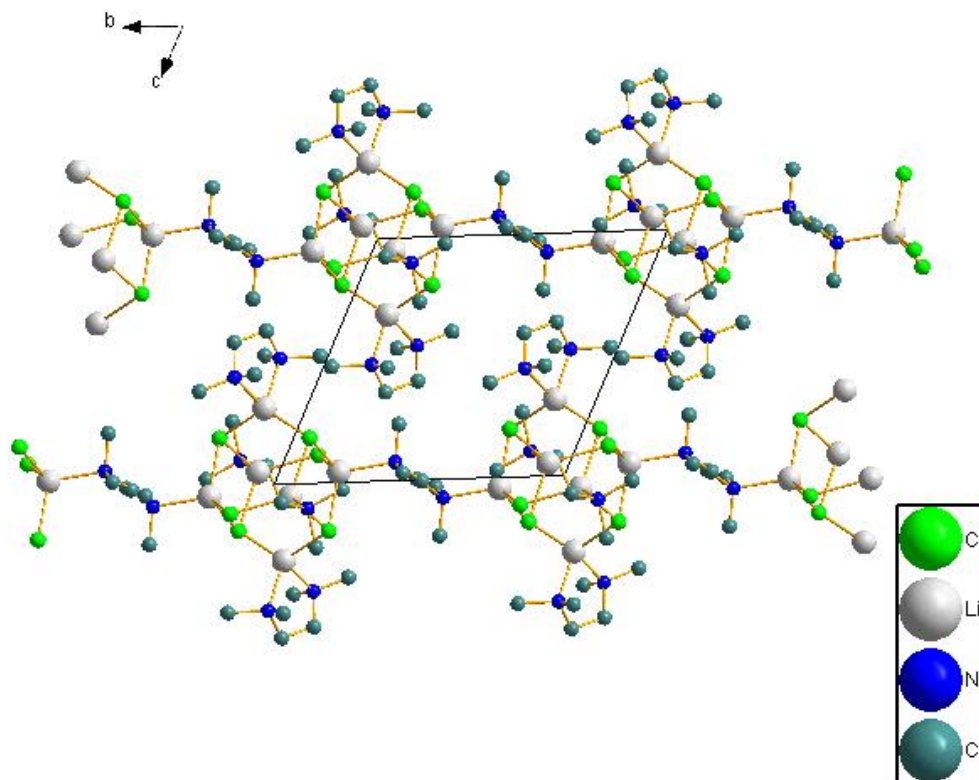


Abb. 10.5.4: Die Packung von  $\text{LiCl} \cdot \text{TMEDA}$  im festen Zustand.

Tabelle 10.5.5 Kristallographische Daten für LiCl\*TMEDA.

Chemische Formel	(Li Cl) <sub>3</sub> (N <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> ) <sub>2</sub>	
Molmasse [g/mol]	359.59	
Temperatur [K]	100(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellparameter [Å, °]	a = 10.858(8)	α = 61.395(10)
	b = 11.126(9)	β = 62.318(10)
	c = 11.148(9)	γ = 74.716(11)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1045.6(14)	
Z	2	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.436	
F(000)	384	
Messbereich der Datensammlung	2.09 to 26.36°.	
Indexbereich	-13<=h<=13, -13<=k<=13, -13<=l<=13	
Gesammelte Reflexe	7298	
Unabhängige Reflexe	4011 [R(int) = 0.0725]	
Vollständigkeit der Daten bis theta = 26.36°	94.0 %	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	4011 / 18 / 207	
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.175	
Finale Residualwerte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1940, wR2 = 0.4265	
Residualwerte (all data)	R1 = 0.2205, wR2 = 0.4413	
Min. und Max. Restelektronendichte [e.Å <sup>-3</sup> ]	1.415 und -1.115	



Tabelle 10.5.6 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für LiCl\*TMEDA.  $U(\text{eq})$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cl(1)	10510(3)	7420(3)	11981(3)	30(1)
Cl(2)	7420(3)	10561(3)	11869(3)	29(1)
Cl(3)	8835(3)	8895(3)	8842(4)	33(1)
Li(1)	7880(30)	10750(20)	9470(30)	46(6)
Li(2)	8450(20)	8540(20)	13140(20)	33(5)
Li(3)	9310(19)	12084(19)	10440(20)	26(4)
N(1)	6951(12)	7049(11)	14462(11)	36(3)
N(2)	6055(11)	11530(10)	8967(12)	32(2)
N(3)	8505(11)	13902(11)	10760(12)	33(2)
N(4)	8301(13)	8349(12)	15188(13)	40(3)
C(1)	6930(20)	6500(20)	15918(17)	80(7)
C(2)	7140(20)	7477(19)	16333(16)	69(6)
C(11)	7130(20)	6033(17)	13925(19)	59(5)
C(12)	5561(18)	7705(19)	14548(19)	59(5)
C(21)	5240(20)	12434(18)	9710(30)	98(9)
C(22)	6590(20)	12400(20)	7340(30)	77(6)
C(23)	5210(20)	10530(15)	9230(30)	72(7)
C(31)	7980(20)	13470(20)	12330(30)	77(7)
C(32)	9352(17)	15090(20)	9950(30)	104(11)
C(33)	7283(16)	14316(17)	10310(20)	67(6)
C(41)	9630(20)	7774(19)	15331(18)	59(5)
C(42)	8030(20)	9723(17)	15229(16)	56(5)

Tabelle 10.5.7 Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für LiCl×TMEDA.

Cl(1)-Li(2)	2.37(2)
Cl(1)-Li(3)#1	2.40(2)
Cl(1)-Li(1)#1	2.43(3)
Cl(2)-Li(1)	2.39(3)
Cl(2)-Li(3)	2.414(19)
Cl(3)-Li(3)#1	2.33(2)
Cl(3)-Li(1)	2.32(2)
Li(1)-N(2)	2.16(3)
Li(1)-Li(3)	3.17(3)
Li(2)-N(1)	2.11(2)
Li(2)-N(4)	2.12(3)
Li(2)-Cl(1)-Li(3)#1	108.9(7)
Li(2)-Cl(1)-Li(1)#1	100.5(8)
Li(3)#1-Cl(1)-Li(1)#1	82.2(8)
Li(2)-Cl(2)-Li(1)	110.7(8)
Li(2)-Cl(2)-Li(3)	101.3(7)
Li(1)-Cl(2)-Li(3)	82.6(8)
Li(3)#1-Cl(3)-Li(1)	108.0(8)
N(2)-Li(1)-C(3)	107.4(12)
N(2)-Li(1)-C(2)	111.0(11)

Tabelle 10.5.8 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für LiCl×TMEDA.

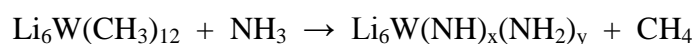
	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Cl(1)	23(1)	20(1)	31(2)	-3(1)	-10(1)	5(1)
Cl(2)	18(1)	22(1)	32(2)	-12(1)	-1(1)	4(1)
Cl(3)	33(2)	27(2)	35(2)	-16(1)	-15(1)	11(1)
Li(1)	41(13)	21(11)	78(18)	-22(11)	-32(13)	17(9)
Li(2)	25(10)	30(11)	34(11)	-7(9)	-15(9)	5(8)
Li(3)	16(9)	19(9)	20(9)	-4(7)	5(7)	1(7)
N(1)	40(6)	31(6)	20(5)	-4(4)	-3(5)	-5(5)
N(2)	29(3)	26(3)	34(3)	-7(2)	-17(2)	4(2)
N(3)	30(3)	30(3)	37(3)	-18(3)	-8(2)	4(2)

N(4)	41(4)	39(4)	37(4)	-16(3)	-13(3)	-4(3)
C(1)	118(17)	88(14)	21(7)	-13(8)	8(9)	-74(13)
C(2)	111(16)	64(11)	20(7)	-20(7)	7(8)	-42(11)
C(11)	76(12)	50(9)	47(9)	-30(8)	-1(8)	-24(9)
C(12)	63(11)	66(11)	50(10)	-24(9)	-8(8)	-34(9)
C(21)	65(12)	31(9)	180(30)	-60(13)	-41(15)	35(9)
C(22)	55(11)	79(14)	123(19)	-45(13)	-57(13)	3(10)
C(23)	74(12)	22(7)	150(20)	-26(9)	-84(14)	5(7)
C(31)	70(13)	71(13)	128(19)	-80(14)	-28(13)	-3(10)
C(32)	25(8)	67(13)	210(30)	-97(17)	5(12)	-6(8)
C(33)	31(8)	39(9)	105(15)	-37(10)	-4(9)	7(7)
C(41)	77(12)	67(11)	32(8)	-14(8)	-22(8)	-14(9)
C(42)	86(13)	55(10)	24(7)	-16(7)	-17(8)	-11(9)

---

### Synthese der komplexen Amide

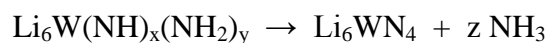
Die bereitgestellte Lösung des Methylats in Ether wurde mit flüssigem N<sub>2</sub> eingefroren. Anschließend wurde ein großer Überschuss von vorgetrocknetem NH<sub>3</sub> in den Ansatz kondensiert (auf 50 ml Ether ca. 20 ml NH<sub>3</sub>). Diese Mischung wurde auf -78 °C gewärmt. Der feste Ether schmolz und die Reaktion setzte ein. Eine massive Gasentwicklung (CH<sub>4</sub>) war zu beobachten. Vorgeschlagene Reaktionsgleichung:



Es bildete sich ein voluminöser Niederschlag. Der Ansatz wurde ca. 30 min bei -78 °C gerührt und langsam auf RT aufgewärmt. Dies erfolgte durch Entfernen des Kühlbades. Die Temperatur des Kolbens regelte sich durch die Verdunstungswärme des von außen festfrierenden Luftanteils. Auf die Verwendung eines Eisbades sollte verzichtet werden. Der Ausstoß des überschüssigen NH<sub>3</sub> erfolgte dann zu schnell. Bei Verwendung von Luftkühlung dauerte das Sieden des NH<sub>3</sub> ca. 2 h. Man erhielt schließlich eine Suspension des komplexen Polyamides in Ether. Der Ether wurde durch dynamisches Vakuum entfernt. Es wurde schließlich ein leichtes Pulver isoliert, welches amorph war und bei Kontakt zur Luft sehr schnell hydrolysierte.

## Thermische Umwandlung in Nitride

Die voluminösen Pulver wurden zu Presslingen verarbeitet und dann erneut gemörsert. Man erhielt kompakte Pulverproben. Diese wurden in eine gereinigte und halbseitig verschweißte Tantal-Ampulle gefüllt. Diese Ampulle wurde in ein Schlenkgefäß gesetzt, welches in einem Ofen platziert wurde. Die Pulver wurden bis 400 °C unter Argon getempert. Es zeigte sich, dass nach diesem Reaktionsschritt das Pulver kompakt zusammengesintert war. Es lag eine Art Monolith vor. Außerdem konnte eindeutig belegt werden, dass das Pulver die Form des Innenraums der Ampulle annahm. Es konnte eine Art verkleinerter Abdruck isoliert werden. Dieser ergab sich durch Anformung und Schrumpfung. Somit zeigte sich, dass auf diesem Weg sog. Grünkörper möglich sind (Abb. 10.5.5 und 10.5.6) Anschließend wurde die Tantalampulle unter N<sub>2</sub>-Kühlung komplett zugeschweißt. Die Ampulle wurde in einen Röhrenofen gelegt und dort unter Argon im Temperaturbereich bis 800 °C getempert.



Nach Öffnung der Ampulle lagen Gemische von kristallinem ternärem Nitrid und Spuren von LiCl vor. LiCl konnte durch Waschen des Pulvers mit absolutem DMF (Dimethylformamid) entfernt werden. Der Waschvorgang wurde solange durchgeführt bis weder mittels XRD, noch EDX LiCl nachweisbar war. Die reinen kristallinen Nitride wurden im dynamischen Vakuum bei 100 °C vom überschüssigen DMF befreit (Dauer ca. 12 h).

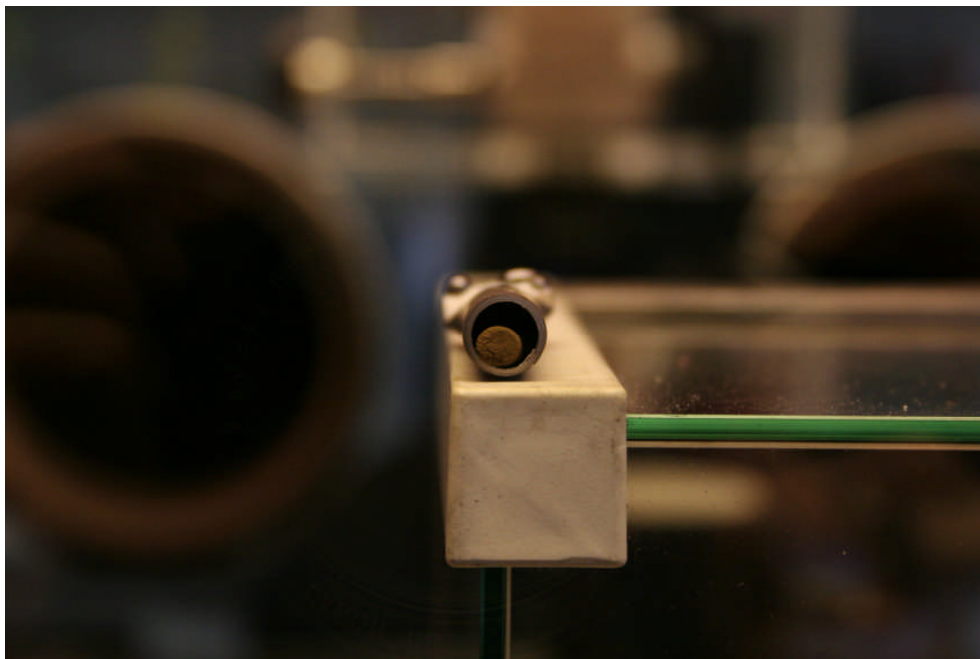
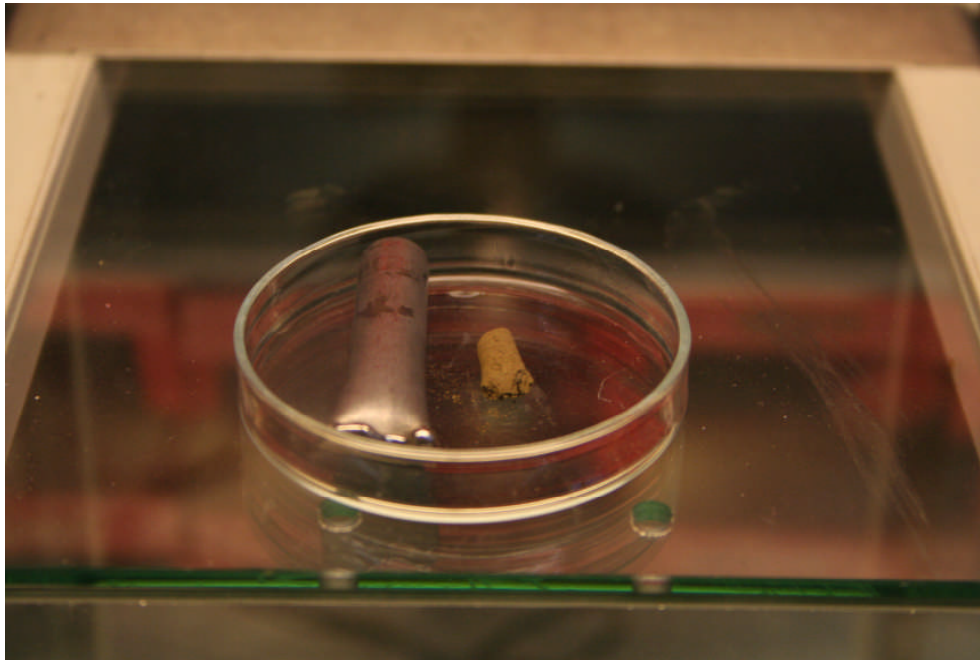


Abb. 10.5.5: Formgebung der amorphen Amide mit der Ampulle als Templat.



*Abb. 10.5.6: Formgebung der amorphen Amide mit der Ampulle als Templat:  
Es wurde ein massiver Schrumpf festgestellt.*

### **Analyse der Produkte**

Alle Nitride waren sehr luftempfindlich.  $\text{Li}_6\text{WN}_4$  war farblos,  $\text{Li}_{0.86}\text{W}_{1.16}\text{N}_2$  schwarz.  $\text{Li}_5\text{TiN}_3$  war farblos,  $\text{Li}_2\text{ZrN}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{HfN}_2$  und  $\text{Li}_2\text{CeN}_2$  gelb.

Mittels Pulverdiffraktometrie konnten die Verbindungen klar identifiziert werden.  $\text{Li}_5\text{TiN}_3$  gab nur ein sehr schlechtes Diffraktogramm (schwache, teils verwaschene Reflexe). Tatsächlich ist keine Arbeit bekannt, in der eine Aufnahme gezeigt wird. Nur in einer Arbeit von *Juza* wird eine Strukturbeschreibung vorgestellt [5]. Die Metrik der Zelle konnte bestätigt werden (*Juza*: kubisch,  $a = 9.73 \text{ \AA}$ , diese Arbeit: kubisch,  $a = 9.68(2) \text{ \AA}$ ). Die anderen Pulverdiagramme sind in den Abb. 10.5.7-10 gezeigt.

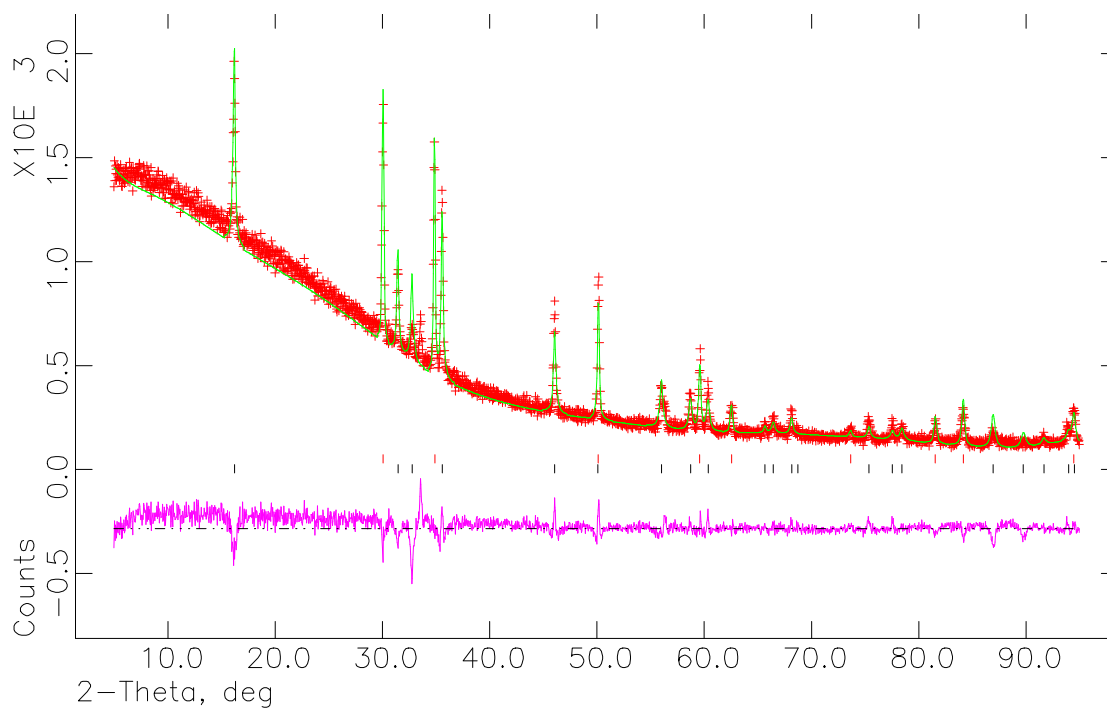


Abb. 10.5.7: XRD-Daten der Produkte vor dem Waschen mit DMF.  $\text{Li}_2\text{ZrN}_2$  und  $\text{LiCl}$  wurden identifiziert. LeBail-Fit für  $\text{Li}_2\text{ZrN}_2$ :  $a = 3.28(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.28(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.46(2) \text{ \AA}$ .

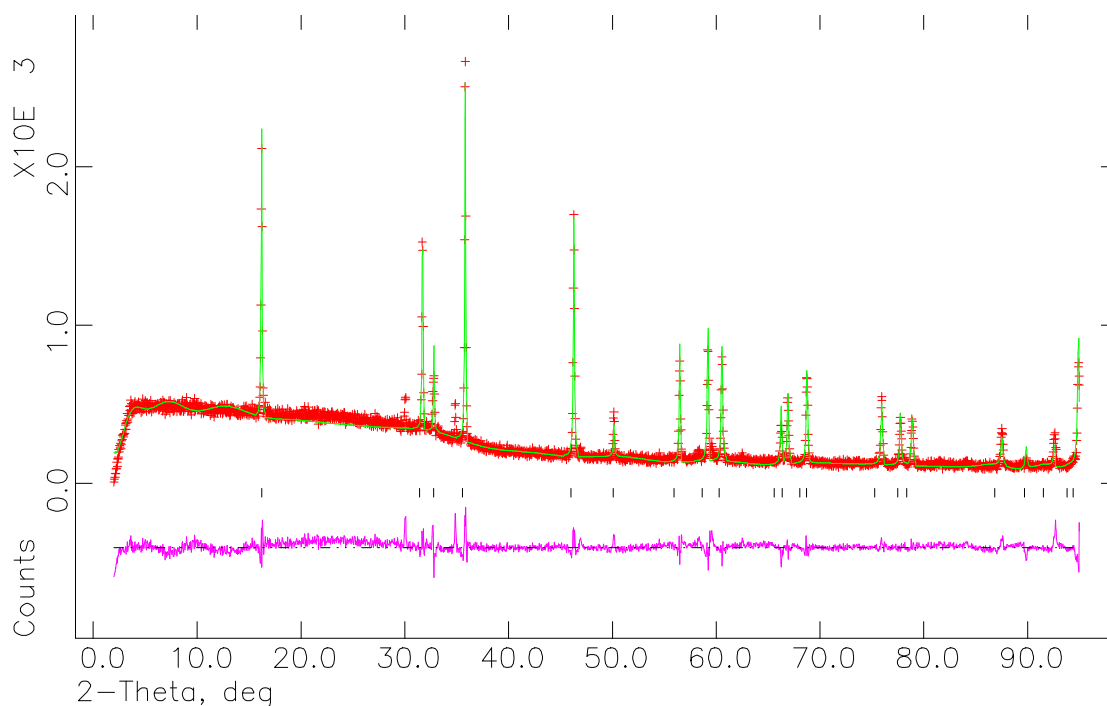


Abb. 10.5.8: XRD-Daten des Produktes nach dem Waschen mit DMF.  $\text{Li}_2\text{HfN}_2$  wurde identifiziert. LeBail-Fit für  $\text{Li}_2\text{HfN}_2$ :  $a = 3.25(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.25(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.45(5) \text{ \AA}$ .

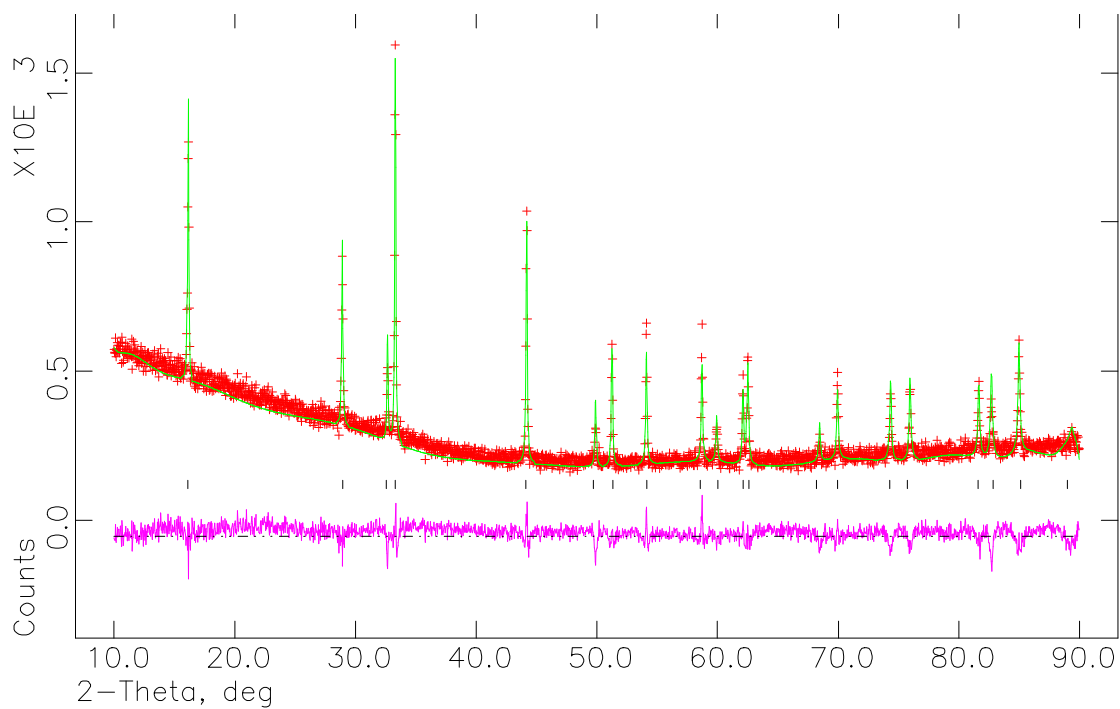


Abb. 10.5.9: XRD-Daten des Produktes nach dem Waschen mit DMF.  $\text{Li}_2\text{CeN}_2$  wurde identifiziert. LeBail-Fit für  $\text{Li}_2\text{CeN}_2$ :  $a = 3.56(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.56(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.48(3) \text{ \AA}$ .

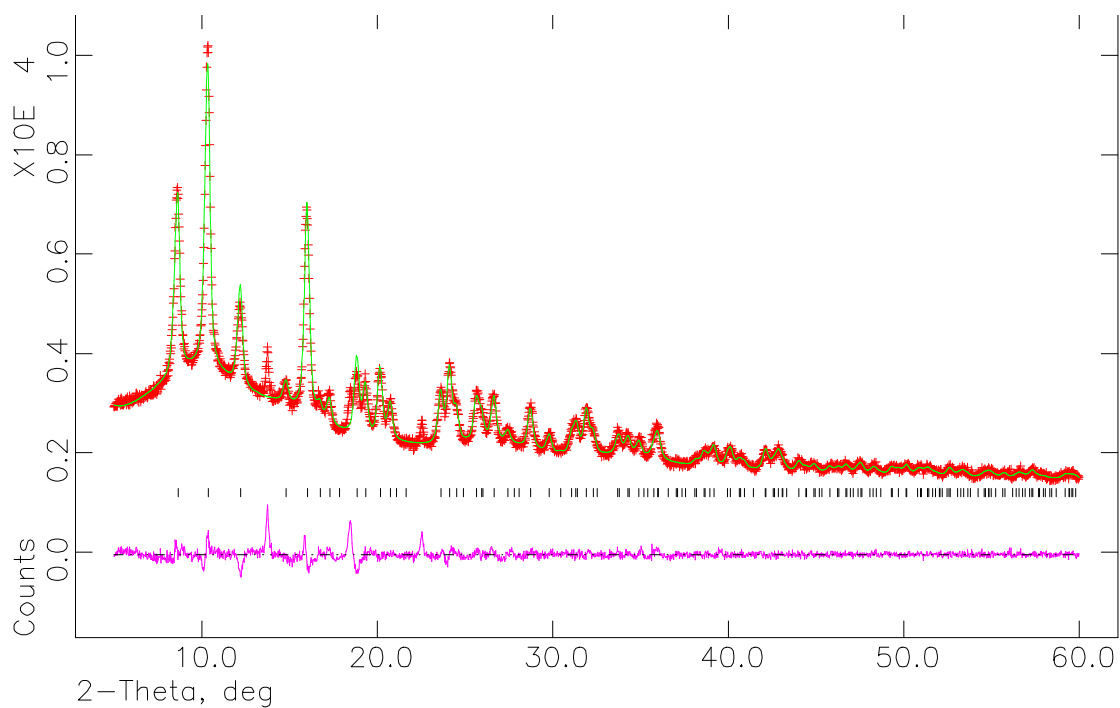


Abb. 10.5.10: XRD-Daten des Reaktionsproduktes.  $\text{Li}_6\text{WN}_4$  wurde identifiziert. LeBail-Fit für  $\text{Li}_6\text{WN}_4$ :  $a = 6.70(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.89(5) \text{ \AA}$ .

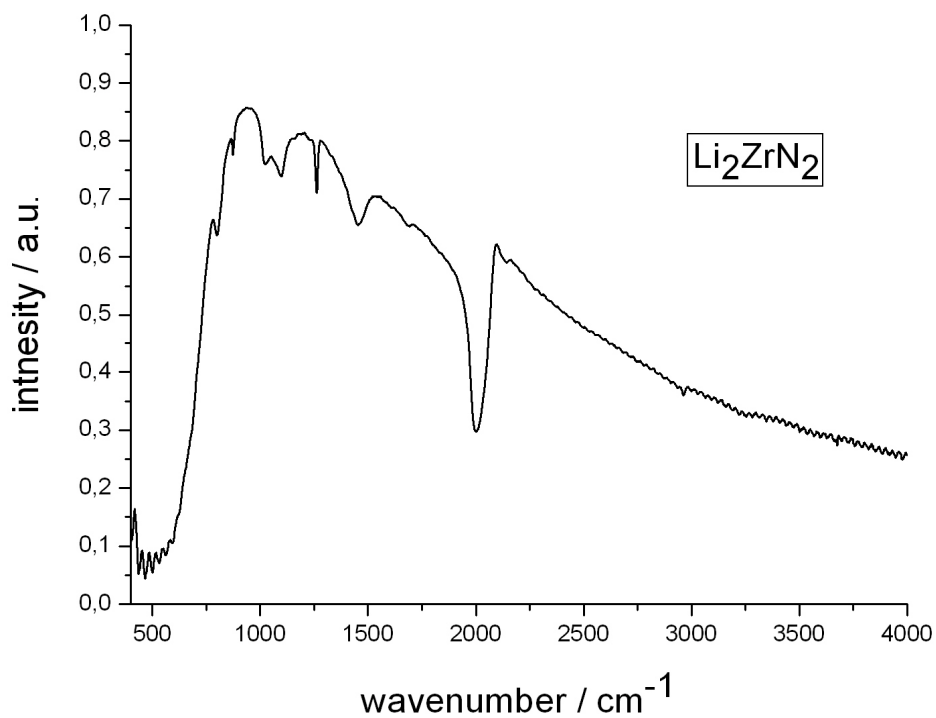


Abb. 10.5.11: IR-Spektrum der  $\text{Li}_2\text{ZrN}_2/\text{LiCl}$ -Mischung nach dem Erhitzen bis  $800\text{ }^\circ\text{C}$ : Keine N-H-Schwingung konnte identifiziert werden.

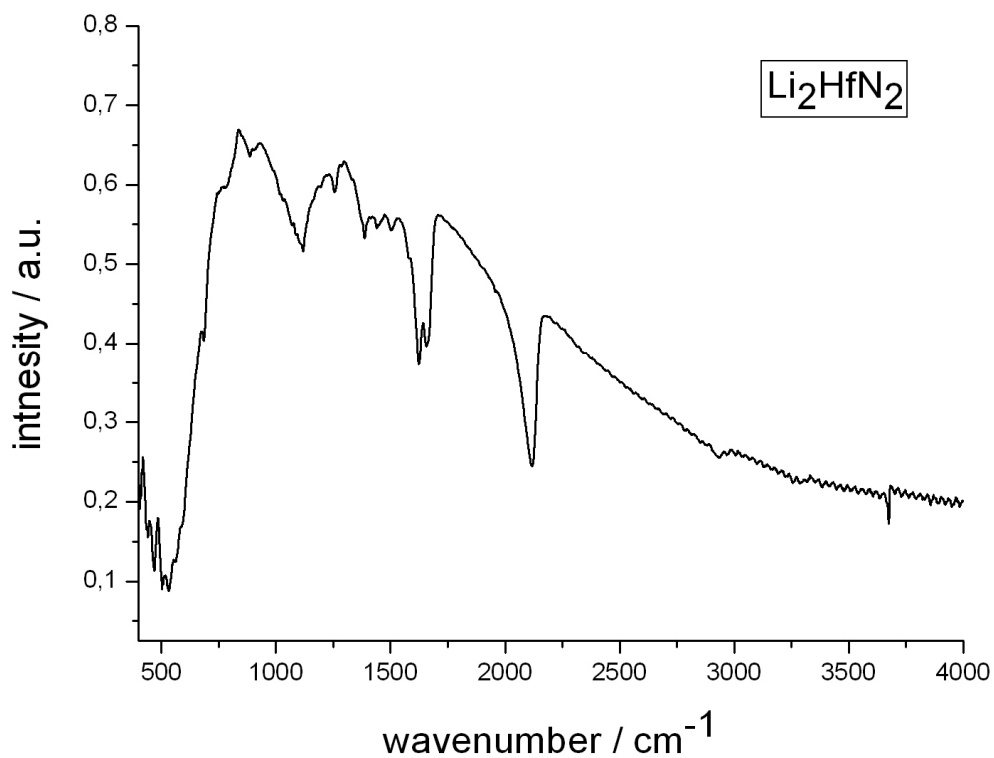


Abb. 10.5.12: IR-Spektrum von  $\text{Li}_2\text{HfN}_2$  nach dem Erhitzen auf  $700\text{ }^\circ\text{C}$  und nachfolgendem Waschen mit DMF.



