

**Ammonolysereaktionen von
ternären Thiovanadaten und Übergangsmetallthiocyanaten**

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2003

vorgelegt von

Irina Jakovleva

Tag der mündlichen Prüfung: 21.05.03

Dekan: Prof. Dr. H. Probst

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. J. Strähle

2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Schweda

Für Anna, meine Eltern und Omi

Die vorliegende Arbeit wurde von September 1999 bis Mai 2003 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen angefertigt.

Meinem Doktorvater

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Joachim Strähle

danke ich sehr herzlich für das Thema dieser Arbeit, die angenehmen Arbeitsbedingungen, die ständige Gesprächsbereitschaft und für die Freiheit bei der Bearbeitung des Themas.

Ganz ohne Hilfe geht es nicht. ...

deshalb möchte ich mich ganz herzlich bedanken bei

allen Kolleginnen und Kollegen, die zu einem freundschaftlichen und angenehmen Arbeitsklima beitragen.

Frau E. Niquet für ihren Beistand bei den anfänglichen Problemen mit Ämtern und Verwaltung und weiterer Hilfe im Uni-Alltag,

Frau Dr. C. Maichle-Mössmer für die Einführung in die Röntgenstrukturanalyse und zahlreichen Gespräche beruflichen und privaten Inhalts sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit,

Herrn M. Richter für die Unterstützung bei den Einkristallmessungen sowie den Strukturösungen und für das Korrekturlesen dieser Arbeit,

Herrn S. Schwarz für Magnetische- und Einkristallmessungen sowie freundschaftliche und berufliche Gespräche in der „Schnitzelakademie“,

Frau Raus für die große Hilfe und Unterstützung im Alltag,

Herrn Dr. K. Eichele für die Festkörper NMR-Messungen, berufliche Gespräche und Unterstützung,

Herrn W. Kappler und Herrn G. Pivoriunas für die Hilfe bei Soft- und Hardwareproblemen,

Herrn W. Bock für die Durchführung der Elementaranalysen,

Herrn H. Bartholomä für die Aufnahme der Massenspektren,

Frau D. Adam (Institut für Angewandte Physik) für EDX-Aufnahmen,

Herrn Ingenieur K.H. Ableitner für seine Hilfsbereitschaft,

allen anderen, die hier vergessen worden sind.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Allgemeiner Teil	6
2.1. Strukturen der Nitridometallate.....	6
2.2. Strukturprinzipien der Nitridometallatanionen	9
2.3. Strukturen und Bindungslängen der Nitridometallatanionen.....	12
2.4. Die Hochtemperaturreaktionskammer	15
2.5. Chemische Transportreaktionen.....	18
2.6. Thiocyanat- und Isothiocyanation. Darstellung, Reaktivität und.....	19
allgemeine Eigenschaften.....	19
2.6.1. Thiocyanation.....	19
2.6.2. Isothiocyansäure.....	21
2.6.3. Komplexe	22
3. Ergebnisse und Diskussion.....	26
3.1. Ammonolyse der ternären Sulfide.....	26
3.1.1. Darstellung der ternäre Sulfide Na_3VS_4 , $\text{Na}_3\text{VS}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und LiVS_2	26
3.1.2. Die Strukturen der Zwischenprodukte	27
3.2. Die Reaktion von Li_2S und VN	31
3.2.1. Die Struktur des Produkts der Reaktion von Li_2S mit VN	32
3.3. Ammonolysereaktionen von Rhodaniden der Übergangsmetalle.....	40
3.3.1. Die Darstellung der Rhodanide von Nb und Ta in CH_3CN	40
3.3.2. Die Darstellung von Rhodaniden von Nb und Ta in Glasampullen.....	41
3.3.3. Die Strukturen der Nb- und Ta – Verbindungen.....	44
3.3.4. Darstellung der Ni – Rhodanide.....	49
3.3.5. Die Struktur von $\text{Ni}(\text{NSC})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4$	50
3.3.6. Ammonolyse von $\text{Ni}(\text{NSC})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$	53
3.3.7. Die Darstellung von Mn – Rhodanid	59

3.3.8. Struktur von $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$	59
3.3.9. Ammonolyse von $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$	62
3.4. Die Nitridierung von TaCl_5 mit Li_3N	65
4. Experimenteller Teil.....	67
4.1. Verwendete Materialien.....	67
4.2. Synthesen.....	68
4.2.1. Darstellung von VN.....	68
4.2.2. Darstellung von Na_3VS_4 und $\text{Na}_3\text{VS}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	68
4.2.3. Umsetzung von Li_2S und VN.....	69
4.2.4. Darstellung von $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4$	69
4.2.5. Darstellung von $\text{Li}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 1/6\text{H}_2\text{O}$	70
4.2.6. Darstellung von $\text{Ni}(\text{NCS})_2$	70
4.2.7. Darstellung von $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_2$	71
4.2.8. Darstellung von $(\text{NH}_4)_5[\text{Nb}_2(\text{S}_2)_2\text{Cl}_8]\text{I}$	71
4.2.9. Darstellung von $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$	72
4.2.10. Darstellung von $(\text{NH}_4)[\text{Ta}_5(\text{NH})_4\text{Cl}_{17}]$	72
4.3. Analysenmethoden.....	73
4.3.1. Elementaranalyse.....	73
4.4. Physikalisch-Chemische Untersuchungen.....	73
4.4.1. Infrarot-Spektren.....	73
4.4.2. Pulverdiffraktogramme bei Raumtemperatur.....	73
4.4.3. Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen.....	74
4.4.4. Massenspektren.....	74
4.4.5. Elektronenmikroskopie.....	74
4.4.6. Ionenchromatographie.....	75
4.4.7. Magnetische Messungen.....	75
4.4.8. Festkörper NMR.....	75
4.5. Verwendete Rechenprogramme.....	76
4.5.1. SHELXS-97.....	76
4.5.2. SHELXL-97.....	76
4.5.3. DIAMOND.....	76
4.5.4. COREL DRAW.....	76
4.5.5. DIFRAC-AT, EVA.....	76
5. Zusammenfassung.....	77

6. Anhang	80
6.1. Lage- und Auslenkungsparameter	80
6.1.1. $\text{Na}_3\text{VS}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	80
6.1.2. Umsetzung von Li_2S und VN	82
6.1.3. $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{S}_2$	82
6.1.4. $(\text{NH}_4)_5[\text{Nb}_2(\text{S}_2)_2\text{Cl}_8]\text{I}$	83
6.1.5. $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4$	83
6.1.6. $\text{Li}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 1/6\text{H}_2\text{O}$	84
6.1.7. $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$	88
6.2. Definitionen	89
6.2.1. R-Werte	89
6.2.2. Auslenkungsparameter	90
6.3. Abkürzungsverzeichnis	91
7 Literatur	92

1. Einleitung

Weit mehr als 10000 Oxide sind bis heute untersucht und charakterisiert worden, sowohl natürlich vorkommende als auch synthetisch dargestellte. Hingegen sind nur einige hundert Nitride bekannt und das, obwohl Stickstoff Hauptbestandteil der Atmosphäre ist.

Darunter finden sich sehr nützliche Materialien, wie beispielweise Si_3N_4 [1], kubisch kristallisiertes Bornitrid, TiN und viele andere [2].

Die außerordentliche Stabilität dieser Verbindungen resultiert aus der starken, überwiegend kovalenten Bindung zwischen den konstituierenden Elementen einerseits und/oder den im Festkörper hochvernetzten Strukturen andererseits.

Komplexe des Technetiums mit terminaler Nitridogruppe werden als Radiopharmazeutika eingesetzt, solche des Rheniums könnten in der Strahlentherapie von Nutzen sein. Stickstoff bietet vielfältige strukturelle Möglichkeiten, da kovalente Bindungen zu einem, zwei, drei oder auch vier benachbarten Atomen ausgebildet werden können.

Die Bildung von Oxiden ist eine wichtige Konkurrenzreaktion bei der Synthese von Nitriden. Die höhere Stabilität von Oxiden gegenüber Nitriden erfordert vollständigen Ausschluß von H_2O und O_2 bei der Darstellung der Nitride.

Tabelle 1. Verschiedene Methoden für die Herstellung von Nitriden [46]

Methode	Typische Reaktion
Reaktion der Metallhalogenide mit NH ₃ oder Alkalimetallamiden	$6\text{TiCl}_4 + 8\text{NH}_3 \rightarrow 6\text{TiN} + 24\text{HCl} + \text{N}_2$ $\text{InI}_3 + 3\text{LiI} + 6\text{KNH}_2 \rightarrow \text{Li}_3\text{In}(\text{NH}_2)_6 + 6\text{KI}$ $\text{Li}_3\text{In}(\text{NH}_2)_6 \rightarrow \text{Li}_3\text{InN}_2 + 4\text{NH}_3$ (~ 300°C)
Ammonolyse der Metalloxide oder Metalloxidkomplexe	$4\text{MoO}_3 + 8\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{Mo}_2\text{N} + 12\text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2 (\sim 600^\circ\text{C})$ Pulver aus Cr und W (Gehalt 1:1) + NH ₃ → CrWN ₂ (750 °C, 8 h)
Keramische Methode	$\text{Sr}_2\text{N} + 2\text{MN} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{SrMN}_2, \text{M} = \text{Zr, Hf}$ (1000 °C, 5 Tage)
Reaktion in einer Salzschmelze	$2\text{MoCl}_5 + 5/3 \text{Ca}_3\text{N}_2 \rightarrow \alpha\text{-Mo}_2\text{N} + 5\text{CaCl}_2 + 7/6 \text{N}_2 (850 - 900^\circ\text{C})$ $\text{Li}_3\text{N} + \text{LiCl} \rightarrow \text{Li}_4\text{NCl} (450^\circ\text{C})$
Festkörper Metathesereaktion	$6\text{TiCl}_4 + 8\text{Li}_3\text{N} \rightarrow 6\text{TiN} + 24\text{LiCl} + \text{N}_2$
Reaktion von Metall oder Metallnitrid und Alkali/Erdalkalimetallamid oder – azid	$\text{CsNH}_2 + \text{NbN} \rightarrow \text{CsNbN}_2 + \text{H}_2 (600^\circ\text{C}, 9 \text{ Tage})$ $\text{Ta}_3\text{N}_5 + 3\text{NaN}_3 \rightarrow 3\text{NaTa}_2\text{N}_2 + 4\text{N}_2 (550^\circ\text{C}, 12 \text{ h})$

Synthese im Schmelzflussmittel	$\text{NaN}_3 + \text{Ga} \rightarrow \text{GaN} + \text{Na} + \text{N}_2$ $600 - 800 \text{ }^\circ\text{C} / 24 - 96 \text{ h}$
Zersetzung von metallorganischen Ausgangsverbindungen	$[\text{R}_2\text{AlNH}_2]_3 \rightarrow 3\text{AlN} + 6\text{RH} \text{ (R = Et, Me)}$ $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_4 \rightarrow \text{TiN}$
Nitrierung des Metalls oder Legierungspulvers mit N_2 oder $\text{N}_2 + \text{H}_2$ oder Alkalimetallazid	$\alpha\text{-Mn} + \text{NH}_3 \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{Mn}_6\text{N}_5 \text{ (600 }^\circ\text{C, 3h)}$ $2(\text{NaSr}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{Sr}_2\text{N} + 2\text{Na} \text{ (520 }^\circ\text{C)}$
Elektrochemische Methode	Anodische Auflösung einer Nb-Folie in Ammoniak $\rightarrow \text{NbX}_n(\text{NH}_2)_{5-n}$
Umsetzung von Oxid mit C, N_2 und NH_3	$3\text{SiO}_2 + \text{C} + \text{N}_2/\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$
Reaktion im Autoklav	$\text{W} + 2\text{NaNH}_2 + \text{KNH}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{K}[\text{WN}_3] + 3\text{H}_2$ $\text{(T < 600 }^\circ\text{C, P 2 } \approx \text{ Kbar)}$
Nitrierung in Plasma oder Mikrowelle - oder Ultraschallsynthese	$2\text{Al} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{AlN}$ <p>(Kohle wurde angewendet als Mikrowellensekundärzylinder)</p> $\text{Fe}(\text{CO})_5 \text{ in n-Decan, } 0^\circ\text{C} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Fe}_4\text{N}$ <p style="text-align: right;">(nano)</p>

Hochdrucksynthese	$\text{BN} + 5\text{B} \rightarrow \text{B}_6\text{N}_x$ (5-7,5 GPa, 1700 °C, 30 min)
-------------------	---

Es gibt mehrere Methoden zur Darstellung von ternären Übergangsmetallnitriden (Tabelle 1). Eine ungewöhnlich hohe Bildungstendenz weist Lithiumnitrid auf. So wurden ternäre Lithiumnitridometallate der Haupt- und Nebengruppen und auch der Seltenen Erden seit den vierziger Jahren von Juza et al. umfassend erforscht [3].

Die überwiegende Anzahl dieser Verbindungen kristallisiert in Überstrukturvarianten des Antifluorit-Typs (z.B. LiZnN , Li_3AlN_2 , Li_5TiN_3 , Li_7NbN_4). Die Übergangsmetalle Co, Ni und Cu hingegen bilden Mischkristalle der vom Li_3N abgeleiteten Zusammensetzung $(\text{Li}, \text{M})_3\text{N}$. Im anti- La_2O_3 -Typ kristallisieren die Nitride Li_2MN_2 ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}, \text{U}, \text{Zr}, \text{Hf}$). Bemerkenswert ist, dass viele dieser Verbindungen bei hohen Temperaturen Li^+ -Ionenleiter sind [4].

Entsprechende Verbindungen mit den schweren Homologen des Lithiums sowie der Erdalkalimetalle blieben bis auf wenige Ausnahmen bis in die späten achtziger Jahre unerforscht. Nicht zuletzt auch wegen der stimulierenden Wirkung, die von der Entdeckung der oxidischen Hoch- T_c -Supraleiter ausstrahlt, sind durch Arbeiten von Jacobs, Kniep, DiSalvo und Schnick in der letzten Jahren zahlreiche Nitridometallate dargestellt worden [5, 6, 7].

Viele Nitridometallate sind ionisch aufgebaute Verbindungen mit komplexen Anionen aus Übergangsmetall und Stickstoff sowie Erdalkali- oder Alkalimetallkationen als Gegenionen. Die komplexen Anionen sind monomer, dimer oder polymer aufgebaut. Häufig liegt das Übergangsmetall in seiner höchsten Oxidationsstufe vor.

Zu den üblichen Methoden der Darstellung von Nitridokomplexen gehören Ammonolysereaktionen von Metallhalogeniden.

Solche Umsetzungen können im Prinzip mit Ammoniak oder Ammoniumhalogeniden durchgeführt werden, wobei ein Stickstoffatom von einer der beiden Substanzen die Nitridofunktion am Übergangsmetall bildet.

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung von Übergangsmetallnitriden aus den Übergangsmetallsulfiden und von Nitridometallaten aus den Übergangsmetallpseudohalogeniden beziehungsweise Rhodaniden (Thiocyanaten). Für die Synthese der Rhodanide wurden die Übergangsmetallchloride verwendet. Rhodanide (Thiocyanate) existieren in zwei tautomeren Formen:



die im Gleichgewicht miteinander sind. Die erste nennt man Thiocyanat und die zweite – Isothiocyanat. Beide lassen sich gut mit Hilfe der IR-Spektroskopie unterscheiden. Die Thiocyanate zeigen eine sehr starke und scharfe Absorption bei ca. 2140 cm^{-1} , $\nu_{C \equiv N}$, gleichzeitig zeigen die Isothiocyanate eine starke breite Bande im Bereich mit etwas niedriger Frequenz zwischen $2060 - 2100 \text{ cm}^{-1}$ [8].

Die Thiocyanate sind chemisch sehr interessant und nutzbar. Sie sind in der Natur sehr verbreitet. Die organischen Derivate der beiden Thiocyanate zusammen mit Thiocyanogen und anderen einfachen Thiocyanaten benutzt man in der organischen Chemie zur Synthese von heterozyklischen Verbindungen.

2. Allgemeiner Teil

2.1. Strukturen der Nitridometallate

Tabelle 2 enthält eine Übersicht über die bisher dargestellten und charakterisierten Nitridometallate der Übergangsmetalle mit Alkali- und/oder Erdalkalitionen als Gegenionen. Nitridometallate, die ausschließlich Lithium als Gegenion enthalten, sind nicht aufgeführt.

Tabelle 2. Raumgruppe und Gitterkonstanten bekannter Nitridometallate

Verbindung	R.G.	Gitterkonstanten in [pm]			Winkel [°]	Lit.
		a	b	c	β	
Mg ₃ YN ₃ ¹⁾						[10]
Ca _x Ti _{1-x} N ²⁾						[11]
Ca ₃ [VN ₃]	Cmcm	854,4	1038,0	506,4		[12]
Mg _{0,3} Nb _{0,7} N ¹⁾						[13]
Na[NbN ₂]	R $\bar{3}$ m	315,0(1)		1693,9(3)		[14]
K[NbN ₂] ²⁾		831,2(2)				[14]
Na[TaN ₂]	R $\bar{3}$ m	313,9(1)		1692,5(5)		[15]
K[TaN ₂]	Pbca	592,9(1)	1186,2(3)	1659,7(4)		[15]
Rb[TaN ₂]	Pbca	605,2(2)	1210,3(5)	1701,6(7)		[15]
Cs[TaN ₂]	Fd3m	877,26(1)				[15]

1) Patentvorschriften, 2) Keine näheren Strukturangaben

Mg _{1-x} Ta _{2+x} N ₃ (x = 0,06)	P6 ₃ /mcm	520,5(1)	1042,5(1)			[16]
Sr ₂ [TaN ₃]	C2/c	600,5(3)	1131,3(7)	1260,3(7)	91,71(6)	[17]
Ba ₂ [TaN ₃]	C2/c	613,0(3)	1181,5(4)	1326,3(5)	91,1(1)	[17]
Ba ₅ [Ta ₂ N ₄]	C2/m	1231,9(2)	1098,5(2)	855,4(2)	113,6(4)	[18]
Ba ₉ N[N ₃][Ta ₂ N ₄]	P $\bar{1}$	801,2(2)	964,7(3)	1265,5(2)	85,78(1)	[19]
					$\alpha = 75,86(2)$	
					$\gamma = 87,55(2)$	
Ca ₃ [CrN ₃]	Cmcm	850,3(2)	1028,4(2)	503,2(1)		[20]
Na ₃ [MoN ₃]	Cc	1385,4(5)	1088,9(2)	636,6(2)	117,23(3)	[21]
Ca ₅ [MoN ₅] ²⁾		1140(1)		745(1)		[22]
Sr ₂₇ Mo ₅ N ₂₈ ²⁾		525				[22]
Ba ₃ [MoN ₄]	Pbca	1083,9(3)	1030,3(3)	1202,9(3)		[23]
LiBa ₄ [Mo ₂ N ₇] \cdot BaCl ₂	P2 ₁ /m	1113,5(3)	605,8(2)	1122,7(3)	95,65(2)	[24]
LiBa ₄ [Mo ₂ N ₇]	P2/n	1552,2(3)	642,2(1)	1039,9(2)	99,23(2)	[25]
Na ₃ [WN ₃]	Cc	1377,7(3)	1099,9(2)	640,1(2)	117,18(2)	[26]
Ca ₅ [WN ₅] ²⁾						[22]
Sr ₂₇ W ₅ N ₂₈ ²⁾						[22]
Ba ₃ [WN ₄]	Pbca	1091,8(3)	1037,5(3)	1209,2(4)		[23]
LiBa ₄ [W ₂ N ₇]	P2/n	1555,2(4)	644,4(1)	1042,4(2)	99,30(3)	[25]
Ca ₃ [MnN ₃]	Cmcm	842,6(1)	1024,7(2)	501,4(1)		[27]
Sr ₃ [MnN ₃]	P6 ₃ /m	764,2(1)		529,8(1)		[28]
Ba ₃ [MnN ₃]	P6 ₃ /m	805,0(2)		558,6(1)		[28]
Sr ₉ Re ₃ N ₁₀ ²⁾		1038	770	2862		[29]
Ba ₉ Re ₃ N ₁₀ ²⁾		1094	809	3040		[29]
Sr ₂₇ Re ₅ N ₂₈ ²⁾		525				[29]
Ca ₆ [FeN ₅]	P6 ₃ /mcm	623,7(1)		1233,2(6)		[30]
Ca ₂ [FeN ₂]	C2/m	1093,0(2)	496,0(1)	684,4(1)	121,09(1)	[31]

1) Patentvorschriften, 2) Keine näheren Strukturangaben

$\text{Sr}_2[\text{FeN}_2]$	$\text{P}\bar{1}$	653,8(1) 869,0(2) 839,3(2) 109,45(1)	[31]
		$\alpha = 75,86(2)$ $\gamma = 87,55(2)$	
$\text{Sr}_3[\text{FeN}_3]$	$\text{P}6_3/\text{m}$	763,0(4) 530,0(3)	[42]
$\text{Sr}_2\text{Li}[\text{Fe}_2\text{N}_3]$	$\text{C}2/\text{c}$	655,9(1) 1141,4(2) 659,3(1) 93,28(5)	[32]
$\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$	$\text{P}6_3/\text{m}$	801,4(1) 560,8(1)	[42]
$\text{Ba}_2\text{Li}[\text{Fe}_2\text{N}_3]$	$\text{C}2/\text{c}$	687,5(2) 1178,1(4) 680,9(2) 92,39(2)	[32]
$\text{Ba}_9\text{Os}_3\text{N}_{10}^{2)}$		1088 808 2980	[29]
$\text{LiSr}_2[\text{CoN}_2]$	$\text{P}4_2/\text{mmm}$	524,4(1) 730,7(2)	[33]
$\text{Ca}[\text{NiN}]$	$\text{P}4_2/\text{mmc}$	358,09(2) 700,96(3)	[34]
$\text{Ca}[(\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x)\text{N}]$ ($x = 0,58$)	$\text{P}4_2/\text{mmc}$	372,3(1) 665,6(1)	[35]
$\text{Ba}[\text{NiN}]$	Pnma	963,9(3) 1367,4(2) 543,2(1)	[36]
$\text{Ba}_8\text{Ni}_6\text{N}_7$	$\text{C}2/\text{c}$	948,7(4) 1657,8(6) 1213,7(7) 107,05(5)	[37]
$\text{Ba}_2(\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x)\text{Ni}_2\text{N}_2$ ($x = 0,43$)	Cmca	713,3(2) 1027,4(7) 752,2(4)	[38]
$\text{Li}_3\text{Sr}_3\text{Ni}_4\text{N}_4$	Immm	401,1(1) 708,8(3) 1663,0(8)	[39]
$\text{Ca}_2[\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x]^{\text{a}}$ $(\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x)^{\text{b}}\text{N}_2$ ($x_{\text{a}}=0,27, x_{\text{b}}=0,80$)	$\text{P}4_2/\text{mmm}$	529,3(1) 663,1(2)	[40]
$\text{SrLi}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{N}]_2$ ($x = 0,39$)	$\text{I}4_1/\text{amd}$	377,0(1) 2736,8(6)	[40]
$\text{Sr}[(\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{N}]$ ($x = 0,52$)	Pnma	900,1(3) 1315,1(5) 546,4(1)	[40]
Ca_3AuN	$\text{Pm}3\text{m}$	482,15(5)	[41]
$\text{Ca}_2[\text{ZnN}_2]$	$\text{I}4/\text{mmm}$	358,35(4) 1265,83(7)	[41]

1) Patentvorschriften, 2) Keine näheren Strukturangaben

2.2. Strukturprinzipien der Nitridometallatanionen

Bei der Umsetzung von Erdalkalimetallnitriden mit Übergangsmetallen und Stickstoff dient das Gas einerseits als Schutzgas, andererseits aber auch als Oxidationsmittel, welches zum Nitridion reduziert wird.

Bei der Synthese binärer Übergangsmetallnitride werden die Metalle durch molekularen Stickstoff in der Regel nur zu niedrigen Oxidationsstufen oxidiert. Binäre Übergangsmetallnitride in hohen Oxidationsstufen sind daher nur wenige bekannt. Ein Beispiel ist das Tantal(V)nitrid Ta_3N_5 , das aus Ta_2O_5 und NH_3 oder aus $TaCl_5$ und NH_4Cl erhalten werden kann [43, 44].

Arbeitet man jedoch in Li_3N -Schmelzen oder setzt man Erdalkalimetallnitride mit Übergangsmetallen oder Übergangsmetallnitriden um, so kann molekularer Stickstoff die Metalle häufig bis zur höchsten Oxidationsstufe oxidieren.

Das Nitridion liegt entweder isoliert vor, wie in dem Aurid Ca_3AuN [41], oder es beteiligt sich am Aufbau eines komplexen Anions zusammen mit dem Übergangsmetall. Die Bindungen erhalten dann aber deutlich kovalenten Charakter. So gelingt es, durch Hochtemperatursynthese Nitridokomplexe zu erzeugen, in denen eine ungewöhnlich hohe, negative Ladung stabilisiert wird. Als Beispiele seien $(Ba^{2+})_3[FeN_3]^{6-}$, $(Ba^{2+})_3[MoN_4]^{6-}$ und $(Li^+)(Ba^{2+})_4[W_2N_7]^{9-}$ genannt [23, 25, 42].

In der Kristallstruktur von $Ba_3[FeN_3]$ liegen die Fe-Atome in ideal trigonal-planarer und die Ba-Ionen in verzerrt trigonal-planarer Umgebung von Stickstoff vor. Stickstoff selbst ist innerhalb der (001)-Ebenen vierfach (drei Ba und ein Fe) koordiniert. Durch Stapelung der Schichten entlang [001] in der Abfolge ...ABAB... werden die Koordinationssphären des Stickstoffs zu verzerrten Oktaedern und um Barium zu verzerrten trigonalen Bipyramiden vervollständigt [23].

Die Kristallstruktur von $Ba_3[MoN_4]$ enthält isolierte, komplexe Nitridometallat-Tetraederanionen $[MoN_4]^{6-}$. Die Zentren der $[MoN_4]$ -Tetraeder bilden zusammen mit den Ba-Ionen eine Anordnung, wie sie dem (hexagonalen) Na_3As -Typ entspricht [25].

Die Kristallstruktur von $LiBa_4[W_2N_7]$ enthält zwei kristallographisch unabhängige dimere

Anionen $[\text{W}_2\text{N}_7]^{9-}$ in gestaffelter Konformation. Lithium ist verzerrt tetraedrisch von Stickstoff umgeben. Entlang [010] werden die Schichtverbände in der Sequenz ...AA... gestapelt. Bariumionen befinden sich innerhalb der Schichten sowie zwischen den Schichten [42].

