

Kohlenstoffnitridmaterialien

Synthesen, Eigenschaften und kristalline Zwischenstufen

DISSERTATION

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

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2007

vorgelegt von

Sonja Tragl

Tag der mündlichen Prüfung: 12.12.2007

Dekan: Prof. Dr. L. Wesemann

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-J. Meyer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Schweda

Die vorliegende Arbeit wurde von August 2003 bis Oktober 2007 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. H.-J. Meyer angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H.-J. Meyer danke ich für die Überlassung des interessanten Themas, für die guten Arbeitsbedingungen, die weitreichenden Freiheiten bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten sowie die stete Diskussionsbereitschaft während meiner Promotionszeit.

Weiterhin danke ich allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, Martina, Michael, Ruth, Simone, Jochen, Kathrin, Marco, Peter, Björn, Markus, Heinz-Jürgen, Yoriko, Asta, Jörg, Leo und Srimi sehr herzlich für das freundschaftliche und sehr angenehme Arbeitsklima, außerdem für viele gute Ratschläge, interessante Diskussionen und ihre große Hilfsbereitschaft bei organisatorischen Fragen, bei der Durchführung und Auswertung von Messungen, bei Computerproblemen und beim Korrigieren dieser Arbeit.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Prof. Strähle, Prof. Schweda und den Mitgliedern ihrer Arbeitskreise für das gute Arbeitsklima im A-Bau und im MNF.

Für Untersuchungen, die nicht mit Geräten der Arbeitsgruppe durchgeführt werden konnten, danke ich:

- Herrn Wolfgang Bock für die Durchführung der Elementaranalysen.
- Prof. Reinhold Kleiner und Prof. Dieter Kölle vom Physikalischen Institut und Prof. Oliver Eibl vom Institut für Angewandte Physik für die Ermöglichung von Untersuchungen mit Raster- und Transmissionselektronenmikroskopen und ihren Mitarbeitern Dr. Michael Mößle, Dr. Timo Nachtrab, Heiko Eitel und Balaji Birajdar für ihr großes Engagement und ihre Geduld bei der Durchführung der Messungen.
- PD Dr. Klaus Müller-Buschbaum für die TG/MS-Untersuchungen.
- Prof. Arndt Simon und Frau Viola Duppel vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart für die ausführlichen und sehr aufschlussreichen TEM- und EDX-Untersuchungen.

Besonders danken möchte ich auch meiner Familie, meinen Freunden und Kommilitonen für den Rückhalt und die Motivation während des Studiums und der Promotionszeit.

Zum Schluss sei allen nicht namentlich genannten Personen und Institutionen gedankt, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Polymere CN_x -Verbindungen bzw. -Materialien: Strukturmodelle und bekannte Verbindungen mit C-N-Netzwerken	3
2.1	Hypothetische Strukturmodelle für das binäre Kohlenstoffnitrid C_3N_4	4
2.2	Experimentell belegte Verbindungen mit C-N-Netzwerken	8
3	Metathesereaktionen ausgehend von Cyanurchlorid zur Herstellung von Kohlenstoffnitridmaterialien	11
3.1	Präparative Vorgehensweise und thermisches Verhalten der verwendeten Reaktionsgemenge	14
3.1.1	Umsetzungen mit Lithiumnitrid	15
3.1.2	Umsetzungen mit Carbodiimiden	16
3.1.3	Umsetzungen mit Lithiumnitridoborat	18
3.1.4	Umsetzungen mit Natriumdicyanamid	19
3.1.5	Umsetzungen mit den C/N/H-Verbindungen Cyanamid und Melamin	20
3.2	Charakterisierung der dargestellten Kohlenstoffnitridmaterialien	23
3.2.1	Mikroskopische Untersuchungen	23
3.2.2	Beugungsmethoden	32
3.2.3	Untersuchungen zur Zusammensetzung der Kohlenstoffnitridmaterialien	36
3.2.4	Infrarotspektroskopische Untersuchungen	39
3.2.5	DTA/TG und TG/MS	43
3.2.6	Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit	46
3.2.7	Zusammenfassung	49
3.3	Kristalline Zwischenprodukte	50
3.3.1	Bis-(4,6-dichloro-s-triazin-2-yl)-amin $HN(C_3N_3Cl_2)_2$	50
3.3.2	Tris-(4,6-dichloro-s-triazin-2-yl)-amin $N(C_3N_3Cl_2)_3$	54
3.3.3	Heptazin- bzw. Cyamelurchlorid $C_6N_7Cl_3$	67
3.3.4	Tris-(dichloro-heptazinyl)-amin $N(C_6N_7Cl_2)_3$ – ein Strukturvorschlag	71
3.3.5	Zusammenfassung	78
3.4	Untersuchungen zum Reaktionsablauf	80
3.4.1	Das System $Li_3N / C_3N_3Cl_3$	81
3.4.2	Das System $Li_3BN_2 / C_3N_3Cl_3$	84
3.4.3	Zusammenfassung	87
3.5	Die Rolle von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ als Templat für die Bildung von CN_x -Röhren	88
3.6	Versuche zur Modifizierung der Synthese von Kohlenstoffnitridmaterialien	91