Besonders wichtig war der Farbeindruck. Reine Präparate von  $\text{Li}_2\text{MN}_2$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ce}$ ) waren alle gelb. Dies ist im Widerspruch zu den Angaben von *Jacobs* und *Niewa*, die ein grünes „ $\text{Li}_2\text{ZrN}_2$ “ beschrieben [6]. Dies lag in diesem Fall neben unumgesetztem Edukt ( $\text{ZrN}$ ) vor. Auch *Juza* gab an, dass  $\text{Li}_2\text{ZrN}_2$  alle Farben von gelb bis grün annehmen könne. Dieser Unterschied konnte nun aufgeklärt werden. Kurzzeitige Exposition der gelben Verbindung zur feuchten Luft führte über eine grasgrüne Zwischenstufe zu einem farblosen Feststoff. Mehrwöchiges offenes Lagern von gelben  $\text{Li}_2\text{ZrN}_2$  in der Handschuhbox führte zu einer grünen Verbindung. Allerdings konnte mittels Pulverdiffraktometrie keine Fremdphase festgestellt werden. Es lag immer noch kristallines  $\text{Li}_2\text{ZrN}_2$  vor. Aus diesem Grund wurde von „grünem“  $\text{Li}_2\text{ZrN}_2$  eine Analyse der Elemente N und O durchgeführt. Der N-Gehalt bei sauberem  $\text{Li}_2\text{ZrN}_2$  betrug 21 Gew%, es wurden gefunden: N: 15.33 Gew%, O: 5.12 Gew%. Es deutete somit vieles darauf hin, dass die „grünen“ Präparate Oxidnitride waren, welche isotyp zu den reinen Nitriden sein müssten.

Im IR-Spektrum der Nitride konnte weder vor, noch nach dem Waschen mit DMF N-H- bzw. O-H-Bande erkannt werden (Abb. 10.5.11-12).

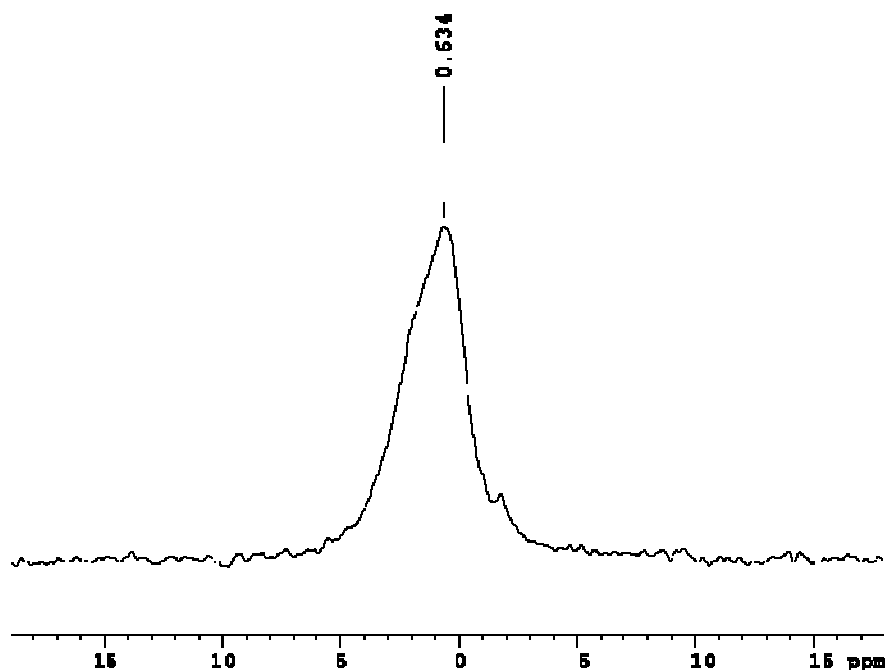


Abb. 10.5.13:  $^7\text{Li}$ -MAS-NMR-Spektrum von  $\text{Li}_2\text{ZrN}_2$ .

Zur weiteren Überprüfung der Reinheit der Verbindung wurde Li-Festkörper-NMR-Spektroskopie angewandt. Da die  $^7\text{Li}$ -Spektren für  $\text{LiNH}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{NH}$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$  sowie  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{LiOH}$  bekannt, sind konnte deren Präsenz ausgeschlossen werden. Es wurden nur einzelne breite Signale gefunden:  $\text{Li}_2\text{ZrN}_2$ : 0.634 ppm (Abb. 10.5.13) und  $\text{Li}_2\text{HfN}_2$ : 1.365 ppm.

Die  $\text{Li}^+$ -Ionenleitfähigkeit der Verbindungen  $\text{Li}_2\text{MN}_2$  ( $\text{M} = \text{Zr-Ce}$ ) wurde untersucht. Da nun reine Präparate vorlagen, war dies erstmalig möglich.  $\text{Li}_2\text{HfN}_2$  und  $\text{Li}_2\text{CeN}_2$  waren unter den Messbedingungen nicht stabil, sie zersetzten sich unter Aufblähung der Pulver. Es zeigte sich, dass  $\text{Li}_2\text{ZrN}_2$  ein moderater  $\text{Li}^+$ -Ionenleiter ist (Abb. 10.5.14). Es berechnete sich eine relativ hohe Aktivierungsenergie (85.41 kJ/mol), und der Messwert der Ionenleitfähigkeit (ausgedrückt in  $\lg(\sigma T)$ ) betrug bei 400 °C nur ca. -0.5. Höhere Temperaturen konnten nicht angewandt werden, da sich  $\text{Li}_2\text{ZrN}_2$  unter diesen Bedingungen zersetzte.

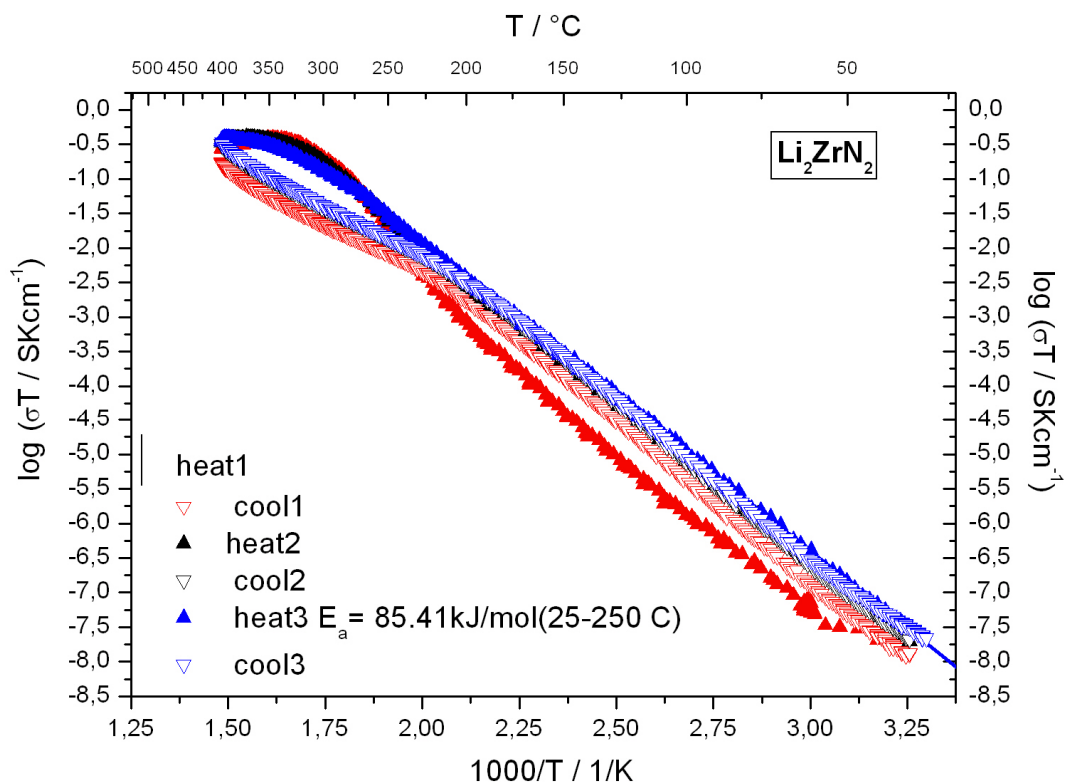


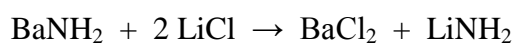
Abb. 10.5.14: Darstellung der  $\text{Li}^+$ -Ionenleitfähigkeit von  $\text{Li}_2\text{ZrN}_2$ .

### Grenzen des Verfahrens

Lithium-Nitridometallate waren einfach zugänglich. Neben den beschriebenen Phasen konnten auch in den Systemen Li-In-N und Li-Mn-N neue Verbindungen entdeckt werden. Allerdings ist es im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen, die Strukturen zu lösen. Bedingt

durch die niedrige Synthesetemperatur wurden in den neuen Phasen strukturelle Fehlorderungen festgestellt, welche vielleicht nur durch Auswertung von Synchrotron-Daten aufgeklärt werden können [7].

Problematischer waren Untersuchungen mit Erdalkalimetallamiden ( $MNH_2$ ,  $M = Mg-Ba$ ). Prinzipiell lassen sich die Amide von Mg-Ba durch Auflösen der Metalle in  $NH_3$  gewinnen.  $MgNH_2$  wird außerdem durch Amonolyse von metallorganischen Verbindungen wie z.B.  $Mg(CH_3)_2$  erhalten. Allerdings kam es im Laufe weiterer Umsetzungen mit diesen Edukten zu einer fatalen Störreaktion mit dem ebenfalls vorliegenden  $LiCl$ , z.B.



Dieser Reaktionsablauf konnte durch Auswertung der Resultate der Pulverdiffraktometrie bewiesen werden. Somit muss bei Umsetzungen mit anderen Amiden auf vollkommene Entfernung von  $LiCl$  geachtet werden. Im Rahmen von Voruntersuchungen konnte festgestellt werden, dass ein Waschen des amorphen Amides mit DMF erst nach einer Temperaturbehandlung von mindestens  $450\text{ }^\circ\text{C}$  möglich ist. Vorher sind die amorphen Metallamide zu reaktiv und färben sich bei Berührung mit DMF sofort schwarz. Ob somit bei tieferen Temperaturen das  $LiCl$  als ein Stabilisator wirkt, der erst bei höheren Temperaturen als isolierte Phase ausgeschieden wird, ist nicht klar. Allerdings sind solche flussmittelstabilisierten Derivate bekannt, z.B. durch  $NaCl$  stabilisiertes  $Zr_2N_2S$  [8]. Wird aber das  $LiCl$  so entfernt, kann man auch neue Phasen mit Erdalkalimetallen herstellen. Es ist gelungen, eine neue Phase im System Li-Mg-Ta-N zu isolieren, welche offensichtlich isotyp zu den von *Niewa* beschriebenen Phasen im System Li-Mg-V-N(-O) ist [9].

## **Zusammenfassung**

Es wurde ein komplett neuer Syntheseweg zu multinären Nitriden entwickelt. Obwohl der Syntheseweg etwas mühsam erscheint, lohnt sich der Aufwand. Es können Kohlenstoff-, und sauerstofffreie Nitride hergestellt werden. Dies wurde anhand von Modellverbindungen untersucht. Neben der Möglichkeit, mit diesem Weg neue Verbindungen herzustellen (drei neue Phasen müssen noch exakter analysiert werden) besticht der Syntheseweg des Weiteren durch zwei ebenfalls interessante Aspekte. Es wurde bereits gezeigt, dass die erhaltenen amorphen Amide in eine bestimmte Form gebracht werden können, d.h. es können ähnlich

wie im oxidischen Sol-Gel-Prozess Monolithe und geometrisch definierte Werkstücke präpariert werden. In dieser Arbeit wurden Monolithe in Form der Ta-Ampulle erhalten. Der „Schrumpf“ war beachtlich. Das Volumen schrumpfte hierbei bis zu 75 %. Interessanterweise waren die erhaltenen Formen mechanisch stabil. Dieser Aspekt sollte definitiv weiter erforscht werden. Ein anderer wichtiger Punkt liegt in der Allgemeinheit des Ansatzes. Die komplexen Methylate können nicht nur mit reinem Ammoniak umgesetzt werden, sondern auch mit Gemischen verschiedener protischer Substanzen, so z.B.  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  für Oxidnitride,  $\text{NH}_3/\text{HF}$  für Nitrid-Fluoride oder auch  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$  für Nitridsulfide etc. Es wurden dementsprechend Vorversuche durchgeführt, die die gewünschte Reaktivität klar belegen und einen allgemeinen Ansatz zur Niedertemperatursynthese (metastabiler) Verbindungen darstellen.

## Literatur

- [1] M. J. Lusch, W. V. Phillips, R. F. Sieloff, G. S. Nomura, H. O. House, *Org. Synth.*, 1984, 82, 101
- [2] C. A. Ogle, B. K. Huckabee, H. C. Johnson, P. F. Sims, S. D. Winslow, A. A. Pinkerton, *Organometallics*, 1993, 12, 1960
- [3] E. Weiss, E. A. C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* 1964, 2, 197
- [4] C. L. Raston, B. W. Skelton, C. R. Whitaker, A. H. White, *Aust. J. Chem.* 1988, 41, 1925
- [5] R. Juza, H. H. Weber, E. Meyer-Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1953, 273, 3
- [6] R. Niewa, H. Jacobs, *Z. Krist.* 1995, 210, 513
- [7] R. Dinnebier, persönliche Mitteilung
- [8] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 2001, 627, 2307
- [9] R. Niewa, D. A. Zherebtsov, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 2004, 630, 229

## **10.6 Darstellung nitridischer Nanopartikel durch Exotemplate**

Durch Verwendung des Precursorkonzeptes ist es gelungen, reine Nitride herzustellen. Sowohl durch <sup>t</sup>Butylkomplexe als auch durch Methylate waren kristalline, kohlenstofffreie Nitride zugänglich. In allen Fällen wurde die (Trans-)Aminierung in flüssigem NH<sub>3</sub> durchgeführt.

Frühzeitig wurde die Frage aufgeworfen, ob es mit diesen Ansätzen möglich ist, nitridische Nanopartikel bzw. kolloidale Lösungen in flüssigem NH<sub>3</sub> herzustellen. Diese Frage ist nicht neu. Schon W. Biltz untersuchte kolloidale Erscheinungen in flüssigem NH<sub>3</sub> [1,2]. Später gelang es Schmitz-Dumont kolloide Lösungen von Amiden des Cobalts zu erhalten [3]. In jüngster Zeit würde im AK Jansen die Möglichkeit der Bildung von Assoziationskolloiden (Seifen) in flüssigem NH<sub>3</sub> studiert [4].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde festgestellt, dass alle bisherigen Konzepte nicht verwendet werden konnten. Durch die hohe Reaktivität der gebildeten Metallamide in Lösung fand sofort Polymerisation statt. Es bildeten sich NH<sub>2</sub>- bzw. NH-enthaltende anorganische Makromoleküle, welche alle unlöslich waren. „Weiche“ Schutzkolloide wie Ether (Schmitz-Dumont), Gelatine (Biltz) oder CTAB (Jansen) konnten diesen Kondensationsprozess nicht aufhalten. Aus diesem Grund wurden robuste Exotemplate gewählt. Insbesondere mesoporöses SiO<sub>2</sub> bot sich an. Es gibt bereits zahlreiche Literatur über die verschiedenen Variationen der porösen Silicate [5]. Der Verfasser wählte SBA-15.

### **Synthese des SBA-15**

Zur Synthese definierter nitridischer Nanopartikel muß das Exotemplat zwei Bedingungen erfüllen:

- die Porengröße muss exakt einstellbar sein. Des Weiteren muss die Porengröße sehr genau bestimmbar sein.
- Das Exotemplat darf keine chemische Reaktivität zeigen, d.h. es dürfen keine Spuren Feuchtigkeit mehr nachweisbar sein.

Das Synthesekonzept musste darauf hin überprüft werden.

In einem Becherglas wurde 1 mol CTAB (Cetyltrimethylammoniumbromid) in ein Gemisch HCl-Wasser (0.01 M HCl) gelöst. Unter diesen Bedingungen bilden sich Assoziationskolloide (Micellen) bzw. lyotrope Phasen. Zu dieser Lösung wurde 10 mol TEOS zugegeben.

Diese saure wässrige Lösung führte zur partiellen Verseifung des Alkoxides und die reaktiven Silanol-Gruppen polykondensierten. Es fand ein Sol-Gel-Übergang statt, die lyotropen Phasen des CTAB bildeten hierbei ein Templat.

Die Lösung wurde schließlich für 12 h bei 100 °C im Autoklaven „gealtert“. Man erhielt ein homogenes, formstabiles Gel. Dieses wurde unter dynamischem Vakuum getrocknet. Dabei verwandelte sich das transparente Gel in ein farbloses Pulver. Das Pulver wurde schließlich bei 550 °C für 12 h kalziniert. Dabei wurden die organischen Nebenprodukte entfernt. Man isolierte ein sehr feines, farbloses Pulver. Dieses war amorph. Mittels Raman-Spektroskopie konnten keine kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen entdeckt werden. Das Pulver wurde zuerst 12 h unter dynamischem Vakuum und 300 °C von anhaftender Feuchtigkeit befreit (Massenverlust ca. 12 %). Anschließend wurde das Pulver unter Schutzgas (Argon) mit einer Lösung von  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$  in Ether umgesetzt und für mehrere Stunden bei RT gerührt. Mit dieser Prozedur wurden letzte Spuren von Feuchtigkeit chemisch entfernt. Der Feststoff wurde abgetrennt und unter dynamischem Vakuum bei 550 °C getrocknet. Sehr geringe Mengen von Zn oder ZnO sublimierten aus dem Pulver.

### **Analyse des SBA-15**

Nach den Resultaten der IR-Spektroskopie waren keine Anzeichen von anhaftendem Wasser mehr zu finden (Abb. 10.6.1). Das Raman-Spektrum zeigte keine klare Bande. Mittels EDX-Messung konnten nur Signale für Si und O gefunden werden, Zn war nicht nachweisbar. Durch eine NMR-Messung ( $^{29}\text{Si}$ ) konnte das Vorliegen von amorphen  $\text{SiO}_2$  bestätigt werden (Signal bei -110 ppm). Eine DTA-Analyse ergab, dass das Material bis 1000 °C keine Massenverluste aufzeigte. Mit der DSC-Messung konnte ein schwaches endothermes Signal bei 866 °C belegt werden, dessen Deutung aber noch aussteht.  $\text{N}_2$ -Porosimetrie ergab, dass die Porengröße ca. 10 nm betrug, es lag also ein mesoporöses Material vor. Eine XRD-Messung zeigte, dass die Porenstruktur eine Fernordnung besaß, wie für SBA-15 gefordert (Abb. 10.6.2).

Dies wurde mittels TEM-Aufnahmen bestätigt (Abb. 10.6.3-4). Sehr deutlich kam hierbei die Fernordnung visuell zum Vorschein. Die Kanalstruktur des SBA-15 konnte leicht erkannt werden. Die Größe der Poren/Kanäle konnte mit ca. 11 nm beziffert werden.

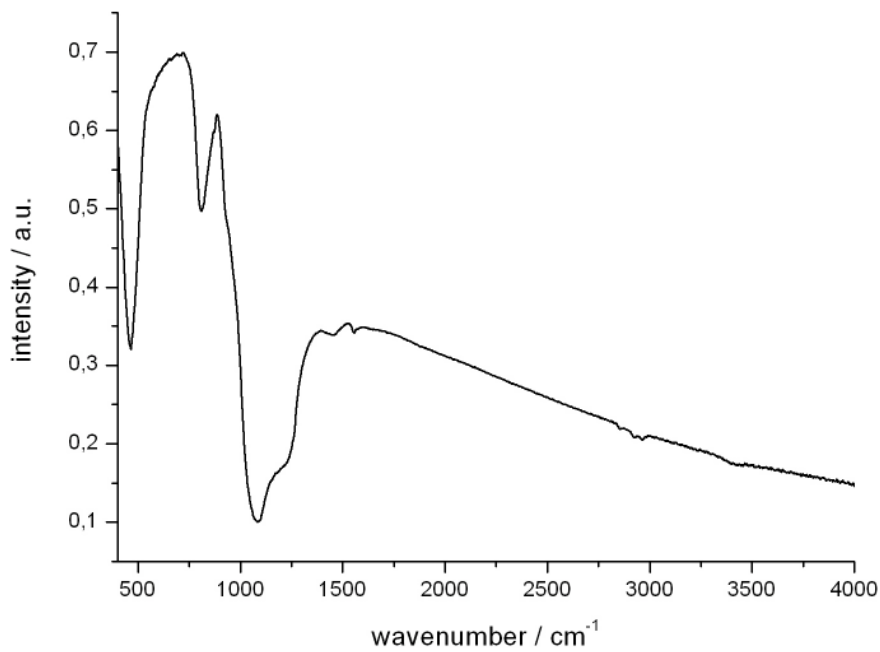


Abb. 10.6.1: IR-Spektrum des SBA-15 nach thermischer und chemischer Trocknung: das Kapillarwasser ist verschwunden.

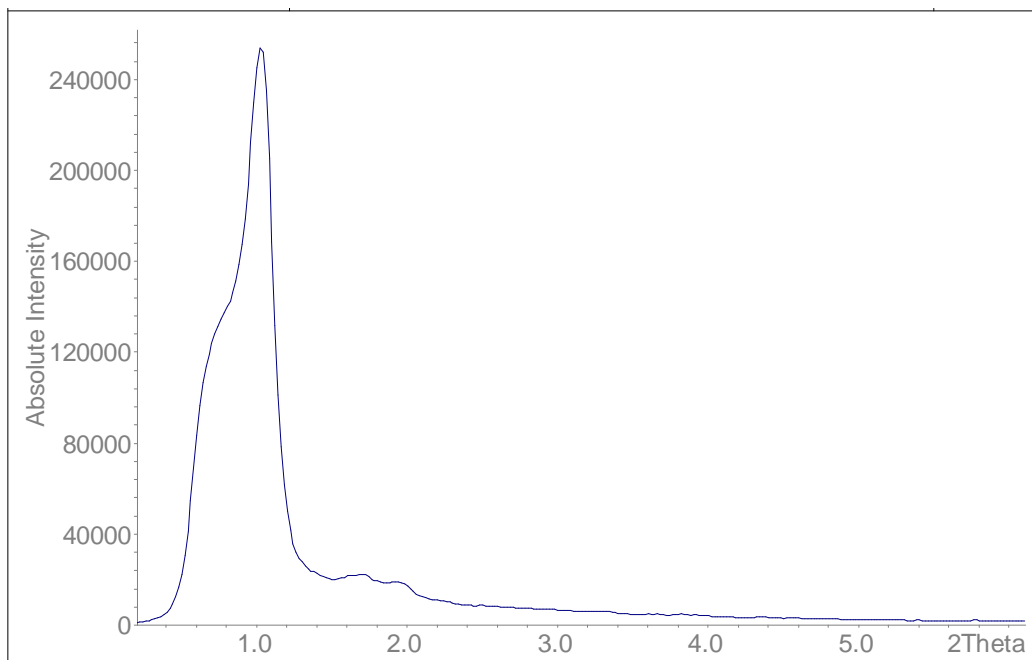
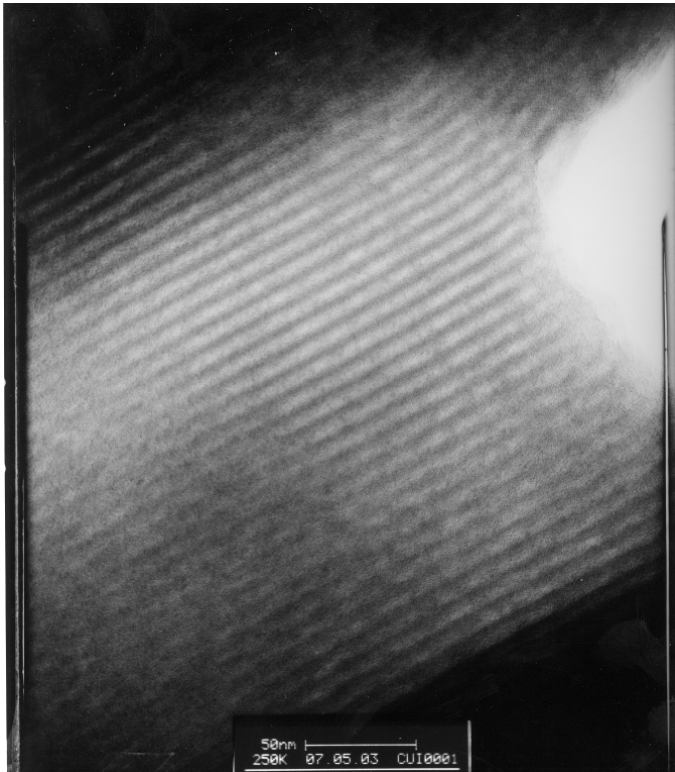
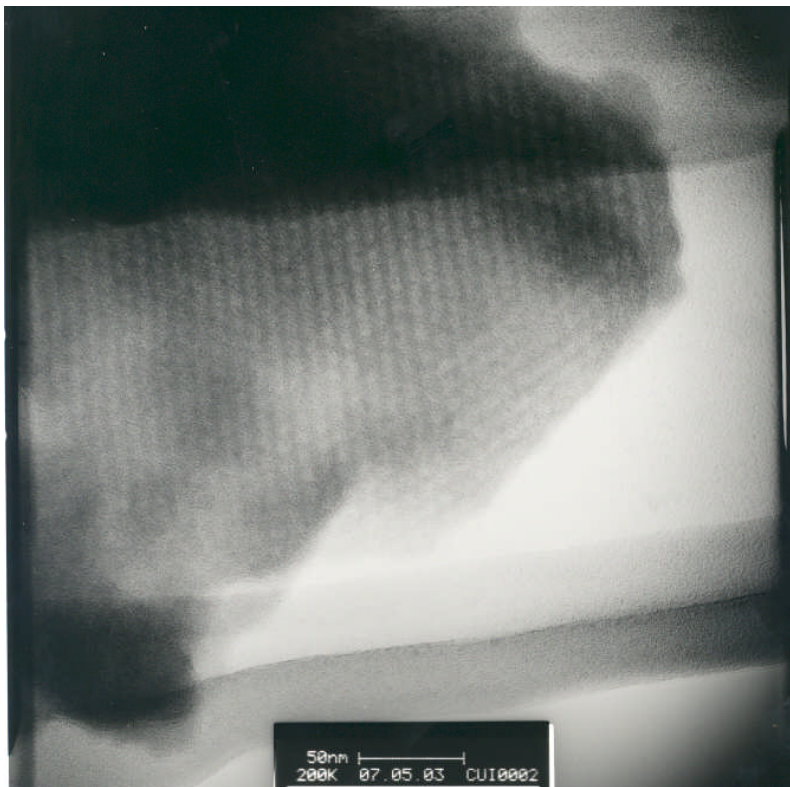


Abb. 10.6. 2: XRD-Diagramm des SBA-15. Es kann ein starkes Signal bei  $1^\circ$  entdeckt werden, zwei kleinere sind zwischen  $1.5-2^\circ$  zu finden.



*Abb. 10.6.3: TEM-Aufnahme einer Probe von SBA-15. Die Periodizität wurde mit 9 nm bestimmt.*



*Abb. 10.6.4: TEM-Aufnahme des SBA-15*



Die Porenstruktur wurde noch etwas genauer mittels SAXS-Messungen charakterisiert (Abb. 10.6.5-8). Die Auswertung ergab, dass ein mittlerer Porenabstand von zwischen 8.8 – 9.4 nm vorlag.

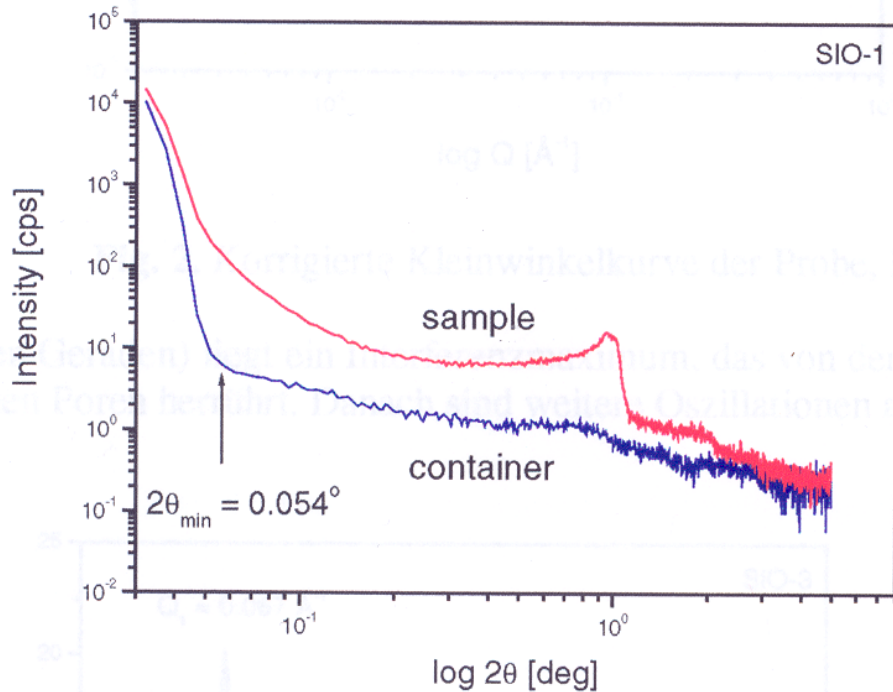


Abb. 10.6.5: SAXS-Aufnahme einer Probe des SBA-15 und des leeren Containers

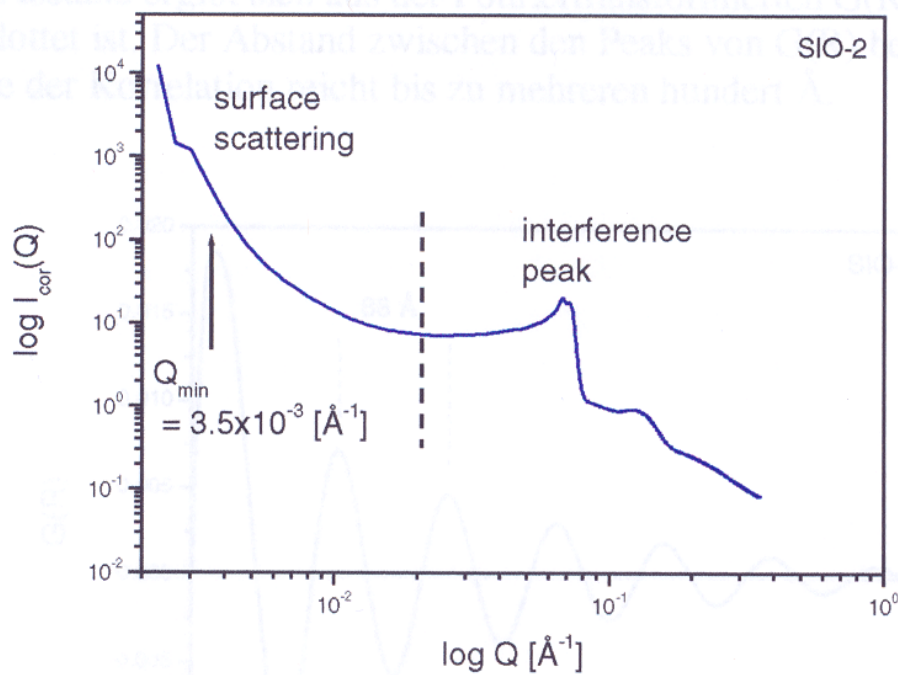


Abb. 10.6.6: Auswertung der SAXS-Daten

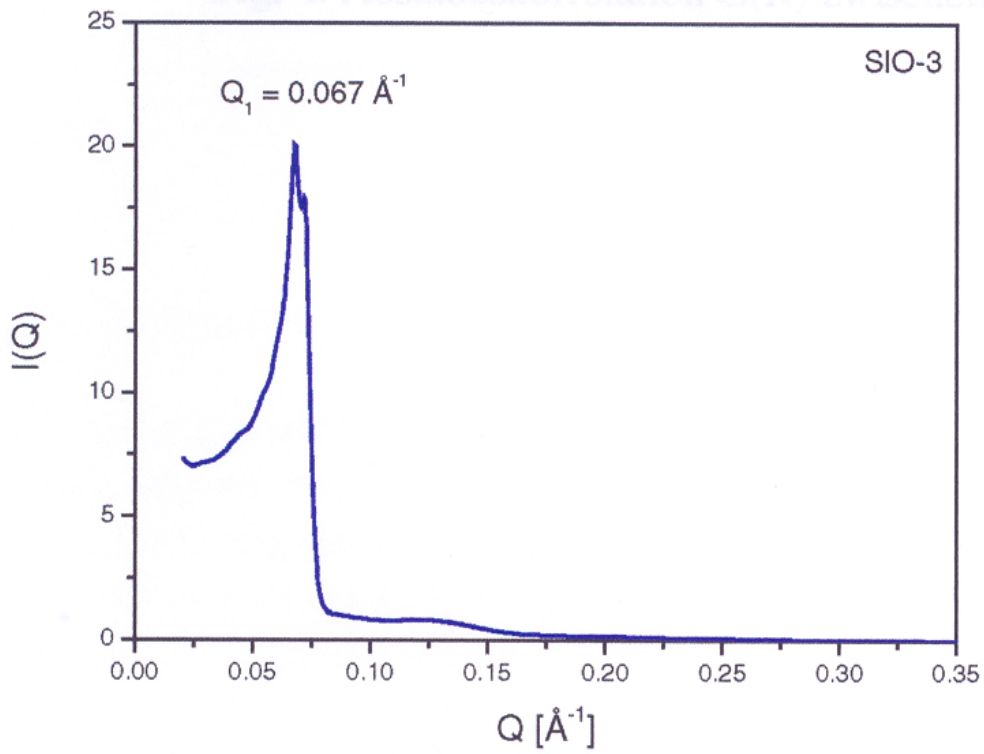


Abb. 10.6.7: Korrigierte SAXS-Kurve

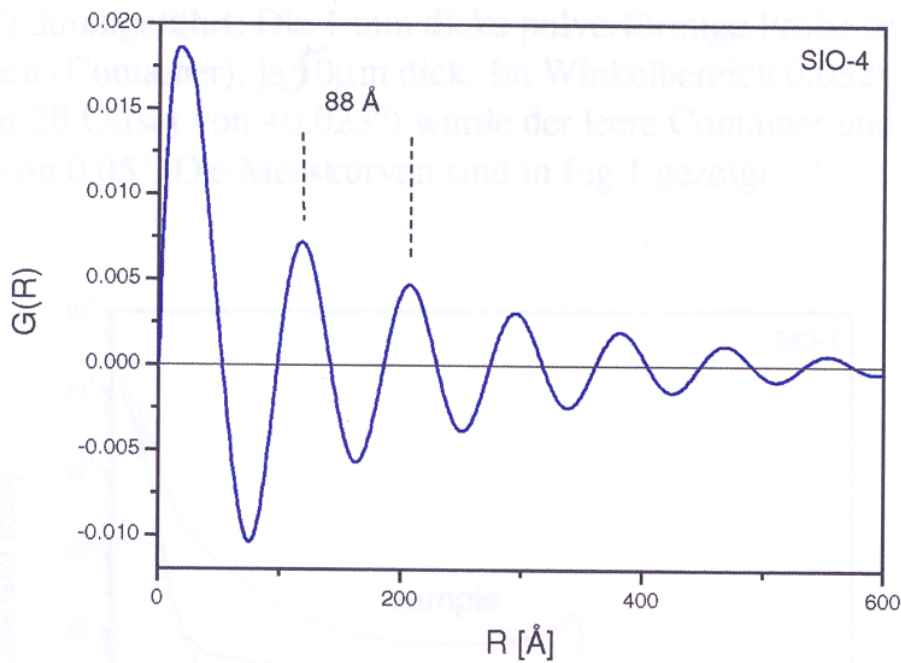


Abb. 10.6.8: Korrelation der Abstände ( $G(R)$ ) der Mesoporen

## Synthese der nitridischen Nanopartikel

Es wurden Lösungen von  $W(CH_3)_6$ ,  $Ta(CH_3)_5$ ,  $Zr(CH_3)_4$ ,  $Hf(CH_3)_4$  und  $Y(CH_3)_3$  in Ether hergestellt. Diese Lösungen wurden auf  $-78\text{ °C}$  gekühlt. Zu den Lösungen wurden unter Schutzgas (Schlencktechnik) SBA-15 gegeben. Die Suspension wurde für 4 h bei  $-78\text{ °C}$  gerührt. Anschließend wurde der Feststoff mit Hilfe der Kühlfritte abgetrennt. Der Feststoff blieb in der gekühlten Fritte und wurde dort direkt mit gasförmigem  $NH_3$  umgesetzt. Nachdem die ganze Fritte mit  $NH_3$  gespült war, wurde die Fritte langsam auf RT erwärmt. Dabei entwich  $CH_4$ , und der Feststoff verfärbte sich (gelb im Falle Ta, Zr, Hf; dunkelbraun im Falle W, weinrot im Falle Y). Die feuchtigkeitsempfindlichen Pulver wurden aus der Fritte isoliert und in eine Ta-Hülse gefüllt. Die Feststoffe wurden unter Schutzgas bis  $600\text{ °C}$  getempert (12 h). Die isolierten Pulver wurden mittels Pulverdiffraktometrie untersucht.