Ein möglicher Hinweis dafür, dass der Stickstoff über die Stufe des Azids zum Nitrid reduziert wird, liefert eine Verbindung, die von KNIEP et.al. als metastabile Phase durch Abschrecken einer Metallschmelze (Ba/Li/Ta) unter Stickstoff abgefangen werden konnte. Es handelt sich um das Nitridotantalat(V) $\text{Ba}_9\text{N}[\text{N}_3][\text{TaN}_4]_2$ [19].

Die Struktur enthält sowohl isolierte, komplexe tetraedrische Anionen $[\text{TaN}_4]^{7-}$ als auch Nitridionen N^{3-} und Azidionen $[\text{N}_3]^-$. Wird die Schmelze nicht abschreckt, sondern langsam abgekühlt, so entsteht die thermodynamisch stabile Verbindung $\text{Ba}_2[\text{TaN}_3]$ [17] mit eindimensional unendlichen Tetraederketten ${}_{\infty}^1[\text{TaN}_2\text{N}_{2/2}]$. Ein Indiz für das Vorliegen von komplexen Anionen in der Schmelze liefert die Kondensationsreaktionen von $\text{Ba}_3[\text{MoN}_4]$ in einer LiCl-Schmelze zu $\text{LiBa}_4[\text{Mo}_2\text{N}_7] \cdot \text{BaCl}_2$.



Ein herausragendes Merkmal der Strukturen von Erdalkali-Nitridometallaten der Übergangsmetalle ist die Bildung komplexer Anionen aus Übergangsmetallkationen und Nitridionen. Sie kommen sowohl isoliert als auch dimer und polymer aufgebaut vor, und sie sind häufig isostrukturell mit den entsprechenden Baugruppen der Hauptgruppenelemente (vergleiche z.B. $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}_3]^{6-}$ mit CO_3^{2-} und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_2]^{4-}$ mit CO_2 [44] oder ${}_{\infty}^1[\text{NbN}_3]^{4-}$ mit ${}_{\infty}^1[\text{SiO}_3]^{2-}$).

Die Nitridometallate der frühen Übergangsmetalle der 4. und 5. Periode enthalten das Übergangsmetall stets in seiner höchsten Oxidationsstufe, während vor allem die Erdalkali-Nitridometallate der 3. Periode durchweg mittlere Oxidationsstufen am Übergangsmetall verwirklichen.

Bei den entsprechenden Lithiumverbindungen werden auch schon bei den Elementen der 3. Periode hohe und höchste Oxidationsstufen am Übergangsmetall beobachtet.

Die Koordinationszahlen der Kationen sind häufig sehr niedrig, vor allem dann, wenn das Verhältnis Kationen zu Anionen deutlich grösser als 1 ist. So ist in BaNiN das große Bariumkation „nur“ tetraedisch von vier Stickstoffatomen umgeben, und Nickel ist linear koordiniert. Die Stickstoffionen hingegen sind verzerrt oktaedrisch von vier Barium- und zwei Nickelatomen umgeben. In der Verbindung $\text{Ca}_3[\text{CrN}_3]$ sind die Koordinationszahlen der Calcium-, Chrom- und Nitridionen 5, 3, und 4.

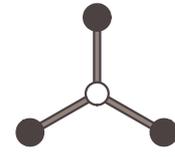
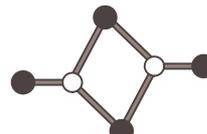
Überlegungen zur Bestimmung möglicher Koordinationspolyeder für die Kationen werden dadurch erschwert, dass für ein Nitridion nach Baur sehr unterschiedliche Radien definiert werden (142-154 pm) [82].

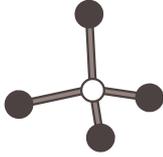
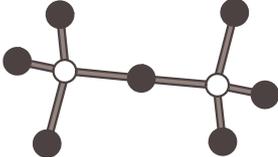
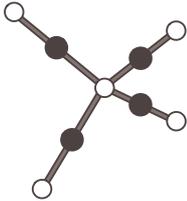
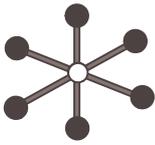
Auffallend, aber durchaus verständlich sind die teilweise sehr kurzen M-N-Bindungsabstände, die auf d_π - p_π -Wechselwirkungen hindeuten (siehe unten). Diese Wechselwirkungen stabilisieren vermutlich die niedrigen Koordinationszahlen am Übergangsmetall. Die Stickstoffionen üben dabei eine starke π -Donorfunktion aus.

2.3. Strukturen und Bindungslängen der Nitridometallatanionen

Tabelle 3

Verbindung	Komplexes Anion, Bemerkungen	Bindungslängen ÜM-N [pm]
Sr ₂ [FeN ₂] Ca ₂ [ZnN ₂] LiSr ₂ [CoN ₂] Ca ₂ (Li _{1-x} Cu _x) ^a [(Li _{1-x} Cu _x) ^b N ₂] a: 0,03 ≤ x ≤ 0,27 b: 0,72 ≤ x ≤ 0,80		185(1) 184,18 181,0(5) 186,2(7) - 188,0(7) (x = 0,27/0,80) 185,4(7) - 190,8(7) (x = 0,03/0,72)
Ca[NiN] Ca[(Ni _{1-x} Li _x)N] 0 ≤ x ≤ 0,58 Sr ₂ Li ₄ (Li _{1-x} Ni _x)N ₃ 0 ≤ x ≤ 0,22 Sr ₃ Li ₃ Ni ₄ N ₄ SrLi ₂ [(Li _{1-x} Cu _x)N] ₂ 0 ≤ x ≤ 0,39		179,04 186,1 (x = 0,58) 177,3(1) - 177,8(1) 188,5(2) (x = 0,39) 191,3(2) (x = 0)
Sr ₂ Li[Fe ₂ N ₃] Ba ₂ Li[Fe ₂ N ₃]		187,0(4) - 193,0(4) 186,6(8) - 191,7(7)

$\text{Ba}_2(\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x)\text{Ni}_2\text{N}_2$	Gestreckte Ketten über Substitutionslagen zu gewellten Schichten verknüpft;	178,6(1) Ni-N 195(1) Ni,Li)-N ($x = 0,43$)
$\text{Ba}[\text{NiN}]$ $\text{Sr}(\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x)\text{N}$ $0 \leq x \leq 0,52$ $\text{Sr}[(\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{N}]$ $0,33 \leq x \leq 0,52$ $\text{Ba}_8\text{Ni}_6\text{N}_7$	 helicale Zickzack-Ketten	178,1(9) – 183(1) 189(1)-191(1) ($x=0,33$) 189(1)-192(1) ($x=0,52$) 176(1) – 181(1)
$\text{Ca}_3[\text{VN}_3]$ C_{2v} $\text{Ca}_3[\text{CrN}_3]$ C_{2v} $\text{Ca}_3[\text{MnN}_3]$ C_{2v} $\text{Sr}_3[\text{MnN}_3]$ D_{3h} $\text{Ba}_3[\text{MnN}_3]$ D_{3h} $(\text{Ca}_3\text{N})_2[\text{FeN}_3]$ C_{2v} $\text{Sr}_3[\text{FeN}_3]$ D_{3h} $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$ D_{3h}		181,1(6) – 182,7(7) 176,6(7) – 186,4(8) 179,4(4) – 179,9(5) 174,1(13) 173,7(12) 177,0(15) 173,0(12)
$\text{Ca}_2[\text{FeN}_2]$ $\text{Sr}_2[\text{FeN}_2]$		188,0(4) – 194,1(6) 180,5(1) – 184,9(9)

$\text{Sr}_3[\text{MoN}_4]$ $\text{Ba}_3[\text{MoN}_4]$ $\text{Ba}_3[\text{WN}_4]$ $\text{Ba}_9\text{N}[\text{N}_3][\text{Ta}_4\text{N}_4]_2$	 enthält auch Azid- und Nitridion	185(1) – 189(1) 189(2) – 193(2) 194(2) – 199(2)
$\text{LiBa}_4[\text{Mo}_2\text{N}_7]$ $\text{LiBa}_4[\text{W}_2\text{N}_7]$ $\text{LiBa}_4[\text{Mo}_2\text{N}_7] \cdot \text{BaCl}_2$		180(2) – 195(1) 181(3) – 194(1) 182,7(5) – 192,3(8)
$\text{Na}_3[\text{MoN}_3]$ $\text{Na}_3[\text{WN}_3]$ $\text{Sr}_2[\text{Ta}_3\text{N}_3]$ $\text{Ba}_2[\text{Ta}_3\text{N}_3]$		192,2(13) – 198,8(9)
$\text{K}[\text{Ta}_2\text{N}_2]$ $\text{Rb}[\text{Ta}_2\text{N}_2]$ $\text{Cs}[\text{Ta}_2\text{N}_2]$	 Raumnetzstruktur	193,1(5)
$\text{Na}_3[\text{Ta}_2\text{N}_2]$		211,4(1)

2.4. Die Hochtemperaturreaktionskammer

Die in situ-Untersuchungen in dieser Arbeit wurden auf einem Röntgenpulverdiffraktometer der Firma Siemens und einer Bühler Hochtemperaturreaktionskammer durchgeführt. Bei der Hochtemperaturkammer HDK 2.4, siehe Abbildungen 1 und 2, handelt es sich um eine Heizkammer mit einer Platinbandheizung und einer Platinumgebungsheizung. Sie ist bis zu einer Temperatur von 1300 °C mit oxidativen Reaktionsgasen verwendbar. Die Umgebungsheizung ist als gebogenes Blech ausgelegt, das nach oben hin offen ist und somit eine Beleuchtung der Probe durch den Röntgenstrahl ermöglicht.

Bei dieser Kammer stehen drei Heizarten zur Verfügung. Wahlweise können das Band oder nur die Umgebungsheizung verwendet werden. Als dritte Möglichkeit kann das Band und die Umgebungsheizung gemeinsam beheizt werden. Zur Temperaturkontrolle befindet sich je ein Thermoelement am Band und an der Umgebungsheizung.

Faktoren, welche die Reproduzierbarkeit der Experimente und das Übertragen der Reaktionsbedingungen auf eine andere Reaktionsführung (Quarzrohre, Monelrohre, Ampullen etc.) erschweren, wurden bereits von W. Weber ausführlich diskutiert [77]. Zusätzliche Messfehler, die unten aufgelistet sind (Weber), erschweren die Auswertung der Diffraktogramme:

- Höhenfehler durch Justier- oder Präparationsfehler. Dieser Fehler kann jedoch auch während der Messung durch Wölbung des Heizbandes (thermische Ausdehnung) oder Volumenänderung der Probe zustande kommen. Für einen Probenhöhenfehler gilt:

$$\Delta 2\Theta = -2S \left(\frac{\cos \Theta}{R} \right)$$

mit:

S - Probenfehler;

R – Goniometerradius.

Das Auftreten des Höhenfehlers als quantitativ wichtigsten Fehler lässt sich durch Verwendung einer Parallelstrahloptik umgehen. Aus der divergenten Strahlung der Röntgenröhre entsteht durch den Einsatz eines parabelförmig aufgebauten Multilayerspiegels aus abwechselnden Schichten von Ni und C oder W und C (Göbelspiegel) durch Bragg-Beugung ein parallel ausgerichteter Röntgenstrahl. Mit dieser Optik ist es möglich, höhenunabhängig Proben zu vermessen. Die Intensitätsmessung erfolgt mit einem Szintillationszähler und die Winkelauflösung wird durch den Spaltabstand der Sollerblende eingestellt [78].

- Temperaturfehler durch vertikale und horizontale Temperaturgradienten, die zu einer Veränderung der Gitterkonstanten führen. Für eine isotrope Substanz ist die Veränderung der Gitterkonstante eine lineare Funktion des thermischen Ausdehnungskoeffizienten:

$$a_{T_2} = a_{T_1} + \alpha a_{T_1} (T_2 - T_1)$$

mit:

a – Gitterkonstante;

T_1 - Bezugstemperatur;

T_2 - Aktuelle Temperatur;

α - Ausdehnungskoeffizient;

- „Flat-Specimen“ – Fehler durch Verwendung einer ebenen Probe, die nur tangential am Fokussierkreis anliegt:

$$\Delta 2\Theta = \frac{1}{6} \delta^2 \cot\Theta$$

mit:

δ – Horizontale Divergenz der Röntgenstrahlung.

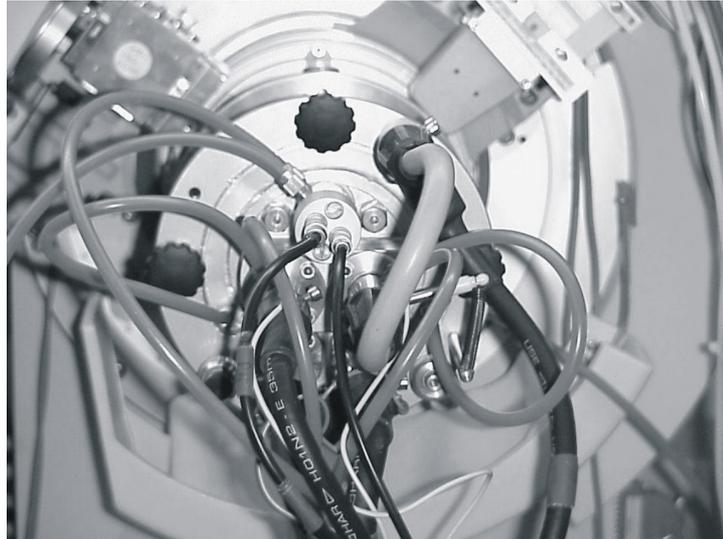


Abbildung 1: Hochtemperaturkammer HDK 2.4. der Firma Johanna Otto GmbH auf einem Röntgenpulverdiffraktometer D 5000 der Firma Siemens in Θ/Θ -Geometrie.

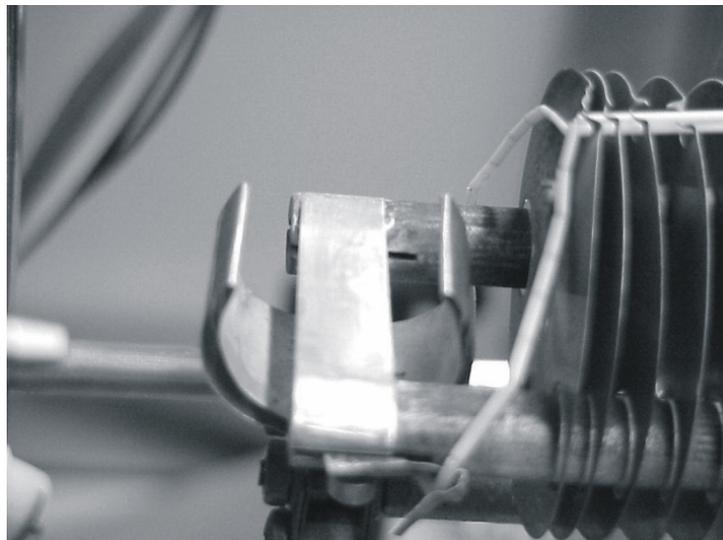


Abbildung 2: Hochtemperaturkammer HDK 2.4. der Firma Johanna Otto GmbH mit Band und Umgebungsheizung.

- „Beam-Overflow“ – Fehler (Intensitätsfehler), der in der Bragg-Brentano-Geometrie bei konstanter Primärstrahldivergenz durch die winkelabhängige Beleuchtungslänge der Probe zustande kommt. Für eine gegebene Primärstrahldivergenz ergibt sich ein oberer und unterer Grenzwinkel, bei dem die Probe noch vollständig beleuchtet ist.

$$2\Theta_{G1} = 2\sin\left(\frac{2R}{L} * \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)\right) + \alpha$$

$$2\Theta_{G2} = 2\sin\left(\frac{2R}{L} * \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)\right) - \alpha$$

mit:

α – Primärstrahldivergenz

L - . Probenlänge

$2\Theta_{G1}$, $2\Theta_{G2}$ – oberer und unterer Grenzwinkel.

2.5. Chemische Transportreaktionen

Transportphänomene können verschiedene Ursachen haben. Geläufig ist der *physikalische* Transport von Energie in unterschiedlichen Formen, als Wärme, Elektrizität oder als elektromagnetische Strahlung. Materientransport als physikalischer Vorgang ist für die Chemie von fundamentaler Bedeutung. Nicht nur Trenn- und Mischprozesse, die Ionenwanderung in Elektrolyten oder die Diffusion der Bestandteile einer Legierung sind wichtige, wohlbekannt Beispiele.

Demgegenüber wurde von einem *chemischen* Transport gesprochen, wenn eine unter den gegebenen (Temperatur-) Bedingungen für sich allein nicht flüchtige feste (oder flüssige) Phase A in einem Temperaturgradienten oder genauer: in einem Gradienten des thermochemischen Potentials wandert, und zwar über eine reversible Reaktion [Gl. (1)] mit einem zugesetzten gasförmigen Stoff B zu einem ebenfalls gasförmigen Produkt C.



Dadurch wird die Phase A, die an einer Stelle der Versuchsanordnung (des Systems) vorgegeben ist, als Bestandteil der gasförmigen Verbindung C mobil und kann an einer anderen Stelle, d.h. bei einer anderen Temperatur bzw. einem niedrigeren thermochemischen Potential durch Rückreaktion gemäß Gleichung (1) zurückgebildet werden. Ein damit eintretenden „Transport“ von A an einen anderen Ort kann in einem abgeschlossenen System bei hinreichender Dauer vollständig ablaufen, da das „Transportmittel“ B nicht aufgebraucht wird. Eine kleine Konzentration des Transportmittels in der Gasphase ist daher meistens ausreichend. Ein chemischer Transport (CT) ist deshalb nicht immer leicht als solcher zu erkennen [71].

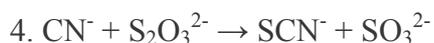
2.6. Thiocyanat- und Isothiocyanation. Darstellung, Reaktivität und allgemeine Eigenschaften

2.6.1. Thiocyanation

- Darstellung

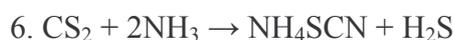
Ionische Thiocyanate stellt man in einer großen Anzahl von Reaktionen her. Besonderes Interesse haben Na^+ , K^+ und NH_4^+ - Salze. Diese Salze lassen sich gut in Wasser lösen und weniger gut in polaren organischen Lösungsmitteln. Bei der Reaktion von Cyanidionen (sehr stark nukleophil) mit Schwefel oder schwefelhaltigen Verbindungen entsteht das Thiocyanation. Die Thiocyanate wurden im Jahr 1808 durch Zusammengeben und Erwärmen des Kaliumsulfids und Berliner Blau hergestellt. Die Methoden (1-4) zeigen in vereinfachter Form, wie man die Thiocyanate herstellt:





Cyanide greifen die S – S - Bindungen (wie in S_8) an und spalten die asymmetrischen Disulfide (5). Wie Reaktion (4) zeigt, kann man eine Thiosulfatlösung bei Cyanidvergiftungen zur Entgiftung verwenden.

In der Industrie stellt man Ammoniumthiocyanat aus Koksofengasen her oder durch die Reaktion zwischen Ammoniak und Kohlenstoffdisulfid unter Druck bei 100 °C.



- Das Thiocyanation ist ein Pseudohalogenid

Die Cyanide, Azide, Cyanate, Thiocyanate, Selenocyanate und Tellurocyanate gehören zur Gruppe der Pseudohalogenide. Sie zeigen sehr ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften wie die Halogenide. Sie alle sind lineare elektronegative polyatomare Ionen. Das Thiocyanation ist ein gutes Beispiel für die Pseudohalogenide. Das Dithiocyan ($\text{SCN})_2$ zeigt halogenähnliche Eigenschaften, z.B. Angriff der Doppelbindungen in Alkenen. Tabelle 4 zeigt die Redoxpotentiale für Halogenidionen und Thiocyanation [8]:

Tabelle 4. Redoxpotentiale für Halogenidionen

Cl^-	-1,36 V
Br^-	-1,07 V
SCN^-	-0,77 V
I^-	-0,53 V

Das Thiocyanation ist dem Iodidion ähnlicher als dem Bromidion. Wie die Halogenide ist es nukleophil und kann Hydrolysereaktionen katalysieren. Seine Katalyseaktivität liegt zwischen der des Bromid- und des Iodidions.

2.6.2. Isothiocyansäure

- Darstellung und Stabilität

Bei Raumtemperatur existiert Isothiocyansäure nur gasförmig. Man stellt sie aus einer Mischung von getrocknetem und feingemahlenem KSCN und KHSO_3 her.

DNCS kann man durch Zugabe von D_2O zu P_2O_5 (ergibt D_3PO_4) und anschließendes Erwärmen mit KSCN gewinnen. Das dabei entstehende Gas ist ein Monomer, welches zu einem weißen Feststoff kondensieren kann (Schmelzpunkt $-110\text{ }^\circ\text{C}$). Bei weiterem Erwärmen entsteht ein weißes Polymer.

Isothiocyansäure kann leicht aus wässriger Lösung durch eine Reihe von Lösungsmitteln extrahiert werden. Eine verdünnte Isothiocyansäurelösung ist bei niedrigen Temperaturen stabil, aber in höher konzentrierten Lösungen polymerisiert sie sehr leicht. Dabei färbt sich die Lösung gelb oder rot-orange.

Tabelle 5. Bindungslängen- und winkel einiger Thiocyanate und Isothiocyanate

Verbindung	r_{S-C}	r_{N-C}	$r_{X-S/X-N}$	X – S - C/ X – N - C	Lit.
KSCN	1,689	1,149			[47]
AgSCN	1,64	1,19			[48]
HSCN	1,560	1,216	0,989	135°	[49]
CH ₃ NCS	1,561	1,216	1,452	147°29'	[50]
H ₃ SiNCS	1,56	1,21	1,714	linear	[51]
CH ₃ SCN	1,689	1,157	1,818	99°36'	[50]
	1,6842	1,1697	1,8237		[52]
					[53]
CH ₃ CH ₂ SCN	1,69	1,16	1,82	101°	[54]

2.6.3. Komplexe

Die Komplexe und Verbindungen wurden für alle p – Elemente und für alle Lanthanoide (außer Pm(III) und Lu(III)) charakterisiert. Nur die Aktinoide sind in der Koordinationschemie der Thiocyanate sehr schwach vertreten.

Die Thiocyanat-Komplexe (Tab. 6) sind zu den entsprechenden Chlorokomplexen analog. Man findet Koordinationszahlen von 1 – 4, sowie 6 und 8. Die Mehrzahl der Verbindungen zeigt oktaedrische Koordination (f-Elemente) mit Ausnahme der d⁸ und d¹⁰ – Systeme, die quadratisch-planar (K₂[Pd(SCN)₄]) oder tetraedrisch (Co[Hg(NCS)₄]) koordinieren. Die Metallatome besonders der schweren Atome einer Gruppe nehmen dabei meist eine hohe Oxidationsstufe ein. Die Bindungsart wurde bei den meisten Komplexen genau festgestellt. Alle Metalle, unabhängig von der Oxidationsstufe und Geometrie, die in der ersten Reihe der Übergangsmetalle stehen, sowie alle Lanthanoide und Aktinoide zeigen nur N – Koordination

Tabelle 6. Homoleptische Thiocyanat – Komplexe [9]

Hauptgruppenelemente			
-	[Be(NCS) ₄] ²⁻	-	-
-	-	-	[Tl(CNS) ₂] ⁻
-	[Ga(NCS) ₄] ⁻	-	-
[Al(NCS) ₆] ³⁻	[Ga(NCS) ₆] ³⁻	[In(CNS) ₆] ³⁻	-
-	-	[Sn(NCS) ₃] ⁻	[Pb(CNS) ₄] ²⁻
-	-	-	[Pb(CNS) ₆] ⁴⁻
-	-	-	[Pb(CNS) ₈] ⁶⁻
[Si(NCS) ₄]	-	[Sn(NCS) ₆] ²⁻	-
[P(NCS) ₃]	[As(NCS) ₃]	-	-
[S(SCN) ₂]	[Se(SCN) ₂]	-	-
-	-	[I(SCN) ₂] ⁻	-
d - Elemente			
[Sc(NCS) ₆] ³⁻	[Y(NCS) ₆] ³⁻	[La(NCS) ₆] ³⁻	
[Ti(NCS) ₆] ³⁻	-	-	
[Ti(NCS) ₆] ²⁻	[Zr(NCS) ₆] ²⁻	[Hf(NCS) ₆] ²⁻	
-	[Zr(NCS) ₈] ⁴⁻	[Hf(NCS) ₈] ⁴⁻	
[V(NCS) ₆] ³⁻	-	-	
-	[Nb(NCS) ₆] ²⁻	-	
-	[Nb(NCS) ₆] ⁻	[Ta(NCS) ₆] ¹⁻	
[Cr(NCS) ₆] ³⁻	[Mo(NCS) ₆] ³⁻	-	
-	[Mo(NCS) ₆] ²⁻	[W(NCS) ₆] ²⁻	
-	-	[W(NCS) ₆] ⁻	
-	-	[W(CNS) ₆]	

$[\text{Mn}(\text{NCS})_4]^{2-}$	-	-
$[\text{Mn}(\text{NCS})_6]^{4-}$	-	-
-	-	$[\text{Re}(\text{NCS})_6]^{2-}$
-	-	$[\text{Re}(\text{CNS})_6]^{2-}$
-	$[\text{Tc}(\text{NCS})_6]^-$	$[\text{Re}(\text{CNS})_6]$
$[\text{Fe}(\text{NCS})_4]^{2-}$	-	-
$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{4-}$	-	-
$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$	$[\text{Ru}(\text{NCS})_6]^{3-}$	$[\text{Os}(\text{NCS})_6]^{3-}$
$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$	-	-
-	$[\text{Rh}(\text{NCS})_6]^{3-}$	$[\text{Ir}(\text{SCN})_6]^{3-}$
$[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$	$[\text{Pd}(\text{NCS})_4]^{2-}$	$[\text{Pt}(\text{SCN})_6]^{2-}$
$[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$	-	-
-	-	$[\text{Pt}(\text{SCN})_6]^{2-}$
-	$[\text{AgSCN}][\text{SCN}]^-$	$[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$
$[\text{Cu}(\text{NCS})_4]^{2-}$	-	-
-	-	$[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$
$[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$	$[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{NCS})_2]^{2-}$	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$
$[\text{Zn}(\text{NCS})_6]^{4-}$	$[\text{Cd}(\text{SCN})_6]^{4-}$	-
f - Elemente		
$[\text{Ce}(\text{NCS})_6]^{3-}$	$[\text{Tb}(\text{NCS})_6]^{3-}$	$[\text{Th}(\text{NCS})_8]^{4-}$
$[\text{Pr}(\text{NCS})_6]^{3-}$	$[\text{Dy}(\text{NCS})_6]^{3-}$	-
$[\text{Nd}(\text{NCS})_6]^{3-}$	$[\text{Ho}(\text{NCS})_6]^{3-}$	$[\text{U}(\text{NCS})_8]^{4-}$
-	$[\text{Er}(\text{NCS})_6]^{3-}$	-
$[\text{Sm}(\text{NCS})_6]^{3-}$	$[\text{Tm}(\text{NCS})_6]^{3-}$	-
$[\text{Eu}(\text{NCS})_6]^{3-}$	$[\text{Yb}(\text{NCS})_6]^{3-}$	-
$[\text{Gd}(\text{NCS})_6]^{3-}$	-	-

Übergangsmetalle stehen, sowie alle Lantanoide und Aktinoide zeigen nur N – Koordination bei homoleptischen Komplexen. In der ersten Hälfte der zweiten und dritten Reihe bis Rh(III) und Ir(III), sind die Verhältnisse gleich, doch dann findet man einen Übergang zur S – Koordination. Diese Tendenz zeigt sich in der Zn–Cd–Hg – Triade. Beim tetraedrischen Zn(II) – Komplex findet man eine N – Koordination, beim tetraedrische Hg – Komplex liegt eine S – Koordination vor, dazwischen liegt der Cd(II) – Komplex, der einen Dualismus zwischen N- und S - Koordination zeigt [9].