3.6.1	Metathesereaktionen unter Zugabe von Metallen	91
3.6.2	Metathesereaktionen unter Zugabe von Metallhalogeniden.....	94
3.6.3	Umsetzungen unter Zugabe von Cyaniden und Aziden	99
3.6.4	Umsetzungen von Cyanurchlorid mit Nitraten und Carbonaten.....	103
4	Kohlenstoffnitridmaterialien durch Zersetzung des monomolekularen Precursors 2-Amino-4,6-dichloro-s-triazin.....	105
4.1	Zersetzungsreaktionen von Amino-dichloro-s-triazin.....	105
4.2	Umsetzungen von Amino-dichloro-s-triazin mit Metallhalogeniden	107
5	Neue Melaminiumverbindungen als mögliche Precursoren für die Darstellung von Kohlenstoffnitridmaterialien	112
5.1	$[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NCN})_3] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	112
5.2	$[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3](\text{SCN})$	117
5.3	$[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_3[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}$ bzw. Co)	120
5.4	$\text{K}[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	130
6	Zusammenfassung.....	133
7	Anhang.....	135
7.1	Abkürzungen	135
7.2	Definitionen von Güte- und Auslenkungsparametern	136
7.3	Verwendete Geräte	138
7.4	Verwendete Chemikalien	140
7.5	Lage- und Auslenkungsparameter der ermittelten Kristallstrukturen	143
8	Publikationen und Posterbeiträge	154
9	Literatur.....	156

1 Einleitung

Binäres Kohlenstoffnitrid der Zusammensetzung C_3N_4 findet in der Literatur erstmals in den 1830er Jahren in Veröffentlichungen von Liebig und Gmelin Erwähnung [1,2]. 1922 wurde C_3N_4 von Franklin als Endprodukt der Kondensation der hypothetischen Orthoaminocarbonsäure $C(NH_2)_4$ diskutiert [3]. Das Interesse an Kohlenstoffnitriden blieb lange Zeit eher gering und nahm erst Ende der 1980er Jahre durch theoretische Arbeiten v.a. von Cohen und Liu [4-8] sprunghaft zu, in denen aufgrund von Berechnungen des Volumenelastizitäts- oder Kompressionsmoduls B_0 für die β -Modifikation von C_3N_4 eine ähnlich große Härte wie bei Diamant postuliert wurde. Seither wurde mit unterschiedlichsten Methoden versucht, reines C_3N_4 darzustellen, und eine große Zahl von theoretischen Arbeiten beschäftigt sich mit den möglichen Strukturen und Eigenschaften dieser Verbindung. Zusammenfassende Darstellungen der sehr großen Zahl präparativer und theoretischer Arbeiten auf diesem Gebiet bieten beispielsweise die Übersichtsartikel von Kroke und Schwarz, Malkow, Wang oder Muhl und Méndez [9-12].

Auffällig ist, dass für die in der ersten Achterperiode benachbarten Systeme B/C und B/N mit den Borcarbiden B_xC ($10,4 \leq x \leq 4,3$) und den Bornitriden α -, β - und γ -BN strukturell gut charakterisierte Verbindungen bekannt sind [13,14], während der experimentelle Nachweis einer erfolgreichen und reproduzierbaren Synthese von reinem Kohlenstoffnitrid, das wie z.B. Diamant oder β -BN metastabil sein sollte [9,10,15,16], bis heute nicht erbracht werden konnte. Auch wenn die direkte Korrelation zwischen dem Kompressionsmodul und der Härte eines Stoffs inzwischen kritisch gesehen wird [10,15,17,18], bleibt unbestritten, dass für hochvernetzte C_3N_4 -Phasen eine große Härte und weitere interessante Materialeigenschaften wie hohe thermische Leitfähigkeit, sehr große Bandlücken und hohe chemische Widerstandsfähigkeit zu erwarten sind [7,11,12,19]. Für die weniger vernetzten Modifikationen, die meist unter dem Begriff graphitähnliche Kohlenstoffnitride (g - C_3N_4) zusammengefasst werden, sind Anwendungen als Schmierstoffe, Flammschutzmittel oder als Ausgangsmaterialien für Hochdrucksynthesen härterer C_3N_4 -Phasen denkbar [9,10,20,21]. Auch die Verwendung von Kohlenstoffnitriden als Wasserstoffspeicher, funktionelle Schichten in Sensoren, Wirtsmaterialien für Einlagerungsverbindungen, Nitridierungsmittel oder Friedel-Crafts-Katalysatoren wird diskutiert und zum Teil bereits erprobt [9,22-27]. Aufgrund der Metastabilität der