## Analyse

Bei der Hydrolyse bzw. dem Erhitzen an Luft der bei RT isolierten amorphen Amide ergaben folgende kristalline Verbindungen:  $WO_3$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$  und  $Y_2O_3$ . Es wurde kein Oxometallat des Lithiums gefunden, d.h. es lag in den amorphen Amiden kein überschüssiges, reaktives  $LiNH_2$  vor. Ein typisches IR-Spektrum der bei RT vorliegenden Amide in SBA-15 ist in Abb. 10.6.9 zu sehen.

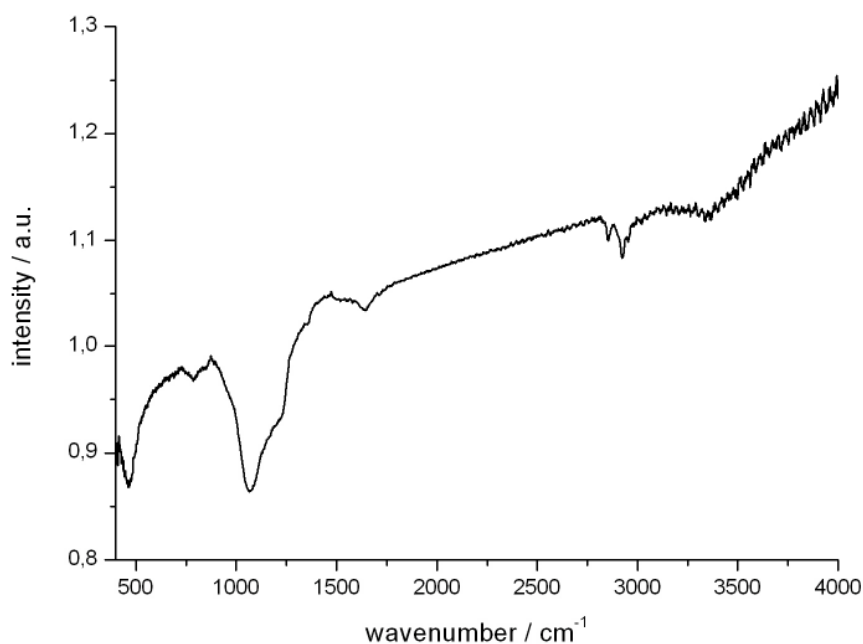


Abb. 10.6.9: IR-Spektrum von W-N-H-Polymeren in SBA-15 bei RT

Neben der NH-Bande konnten auch Hinweise auf adsorbiertes Lösemittel gefunden werden (C-H-Schwingungen waren klar zu erkennen). Erst das Erhitzen unter Argon bis 400 °C vertrieb das Lösemittel vollständig. Im IR-Spektrum waren dann, neben den Banden des SiO<sub>2</sub>, nur breite N-H-Bande zu sehen (Abb. 10.6.10). Nach XRD-Analyse waren alle Pulver aber komplett amorph. Weiteres Erhitzen im Temperaturbereich von 450 °C bis 600 °C ergab zwar kein Verschwinden der N-H-Banden im IR, allerdings konnten mittels Pulverdiffraktometrie nun das Vorliegen nanokristalliner Nitride belegt werden (Abb. 10.6.11 - 14). Die Raman-Spektroskopie bewies die Abwesenheit von Kohlenstoff-Verunreinigungen.

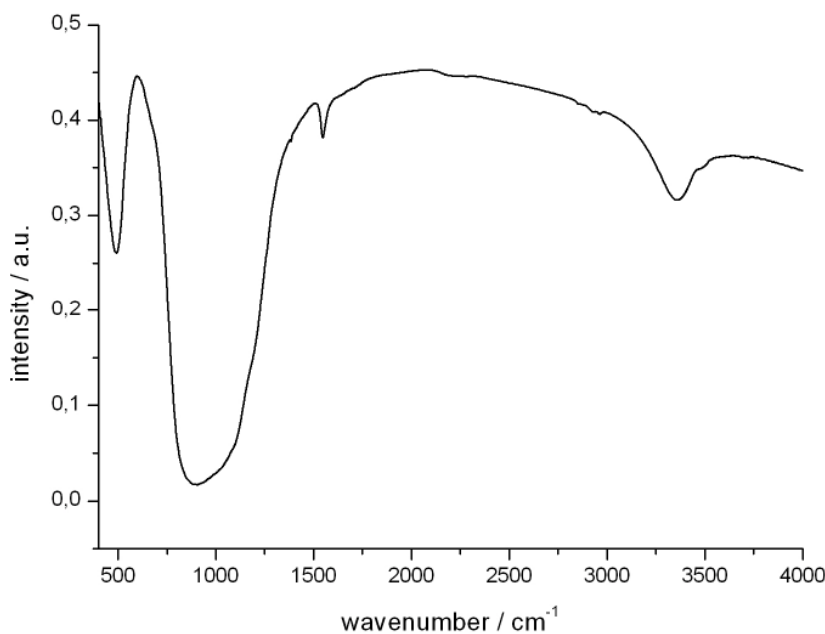


Abb. 10.6.10: IR-Spektrum von W-N-H-Polymeren in SBA-15 bei 400 °C

### **Pulverdiffraktometrie**

Ab 450 °C konnte die Präsenz der nanokristallinen Nitride belegt werden. Alle Reflexe waren stark verbreitert. Durch Vergleich der gemessenen Daten mit denen der ICSD konnten die binären Nitride zweifelsfrei identifiziert werden. Aufgrund der Unbestimmtheit der Reflexe wurde auf eine Anpassung der Gitterparameter verzichtet. Wichtiger war die Ermittlung der Partikelgrößen nach der Methode von Scherrer. Über die Halbwertsbreite der Reflexe ließ sich der Durchmesser der kristallinen Partikel bestimmen.

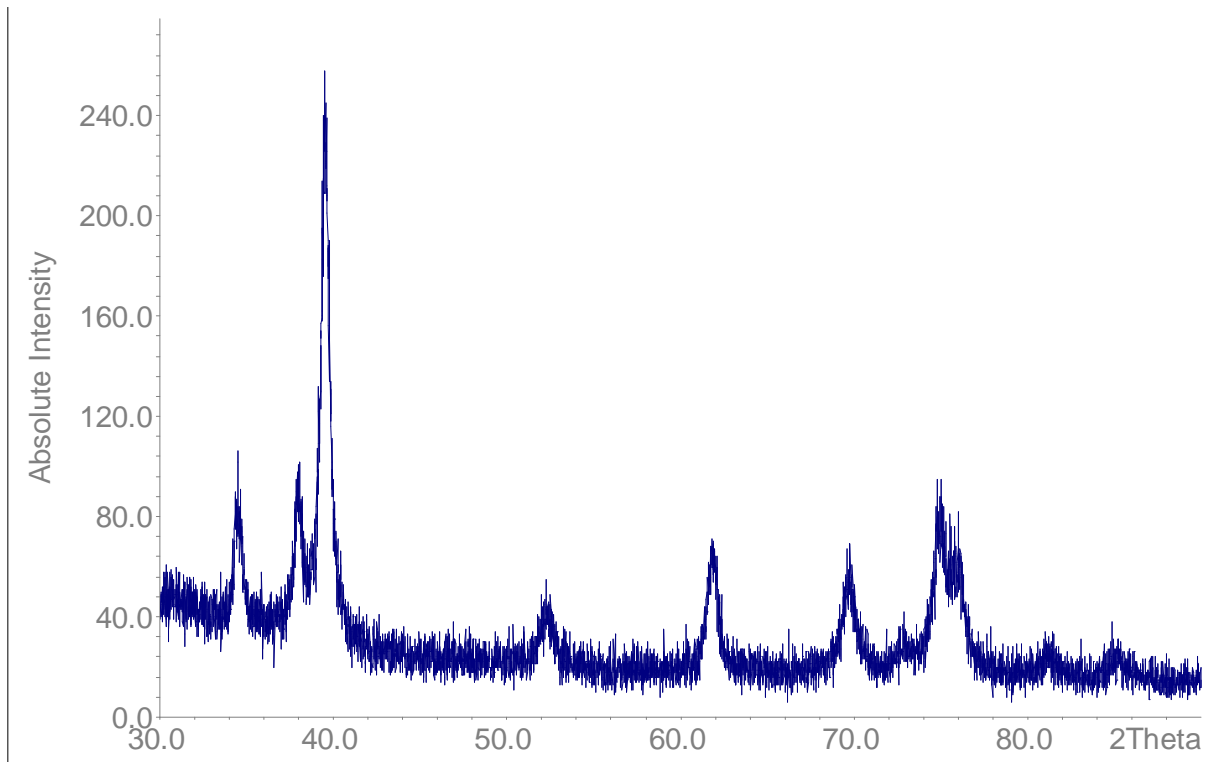


Abb. 10.6.11: XRD-Diagramm von nanokristallinem WN, aufgenommen nach Erhitzung auf 600 °C

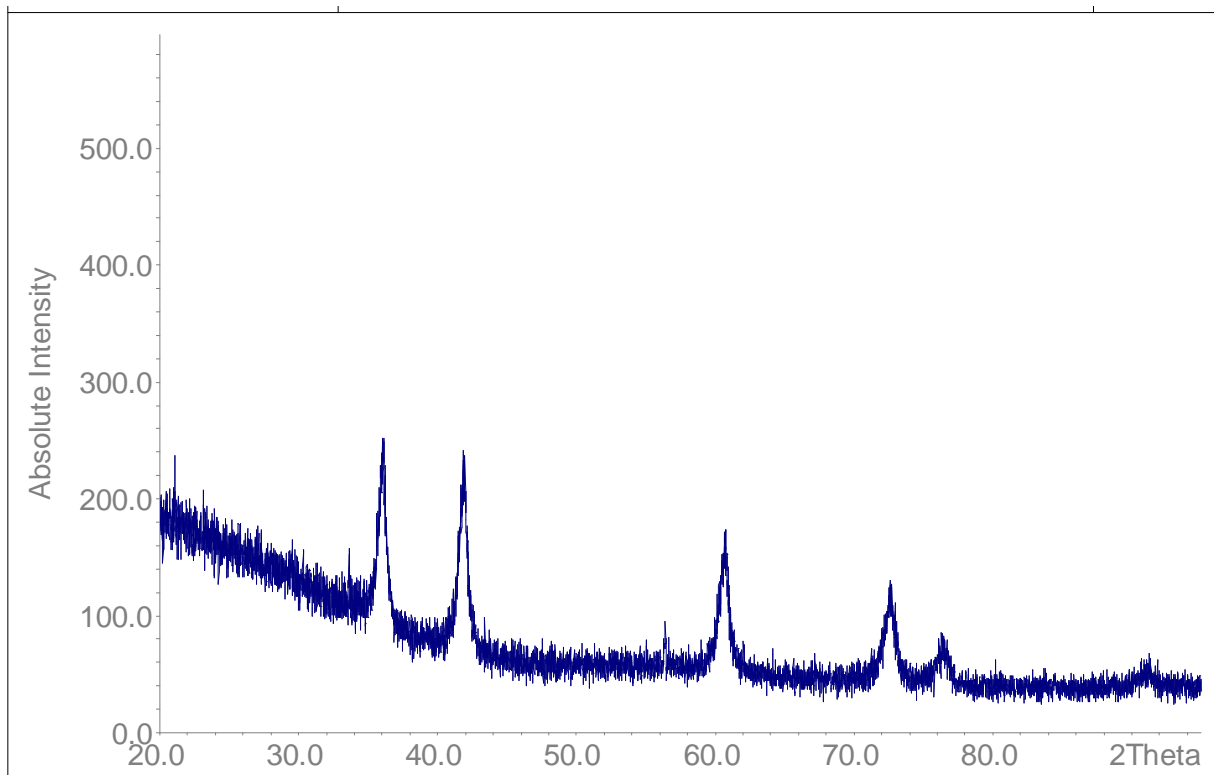


Abb. 10.6.12: XRD-Diagramm von nanokristallinem TaN, aufgenommen nach Erhitzung auf 600 °C

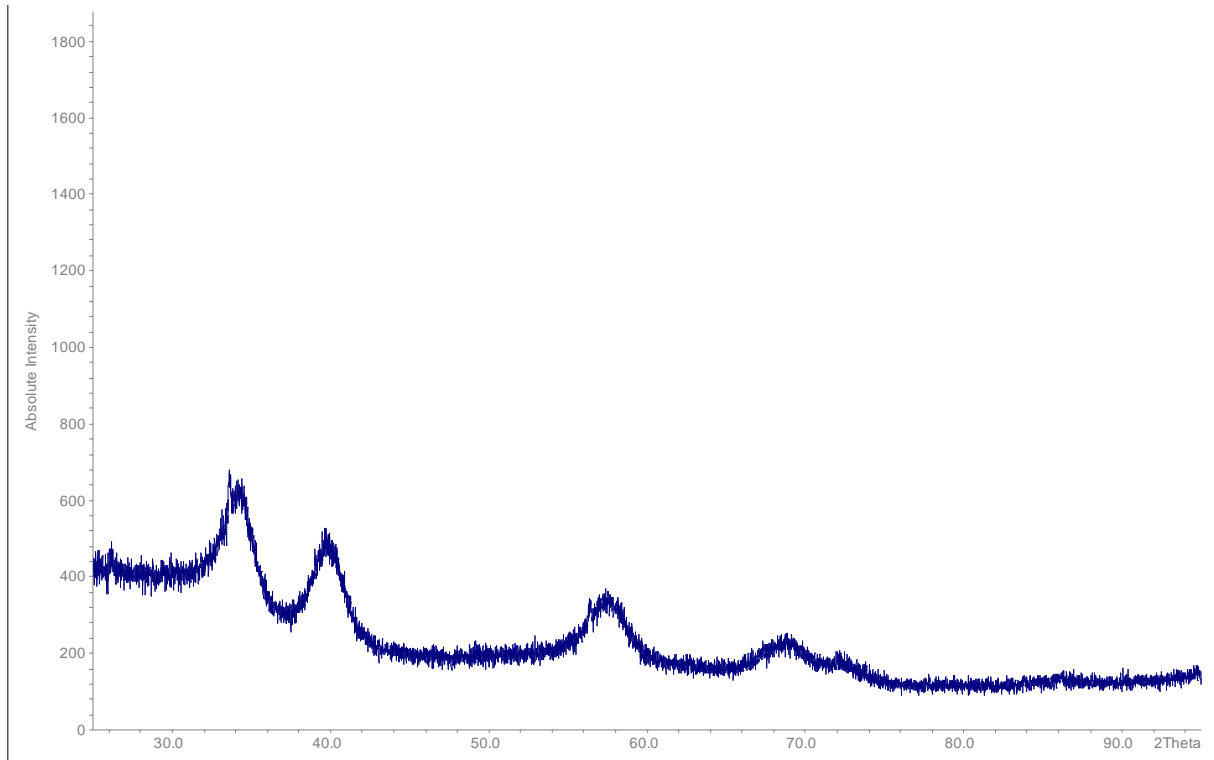


Abb. 10.6.13: XRD-Diagramm von nanokristallinem HfN, aufgenommen nach Erhitzung auf 600 °C

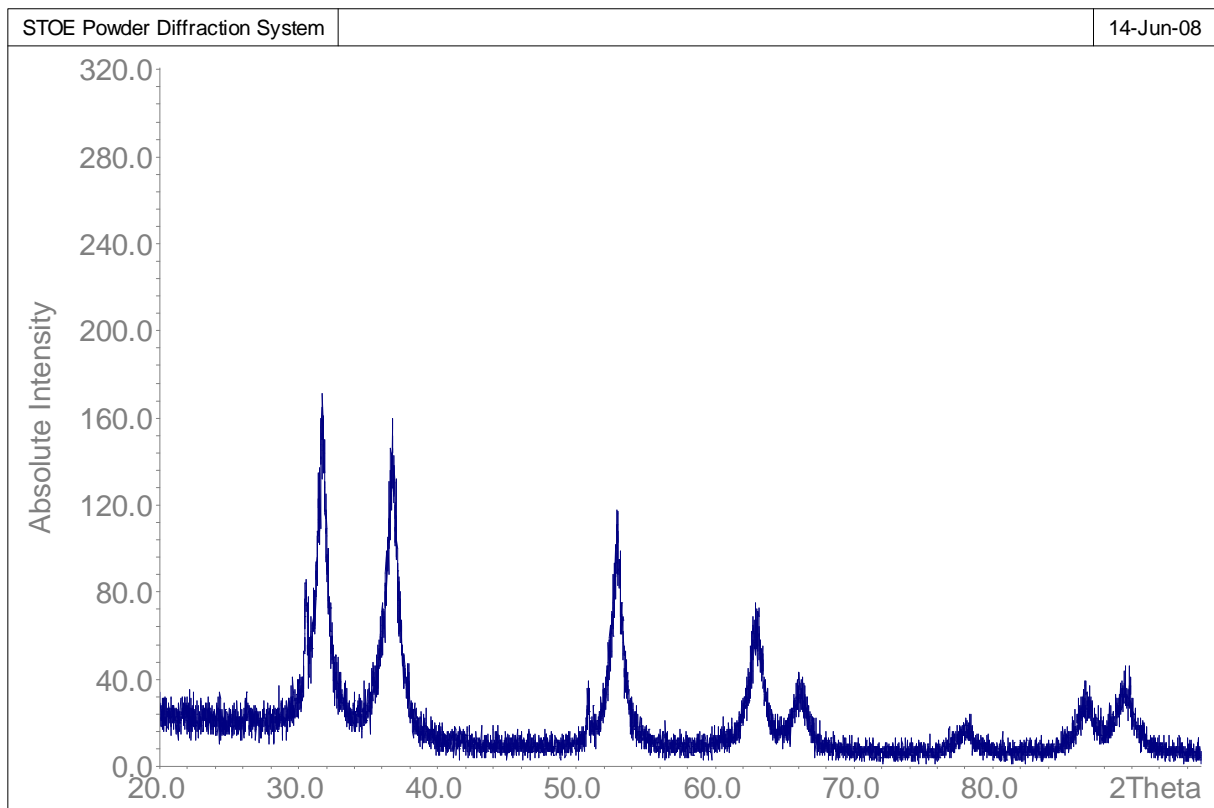


Abb. 10.6.14: XRD-Diagramm von nanokristallinem YN, aufgenommen nach Erhitzung auf 450 °C

Es ergaben sich folgende Werte:

YN: 9.0 nm

ZrN: 8.7 nm

HfN: 8.0 nm

TaN: 13.0 nm

WN: 10 nm

Damit lagen alle ermittelten Werte nahe im Bereich von 9-13 nm. Der Durchmesser der Poren/Kanäle des verwendeten SBA-15 wurde mittels Porosimetrie, TEM und SAXS zu 9-11 nm bestimmt. Im Licht der Fehlerintervalle, die sehr leicht im Bereich von +/- 2 nm liegen können, war eine gute Übereinstimmung festzustellen. Dies deutete darauf hin, dass das Templat tatsächlich seine Funktion erfüllte.

Als weiterer Beleg für diese Hypothese wurden die Nitride ohne Exotemplat hergestellt und untersucht. Aus den XRD-Daten geht sofort hervor, dass in diesem Fall größere Partikel erhalten wurden. Die Reflexe sind verhältnismäßig „scharf“ Abbildung 10.6.15 zeigt dies exemplarisch für YN. Die Partikelgrößen lagen im Bereich > 500 nm.

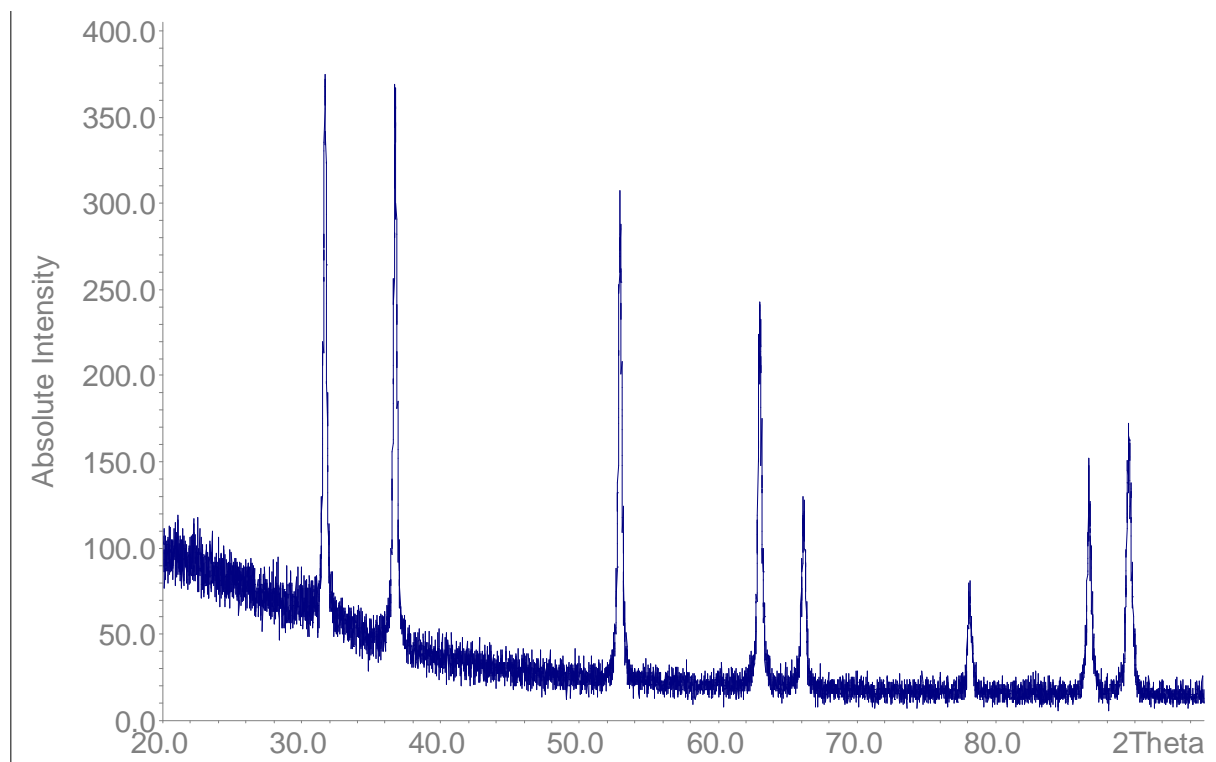


Abb. 10.6.15: Diffraktogramm von YN nach Erhitzen auf 450 °C (ohne Exotemplat)

## Ungelöste Probleme

Zur Bestätigung der Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie wurde der Versuch unternommen, eine TEM-Analyse durchzuführen. Dies scheiterte allerdings. Während der Bestrahlung der Proben konnte eindeutig eine Zersetzung festgestellt werden. Die nanokristallinen Nitride waren nicht stabil und sinterten zu einer wenig strukturierten Masse zusammen. Dies ist allerdings ein bekanntes Phänomen oberflächenaktiver Substanzen.

Des Weiteren wurde auch versucht, ternäre Nitride herzustellen. Im Falle der Li-Nitridometallate scheiterte dieses Vorhaben. Das primär gebildete  $\text{LiNH}_2$  griff das Exotemplat an. Nach einem bis jetzt ungeklärtem Mechanismus bildete sich in diesen Fällen kristallines  $\text{LiSi}_2\text{N}_3$ .

## Diskussion

Bisher war es nicht gelungen, reine, nanokristalline Nitride definierter Teilchengröße herzustellen. Diesbezüglich ist keine Arbeit bekannt. Ein neuer Ansatz wurde im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen vorgestellt. Durch Kombination des bereits bekannten Prinzips der Exotemplate und der neu entwickelten effizienten Nitrid-Synthese via Methylate gelang es, einen viel versprechenden Weg aufzuzeigen. Diese Untersuchungen stehen allerdings erst am Anfang. Durch die leichte Zersetzlichkeit der Nitridpartikel (mit Amidhülle) fehlt bis dato eine zweite unabhängige Sonde, die die Resultate der Pulverdiffraktometrie untermauert. Außerdem ist nicht klar, ob das Exotemplat entfernt werden kann.

Dennoch sollte der Weg weiterverfolgt werden. Diese komplexen „core-shell“-Systeme haben im Falle der Oxidmaterialien interessante Anwendungen im Bereich der Katalyse und der Pigmentforschung.

## Literatur

- [1] W. Biltz, Kolloid Z. 1925, 36, 49
- [2] W. Biltz, O. Rahlfs, Z. Anorg. Allg. Chem. 1931, 197, 313
- [3] O. Schmitz-Dumont, Chem. Tech., 1958, 10, 528
- [4] S. Bzik, M. Jansen, Chem. Eur. J. 2003, 9, 613
- [5] F. Schüth, W. Schmidt, Adv. Mater, 2002, 14, 629



# Zusammenfassung

## (Ba<sub>6</sub>O)(OsN<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:

Die Verbindung wurde durch eine chemische Reaktion von elementarem Barium, Osmium und Stickstoff bei  $T = 815 \text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt. Der Sauerstoff wurde vermutlich als Verunreinigung des Stickstoffes mit eingeschleppt. Das Nitrid-Oxid kristallisiert trigonal (*R*-3 (No 146)  $a = b = 8.112(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.390(0) \text{ \AA}$ ,  $V = 991.0(0) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ). Die Stöchiometrie wurde durch Heißgas-Extraktion sowie EDX-Untersuchungen untermauert. Die chemische Natur der Verbindung wurde außerdem durch IR- und Raman-Daten, sowie Dichte- und ESCA-Messungen belegt. Die Verbindung ist paramagnetisch und halbleitend. Durch quantenmechanische Rechnungen wurde die chemische Bindung innerhalb des Festkörpers analysiert. In der Elementarzelle von (Ba<sub>6</sub>O)(OsN<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sind sechs trigonal-planare OsN<sub>3</sub><sup>-</sup>, und drei Ba<sub>6</sub>O-Baugruppen enthalten. Die Bariumatome sowie die OsN<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen befinden sich in Schichten entlang [100]. Diese Schichten sind über die Ba<sub>6</sub>O-Motive miteinander verknüpft, d.h. das Sauerstoffatom sitzt zwischen den Schichten.

## (Ba<sub>6</sub>O)(ReN<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:

Die Verbindung wurde durch eine Reaktion von Barium, Rhenium und Stickstoff bei  $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt. Der Sauerstoff wurde vermutlich als Verunreinigung des Stickstoffes mit eingeschleppt. Das Nitrid-Oxid des Rheniums ist isotyp zu dem des Osmiums (*R*-3 (No 146)  $a = b = 8.117(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.56(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 1002.2(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ). Das Strukturmodell ließ sich durch ergänzende IR- und Raman-Daten weiter erhärten. Die Verbindung ist paramagnetisch und halbleitend.

## Methylammoniumdicyanamid (C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>H<sub>6</sub>):

Die Verbindung wurde durch Silbernitrat und Methylammoniumchlorid in wasserfreiem Ether hergestellt. Die Struktur wurde mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt (*Pma*2 (No 28),  $a = 8.954(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.513(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 3.963(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 266.6(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ). Es ergeben sich quasi zweidimensionale Schichten von Methylammonium-Kationen und Dicyanamid-Anionen, welche sich alternierend abwechseln. Die Kationen liegen hierbei über den Lücken in der Anionen-Schicht, es resultieren somit definierte Stränge von Kationen entlang der *c*-Achse. Die Analytik wurde durch NMR- und Raman-Messungen komplettiert.

### **N-Cyandithiocarbimidsäure-dimethylester [(CH<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>C=N-CN]:**

Die Verbindung wurde durch Umsetzung von Ag<sub>2</sub>S<sub>2</sub>C=N-CN mit Methyljodid in Ether dargestellt. Einkristalle der Verbindung wurden durch langsames Einengen einer etherischen Lösung erhalten (*P2<sub>1</sub>/c*, *a* = 15.63(2) Å, *b* = 12.32(2) Å, *c* = 14.95(2) Å,  $\beta$  = 98.86(3) °, *V* = 2844.4(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 16). Die Verbindung wurde des Weiteren mittels NMR, DSC, DTA und GC-MS analysiert.