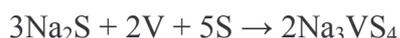
Aufgrund der Komplexverhältnisse wurde festgestellt, dass das Thiocyanation zu den Lewis Basen gehört, die man sowohl zur Klasse „a“ also „hart“ als auch zur Klasse „b“ also „weich“ zurechnet, je nachdem ob es eine N- oder S–Bindung ausbildet [55]. Die erste Gruppe der genannten Metalle bildet Thiocyanatokomplexe, die eine Bindung mit dem harten Stickstoffatom eingehen. Gleichzeitig bindet die zweite Gruppe über das „weiche“ Schwefelatom. Das ist ein klassisches Beispiel für das Pearson'sche Prinzip (hart/weich – Säure/Base).

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Ammonolyse der ternären Sulfide

3.1.1. Darstellung der ternären Sulfide Na_3VS_4 , $\text{Na}_3\text{VS}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und LiVS_2 .

Dieser Versuch wurde in der Glovebox unter Schutzatmosphäre vorbereitet. Für diese Reaktion nimmt man die trockenen Ausgangsprodukte Vanadiumpulver, Na_2S und Schwefel in den berechneten Mengen. In einem Mörser reibt man die abgewogenen Substanzen zusammen und füllt sie in eine Quarzampulle. In der evakuierten abgeschmolzenen Ampulle heizt man die Mischung im Rohofen auf 800°C [56] während 5 h auf. Die Reaktion dauert 15 h und anschließend kühlt man in 72 h auf Raumtemperatur ab. Am Ende der Reaktion findet man Kristalle von Na_3VS_4 :



Wenn man Na_2S mit geringen Spuren von H_2O verwendet und die Reaktion bei 400°C durchführt, bekommt man eine Verbindung, die noch Kristallwasser enthält: $\text{Na}_3\text{VS}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Für die Darstellung des LiVS_2 nimmt man Li_2S statt Na_2S . Die Vorbereitung und Durchführung der Reaktion verläuft analog:



Die drei Substanzen Na_3VS_4 , $\text{Na}_3\text{VS}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und LiVS_2 sind luftempfindlich. Zur Charakterisierung der erhaltenen Substanzen wurden Elementaranalyse, Ionenchromatographie und Einkristalldiffraktometrie verwendet.

Die Ammonolyse der beiden wasserfreien Substanzen führt man im Quarzrohr im Rohrofen in einer Ammoniakatmosphäre durch. Dafür wurde ein Korundschiffchen mit den pulverisierten Substanzen unter Schutzgasatmosphäre in der Glovebox gefüllt. Die Reaktion läuft bei 700°C über 10 h. Die Abkühlung dauert noch 72 h.

Das bei dieser Reaktion entstehende Pulver wurde mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Es zeigte sich, dass das Pulver aus zwei Phasen: Na₂S und VN besteht. Bei der Ammonolyse von LiVS₂ findet man im Diffraktogramm Reflexe von Li₂S und VN. Die gleiche Ammonolysereaktionen hat *DiSalvo* mit seinen Mitarbeitern untersucht und festgestellt, dass bei Ammonolysereaktionen der ternären Sulfide immer die binären Sulfide und Nitride entstehen [57].

3.1.2. Die Strukturen der Zwischenprodukte

Die Struktur des Na₃VS₄ wurde von *K.O. Klepp et al.* bestimmt. Na₃VS₄ kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ (Nr.114) [66] mit den Gitterkonstanten $a = b = 1350,2$ pm, $c = 795,04$ pm [56].

Nach Literaturangaben kristallisiert LiVS₂ trigonal in der Raumgruppe $P\bar{3}$ (Nr. 147) mit den Gitterkonstanten $a = b = 338,03(2)$ pm, $c = 613,81(5)$ pm [58].

Wenn Na₂S nicht genügend getrocknet wurde, bilden sich die Na₃VS₄ · xH₂O – Kristalle. Die Verbindung kristallisiert rhomboedrisch in der Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr.148) mit den Gitterkonstanten $a = b = 2534,0(3)$ pm, $c = 2970,5(2)$ pm. Man findet hier im Gegensatz zum Na₃VS₄ drei verschiedene Polyeder. Zum einen bilden sich die schon bekannten VS₄ – Tetraeder, zum anderen bilden sich aber auch VS₃O – Polyeder in Form von trigonalen Pyramiden, sowie VS₆ – Oktaeder. Außerdem findet man in der Differenzfouriersynthese Elektronendichte, die sich als Sauerstoff verfeinen lässt. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um Wassermoleküle. Zusätzlich findet man noch Na-Ionen bei der Strukturverfeinerung. Betrachtet man die Struktur entlang der c – Achse so zeigt sich, dass die VS₆ – Oktaeder mit den VS₃O – Pyramiden eckenverknüpft sind. Zusätzlich liegen oberhalb und unterhalb der

VS_6 – Oktaeder die VS_4 – Tetraeder und über diesen die Wassermoleküle. Dadurch kommt es zur folgenden Stapelung



Die Wassermoleküle liegen geordnet in der Struktur vor. Es sind also keine Kanäle, in die das Wasser eingelagert wird, sondern Hohlräume. Sauerstoff ist geordnet von den trigonalen Pyramiden umgeben und diese wiederum von VS_4 – Tetraedern. Die Natriumionen liegen um die VS_4 – Tetraeder und verbrücken die Kanten. Sie bilden mit den Schwefelatomen ihrerseits wieder Oktaeder.

Es bildet sich bei dieser Verbindung im Gegensatz zu Na_3VS_4 also eine komplizierte Raumnetzstruktur aus, mit Hohlräumen in denen sich Wassermoleküle anordnen. Alle Polyeder sind auf diese Hohlräume ausgerichtet.

Leider ließ sich die Struktur nicht eindeutig bestimmen. Die hohe Restelektronendichte konnte nicht zugeordnet werden und die Richtigkeit der Raumgruppe ist auch nicht gegeben. Zudem gibt es noch Absorptionsprobleme, die unter anderem auch mit der schlechten Kristallqualität zusammenhängen.

Die Untersuchung des Pulvers aus der Ampulle mittels Pulverdiffraktometrie ergab, dass auch hier der Hauptbestandteil $Na_3VS_4 \cdot 4H_2O$ ist (siehe Abb. 3). Daneben findet man jedoch auch Na_3VS_4 .

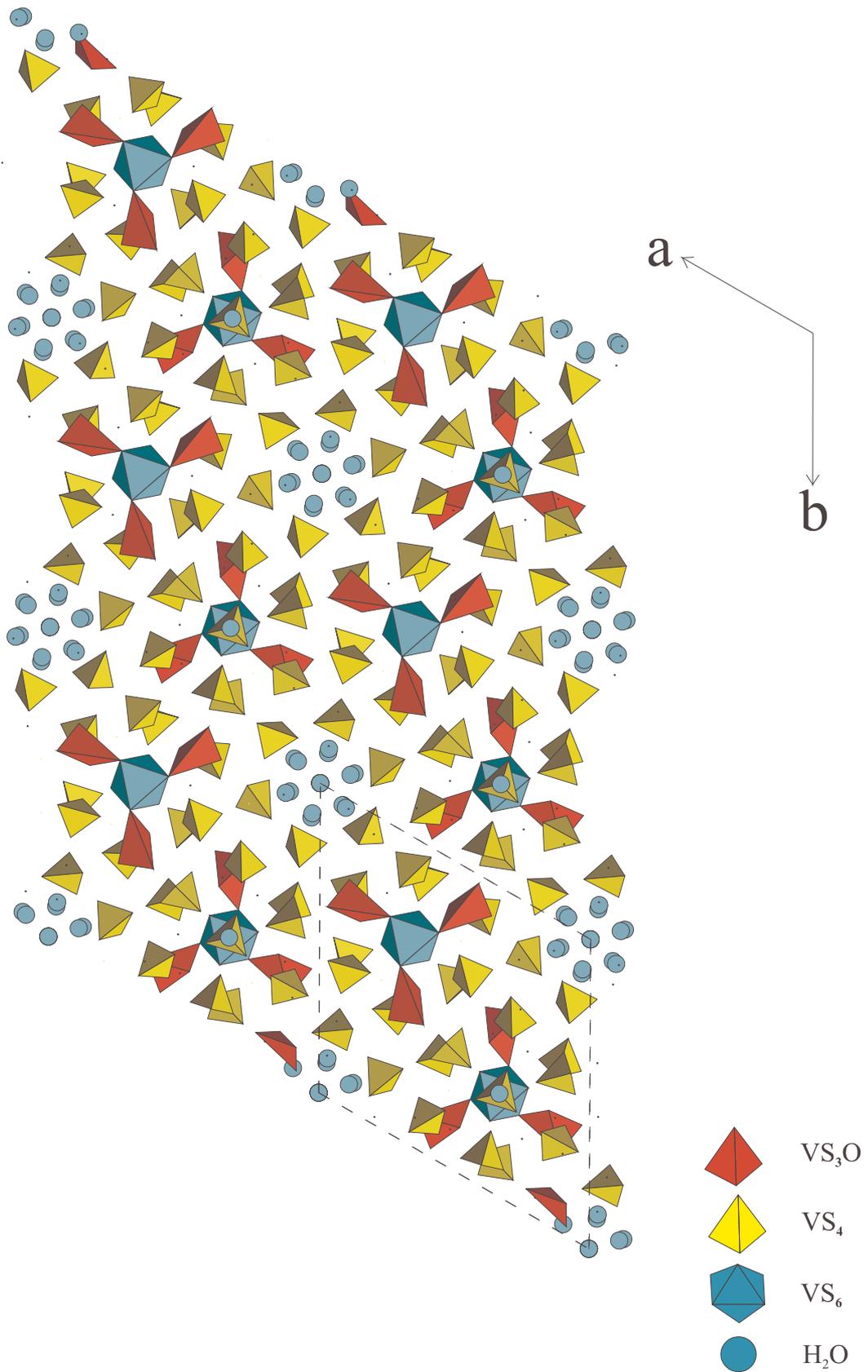


Abbildung 3: Ebenenausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{VS}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (ohne Na -Ionen).

Tabelle 7. Kristallographische Daten von $\text{Na}_3\text{VS}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Messtemperatur	208(2) K
Verwendete Strahlung	MoK $_{\alpha}$ / 71,073 pm
Kristallsystem / Raumgruppe	rhomboedrisch / R $\bar{3}$ (Nr.148)[66]
Gitterkonstanten	a = 2534,0(3) pm c = 2970,5(2) pm $\gamma = 120^{\circ}$
Zellvolumen	16,4894 $\cdot 10^9$ pm 3
Dichte (berechnet)	2,368 g/cm 3
Messbereich	3,22 bis 19,98 $^{\circ}$
Indexbereich	-17 $\leq h \leq 24$, -24 $\leq k \leq 7$, -27 $\leq l \leq 24$
Zahl der gemessenen Reflexe	8558
Symmetrieunabhängige Reflexe	3364 [R(int) = 0,0825]
Meßmethode	Omega - Scan
Strukturlösung	SHELXS – 97 (Sheldrick. 1997) [59]
Strukturverfeinerung	SHELXL – 97 (Sheldrick. 1997) [60]
Behandlung v. Wasserstoff	mixed
Data / restraints / parameters	3364 / 0 / 411
Goodness-of-fit on F 2	1,034
R1, wR2 [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0646, wR2 = 0,1815
R1, wR2 (alle Daten)	R1 = 0,1317, wR2 = 0,2181

Tabelle 8. Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in Na₃VS₄ · xH₂O

V(1)--S(4)	212,7(6)	S(11)-Na(5)	209,6(8)
V(1)-S(13)	213,5(6)	S(12)-Na(7)	209,7(8)
V(1)-S(11)	215,4(5)	S(13)-Na(10)	291,6(9)
V(1)-S(12)	217,8(5)	S(14)-Na(11)	292,2(10)
V(3)-S(32)	207,1(11)	Na(16)-O(1)	197,8(14)
V(3)-S(31)	219,2(5)	Na(17)-O(2)	195,0(3)
V(3)-S(31)#2	219,2(5)	O(1)-O(3)	284,4(5)
V(3)-S(31)#3	219,2(5)	O(2)-O(3)	281,1(4)
S(32)-V(3)-S(31)	109,23(16)	S(14)-V(1)-S(13)	115,2(3)
S(32)-V(3)-S(31)#2	109,23(16)	S(14)-V(1)-S(11)	107,3(2)
S(31)-V(3)-S(31)#2	109,71(16)	S(13)-V(1)-S(11)	107,5(2)
S(32)-V(3)-S(31)#3	109,23(16)	S(14)-V(1)-S(12)	106,5(2)
S(31)-V(3)-S(31)#3	109,71(16)	S(13)-V(1)-S(12)	108,0(2)
S(31)#2-V(3)-S(31)#3	109,72(16)		

3.2. Die Reaktion von Li₂S und VN

Diese Reaktion wurde in der Glovebox unter einer Schutzgasatmosphäre vorbereitet. Für diesen Versuch stellt man zuerst VN her [61]. Es wurde reinstes NH₄VO₃ genommen und in einem Korundschißchen in einem sorgfältig getrockneten NH₃ – Strom mehrere Stunden (ca. 12 h) auf 900 – 1000°C erhitzt. Die Qualität des Produktes wurde mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie überprüft. Man wiegt, mischt und verreibt die stöchiometrischen Mengen (1:1) an Li₂S und VN und füllt sie in eine Quarzampulle ein. Die Reaktion läuft 48 h bei 850°C. Die Abkühlung erfolgt über 505 h und ergibt die schwarzen würfelförmigen Kristalle (Abb. 4), deren chemische Zusammensetzung noch nicht genau bestimmt wurde. Die Kristalle sind luftstabil.

3.2.1. Die Struktur des Produkts der Reaktion von Li_2S mit VN

Die Einkristallmessung ergab, dass die Verbindung rhomboedrisch in der Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr.148) kristallisiert. Die hexagonale Aufstellung ergab die Gitterkonstanten $a = b = 494,40(2)$ pm, $c = 1397,15(11)$ pm. Die Struktur ist gekennzeichnet durch Schichten, die aus V(O,N)_6 - Oktaedern bestehen, welche über Kanten und Ecken verknüpft sind.

Obwohl für diese Reaktion alle Komponenten in der Glovebox unter Argon vorbereitet wurden, gibt es Sauerstoff in der Verbindung. Eine Ursache könnte in der Reaktion von Li_2S mit der Quarzampulle liegen. Das Lithiumsulfid greift SiO_2 an und reagiert an der Oberfläche mit Sauerstoff. Dies zeigt sich daran, dass sich die Oberfläche der Quarzampulle eintrübt. Die zweite Ursache kann in der Qualität des VN liegen. Bei der VN – Herstellung können verschiedene Vanadiumoxide (z.B. VO_2 , V_2O_3 , V_2O_5 usw.) entstehen. Da das Pulverdiffraktogramm keine Verunreinigung mit Oxiden zeigt, kann man davon ausgehen, dass der Sauerstoff in der Verbindung nur durch die Reaktion von Li_2S mit Quarz eingeführt wird.

Bei der Lösung der Struktur des Reaktionsprodukts wurde festgestellt, dass diese Verbindung analog zu V_2O_3 kristallisiert und ebenfalls Korund-Struktur aufweist (Abb. 5). In dieser Struktur bilden die Sauerstoff-Atome eine hexagonal dichteste Packung; die Vanadium-Atome besetzen $2/3$ der vorhandenen Oktaederlücken [73]. V_2O_3 kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nr.167). Die hexagonale Ausstellung gibt die Gitterkonstanten $a = b = 495,2(2)$ pm und $c = 1400,3(11)$ pm [61].

Für die Bestimmung der Zusammensetzung des Produkts wurde die Energiedispersive Röntgenanalytik (EDX) angewendet. Die Ergebnisse haben deutlich gezeigt, dass die untersuchte Verbindung nicht nur Sauerstoff, sondern auch Stickstoff enthält:

$\text{V} = 51,37\%$, $\text{N} = 9,26\%$ und $\text{O} = 32,27\%$.

Zur weiteren Untersuchung wurde eine magnetische Messung durchgeführt. Es ist bekannt, dass V_2O_3 paramagnetisch ist. Das Reaktionsprodukt hat bei der magnetischen Messung die Eigenschaften eines Supraleiters gezeigt (Abb. 7). Die Sprungtemperatur (T_c) liegt bei 8,0 K. Diese Sprungtemperatur entspricht dem Wert von VN [90]. Es muß daher noch

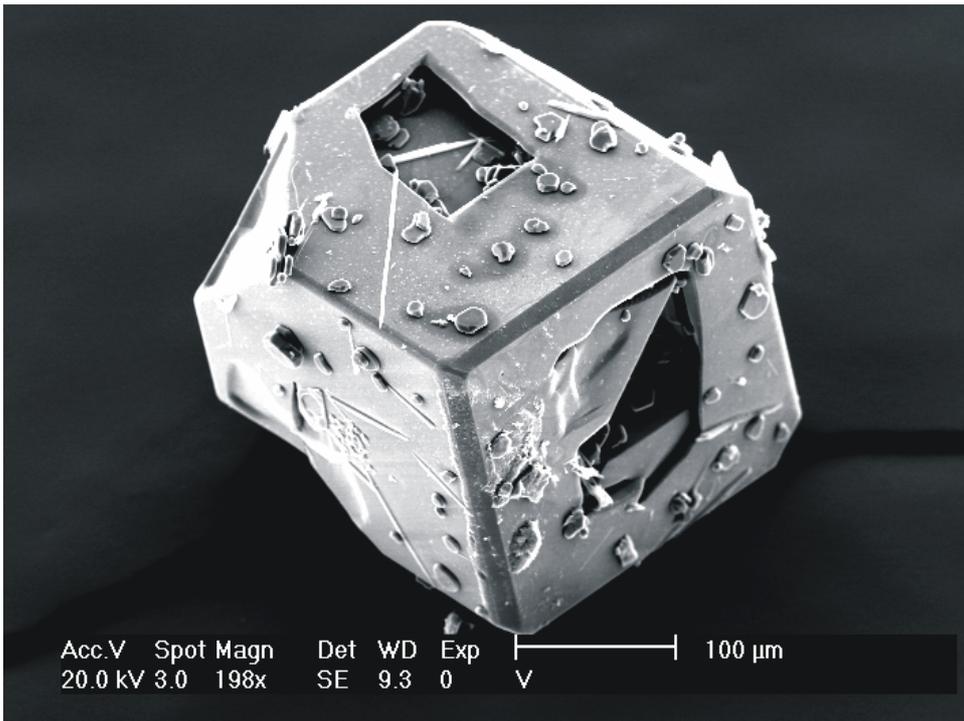


Abbildung 4: Kristall des Produkts der Reaktion von Li_2S mit VN .

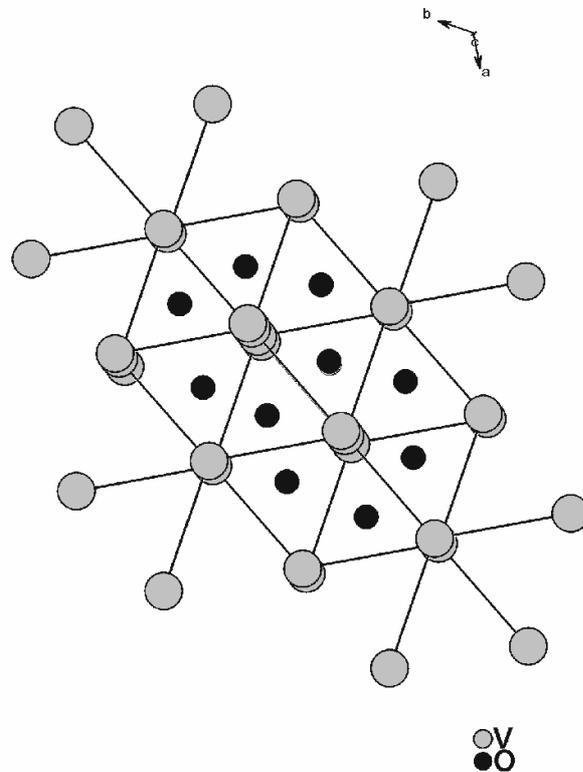


Abbildung 5: Korund-Struktur von V_2O_3 .

geklärt werden, ob die Supraleitfähigkeit möglicherweise von Verunreinigungen mit VN herrührt. Oberhalb dieser Temperatur zeigt die magnetische Messung einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus. Des Weiteren wurden noch Festkörper NMR-Messungen durchgeführt. Für die Bestimmung von Li wurde ^7Li -NMR angewendet (Abb. 6). Aufgrund der Messung kann man sagen, dass die Verbindung Li enthält. Für das Produkt finden sich 2 verschiedene Signale, so dass Li-Atome in unterschiedlicher chemischer Umgebung vorhanden sind. Es wurden zum Vergleich noch andere Li-Verbindungen gemessen, um zum einen das Signal besser zuordnen zu können und zum anderen auszuschließen, dass es sich um Nebenprodukte handelt, die bereits bekannt sind.

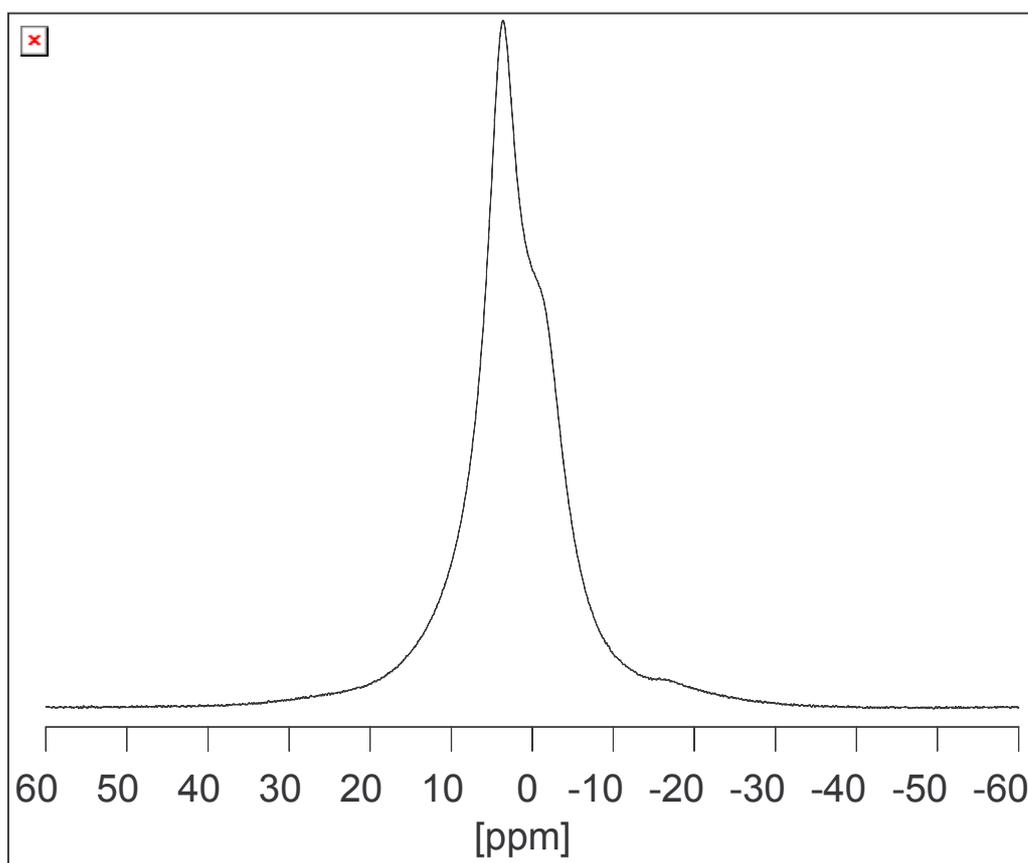


Abbildung 6: ^7Li -NMR – Messung des Produkts der Reaktion von Li_2S mit VN.