C₃N₄-Strukturen gelten Umsetzungen mit Precursoren, in denen bereits alternierende Abfolgen von Kohlenstoff und Stickstoff vorgebildet sind und für die eine Vernetzung unter moderaten Synthesebedingungen zu erwarten ist, als besonders geeignet, um C-N-Netzwerke aufzubauen [10,15,28-30].

Im Zentrum der vorliegenden Arbeit stehen daher Untersuchungen zu Metathesereaktionen mit dem Ziel, Triazinringe über verschiedene Baugruppen wie N, BN₂ oder CN₂ zu vernetzen. Dabei entstanden amorphe, teilweise röhrenförmig strukturierte Produkte, auf deren Charakterisierung das Hauptaugenmerk gerichtet wurde. Weiterhin wurden bei den Metathesereaktionen auftretende kristalline Zwischenstufen charakterisiert, um so Erkenntnisse über die Reaktionsabläufe zu gewinnen und Rückschlüsse auf die Strukturen in den Kohlenstoffnitridmaterialien zu ziehen. Neben Metathesereaktionen unter Verwendung von mindestens zwei Ausgangsverbindungen kommen auch Zersetzungsreaktionen von einphasigen Precursoren wie Amino-dichloro-s-triazin oder von Melaminiumsalzen für die Darstellung von Kohlenstoffnitridmaterialien in Frage, auf die in den Kapiteln 4 und 5 eingegangen wird.

2 Polymere CN_x -Verbindungen bzw. -Materialien: Strukturmodelle und bekannte Verbindungen mit C-N-Netzwerken

Seit den theoretischen Arbeiten von Liu und Cohen um 1990 [4-7,31] wird in zahlreichen Publikationen über die möglichen Kristallstrukturen von Kohlenstoffnitriden und deren Stabilität spekuliert, wobei meist kristalline Verbindungen mit definierten Zusammensetzungen postuliert werden [9,10,19]. Versuche, diese Verbindungen herzustellen, ergaben dagegen meist mehrphasige Produkte von geringer Kristallinität, deren Zusammensetzungen oft von dem angestrebten C/N-Verhältnis signifikant abwichen. Auch bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Synthesen entstanden keine reinen Kohlenstoffnitride. Daher werden im Folgenden meist die Begriffe Kohlenstoffnitrid- oder CN_x -Materialien verwendet, um zu verdeutlichen, dass es sich hier nicht um Verbindungen mit genau definierten Zusammensetzungen handelt, und dass Fremdatome wie z.B. Wasserstoff oder Chlor enthalten sein können. Da auch Versuche zum Aufbau borhaltiger C-N-Netzwerke durch Synthesen mit Nitridoboraten unternommen wurden, wird an einigen Stellen die Formulierung (B)/C/N-Polymere gebraucht.

Im Folgenden werden die am häufigsten diskutierten C_3N_4 -Strukturvorschläge vorgestellt und Verbindungen mit C-N-Netzwerken beschrieben, die bisher experimentell nachgewiesen werden konnten, wobei sich die Darstellung auf Strukturen und Verbindungen mit alternierenden Abfolgen von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen beschränkt.

2.1 Hypothetische Strukturmodelle für das binäre Kohlenstoffnitrid C_3N_4

Eine Unterteilung der hypothetischen C_3N_4 -Strukturen lässt sich nach der Hybridisierung der C-Atome vornehmen, da sich die sog. gesättigten Kohlenstoffnitride (C-Atome sp^3 -hybridisiert) hinsichtlich ihrer Strukturen und postulierten Eigenschaften deutlich von den als ungesättigt bezeichneten C_3N_4 -Phasen (C-Atome sp^2 -hybridisiert) unterscheiden.