### **AgNCO:**

Silberisocyanat (RT-AgNCO) wurde durch Umsetzung von AgNO<sub>3</sub> und KNCO in Wasser hergestellt. Die Verbindung wurde durch Lösen in wässrigem NH<sub>3</sub> (25%) gereinigt. Aus der Lösung ließ sich das Ammoniakat AgNCO×NH<sub>3</sub> isolieren (*P2<sub>1</sub>/c* (no 14), *a* = 4.1817(3) Å, *b* = 14.445(1) Å, *c* = 6.199(5) Å,  $\beta$  = 102.4(0)°, *V* = 365.6(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4). Wie im RT-AgNCO ist das Silberatom linear koordiniert. Der Isocyanat-Ligand hat allerdings seine Brückenfunktion eingebüßt, die Abstände innerhalb der Atomgruppe sind nicht mehr gleich. Die Ag-Ligand-Abstände sind nicht identisch. Der zweite Abstand liegt im Bereich bekannter Werte für die Ag-N Distanz im linearen Silberdiammin-Komplex [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Reines RT-AgNCO erfährt bei *T* = 100 °C eine Phasenumwandlung (HT-AgNCO, *C2/m*, *a* = 5.87 Å, *b* = 3.51 Å, *c* = 5.81 Å,  $\beta$  = 105.95°). Die Position der Silberatome war ersichtlich (2*a*, 0, 0, 0). Die Metrik erinnert an die Struktur von  $\alpha$ -NaN<sub>3</sub>. Die Struktur des Anionenteilgitters ließ sich allerdings nicht ermitteln. Aus der Analyse der Restelektronendichte (nach Fixierung der Silberpositionen) ergab sich als mögliche Schlussfolgerung, dass die Anionen frei rotieren oder keine periodische Anordnung aufweisen. Eine Mobilität der Anionen wurde auch durch die DSC-Daten nahe gelegt. Durch *in-situ* Pulver-Diffraktometrie konnte ausgehend von der HT-Modifikation ein rasch abgekühlter (sprich „gequenchter“) Polymorph von Silberisocyanat erhalten werden: q-AgNCO. Die Phase kristallisiert orthorhombisch: *Pmmn* (no 59), *a* = 3.579 Å, *b* = 5.777 Å, *c* = 3.807 Å, *V* = 120.08 Å<sup>3</sup>, *Z* = 2). Die Strukturen von RT-AgNCO und q-AgNCO sind sehr ähnlich. Die eindimensionalen Silberstränge, überbrückt bzw. verknüpft durch Isocyanat-Liganden sind auch im gequenchten Polymorph erhalten geblieben. Die beobachteten Ag-Ag-Abstände im q-AgNCO weisen große Ähnlichkeit zu den entsprechenden Werten aus der Einkristallstrukturanalyse des HT-Polymorphes auf. Das thermische und physikalische Verhalten des AgNCO wurde außerdem mittels DSC, DTA, Messung der Ionenleitfähigkeit sowie einer TEM-Untersuchung analysiert.

### AgN<sub>3</sub>:

Im Explosivstoff Silberazid wurde bei  $T = 170\text{ °C}$  eine Phasenumwandlung nachgewiesen (HT-AgN<sub>3</sub>,  $P2_1/c$ ,  $a = 6.0756(0)\text{ Å}$ ,  $b = 6.1663(2)\text{ Å}$ ,  $c = 6.5729(2)\text{ Å}$ ,  $\beta = 114.19(0)\text{ °}$ ,  $V = 224.62(1)\text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ). Im HT-Polymorph sind die Silberatome von vier Stickstoffatomen umgeben. Die koordinierenden endständigen Stickstoffatome der Azid-Gruppe sind mit anderen Silberatomen verknüpft. Es resultieren gewellte Schichten entlang [001]. Jede Azid-Gruppe ist somit mit vier Silber-Atomen verknüpft. Zwischen den zu [001] parallelen Schichten befinden sich weitere kurze Ag-N-Kontakte, die von Azidgruppen über und unter den beschriebenen Schichten herrühren. Die Koordination der Silberatome wird somit auf 4+2 erweitert und der entstehende Koordinationspolyeder lässt sich als ein verzerrtes Oktaeder beschreiben. Betrachtet man die Position der Silberatome alleine, resultiert eine A B, A – Stapelung der Schichten untereinander. Die Phasenumwandlung wurde außerdem mittels DTA, DSC, Messung der elektronischen und der Ionen-Leitfähigkeit untersucht. Die Struktur des HT-AgN<sub>3</sub> im Lichte des explosiven Verhaltens des Silberazides wurde mittels quantenmechanischer Rechnungen beleuchtet. Es konnten keine Hinweise zur Existenz eines „Ag<sub>3</sub>N“ (Silbernitrid) entdeckt werden.

### Untersuchungen im System Ag-N-H:

Die Untersuchungen in diesem System dienten dazu, einen Beitrag zur Klärung der chemischen Natur des „Knallsilbers“ zu liefern. Dieses wird in der Literatur oft mit dem Silbernitrid Ag<sub>3</sub>N gleichgesetzt. Ausgehend von den Alkalimetallamidoargentaten MAg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (M: Na-Cs), welche durch Umsetzung von AgI und MNH<sub>2</sub> in flüssigem NH<sub>3</sub> zugänglich waren, wurden systematische Zersetzungsstudien durchgeführt. Die kristallinen Ausgangsstoffe NaAg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ( $I4_1/a$  (no 88),  $a = 6.11(2)\text{ Å}$ ,  $c = 18.20(8)\text{ Å}$ ,  $V = 679.8(2)\text{ Å}^3$ ,  $Z = 8$ ), KAg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ( $I4_122$  (no 98),  $a = 8.998(1)\text{ Å}$ ,  $c = 9.618(2)\text{ Å}$ ,  $V = 778.7(3)\text{ Å}^3$ ,  $Z = 8$ ), RbAg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ( $I4_122$  (no 98),  $a = 9.22(2)\text{ Å}$ ,  $c = 9.87(8)\text{ Å}$ ,  $V = 840.4(4)\text{ Å}^3$ ,  $Z = 8$ ) und CsAg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ( $I4_122$  (no 98),  $a = 9.64(4)\text{ Å}$ ,  $c = 10.26(3)\text{ Å}$ ,  $V = 9.54.4(1)\text{ Å}^3$ ,  $Z = 8$ ) sind nur in einer Atmosphäre von NH<sub>3</sub> stabil. Die Natrium- und Silberatome bilden mit den verbrückenden Amido-Gruppen einen eindimensionalen Strang. Durch die tetraedrische Koordination ist das Natriumatom mit Stickstoffatomen aus anderen Strängen verbunden. Somit sind die zwei Baugruppen Na(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> und Ag(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in Schichten entlang [010] angeordnet. Innerhalb dieser Schichten liegen Stränge von eindimensional kantenverknüpften Tetraedern vor, welche durch die Silberatome weiter verknüpft werden. Alles in allem, liegt ein zweidimensionales Arrangement der Bausteine vor. Das Kaliumatom in KAg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (bzw.

Rb- und Cs-Atome in den entsprechenden Amiden) ist von sechs Amid-Liganden umgeben, es liegt oktaedrische Koordination vor. Die Oktaeder alleine betrachtet sind entlang [111] und [11-1] untereinander kantenverknüpft. Betrachtet man nur die zwei kürzesten K-N-Abstände, so bilden diese zusammen mit der  $\text{Ag}(\text{NH}_2)_2$  Baugruppe wieder einen verdrillten eindimensionalen Strang. Dieser zieht sich entlang [001] durch die Struktur. Drei dieser so beschriebenen Stränge bilden ein polymeres Bündel (oder Faser). Man kann auch von einem dreifach-helikalem Gebilde sprechen. Diese Helix wird durch die K-Atome zusammengehalten, welche mit den Stickstoffatomen der beiden anderen Stränge Bindungen eingeht. Die beiden letzten K-N-Bindungen werden zu anderen Dreifachhelixen aufgebaut. Die Struktur lässt sich somit als ein dreidimensionales verknüpftes System von Bündeln aus Strängen aus  $\text{KAg}(\text{NH}_2)_2$  beschreiben. Die Zersetzung der molekularen Amidoargentate lieferte schwarze explosive Produkte, teilweise im Lösemittel gelöst. Es war ein komplexes Gemisch unterschiedlicher Dispersion entstanden. Dieses Dispersoid wurde fraktioniert und genauer untersucht. Es wurde ein Vorschlag zur wahren Natur des so genannten Knallsilbers vorgestellt.

#### **NC-NCO (Cyanisocyanat):**

Das molekulare Cyanisocyanat wurde durch Zersetzung des  $\text{AgNCO}$  bei  $700\text{ }^\circ\text{C}$  unter dynamischen Vakuum als gasförmiger Stoff erhalten. Die Verbindung wurde mittels IR-Spektroskopie sowie begleitender quantenmechanischer Rechnungen untersucht. Die Verbindung wurde auf ein bei  $T = -100\text{ }^\circ\text{C}$  temperiertes Substrat in Form eines dünnen kristallinen Films abgeschieden. Die Kristallstruktur wurde mittels Pulverdiffraktometrie aufgeklärt (*Pbca* (no 61),  $a = 7.636(2)\text{ \AA}$ ,  $b = 6.507(1)\text{ \AA}$ ,  $c = 6.039(1)\text{ \AA}$ ,  $V = 299.5(1)$ ,  $Z = 4$ ). Die Verbindung lässt sich am Besten mit Hilfe eines Fehlordnungsmoделles beschreiben. Dieses Modell umfasst in diesem konkreten Fall eine Superposition von zwei möglichen Anordnungen/Packungen des Moleküls im festen Zustand. In der Elementarzelle sind vier NC-NCO Moleküle enthalten, welche allerdings über acht äquivalente Positionen verteilt sind. Die NCO-, sowie die NCN-Gruppe sind fast linear.

#### **Polymeres NCNCO:**

Das polymere NCNCO konnte dadurch erhalten werden, dass das Monomer (Cyanisocyanat) langsam bei Raumtemperatur polymerisiert wurde. Dabei bildete sich eine zitronengelbe Verbindung. Die Elementanalyse der amorphen Verbindung ergab die Summenformel  $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_{0.9}$ . Mittels IR-Spektroskopie konnte die Abwesenheit von O-H-, N-H- und C-H-

Schwingungen belegt werden. Die thermische Zersetzung begann ab 170 °C. CO<sub>2</sub> war das einzig nachweisbare gasförmige Produkt. Die polymere Verbindung wurde mittels Dichtemessung, UV, DTA, DSC, GC-MS und MALDI-ToF-Messungen untersucht und charakterisiert.

### **Polymeres C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:**

Ein amorphes und Wasserstoff-freies Netzwerk der Stöchiometrie C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Eine Elementanalyse lieferte folgende Werte: [berechnet für C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>]: C: 39.06 wt%, [39.14 wt%]; N: 59.21 wt%, [60.86 wt%]; O: 1.73 wt% [0.0 wt%]), wurde durch Tempern des polymeren C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O erhalten. Anhand der IR-Daten konnte die Anwesenheit von OH-, und NH- Banden ausgeschlossen werden. Somit lag nach dieser Syntheseroute ein komplett H-freies Netzwerk vor. Das amorphe C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wurde mittels ESR, DTA, DSC, elektronische Leitfähigkeit und MS-Messungen vollständig analysiert. Nach dem Stand der Untersuchungen lag ein ungeordnetes dreidimensionales Netzwerk Triazin-haltiger Bausteine vor. Das wasserstofffreie Polymer war bis maximal 475 °C stabil. Eine weitere Verdichtung unter dem Einfluss von elementarem Quecksilber lieferte ein C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mit hoher Dichte. Die vorgestellte Syntheseroute ist die erste belegte Darstellung eines reinen C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### **1,3,5-tris-isocyanato-Triazin (trimeres NCNCO):**

Da eine Synthese dieses Moleküls in einem Reaktionsschritt nicht vorstellbar ist, wurde retrosynthetisch ein Konzept entwickelt. Diese rationale Syntheseplanung lieferte schließlich eine plausible Reaktionssequenz. Isocyanate werden in quantitativer Ausbeute durch die thermisch induzierte Lossen-Umlagerung von Säureaziden erhalten. Diese Azide sind durch Reaktion eines Säurechlorides mit einem Azid isolierbar. Säurechloride werden durch ionische Carboxylate und POCl<sub>3</sub> synthetisiert. Die Alkalimetallsalze der Säure wurden durch Verseifungsreaktion der entsprechenden Ester erhalten. Die Ester sind durch eine Trimerisierung von funktionalisierten Nitrilen zugänglich. Die jeweiligen Intermediate wurden soweit möglich auch kristallographisch untersucht. Der 1,3,5,-Triazin-2,4,6-tricarbonsäure-triethylester kristallisiert in zwei polymorphen Formen (*P*6<sub>3</sub>/*m* (no 176), *a* = 11.07(2) Å, *c* = 6.83(4) Å,  $\gamma = 120^\circ$ , *V* = 725.80(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2), (*P*2<sub>1</sub>/*n* (no 14), *a* = 21.75(2) Å, *b* = 6.54(5) Å, *c* = 21.81(0) Å,  $\beta = 119.81(0)^\circ$ , *V* = 2693.98(6) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8). Was die Kristallstrukturen der beiden Polymorphe betrifft, so zeigt sich, dass die Unterschiede hauptsächlich auf Packungseffekte zurückzuführen sind. In der Tieftemperaturphase (TT) finden sich acht Moleküle in der Elementarzelle. In der Hochtemperaturphase (HT) befinden

sich nur zwei. Die Symmetrie änderte sich von monoklin nach hexagonal. In der TT-Phase bzw. in der HT-Phase liegen zwei unabhängige Schichten von Molekülen entlang [010] bzw. [001]. In der HT-Phase sind die Moleküle strikt in einer Ebene aufzufinden (der z-Parameter ist invariant). In der TT-Phase findet sich das typische „zick-zack-Muster“. Die Moleküle der einen Schicht sind so angeordnet, dass sie über den Lücken der anderen Schicht angeordnet sind (AB, A Stapelung). Für das 1,3,5,-Triazin-2,4,6-tricarbonsäure-Kalium-Salz wurde eine triklone Metrik gefunden ( $P-1$  (no 2),  $a = 6.95(0) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.45(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.54(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 119.76(0)^\circ$ ,  $\beta = 92.04(0)^\circ$ ,  $\gamma = 93.92(0)^\circ$ ;  $V = 1837.63 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ). In der Struktur befinden sich Säulen von Triazin-Gruppen entlang [100]. Jedes Triazin ist von drei  $K^+$  umgeben. Jedes  $K^+$  ist von sieben Liganden umgeben (sechs Sauerstoffatome und ein Stickstoffatom). Es liegt eine 5+2 Koordination vor. 1,3,5,-Triazin-2,4,6-tricarbonyl-trichlorid kristallisiert mit monokliner Symmetrie ( $(P2_1/c)$  (no 14),  $a = 9.73(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.21(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.03(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.91(1)^\circ$ ,  $V = 1857.87(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ). Das Molekül ist nicht flach, die drei planaren COCl-Gruppen liegen nicht in derselben Ebene wie der Triazin-Ring (Auslenkung in allen Fällen  $< 10^\circ$ ). Somit wird in dieser Verbindung nicht die für Triazine typische 2-D Anordnung gefunden. Das 1,3,5,-Triazin-2,4,6-triethyl-amid-Ethanol-solvat wurde durch Auflösen von amorphem  $C_3N_3(NCO)_3$  in überschüssigem absoluten Ethanol gewonnen ( $P6_3/m$  (no 176),  $a = 14.873(12) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.605(7) \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 120$ ,  $Z = 6$ ,  $V = 1265(2) \text{ \AA}^3$ ). Das entscheidende Element dieser Verbindungsanalyse ist die strukturelle Belegung der organischen Amid-Funktionen (R-NH-CO-OR). Diese beweisen somit indirekt die ursprüngliche Präsenz der NCO-Gruppen. Mit diesem Abfangprodukt war damit indirekt die erfolgreiche Synthese des eigentlichen Zielmoleküles  $C_3N_3(NCO)_3$  belegt. Das Gleiche gilt für das 1,3,5,-Triazin-2,4,6-triisopropylamid-Isopropanol-Solvat ( $P4_3$  (no 78),  $a = 13.526(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.956(2) \text{ \AA}$ ,  $Z = 6$ ,  $V = 2370.5(3) \text{ \AA}^3$ ). Das isolierbare amorphe Produkt (1,3,5-Triisocyanato-triazin) wurde anhand IR, GC-MS, Elementanalytik sowie Festkörper-NMR-Spektroskopie identifiziert.

### **Untersuchungen im System Si-C-N:**

Durch Umsetzung des molekularen Vorläufers N,N',N''-Tris(trimethylsilyl)-1,3,5-Triazin-2,4,6-triamin ( $P2_1$ ,  $a = 12.109(19) \text{ \AA}$ ,  $b = 111.0821(18) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.024(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101.129(4)^\circ$ ,  $V = 2109.9(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ) mit  $SiCl_4$  wurde ein amorphes Si-C-N-Netzwerk (Gel) erhalten, welches ab  $400^\circ C$  in einen kristallinen Feststoff der ungefähren Zusammensetzung „ $SiC_2N_4$ “ überführt wurde. Die Struktur wurde anhand von IR, Raman, DTA, DSC, NMR und GC-MS-Untersuchungen diskutiert. Das Gesamtbild, welches durch Auswertung aller Messergebnisse

erhalten wurde, ist nicht im Einklang mit bereits publizierten Daten. Es wurde eine eigene Erklärung entwickelt.

In einem weiteren Ansatz wurde die katalytische Umwandlung von molekularem Siliciumtetracyanat ( $\text{Si}(\text{NCO})_4$ ) in Si-C-N-Netzwerke untersucht. Die Verbindung wurde durch Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{AgNCO}$  in Toluol erhalten.  $\text{Si}(\text{NCO})_4$  kristallisiert in zwei polymorphen Formen (*P*-1 (no 2),  $a = 10.05(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.50(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.32 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 91.62(1)^\circ$ ,  $\beta = 92.32(1)^\circ$ ,  $\gamma = 99.68(1)^\circ$ ,  $V = 1488.56(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ; sowie  $P2_1/c$  (no 14),  $a = 10.78(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.11(0) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.27(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.06(9)^\circ$ ,  $V = 777.39(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ). Das Molekül  $\text{Si}(\text{NCO})_4$  liegt erwartungsgemäß als verzerrter Tetraeder vor. Die Si-N-C-O-Bindung ist nicht linear. Diese Verbindung wurde durch den Katalysator PMO (1-Phenyl-3-methyl-2-phospholen-1-oxid) in siedendem Decalin in ein wasserstofffreies amorphes Si-C-N-Netzwerk überführt. Dieses Polymer zersetzt sich erst bei höheren Temperaturen und es kristallisiert erst ab  $T = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$  reines SiC. Es konnte kein freier Kohlenstoff nachgewiesen werden.

### **Untersuchungen im System Ge-W-N:**

Durch Umsetzung von  $\text{W}(\text{NH}^t\text{Bu})_2(\text{N}^t\text{Bu})_2$  ( $P2_1$  (no 4),  $a = 7.875(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.200(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.875(5) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 107.76(1)^\circ$ ,  $V = 1075.01 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ) mit Methyllithium (MeLi) und  $\text{GeCl}_4$  wurden die molekularen Vorläufer  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$  ( $C2/c$  (no 15),  $a = 28.056(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.078(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.761(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.82(0)^\circ$ ,  $V = 4281.7(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ) sowie  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_7(\text{NH}^t\text{Bu})_2$  (*P*-1 (no 2),  $a = 10.362(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.222(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.076(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 103.89(1)^\circ$ ,  $\beta = 101.24(2)^\circ$ ,  $\gamma = 101.34(1)^\circ$ ,  $V = 2453.0(1) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 2$ ) erhalten. Das Molekül  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$  kann als ein heterobimetallischer, homoleptischer Vorläufer zu Ge-W-N-Verbindungen betrachtet werden. Die Struktur basiert auf einem spirozyklischen Metall-Stickstoff-Gerüst, welches durch chelatartige Komplexierung eines Germaniumatoms durch zwei  $\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4$ -Gruppen entsteht. Alle Metallatome sind vierfach koordiniert, im Sinne einer verzerrten Tetraedergeometrie. In der Verbindung  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_7(\text{NH}^t\text{Bu})_2$  ist der oben diskutierte Spirozyklus aufgebrochen. Die Verknüpfung Ge-N-W (Nitrido-Brücke) ist gespalten und durch isolierte Ge-N-H und W-N-H-Verknüpfungen ersetzt worden. Nach wie vor ist das Wolframatom vierfach koordiniert.

Die Verbindungen sind bis maximal  $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$  stabil und zersetzen sich unter Argon oder  $\text{N}_2$  in elementares Germanium und  $\text{W}_2\text{C}$ .

### Untersuchungen im System Sn-W-N:

Durch Umsetzung von  $W(NH^tBu)_2(N^tBu)_2$  mit MeLi und  $SnCl_4$  wurden je nach Reaktionsführung die molekularen Verbindungen  $SnW_2(N^tBu)_8$  (*Fdd2* (no 43),  $a = 18.812(5)$  Å,  $b = 50.815(1)$  Å,  $c = 9.142(3)$  Å,  $V = 8739.49(43)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ) bzw.  $Cl_2SnW_2(N^tBu)_7$  (*Pbca* (no 61),  $a = 10.776(9)$  Å,  $b = 18.769(6)$  Å,  $c = 38.096(1)$  Å,  $V = 7705.00(46)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 8$ ). Das Molekül  $SnW_2(N^tBu)_8$  stellt, wie  $GeW_2(N^tBu)_8$ , einen heterometallischen, homoleptischen Komplex dar. Die Molekülstruktur basiert auf einem spirozyklischen Metall-Stickstoff-Gerüst, welches durch die Komplexierung eines  $Sn^{4+}$ -Zentrums durch zwei  $W(N^tBu)_4^{2-}$ -Liganden entsteht. Die molekulare Struktur der Verbindung  $Cl_2SnW_2(N^tBu)_7$  lässt sich als ein abgeknickter Sechsring beschreiben, welcher aus einem Zinn-, zwei Wolfram- und drei Stickstoff-Atomen besteht. Mit Ausnahme eines W-Atoms befinden sich alle Ringmitglieder in einer Ebene, es tritt dort nur eine maximale Torsion von 5° auf. In einem anderen Beschreibungsansatz stellte sich das Molekül als ein viergliedriger ebener Ring dar, welcher von einer N-Sn-N-Brücke überkappt wird.

Die Thermolyse der molekularen Verbindung  $SnW_2(N^tBu)_8$  unter inerter Atmosphäre ( $N_2$ , Ar) bis  $T = 1000$  °C ergab nur eine Mischung von elementarem W,  $W_2C$  und wenig Sn. Die Thermolyse des Precursors unter strömenden  $NH_3$  führte ab  $T = 550$  °C zur Sublimation des elementaren Zinn. Das Produkt der Hydrolyse unter reduzierenden Bedingungen (wässriger Ammoniak) wurde mittels Pulverdiffraktometrie als Wolframbronze  $Sn_xWO_3$  identifiziert.

### Untersuchungen im System Co-W-N-C:

Das System wurde mit der Zielsetzung untersucht, multinäre Carbide darzustellen.  $CoW_2(N^tBu)_6(NH^tBu)_2$  wurde mittels Einkristalldiffraktometrie untersucht. Indizierung und Auswertung ergab eine monokline Symmetrie (*C2* (no 15)  $a = 11.158(4)$  Å,  $b = 17.041(6)$  Å,  $c = 22.577(7)$  Å,  $\beta = 98.713(6)^\circ$ ,  $V = 4243.2(0)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ). Die Molekülstruktur basiert auf einem spirozyklischen Metall-Stickstoff-Gerüst, welches durch die Komplexierung eines  $Co^{2+}$ -Zentrums durch zwei  $W(NH^tBu)(N^tBu)_3^{2-}$ -Liganden realisiert wird. Alle Metallatome sind demnach ausschließlich tetraedrisch koordiniert.  $CoW_2(N^tBu)_6(NH^tBu)_2$  zerfiel unter Argon in mehreren Schritten. Bis  $T = 800$  °C war das Produkt amorph. Bei höheren Temperaturen konnte elementares Wolfram und das kristalline ternäre Carbid  $Co_6W_6C_{1-x}$  identifiziert werden.



### Untersuchungen im System Li-W-N:

Im Rahmen neuer Untersuchungen wurde festgestellt, dass neben dem bereits bekannten  $\text{Li}_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4$  [ $\text{Li}_4\text{W}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$ ]<sub>2</sub> (1) noch ein höheres Oligomer existiert [ $\text{Li}_4\text{W}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$ ]<sub>4</sub> (2).

Beide Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Die Elementarzelle von (1) ( $a = 10.25(1)$  Å,  $b = 13.88(2)$  Å,  $c = 15.86(1)$  Å,  $\alpha = 92.59(0)^\circ$ ,  $\beta = 99.52(0)^\circ$ ,  $\gamma = 90.95(0)^\circ$ ,  $V = 2223.89(13)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ) beinhaltet zwei kristallographisch unabhängige und zentrosymmetrische Dimere, (2) ( $a = 10.423(1)$  Å,  $b = 21.44(3)$  Å,  $c = 22.091(3)$  Å,  $\alpha = 112.87(0)^\circ$ ,  $\beta = 99.52(0)^\circ$ ,  $\gamma = 96.64(0)^\circ$ ,  $V = 4491.13(70)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ) beinhaltet vier dieser Dimere. In beiden Fällen sind die zwei  $\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4^{2-}$  Tetraeder durch vier  $\text{Li}^+$  Ionen miteinander verknüpft. Diese Ionen sind allerdings sehr mobil und bilden einen cyclohexanartigen  $\text{Li}_6$ -Ring (Sessel-Konformation), in dem alle Positionen nur zu 2/3 besetzt sind. Die Verknüpfung zwischen den  $\text{WN}_4$ -Tetraedern erfolgt durch eine von drei N-Atomen aufgespannten Fläche.

$\text{Li}_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4$  und eine katalytische Menge von  $\text{KNH}_2$  wurden in eine Hochdruck-Zweischenkelapparatur gefüllt. Ammoniak wurde auf die Mischung kondensiert und die Apparatur verschlossen. Der Ansatz wurde auf RT aufgewärmt und 7 Tage gerührt. Es bildete sich ein braunfarbendes Pulver. Das nach Behandlung bei  $T = 400$  °C erhaltbaren braunschwarzen Pulver war amorph, wie aus XRD-Messungen hervorging. Die Kristallisation der Probe begann bei Temperaturen  $T > 600$  °C und war bei 700 °C abgeschlossen. Das Produkt wurde als  $\text{Li}_{0.84}\text{W}_{1.16}\text{N}_2$  identifiziert. Es konnten keine weiteren kristallinen Phasen beobachtet werden. Mit diesem Beispiel, ist zum ersten Mal die Umwandlung eines molekularen single-source -Precursors in eine ternäre kristalline Nitrid-Keramik gelungen. Somit konnte an diesem System (Li-W-N) die vollkommene Äquivalenz des oxidischen Sol-Gel-Prozesses gezeigt werden.

### Permethyl-at Komplexe als Einkomponentenvorläufer zur Darstellung ternärer Nitride:

Eine frisch bereitete Stammlösung von Methylolithium (MeLi) in Ether war farblos und klar. Die Lösung wurde bei  $T = -68$  °C gelagert, um die Etherspaltung zu unterbinden. Bei diesen Temperaturen bildeten sich große Kristalle des Etheradduktes von  $\text{CH}_3\text{Li}$ . Die Einkristalle dieses Adduktes waren nur bei tiefen Temperaturen stabil. Bei Temperaturen  $T > 0$  °C wurde „Verwitterung“ festgestellt, was zur Eintrübung der Kristalle führte und ihre Qualität minderte. Bei tiefen Temperaturen ( $T = -70$  °C) konnten geeignete Einkristalle isoliert werden, welche bei  $T = -100$  °C gemessen wurden. Es ergab sich eine monokline Metrik (*C2/c* (15),  $a = 17.670(4)$  Å,  $b = 10.919$  Å,  $c = 15.345$  Å,  $\beta = 110.06^\circ$ ,  $V = 2780.9(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z =$

16). Die Metrik der Struktur (Symmetrie, Gitterparameter) stimmt gut mit der des bereits bekannten THF-Addukt überein. Das frisch bereitete Methyllithium wurde mit verschiedenen Metallchloriden (Ti, Zr, Hf, Ce, W) zu den entsprechenden komplexen Methylenen ( $\text{Li}_5\text{Ti}(\text{CH}_3)_9$ ,  $\text{Li}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_6$ ,  $\text{Li}_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_6$ ,  $\text{Li}_2\text{Ce}(\text{CH}_3)_5$ ,  $\text{Li}_6\text{W}(\text{CH}_3)_{12}$ ) umgesetzt. Das Begleitprodukt LiCl wird mittels des Komplexbildners N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, TMEDA, gebunden.

Die ermittelte Struktur des Adduktes  $(\text{LiCl})_3(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{16})_2$  (*P-1* (2),  $a = 10.858(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.126(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.148(9) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 61.395(10)^\circ$ ,  $\beta = 62.318^\circ$ ,  $\gamma = 74.716^\circ$ ,  $V = 1045.6(14) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ) lässt sich folgendermaßen darstellen. Es liegt ein  $(\text{LiCl})_6$ -Hexamer vor. Dieses Hexamer kann dadurch beschrieben werden, dass je zwei  $\text{Li}_3\text{Cl}_3$  Sechseringe (Wannenform) miteinander verknüpft sind. Zwei der Li-Atome sind durch beide N-Atome der TMEDA-Moleküle koordiniert, die anderen vier nur durch je ein N-Atom. Durch diese unterschiedliche Koordinierung liegt eine Stöchiometrie gemäß  $(\text{LiCl})_3(\text{TMEDA})_2$  vor. In der Struktur wirken vier zweizählige TMEDA-Moleküle als Brückenliganden, welche die  $(\text{LiCl})_6$ -Hexamere dreidimensional miteinander verknüpfen. Die Inversionszentren liegen in der C-C-Bindung der TMEDA-Moleküle.

Die Umsetzung der Methylenate mit Ammoniak ergab unlösliche amorphe Produkte. Die Pulver wurden bis  $400^\circ\text{C}$  unter Argon getempert. Es zeigte sich, dass nach diesem Reaktionsschritt das Pulver kompakt zusammengesintert war. Es lag eine Art Monolith vor. Außerdem konnte eindeutig belegt werden, dass das Pulver die Form des Innenraums der Ampulle annahm. Es konnte eine Art verkleinerter Abdruck isoliert werden. Dieser ergab sich durch Anformung und Schrumpfung. Somit zeigte sich, dass auf diesem Weg sog. Grünkörper möglich sind. Tempern der Proben bis zu  $800^\circ\text{C}$  ergab die jeweiligen ternären Nitride. Alle Nitride waren sehr luftempfindlich.  $\text{Li}_6\text{WN}_4$  war farblos,  $\text{Li}_{0.86}\text{W}_{1.16}\text{N}_2$  schwarz.  $\text{Li}_5\text{TiN}_3$  war farblos,  $\text{Li}_2\text{ZrN}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{HfN}_2$  und  $\text{Li}_2\text{CeN}_2$  gelb.

### **Darstellung nitridischer Nanopartikel durch Exotemplate:**

Zur Stabilisierung der Nanopartikel wurden robuste Exotemplate gewählt. Insbesondere mesoporöses  $\text{SiO}_2$  bot sich an (SBA-15). Es wurden Lösungen von  $\text{W}(\text{CH}_3)_6$ ,  $\text{Ta}(\text{CH}_3)_5$ ,  $\text{Zr}(\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Hf}(\text{CH}_3)_4$  und  $\text{Y}(\text{CH}_3)_3$  in Ether hergestellt. Diese Lösungen wurden auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu den Lösungen wurden unter Schutzgas (Schlenck-Technik) SBA-15 gegeben. Der anschließend isolierte Feststoff blieb in der gekühlten Fritte und wurde dort direkt mit gasförmigem  $\text{NH}_3$  umgesetzt. Nachdem die ganze Fritte mit  $\text{NH}_3$  gespült war, wurde die Fritte langsam auf RT erwärmt. Dabei entwich  $\text{CH}_4$ , und der Feststoff verfärbte sich (gelb im Falle

Ta, Zr, Hf; dunkelbraun im Falle W, weinrot im Falle Y). Die feuchtigkeitsempfindlichen Pulver wurden aus der Fritte isoliert und in eine Ta-Hülse gefüllt. Die Feststoffe wurden unter Schutzgas bis maximal 600 °C getempert (12 h). Die isolierten Pulver wurden mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Ab 450 °C konnte die Präsenz der nanokristallinen Nitride belegt werden. Alle Reflexe waren stark verbreitert. Durch Vergleich der gemessenen Daten mit denen der ICSD konnten die binären Nitride zweifelsfrei identifiziert werden. Wichtiger war die Ermittlung der Partikelgrößen nach der Methode von Scherrer. Über die Halbwertsbreite der Reflexe ließ sich der Durchmesser der kristallinen Partikel bestimmen. Alle ermittelten Werte lagen im Bereich von 9-13 nm. Der Durchmesser der Poren/Kanäle des verwendeten Exotemplates SBA-15 wurde mittels Porosimetrie, TEM und SAXS zu 9-11 nm bestimmt. Im Licht der Fehlerintervalle, die sehr leicht im Bereich von +/- 2 nm liegen können, war eine gute Übereinstimmung festzustellen. Dies deutete darauf hin, dass das Templat tatsächlich seine Funktion erfüllte.

# Abstract

## **(Ba<sub>6</sub>O)(OsN<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:**

The compound was prepared by a chemical reaction between elemental barium, osmium as well as nitrogen at  $T = 815$  °C. Most likely, the oxygen found was introduced as an impurity in the gaseous N<sub>2</sub>. The nitride-oxide crystallizes with trigonal symmetry (*R*-3 (No 146)  $a = b = 8.112(1)$  Å,  $c = 17.390(0)$  Å,  $V = 991.0(0)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 6$ ). The stoichiometry present was analysed by hot-gas extraction methods as well as EDX analysis. The chemical nature of the compound was further analysed by infrared and Raman spectroscopy as well as density measurement and XPS studies. The compound was identified to be paramagnetic and semi-conducting. Using quantum chemical calculations, the chemical bonding in the compound was studied. In the unit cell, six trigonal planar OsN<sub>3</sub> groups and three Ba<sub>6</sub>O building blocks have been found. The barium atoms as well as the OsN<sub>3</sub> groups are situated in the sheets along [100]. These sheets are interlinked by the Ba<sub>6</sub>O moieties. Therefore, oxygen is situated between the sheets.