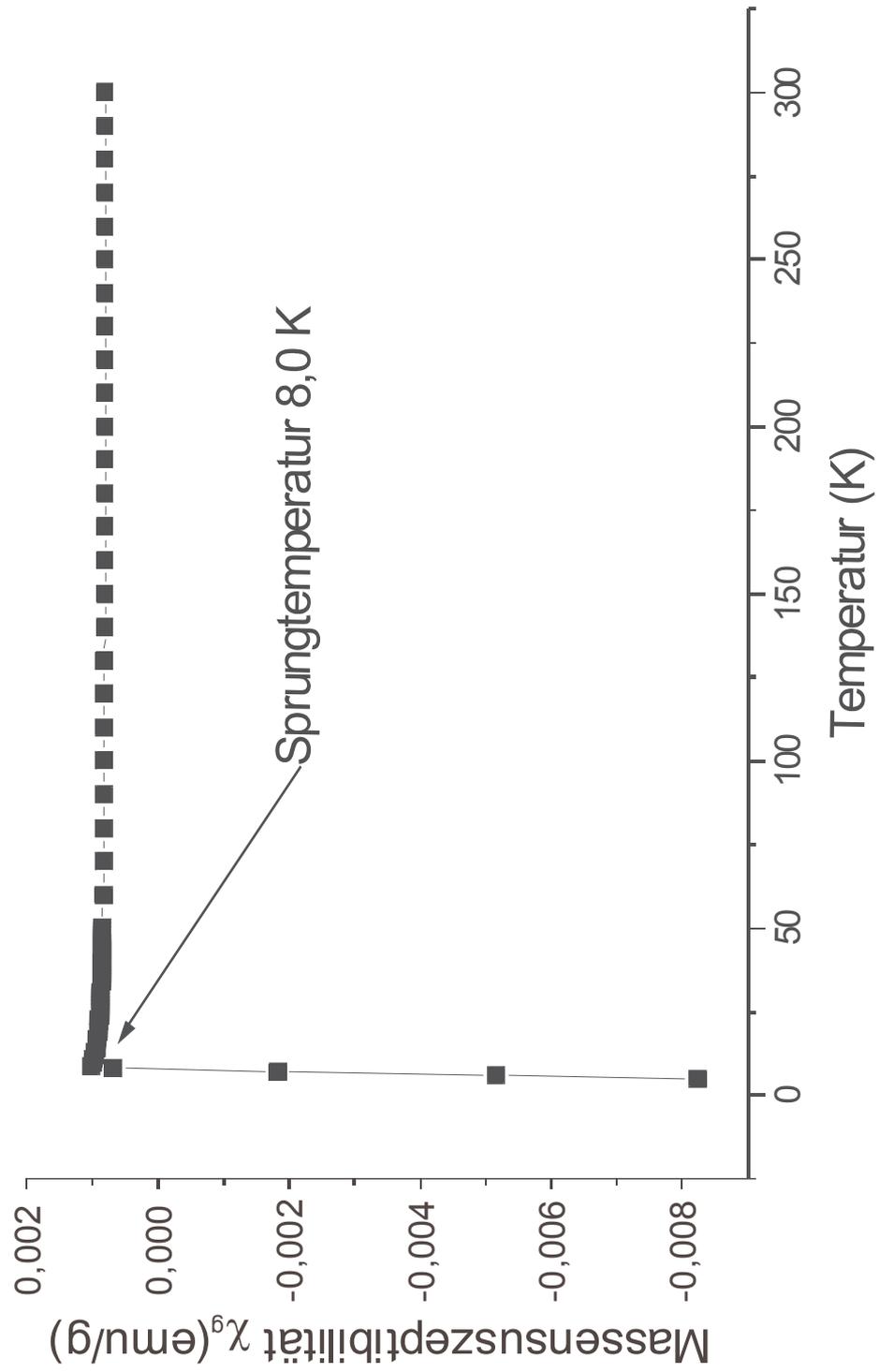


Abbildung 7: Magnetische Messung des Produkts der Reaktion von Li_2S mit VN.

Der Peak (Abb. 8) bei 3,7 ppm liegt im Bereich des Signals von Li_2S . Der zweite Peak bei -1,7 ppm befindet sich im Bereich des Signals von LiNO_3 . In diesen beiden Verbindungen liegen die Lithiumatome in unterschiedlicher Umgebung vor. Im LiNO_3 [86] besetzen die Lithiumatome Oktaederlücken, während sie im Li_2S [85] tetraedrisch umgeben sind.

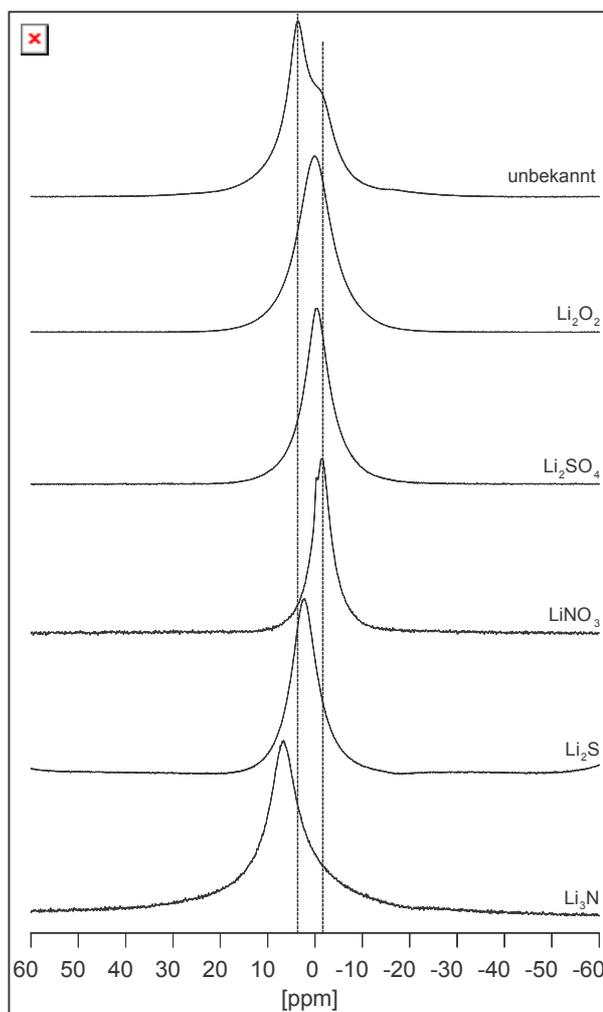


Abbildung 8 : ^7Li -NMR – Messungen von verschiedenen Li-Verbindungen zu Vergleichung mit dem Produkt der Reaktion von Li_2S mit VN (Das Produkt = „unbekannt“).

Für die Bestimmung von Vanadium wurde ^{51}V -NMR angewendet (Abb. 9). Das Auftreten zahlreicher Rotationsseitenbanden im ^{51}V -MAS NMR Spektrum zeigt an, dass die Umgebung des Vanadiumatoms stark anisotrop ist. Keine der in der Literatur mittels ^{51}V NMR untersuchten Vanadiumverbindungen weist eine ähnliche Linienform auf [87, 88, 89].

Eine Bestimmung des isotropen Peaks (ca. 1100 ± 500 ppm) würde eine wesentlich höhere Rotationsfrequenz erfordern, als bei der vorhandenen Geräteausstattung möglich ist.

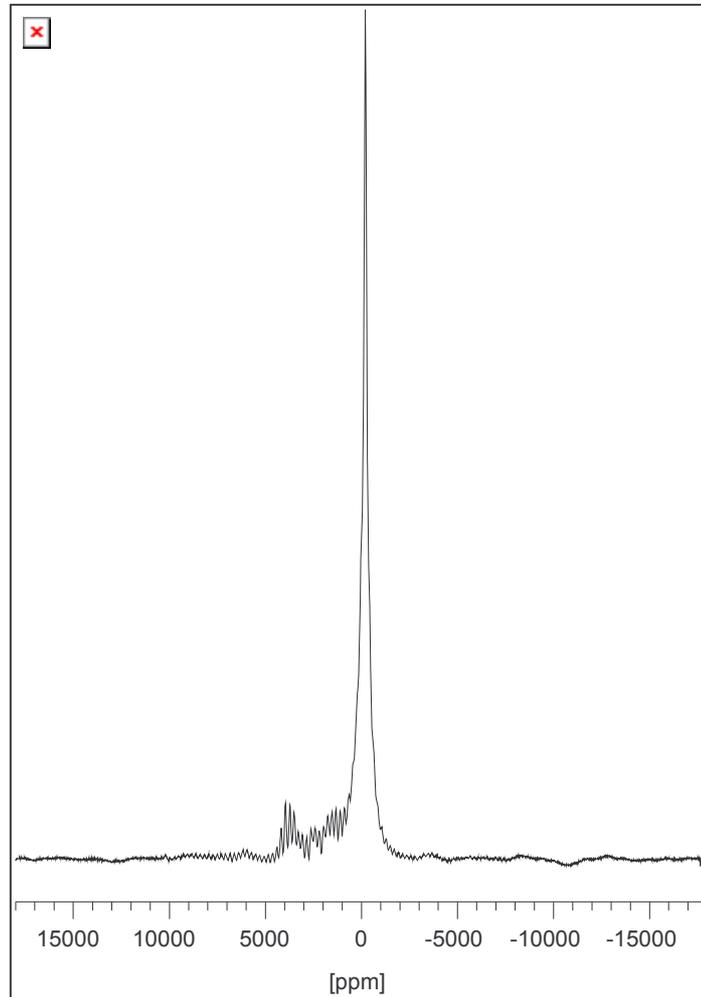


Abbildung 9: ^{51}V -MAS NMR – Messung des Produkts (Rotationsfrequenz 11 kHz).

Das IR-Spektrum dieser Verbindung ist nicht aussagekräftig. Die Valenzschwingung bei 582 cm^{-1} ([V(N,O)-Bande] lässt sich sowohl V – N als auch V – O zuordnen.

Aufgrund der analytischen Ergebnisse kann man vermuten, dass die neue Verbindung der Summenformel $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_{3-x}\text{N}_x$ entspricht. Die Verbindung hat eine ähnliche Struktur wie V_2O_3 , jedoch ist der Sauerstoff teilweise durch Stickstoff-Atome ersetzt. Wahrscheinlich besetzen die Lithium-Atome, die bei der Strukturanalyse nicht lokalisiert werden konnten, teilweise die unbesetzten Oktaeder- und Tetraederlücken. Die Stickstoff-Atome substituieren teilweise die Sauerstoff-Atome und sind in der Struktur statistisch verteilt.

Tabelle 9. Kristallographische Daten des Produkts der Reaktion von Li₂S mit VN.

Messtemperatur	208(2) K
Verwendete Strahlung	MoK _α / 71,073 pm
Kristallsystem / Raumgruppe	rhomboedrisch / R $\bar{3}$ (Nr.148)
Gitterkonstanten	a = 494,40(2) pm c = 1397,15(11) pm γ = 120°
Zellvolumen	295,75(3) · 10 ⁶ pm ³
Molmasse	149,88
Zahl der Formeleinheiten	6
Dichte (berechnet)	5,049 g/cm ³
Absorptionkoeffizient	9,124 mm ⁻¹
F(000)	420
Messbereich	5,59 bis 30,51°
Indexbereich	-7 ≤ h ≤ 7, -7 ≤ k ≤ 7, -19 ≤ l ≤ 19
Zahl der gemessenen Reflexe	1038
Symmetrieunabhängige Reflexe	104 [R(int) = 0,0356]
Absorptionkorrektur	Difabs
Max. und min. Transmission	0,859 und 0,543
Meßmethode	Omega - Scan
Strukturlösung	SHELXS – 97 (Sheldrick. 1990) [59]
Strukturverfeinerung	SHELXS – 97 (Sheldrick. 1997) [60]
Data / restraints / parameters	104 / 0 / 10
Goodness-of-fit on F ²	1,156
R1, wR2 [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0263, wR2 = 0,0592
R1, wR2 (alle Daten)	R1 = 0,0264, wR2 = 0,0594

Tabelle 10. Bindungslängen [pm] und Winkel [°] des Produkts der Reaktion von Li₂S mit VN

V(1)-O(2)#1	193,73(7)	V(1)-V(1)#7	287,728(17)
V(1)-O(2)#2	196,74(7)	V(1)-V(1)#2	287,728(17)
V(1)-O(2)#3	196,74(7)	V(1)-V(1)#8	287,732(17)
V(1)-O(2)#4	204,56(11)	O(2)-V(1)#2	196,74(7)
V(1)-O(2)#5	204,56(11)	O(2)-V(1)#9	196,74(7)
V(1)-O(2)	204,56(11)	O(2)-V(1)#6	204,56(11)
V(1)-V(1)#6	269,06(9)		
O(2)#1-V(1)-O(2)#2	97,20(2)	O(2)-V(1)-V(1)#7	85,253(13)
O(2)#1-V(1)-O(2)#3	97,20(2)	V(1)#6-V(1)-V(1)#7	82,771(17)
O(2)#2-V(1)-O(2)#3	97,20(2)	O(2)#1-V(1)-V(1)#2	96,30(4)
O(2)#1-V(1)-O(2)#4	88,406(14)	O(2)#2-V(1)-V(1)#2	45,29(3)
O(2)#2-V(1)-O(2)#4	168,58(5)	O(2)#3-V(1)-V(1)#2	141,50(3)
O(2)#3-V(1)-O(2)#4	91,93(3)	O(2)#4-V(1)-V(1)#2	124,36(3)
O(2)#1-V(1)-O(2)#5	168,58(5)	O(2)#5-V(1)-V(1)#2	85,252(12)
O(2)#2-V(1)-O(2)#5	91,93(3)	O(2)-V(1)-V(1)#2	43,12(2)
O(2)#3-V(1)-O(2)#5	88,406(14)	V(1)#6-V(1)-V(1)#2	82,771(17)
O(2)#4-V(1)-O(2)#5	81,44(4)	V(1)#7-V(1)-V(1)#2	118,441(7)
O(2)#1-V(1)-O(2)	91,93(3)	O(2)#1-V(1)-V(1)#8	141,50(3)
O(2)#2-V(1)-O(2)	88,407(14)	O(2)#2-V(1)-V(1)#8	96,29(4)
O(2)#3-V(1)-O(2)	168,58(5)	O(2)#3-V(1)-V(1)#8	45,29(3)
O(2)#4-V(1)-O(2)	81,44(4)	O(2)#4-V(1)-V(1)#8	85,253(13)
O(2)#5-V(1)-O(2)	81,44(4)	O(2)#5-V(1)-V(1)#8	43,12(2)
O(2)#1-V(1)-V(1)#6	119,985(17)	O(2)-V(1)-V(1)#8	124,36(3)
O(2)#2-V(1)-V(1)#6	119,985(17)	V(1)#6-V(1)-V(1)#8	82,771(17)
O(2)#3-V(1)-V(1)#6	119,985(17)	V(1)#7-V(1)-V(1)#8	118,440(7)
O(2)#4-V(1)-V(1)#6	48,88(3)	V(1)#2-V(1)-V(1)#8	118,440(7)

OV(2)#5-V(1)-V(1)#6	48,88(3)	V(1)#2-O(2)-V(1)#9	123,51(8)
O(2V)-V(1)-V(1)#6	48,88(3)	V(1)#2-O(2)-V(1)	91,594(14)
O(2)#-V(1)-V(1)#7	45,29(3)	V(1)#9-O(2)-V(1)	133,25(3)
O(2)#2-V(1)-V(1)#7	141,50(3)	V(1)#2-O(2)-V(1)#6	133,25(3)
O(2)#3-V(1)-V(1)#7	96,29(4)	V(1)#9-O(2)-V(1)#6	91,595(14)
O(2)#4-V(1)-V(1)#7	43,12(2)	V(1)-O(2)-V(1)#6	82,25(6)
O(2)#5-V(1)-V(1)#7	124,36(3)		

3.3. Ammonolysereaktionen von Rhodaniden der Übergangsmetalle

Aus der großen Palette der Übergangsmetalle wurden Ti, Mn, Ni, Nb und Ta ausgewählt. Es wurden verschiedene Methoden zur Darstellung der Rhodanide ausprobiert. Als Ausgangsprodukte wurden die Chloride der oben genannten Übergangsmetalle eingesetzt. Die Übergangsmetallrhodanide sind die Zwischenprodukte für die weiteren Ammonolysereaktionen.

3.3.1. Die Darstellung der Rhodanide von Nb und Ta in CH₃CN

Für die Darstellung der Nb- und Ta-Rhodanide wurden in zwei Schlenkrohren folgende Mischungen vorbereitet: in CH₃CN wurde bei Raumtemperatur LiSCN aufgelöst. Das LiSCN enthält ca. 35% Kristallwasser. In diese Lösung wurden die Nb- und Ta-Pentachloride zugegeben. Die Mischungen wurden einige Stunden gerührt. Nach einigen Tagen bilden sich bei Raumtemperatur erste nadelartige Kristalle. Mittels Einkristalldiffraktometrie wurde festgestellt, dass es sich bei den Kristallen um ein Schwefel-Derivat des 2,4,6 – trisubstituierten s-Triazin handelt (Abb. 10).

Es liegt nahe, den Übergangsmetallchloriden NbCl₅ und TaCl₅ eine katalytische Rolle zuzuschreiben. Die IR-Spektren zeigen eine CNC-Valenzschwingung bei 1132 cm⁻¹, die für das s-Triazin typisch ist [80]. Im EI-MS wurde ein Massenpeak bei 159 (m/z) gefunden, der der Summenformel C₄H₅N₃S₂ entspricht. Die Wasserstoffatome konnten in der Strukturverfeinerung nicht lokalisiert werden. Aufgrund der Literatur [84] ist jedoch zu erwarten, dass die C-S – Bindungen Doppelbindungen sind und sich 2 H-Atome an den N-

Atomen des Rings befinden. Das verbleibende N-Atom im Ring ist mit dem C-Atom aus der Acetonitrileinheit doppelt gebunden. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pbca$ (Nr.61) mit den Gitterkonstanten $a = 948,87(8)$ pm, $b = 1272,6(2)$ pm und $c = 1474,6(2)$ pm. Wahrscheinlich reagieren 2 Rhodanidmoleküle und ein Acetonitril zum Triazin. Solche Zyclisierungen sind aus der organischen Chemie bekannt [72], allerdings sind die Reaktionsbedingungen erheblich drastischer. Man erreicht nur bei hohem Druck und hohen Temperaturen gute Ausbeuten.

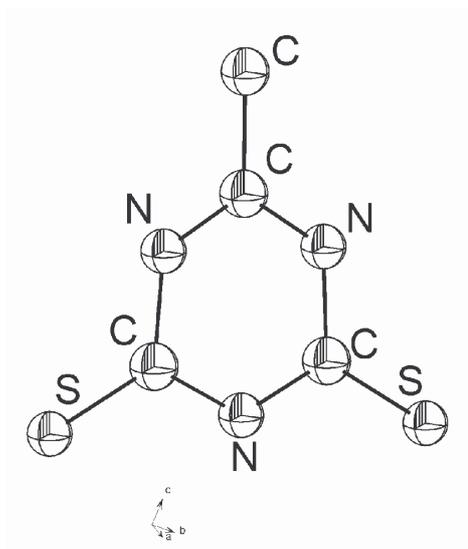


Abbildung 10: Struktur des Schwefel-Derivats von 2,4,6 – trisubstituiertem s-Triazin $C_4H_5N_3S_2$ (ohne Wasserstoffatome).

3.3.2. Die Darstellung von Rhodaniden von Nb und Ta in Glasampullen.

Es wurde versucht die Rhodanide von Nb und Ta in einer Festkörperreaktionen in Glasampullen herzustellen. Die Reaktionsmischungen, die aus NH_4SCN , I_2 und $NbCl_5$ oder $TaCl_5$ bestehen, wurden in der Glovebox unter Schutzgasatmosphäre vorbereitet. Die abgewogenen Mengen der Substanzen werden im stöchiometrischen Verhältnis (1:1) in evakuierten Glasampullen eingeschmolzen, in einem Rohofen auf $160^\circ C$ erhitzt und 99 h abgekühlt. Beide Reaktionen sind so genannte Transportreaktionen. Als Transportmittel wurde I_2 verwendet. Am Ende der Reaktion bekommt man in der heißen Zone eine Pulvermischung und in der kühlen Zone Kristalle. Die Kristalle wurden mit Einkristalldiffraktometrie, und Elektronenmikroskopie (EDX) analysiert.

Tabelle 11. Kristallographische Daten von C₄H₅N₃S₂

Messtemperatur	208(2) K
Verwendete Strahlung	MoK _α / 71,073 pm
Kristallsystem / Raumgruppe	orthorhombisch / Pbc _a (Nr.61) [66]
Gitterkonstanten	a = 948,87(8) pm b = 1272,6(2) pm c = 1474,6(2) pm
Zellvolumen	1,7806(4) · 10 ⁹ pm ³
Molmasse	159,22
Zahl der Formeleinheiten	8
Dichte (berechnet)	1,534 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,844 mm ⁻¹
F(000)	816
Messbereich	3,01 bis 27,96°
Indexbereich	-1 ≤ h ≤ 12, -1 ≤ k ≤ 16, -1 ≤ l ≤ 19
Zahl der gemessenen Reflexe	2775
Symmetrieunabhängige Reflexe	2141 [R(int) = 0,1095]
Absorptionskorrektur	Difabs
Max. und min. Transmission	0,729 und 0,282
Meßmethode	Omega - Scan
Strukturlösung	SHELXS – 97 (Sheldrick. 1997) [59]
Strukturverfeinerung	SHELXL – 97 (Sheldrick. 1997) [60]
Data / restraints / parameters	2141 / 0 / 100
Goodness-of-fit on F ²	1,005
R1, wR2 [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0715, wR2 = 0,1589
R1, wR2 (alle Daten)	R1 = 0,1839, wR2 = 0,1976

Tabelle 12. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in C₄H₅N₃S₂

S(1)-C(1)	161,3(6)	N(2)-C(2)	140,2(7)
S(2)-C(2)	162,0(6)	N(3)-C(3)	134,7(7)
N(1)-C(1)	136,4(7)	N(3)-C(1)	141,1(6)
N(1)-C(2)	138,0(8)	C(3)-C(4)	149,0(8)
N(2)-C(3)	131,4(7)		
C(1)-N(1)-C(2)	126,8(5)	N(1)-C(2)-N(2)	113,6(5)
C(3)-N(2)-C(2)	123,7(5)	N(1)-C(2)-S(2)	125,0(4)
C(3)-N(3)-C(1)	123,1(5)	N(2)-C(2)-S(2)	121,4(5)
N(1)-C(1)-N(3)	113,3(5)	N(2)-C(3)-N(3)	119,5(5)
N(1)-C(1)-S(1)	126,2(4)	N(2)-C(3)-C(4)	121,5(6)
N(3)-C(1)-S(1)	120,5(5)	N(3)-C(3)-C(4)	118,8(5)

3.3.3. Die Strukturen der Nb- und Ta – Verbindungen

Die Verbindung, die bei der Reaktion von TaCl_5 , NH_4SCN und I_2 entsteht, ist $(\text{NH}_4)_2\text{TaCl}_6$ (Abb. 12). Diese Verbindung ist bekannt, und isotyp zum K_2PtCl_6 -Typ. $(\text{NH}_4)_2\text{TaCl}_6$ kristallisiert kubisch in der Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (Nr.225) mit der Gitterkonstante $a = 996,95(3)$ pm. In der Ampulle mit der Mischung, die aus NbCl_5 , NH_4SCN und I_2 besteht, entstehen zwei Kristallsorten. Eine davon stellte sich als die bekannte Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{NbCl}_6$ (Abb. 13) heraus, die ebenfalls zum K_2PtCl_6 isotyp ist.

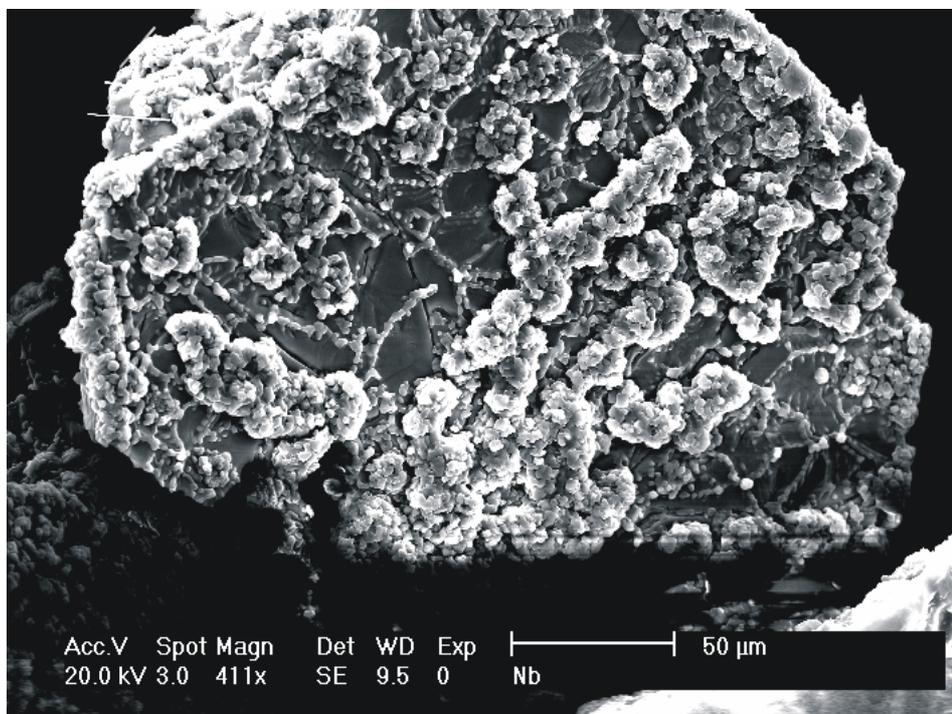


Abbildung 11: Kristall von $(\text{NH}_4)_5[\text{Nb}_2(\text{S}_2)_2\text{Cl}_8]\text{I}$.

Die Verbindung kristallisiert kubisch in der Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (Nr.225) mit der Gitterkonstante $a = 998,12(3)$ pm [74].

Bei der zweiten Sorte handelt es sich um $(\text{NH}_4)_5[\text{Nb}_2(\text{S}_2)_2\text{Cl}_8]\text{I}$ (Abb.11). Die Kristalle sind von dunkelroter Farbe und kristallisieren orthorhombisch innenzentriert in der Raumgruppe Immm (Nr.71) mit den Gitterkonstanten $a = 707,97(17)$ pm, $b = 974,2(3)$ pm und

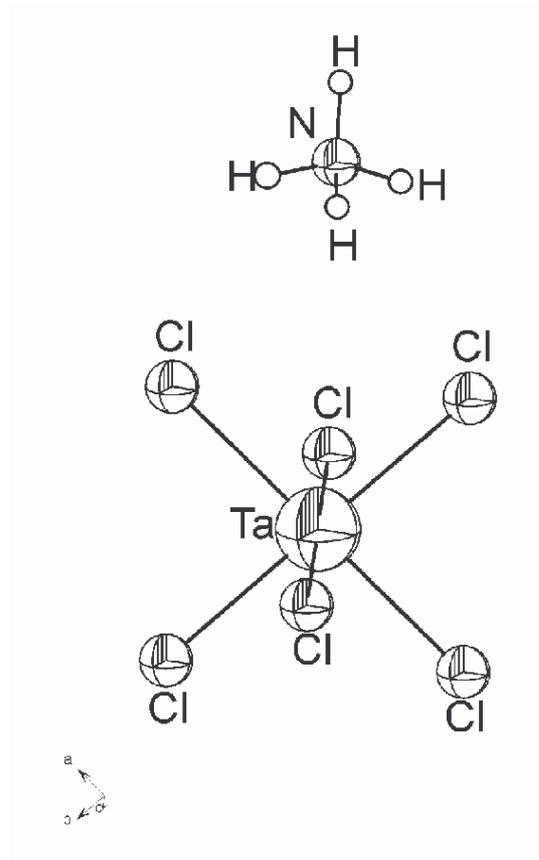


Abbildung 12: Struktur von $(\text{NH}_4)_2\text{TaCl}_6$.