## **(Ba<sub>6</sub>O)(ReN<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:**

The compound was prepared between elemental barium, rhenium and nitrogen at  $T = 850$  °C. Oxygen has been introduced by the nitrogen source. The nitride-oxide of rhenium is isotopic to the osmium compound (*R*-3 (No 146)  $a = b = 8.117(3)$  Å,  $c = 17.56(4)$  Å,  $V = 1002.2(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 6$ ). The structural model was further substantiated by infrared and Raman spectroscopy. The compound is paramagnetic and semiconducting.

## **Methylammonium dicyanamide (C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>H<sub>6</sub>):**

The molecular compound was prepared by reaction between methylammonium chloride and silver nitrate in a solution of water-free diethyl ether. The structure was analysed using single crystal x-ray diffraction (*Pma*2 (No 28),  $a = 8.954(1)$  Å,  $b = 7.513(9)$  Å,  $c = 3.963(5)$  Å,  $V = 266.6(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ). One identifies two-dimensional sheets of alternating methylammonium cations and dicyanamide anions. The cations are situated above the holes in the sheets of the anions and vice versa. As a summary, strings of cations are found along the *c*-axis. In addition to the structural analysis, NMR and Raman measurements have been done.

### **N-Cyandithiocarbimide-acid-dimethylester [(CH<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>C=N-CN]:**

The compound was isolated as a product of the reaction of Ag<sub>2</sub>S<sub>2</sub>C=N-CN and methyl iodide in ethereal solution. Suitable single-crystals for structural studies were isolated upon concentrating the solution (*P2<sub>1</sub>/c*, *a* = 15.63(2) Å, *b* = 12.32(2) Å, *c* = 14.95(2) Å,  $\beta$  = 98.86(3)°, *V* = 2844.4(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 16). The compound was further analysed by NMR, DSC, TGA and GC-MS measurements. Trials towards the realisation of a hydrogen-free C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> were unsuccessful.

### **AgNCO:**

Silver isocyanate (RT-AgNCO) was prepared by reaction of AgNO<sub>3</sub> and KNCO in water. The product was isolated by dissolving in aqueous ammonia. The ammoniacate AgNCO×NH<sub>3</sub> was isolated (*P2<sub>1</sub>/c* (no 14), *a* = 4.1817(3) Å, *b* = 14.445(1) Å, *c* = 6.199(5) Å,  $\beta$  = 102.4(0)°, *V* = 365.6(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4). The silver atom is coordinated linearly. The isocyanate ligand has no bridging function anymore and the distances in the NCO group are not equidistant anymore. The Ag-ligand distances are not identical. The second distance is in the range of known Ag-N distances as found in the linear silver diammine complexes [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Pure RT-AgNCO exhibits a phase transition at *T* = 100 °C (HT-AgNCO, *C2/m*, *a* = 5.87 Å, *b* = 3.51 Å, *c* = 5.81 Å,  $\beta$  = 105.95°). The position of the silver atoms were identified (2a, 0,0,0). The metric resembles the structure of  $\alpha$ -NaN<sub>3</sub>. The structure of the anion partial lattice could not be described in a reasonable way. Analysing the residual electron density (after fixing the silver positions) revealed that the anions most likely exhibit free rotation and/or do not show a periodical arrangement. The mobility of the anions was further substantiated by DSC methods. Using in-situ x-ray powder diffraction, a quenched polymorph was identified by rapidly cooling down the HT modification. The quenched phase (q-AgNCO) crystallises with orthorhombic symmetry *Pmmn* (no 59), *a* = 3.579 Å, *b* = 5.777 Å, *c* = 3.807 Å, *V* = 120.08 Å<sup>3</sup>, *Z* = 2). The crystal structures of RT-AgNCO and q-AgNCO are very similar. One-dimensional strings of silver interlinked by isocyanate ligands are found in both polymorphs. The observed Ag-Ag distances are very close to the distances as found in HT-AgNCO. The thermal behaviour as well as the physical properties were analysed by DSC, TGA and TEM analysis as well as the measurement of the ionic conductivity.

### AgN<sub>3</sub>:

The explosive compound silver azide exhibits a phase transition at  $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$  (HT-AgN<sub>3</sub>,  $P2_1/c$ ,  $a = 6.0756(0)\text{ \AA}$ ,  $b = 6.1663(2)\text{ \AA}$ ,  $c = 6.5729(2)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 114.19(0)^{\circ}$ ,  $V = 224.62(1)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ). In the HT polymorph, the silver atoms are coordinated by four nitrogen atoms. The end-on nitrogen atoms of the azide group are connected with other silver atoms. As a result, sheets along [001] are found. Every azide group is coordinated with four silver atoms. Between the sheets parallel to [001] there are additional Ag-N contacts which result from azide groups above and below the described sheets. The coordination around the silver atoms is enlarged to 4+2 and the observed octahedron is highly distorted. The arrangement of the silver positions can be described with an A B, A motif. The phase transition was further analysed by TGA, DSC and measurement of the electronic as well as the ionic conductivity. The structure of the HT polymorph and its implication for the explosive behaviour was analysed using quantum chemical calculations. No indications for the existence of an Ag<sub>3</sub>N (silver nitride) could be found.

### Studies in the system Ag-N-H:

The studies in this system were initiated to shed further light on the nature of the so-called “fulminating silver”. This ill-defined compound is sometimes described as Ag<sub>3</sub>N. Starting with the alkali metal amidoargentates MAg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (M: Na-Cs), which were derived by a reaction of AgI and MNH<sub>2</sub> in liquid ammonia, systematic decomposition studies were performed. The crystalline starting compounds NaAg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ( $I4_1/a$  (no 88)  $a = 6.11(2)\text{ \AA}$ ,  $c = 18.20(8)\text{ \AA}$ ,  $V = 679.8(2)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ), KAg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ( $I4_122$  (no 98),  $a = 8.998(1)\text{ \AA}$ ,  $c = 9.618(2)\text{ \AA}$ ,  $V = 778.7(3)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ) RbAg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ( $I4_122$  (no 98),  $a = 9.22(2)\text{ \AA}$ ,  $c = 9.87(8)\text{ \AA}$ ,  $V = 840.4(4)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ) und CsAg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ( $I4_122$  (no 98),  $a = 9.64(4)\text{ \AA}$ ,  $c = 10.26(3)\text{ \AA}$ ,  $V = 9.54.4(1)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ) are only stable under an atmosphere of gaseous ammonia. The sodium and silver atoms as well as the amido group form one-dimensional strands. Due to the tetrahedral coordination, the sodium atom is coordinated by nitrogen atoms from other strands. The two groups, Na(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> and Ag(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> are situated in sheets along [010]. In these sheets, strands of one-dimensional edge-sharing tetrahedrons are found which are further interlinked by the silver atoms. Overall, a two-dimensional arrangement is found. The potassium atom in KAg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (or the Rb- or Cs atom in the corresponding amides) is surrounded by six amide ligands, forming a octahedral coordination environment. The octahedrons are edge-sharing along [111] and [11-1]. Taking only the shortest K-N distances into account, together with the Ag(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> building block, a twisted one-dimensional strand is

formed (along [001]). Three of these strands generate a polymeric helical array. The helix is fixed by the potassium atoms which are connected to nitrogen atoms of all of these strands. The overall structure is best described as a three-dimensional arrangement of helical arrays. The decomposition of these molecular amidoargentates yield black explosive products, partly dispersed, partly dissolved in the solvent. The complex dispersion was identified as highly reactive colloids of elemental silver which will coagulate under the development of heat. With the concept of “explosive crystallisation”, a new picture of the true nature of “fulminating silver” is proposed.

### **NC-NCO (cyanogen isocyanate):**

The molecular NCNCO (cyanogens isocyanate) was obtained by decomposing dry AgNCO under dynamic vacuum at  $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The gaseous compound was studied by infrared spectroscopy as well as quantum chemical calculations. The molecule was deposited as a thin solid crystalline film on a cold substrate at  $T = -100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Using x-ray powder diffraction, the crystal structure in the solid state was analysed (*Pbca* (no 61),  $a = 7.636(2)\text{ \AA}$ ,  $b = 6.507(1)\text{ \AA}$ ,  $c = 6.039(1)\text{ \AA}$ ,  $V = 299.5(1)$ ,  $Z = 4$ ). By applying a kind of disorder model, the structure was best described by assuming a superposition of two equally likely arrangements of the molecules. In the unit cell, four NCNCO molecules are found. These are distributed over eight equivalent positions. Both, the NCO as well as the NCN moieties, are virtually linear.

### **Polymeric NCNCO:**

The polymeric NCNCO was obtained by careful polyaddition reaction of the reactive monomer cyanogens isocyanate at room temperature. A yellow solid was isolated. A performed elemental analysis of the amorphous substance established the sum formula  $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_{0.9}$ . Infrared spectroscopy revealed the absence of N-H, O-H and C-H vibrations. Thermal decomposition started at  $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $\text{CO}_2$  was the only gaseous product. The polymeric material was further analysed by density measurement, TGA, DSC, GC-MS as well as MALDI-ToF studies.

### **Polymeric $\text{C}_3\text{N}_4$ :**

An amorphous and hydrogen-free network with the stoichiometric  $\text{C}_3\text{N}_4$  was obtained by careful decomposition of polymeric  $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$ . An elemental analysis gave the following result: [calculated for  $\text{C}_3\text{N}_4$ ]: C: 39.06 wt%, [39.14 wt%]; N: 59.21 wt%, [60.86 wt%]; O: 1.73 wt% [0.0 wt%]). Applying infrared spectroscopy, the absence of N-H and O-H bands was proven.

The amorphous  $C_3N_4$  was fully characterized by EPR, TGA, DSC and MS measurements. In addition, the electronic conductivity was analysed. As a summary, a disordered network consisting of triazine building blocks was present. The polymeric material was stable up to 475 °C only. Thermal densification on a mercury contact gave a  $C_3N_4$  with exceptional high density.

### **1,3,5-tris-isocyanato-triazine (trimeric NCNCO):**

The targeted compound was prepared after developing a synthesis route via retro synthesis. Isocyanates are isolated from the corresponding acyl azides by thermal induced Lossen rearrangement. These azides are available by reacting acid chlorides with  $AgN_3$ . The acid chlorides are obtained by a chemical reaction sequence involving  $POCl_3$  and ionic carboxylates. The latter are isolated by alkaline hydrolysis of the corresponding esters. These are prepared by a trimerisation of suitable functionalized nitriles. The intermediates of this multistep reaction were fully characterized. The 1,3,5,-triazine-2,4,6-tricarboxylic acid-triethyl ester crystallizes in two polymorphic forms (P63/m (no 176),  $a = 11.07(2)$  Å,  $c = 6.83(4)$  Å,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $V = 725.80(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ), (P21/n (no 14),  $a = 21.75(2)$  Å,  $b = 6.54(5)$  Å,  $c = 21.81(0)$  Å,  $\beta = 119.81(0)^\circ$ ,  $V = 2693.98(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ). The crystal structures of both polymorphs differ mainly in the packing of the molecules. In the low-temperature phase, there are eight molecules in the unit cell. In the high-temperature phase only two molecules are present. The symmetry changes from monoclinic to hexagonal. In both phases two independent sheets of molecules are found along [010] or [001]. In the HT phase, the molecules are situated within one plane (the  $z$  parameter is invariant). In the LT phase, the typical zig-zag motif is found. The arrangement of the molecules resembles an A B, A motif). For 1,3,5,-triazine-2,4,6-tricarboxylic acid-potassium-salt, a triclinic metric was found ( $P-1$  (no 2),  $a = 6.95(0)$  Å,  $b = 17.45(8)$  Å,  $c = 17.54(1)$  Å,  $\alpha = 119.76(0)^\circ$ ,  $\beta = 92.04(0)^\circ$ ,  $\gamma = 93.92(0)^\circ$ ,  $V = 1837.63$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 6$ ). In the structure, columns of triazine groups are found along [100]. Each triazine core is surrounded by three potassium ions. Every potassium ion is coordinated by seven ligands (six oxygen atoms and one nitrogen atom). A 5+2 coordination is established. 1,3,5,-triazine-2,4,6-tricarbonyl-trichloride crystallizes with monoclinic symmetry ( $P2_1/c$  (no 14),  $a = 9.73(6)$  Å,  $b = 11.21(8)$  Å,  $c = 17.03(4)$  Å,  $\beta = 91.91(1)^\circ$ ,  $V = 1857.87(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ). The molecule is not flat, the three planar COCl groups are not in the same plane than the triazine ring. As a summary, the typical two-dimensional arrangement is not found in this specific case. The ethanol solvate of 1,3,5-triazine-2,4,6-tris-ethylamide, a blocked isocyanate, was obtained by dissolving amorphous  $C_3N_3(NCO)_3$  in water-free ethanol



( $P6_3/m$  (no 176),  $a = 14.873(12)$  Å,  $c = 6.605(7)$  Å,  $\gamma = 120$ ,  $Z = 6$ ,  $V = 1265(2)$  Å<sup>3</sup>). The important structural feature was the identification of the organic amide group (R-NH-CO-OR). With this result, the initial presence of the isocyanate group is indirectly proven and the successful synthesis of the targeted molecule 1,3,5-tris-isocyanate-triazine was established. The same is true with the isopropanol adduct 1,3,5-triazine-2,4,6-tris-isopropylamide ( $P4_3$  (no 78),  $a = 13.526(8)$  Å,  $c = 12.956(2)$  Å,  $Z = 6$ ,  $V = 2370.5(3)$  Å<sup>3</sup>). The amorphous product  $C_3N_3(NCO)_3$  was identified by infrared spectroscopy, elemental analysis, GC-MS studies and solid-state-NMR measurements.

### **Studies in the system Si-C-N:**

By reacting the molecular precursor N,N',N''-tris(trimethylsilyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine ( $P2_1$ ,  $a = 12.109(19)$  Å,  $b = 111.0821(18)$  Å,  $c = 16.024(3)$  Å,  $\beta = 101.129(4)^\circ$ ,  $V = 2109.9(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ) with  $SiCl_4$ , an amorphous Si-C-N gel was obtained. This network was transferred to a crystalline compound of the composition "SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub>" by heating up to  $T = 400$  °C. The structure of this substance was analysed by infrared and Raman spectroscopy, DSC and TGA as well as solid-state-NMR spectroscopy and GC-MS analysis. The overall structural model derived is not in agreement with the claimed data for SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. A new interpretation of the true nature of SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub> is proposed. A kind of genotypic mobility (Brill transition) seems to be present in this inorganic compound.

In a second approach, the catalytic transformation of molecular silicon tetrakisocyanate ( $Si(NCO)_4$ ) into a Si-C-N network has been studied.  $Si(NCO)_4$  was obtained by a chemical reaction between  $AgNCO$  and  $SiCl_4$ . Silicon tetrakisocyanate crystallizes in two polymorphic variants ( $P-1$  (no 2),  $a = 10.05(5)$  Å,  $b = 10.50(2)$  Å,  $c = 14.32$  Å,  $\alpha = 91.62(1)^\circ$ ,  $\beta = 92.32(1)^\circ$ ,  $\gamma = 99.68(1)^\circ$ ,  $V = 1488.56(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ; as well as  $P2_1/c$  (no 14),  $a = 10.78(3)$  Å,  $b = 7.11(0)$  Å,  $c = 10.27(5)$  Å,  $\beta = 99.06(9)^\circ$ ,  $V = 777.39(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ). The molecular geometry is best described as a distorted tetrahedron. The Si-N-C-O bond is not linear. Using the catalyst PMO (1-phenyl-3-methyl-2-phospholene-oxide) in boiling decaline, a hydrogen-free Si-C-N resin was obtained. The polymer decomposed at high temperatures and at  $T > 1400$  °C crystalline SiC was identified. No indications for the presence of free carbon were found.

### **Studies in the system Ge-W-N:**

The chemical reaction between  $W(NH^tBu)_2(N^tBu)_2$  ( $P2_1$  (no 4),  $a = 7.875(5)$  Å,  $b = 18.200(1)$  Å,  $c = 7.875(5)$  Å;  $\beta = 107.76(1)^\circ$ ,  $V = 1075.01$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ), methyllithium (MeLi) and  $GeCl_4$ , the molecular single-source precursors  $GeW_2(N^tBu)_8$  ( $C2/c$  (no 15),  $a = 28.056(7)$  Å,  $b =$

9.078(2) Å,  $c = 17.761(4)$  Å,  $\beta = 108.82(0)^\circ$ ,  $V = 4281.7(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ) and  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_7(\text{NH}^t\text{Bu})_2$  (*P-1* (no 2),  $a = 10.362(8)$  Å,  $b = 14.222(1)$  Å,  $c = 18.076(1)$  Å,  $\alpha = 103.89(1)^\circ$ ,  $\beta = 101.24(2)^\circ$ ,  $\gamma = 101.34(1)^\circ$ ,  $V = 2453.0(1)$  Å<sup>3</sup>, ;  $Z = 2$ ) were obtained. The molecular structure of  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$  is best described as a heterobimetallic and homoleptic precursor. It consists of a spirocyclic metal-nitrogen framework which is derived by a chelate-like complexation of the germanium atom by two  $\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4$  groups. All metal atoms are coordinated fourfold, resulting in distorted tetrahedral environments around the metal centres. In the molecular compound  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_7(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ , the spirocyclus is broken. The Ge-N-W bridge is eliminated and isolated Ge-N-H and W-N-H motif are present. Tungsten remains coordinated in a fourfold fashion. The molecular compounds are stable up to  $T = 150^\circ\text{C}$  and under argon or nitrogen, they decompose into elemental germanium and  $\text{W}_2\text{C}$ .

### **Studies in the system Sn-W-N:**

By a chemical reaction between  $\text{W}(\text{NH}^t\text{Bu})_2(\text{N}^t\text{Bu})_2$ , MeLi and  $\text{SnCl}_4$ , two different products were obtained. The nature of the product was sensitive to the reaction conditions:  $\text{SnW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$  (*Fdd2* (no 43),  $a = 18.812(5)$  Å,  $b = 50.815(1)$  Å,  $c = 9.142(3)$  Å,  $V = 8739.49(43)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ) and  $\text{Cl}_2\text{SnW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_7$  (*Pbca* (no 61),  $a = 10.776(9)$  Å,  $b = 18.769(6)$  Å,  $c = 38.096(1)$  Å,  $V = 7705.00(46)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 8$ ). The molecular structure of  $\text{SnW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$  is, like  $\text{GeW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_8$ , best described as a heterometallic, homoleptic compound containing a spirocyclic metal-nitrogen framework. This motif is obtained by the coordination of the tin centre by two  $\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4$  ligands. The molecular structure of  $\text{Cl}_2\text{SnW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_7$  can be presented by discussing a bend six-membered ring containing one tin, two tungsten and three nitrogen atoms. Except for the tungsten atom, all other ring constituents are situated in one plane. In another presentation, the molecule can be described as containing a four-membered ring capped by a N-Sn-N bridge. The thermolysis of the precursor under flowing ammonia yield elemental tin at  $T > 550^\circ\text{C}$ . Thermolysis under argon or nitrogen at  $T = 1000^\circ\text{C}$  gave mixtures of elemental tungsten, elemental tin and  $\text{W}_2\text{C}$ . The product of reductive hydrolysis (aqueous  $\text{NH}_3$ ) at  $T = 300^\circ\text{C}$  yield the bronze phase  $\text{Sn}_x\text{WO}_3$ .

### **Studies in the system Co-W-N-C:**

This system was targeted with the goal to prepare carbides.  $\text{CoW}_2(\text{N}^t\text{Bu})_6(\text{NH}^t\text{Bu})_2$  was studied by single-crystal studies. The compound crystallizes with monoclinic symmetry (*C2* (no 15)  $a = 11.158(4)$  Å,  $b = 17.041(6)$  Å,  $c = 22.577(7)$  Å,  $\beta = 98.713(6)^\circ$ ,  $V = 4243.2(0)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ). The molecular structure is best described as a heterobimetallic and homoleptic precursor. It

consists of a spirocyclic metal-nitrogen framework which is derived by a chelate-like complexation of the cobalt atom by two  $W(NH^tBu)(N^tBu)_3$  groups. All metal atoms are coordinated fourfold, resulting in distorted tetrahedral environments around the metal centres.  $CoW_2(N^tBu)_6(NH^tBu)_2$  decomposed in several steps. Up to  $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ , the product was amorphous. At higher temperatures, a mixture of elemental W and  $Co_6W_6C_{1-x}$ .

### **Studies in the system Li-W-N:**

During the investigations in this system, besides the known compound  $[Li_4W_2(NtBu)_8]_2$  (1), a new polymorph of  $Li_2W(N^tBu)_4$ ,  $[Li_4W_2(NtBu)_8]_4$  (2) was isolated. Both variants crystallize in the triclinic space group  $P-1$ . In the unit cell of (1) ( $a = 10.25(1)\text{ \AA}$ ,  $b = 13.88(2)\text{ \AA}$ ,  $c = 15.86(1)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 92.59(0)^\circ$ ,  $\beta = 99.52(0)^\circ$ ,  $\gamma = 90.95(0)^\circ$ ,  $V = 2223.89(13)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ) contains two crystallographic independent and centrosymmetric dimers, (2) ( $a = 10.423(1)\text{ \AA}$ ,  $b = 21.44(3)\text{ \AA}$ ,  $c = 22.091(3)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 112.87(0)^\circ$ ,  $\beta = 99.52(0)^\circ$ ,  $\gamma = 96.64(0)^\circ$ ,  $V = 4491.13(70)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ) contains four of these dimers. In both cases, two  $W(N^tBu)_4$  groups are connected by four lithium ions. These ions are mobile and form a cyclohexane-like  $Li_6$ -ring in which all positions are occupied by  $2/3$ . The connectivity between the  $WN_4$  tetrahedra is performed by the plane, formed by three nitrogen atoms.

$Li_2W(N^tBu)_4$  and catalytic amounts of  $KNH_2$  were placed into a high-pressure vessel and liquid ammonia was condensed into it. The setup was stored at RT for seven days. A brown powder was isolated. After thermal annealing up to  $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$ , the solid material was still amorphous. Crystallisation occurred at  $T > 600\text{ }^\circ\text{C}$  and at  $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$ , the crystalline compound  $Li_{0.84}W_{1.16}N_2$  was isolated. No other products could be obtained. With this example, for the first time, the conversion of a molecular precursor into a crystalline ternary nitride ceramic was achieved.

### **Permethy-ate complexes as single-source precursors for the synthesis of ternary nitrides:**

A fresh solution of methyl lithium in ether was colorless and clear. The solution was stored at  $T = -68\text{ }^\circ\text{C}$  to inhibit ether cleavage. Under these conditions, single-crystals of an ether adduct of MeLi was isolated. Single crystals were stable at low temperatures. At  $T > 0\text{ }^\circ\text{C}$ , withering was observed. At  $T = -70\text{ }^\circ\text{C}$ , suitable single crystals for structural studies were derived. A monoclinic symmetry was found ( $C2/c$  (15),  $a = 17.670(4)\text{ \AA}$ ,  $b = 10.919\text{ \AA}$ ,  $c = 15.345\text{ \AA}$ ,  $\beta = 110.06^\circ$ ,  $V = 2780.9(8)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 16$ ). The metric (symmetry and cell parameters) were in good agreement with the data for the known adduct with THF.

MeLi was reacted with various metal chlorides (Ti, Zr, Hf, Ce, W) to form the complex methylates ((Li<sub>5</sub>Ti(CH<sub>3</sub>)<sub>9</sub>, Li<sub>2</sub>Zr(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, Li<sub>2</sub>Hf(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, Li<sub>2</sub>Ce(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>, Li<sub>6</sub>W(CH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>). The by-product LiCl was trapped by using the complex former N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin, TMEDA. The derived crystal structure for (LiCl)<sub>3</sub>(TMEDA)<sub>2</sub> (*P-1* (2),  $a = 10.858(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.126(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.148(9) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 61.395(10)^\circ$ ,  $\beta = 62.318^\circ$ ,  $\gamma = 74.716^\circ$ ,  $V = 1045.6(14) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ) could be described as a (LiCl)<sub>6</sub> hexamer which is formed by connecting two Li<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> six-membered rings. Two of the lithium atoms are coordinated by the two nitrogen atoms of one TMEDA molecule, the other four lithium atoms are connected only by one nitrogen atom of a TMEDA molecule. Therefore, four TMEDA molecules act as bridging ligands which connect the (LiCl)<sub>6</sub> groups in a three-dimensional fashion. The inversion centres are focused in the middle of the C-C bond of the TMEDA molecule.

The reactions of the methylates with liquid ammonia at low temperatures yield gaseous CH<sub>4</sub> and an amorphous solid. These solids were annealed up to  $T = 400^\circ\text{C}$  under argon. After this step, the powder was compacted to a kind of monolith. The monolith was shaped according to the form of the reaction vessel used. Therefore, green bodies are possible by this way. At  $T = 800^\circ\text{C}$ , the crystalline ternary nitrides were obtained. All the nitrides were moisture sensitive. Li<sub>6</sub>WN<sub>4</sub> was colourless, Li<sub>0.86</sub>W<sub>1.16</sub>N<sub>2</sub> black. Li<sub>5</sub>TiN<sub>3</sub> was colourless, Li<sub>2</sub>ZrN<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>HfN<sub>2</sub> and Li<sub>2</sub>CeN<sub>2</sub> were yellow. The presented reaction route is a general way to the preparation of nitrides.

### **Preparation of nitride-based nanoparticles by the use of exotemplates:**

For the stabilisation of nanoparticles, robust exotemplates were used. Mesoporous SiO<sub>2</sub> (SBA-15) was applied. Ethereal solutions of W(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, Ta(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>, Zr(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Hf(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> and Y(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> were prepared. These solutions were cooled down to  $T = -78^\circ\text{C}$  and SBA-15 was added. Afterwards, the solid was flushed with gaseous NH<sub>3</sub>. After warming up to RT, gaseous CH<sub>4</sub> was formed and coloured products were isolated. The moisture-sensitive compounds were annealed up to  $600^\circ\text{C}$  in a tantalum vessel. At  $T > 450^\circ\text{C}$  nanocrystalline nitrides were identified by XRD methods. All reflexes were broad. Applying the method of Scherrer, the size of the particles was calculated. The particles sizes were analysed to be in the range of 9-13 nm. Since the pores of the exotemplates was calculated to be 9-11 nm, the method worked quite well.

## **Anhang**

Im Anhang findet sich eine Auflistung von 10 Strukturanalysen, die im Rahmen der Arbeit anfielen, aber für die zusammenhängende Diskussion keine Relevanz besaßen.

Sie werden hiermit kurz dokumentiert. Auf eine eingehende Diskussion wurde verzichtet.

## A.1 Rb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Umsetzung von äquimolaren Mengen (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> und Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in siedendem Wasser. Nach dem Abkühlen der Lösung werden bei RT Einkristalle von Rb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> erhalten. Die Abwesenheit von Carbonaten wird durch IR-Spektroskopie belegt. Die Abstände sind im Bereich erwarteter Werte und müssen nicht weiter diskutiert werden.

Table 1.1. Crystal data and structure refinement for Rb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

Identification code	rubidium peroxodisulphate	
Empirical formula	O <sub>8</sub> Rb <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	
Formula weight	363.06	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>	
Unit cell dimensions	a = 6.1830(3) Å	
	b = 8.0474(4) Å	β = 94.852(5)°.
	c = 7.8238(4) Å	
Volume	387.89(3) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Absorption coefficient	13.160 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	340	
Theta range for data collection	3.64 to 36.80°.	
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 9, -10 ≤ k ≤ 12, -12 ≤ l ≤ 9	
Reflections collected	3437	
Independent reflections	1152 [R(int) = 0.1106]	
Completeness to theta = 36.80°	59.3 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1152 / 0 / 56	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.135	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0569, wR2 = 0.1436	
R indices (all data)	R1 = 0.0765, wR2 = 0.2059	
Extinction coefficient	0.009(6)	
Largest diff. peak and hole	1.391 and -2.089 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 1.2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Rb(1)	2628(1)	8810(1)	8562(1)	27(1)
S(1)	-2135(2)	6409(2)	8605(2)	19(1)
O(1)	-824(9)	6476(6)	7189(6)	32(1)
O(2)	-693(8)	10863(6)	6755(7)	33(1)
O(3)	1860(9)	12187(6)	10298(7)	39(1)
O(4)	-1177(7)	4806(6)	9766(7)	36(1)

Table 1.3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for  $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

---

Rb(1)-O(2)	2.907(5)
Rb(1)-O(1)#1	2.927(5)
Rb(1)-O(1)	2.974(5)
Rb(1)-O(1)#2	3.009(5)
Rb(1)-O(2)#3	3.059(5)
Rb(1)-O(3)#4	3.091(5)
Rb(1)-O(3)	3.094(5)
Rb(1)-O(4)#5	3.313(6)
Rb(1)-O(3)#3	3.329(5)
Rb(1)-O(4)#6	3.344(4)
S(1)-O(2)#8	1.418(5)
S(1)-O(3)#4	1.421(5)
S(1)-O(1)	1.428(5)
S(1)-O(4)	1.658(5)
O(4)-O(4)#6	1.503(8)
O(2)-Rb(1)-O(1)#1	132.50(15)
O(2)-Rb(1)-O(1)	74.20(15)
O(1)#1-Rb(1)-O(1)	117.80(12)
O(2)-Rb(1)-O(1)#2	87.04(14)
O(1)#1-Rb(1)-O(1)#2	94.52(12)
O(1)-Rb(1)-O(1)#2	147.46(5)
O(2)-Rb(1)-O(2)#3	144.91(8)
O(1)#1-Rb(1)-O(2)#3	82.16(13)
O(1)-Rb(1)-O(2)#3	84.94(12)
O(1)#2-Rb(1)-O(2)#3	96.62(15)
O(2)-Rb(1)-O(3)#4	70.95(15)
O(1)#1-Rb(1)-O(3)#4	85.85(14)
O(1)-Rb(1)-O(3)#4	46.07(13)
O(1)#2-Rb(1)-O(3)#4	149.53(14)
O(2)#3-Rb(1)-O(3)#4	113.56(14)
O(2)-Rb(1)-O(3)	65.53(14)
O(1)#1-Rb(1)-O(3)	72.11(14)
O(1)-Rb(1)-O(3)	125.55(14)



Table 1.4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^*{}^2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Rb(1)	26(1)	26(1)	29(1)	1(1)	0(1)	-3(1)
S(1)	19(1)	19(1)	19(1)	0(1)	1(1)	1(1)
O(1)	31(3)	41(3)	24(2)	-2(2)	8(2)	4(2)
O(2)	19(2)	37(2)	42(3)	-7(2)	-6(2)	1(2)
O(3)	43(3)	33(3)	43(3)	-16(2)	9(2)	0(2)
O(4)	20(2)	39(3)	47(3)	21(2)	-11(2)	-9(2)

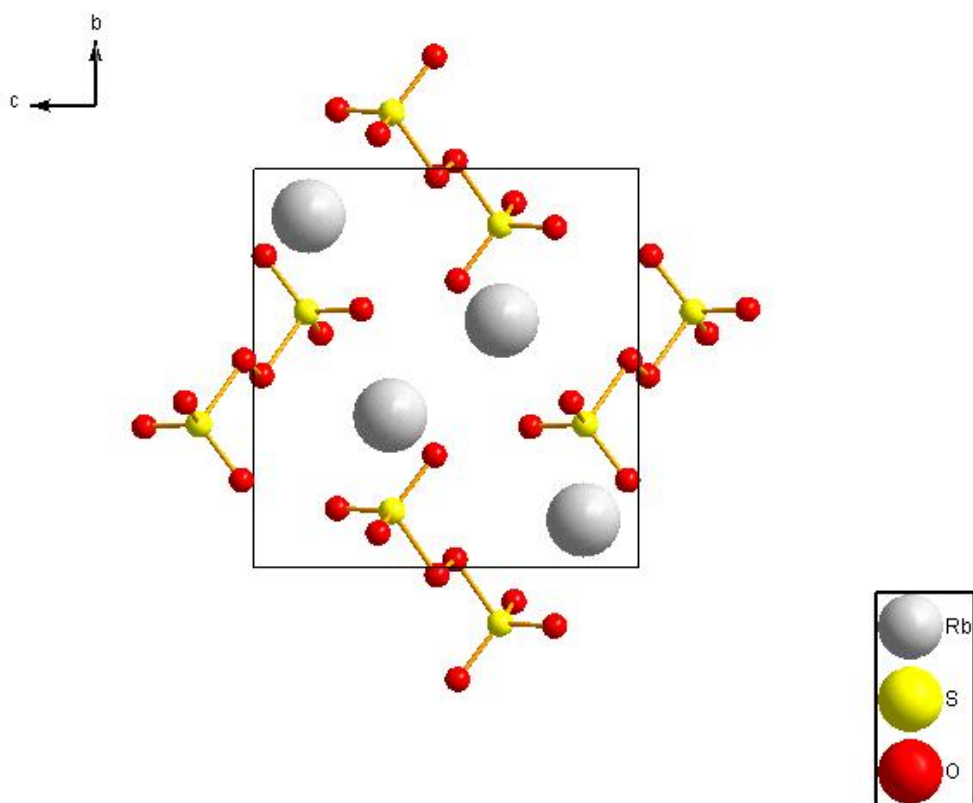


Abb. A.1.1: Kristallstruktur von  $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_8$  entlang  $[100]$

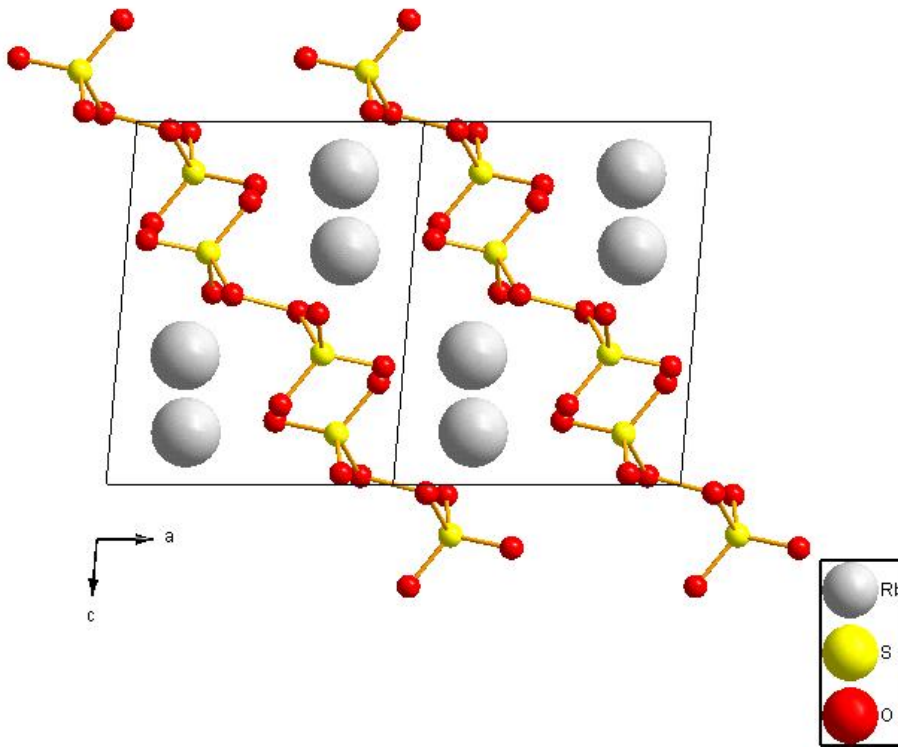


Abb. A.1.2: Kristallstruktur entlang [010]

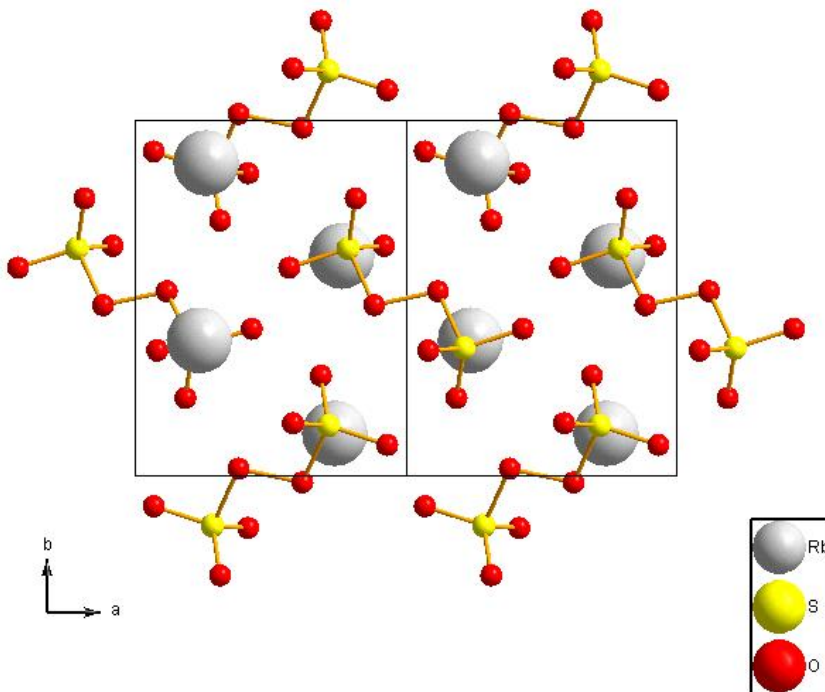


Abb. A.1.3: Kristallstruktur entlang [001]

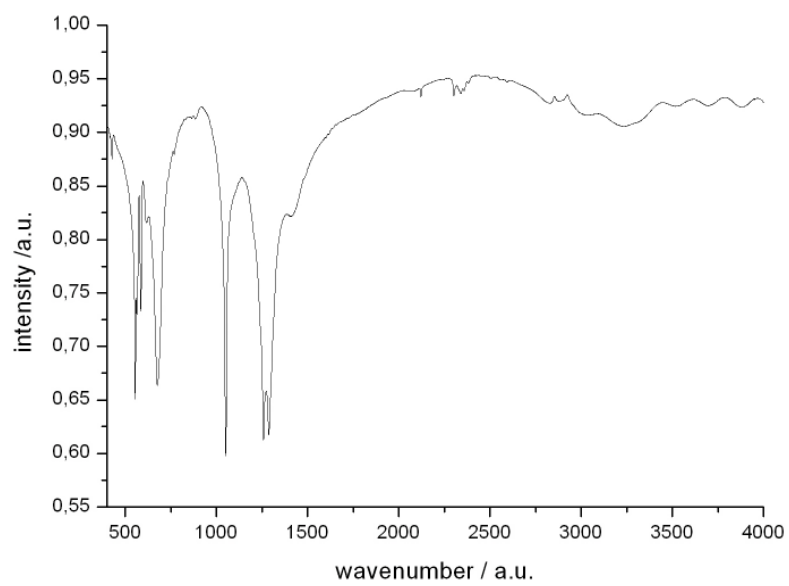


Abb. A.1.4: IR-Spektrum von  $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_8$

## A.2 Cs<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Umsetzung von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> mit Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in siedendem Wasser. Die Verbindung ist isotyp zu Rb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Eine erste (etwas ungenaue) Untersuchung ist bereits publiziert [1].

Table 1. Crystal data and structure refinement for Cs<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

Identification code	cäsium peroxodisulphate	
Empirical formula	O <sub>8</sub> Cs <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	
Formula weight	457.94	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 6.4716(7) Å	
	<i>b</i> = 8.3699(9) Å	<i>β</i> = 95.513(2)°.
	<i>c</i> = 8.1244(8) Å	
Volume	438.04(8) Å <sup>3</sup>	
<i>Z</i>	2	
Density (calculated)	3.472 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	13.160 mm <sup>-1</sup>	
<i>F</i> (000)	412	
Theta range for data collection	3.50 to 29.00°.	
Index ranges	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	
Reflections collected	5175	
Independent reflections	1274 [ <i>R</i> (int) = 0.0250]	
Completeness to theta = 36.80°	100%	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1274 / 0 / 55	
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.084	
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0326, <i>wR</i> 2 = 0.0808	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0431, <i>wR</i> 2 = 0.0808	
Extinction coefficient	0.009(6)	
Largest diff. peak and hole	1.998 and -0.591 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cs(1)	2341(1)	1232(1)	6402(1)	36(1)
S(1)	2105(2)	1318(1)	1344(1)	31(1)
O(1)	1114(5)	-205(5)	234(5)	47(1)
O(2)	836(6)	1421(4)	2692(4)	42(1)
O(3)	1923(6)	2672(5)	247(4)	49(1)
O(4)	4171(6)	719(5)	1738(5)	51(1)

Table 3. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Cs(1)	33(1)	42(1)	31(1)	1(1)	1(1)	-5(1)
S(1)	27(1)	38(1)	27(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
O(1)	25(3)	50(3)	63(2)	-18(2)	-10(2)	7(2)
O(2)	43(2)	61(2)	23(3)	-1(2)	9(2)	-6(2)
O(3)	52(3)	52(3)	43(3)	15(2)	11(2)	1(2)
O(4)	31(2)	59(3)	60(3)	-4(2)	-10(2)	2(2)

[1] W.H. Zachariasen, G.C.L. Mooney, Z. Krist. 1934, 88, 63

### A.3 Ta(O<sup>t</sup>Bu)<sub>5</sub>

#### Synthese

Umsetzung von TaCl<sub>5</sub> mit 5 Äquivalenten LiN(Et)<sub>2</sub> in Toluol und anschließender Zugabe von überschüssigem <sup>t</sup>BuOH. Die Verbindung wird durch Sublimation (T = 70 °C, 10<sup>-2</sup> mbar) gereinigt.

#### Anmerkung

Die Verbindung wurde hergestellt, um zu zeigen, dass es möglich ist, fünf sperrige <sup>t</sup>Bu-Liganden um ein Zentralatom zu scharen. Dies sollte indirekt belegen, dass der Angriff eines „kleinen“ NH<sub>3</sub> Moleküls an ein Zentralatom mit nur vier <sup>t</sup>Bu-Liganden sterisch nicht behindert ist.

Die <sup>t</sup>BuO-Liganden des Ta(O<sup>t</sup>Bu)<sub>5</sub> sind fehlgeordnet, auf eine weitere Diskussion wird verzichtet.

Table 1. Crystal data and structure refinement for Ta(O<sup>t</sup>Bu)<sub>5</sub>.

Identification code	Ta(O <sup>t</sup> Bu) <sub>5</sub>	
Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>45</sub> O <sub>5</sub> Ta	
Formula weight	546.51	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	
Unit cell dimensions	a = 9.4971(10) Å	
	b = 16.1437(18) Å	β = 117.190(2)°.
	c = 9.4976(10) Å	
Volume	1295.2(2) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.401 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.265 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	556	
Theta range for data collection	1.26 to 29.04°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -22 ≤ k ≤ 22, -12 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	14904	
Independent reflections	6845 [R(int) = 0.0309]	
Completeness to theta = 29.04°	100.0 %	
Max. and min. transmission	0.8150 and 0.4153	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	6845 / 51 / 91	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.095	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0483, wR2 = 0.1202	
R indices (all data)	R1 = 0.0565, wR2 = 0.1260	
Absolute structure parameter	0.00	
Largest diff. peak and hole	3.165 and -1.772 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for Ta(O<sup>t</sup>Bu)<sub>5</sub>. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ta(1)	8228(1)	-887(2)	3251(1)	26(1)
O(1)	10273(8)	-801(8)	4990(9)	53(1)
O(2)	7785(14)	-1753(7)	1748(14)	53(1)
O(3)	8435(14)	23(7)	2118(15)	53(1)
O(4)	7584(13)	-29(7)	4205(14)	53(1)
O(5)	6468(13)	-1450(7)	3223(14)	53(1)
C(1)	11685(11)	-777(8)	6344(12)	45(1)
C(11)	12270(30)	48(11)	6980(30)	108(2)
C(12)	12720(30)	-1341(15)	6040(30)	108(2)
C(13)	11620(30)	-1200(14)	7850(30)	108(2)
C(2)	8023(16)	-2145(9)	554(18)	45(1)
C(21)	9810(20)	-2101(18)	870(40)	108(2)
C(22)	7540(30)	-3053(11)	290(30)	108(2)
C(23)	7130(30)	-1619(15)	-930(20)	108(2)
C(3)	9726(17)	416(9)	1780(20)	45(1)
C(31)	8520(30)	715(16)	150(20)	108(2)
C(32)	10600(30)	1087(15)	3020(30)	108(2)
C(33)	10950(30)	-167(15)	1700(40)	108(2)
C(4)	6756(19)	569(9)	4580(19)	45(1)
C(41)	6780(30)	462(18)	6170(30)	108(2)
C(42)	7590(30)	1407(13)	4620(40)	108(2)
C(43)	5150(30)	730(17)	3180(30)	108(2)
C(5)	5406(17)	-2150(9)	2687(17)	45(1)
C(51)	6100(30)	-3032(12)	2950(40)	108(2)
C(52)	4150(30)	-2046(17)	3210(40)	108(2)
C(53)	4510(30)	-2153(16)	880(20)	108(2)



Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for Ta(O<sup>t</sup>Bu)<sub>5</sub>.

Ta(1)-O(3)	1.884(11)
Ta(1)-O(5)	1.893(10)
Ta(1)-O(1)	1.894(7)
Ta(1)-O(2)	1.903(11)
Ta(1)-O(4)	1.904(10)
O(1)-C(1)	1.370(11)
O(2)-C(2)	1.403(14)
O(3)-C(3)	1.541(14)
O(4)-C(4)	1.390(14)
O(5)-C(5)	1.444(13)
O(3)-Ta(1)-O(5)	133.5(5)
O(3)-Ta(1)-O(1)	96.2(5)
O(5)-Ta(1)-O(1)	126.5(5)
O(3)-Ta(1)-O(2)	100.9(5)
O(5)-Ta(1)-O(2)	75.2(5)
O(1)-Ta(1)-O(2)	119.7(5)
O(3)-Ta(1)-O(4)	81.0(5)
O(5)-Ta(1)-O(4)	83.2(5)
O(1)-Ta(1)-O(4)	87.5(5)
O(2)-Ta(1)-O(4)	152.0(5)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for Ta(O<sup>t</sup>Bu)<sub>5</sub>. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Ta(1)	20(1)	20(1)	33(1)	0(1)	7(1)	-1(1)

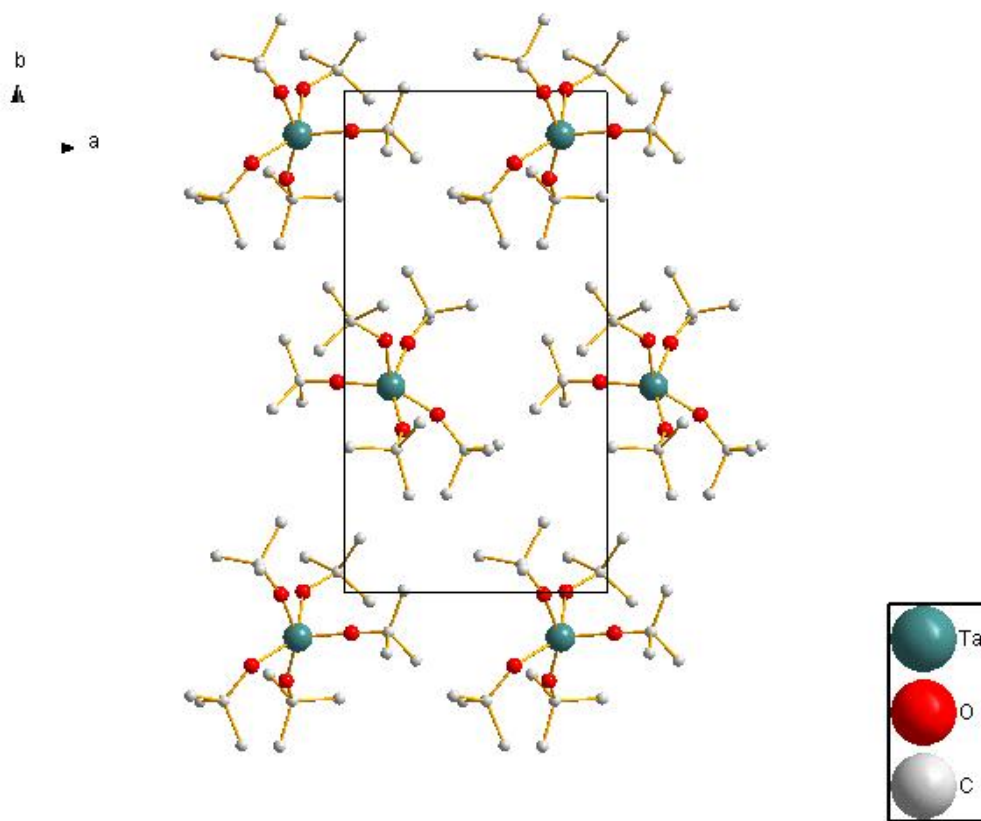


Abb. A.3.1: Die Packung der  $\text{Ta}(\text{O}^t\text{Bu})_5$ -Moleküle im Festkörper

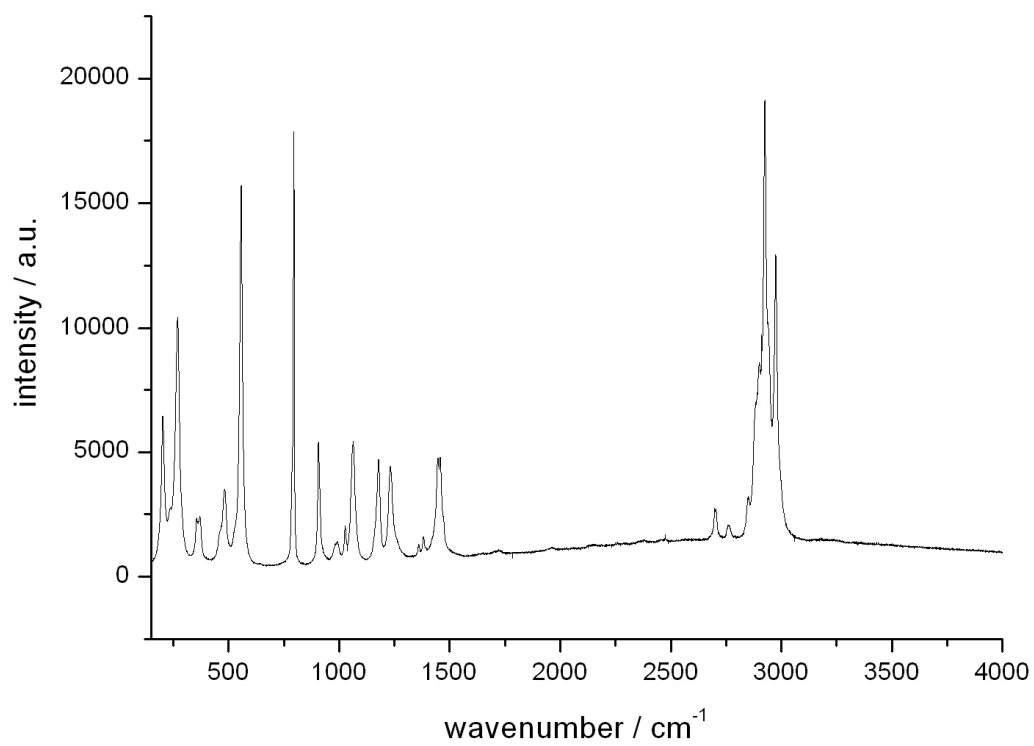


Abb. A3.2: Raman-Daten von Ta(O<sup>t</sup>Bu)<sub>5</sub>: Die <sup>t</sup>BuO-Schwingung bei 1210 and 1240 cm<sup>-1</sup> sind belegbar.

#### A.4 (LiPO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>4</sub> × (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>

##### Synthese

Nebenprodukt bei der Reaktion von POCl<sub>3</sub> und (C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>)(COOLi)<sub>3</sub> und Spuren von H<sub>2</sub>O.

##### Anmerkungen

Gemischte Oxychloride des Phosphors bzw. die anionische Baugruppe [PO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> wurde bereits an zahlreichen Beispielen untersucht. Meistens kamen zur Strukturuntersuchung spektroskopische Methoden (IR und Raman) zum Einsatz, da es in den meisten Fällen nicht gelang, geeignete Einkristalle zu erhalten. [PO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> als ausgezeichneter Brückenligand führte in den meisten Fällen zur Bildung unlöslicher feinkristalliner Niederschläge. Durch geringe Mengen von Wasser wurden die sonst gebildeten unendlichen Ketten aufgesprengt. Man erhielt somit lösliche molekulare Fragmente.

Das Lithiumkation ist tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Bei zwei Li<sup>+</sup> resultieren diese O von den verbrückenden [PO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> Liganden. Die Abstände liegen zwischen 1.93 Å und 2.07 Å. Bei zwei weiteren Li<sup>+</sup> kommt ein O-Ligand vom Wasser, welches die Metallkationen koordiniert. In diesem Fall ist der beobachtete Li-O Abstand 2.00 Å.

Table 1. Crystal data and structure refinement for  $(\text{LiPO}_2\text{Cl}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ .

Identification code	$(\text{LiPO}_2\text{Cl}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2$	
Empirical formula	Cl <sub>8</sub> Li <sub>4</sub> O <sub>10</sub> P <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	
Formula weight	140.81	
Temperature	273(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	<i>P</i> -1	
Unit cell dimensions	$a = 5.253(4)$ Å	$\alpha = 97.406(15)^\circ$ .
	$b = 8.826(7)$ Å	$\beta = 94.888(14)^\circ$ .
	$c = 12.012(9)$ Å	$\gamma = 105.381(14)^\circ$ .
Volume	$528.3(7)$ Å <sup>3</sup>	
<i>Z</i>	4	
Density (calculated)	1.770 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.388 mm <sup>-1</sup>	
<i>F</i> (000)	272	
Theta range for data collection	1.72 to 17.39°.	
Index ranges	$-4 \leq h \leq 4$ , $-7 \leq k \leq 7$ , $-10 \leq l \leq 10$	
Reflections collected	1514	
Independent reflections	665 [ <i>R</i> (int) = 0.0560]	
Completeness to theta = 17.39°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	665 / 0 / 118	
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.451	
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0835, <i>wR</i> 2 = 0.2072	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.1078, <i>wR</i> 2 = 0.2181	
Largest diff. peak and hole	1.080 and -0.515 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $(\text{LiPO}_2\text{Cl}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{\text{ij}}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cl(1)	1932(11)	7028(6)	98(5)	42(2)
Cl(2)	8472(12)	13057(7)	2961(5)	50(2)
P(1)	9480(12)	11713(7)	4057(5)	31(2)
Cl(4)	12052(12)	13311(7)	5245(5)	52(2)
P(2)	4529(13)	7691(7)	1529(5)	33(2)
Cl(6)	4692(13)	5578(7)	1920(5)	56(2)
O(1)	7060(30)	10970(15)	4565(11)	35(4)
O(2)	10910(20)	10685(14)	3460(10)	24(4)
O(3)	7120(30)	8565(15)	1255(11)	33(4)
O(4)	3230(30)	8434(15)	2393(11)	34(4)
Li(1)	3580(70)	9650(40)	3900(30)	31(10)
Li(2)	10420(70)	9550(40)	1880(40)	46(12)
O(5)	12590(30)	11147(16)	1050(12)	45(4)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for  $(\text{LiPO}_2\text{Cl}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ .

---

Cl(1)-P(2)	2.019(9)
Cl(2)-P(1)	2.009(9)
P(1)-O(2)	1.480(12)
P(1)-O(1)	1.487(14)
P(1)-Cl(4)	1.998(9)
P(2)-O(3)	1.462(14)
P(2)-O(4)	1.469(14)
P(2)-Cl(6)	2.002(9)
P(2)-Li(2)	3.06(3)
O(1)-Li(1)	1.93(4)
O(1)-Li(1)#2	2.02(4)
O(2)-Li(1)#3	1.94(4)
O(2)-Li(2)	1.99(4)
O(3)-Li(2)	1.77(4)
O(4)-Li(1)	1.95(4)
O(4)-Li(2)#1	2.07(4)
Li(1)-Li(2)#1	2.80(5)
Li(1)-Li(1)#2	2.83(7)
Li(2)-O(5)	2.00(3)
O(2)-P(1)-O(1)	119.4(8)
O(2)-P(1)-Cl(4)	108.8(6)
O(1)-P(1)-Cl(4)	109.0(6)
O(2)-P(1)-Cl(2)	107.4(6)
O(1)-P(1)-Cl(2)	107.9(6)
Cl(4)-P(1)-Cl(2)	103.1(4)
O(3)-P(2)-O(4)	120.1(8)
O(3)-P(2)-Cl(6)	110.0(6)
O(4)-P(2)-Cl(6)	108.2(6)
O(3)-P(2)-Cl(1)	108.6(6)
O(4)-P(2)-Cl(1)	106.9(6)
Cl(6)-P(2)-Cl(1)	101.5(4)

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $(\text{LiPO}_2\text{Cl}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ . The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Cl(1)	33(4)	53(4)	37(4)	2(3)	6(3)	8(3)
Cl(2)	52(5)	54(4)	50(5)	16(4)	13(4)	18(4)
P(1)	24(4)	30(4)	39(5)	1(4)	9(4)	9(4)
Cl(4)	46(5)	45(4)	57(5)	-10(4)	5(4)	7(4)
P(2)	34(5)	31(4)	35(5)	-2(4)	15(4)	14(4)
Cl(6)	75(5)	40(4)	57(5)	4(4)	5(4)	24(4)
O(1)	26(10)	50(10)	30(9)	-3(8)	16(8)	12(8)
O(2)	6(8)	30(8)	37(10)	-12(8)	14(7)	8(7)
O(3)	14(9)	44(9)	39(10)	-9(8)	12(8)	10(8)
O(4)	26(9)	40(9)	45(11)	13(9)	16(8)	19(8)
Li(1)	40(20)	40(20)	20(20)	-10(20)	-4(19)	20(20)
Li(2)	30(30)	30(20)	90(30)	40(20)	40(20)	0(20)
O(5)	29(9)	54(10)	58(11)	23(9)	24(8)	7(8)

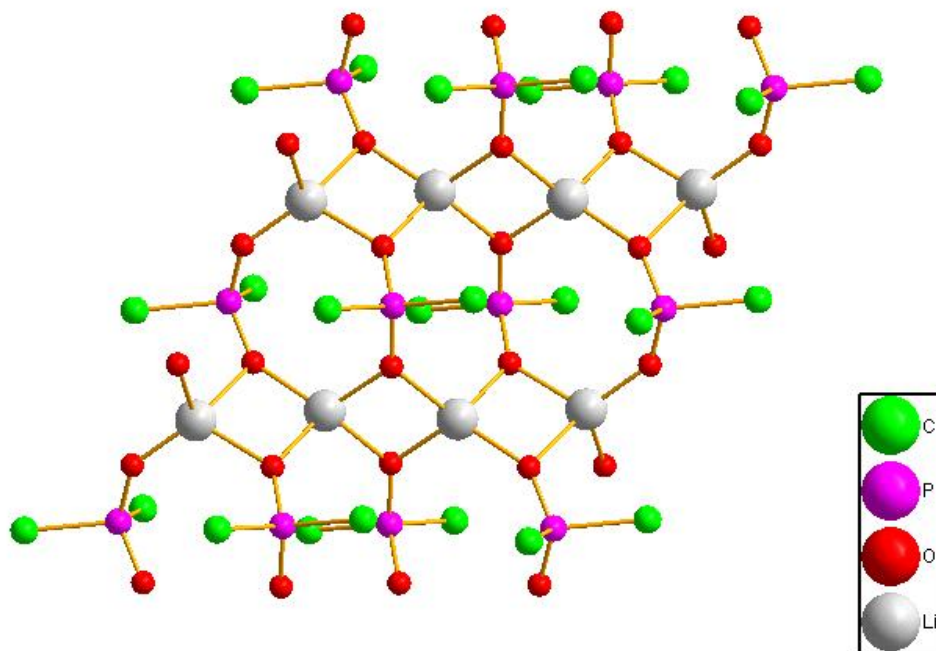


Abb. A.4.1: Die Verknüpfung der  $(\text{LiPO}_2\text{Cl}_2)_4 \times (\text{H}_2\text{O})_2$  Fragmente in einer Schicht



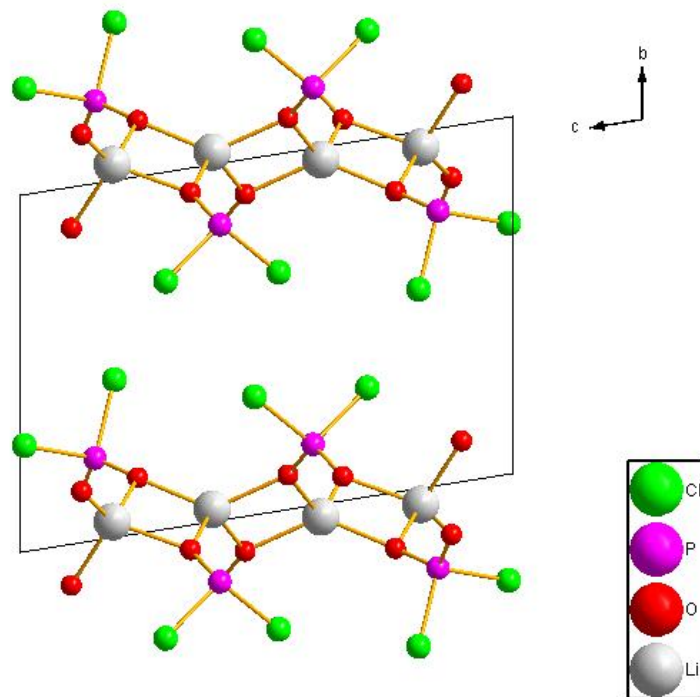


Abb. A.4.2: Die Packung der Fragmente entlang [100].

## A.5 Ag-NHSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> (Silbersulfanilamid)

### Synthese

Umsatz der Ammonobase „AgNH<sub>2</sub>“ mit einem Überschuss der Ammonosäure Sulfanilamin. Die Reaktion wurde in flüssigem Ammoniak bei – 78 °C durchgeführt. Nach ca. 1 h Rühren bei dieser Temperatur wurde langsam auf RT aufgewärmt. Diese Reaktion ist gut geeignet, das explosive „AgNH<sub>2</sub>“ zu vernichten.

### Anmerkungen

Nach den kristallographischen Studien ist „Silbersulfanilamid“ kein Amid. Das Silberkation ist tetraedrisch von zwei Sauerstoff-, bzw. zwei Stickstoffatomen umgeben. Die Abstände der Ag-O-Bindung betragen 2.22 Å und 2.31 Å. Die Abstände der Ag-N-Bindung sind 2.48 Å bzw. 2.58 Å. Somit muss „Silbersulfanilamid“ eher als ein Sulfoxid diskutiert werden. Dies mag eine gewisse Relevanz besitzen. „Silbersulfanilamid“ wird therapeutisch bei Wundbehandlungen eingesetzt und der exakte Mechanismus der bioziden Wirkung ist nicht aufgeklärt.

Es ist bekannt, dass „Silbersulfanilamid“ sehr viel schneller dissoziiert als das ebenfalls therapeutisch wichtige Silbersulfadiazin [1]. Deshalb ist insbesondere Letzteres für seine „Depotwirkung“ sehr geschätzt. Da die Dissoziationsgeschwindigkeit von der speziellen Koordination des Silbers in den beiden Verbindungen abhängt, müssen letztlich strukturelle Unterschiede im kristallinen Aufbau für die unterschiedliche biologische Aktivität verantwortlich gemacht werden. Dies ist insbesondere wichtig, da beide Verbindungen in wässrigen Medien unlöslich sind. Bisherige Aussagen zur Struktur des „Silbersulfanilamides“ (fußend auf Spektroskopie und Leitfähigkeitsstudien) waren alle falsch [2].

Da nun kristallographische Ergebnisse für „Silbersulfanilamid“ und Silbersulfadiazin [3] vorliegen, kann folgendes festgehalten werden: Während „Silbersulfanilamid“ von je zwei N und O in einer 2+2 Koordination tetraedrisch umgeben ist (Ag-O < Ag-N), liegt im Falle des Silbersulfadiazins eine fünffach Koordination vor (verzerrte trigonale Bipyramide, 4+1 Koordination). Man findet im letzten Fall drei Ag-N-Abstände (2.46 Å, 2.21 Å und 2.28 Å), einen Ag-O-Abstand (2.57 Å) und einen möglichen Ag-Ag Kontakt (2.91 Å). Man stellt also fest, dass im Silbersulfadiazin die drei kürzesten Abstände den Ag-N-Bindungen entsprechen. Somit ist Silbersulfadiazin tatsächlich ein Amid.

Man kann vermuten, dass die mehr kovalente Ag-N-Bindung langsamer dissoziiert als die mehr ionische Ag-O-Bindung. Da die letztere nun im Silbersulfanilamid deutlich stärker ist, wäre die unterschiedliche therapeutische Wirksamkeit strukturchemisch geklärt. Diese Deutung wird auch durch die IR Spektroskopie untermauert. Während das freie Sulfanilamin eine S=O-Schwingungsbande bei 1243 cm<sup>-1</sup> zeigt, liegt diese im Falle der Silberverbindung

bei  $1158\text{ cm}^{-1}$ , was für eine deutliche S-O-Ag Wechselwirkung spricht.

[1] C.L. Fox, S.M. Modak, *Antimicrob. Agents Chemother.* 1974, 5, 582

[2] A. Bult, H.B. Clasen, *J. Pharmaceutical Sci.* 1978, 67, 284

[3] N.C. Baenziger, A.W. Struss, *Inorg. Chem.* 1976, 15, 1807

Table 1. Crystal data and structure refinement for silver sulfanilamide.