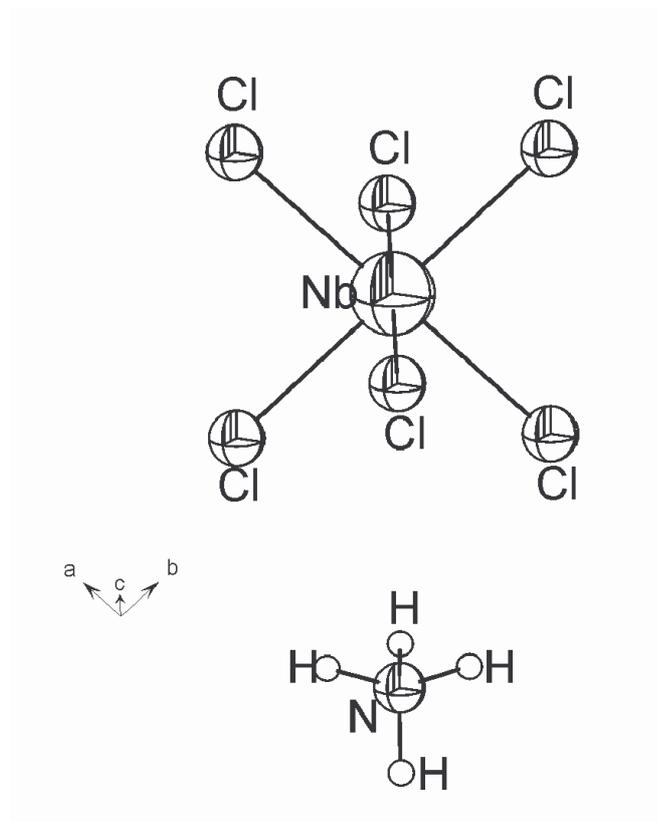


Abbildung 13: Struktur von $(\text{NH}_4)_2\text{NbCl}_6$.

$c = 1614,2(4)$ pm. Die Niobatome sind von vier Schwefel- und vier Chloratomen umgeben (Abb. 14). Die Schwefelatome gehören zu einer Disulfideinheit. Die acht Atome bilden ein

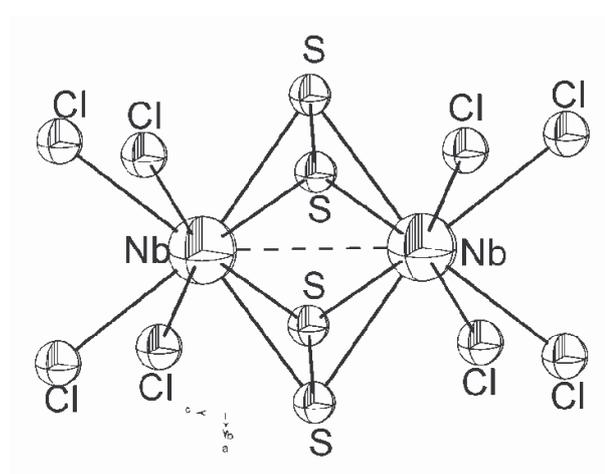


Abbildung 14: Struktur des Anions $[\text{Nb}_2(\text{S}_2)_2\text{Cl}_8]^{4-}$.

quadratisches Antiprisma, wobei die beiden Prismen durch die Schwefelatome flächenverknüpft sind. Diese Dimere liegen in der Elementarzelle getrennt vor. Der Bindungsabstand zwischen den Metallatomen Nb – Nb beträgt 288,7 pm. Er entspricht dem typischen Abstand einer Bindung zwischen vierfachgeladenen Nb – Atomen [62]. Die Bindungsabstände Nb – S (249,5 pm) und Nb – Cl (254,2 pm) entsprechen einer typischen Einfachbindungen [81]. Der Bindungsabstand S – S liegt bei 200,5 pm. Der Abstand 208 pm entspricht einer S – S Einfachbindung, für eine Doppelbindung $\text{S} = \text{S}$ würde der Abstand bei ~ 189 pm liegen. Die Bindungslängen von Disulfidbrücken liegen im Bereich von 200 – 210 pm. Die Verbindung $(\text{NH}_4)_5[\text{Nb}_2(\text{S}_2)_2\text{Cl}_8]\text{I}$ gehört zu den Disulfiden mit verbrückenden Schwefelatomen. Es handelt sich um eine so genannte *Doppelt side – on* Verbindung [63]. Das Iodatome liegt auf einem Symmetriezentrum.

Es gab keine ausreichende Menge von dieser Substanz für die Elementaranalyse. Deswegen wurde die Elektronenmikroskopie (EDX) angewendet. Das Ergebnis bestätigt die Zusammensetzung dieser Verbindung (S.69).

Tabelle 13. Kristallographische Daten von $(\text{NH}_4)_5[\text{Nb}_2(\text{S}_2)_2\text{Cl}_8]\text{I}$

Messtemperatur	208(2) K
Verwendete Strahlung	MoK $_{\alpha}$ / 71,073 pm
Kristallsystem / Raumgruppe	orthorhombisch / Immm (Nr.71) [66]
Gitterkonstanten	a = 707,97(17) pm b = 974,2(3) pm c = 1614,2(4) pm
Zellvolumen	1,1133(5) · 10 ⁹ pm ³
Molmasse	814,77
Zahl der Formeleinheiten	2
Dichte (berechnet)	2,431 g/cm ³
Absorptionkoeffizient	3,746 mm ⁻¹
F(000)	780
Messbereich	3,14 bis 27,86°
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 1, -12 ≤ k ≤ 12, -21 ≤ l ≤ 21
Zahl der gemessenen Reflexe	3302
Symmetrieunabhängige Reflexe	788 [R(int) = 0,0523]
Absorptionkorrektur	Psi - scan
Max. und min. Transmission	0,9645 und 0,8731
Meßmethode	Omega - Scan
Strukturlösung	SHELXS – 97 (Sheldrick. 1997) [59]
Strukturverfeinerung	SHELXL – 97 (Sheldrick. 1997) [60]
Data / restraints / parameters	788 / 0 / 35
Goodness-of-fit on F ²	1,073
R1, wR2 [I > 2sigma(I)]	R1 = 0,0591, wR2 = 0,1726
R1, wR2 (alle Daten)	R1 = 0,0809, wR2 = 0,1924

Tabelle 14. Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in $(\text{NH}_4)_5[\text{Nb}_2(\text{S}_2)_2\text{Cl}_8]\text{I}$

Nb(1)-S(1)#1	249,5(3)	Nb(1)-Cl(2)	258,7(3)
Nb(1)-S(1)#2	249,5(3)	Nb(1)-Cl(2)#4	258,7(3)
Nb(1)-S(1)#3	249,5(3)	Nb(1)-Nb(#1)1	288,7(3)
Nb(1)-S(1)	249,5(3)	S(1)-S(1)#3	200,5(7)
Nb(1)-Cl(1)#4	254,2(3)	S(1)-Nb(1)#1	249,5(3)
Nb(1)-Cl(1)	254,2(3)		
S(1)#1-Nb(1)-S(1)#2	47,39(16)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(2)	79,06(6)
S(1)#1-Nb(1)-S(1)#3	90,42(14)	S(1)#1-Nb(1)-Cl(2)#4	79,06(6)
S(1)#2-Nb(1)-S(1)#3	109,29(11)	S(1)#2-Nb(1)-Cl(2)#4	122,46(9)
S(1)#1-Nb(1)-S(1)	109,29(11)	S(1)#3-Nb(1)-Cl(2)#4	76,09(9)
S(1)#2-Nb(1)-S(1)	90,42(14)	S(1)-Nb(1)-Cl(2)#4	122,46(9)
S(1)#3-Nb(1)-S(1)	47,39(16)	Cl(1)#4-Nb(1)-Cl(2)#4	79,06(6)
S(1)#1-Nb(1)-Cl(1)#4	154,86(8)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(2)#4	79,06(6)
S(1)#2-Nb(1)-Cl(1)#4	154,86(8)	Cl(2)-Nb(1)-Cl(2)#4	150,33(16)
S(1)#3-Nb(1)-Cl(1)#4	87,28(8)	S(1)#1-Nb(1)-Nb(1)#1	54,64(5)
S(1)-Nb(1)-Cl(1)#4	87,28(8)	S(1)#2-Nb(1)-Nb(1)#1	54,64(5)
S(1)#1-Nb(1)-Cl(1)	87,28(8)	S(1)#3-Nb(1)-Nb(1)#1	54,64(5)
S(1)#2-Nb(1)-Cl(1)	87,28(8)	S(1)-Nb(1)-Nb(1)#1	54,64(5)
S(1)#3-Nb(1)-Cl(1)	154,86(8)	Cl(1)#4-Nb(1)-Nb(1)#1	137,84(8)
S(1)-Nb(1)-Cl(1)	154,86(8)	Cl(1)-Nb(1)-Nb(1)#1	137,84(8)
Cl(1)#4-Nb(1)-Cl(1)	84,32(15)	Cl(2)-Nb(1)-Nb(1)#1	104,84(8)
S(1)#1-Nb(1)-Cl(2)	122,46(9)	Cl(2)#4-Nb(1)-Nb(1)	104,84(8)
S(1)#2-Nb(1)-Cl(2)	76,09(9)	S(1)#3-S(1)-Nb(1)	66,30(8)
S(1)#3-Nb(1)-Cl(2)	122,46(9)	S(1)#3-S(1)-Nb(1)#1	66,30(8)
S(1)-Nb(1)-Cl(2)	76,09(9)	Nb(1)-S(1)-Nb(1)#1	70,71(11)
Cl(1)#4-Nb(1)-Cl(2)	79,06(6)		

3.3.4. Darstellung der Ni – Rhodanide

Für die Darstellung des Ni – Rhodanids wurde die stöchiometrisch abgewogene Menge von LiSCN (mit 35% - Kristallwassergehalt) in CH_3CN bei Raumtemperatur gelöst. In stöchiometrischem Verhältnis (1:1) wurde NiCl_2 in die Lösung gegeben und einige Stunden gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel teilweise abgezogen und die verbleibende Lösung im Gefrierschrank bei -30°C aufbewahrt. Nach einiger Zeit entstehen blaue Kristalle, bei denen es sich um $\text{trans-Ni}(\text{NSC})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4$ (Abb. 15) handelt, die sehr luft- und wärmeempfindlich sind. Sie sind bis -30°C stabil und zersetzen sich schon bei leichter Temperaturerhöhung. Die $\text{Ni}(\text{NSC})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4$ -Kristalle wurden auf dem Einkristalldiffraktometer vermessen.

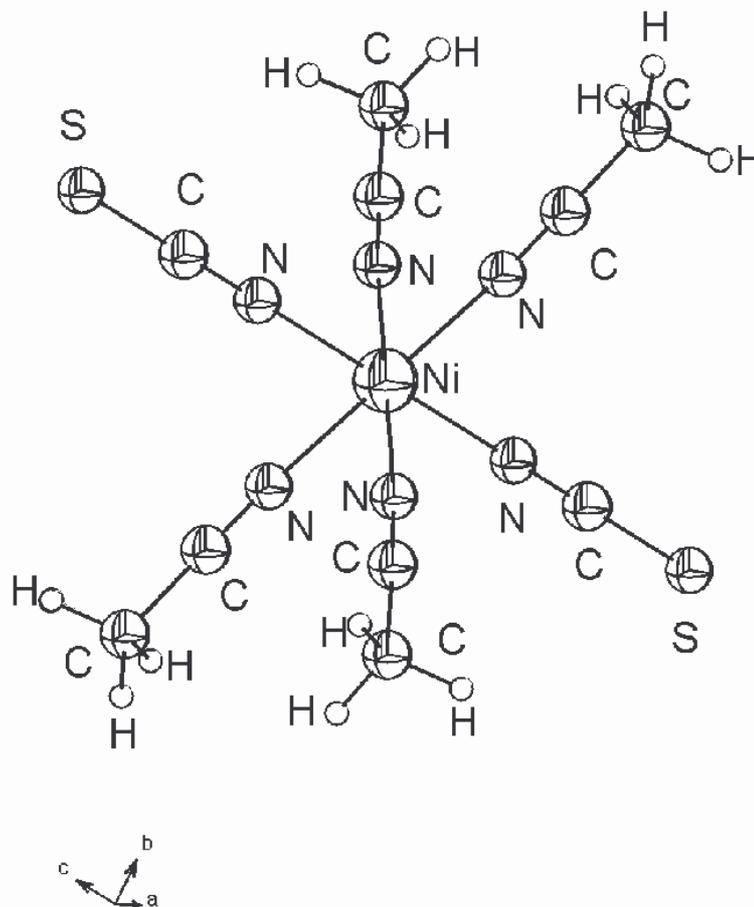


Abbildung 15: Struktur von $\text{Ni}(\text{NSC})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4$.

Zieht man weiter Lösungsmittel ab, so bekommt man eine gelbe Substanz, die nicht so wärme- und luftempfindlich ist. Es wurde nachgewiesen, dass es sich um $\text{Ni}(\text{NSC})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ handelt. Die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigen die Zusammensetzung. (S.68)

Es wurde versucht, die Ni – Rhodanide in einer Ampullenreaktion herzustellen. Für diese Reaktion nimmt man die getrockneten Ausgangsprodukte. In der Schutzatmosphäre der Glovebox werden im stöchiometrischen Verhältnis (1:1) die Substanzen NiCl_2 , NH_4SCN und in einem weiteren Versuch noch I_2 in der Reibschale vermischt. In den evakuierten, abgeschmolzenen Glasampullen wurden die Ansätze auf 160°C erhitzt und 24 h bei dieser Temperatur gehalten. Die Abkühlung wird über 99 h geführt.

Bei diesen Reaktionen entsteht dabei dasselbe Produkt, nämlich $\text{Ni}(\text{NCS})_2$. Die beiden Pulverdiffraktogramme (Abb.16) stimmen gut überein.

3.3.5. Die Struktur von $\text{Ni}(\text{NSC})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4$

Die Verbindung $\text{Ni}(\text{NSC})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4$ kristallisiert kubisch in der Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}$ (Nr. 200) mit der Gitterkonstante $a = 1289,80(9)$ pm. Der Bindungsabstand $\text{Ni} - \text{N}_{(\text{NCS})} = 201,7(4)$ pm ist typisch für die Bindungslänge in Übergangsmetallrhodaniden [70]. Der Bindungsabstand $\text{Ni} - \text{N}_{(\text{Acetonitril})}$ beträgt $209,1(3)$ pm. Er entspricht ebenfalls der Erwartung.

Das Ni – Atom besetzt die Punktlage 3c mit der Symmetrie mmm und ist von sechs Stickstoffatomen oktaedrisch umgeben. Die Thiocyanatgruppen liegen in *trans* – Position und bilden die Spitzen des Oktaeders. Die Acetonitrilmoleküle besetzen die Oktaederbasis. Die N – Ni – N Winkel liegen alle im Bereich von 90° und alle vier Ni – N Bindungsabstände sind annähernd identisch. Sie sind erwartungsgemäß etwas länger als die Abstände zu den SCN-Liganden.

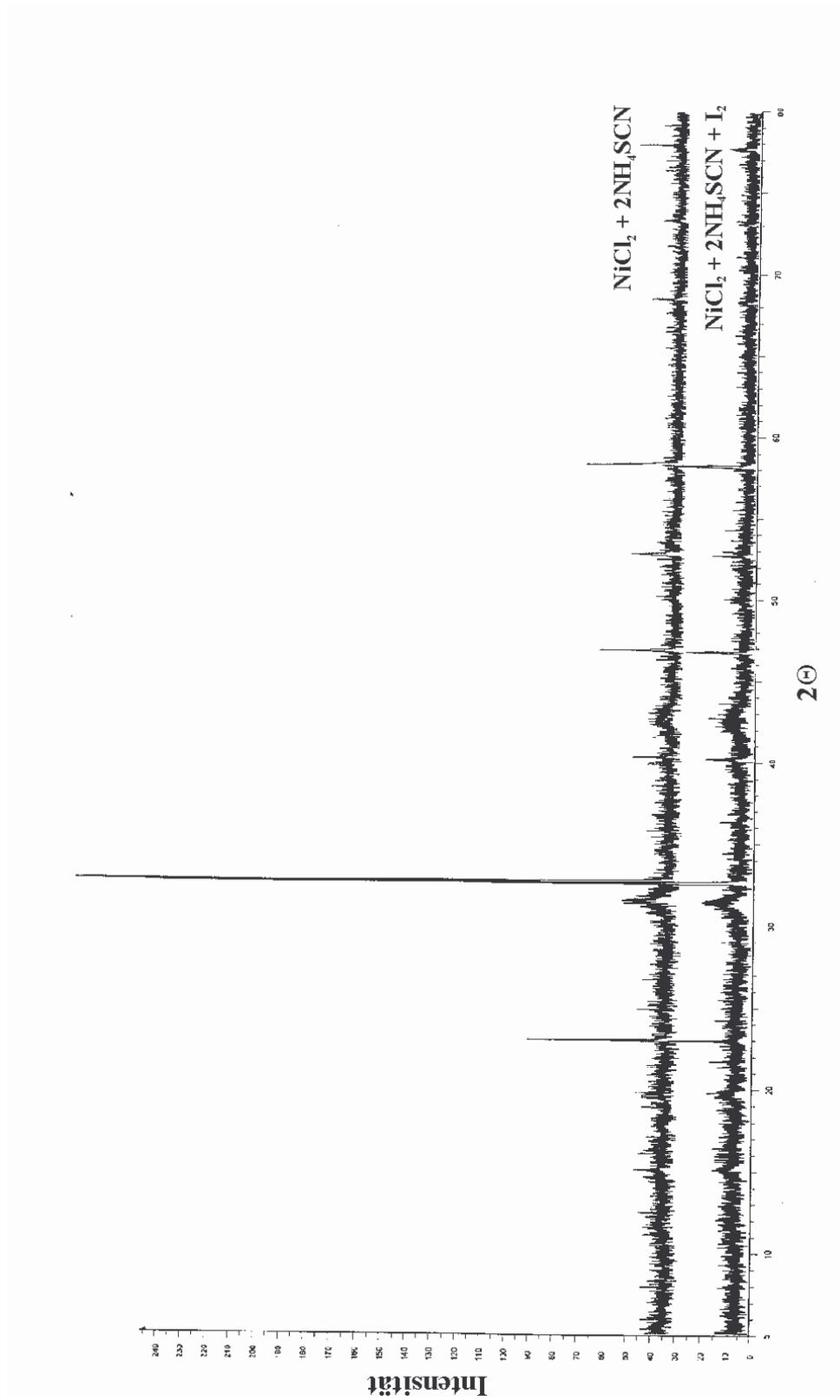


Abbildung 16: Pulverdiffraktogramm von Ni(NCS)_2 .

Tabelle 15. Kristallographische Daten von Ni(NSC)₂(CH₃CN)₄

Messtemperatur	208(2) K
Verwendete Strahlung	MoK _α / 71,073 pm
Kristallsystem / Raumgruppe	kubisch / Pm $\bar{3}$ (Nr. 200) [66]
Gitterkonstanten	a = 1289,80(9) pm
Zellvolumen	2,1457(3) · 10 ⁹ pm ³
Molmasse	339,09
Zahl der Formeleinheiten	3
Dichte (berechnet)	0,787 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,821 mm ⁻¹
F(000)	522
Messbereich	3,15 bis 27,87°
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17, -1 ≤ k ≤ 16, -1 ≤ l ≤ 17
Zahl der gemessenen Reflexe	6493
Symmetrieunabhängige Reflexe	973 [R(int) = 0,0675]
Absorptionskorrektur	Psi - scan
Max. und min. Transmission	0,9733 und 0,9541
Meßmethode	Omega - Scan
Strukturlösung	SHELXS – 97 (Sheldrick. 1997) [59]
Strukturverfeinerung	SHELXL – 97 (Sheldrick. 1997) [60]
Data / restraints / parameters	973 / 0 / 34
Goodness-of-fit on F ²	0,990
R1, wR2 [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0518, wR2 = 0,1262
R1, wR2 (alle Daten)	R1 = 0,0775, wR2 = 0,1359

Tabelle 16. Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in Ni(NCS)₂(CH₃CN)₄

Ni (1) – N (1)	201,7(4)	Ni (1) – N (2)#3	209,1(3)
Ni(1) – N(1)#1	201,7(4)	S(2) – C (2)	161,4(5)
Ni(1) – N(2)#2	209,1(3)	N(1) – C (2)	115,9(6)
Ni(1) – N(2)#1	209,1(3)	N(2) – C (1)	113,7(5)
Ni(1) – N(2)	209,1(3)	C(1) – C (3)	147,8(6)
N(1)-Ni(1) N(1)#1	180,0	N(1)-Ni(1)-N(2)#3	90,0
N(1)-Ni(1)-N(2)#2	90,0	N(1)#1-Ni(1)-N(2)#3	90,0
N(1)#1-Ni(1)-N(2)#2	90,0	N(2)#2-Ni(1)-N(2)#3	180,0
N(1)-Ni(1)-N(2)#1	90,0	N(2)#1-Ni(1)-N(2)#3	88,12(16)
N(1)#1-Ni(1)-N(2)#1	90,0	N(2)-Ni(1)-N(2)#3	91,88(16)
N(2)#2-Ni(1)-N(2)#1	91,89(16)	C(2)-N(1)-Ni(1)	180,0
N(1)-Ni(1)-N(2)	90,0	C(1)-N(2)-Ni(1)	174,5(3)
N(1)#1-Ni(1)-N(2)	90,0	N(2)-C(1)-C(3)	177,9(5)
N(2)#2-Ni(1)-N(2)	88,12(16)	N(1)-C(2)-S(2)	180,0
N(2)#1-Ni(1)-N(2)	180,0		

3.3.6. Ammonolyse von Ni(NSC)₂(CH₃CN)₂

Die Verbindung Ni(NSC)₂(CH₃CN)₂ wurde im Ammoniakstrom bei 150°C ammonolysiert. Bei dieser Reaktion entsteht ein Pulver von lilablauer Farbe, aus dem sich an Luft blaue Kristalle bilden. Die Kristalle wurden mittels Einkristalldiffraktometrie gemessen. Es handelt sich um Li[Ni(NH₃)₆](SCN)₃ · NH₃ · xH₂O (nach Strukturverfeinerung x = 1/6) (Abb. 17). Das Lithiumatom in der Verbindung stammt aus Resten von LiSCN im eingesetzten Edukt. Die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigen die Zusammensetzung (S.68).

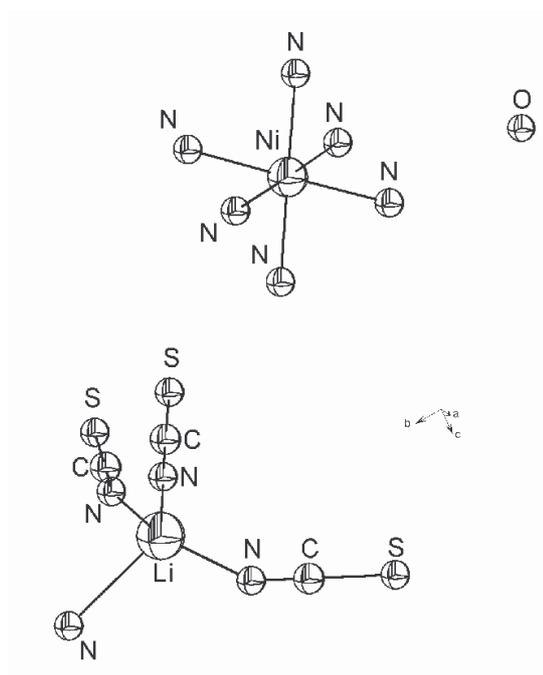


Abbildung 17: Struktur von $\text{Li}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 1/6\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Li}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 1/6\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe Cc (Nr.9) mit den Gitterkonstanten $a = 1737,4(7)$ pm, $b = 2326,5(6)$ pm, $c = 2603,5(6)$ pm und $\beta = 96,8(2)^\circ$. Das Ni-Atom ist von den sechs Stickstoff-Atomen der NH_3 -Moleküle umgeben, was einer oktaedrischen Koordination entspricht. Das Li-Atom wird von drei Schwefel-Atomen der Rhodanid-Gruppen und einem weiteren Ammoniak-Molekül koordiniert, was einer tetraedrischen Umgebung entspricht. Das Wasser-Molekül liegt isoliert im Gitter vor. Die Abstände liegen im Erwartungsbereich. Exemplarisch sind in Tab.13 die Abstände und Winkel für einen Ni-Oktaeder und einen Li-Tetraeder wiedergegeben.

Die $\text{Li}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 1/6\text{H}_2\text{O}$ – Kristalle wurden in einem Schnappdeckelglas an der Luft noch eine Woche stehen gelassen. Die Farbe der Kristalle wechselte dabei von lilablau zu grünblau. Mittels Einkristalldiffraktometrie wurde die Kristallstruktur bestimmt. Es handelt sich um $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_3$ (Abb. 18). $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_3$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnma (Nr.62) mit den Gitterkonstanten $a = 1053,67(14)$ pm, $b = 769,32(4)$ pm und $c = 1107,37(12)$ pm.