Identification code	silver sulfanilamide	
Empirical formula	$\text{C}_6\text{H}_7\text{AgN}_2\text{O}_2\text{S}$	
Formula weight	279.07	
Temperature	273(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 10.856(5)\text{ Å}$	
	$b = 5.737(3)\text{ Å}$	$\beta = 92.111(5)^\circ$
	$c = 12.643(6)\text{ Å}$	
Volume	$786.8(7)\text{ Å}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	$1.544\text{ Mg/m}^3$	
Absorption coefficient	$2.723\text{ mm}^{-1}$	
F(000)	340	
Theta range for data collection	2.43 to $28.11^\circ$ .	
Index ranges	$-14 \leq h \leq 14$ , $-7 \leq k \leq 7$ , $-16 \leq l \leq 16$	
Reflections collected	6509	
Independent reflections	1840 [R(int) = 0.0432]	
Completeness to $\theta = 28.11^\circ$	95.6 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / restraints / parameters	1840 / 0 / 129	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.118	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0428, wR2 = 0.1413	
R indices (all data)	R1 = 0.0528, wR2 = 0.1572	
Largest diff. peak and hole	1.616 and $-0.807\text{ e.Å}^{-3}$	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for silver sulfanilamide.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ag	7956(1)	2435(1)	6992(1)	19(1)
N(1)	7071(3)	5295(5)	5584(3)	11(1)
S(1)	7432(1)	7718(2)	5475(1)	14(1)
O(1)	8750(3)	8102(7)	5432(3)	21(1)
O(2)	6934(4)	9325(6)	6389(3)	33(1)
N(2)	9972(4)	4003(7)	6461(3)	18(1)
C(1)	10628(4)	4819(8)	7362(4)	16(1)
C(2)	10357(5)	7022(9)	7760(4)	16(1)
C(3)	10892(5)	7734(9)	8725(5)	15(1)
C(4)	12025(4)	4129(8)	8861(4)	17(1)
C(5)	6722(4)	8687(8)	4271(3)	17(1)
C(6)	11487(5)	3388(8)	7906(4)	17(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for silver sulfanilamide.

Ag-O(2)#1	2.221(4)
Ag-O(2)#2	2.315(4)
Ag-N(2)	2.482(4)
Ag-N(1)	2.581(3)
Ag-Ag#2	3.3089(13)
N(1)-S(1)	1.452(3)
S(1)-O(1)	1.450(4)
S(1)-O(2)	1.589(4)
S(1)-C(5)	1.771(5)
N(2)-C(1)	1.401(6)
C(1)-C(2)	1.396(6)
C(1)-C(6)	1.403(6)
C(2)-C(3)	1.393(7)
C(3)-C(5)#5	1.381(7)
C(4)-C(6)	1.388(6)
C(4)-C(5)#5	1.400(6)
O(2)#1-Ag-O(2)#2	133.52(9)
O(2)#1-Ag-N(2)	129.22(13)
O(2)#2-Ag-N(2)	93.01(13)
O(2)#1-Ag-N(1)	96.02(12)
O(2)#2-Ag-N(1)	108.54(12)
N(2)-Ag-N(1)	83.83(13)
O(2)#1-Ag-Ag#3	132.58(10)
O(2)#2-Ag-Ag#3	42.06(10)
N(2)-Ag-Ag#3	94.04(10)
N(1)-Ag-Ag#3	66.89(8)
O(2)#1-Ag-Ag#2	44.29(10)
O(2)#2-Ag-Ag#2	93.98(10)
N(2)-Ag-Ag#2	134.32(9)
N(1)-Ag-Ag#2	135.20(8)
Ag#3-Ag-Ag#2	120.19(4)
S(1)-N(1)-Ag	125.37(19)
O(1)-S(1)-N(1)	114.8(2)
O(1)-S(1)-O(2)	107.6(2)
N(1)-S(1)-O(2)	112.7(2)
O(1)-S(1)-C(5)	108.6(2)

N(1)-S(1)-C(5)	105.7(2)
O(2)-S(1)-C(5)	107.1(2)
S(1)-O(2)-Ag#4	122.5(2)
S(1)-O(2)-Ag#3	111.31(19)
Ag#4-O(2)-Ag#3	93.65(15)
C(1)-N(2)-Ag	109.1(3)
C(2)-C(1)-N(2)	119.3(4)
C(2)-C(1)-C(6)	119.8(4)
N(2)-C(1)-C(6)	120.8(4)
C(3)-C(2)-C(1)	119.7(4)
C(5)#5-C(3)-C(2)	120.5(4)
C(6)-C(4)-C(5)#5	120.0(4)
C(3)#6-C(5)-C(4)#6	120.1(4)
C(4)#6-C(5)-S(1)	119.9(3)
C(4)-C(6)-C(1)	119.9(4)

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for silver sulfanilamide. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Ag	24(1)	16(1)	17(1)	-2(1)	-2(1)	-1(1)
N(1)	21(2)	3(2)	9(2)	1(1)	-8(1)	-1(1)
S(1)	17(1)	13(1)	13(1)	0(1)	-2(1)	2(1)
O(1)	17(2)	30(2)	17(2)	-3(2)	2(1)	4(2)
O(2)	44(2)	30(2)	26(2)	2(2)	5(2)	5(2)
N(2)	20(2)	21(2)	13(2)	-5(2)	3(2)	3(2)
C(1)	16(2)	18(2)	15(2)	2(2)	1(2)	-5(2)
C(2)	19(2)	16(2)	14(2)	2(2)	-1(2)	0(2)
C(3)	18(3)	11(2)	15(3)	-1(2)	2(2)	1(2)
C(4)	18(2)	15(2)	18(2)	3(2)	1(2)	1(2)
C(5)	22(2)	15(2)	14(2)	-3(2)	-1(2)	4(2)
C(6)	21(2)	15(2)	15(2)	-1(2)	2(2)	-2(2)

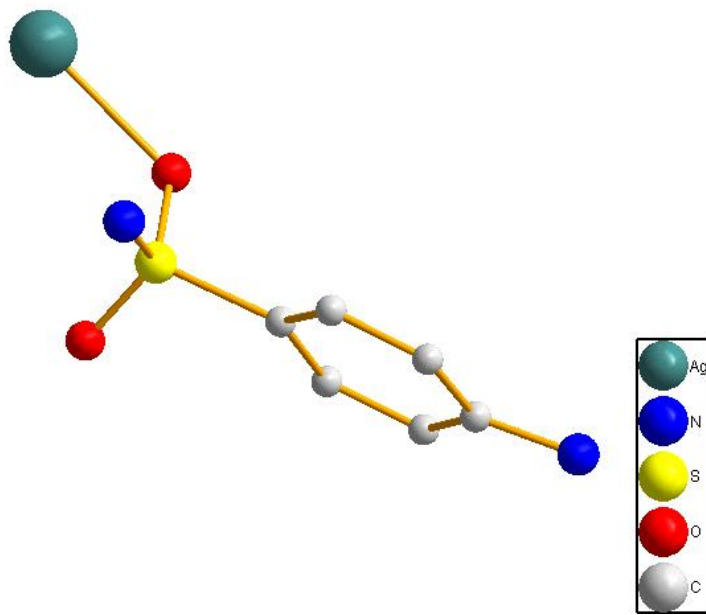


Abb. A.5.1: Die Molekülstruktur des Silbersulfanilamides

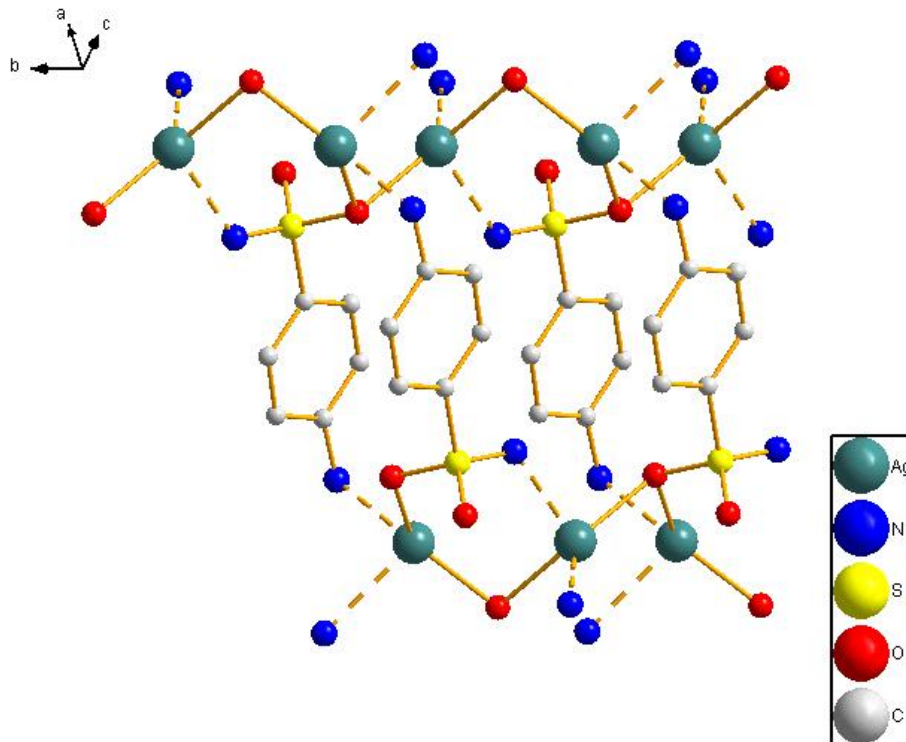


Abb. A.5.2: Das Silberkation ist tetraedrisch von zwei Sauerstoff und zwei Stickstoff-Atomen koordiniert.



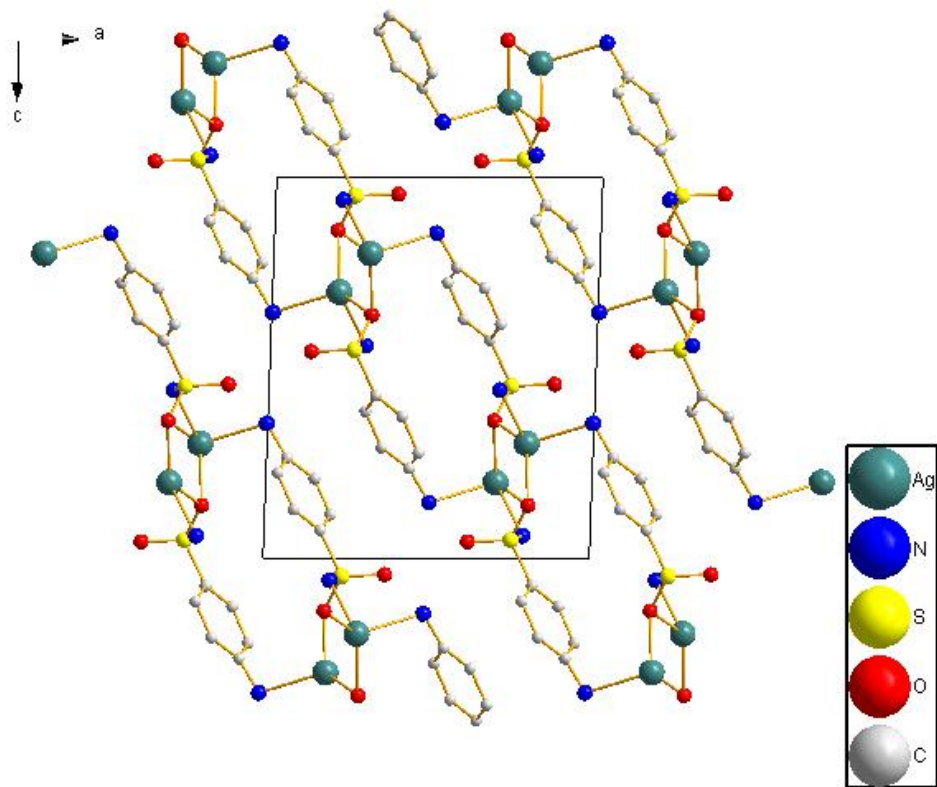


Abb. A.5.3: Die Kristallstruktur des Silbersulfanilamides entlang [010].

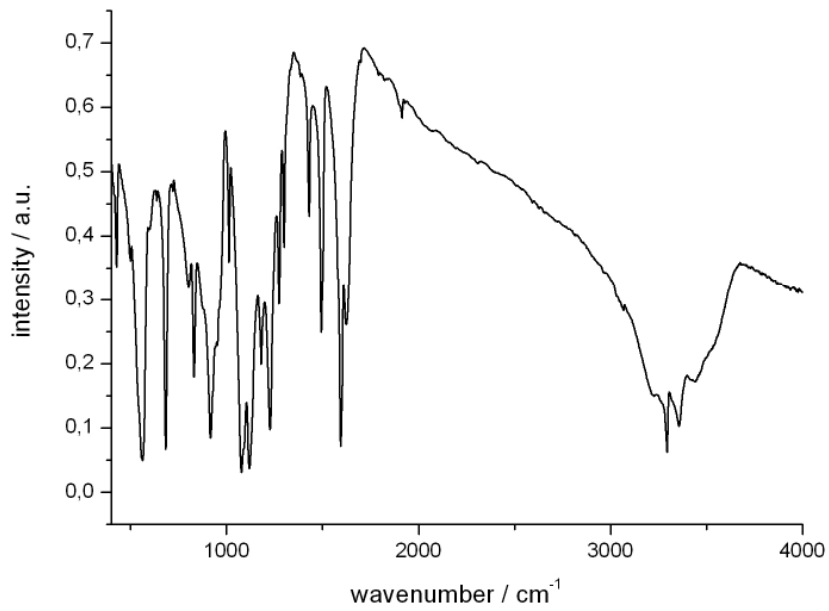


Abb. A.5.4: IR-Daten für Silbersulfanilamid

## A.6 [(NH<sub>4</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]AgI<sub>2</sub>

### Synthese

Die Ammonobase „AgNH<sub>2</sub>“ wurde in flüssigem NH<sub>3</sub> mit überschüssigem NH<sub>4</sub>I, einer starken Ammonosäure, zur Reaktion gebracht. Diese Reaktion ist sehr gut geeignet, explosives „AgNH<sub>2</sub>“ zu vernichten.

### Anmerkung

Die Verbindung ist farblos. Neben den eindimensionalen Strängen des komplexen Anions [AgI]<sub>2</sub><sup>-</sup> (kantenverknüpfte AgI<sub>4</sub> Tetraeder) liegt das Kation NH<sub>4</sub><sup>+</sup> vor. Dieses ist über zwei Positionen fehlgeordnet. Die lokalisierten H-Atome des Ammoniumkations verteilen sich auf doppelt so viele Lagen, welche aber nur zur Hälfte besetzt sind. Die vier NH<sub>3</sub> Moleküle, welches das Ammoniumkation quadratisch planar koordinieren sind komplett fehlgeordnet, die Position der H-Atome konnte nicht bestimmt werden. Der Abstand zwischen zwei NH<sub>4</sub><sup>+</sup> beträgt 3.16 Å. Der Abstand zwischen den N-Atomen des NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und der NH<sub>3</sub> Liganden beträgt 3.01 Å. Dieser Abstand ist etwas größer als in der tetraedrischen Baugruppe [NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> (2.95 Å) [1]. Somit ergeben sich entlang der c-Achse Stabpackungen von anionischem AgI<sub>2</sub> und kationischem NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

Ammoniakate von Ammoniumverbindungen wurden bereits gut untersucht [2]. Allerdings konnte bis dato keine quadratisch-planare Koordination festgestellt werden. Dies macht die hier diskutierte Verbindung einzigartig. In wie weit dies allerdings mit der Fehlordnung des NH<sub>4</sub><sup>+</sup> zusammenhängen kann, konnte nicht geklärt werden.

[1] I. Olovsson, Acta Chem. Scand. 1960, 14, 1466

[2] Th. Rossmeier, Dissertation Uni Regensburg, 2005

Table 1. Crystal data and structure refinement for  $(\text{NH}_4)\text{AgI}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$

Identification code	$(\text{NH}_4)\text{AgI}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$
Empirical formula	$\text{H}_{16} \text{Ag I}_2 \text{N}_5$
Formula weight	273.79
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	tetragonal
Space group	<i>I4/mcm</i>
Unit cell dimensions	$a = 13.617(4)$ Å $c = 6.339(4)$ Å
Volume	1175.4(9) Å <sup>3</sup>
Z	4
Absorption coefficient	17.188 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1920
Theta range for data collection	2.12 to 24.50°.
Index ranges	$-15 \leq h \leq 15$ , $-15 \leq k \leq 15$ , $-7 \leq l \leq 7$
Reflections collected	4351
Independent reflections	293 [R(int) = 0.0526]
Completeness to theta = 24.50°	100.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	293 / 0 / 20
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.146
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0248, wR2 = 0.0629
R indices (all data)	R1 = 0.0403, wR2 = 0.0698
Extinction coefficient	0.00000(18)
Largest diff. peak and hole	0.881 and -0.550 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $(\text{NH}_4)\text{AgI}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{\text{ij}}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
I(1)	3764(1)	1236(1)	0	42(1)
Ag(2)	5000	0	2500	44(1)
N(1)	5962(7)	3003(8)	0	76(3)
N(2)	5000	5000	10000	177(16)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for  $(\text{NH}_4)\text{AgI}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ .

I(1)-Ag(2)#1	2.8595(10)
Ag(2)-Ag(2)#4	3.1694(19)
Ag(2)#1-I(1)-Ag(2)	67.31(4)
I(1)#2-Ag(2)-I(1)#3	112.69(4)
I(1)#2-Ag(2)-I(1)#1	107.886(19)
I(1)#2-Ag(2)-Ag(2)#4	56.35(2)
I(1)#1-Ag(2)-Ag(2)#4	123.65(2)
Ag(2)#4-Ag(2)-Ag(2)#1	180.0

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $(\text{NH}_4)\text{AgI}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ . The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
I(1)	21(1)	21(1)	83(1)	0	0	4(1)
Ag(2)	22(1)	22(1)	86(1)	0	0	0
N(1)	46(6)	60(6)	121(10)	0	0	-19(5)
N(2)	149(19)	149(19)	230(50)	0	0	0

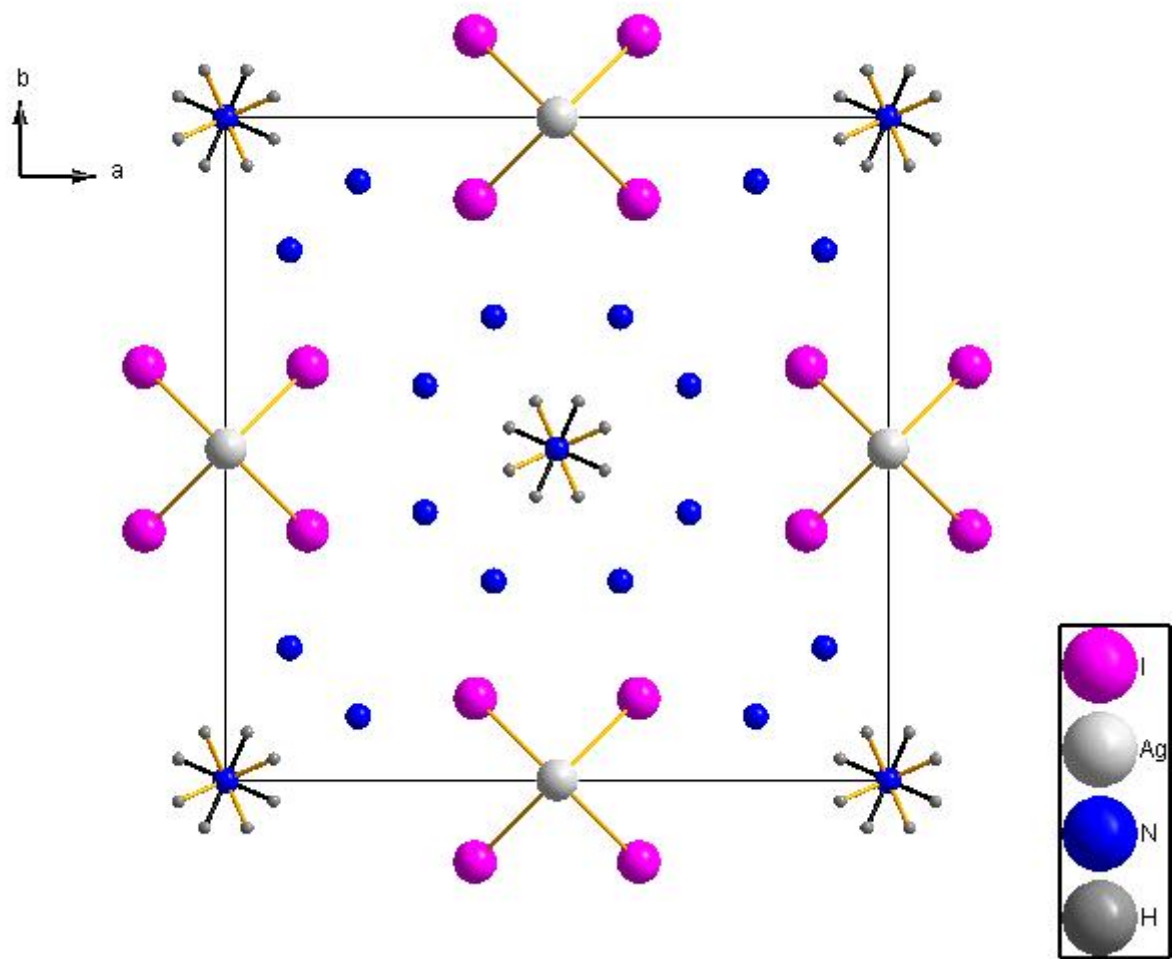


Abb. A6.1: Die Kristallstruktur von  $[(\text{NH}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{AgI}_2$  entlang  $[001]$

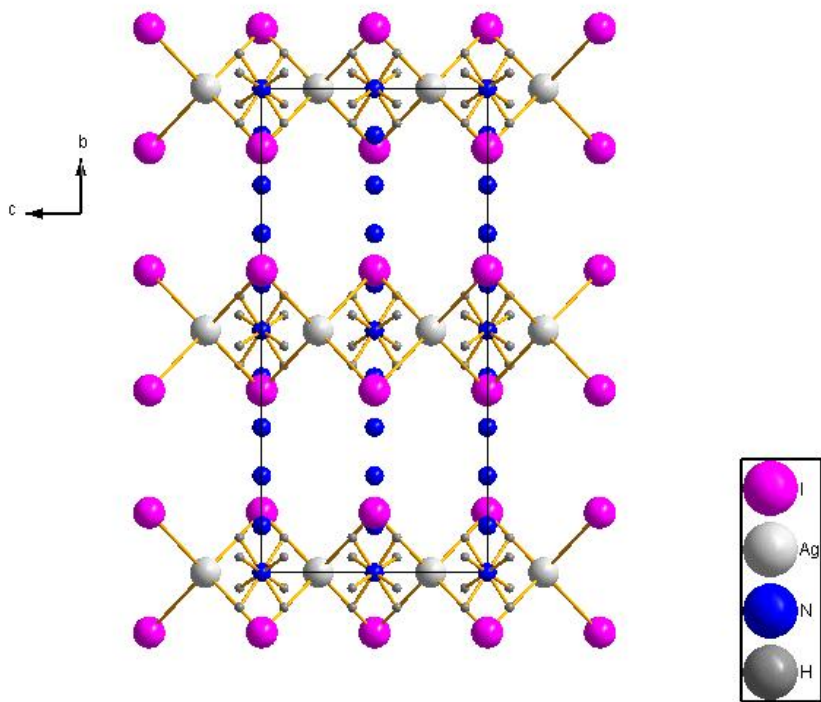


Abb. A6.2: Die Kristallstruktur von  $[(\text{NH}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{AgI}_2$  entlang  $[100]$

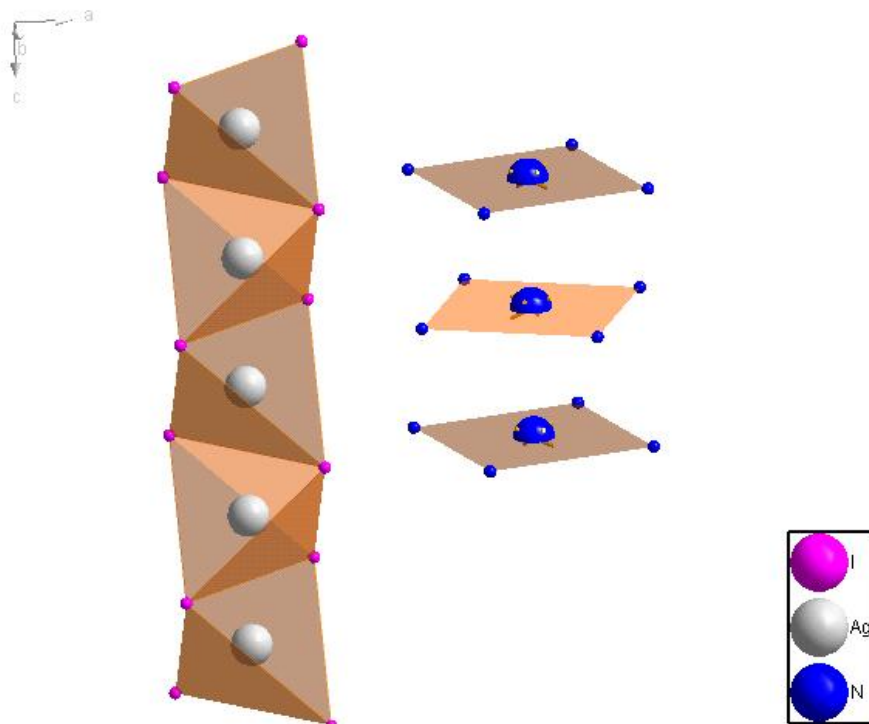


Abb. A6.3: Tetraedrische  $\text{AgI}_4$  und quadratisch-planare  $(\text{NH}_4)(\text{NH}_3)_4$  Baugruppen

### A.7 NaI×2NH<sub>3</sub>:

#### **Synthese**

Umsatz des teilweise zersetzten NaAg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit überschüssigem NH<sub>4</sub>I

#### Anmerkung

Die Verbindung NaAg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> war sehr labil. Sie zersetzte sich bereits bei Temperaturen > -40 °C. Es bildete sich ein schwarzer Feststoff, ein Silberspiegel und freies NaNH<sub>2</sub>. Da der schwarze Feststoff wahrscheinlich aus Knallsilber bestand wurde auch dieser Ansatz mit der Ammonobasae NH<sub>4</sub>I umgesetzt. Es konnten dabei Kristalle von NaI×2 NH<sub>3</sub> isoliert werden.



Table 1. Crystal data and structure refinement for NaI×2NH<sub>3</sub>.

Identification code	NaI×2NH <sub>3</sub>	
Empirical formula	H <sub>6</sub> I N <sub>2</sub> Na	
Formula weight	183.95	
Temperature	273(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 5.9595(7) Å	α = 109.488(2)°.
	b = 7.0987(11) Å	β = 98.363(2)°.
	c = 7.1097(9) Å	γ = 114.747(2)°.
Volume	242.81(6) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Absorption coefficient	6.498 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	168	
Theta range for data collection	3.22 to 35.13°.	
Index ranges	-9<=h<=9, -11<=k<=11, -11<=l<=11	
Reflections collected	3856	
Independent reflections	3430 [R(int) = 0.0163]	
Completeness to theta = 35.13°	91.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3430 / 3 / 75	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.112	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0276, wR2 = 0.0757	
R indices (all data)	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0764	
Absolute structure parameter	0.2(3)	
Extinction coefficient	0.014(2)	
Largest diff. peak and hole	1.726 and -1.860 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{NaI} \times 2\text{NH}_3$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	-3173(1)	7066(1)	11636(1)	14(1)
I(2)	-474(1)	4607(1)	6100(1)	14(1)
Na(1)	-27(15)	9405(12)	9047(11)	18(1)
Na(2)	-3658(13)	2244(12)	8678(11)	14(1)
N(1)	380(20)	13020(20)	11006(18)	12(2)
N(2)	-3930(20)	-1380(20)	6784(18)	9(2)
N(3)	-8010(20)	910(20)	6731(17)	12(2)
N(4)	4360(20)	10690(20)	10976(19)	8(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for NaI×2NH<sub>3</sub>.

---

I(1)-Na(1)	3.177(8)
I(2)-Na(2)	3.190(7)
I(2)-Na(1)	3.222(6)
Na(1)-N(2)#1	2.352(14)
Na(1)-N(1)	2.364(14)
Na(1)-N(4)	2.383(15)
Na(1)-N(3)#2	2.444(15)
Na(1)-Na(2)#1	3.557(2)
Na(1)-Na(2)#2	3.575(2)
Na(2)-N(3)	2.360(13)
Na(2)-N(2)	2.396(14)
Na(2)-N(1)#3	2.440(14)
Na(2)-N(4)#4	2.441(16)
Na(2)-Na(1)#3	3.557(2)
Na(2)-Na(1)#4	3.575(3)
N(1)-Na(2)#1	2.440(14)
N(2)-Na(1)#3	2.352(14)
N(3)-Na(1)#4	2.444(15)
Na(1)-I(1)-Na(2)	89.50(16)
Na(2)-I(2)-Na(1)	89.37(18)
N(2)#1-Na(1)-N(1)	85.0(5)
N(2)#1-Na(1)-N(4)	167.8(6)
N(1)-Na(1)-N(4)	92.0(5)
N(2)#1-Na(1)-N(3)#2	84.3(4)
N(1)-Na(1)-N(3)#2	89.2(5)
N(4)-Na(1)-N(3)#2	83.8(5)
N(2)#1-Na(1)-I(1)	90.7(4)
N(1)-Na(1)-I(1)	93.6(4)
N(4)-Na(1)-I(1)	101.3(4)
N(3)#2-Na(1)-I(1)	174.0(4)
N(2)#1-Na(1)-I(2)	93.6(4)
N(1)-Na(1)-I(2)	175.5(5)
N(4)-Na(1)-I(2)	88.5(4)
N(3)#2-Na(1)-I(2)	86.3(3)
I(1)-Na(1)-I(2)	90.73(19)

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{NaI} \times 2\text{NH}_3$ . The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^* U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
I(1)	16(1)	13(1)	14(1)	6(1)	6(1)	7(1)
I(2)	16(1)	13(1)	12(1)	6(1)	5(1)	7(1)
Na(1)	22(3)	15(3)	19(2)	5(2)	9(2)	13(2)
Na(2)	8(2)	17(2)	17(2)	11(2)	4(2)	4(2)
N(1)	8(3)	13(4)	11(4)	3(3)	2(3)	5(3)
N(2)	8(3)	8(4)	9(3)	3(3)	3(3)	3(3)
N(3)	12(3)	15(4)	11(3)	5(3)	3(3)	10(3)
N(4)	7(4)	5(4)	10(4)	5(3)	2(3)	1(3)

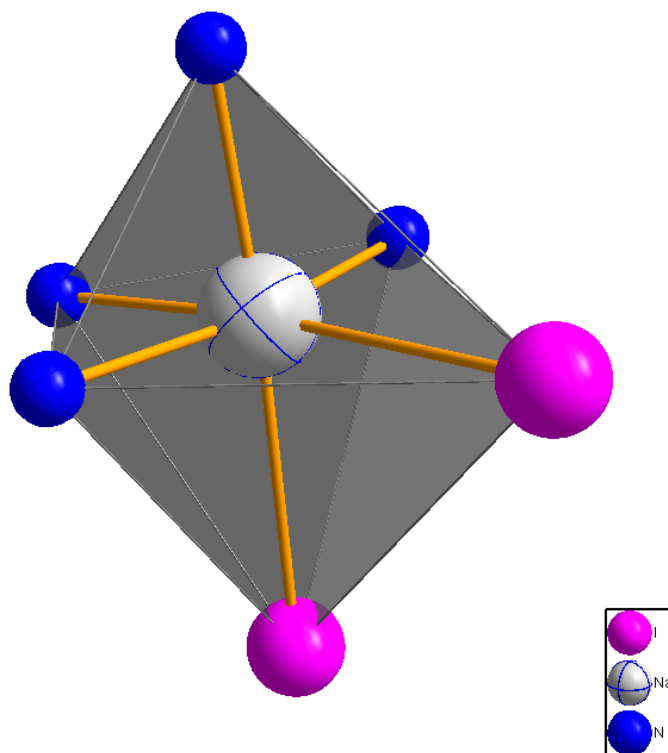


Abb. A.7.1: Koordination um das Natriumion: zwei Iodanionen und vier Stickstoffatome erzeugen eine oktaedrische Umgebung

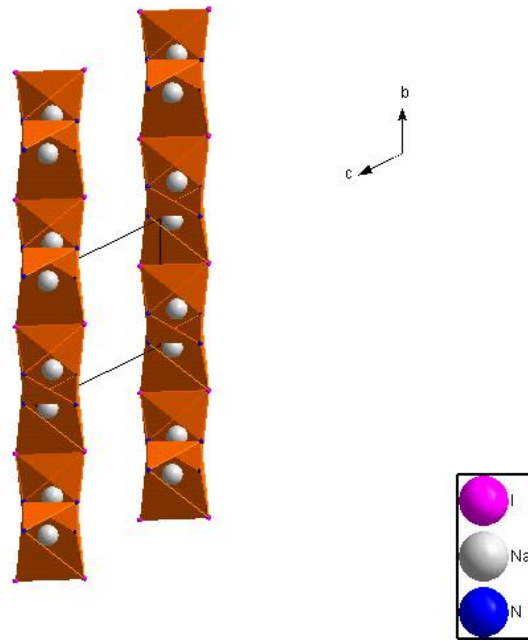


Abb. A.7.2: Die Oktaeder (Abb.7.1) sind kantenverknüpft und bilden entlang [100] eine zweidimensionale Schichtstruktur

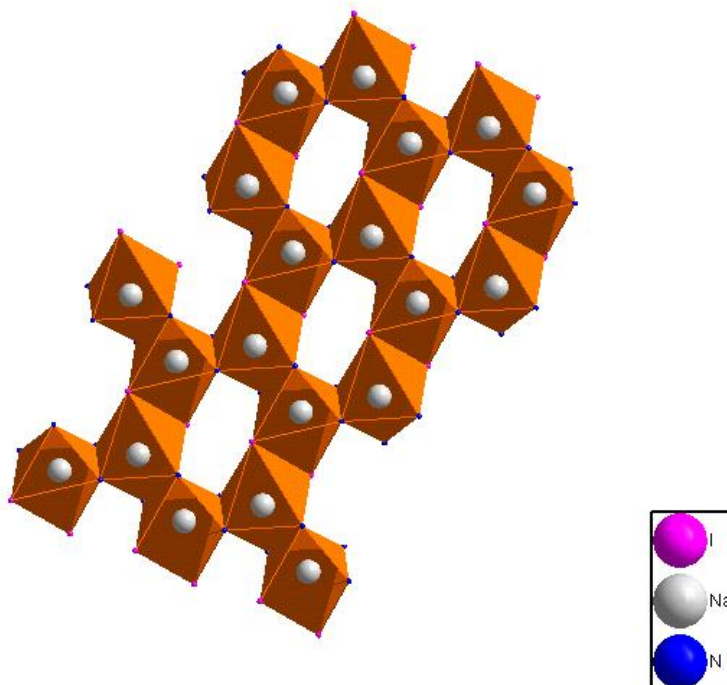


Abb. A.7.3: Blick auf eine isolierte Schicht kantenverknüpfter Oktaeder

## A.8 Oxamidphenylhydrazin (bzw. Cyanphenylhydrazin bzw. Oxaldiimidsäurephenylhydrazid (C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>))

### Synthese

Molekulares NCNCO wurde bei -78 °C in reinem, überschüssigem Phenylhydrazin gelöst. Die Lösung wurde auf RT erwärmt und mehrere Tage gelagert. Es wurden farblose Einkristalle isoliert, die in einem unbekanntem amorphen Feststoff eingelagert waren.

### Anmerkung

Im Rahmen der Untersuchungen des NC-NCO (Cyanisocyanat) wurde versucht, weitere kristallographische Daten zu erhalten. Da für das reine NCNCO keine Einkristalle erhalten wurden, blieb nur der Versuch Addukte zu bilden. Während die meisten Reaktionen scheiterten und nur amorphe Zersetzungsprodukte lieferten, konnte durch Umsatz mit Phenylhydrazin ein kristallines Umwandlungsprodukt isoliert werden.

Da per Mol Phenylhydrazin eine CN-Gruppe ins Molekül mit eingebaut wurde, kann daraus geschlossen werden, dass das NC-NCO an der C-N Einfachbindung einen Bindungsbruch erleidet. Somit zeigt das Interpseudohalogen NC-NCO teilweise die gleiche chemische Reaktivität wie HCN oder (CN)<sub>2</sub> [1]. Auch in diesen Fällen soll es zur Bildung des Oxamidphenylhydrazins kommen.



Aus der Strukturanalyse geht hervor, dass das Molekül hauptsächlich durch ein konjugiertes  $\pi$ -System charakterisiert ist. Die zentrale Baugruppe N=C-C=N korrespondiert mit den Hydrazin-Baugruppen. Winkel und Abstände sind mit denen der bekannten Verbindung 1,1',3,3'-tetraphenlyoxaldiamidrazon vergleichbar [2]. Da die Zelle nur 2 Moleküle enthält, beinhaltet jedes Molekül ein Symmetriezentrum, welches mit dem kristallographischen Inversionszentrum zusammenfällt. Die Geometrie des Moleküls im festen Zustand entspricht der trans-trans-Konfiguration.

[1] E. von Meyer, A. Senf, J. prakt. Chem., 1945, 35, 513

[2] R.L. Harlow, S.H. Simonsen, J. Cryst. Mol. Struct. 1975, 5, 287

Table 1. Crystal data and structure refinement for C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>.

Identification code	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub>	
Empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub>	
Formula weight	265.25	
Temperature	273(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	<i>P</i> -1	
Unit cell dimensions	a = 6.1043(18) Å	α = 86.327(6)°.
	b = 10.486(3) Å	β = 80.953(7)°.
	c = 10.817(3) Å	γ = 77.928(6)°.
Volume	668.3(3) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.318 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.093 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	274	
Theta range for data collection	1.91 to 27.00°.	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -13 ≤ k ≤ 13, -13 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	6545	
Independent reflections	2912 [R(int) = 0.0518]	
Completeness to theta = 27.00°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2912 / 0 / 199	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.164	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0921, wR2 = 0.2622	
R indices (all data)	R1 = 0.1459, wR2 = 0.2869	
Largest diff. peak and hole	0.623 and -0.335 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_6$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
N(10)	2302(7)	902(4)	4921(4)	24(1)
C(11)	1165(7)	-55(4)	4683(4)	22(1)
N(12)	2018(6)	-1026(3)	3986(3)	23(1)
N(13)	4214(6)	-1078(4)	3405(3)	23(1)
C(14)	5276(7)	-2166(4)	2692(4)	21(1)
C(15)	7534(8)	-2259(4)	2154(4)	26(1)
C(16)	8595(8)	-3278(5)	1382(4)	30(1)
C(17)	7446(8)	-4225(5)	1143(4)	30(1)
C(18)	5214(8)	-4125(4)	1669(4)	27(1)
C(19)	4105(8)	-3114(4)	2446(4)	24(1)
N(20)	2406(6)	-140(4)	878(4)	25(1)
C(21)	1198(7)	-353(4)	-55(4)	21(1)
N(22)	1978(6)	-1043(3)	-1015(3)	21(1)
N(23)	4226(6)	-1682(3)	-1072(3)	22(1)
C(24)	5197(7)	-2398(4)	-2136(4)	21(1)
C(25)	7500(7)	-2978(4)	-2244(4)	23(1)
C(26)	8511(8)	-3746(4)	-3253(4)	26(1)
C(27)	7275(8)	-3950(4)	-4177(4)	25(1)
C(28)	5004(8)	-3361(4)	-4067(4)	25(1)
C(29)	3946(7)	-2601(4)	-3060(4)	20(1)



Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>.

---

N(10)-C(11)	1.391(6)
C(11)-N(12)	1.277(6)
C(11)-C(11)#1	1.463(9)
N(12)-N(13)	1.379(5)
N(13)-C(14)	1.401(6)
C(14)-C(15)	1.395(6)
C(14)-C(19)	1.401(6)
C(15)-C(16)	1.383(6)
C(16)-C(17)	1.388(7)
C(17)-C(18)	1.376(6)
C(18)-C(19)	1.386(6)
N(20)-C(21)	1.394(5)
C(21)-N(22)	1.275(5)
C(21)-C(21)#2	1.486(8)
N(22)-N(23)	1.389(5)
N(23)-C(24)	1.396(5)
C(24)-C(25)	1.400(6)
C(24)-C(29)	1.401(6)
C(25)-C(26)	1.383(6)
C(26)-C(27)	1.395(6)
C(27)-C(28)	1.384(6)
C(28)-C(29)	1.383(6)
N(12)-C(11)-N(10)	125.0(4)
N(12)-C(11)-C(11)#1	118.3(5)
N(10)-C(11)-C(11)#1	116.7(5)
C(11)-N(12)-N(13)	115.9(4)
N(12)-N(13)-C(14)	118.1(4)
C(15)-C(14)-C(19)	119.4(4)
C(15)-C(14)-N(13)	118.5(4)
C(19)-C(14)-N(13)	122.0(4)
C(16)-C(15)-C(14)	120.1(4)
C(15)-C(16)-C(17)	120.8(4)
C(18)-C(17)-C(16)	119.0(4)
N(22)-C(21)-N(20)	126.4(4)
N(22)-C(21)-C(21)#2	117.2(5)
N(20)-C(21)-C(21)#2	116.3(5)

C(21)-N(22)-N(23)	115.0(3)
N(22)-N(23)-C(24)	117.3(3)
N(23)-C(24)-C(25)	117.9(4)
N(23)-C(24)-C(29)	122.8(4)
C(25)-C(24)-C(29)	119.3(4)
C(26)-C(25)-C(24)	119.9(4)

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_6$ . The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
N(10)	20(2)	26(2)	26(2)	-6(2)	1(2)	-5(2)
C(11)	24(2)	23(2)	18(2)	1(2)	-9(2)	-1(2)
N(12)	20(2)	25(2)	22(2)	0(2)	-2(2)	-3(2)
N(13)	19(2)	26(2)	26(2)	-5(2)	-7(2)	-5(2)
C(14)	22(2)	21(2)	19(2)	3(2)	-6(2)	-1(2)
C(15)	24(2)	28(2)	25(2)	-2(2)	-6(2)	-5(2)
C(16)	19(2)	39(3)	31(2)	-4(2)	2(2)	-6(2)
C(17)	30(3)	28(2)	30(2)	-6(2)	-2(2)	1(2)
C(18)	26(2)	26(2)	27(2)	1(2)	-3(2)	-3(2)
C(19)	23(2)	23(2)	25(2)	-1(2)	-6(2)	-4(2)
N(20)	19(2)	31(2)	23(2)	-9(2)	-6(2)	2(2)
C(21)	20(2)	23(2)	20(2)	0(2)	-4(2)	-5(2)
N(22)	18(2)	22(2)	21(2)	-5(2)	-2(1)	0(1)
N(23)	19(2)	24(2)	22(2)	-7(2)	-4(1)	-1(2)
C(24)	22(2)	19(2)	21(2)	-1(2)	-1(2)	-3(2)
C(25)	18(2)	25(2)	25(2)	-5(2)	-4(2)	-3(2)
C(26)	22(2)	25(2)	29(2)	-4(2)	1(2)	-2(2)
C(27)	27(2)	24(2)	26(2)	-8(2)	3(2)	-8(2)
C(28)	27(2)	24(2)	26(2)	-3(2)	-6(2)	-9(2)
C(29)	18(2)	20(2)	23(2)	-1(2)	-2(2)	-5(2)

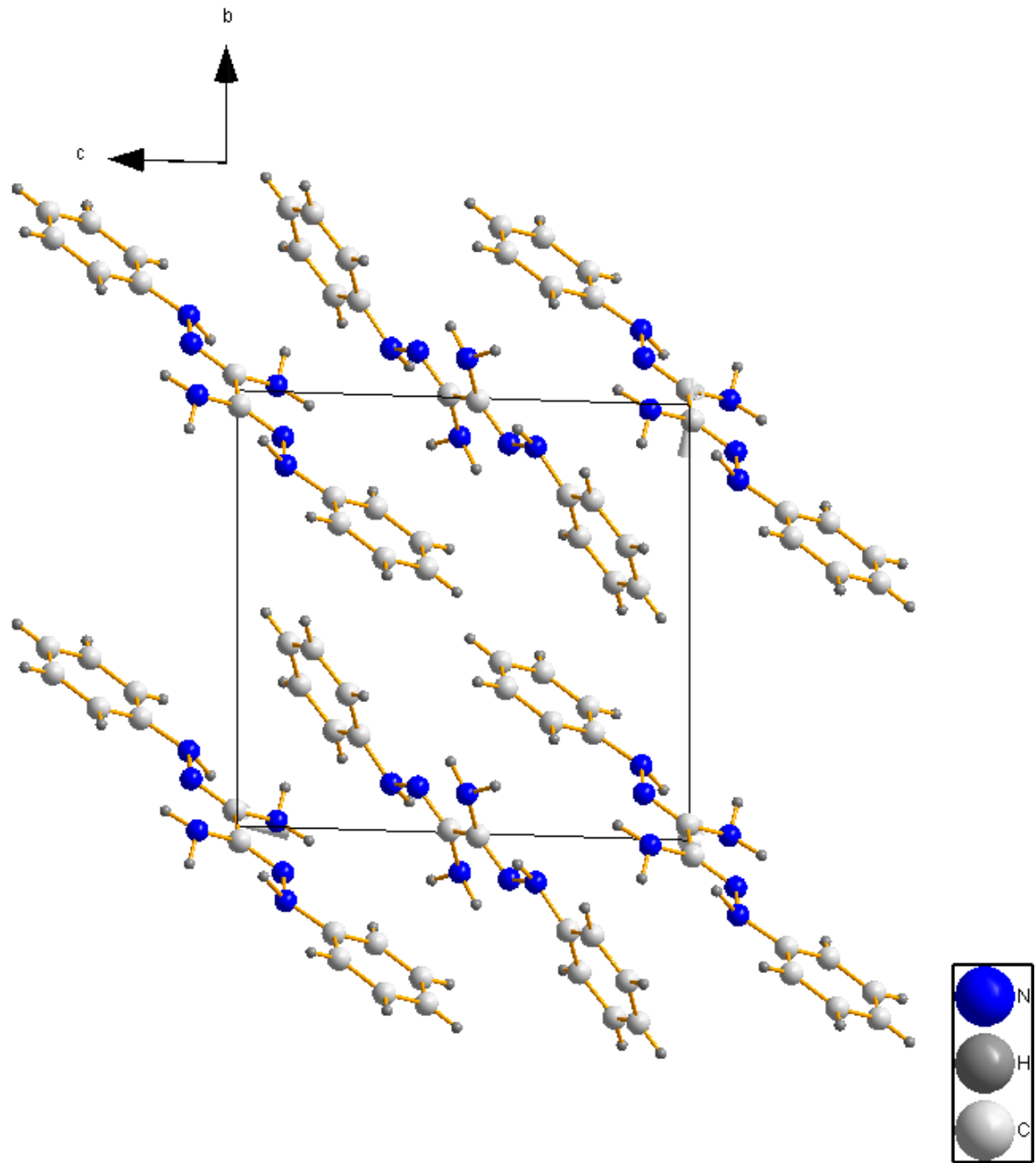


Abb. A.8.1: Die Packung des molekularen Cyanphenylhydrazins im Festkörper

## **A.9 LiNH<sup>t</sup>Bu**

### **Synthese**

Umsatz von  $\text{Li}_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4$  mit  $\text{SiCl}_4$  in Toluol. Unbekannte Reaktion.

### **Anmerkungen**

Das Auftreten dieses Produktes kann bisher nicht erklärt werden. Es kann nur im Rahmen einer komplexen Zerfalls- bzw. Umlagerungsreaktion gebildet worden sein. Versuche diesen Reaktionsmechanismus aufzuklären wurden nicht unternommen.

Das Molekül liegt kristallographisch als Oktamer vor.

Table 1. Crystal data and structure refinement for LiNH<sup>t</sup>Bu.

Identification code	LiNH <sup>t</sup> Bu	
Empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> Li <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	
Formula weight	312.25	
Temperature	273(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 24.24(5) Å	
	b = 11.449(5) Å	β = 115.552(5)°.
	c = 18.369(2) Å	
Volume	4599(10) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	0.902 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.051 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1376	
Theta range for data collection	1.86 to 17.50°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -9 ≤ k ≤ 9, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	2819	
Independent reflections	2819 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 17.50°	100.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2819 / 12 / 212	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.706	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0889, wR2 = 0.2396	
R indices (all data)	R1 = 0.1099, wR2 = 0.2552	
Largest diff. peak and hole	0.294 and -0.262 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{LiNH}^t\text{Bu}$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
N(1)	4641(2)	-640(3)	8086(2)	53(1)
C(1)	4456(2)	-1561(5)	8499(3)	65(2)
C(11)	4981(3)	-1891(5)	9320(3)	103(2)
C(12)	4259(3)	-2636(5)	7956(4)	106(2)
C(13)	3907(3)	-1148(4)	8662(3)	92(2)
N(2)	3791(2)	246(3)	6219(2)	59(1)
C(2)	3229(2)	-357(6)	5676(3)	71(2)
C(21)	3368(3)	-1521(6)	5374(3)	103(2)
C(22)	2832(2)	-599(5)	6126(3)	86(2)
C(23)	2861(2)	398(6)	4935(3)	107(2)
N(3)	4520(2)	2984(3)	6536(2)	66(1)
C(3)	4311(3)	4031(4)	6016(4)	70(2)
C(31)	4819(3)	4536(5)	5830(4)	100(2)
C(32)	3764(3)	3765(4)	5225(4)	94(2)
C(33)	4132(3)	4970(4)	6469(3)	85(2)
N(4)	3876(2)	2050(3)	7699(2)	60(1)
C(4)	3309(3)	2578(5)	7678(3)	75(2)
C(41)	3459(3)	3689(5)	8195(4)	103(2)
C(42)	2974(2)	1724(5)	8001(3)	85(2)
C(43)	2879(3)	2872(5)	6806(4)	100(2)
Li(1)	3893(4)	339(6)	7384(5)	57(2)
Li(2)	3823(3)	1955(7)	6545(5)	68(3)
Li(3)	5479(4)	-762(7)	8073(5)	67(3)
Li(4)	4567(4)	3021(7)	7662(5)	74(3)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for LiNH<sup>t</sup>Bu..

---

N(1)-C(1)	1.477(6)
N(1)-Li(3)#1	2.026(9)
N(1)-Li(3)	2.048(10)
N(1)-Li(1)	2.046(9)
N(2)-C(2)	1.468(6)
N(2)-Li(3)#1	2.042(9)
N(2)-Li(2)	2.037(10)
N(2)-Li(1)	2.049(9)
N(3)-C(3)	1.480(6)
N(3)-Li(4)	2.022(10)
N(3)-Li(4)#1	2.062(10)
N(3)-Li(2)	2.065(9)
N(4)-C(4)	1.488(6)
N(4)-Li(4)	2.036(10)
N(4)-Li(1)	2.047(9)
N(4)-Li(2)	2.070(10)
C(43)-Li(2)	2.741(11)
Li(1)-Li(2)	2.367(11)
Li(1)-Li(3)#1	2.390(11)
Li(1)-Li(4)	3.412(11)
Li(2)-Li(4)	2.400(12)
Li(2)-Li(3)#1	3.464(11)
Li(3)-N(2)#1	2.042(9)
Li(3)-N(1)#1	2.026(9)
Li(3)-Li(3)#1	2.369(17)
Li(4)-N(3)#1	2.062(10)
Li(4)-Li(4)#1	2.414(18)
C(1)-N(1)-Li(3)#1	123.5(4)
C(1)-N(1)-Li(3)	118.7(3)
Li(3)#1-N(1)-Li(3)	71.1(4)
C(1)-N(1)-Li(1)	109.4(4)
Li(3)#1-N(1)-Li(1)	71.9(3)
Li(3)-N(1)-Li(1)	130.1(4)

---



Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{LiNH}^t\text{Bu}$ . The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
N(1)	57(3)	54(3)	55(3)	16(2)	31(2)	4(2)
C(1)	64(4)	68(4)	75(5)	22(4)	42(4)	24(3)
C(11)	94(5)	129(5)	93(5)	56(4)	49(4)	35(4)
C(12)	145(6)	48(4)	162(6)	17(4)	102(5)	1(4)
C(13)	97(5)	96(5)	111(5)	49(4)	71(4)	31(4)
N(2)	41(3)	71(3)	51(3)	-3(2)	7(2)	-13(2)
C(2)	55(4)	111(5)	43(4)	4(4)	18(4)	-18(4)
C(21)	94(5)	127(6)	79(5)	-43(4)	28(4)	-43(4)
C(22)	64(4)	123(5)	62(4)	2(3)	19(3)	-35(4)
C(23)	63(4)	190(7)	55(4)	26(4)	13(4)	-18(4)
N(3)	80(3)	38(3)	98(3)	20(2)	58(3)	4(2)
C(3)	110(5)	48(4)	89(5)	-3(4)	77(5)	1(4)
C(31)	153(6)	68(4)	124(6)	-5(3)	104(5)	-17(4)
C(32)	134(6)	70(4)	100(6)	-2(4)	70(5)	7(4)
C(33)	132(5)	56(4)	92(5)	18(3)	72(4)	16(3)
N(4)	57(3)	47(3)	95(3)	6(2)	51(3)	7(2)
C(4)	76(4)	75(4)	102(5)	8(3)	65(4)	2(4)
C(41)	105(3)	102(3)	121(3)	-4(3)	65(3)	8(2)
C(42)	77(4)	95(4)	110(5)	18(4)	67(4)	6(4)
C(43)	93(3)	110(3)	108(3)	24(2)	54(2)	15(2)
Li(1)	59(5)	57(5)	60(6)	12(4)	30(5)	0(4)
Li(2)	48(5)	76(6)	89(7)	28(5)	37(5)	11(5)
Li(3)	82(7)	62(5)	56(6)	8(4)	30(5)	7(5)

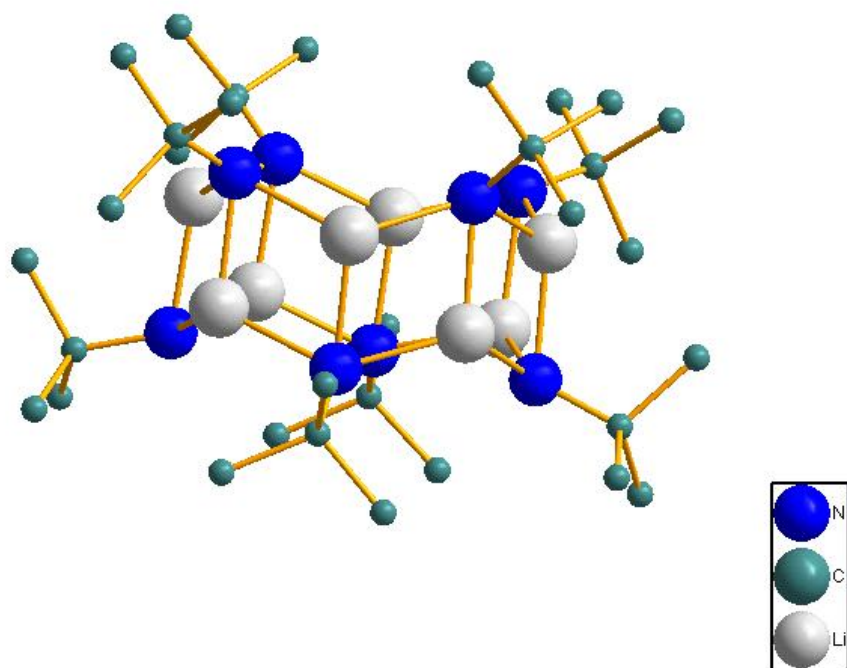


Abb. A.9.1: Die Molekülstruktur des Oktamers  $[\text{LiNH}^t\text{Bu}]_8$

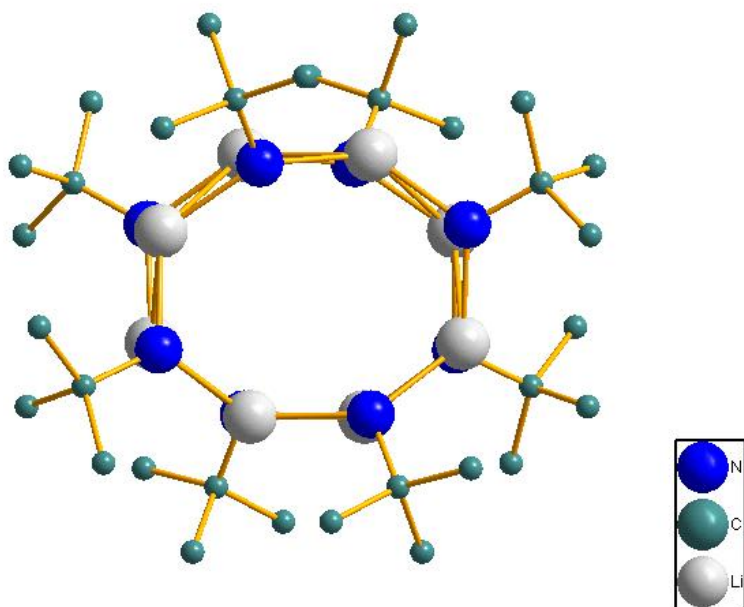


Abb. A.9.2: Die Molekülstruktur des Oktamers  $[\text{LiNH}^t\text{Bu}]_8$

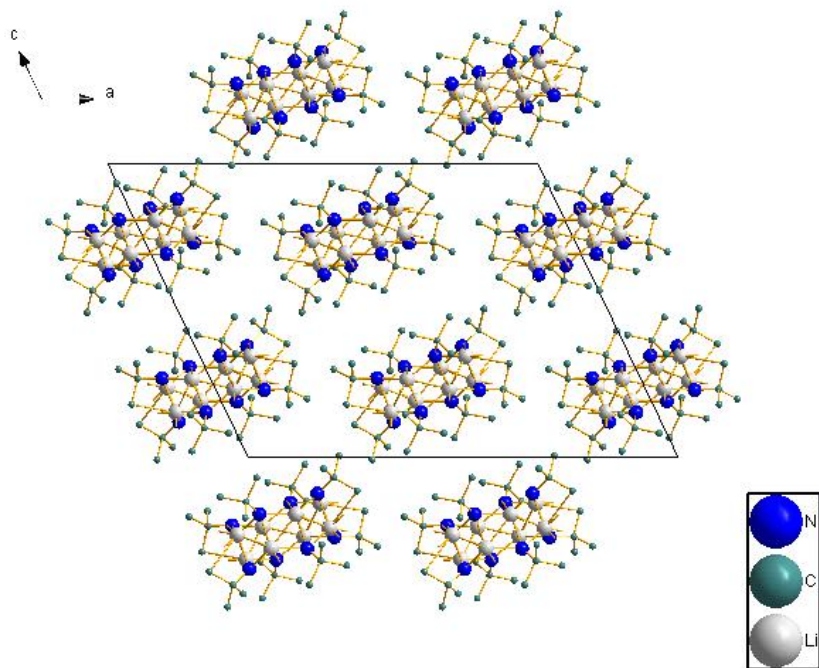


Abb. A.9.3: Die Packung des [LiNH<sup>t</sup>Bu]<sub>8</sub> im Festkörper entlang [010].

## **A.10 PMO (1-phenyl-3-methyl-2-phospholene-1-oxide)**

### **Synthese**

Kommerzielles PMO ist durch Hydrolyse stark verunreinigt. Es kann durch Umkristallisierung aus siedendem Toluol gereinigt werden. Die eigene Synthese erfolgte nach [1].

### **Anmerkung**

PMO ist ein wichtiger Katalysator in der organischen Chemie. Man verwendet ihn zur katalytischen Synthese von Carbodiimiden.

[1] K Moedritzer, R.E Miller, Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem. 1978, C8, 167

Table 1. Crystal data and structure refinement for PMO.

Identification code	PMO	
Empirical formula	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O P	
Formula weight	192.20	
Temperature	273(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub>	
Unit cell dimensions	a = 6.1537(10) Å	
	b = 7.7388(12) Å	β = 95.455(4)°.
	c = 10.8037(17) Å	
Volume	512.17(14) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.246 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.225 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	204	
Theta range for data collection	1.89 to 34.02°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	8079	
Independent reflections	4098 [R(int) = 0.0214]	
Completeness to theta = 34.02°	99.4 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4098 / 1 / 170	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.976	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0482, wR2 = 0.1295	
R indices (all data)	R1 = 0.0532, wR2 = 0.1376	
Absolute structure parameter	-0.12(9)	
Largest diff. peak and hole	0.616 and -0.222 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for PMO.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{\text{ij}}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
P(1)	4886(1)	4809(1)	8160(1)	28(1)
C(1)	3961(2)	6376(2)	6988(1)	23(1)
O(1)	7292(2)	4968(2)	8449(1)	42(1)
C(2)	4849(3)	8697(2)	5623(2)	29(1)
C(3)	2747(3)	8623(2)	5023(2)	30(1)
C(4)	1825(2)	6354(2)	6414(2)	26(1)
C(5)	1228(2)	7462(2)	5428(2)	30(1)
C(6)	5459(2)	7567(2)	6599(2)	26(1)
C(7)	2325(3)	2190(2)	8375(1)	28(1)
C(8)	1843(3)	3323(2)	9453(2)	31(1)
C(9)	3816(3)	2772(2)	7649(1)	30(1)
C(10)	3188(4)	4964(3)	9456(2)	43(1)
C(11)	1114(4)	523(3)	8192(2)	45(1)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for PMO.

---

P(1)-O(1)	1.4886(14)
P(1)-C(9)	1.7765(17)
P(1)-C(1)	1.8055(16)
P(1)-C(10)	1.8283(19)
C(1)-C(6)	1.396(2)
C(1)-C(4)	1.399(2)
C(2)-C(3)	1.392(2)
C(2)-C(6)	1.394(2)
C(4)-C(5)	1.390(2)
C(7)-C(9)	1.341(2)
C(7)-C(11)	1.493(3)
C(7)-C(8)	1.510(2)
C(8)-C(10)	1.516(3)
O(1)-P(1)-C(9)	118.07(9)
O(1)-P(1)-C(1)	109.40(8)
C(9)-P(1)-C(1)	107.16(7)
O(1)-P(1)-C(10)	117.62(10)
C(9)-P(1)-C(10)	94.27(9)
C(1)-P(1)-C(10)	109.13(9)
C(6)-C(1)-C(4)	119.60(14)
C(6)-C(1)-P(1)	118.76(11)
C(4)-C(1)-P(1)	121.53(12)
C(3)-C(2)-C(6)	119.83(14)
C(2)-C(3)-C(5)	120.11(15)
C(5)-C(4)-C(1)	120.06(14)
C(4)-C(5)-C(3)	120.04(14)
C(2)-C(6)-C(1)	120.28(14)
C(9)-C(7)-C(11)	124.99(16)
C(9)-C(7)-C(8)	116.88(16)
C(11)-C(7)-C(8)	118.13(15)
C(7)-C(8)-C(10)	109.92(14)
C(7)-C(9)-P(1)	111.72(12)
C(8)-C(10)-P(1)	107.18(12)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for PMO. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^* U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
P(1)	35(1)	25(1)	24(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
C(1)	24(1)	21(1)	26(1)	-2(1)	4(1)	0(1)
O(1)	38(1)	44(1)	41(1)	4(1)	-11(1)	2(1)
C(2)	28(1)	26(1)	34(1)	3(1)	9(1)	-1(1)
C(3)	31(1)	29(1)	33(1)	6(1)	7(1)	6(1)
C(4)	24(1)	24(1)	33(1)	-2(1)	3(1)	-1(1)
C(5)	24(1)	31(1)	36(1)	2(1)	3(1)	4(1)
C(6)	23(1)	25(1)	30(1)	-1(1)	6(1)	-1(1)
C(7)	36(1)	24(1)	25(1)	3(1)	6(1)	4(1)
C(8)	35(1)	35(1)	24(1)	0(1)	6(1)	8(1)
C(9)	42(1)	23(1)	25(1)	0(1)	9(1)	3(1)
C(10)	71(1)	33(1)	26(1)	-5(1)	14(1)	-3(1)
C(11)	63(1)	32(1)	42(1)	-1(1)	19(1)	-10(1)

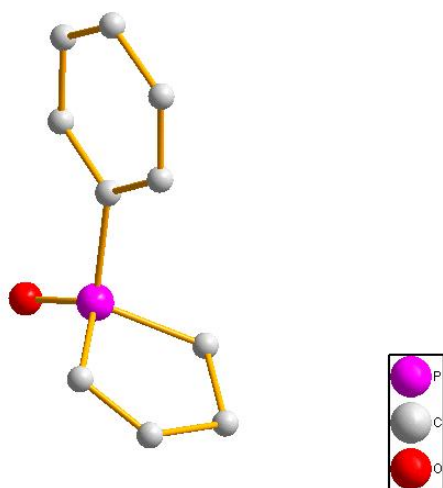


Abb. A.10.1: Die Molekülstruktur des PMO



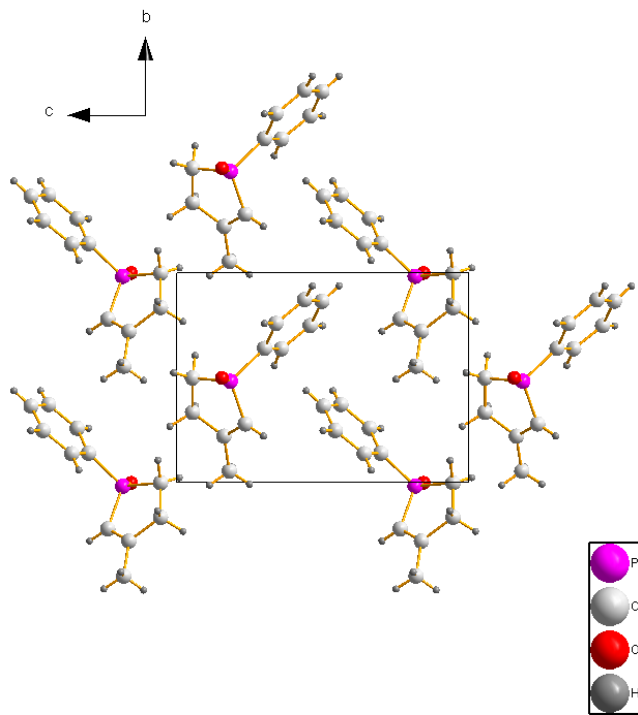


Abb. A.10.2: Die Packung des PMO im Festkörper

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Dissertation unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel selbstständig angefertigt und bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Carsten Ludwig Schmidt