Die Kristalle von $\text{Li}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 1/6\text{H}_2\text{O}$ zerfließen an der Luft. Anscheinend verliert die Verbindung NH_3 , LiSCN und H_2O . LiSCN selbst ist sehr hygroskopisch und nur als Hydrat käuflich zu erwerben. Deswegen vermutet man, dass die Flüssigkeit in der

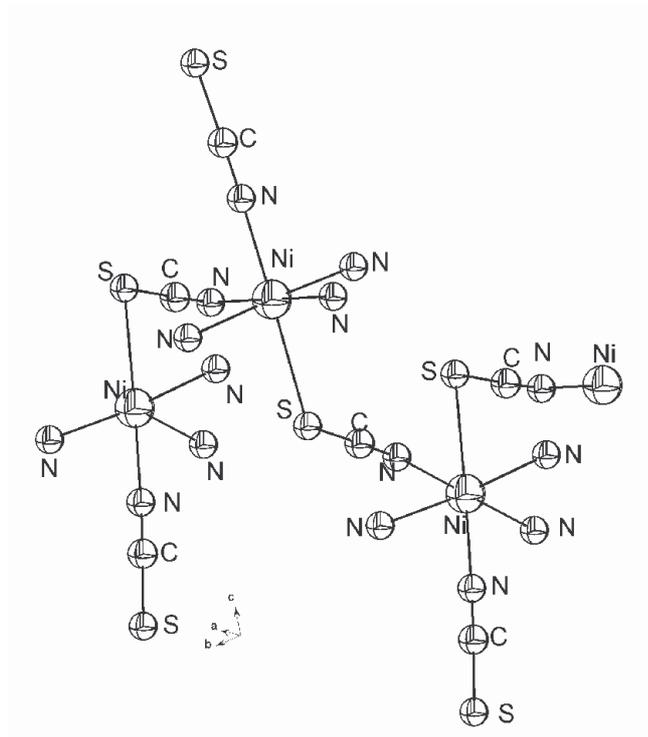


Abbildung 18: Struktur von $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_3$.

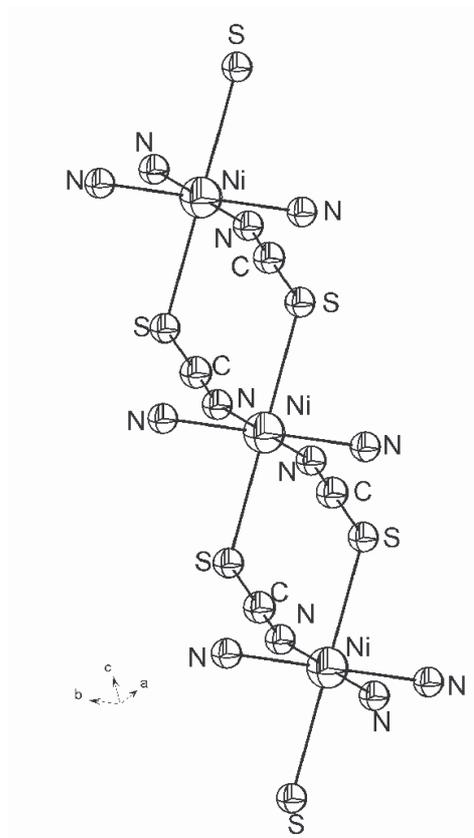


Abbildung 19: Struktur von $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$.

die Kristalle liegen, aus freigesetztem $\text{LiSCN} + \text{H}_2\text{O}$ gebildet wird. Der Fehler bei der Elementaranalyse hängt mit der hohen Zersetzungstendenz des Produkts zusammen.

Die Verbindungen $\text{Li}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 1/6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_3$ riechen sehr stark nach Ammoniak. Das heißt, dass die Substanzen nicht besonders stabil sind und an der Luft NH_3 abgeben. *A. Reller* hat die thermische Zersetzungsreaktion von Nickel(II)-Komplexen in einer Stickstoffatmosphäre in folgender Reaktionsreihe untersucht: $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4 \rightarrow \text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{SCN})_2 \rightarrow \text{NiS}_2$ [79].

Bei der Ammonolyse von $\text{Ni}(\text{NCS})_2$, das bei der Ampullenreaktion bekommen wurde, entsteht bei 160°C eine schwarze, harzartige Substanz, die sich an Luft verflüssigt. Lässt man die Flüssigkeit eine weitere Woche an Luft stehen, bilden sich klare, türkisfarbene Kristalle. Die Strukturanalyse ergab, dass es sich um den Ni-Komplex $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_2$ mit Rhodanid und Ammoniak handelt, der in der Literatur schon beschrieben wurde [64].

$\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_2$ (Abb. 19) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/m (Nr.12) mit den Gitterkonstanten $a = 869,8(5) \text{ pm}$, $b = 799,1(4) \text{ pm}$, $c = 561,9(3) \text{ pm}$, $\beta = 105,91(9)^\circ$.

Die Substanz wurde an der Luft stehen gelassen. Nach einigen Tagen zersetzen sich die Kristalle. In der verflüssigten Substanz sieht man gelbbraunen Flecken, die vermutlich aus $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ bestehen.

Tabelle 17. Kristallographische Daten von $\text{Li}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 1/6\text{H}_2\text{O}$

Messtemperatur	208(2) K
Verwendete Strahlung	MoK $_{\alpha}$ / 71,073 pm
Kristallsystem / Raumgruppe	monoklin / Cc (Nr.9) [66]
Gitterkonstanten	a = 1737,4(7) pm b = 2326,5(6) pm c = 2603,5(6) pm β = 96,8(2) $^{\circ}$
Zellvolumen	10,449(5) $\cdot 10^9$ pm 3
Molmasse	363,14
Zahl der Formeleinheiten	24
Dichte (berechnet)	1,385 g/cm 3
Absorptionkoeffizient	1,474 mm $^{-1}$
F(000)	4575
Messbereich	3,02 bis 25,99 $^{\circ}$
Indexbereich	$-1 \leq h \leq 21, -1 \leq k \leq 28, -32 \leq l \leq 32$
Zahl der gemessenen Reflexe	11862
Symmetrieunabhängige Reflexe	11274 [R(int) = 0,0385]
Absorptionkorrektur	Psi - scan
Max. und min. Transmission	0,97729 und 0,71702
Meßmethode	Omega - Scan
Strukturlösung	SHELXS – 97 (Sheldrick. 1997) [59]
Strukturverfeinerung	SHELXL – 97 (Sheldrick. 1997) [60]
Data / restraints / parameters	11274 / 2 / 982
Goodness-of-fit on F 2	1,098
R1, wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0573, wR2 = 0,1498
R1, wR2 (alle Daten)	R1 = 0,0854, wR2 = 0,1633

**Tabelle 18. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in
Li[Ni(NH₃)₆](SCN)₃ · NH₃ · 1/6H₂O**

Ni(1)-N(130)	212,4(8)	Ni(1)-N(140)	216,9(8)
Ni(1)-N(150)	213,5(9)	N(5)-Li(1)	189(3)
Ni(1)-N(110)	214,4(8)	N(18)-Li(1)	200(2)
Ni(1)-N(160)	215,1(9)	N(107)-Li(1)	182(4)
Ni(1)-N(120)	215,1(9)	Li(1)-N(7)#7	197(3)
N(130)-Ni(1)-N(110)	178,7(3)	N(150)-Ni(1)-N(140)	88,8(4)
N(150)-Ni(1)-N(110)	92,5(3)	N(110)-Ni(1)-N(140)	87,8(3)
N(130)-Ni(1)-N(160)	93,1(4)	N(160)-Ni(1)-N(140)	175,4(4)
N(150)-Ni(1)-N(160)	92,9(5)	N(120)-Ni(1)-N(140)	90,1(4)
N(110)-Ni(1)-N(160)	87,9(4)	N(107)-Li(1)-N(5)	87,4(13)
N(130)-Ni(1)-N(120)	89,6(3)	N(107)-Li(1)-N(7)#7	101,1(16)
N(150)-Ni(1)-N(120)	175,8(4)	N(5)-Li(1)-N(7)#7	115,2(18)
N(110)-Ni(1)-N(120)	91,4(3)	N(107)-Li(1)-N(18)	124,0(2)
N(160)-Ni(1)-N(120)	88,5(4)	N(5)-Li(1)-N(18)	112,9(14)
N(130)-Ni(1)-N(140)	91,3(4)	N(7)#7-Li(1)-N(18)	113,3(11)

3.3.7. Die Darstellung von Mn – Rhodanid

Für die Darstellung von Mn – Rhodanid wurden die wasserfreien Substanzen NH_4SCN und MnCl_2 eingesetzt. Die Reaktionsmischung wurde in der Glovebox unter Schutzgasatmosphäre vorbereitet. Im stöchiometrischen Verhältnis (1:1) mischt man in einer Reibschale die abgewogenen Mengen der Substanzen. In einer evakuierten, abgeschmolzenen Glasampulle erhitzt man die Reaktionsmischung in einem Rohrofen auf 160°C . Man lässt die Mischung 24 h reagieren und 72 h abkühlen.

Am Ende der Reaktion entstehen farblose, blockförmige Kristalle, die in rosagelbes Pulver eingebettet sind. Die erhaltenen Kristalle wurden mittels Einkristalldiffraktometrie gemessen und stellten sich als $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$ heraus (Abb. 20). Falls der Ampulle zusätzlich I_2 zugesetzt wurde, entsteht neben $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$ als Nebenprodukt NH_4MnCl_3 (Abb. 21). $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$ wurde in der Reaktionskammer und im Rohrofen ammonolytisch.

3.3.8. Struktur von $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$

Die Verbindung $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr.14) mit den Gitterkonstanten $a = 700,66(11)$ pm, $b = 1605,65(15)$ pm, $c = 721,56(10)$ pm und $\beta = 114,228^\circ(12)$.

Der Bindungsabstand Mn – Cl(1) liegt bei $255,98(10)$ pm. Der Bindungsabstand Mn – Cl(2) liegt bei $257,68(9)$ pm. Der Bindungsabstand Mn – N beträgt $219,9(3)$ pm. Die Komplexanionen haben die Punktsymmetrie $\bar{1}$.

Das Mn – Atom ist von den vier Chloratomen und zwei Stickstoffatomen umgeben, was einer oktaedrischen Koordination entspricht. Die Thiocyanatgruppen liegen in *trans*-Position.

Im IR-Spektrum von $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$ findet man die für Isothiocyanat typische Valenzschwingung bei $2075,24\text{ cm}^{-1}$.

Das Nebenprodukt NH_4MnCl_3 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pbam$ (Nr.55) mit den Gitterkonstanten $a = 709,7(7)$ pm, $b = 707,4(4)$ pm und $c = 506,1(12)$ pm in einer perowskitverwandten Struktur [76].

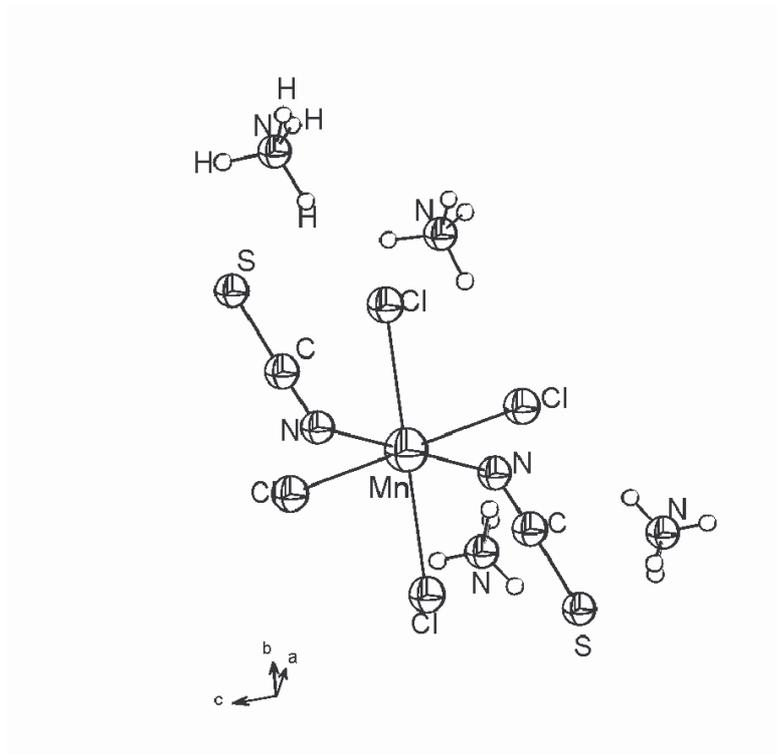


Abbildung 20: Struktur von $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$.

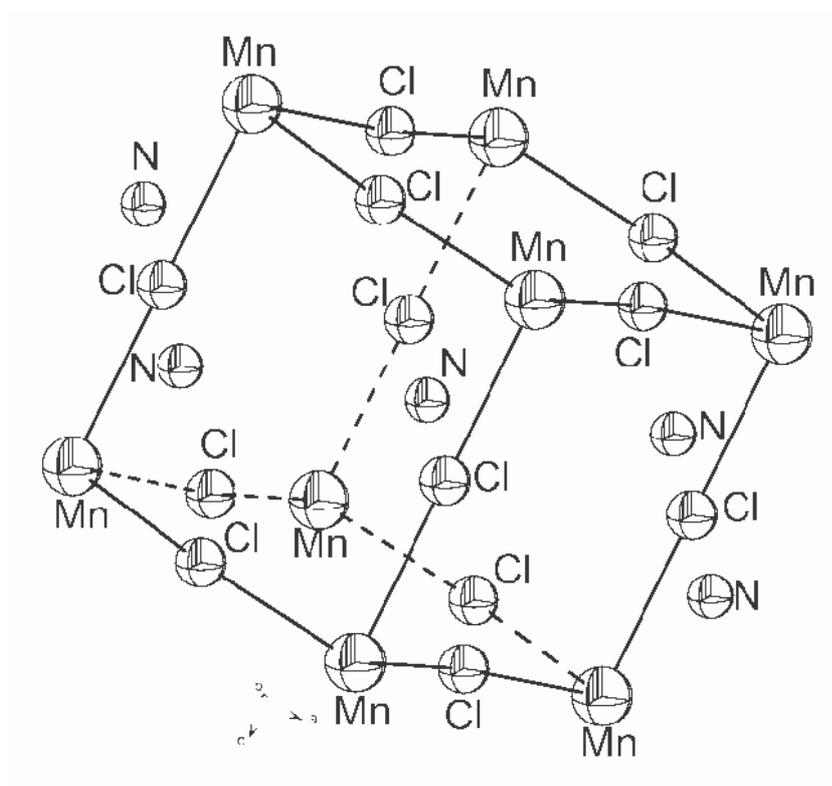


Abbildung 21: Struktur von NH_4MnCl_3 .

Tabelle 19. Kristallographische Daten von $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$

Messtemperatur	208(2) K
Verwendete Strahlung	MoK $_{\alpha}$ / 71,073 pm
Kristallsystem / Raumgruppe	monoklin / P2 $_1$ /n (Nr.14) [66]
Gitterkonstanten	a = 700,66(11) pm b = 1605,65(15) pm c = 721,56(10) pm β = 114,228(12) $^{\circ}$
Zellvolumen	740,27(17) $\cdot 10^6$ pm 3
Molmasse	385,07
Zahl der Formeleinheiten	2
Dichte (berechnet)	1,728 g/cm 3
Absorptionkoeffizient	1,877 mm $^{-1}$
F(000)	390
Messbereich	3,34 bis 27,98 $^{\circ}$
Indexbereich	-9 \leq h \leq 1, -21 \leq k \leq 21, -9 \leq l \leq 9
Zahl der gemessenen Reflexe	4338
Symmetrieunabhängige Reflexe	1789 [R(int) = 0,0817]
Absorptionkorrektur	Psi - scan
Max. und min. Transmission	0,9697 und 0,8907
Meßmethode	Omega - Scan
Strukturlösung	SHELXS – 97 (Sheldrick. 1997) [59]
Strukturverfeinerung	SHELXL – 97 (Sheldrick. 1997) [60]
Behandlung v. Wasserstoff	isotrop
Data / restraints / parameters	1789 / 0 / 102
Goodness-of-fit on F 2	0,986
R1, wR2 [I > 2sigma(I)]	R1 = 0,0384, wR2 = 0,0750
R1, wR2 (alle Daten)	R1 = 0,1003, wR2 = 0,0890

Tabelle 20. Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$

Mn(1) – N(1)#1	219,9(3)	Mn(1) – Cl(2)#1	257,68(9)
Mn(1) – N(1)	219,9(3)	Mn(1) – Cl(2)	257,68(9)
Mn(1) – Cl(1)#1	255,98(10)	S(1) – C(1)	164,8(4)
Mn(1) – Cl(1)	255,98(10)	C(1) – N(1)	115,5(4)
N(1)#1-Mn(1)-N(1)	180,0	Cl(1)-Mn(1)-Cl(2)#1	89,20(3)
N(1)#1-Mn(1)-Cl(1)#1	88,04(9)	N(1)#1-Mn(1)-Cl(2)	89,68(9)
N(1)-Mn(1)-Cl(1)#1	91,96(9)	N(1)-Mn(1)-Cl(2)	90,31(9)
N(1)#1- Mn(1)-Cl(1)	91,96(9)	Cl(1)#1-Mn(1)-Cl(2)	89,20(3)
N(1)-Mn(1)-Cl(1)	88,04(9)	Cl(1)-Mn(1)-Cl(2)	90,80(3)
Cl(1)#1-Mn(1)-Cl(1)	180,0	Cl(2)#1-Mn(1)-Cl(2)	180,0
N(1)#1-Mn(1)-Cl(2)#1	90,32(9)	N(1)-C(1)-S(1)	178,5(4)
N(1)-Mn(1)-Cl(2)#1	89,69(9)	C(1)-N(1)-Mn(1)	134,8(3)
Cl(1)#1-Mn(1)-Cl(2)#1	90,80(3)		

3.3.9. Ammonolyse von $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$

Die Ammonolysereaktion wurde im Korundschiffchen im Ammoniakstrom im Rohofen bei 160°C durchgeführt. Diese Temperatur wurde 24 h aufrechterhalten und danach in 72 h bis Raumtemperatur abgekühlt. Die Mischung, die bei dieser Reaktion entsteht, besteht aus einem schwarzen Pulver und transparenten Kristallen. Die gleichen Kristalle befinden sich auch auf den Wänden des Schiffchens. Die Kristalle wurden mittels Einkristalldiffraktometrie untersucht.

Es handelt sich um $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$. Diese Verbindung ist gut bekannt in der organischen Chemie. Ihr Trivialname ist Melamin, oder 2,4,6 – Triamino – 1,3,5 – Triazin (Abb. 22).

Melamin kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr.14) mit den Gitterkonstanten $a = 726,17(4)$ pm, $b = 746,65(5)$ pm, $c = 1024,19(5)$ pm und $\beta = 108,276(4)^\circ$.

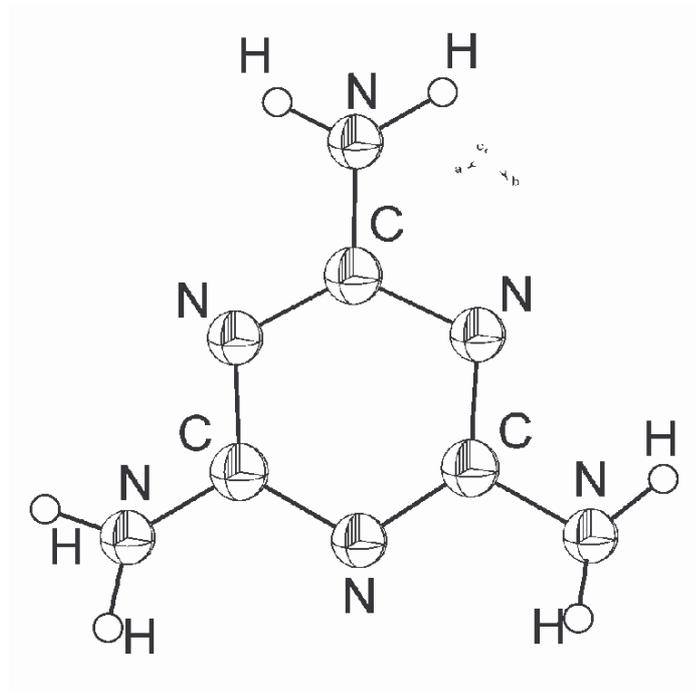
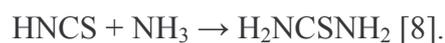


Abbildung 22: Struktur von Melamin.

In der organischen Chemie erhält man Melamin durch Trimerisation von Cyanamid oder technisch durch thermische Cyclokondensation von Harnstoff bei ca. 400°C unter Abspaltung von NH_3 und CO_2 . Die Polykondensation von Melamin mit Formaldehyd führt zu den so genannten Melaminharzen, die als Duroplaste, Leime und Klebstoffe Anwendung finden [75]. Im Fall der Ammonolysereaktion von $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$ ist ein geringer Rest von NH_4SCN in der Reaktionsmischung anwesend. Eine sehr wichtige Eigenschaft des NH_4SCN ist seine Isomerisierung zu Thioharnstoff [8]:



Man erhält Thioharnstoff aber auch als Additionsprodukt von NH_3 mit Isothiocyansäure:



Eine weitere Reaktion des Thioharnstoff ist die Trimerisierung unter Abspaltung von H_2S :



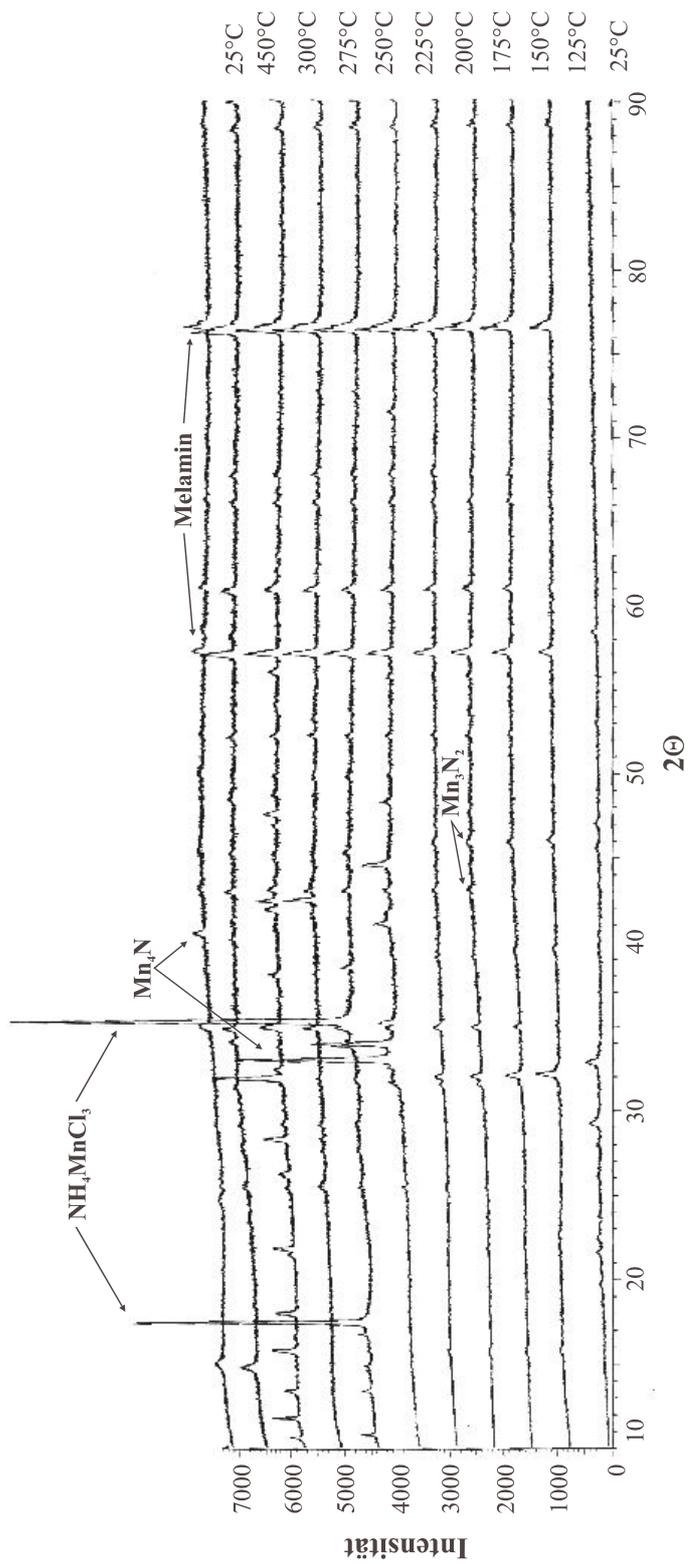


Abbildung 23: In situ-Röntgenpulverdiffraktogramm der Ammolysereaktion von $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$.

Wahrscheinlich läuft bei der Ammonolysereaktion von $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$ die Bildung des Melamins nach einem ähnlichen Mechanismus.

Das schwarze Pulver wurde mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Es wurde festgestellt, dass dieses Pulver aus verschiedenen Mn-Nitriden, wie Mn_3N_2 und Mn_4N , besteht.

Für die weitere Untersuchung der Ammonolysereaktion von $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$ wurde ein Experiment in der Reaktionskammer im Ammoniakstrom durchgeführt. Die Probe wurde in 25°C-Schritten ab 125°C bis 300°C hochgeheizt. Noch eine Aufnahme wurde bei 450°C aufgenommen. Danach wurde die Reaktionskammer auf Raumtemperatur abgekühlt und bei 25°C noch eine Messung aufgenommen. Abbildung 23 zeigt das gesammte in situ aufgenommene Röntgendiffraktogramm.

3.4. Die Nitridierung von TaCl_5 mit Li_3N

Die Nitridierung von TaCl_5 mit Li_3N ist eine exotherme Reaktion, was zu einer Explosion führen kann. Damit die Reaktion nicht so schnell verläuft, wurde Schichten aus TaCl_5 , NH_4Cl und Li_3N unvermischt übereinander präpariert. Es wurde NH_4Cl im Überschuss genommen. Der Ansatz wurde für 48 h auf 140°C erhitzt und für 72 h abgekühlt. Die Reaktion ergab ein grünes Pulver. Bei der Pulveraufnahme (Abb.24) wurde es als $(\text{NH}_4)_6[\text{Ta}_5(\text{NH})_4\text{Cl}_{17}]$ nachgewiesen. Die gleiche Verbindung hatte bereits M. Simon erhalten. Er hat Ta – Metall verwendet und den Versuch in Ta – Ampullen mit NH_4Cl bei 350°C durchgeführt [65,83].

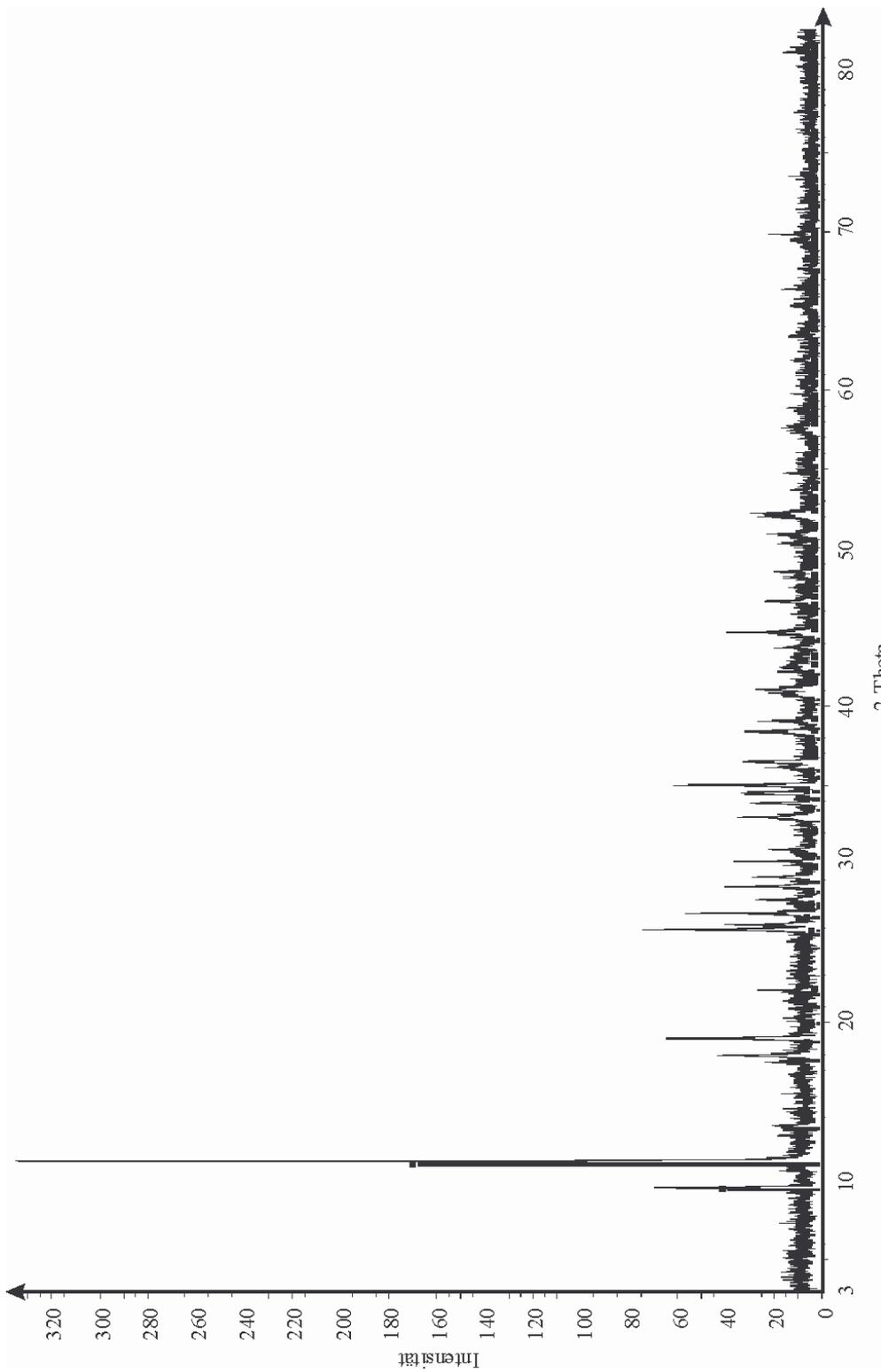


Abbildung 24: Pulverdiffraktogramm von $(\text{NH}_4)_6[\text{Ta}_5(\text{NH})_4\text{Cl}_{17}]$.

4. Experimenteller Teil

Die Synthesen wurden in einem Rohrofen RO 7/50 der Firma Heraeus oder in dem Laborrohrrofen ELITE Model TSH 12/38/500 der Firma Elite Thermal System Limited (England) durchgeführt.

4.1. Verwendete Materialien

- Vanadium (Pulver) der Firma Alfa (325 mesh, Reinheit 99,5 %);
- Iod der Firma Merck (Doppelsublimiert, p.a.);
- Schwefel der Firma Aldrich, <100 mesh, sublimiert;
- NH₃ der Firma BASF, Reinheit 99,99 %, wurde für die Synthese im Ofen mit Aktivkohle und Kaliumhydroxid Tabletten gereinigt;
- Na₂S der Firma Aldrich (wasserfrei);
- Li₂S der Firma Aldrich (Reinheit 98 %);
- NH₄SCN der Firma Fluka (Reinheit \geq 99 %);
- LiSCN · xH₂O der Firma Aldrich (Gehalt LiSCN 65 %);
- Li₃N der Firma Aldrich (80 mesh);
- NH₄VO₃ der Firma Merck (Reinheit 99 %);
- NbCl₅ der Firma Aldrich (Reinheit 99 %);
- TaCl₅ der Firma Riedel-de Haën;
- NiCl₂ der Firma Aldrich (Reinheit 98 %);
- MnCl₂ der Firma Aldrich (Reinheit 99 + %).

4.2. Synthesen

4.2.1. Darstellung von VN

Die abgewogene Menge des NH_4VO_3 wird in einem Korundschiffchen 1 h in einer Ammoniakatmosphäre auf 900°C erhitzt, 24 h bei dieser Temperatur belassen und ca. 15 h auf Raumtemperatur abgekühlt [61]. Die Qualität des Produktes wurde mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie kontrolliert. Das Pulverdiffraktogramm zeigt nur die Reflexe von VN.

4.2.2. Darstellung von Na_3VS_4 und $\text{Na}_3\text{VS}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

0,50 g Na_2S (wasserfrei), 0,22 g Vanadiumpulver und 0,34 g Schwefel wurden in der Glovebox in einer Reibschale gut gemischt und in eine Quarzampulle ($\varnothing 18 \times 120$ mm) eingefüllt, die evakuiert und abgeschmolzen wurde. In einem Rohrofen erhitzt man die Ampulle in 5 h auf 800°C , hält die Temperatur 15 h und kühlt innerhalb von 72 h auf Raumtemperatur [56]. Die Verbindung Na_3VS_4 ist luftempfindlich.

Für die Darstellung von $\text{Na}_3\text{VS}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nimmt man $0,6 \text{ g } \text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 0,22 g Vanadiumpulver und 0,34 g Schwefel und führt die Reaktion bei 400°C durch.

Für die Darstellung des LiVS_2 nimmt man Li_2S statt Na_2S und führt die Reaktion bei gleichen Bedingungen und mit gleichen Mengenverhältnissen (1:1) durch.

Mittels Ionenchromatographie wurden die Li- und Na-Gehalte von LiVS_2 , Na_3VS_4 und $\text{Na}_3\text{VS}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bestimmt.

	gemessene Werte [%]	berechnete Werte [%]
Li – Gehalt (LiVS_2)	5,5	5,689
Na – Gehalt (Na_3VS_4)	27,4	27,793
Na – Gehalt ($\text{Na}_3\text{VS}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	20,7	21,539

Elementaranalyse von LiVS_2 , Na_3VS_4 und $\text{Na}_3\text{VS}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

	gemessene Werte [%]	berechnete Werte [%]
S – Gehalt (LiVS_2)	48,52	52,557
S – Gehalt (Na_3VS_4)	47,19	51,678
S – Gehalt ($\text{Na}_3\text{VS}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	35,81	40,048

4.2.3. Umsetzung von Li_2S und VN

0,115 g Li_2S , 0,325 g VN und I_2 (1 mg pro 1 cm^3) wurden in der Glovebox in einer Reibschale gut gemischt und in eine Quarzampulle ($\varnothing 18 \times 120 \text{ mm}$) gefüllt. Diese Ampulle wird evakuiert und abgeschmolzen. In einem Rohrofen erhitzt man die Ampulle mit der Reaktionsmischung in 3 h auf 850°C . Die Reaktion dauert 48 h und das Abkühlen weitere 505 h. Es entstehen schwarze, würfelförmige Kristalle.

4.2.4. Darstellung von $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4$

In einem Schlenkrohr mischt man 0,5 g NiCl_2 , 0,7 g LiSCN und 25 ml CH_3CN . Man zieht ca. $\frac{2}{3}$ des Lösungsmittels ab. Das Schlenkrohr liegt 1 Monat lang bei einer Temperatur von -30°C . Danach bilden sich blaue Kristalle, die bis -30°C stabil sind.

Es wird weiter Lösungsmittel abgezogen. So entsteht eine gelbe Substanz. Es handelt sich um $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$. Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung.

Elementaranalyse von $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$

	gemessene Werte [%]	berechnete Werte [%]
N - Gehalt	34,01	38,66
C – Gehalt	5,479	9,95
S – Gehalt	13,26	26,56
H - Gehalt	6,429	5,94

4.2.5. Darstellung von $\text{Li}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 1/6\text{H}_2\text{O}$

Die abgewogene Menge von $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4$ in einem Korundschiffchen wurde innerhalb 1 h im Ammoniakstom in einem Rohrofen auf 160°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird die Probe 24 h belassen und ca. 24 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsprodukt wird in einem Schnappdeckelglas bei Raumtemperatur an der Luft stehen gelassen. Es bildet sich $\text{Li}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 1/6\text{H}_2\text{O}$.

Elementaranalyse von $\text{Li}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 1/6\text{H}_2\text{O}$

	gemessene Werte [%]	berechnete Werte [%]
N - Gehalt	34,01	38,66
C – Gehalt	5,479	9,95
S – Gehalt	13,26	26,56
H - Gehalt	6,429	5,94

4.2.6. Darstellung von $\text{Ni}(\text{NCS})_2$

0,5g NiCl_2 und 0,59g NH_4SCN werden innig miteinander in der Schutzgasatmosphäre der Glovebox verrieben. Die Mischung wird in die Glasampulle gebracht. Danach wird die Ampulle evakuiert und abgeschmolzen. Im Rohrofen wird die Ampulle in 3 h auf 160°C

erhitzt, 48 h bei dieser Temperatur belassen und 99 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Qualität des Produktes Ni(NCS)_2 wird mittels Pulverdiffraktometrie kontrolliert.

4.2.7. Darstellung von $\text{Ni(NCS)}_2(\text{NH}_3)_2$

Die abgewogene Menge von Ni(NCS)_2 wird mittels eines Korundschiiffchens in ein Quarzrohr gebracht und im Ammoniakstrom in einem Rohrofen auf 150°C erhitzt. Man belässt das Gemisch 24 h bei dieser Temperatur und kühlt dann in ca. 48 h auf Raumtemperatur ab. Nach der Reaktion lässt man das Korundschiiffchen eine Woche an der Luft stehen. Es bildet sich $\text{Ni(NCS)}_2(\text{NH}_3)_2$.

4.2.8. Darstellung von $(\text{NH}_4)_5[\text{Nb}_2(\text{S}_2)_2\text{Cl}_8]\text{I}$

0,5 g NbCl_5 , 0,7 g NH_4SCN und 0,023 g I_2 ($1\text{mg}/\text{cm}^3$) werden innig miteinander in der Schutzgasatmosphäre der Glovebox verrieben. Die Mischung wird in die Glasampulle überführt. Danach wird die Ampulle evakuiert und abgeschmolzen. Zur Darstellung von Einkristallen wird die Ampulle in 3 h auf 330°C erhitzt, 48 h bei dieser Temperatur belassen und 99 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Es resultieren dunkelrote Kristalle von $(\text{NH}_4)_5[\text{Nb}_2(\text{S}_2)_2\text{Cl}_8]\text{I}$.

EDX – Messung für $(\text{NH}_4)_5[\text{Nb}_2(\text{S}_2)_2\text{Cl}_8]\text{I}$

	gemessene Werte [%]	berechnete Werte [%]
Nb – Gehalt	29,18	22,81
S – Gehalt	13,63	15,73
N – Gehalt	9,30	8,60
Cl – Gehalt	27,70	34,81
I – Gehalt	8,99	15,57

4.2.9. Darstellung von $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$

0,5 g MnCl_2 , 0,6 g NH_4SCN und I_2 (1 mg pro 1 cm^3) werden innig miteinander in der Schutzgasatmosphäre der Glovebox verrieben. Die Mischung wird in die Glasampulle überführt. Danach wird die Ampulle evakuiert und abgeschmolzen. Zur Darstellung von Einkristallen wird die Ampulle in 3 h auf 160°C erhitzt, 48 h bei dieser Temperatur belassen und 99 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Es entstehen farblose Kristalle von $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$.

Elementaranalyse von $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$

	gemessene Werte [%]	berechnete Werte [%]
S – Gehalt	14,38	16,65
C – Gehalt	5,14	6,24
N – Gehalt	19,56	21,83
H – Gehalt	3,40	4,19
Cl – Gehalt	25,76	36,82

4.2.10. Darstellung von $(\text{NH}_4)[\text{Ta}_5(\text{NH})_4\text{Cl}_{17}]$

In die Glasampulle werden in der Schutzgasatmosphäre der Glovebox 0,5 g TaCl_5 , dann 0,5 g NH_4Cl und danach 0,05 g Li_3N gegeben. Die Schichten dürfen nicht vermischt werden. Danach wird die Ampulle evakuiert und abgeschmolzen. Für die Darstellung wird die Ampulle in 1 h auf 250°C erhitzt, 48 h bei dieser Temperatur belassen und 72 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das grüne Pulver wurde mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie als $(\text{NH}_4)[\text{Ta}_5(\text{NH})_4\text{Cl}_{17}]$ identifiziert.

4.3. Analysenmethoden

4.3.1. Elementaranalyse

Die Bestimmung der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalte erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennen in einem Analysegerät der Firma CARLO ERBA Modell 1104.

Zur Ermittlung des Chlor- und Iodanteils wurde nach Schöniger aufgeschlossen und mit $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ gegen Diphenylcarbazon titriert.

4.4. Physikalisch-Chemische Untersuchungen

4.4.1. Infrarot-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem FT – IR – Spektrometer Spektrum 1000 der Firma PERKIN ELMER (Messbereich $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) aufgenommen. Die Substanzen wurden mit KBr verrieben und als KBr-Preßlinge gemessen. Die Preßlinge aus den luftempfindlichen Substanzen wurden in der Glovebox vorbereitet.

4.4.2. Pulverdiffraktogramme bei Raumtemperatur

Die synthetisierten Substanzen wurden durch Pulverdiffraktogramme bei Raumtemperatur kontrolliert. Hierzu wurden die Proben auf einem rotierenden Probenträger in Durchstrahlung mit einem SIEMENS D-5000 Pulverdiffraktometer in der $\Theta/2\Theta$ – Konfiguration gemessen.

Der $\text{CuK}_{\alpha 2}$ – Anteil der verwendeten Röntgenstrahlung wurde durch einen Primärmonochromator (Germanium) eliminiert. Luftempfindliche Proben wurden in der Glovebox zwischen zwei aluminiumbeschichteten Kunststofffolien eingeschlossen. Als Dichtung diente ein dünner ringförmiger Film aus Schliff fett. In der Mitte befand sich ebenfalls ein dünner Fettfilm, um das Pulver zu fixieren.

4.4.3. Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen

Die Registrierung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 Firma ENRAF-NONIUS mit Graphitmonochromator und einem IPDS-Diffraktometer der Firma STOE. Für die Messung wurde MoK_{α} – Strahlung verwendet. Die Kristalle wurden dazu mit dem Vakuumfett VOLTALEFF auf Glasfäden befestigt. Das hochviskose Fett erstarrt bei tiefen Temperaturen.

4.4.4. Massenspektren

Die Registrierung der Massenspektren erfolgte mit folgenden Geräten:

FAB⁺: TSQ 70 FINNIGAN MAT;

FD, FAB⁻: MAT 711A, modifiziert von der Firma AMD-INTEKTRA.

Für die FAB-Messungen diente Nitrobenzylalkohol als Matrix.

4.4.5. Elektronenmikroskopie

Die EDX -Aufnahmen wurden mit dem Gerät XL 30 von Phillips, Institut für Angewandte Physik, Universität Tübingen, durchgeführt.

4.4.6. Ionenchromatographie

Für die Bestimmung der Ionen der Alkalimetalle in wasserlöslichen Proben wurde der Ionenchromatograph der Firma METROHM Modell 690 verwendet. Als Kationensäule wurde die IC-Säule SUPER-SEP (nach Schomburg) benutzt.

4.4.7. Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen wurden mit einem Quantum Design SQUID Magnetometer durchgeführt. Als Probenbehälter diente eine Gelatinkapsel. Die Messwerte wurden um den diamagnetischen Beitrag der Kapsel korrigiert. Ebenso wurden stets die diamagnetischen Inkremente der Ionen von den gemessenen Suszeptibilitäten abgezogen [67].

4.4.8. Festkörper NMR.

Die Magic-Angle Spinning (MAS) NMR - Messungen wurden mit dem Bruker DSX-200 NMR Spektrometer mit 4.7T wide-bore Magnet durchgeführt. Für die ^7Li - Messungen wurde 1M aq. LiCl (Standardlösung) verwendet. Für die ^{51}V - Messungen wurde ein VOCl_3 - Standard benutzt. Proben wurden in 4 mm ZrO_2 -Rotoren abgefüllt und bei Rotationsfrequenzen im Bereich 10-13 kHz vermessen.

4.5. Verwendete Rechenprogramme

4.5.1. SHELXS-97

Fortran-Programm zur Lösung von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen (1997) [59].

4.5.2. SHELXL-97

Fortran-Programm zur Kristallstrukturbestimmung, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen (1997) [60].

4.5.3. DIAMOND

Version 2.1 Informationssystem für Kristallstrukturen [68].

4.5.4. COREL DRAW

Grafik-Programm der Fa. Corel Version 8.0 [69].

4.5.5. DIFRAC-AT, EVA

Version 3.1 , kommerzielles Programm zur Auswertung von Diffraktogrammen und zur Profilanalyse, Fa. Bruker AXS.

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Ammonolyse von ternären Sulfiden und Thiocyanaten der Übergangsmetalle untersucht. Die Übergangsmetallrhodanide wurden mit verschiedenen Methoden dargestellt. Die bei diesen Reaktionen entstandenen Kristalle wurden mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Für die Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindungen wurden verschiedene, analytische Methoden, wie IR-, Massen-, Elektronen- und Festkörper-NMR-Spektroskopie und Ionenchromatographie angewendet. Außerdem wurden einige neue Verbindungen wie „ $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_{3-x}\text{N}_x$ “, $(\text{NH}_4)_5[\text{Nb}_2(\text{S}_2)_2\text{Cl}_8]\text{I}$, $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4$, $\text{Li}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 1/6\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$ synthetisiert und charakterisiert.

Durch die Ampullenreaktion von Li_2S und Na_2S mit Schwefel und Vanadium-Pulver wurden als Zwischenprodukte die schon bekannten Verbindungen LiVS_2 , Na_3VS_4 und das in der Literatur noch nicht beschriebene $\text{Na}_3\text{VS}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ für die weitere Ammonolyse dargestellt. Die Pulverdiffraktogramme zeigen, dass bei den Ammonolysereaktionen der ternären Übergangsmetallsulfide binäre Sulfide und binäre Nitride entstehen.

Bei der Ampullenreaktion von Li_2S und VN bei 850°C entstehen rhomboedrische Kristalle mit den Gitterkonstanten $a = b = 494,40(2)$ pm, $c = 1397,15(11)$ pm und der Raumgruppe $R\bar{3}$. Die EDX- und ^7Li -Festkörper-NMR-Messungen zeigen die Anwesenheit des Lithiums. Die Lithium-Atome konnten bei der Strukturanalyse nicht lokalisiert werden. Die Struktur zeigt kanten- und flächenverknüpfte $\text{V}(\text{O},\text{N})_6$ -Oktaeder. Die Li-Kationen befinden sich vermutlich in den verbleibenden Oktaederlücken und in Tetraederlücken.

Es wurde versucht in Lösung und durch Ampullenreaktionen aus Chloriden und Ammoniumthiocyanat die Thiocyanate der Übergangsmetalle darzustellen. Im Fall von TaCl_5 und NbCl_5 in einer Acetonitrillösung haben die Pentachloride nur eine katalytische Rolle übernommen. Bei diesen Reaktionen entstand eine heterozyklische organische Verbindung – das Schwefel-Derivat von s-Triazin, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{S}_2$.

Bei der Ampullenreaktion von TaCl_5 mit Ammoniumthiocyanat und I_2 entsteht die bekannte Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{TaCl}_6$. Im Fall der Reaktion von NbCl_5 mit NH_4SCN und I_2 wurden zwei Kristallsorten erhalten. Die erste Sorte stellte sich als die bekannte Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{NbCl}_6$ heraus. Bei der zweiten Sorte handelt es sich um $(\text{NH}_4)_5[\text{Nb}_2(\text{S}_2)_2\text{Cl}_8]\text{I}$. Diese Kristalle entstehen bei 330°C . Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch innenzentriert in der Raumgruppe Immm mit den Gitterkonstanten $a = 707,97(17)$ pm, $b = 974,2(3)$ pm und $c = 1614,2(4)$ pm. Die Strukturanalyse zeigt, dass in dieser Verbindung die zwei Metallatome über Disulfidgruppen verbrückt sind. Die EDX-Messung bestätigt die Summenformel.

Bei der Reaktion von NiCl_2 mit NH_4SCN in einer evakuierten Glasampulle bei 160°C entsteht ein Ni-Thiocyanat. $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ wurde danach bei 160°C im Ammoniakstrom ammonolysiert. Bei dieser Ammonolysereaktion entsteht $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_2$, das sich an Luft unter Abgabe von NH_3 zum $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ zersetzt.

Durch die Reaktion von NiCl_2 und LiSCN in Acetonitril konnte das bisher unbekannte $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4$ synthetisiert werden. Diese Verbindung kristallisiert kubisch in der Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}$ (Nr. 200) mit der Gitterkonstante $a = 1289,80(9)$ pm. $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4$ ist nur unterhalb -30°C stabil. Für die weitere Ammonolysereaktion wurde zunächst das CH_3CN unter Bildung von $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ abgezogen. $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ wurde dann zusammen mit Spuren der Ausgangsverbindung LiSCN bei 150°C im Ammoniakstrom ammonolysiert. Die Strukturanalyse ergab, dass $\text{Li}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 1/6\text{H}_2\text{O}$ entsteht. Diese Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe Cc (Nr.9) mit den Gitterkonstanten $a = 1737,4(7)$ pm, $b = 2326,5(6)$ pm, $c = 2603,5(6)$ pm und $\beta = 96,8(2)^\circ$. Bei der Zersetzung an Luft entsteht die bekannte Verbindung $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_3$. Die thermische Zersetzung verläuft weiter bis zum NiS_2 .

Bei der Ampullenreaktion von MnCl_2 mit NH_4SCN und I_2 bekommt man zwei Kristallsorten. Die einen stellen sich als die bekannte perowskitverwandte Verbindung NH_4MnCl_3 heraus. Bei der zweiten Sorte handelt es sich um $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$. Die Verbindung $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ (Nr.14) mit den Gitterkonstanten $a = 700,66(11)$ pm, $b = 1605,65(15)$ pm, $c = 721,56(10)$ pm und

$\beta = 114,228^\circ$. Bei der Ammonolysereaktion von $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$ entstehen überraschenderweise Kristalle einer organischen, heterozyklischen Verbindung, so genanntes Melamin, oder Triamin s-Triazin $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$ und eine Mischung der Mn-Nitride Mn_4N und Mn_3N_2 .

Aufgrund dieser Arbeit kann man zusammenfassen, dass bei den Ammonolysereaktionen von Thiocyanaten der Übergangsmetalle keine ternären Nitride entstehen. Im Fall von Ni-Thiocyanat entstehen bei der Ammonolysereaktion bei niedrigen Temperaturen Ni-di(-tri-, -tetra- oder -hexa-)amin-Thiocyanate, die sich bei weiterer Temperaturerhöhung bis zum NiS_2 zersetzen. Im Fall von Mn-Thiocyanat entstehen bei der Ammonolysereaktion schon bei niedrigen Temperaturen organische heterozyklische Verbindung und binäre Nitride.

6. Anhang

6.1. Lage- und Auslenkungsparameter

6.1.1. $\text{Na}_3\text{VS}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 21 : Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [10^1pm^2] der Atome in $\text{Na}_3\text{VS}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
V(1)	1203(1)	7180(1)	8(1)	24(1)
V(2)	1059(1)	4475(1)	1224(1)	21(1)
V(3)	3333	6667	288(2)	22(1)
V(4)	-1045(1)	5071(1)	857(1)	25(1)
V(5)	1560(2)	7242(2)	-2072(1)	63(1)
V(6)	3333	6667	1667	62(3)
S(51)	990(2)	7429(2)	-1645(1)	22(1)
S(52A)	1909(5)	7929(5)	-2615(4)	96(3)
S(52B)	2312(16)	7878(15)	-2325(11)	68(9)
S(52C)	2095(15)	7012(15)	-1759(11)	66(9)
S(53A)	2489(6)	7713(6)	-1745(4)	96(4)
S(53B)	1566(7)	6414(7)	-1773(5)	60(4)
S(54A)	1265(12)	6404(12)	-2228(9)	97(8)
S(54B)	926(6)	6554(6)	-2588(4)	60(4)
S(54C)	1410(3)	7190(3)	-2700(2)	170(2)
S(11)	903(2)	6464(2)	501(1)	21(1)
S(12)	1778(2)	7116(2)	-509(1)	26(1)
S(13)	1728(3)	8026(2)	351(2)	57(2)
S(14)	413(3)	7073(3)	-326(2)	73(2)
S(20)	2266(3)	5946(3)	1152(2)	61(2)
S(21)	316(2)	4427(2)	1637(1)	29(1)

S(22)	1230(2)	5074(2)	643(1)	24(1)
S(23)	1882(2)	4832(2)	1632(1)	25(1)
S(24)	802(4)	3606(3)	993(3)	95(3)
S(31)	2691(2)	6944(2)	531(2)	24(1)
S(32)	3333	6667	-409(3)	83(4)
S(41)	-1981(2)	4383(3)	816(2)	68(2)
S(42)	951(2)	5883(2)	529(1)	25(1)
S(43)	-527(2)	4718(2)	526(1)	22(1)
S(44)	-698(3)	5323(3)	1522(2)	68(2)
Na(2)	457(3)	5453(3)	1141(2)	29(2)
Na(3)	1898(3)	7314(3)	1073(2)	28(2)
Na(4)	-179(3)	5741(3)	-83(2)	28(2)
Na(5)	1641(3)	6095(3)	-12(2)	29(2)
Na(6)	2834(3)	7983(3)	9(2)	30(2)
Na(7)	767(3)	6380(3)	-1110(2)	53(2)
Na(8)	58(3)	6680(4)	1121(3)	51(2)
Na(9)	1257(4)	8471(3)	-2253(3)	60(3)
Na(10)	2347(4)	9272(3)	10(3)	54(2)
Na(11)	268(4)	7711(4)	-1094(3)	64(3)
Na(12)	1338(5)	8484(4)	1111(3)	73(3)
Na(14)	680(5)	8404(5)	15(4)	111(4)
Na(15)	-2025(6)	4315(6)	1923(4)	129(5)
Na(16)	1576(3)	9495(3)	559(2)	39(2)
Na(17)	3333	6667	-1641(5)	58(4)
Na(18)	2569(4)	6892(4)	-1089(3)	69(3)
O(1)	961(6)	9692(7)	332(5)	70(5)
O(2)	3333	6667	-2297(8)	90(10)
O(3)	2506(10)	6951(12)	-2708(7)	148(9)

6.1.2. Umsetzung von Li₂S und VN

Tabelle 22 : Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [10^1pm^2] der Atome im Produkt der Umsetzung von Li₂S und VN (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
V(1)	0	0	0,3463(1)	7(1)
O(2)	0	0,3117(3)	0,2500	7(1)

6.1.3. C₄H₅N₃S₂

Atom	x	y	z	U_{eq}
S(1)	0,6569(2)	0,9643(2)	0,4479(1)	33(1)
S(2)	1,0780(2)	1,2355(1)	0,4872(1)	33(1)
N(1)	0,8641(5)	1,1041(4)	0,4585(3)	24(1)
N(2)	0,9607(6)	1,1848(4)	0,3311(3)	22(1)
N(3)	0,7804(5)	1,0657(4)	0,3146(6)	21(1)
C(1)	0,7701(7)	1,0472(5)	0,4087(4)	21(1)
C(2)	0,9642(6)	1,1730(5)	0,4256(4)	19(1)
C(3)	0,8742(6)	1,132985	0,2779(4)	21(1)
C(4)	0,8841(8)	1,1403(5)	0,1772(4)	29(2)

6.1.4. $(\text{NH}_4)_5[\text{Nb}_2(\text{S}_2)_2\text{Cl}_8]\text{I}$

Tabelle 24 : Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [10^1pm^2] der Atome in $(\text{NH}_4)_5[\text{Nb}_2(\text{S}_2)_2\text{Cl}_8]\text{I}$ (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
I(1)	0,5	0,5	0,5	47(1)
Nb(1)	0	0	0,5894(1)	10(1)
Cl(1)	-0,2410(4)	0	0,7061(2)	17(1)
Cl(2)	0	-0,2567(3)	0,6305(2)	21(1)
S(1)	0,2501(5)	-0,1029(4)	0,5	21(1)
N(1)	0,5	0,7261(12)	0,6695(7)	23(3)
N(2)	0	0,5	0,5	47(9)

6.1.5. $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4$

Tabelle 25 : Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [10^1pm^2] der Atome in $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4$ (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ni(1)	0,5	0	0,5	30(1)
S(2)	0,5	0	0,1287(1)	101(1)
N(1)	0,5	0	0,3436(3)	43(1)
N(2)	0,3873(2)	0,1165(2)	0,5	40(1)
C(1)	0,3323(3)	0,1854(3)	0,5	47(1)
C(2)	0,5	0	0,2538(4)	46(1)
C(3)	0,2642(5)	0,2776(4)	0,5	92(2)

6.1.6. Li[Ni(NH₃)₆](SCN)₃ · NH₃ · 1/6H₂O

Tabelle 26 : Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [10^1pm^2] der Atome in Li[Ni(NH₃)₆](SCN)₃ · NH₃ · 1/6H₂O (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ni(1)	0,4707(1)	0,0590(1)	0,4322(1)	34(1)
Ni(2)	1,4455(1)	0,4371(1)	0,4530(1)	32(1)
Ni(3)	1,6767(1)	0,5565(1)	0,7037(1)	39(1)
Ni(4)	1,1943(1)	0,4344(1)	0,6898(1)	33(1)
Ni(5)	1,0683(1)	0,2548(1)	0,2666(1)	31(1)
Ni(6)	0,8254(1)	0,2485(1)	0,4813(1)	36(1)
S(1)	0,7127(2)	0,0885(1)	0,3703(1)	62(1)
S(2)	0,2640(2)	0,3917(2)	0,3080(2)	75(1)
S(3)	0,5882(2)	0,2341(2)	0,1007(2)	73(1)
S(4)	0,6956(2)	0,4330(2)	0,3967(2)	84(1)
S(5)	0,5403(3)	0,3854(1)	0,0333(1)	72(1)
S(6)	0,2855(3)	0,1283(2)	0,2646(1)	85(1)
S(7)	0,9465(2)	0,0061(2)	0,2803(1)	81(1)
S(8)	0,2390(3)	0,4647(2)	0,0352(2)	83(1)
S(9)	0,1446(2)	0,1434(1)	0,1312(1)	53(1)
S(10)	1,3697(2)	0,2536(1)	0,3767(1)	50(1)
S(11)	0,9372(2)	0,1044(1)	0,1522(1)	50(1)
S(12)	0,9206(2)	0,4084(1)	0,1488(1)	63(1)
S(13)	0,9045(2)	0,3708(1)	0,3546(1)	57(1)
S(14)	0,1905(2)	0,0229(1)	0,0451(1)	54(1)
S(15)	0,9498(2)	0,4908(1)	0,2711(1)	50(1)
S(15)	0,9498(2)	0,4908(1)	0,2711(1)	50(1)
S(16)	0,9203(2)	0,1266(1)	0,3694(1)	53(1)
S(17)	0,7924(2)	0,2559(1)	0,1957(1)	61(1)

S(18)	0,1283(2)	0,3768(1)	0,1416(1)	58(1)
N(1)	0,6238(7)	0,1870(5)	0,3593(6)	91(4)
N(2)	0,1848(8)	0,3770(5)	0,3947(5)	82(3)
N(3)	0,4817(7)	0,1422(6)	0,0869(5)	81(4)
N(4)	0,6430(10)	0,3281(6)	0,3642(7)	126(6)
N(5)	0,4540(9)	0,3643(6)	0,1142(8)	117(6)
N(6)	0,2462(7)	0,1187(5)	0,3646(5)	77(3)
N(7)	0,9256(9)	-0,1012(11)	0,2316(8)	182(11)
N(8)	0,1707(9)	0,5698(6)	0,0058(6)	104(5)
N(9)	0,3011(5)	0,1382(4)	0,1181(4)	55(2)
N(10)	1,4722(7)	0,2457(4)	0,4660(3)	60(3)
N(11)	0,9481(6)	0,1887(4)	0,0757(4)	52(2)
N(12)	0,9520(6)	0,3310(4)	0,0720(4)	58(3)
N(13)	1,0143(8)	0,3758(5)	0,4404(6)	101(5)
N(14)	0,2137(6)	-0,0695(4)	-0,0207(4)	65(3)
N(15)	0,9463(5)	0,5667(4)	0,1879(3)	50(2)
N(16)	1,0780(6)	0,1408(4)	0,4017(5)	70(3)
N(17)	0,6785(8)	0,2571(5)	0,2649(6)	84(4)
N(18)	0,2829(7)	0,3458(5)	0,1494(5)	83(4)
N(101)	0,3755(5)	0,0234(3)	0,0783(3)	42(2)
N(102)	1,6044(4)	0,2371(3)	0,5691(3)	38(2)
N(103)	0,2374(4)	0,2057(3)	0,4526(3)	38(2)
N(104)	0,5009(6)	0,2805(5)	0,2973(4)	67(3)
N(105)	0,1406(7)	0,2910(4)	0,4849(4)	80(4)
N(106)	0,4230(14)	0,2464(8)	0,1907(9)	98(8)
N(107)	0,4599(17)	0,2882(12)	0,1858(10)	43(9)
C(1)	0,6611(6)	0,1455(5)	0,3627(4)	49(2)
C(2)	0,2177(8)	0,3839(5)	0,3599(6)	64(4)
C(3)	0,5260(6)	0,1804(5)	0,0920(4)	54(3)

C(4)	0,6659(6)	0,3722(6)	0,3773(4)	53(3)
C(5)	0,4900(8)	0,3736(5)	0,0787(6)	65(3)
C(6)	0,2614(7)	0,1218(4)	0,3228(5)	54(3)
C(7)	0,9339(8)	-0,0582(10)	0,2514(6)	114(8)
C(8)	0,2007(7)	0,5253(6)	0,0173(4)	56(3)
C(9)	0,2377(6)	0,1424(4)	0,1241(4)	43(2)
C(10)	1,4311(7)	0,2488(3)	0,4295(4)	45(2)
C(11)	0,9437(6)	0,1537(4)	0,1061(4)	45(2)
C(12)	0,9373(6)	0,3641(4)	0,1025(4)	53(3)
C(13)	0,9708(7)	0,3721(4)	0,4020(4)	39(2)
C(14)	0,2039(6)	-0,0318(5)	0,0060(4)	43(2)
C(15)	0,9488(5)	0,5363(4)	0,2223(4)	66(4)
C(16)	1,0122(6)	0,1354(4)	0,3883(4)	51(3)
C(17)	0,7256(9)	0,2555(4)	0,2377(6)	44(2)
C(18)	0,2197(6)	0,3592(4)	0,1464(5)	55(2)
N(110)	0,5522(5)	0,0075(3)	0,3967(3)	48(2)
N(120)	0,5621(5)	0,1127(4)	0,4687(4)	48(2)
N(130)	0,3883(5)	0,1099(3)	0,4656(3)	48(2)
N(140)	0,4617(5)	0,1134(3)	0,3640(3)	48(2)
N(150)	0,3743(5)	0,0106(4)	0,3968(4)	60(3)
N(160)	0,4884(6)	0,0026(4)	0,4980(4)	68(3)
N(21)	1,5272(5)	0,5005(3)	0,4342(3)	44(2)
N(22)	1,3608(5)	0,3751(3)	0,4712(3)	42(2)
N(23)	1,4548(5)	0,3969(3)	0,3798(3)	47(2)
N(24)	1,3535(5)	0,4891(3)	0,4171(4)	49(2)
N(25)	1,5387(6)	0,3837(3)	0,4877(4)	49(2)
N(26)	1,4387(6)	0,4778(4)	0,5268(3)	55(2)
N(31)	1,7537(5)	0,4925(3)	0,6828(3)	45(2)
N(32)	1,7019(6)	0,6085(4)	0,6398(4)	61(3)

N(33)	1,7701(5)	0,5964(4)	0,7511(4)	57(2)
N(34)	1,5830(5)	0,5176(4)	0,6547(4)	51(2)
N(35)	1,6509(6)	0,5033(5)	0,7687(4)	68(3)
N(36)	1,6018(6)	0,6229(5)	0,7247(5)	78(4)
N(41)	1.1148(5)	0,3702(3)	0,7116(3)	43(2)
N(42)	1,2756(5)	0,4981(4)	0,6695(4)	55(2)
N(43)	1,2828(5)	0,3977(3)	0,7443(3)	42(2)
N(44)	1,2308(5)	0,3795(3)	0,6309(3)	47(2)
N(45)	1,1051(5)	0,4689(4)	0,6342(3)	48(2)
N(46)	1,1568(6)	0,4901(4)	0,7490(4)	62(3)
N(51)	1,0132(7)	0,2578(4)	0,1900(3)	57(3)
N(52)	1,0745(6)	0,1626(3)	0,2632(3)	46(2)
N(53)	1,0613(5)	0,3470(3)	0,2690(3)	43(2)
N(54)	0,9563(6)	0,2468(3)	0,2924(4)	51(2)
N(55)	1,1229(7)	0,2535(4)	0,3444(4)	60(3)
N(56)	1,1814(6)	0,2620(4)	0,2406(4)	62(3)
N(61)	0,8246(7)	0,1561(4)	0,4804(4)	62(3)
N(62)	0,8319(6)	0,3411(4)	0,4858(4)	56(2)
N(63)	0,8088(5)	0,2504(3)	0,3985(3)	44(2)
N(64)	0,8425(7)	0,2438(4)	0,5630(3)	57(3)
N(65)	0,7026(7)	0,2528(6)	0,4779(5)	86(4)
N(66)	0,9487(6)	0,2451(3)	0,4774(4)	52(2)
Li(1)	0,3973(13)	0,3503(15)	0,1705(9)	97(9)
Li(2)	0,4912(11)	0,2420(6)	0,5446(6)	42(4)
Li(3)	0,4031(11)	0,0935(9)	0,1180(7)	58(5)
Li(4)	0,1921(11)	0,1315(8)	0,4270(7)	53(4)
Li(5)	0,1326(12)	0,3681(8)	0,4596(9)	65(5)
Li(6)	0,6074(14)	0,2635(9)	0,3207(9)	66(5)
O(106)	0,2851(9)	0,2210(8)	0,5552(5)	150(6)

6.1.7. $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$

Tabelle 27 : Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [10^1pm^2] der Atome in $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCl}_4(\text{NCS})_2]$ (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mn(1)	0,5	0	0,5	16(1)
Cl(1)	0,8316(1)	0,0887(1)	0,6066(1)	21(1)
Cl(2)	0,3204(2)	0,0875(1)	0,1749(1)	22(1)
S(1)	0,5436(2)	0,2363(1)	0,8778(2)	23(1)
C(1)	0,4497(6)	0,1488(2)	0,7549(5)	18(1)
N(1)	0,3881(5)	0,0871(2)	0,6688(5)	26(1)
N(2)	0,5596(6)	0,2563(2)	0,3908(6)	23(1)
N(3)	0,1588(7)	-0,0598(3)	-0,1682(7)	29(1)

6.2. Definitionen

6.2.1. R-Werte

Der Grad der Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Strukturamplituden wird durch den R-Wert beschrieben. Dieser ergibt sich als Summe über die Abweichungen von gemessenen und berechneten Strukturamplituden über allen Reflexe.

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o(hkl)| - |F_c(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} |F_o(hkl)|}$$

Über das Gewichtungsschema (empirischer Gewichtungsfaktor k)

$$w(hkl) = \frac{1}{\sigma_{F_o(hkl)}^2 + k \cdot F_o^2(hkl)}$$

wird der gewichtete R-Wert R_w definiert:

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(hkl) \left(|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)| \right)^2}{\sum_{hkl} w(hkl) \left(|F_o(hkl)| \right)^2}}$$

für den wR2-Gütefaktor verwendet das Programm SHELXL97 folgendes Gewichtungsschema:

$$w(hkl) = \frac{1}{\left[\sigma^2 F_o(hkl)^2 + (a \cdot P)^2 + b \cdot P \right]}$$

mit $P = \frac{1}{3} \max(0, F_o^2) + \frac{2}{3} F_c^2$

Die Parameter a und b werden so angepasst, dass möglichst eine Gleichverteilung der Varianzen über die verschiedenen Beugungswinkel und Intensitätsbereiche erreicht wird.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(hkl)(F_0(hkl)^2 - F_c(hkl)^2)^2}{\sum_{hkl} w(hkl)(F_0(hkl)^2)^2}}$$

Ein weiteres Qualitätsmerkmal einer Strukturlösung ist der Faktor Goodness of fit

$$\text{Goof} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(hkl)(F_0(hkl)^2 - F_c(hkl)^2)^2}{n - p}}$$

mit n - Anzahl der Reflexe, p – Anzahl der Parameter

Über die Differenz n-p geht hier der Grad der Übereinstimmung der Strukturparameter ein.

Bei richtiger Struktur und korrekter Gewichtung sollte Goof Werte um 1 annehmen.

6.2.2. Auslenkungsparameter

Die Auslenkungsparameter B_{eq} sind definiert als

$$B_{eq} = 4/3[a^2\beta_{11} + b^2\beta_{22} + c^2\beta_{33} + ab(\cos\gamma)\beta_{12} + ac(\cos\beta)\beta_{13} + bc(\cos\alpha)\beta_{23}][10^4 \text{pm}^2].$$

Die Temperaturparameter U_{eq} und B_{eq} sind über die Gleichung

$$U_{eq} = \frac{B_{eq}}{8\pi^2}$$

miteinander verknüpft.

6.3. Abkürzungsverzeichnis

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Abkürzungen verwendet:

IR Infrarot

v Valenzschwingung

FAB-MS Fast Atom Bombardment-Massenspektrometrie

EI Elektronenstoß-Massenspektrometrie (engl.: Elektron Impact)

h Stunde

EDX Energiedispersive Röntgenanalytik (engl.: Energy Dispersive X-ray)

7 Literatur

- [1] H.Lange, G. Wötting und G. Winter, *Angew. Chem.* **103** (1991) 1606.
- [2] G. Petzow und F. Aldinger, *Spektrum der Wissenschaft*, **1** (1993) 102.
- [3] R. Juza, K. Langer und K. von Benda, *Angew. Chem.* **80** (1968) 373.
- [4] B. Schoch, E. Hartmann und W. Weppner, *Solid State Ionics* **18 & 19** (1986) 529.
- [5] N. Brese and M. O’Keeffe, *Structure and Bonding* **79** (1992) 307.
- [6] F.J. DiSalvo, *Science* **247** (1990) 649.
- [7] W. Schnick, *Angew. Chem.* **105** (1993) 846.
- [8] M.N. Hughes, *Chemistry and Biochemistry of Thiocyanic Acid and its Derivatives*, Part 1, General Chemistry, Academic Press (1975) 3.
- [9] J.L. Burmeister, *Chemistry and Biochemistry of Thiocyanic Acid and its Derivatives*, Part 2, Coordination Chemistry, Academic Press (1975) 68.
- [10] M. Fukuhara, Y. Maekawa, K. Fukazawa und Sakitani, *Eur. Pat. Appl. EP 123292 A2*, 31 Okt 1984, 32pp, zitiert nach CA 102 (1984) 83333j.
- [11] M.Y. Chern und F.J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* **88** (1990) 528.
- [12] D.A. Vennos und F.J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* **98** (1992) 318.
- [13] H. Brandis, W. Heimann und E. Schmidtman, *Einfluß auf Ausscheidungsverfahren des Stahles, X3CrNiMoNbN2317 (Amagnit3974) TEW Tech. Ber. 2* (1976) 150.
- [14] P.E. Rauch und F.J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* **100** (1992) 160.
- [15] H. Jacobs und E. von Pinkowski, *J. Less-Common Met.* **146** (1989) 147.

- [16] Th. Brokamp and H. Jacobs, *J. Alloys Comp.* **183** (1992) 325.
- [17] F.K. – J. Helmlinger, P. Höhn und R. Kniep, *Z. Naturforsch.* **48b** (1993) 1015.
- [18] H.T. Künzel, Dissertation, Universität Stuttgart (1990).
- [19] P. Höhn, R. Kniep und J. Maier, *Angew. Chem.* **105** (1993) 1409.
- [20] D.A. Vennos, M.E. Badding und F.J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 4059.
- [21] D. Ostermann, U. Zachwieja und H. Jacobs, *J. Alloys Comp.* **190** (1992) 137.
- [22] R. Karam und R. Ward, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 1849.
- [23] A. Gudat, P. Höhn, R. Kniep und A. Rabenau, *Z. Naturforsch.* **46b** (1991) 566.
- [24] A. Gudat, R. Kniep und J. Maier, *Z. Naturforsch.* **47b** (1992) 1363.
- [25] P. Höhn, R. Kniep und J. Maier, *Z. Naturforsch.* **49b** (1994) 5.
- [26] H. Jacobs and R. Niewa, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31** (1994) 105.
- [27] A. Tennstedt, C. Röhr und R. Kniep, *Z. Naturforsch.* **48b** (1993) 1831.
- [28] A. Tennstedt, C. Röhr und R. Kniep, *Z. Naturforsch.* **48b** (1993) 794.
- [29] F.K. Patterson und R. Ward, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1312.
- [30] G. Cordier, P. Höhn, R. Kniep und A. Rabenau, *Z. anorg. allg. Chem.* **591** (1990) 58.
- [31] P. Höhn und R. Kniep, *Z. Naturforsch.* **47b** (1992) 477.
- [32] P. Höhn, S. Haag, W. Milius und R. Kniep, *Angew. Chem.* **103** (1991) 874
- [33] P. Höhn und R. Kniep, *Z. Naturforsch.* **47b** (1992) 434.
- [34] M.Y. Chern und F.J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* **88** (1990) 459.
- [35] A. Gudat, R. Kniep, *J. Alloys Comp.* **186** (1992) 339.
- [36] A. Gudat, S. Haag, R. Kniep und A. Rabenau, *J. Less-Common Met.* **159** (1990) L29.
- [37] A. Gudat, R. Kniep und A. Rabenau, *J. Less-Common Met.* **168** (1991) 305.
- [38] A. Gudat, R. Kniep und A. Rabenau, *Z. anorg. allg. Chem.* **607** (1992) 8.
- [39] A. Gudat, R. Kniep und A. Rabenau, *Z. anorg. allg. Chem.* **597** (1991) 61.

- [40] J. Jäger und R. Kniep, Z. Naturforsch. **47b** (1992) 1290.
- [41] J. Jäger, D. Stahl, P.C. Schmidt und R. Kniep, Angew. Chem. **105** (1993) 738.
- [42] P. Höhn, R. Kniep und A. Rabenau, Z. Kristallogr. **196** (1991) 153.
- [43] G. Brauer, J. Weidlein und J. Strähle, Z. anorg. allg. Chem. **348** (1966) 298.
- [44] J. Strähle, Z. anorg.allg. Chem. **402** (1973) 47.
- [45] M.G. Barker und I.C. Alexander, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1974) 2166.
- [46] S. Herle, Dissertation, Universität Bangalore (Indien) (1998).
- [47] C. Akers, S.W. Peterson und R.D. Willett, Acta Cryst. **B24** (1968) 1125.
- [48] I. Lindqvist, Acta Cryst. **10** (1957) 29.
- [49] R. Kewley, K.V.L.N. Sastry und M. Winniwiesser, J. Mol. Spect. **10** (1963) 418.
- [50] R.G. Lett und W.H. Flygare, J. Chem. Phys. **47** (1967) 4730.
- [51] D.R. Jenkins, R. Kewley und T.M. Sugden, Trans. Far. Soc. **58** (1962) 1284.
- [52] H. Dreizler, H.D. Rudolph und H. Schliser, Z. Naturforsch. **259** (1970) 1643.
- [53] S. Nakagawa, T. Kojma, S. Takahashi und C.C. Lin, J. Chem. Phys. **43** (1965) 3583.
- [54] A. Bjørseth und K.M. Marstokk, J. Mol. Struct. **11** (1972) 15.
- [55] R.G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. **85** (1963) 1963.
- [56] K.O. Klepp und G. Gabl, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **34** (1997) 1143.
- [57] S.H. Elder, F.J. DiSalvo, L. Topor und A. Navrotsky, Thermodynamics of Ternary Nitride Formation by Ammonolysis: Application to LiMoN_2 , Na_3WN_3 and $\text{Na}_3\text{WO}_3\text{N}$, Chem. Mater. **5** (1993) 1545.
- [58] B. van Laar und D.J.W. Ijdo, J. Solid State Chem. **3** (1971) 590.
- [59] G.M. Sheldrick, SHELXS97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1997).

- [60] G.M. Sheldrick, SHELXL97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1997).
- [61] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band 3, Stuttgart (1981).
- [62] Changkeun Kim und Hoseop Yun, A new quaternary thiophosphate, $\text{RbNb}_2(\text{S}_2)_3(\text{PS}_4)$ Acta Cryst. **C58** (2002) 53.
- [63] Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie (1995) 551.
- [64] E. Dubler, A. Reller und H.R. Oswald, Z. Kristallographie **161** (1982) 265.
- [65] M. Simon, Dissertation, Universität Hannover (1994).
- [66] International Tables for Crystallography (1983).
- [67] A. Weiss, H. Witte, Magnetochemie, Verlag Chemie (1973) 242.
- [68] K. Branderburg, DIAMOND Version 2.1c, Crystall Impact GbR, 1996-1999.
- [69] CorelDRAW Version 9.0, Corel Corporation 1999.
- [70] Tapas Kumar Maji, I.R. Laskar, G. Mostafa, A.J. Welch, P.S. Mukherjee und N.R. Chaudhuri, A 1D thiocyanato bridge nickel(II) system: Crystal structure and Magnetic property, Polyhedron **20** (2001) 651.
- [71] R. Gruehn und R. Glaum, Neues zum chemischen Transport als Methode zur Präparation und thermochemischen Untersuchung von Festkörpern, Angew. Chem. **112** (2000) 706.
- [72] T. Eicher und S. Hauptmann, Chemie der Heterocyclen, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1994) 446.
- [73] R.E. Newnham und Y.M. Haan, Z. Kristallographie **117** (1962) 235.
- [74] M. Weishaupt und J. Strähle, Z. anorg. allg. Chem. **429** (1977) 261.
- [75] T. Eicher und S. Hauptmann, Chemie der Heterocyclen, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1994) 450.

- [76] O. Bock und U. Müller, *Acta Cryst.* **B58** (2002) 594.
- [77] W. Weber, Dissertation, Tübingen (1996) 43.
- [78] M. Schuster, H. Göbel, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28** A270-A275 1995.
- [79] A. Reller, Dissertation, Zürich (1981).
- [80] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1981).
- [81] E. Riedel, *Anorganische Chemie* Walter de Gruyter Berlin (1999).
- [82] W.H. Baur, *Cryst. Rev.* **1** (1987) 59.
- [83] M Simon, G. Meyer, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **34**(1) (1997) 73.
- [84] V.I. Kelarev et al, *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii*, **1** (1986) 107-113.
- [85] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, *Zeitschrift für Elektrochemie*, **40** (1934) 588-593.
- [86] X. Wu, F.R. Fronczek und L.G. Butler, *Inorg. Chem.*, **33** (1994) 1363-1365.
- [87] O.B. Lapina, D.F. Khabibulin, A.A. Shubin, V.M. Bondareva, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **162** (2000) 381-390.
- [88] O.B. Lapina, V.M. Mastikhin, A.A. Shubin, V.N. Krasilnikov, K.I. Zamaraev, *Progr. NMR Spectrosc.*, **24** (1992) 457-525.
- [89] J. Skibsted, C.J.H. Jacobsen, H.J. Jakobsen, *Inorg. Chem.*, **37** (1998) 3083-3092.
- [90] W. Lengauer, *J. Physics and Chemistry of Solids*, **49**(1) (1988), 59-63.

Meine akademischen Lehrer waren:

Universität Tallinn: A. Berestovski, A. Ebber, M. Kaljurand, V. Kallas, R. Munter, T. Nirk, L. Pikkov, E. Tearo, E. Uus, A. Viikna

Universität Tübingen: K. Albert, G. Häfeling, E. Schweda, J. Strähle