Gesättigte C_3N_4 -Phasen

Gemeinsam ist diesen Kohlenstoffnitriden die tetraedrische Koordination der C-Atome durch deren sp^3 -Hybridisierung, während für die N-Atome sowohl trigonal planare als auch pyramidale Umgebungen diskutiert werden. Abb. 1 zeigt das typische Strukturmotiv, das in diesen Verbindungen auftritt. Durch die wenig polaren C–N-Bindungen, die etwas kürzer sind als die C–C-Bindungen in Diamant, erhofft man sich von diesen C_3N_4 -Modifikationen diamantähnliche mechanische Eigenschaften.

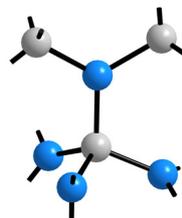


Abb. 1 Kleinste Struktureinheit in den hypothetischen C_3N_4 -Strukturen mit sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Kohlenstoffatome sind grau dargestellt, Stickstoffatome blau.

Naheliegende Vorlagen für C_3N_4 -Strukturmodelle sind die Kristallstrukturen der Siliziumnitride [32,33], von denen die hypothetischen Strukturen von α - und β - C_3N_4 abgeleitet wurden (Abb. 2): Die Struktur von β - C_3N_4 in der Raumgruppe $P 6_3/m$, die Liu und Cohen für ihre Berechnungen des Kompressionsmoduls zugrunde legten [5,6], kann als Stapelung von Schichten aus gewellten, vier- und sechsgliedrigen Ringen aus C–N-Paaren beschrieben werden, die α - C_3N_4 -Struktur (Raumgruppe $P 31c$) als Stapelvariante mit der Abfolge AB,AB,... aus diesen Schichten und ihren Spiegelbildern [19].

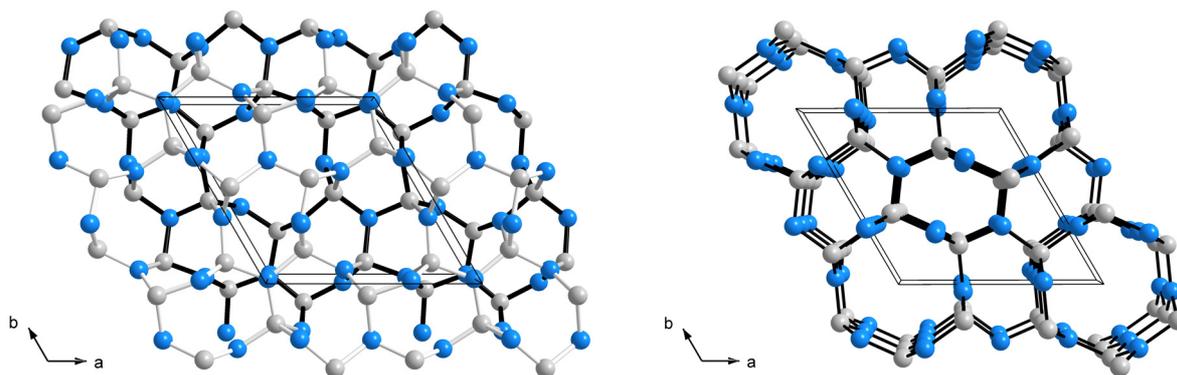


Abb. 2 Hypothetische Kristallstrukturen von α - (links) und β - C_3N_4 (rechts). Zur Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen der α - und β -Modifikation sind die C–N-Bindungen in α - C_3N_4 in der Schicht A schwarz und in der Schicht B weiß gezeichnet.

Die direkte Übertragung von Atomlagen der Si-Nitride auf hypothetische Kohlenstoffnitridstrukturen erscheint jedoch im Hinblick auf die Umgebungen der N-Atome problematisch, da durch die größeren und weniger elektronegativen Si-Atome trigonal planare Koordinationen begünstigt werden, während für eine NC_3 -Gruppe eher eine pyramidale Anordnung zu erwarten ist und es durch die kürzeren C–N-Abstände außerdem zu abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome kommt [10].

Von Liu und Wentzcovitch wurde 1994 ein weiteres Strukturmodell von der Zinkblendestruktur abgeleitet (Abb. 3, links), bei dem ein Viertel der Zn-Positionen unbesetzt bleibt [31]. Die resultierende Anordnung in der Raumgruppe $P\bar{4}2m$ entspricht dem α - $CdIn_2Se_4$ -Typ [34] und wird meist als pseudo-kubisches oder Defekt-Zinkblende- C_3N_4 bezeichnet [9,19].

Ein kubisches Strukturmodell in der Raumgruppe $I\bar{4}3d$ wurde 1996 von Teter und Hemley postuliert (Abb. 3, rechts), in dem – von der Hochdruckmodifikation von Willemit Zn_2SiO_4 [35] ausgehend – die Zn- und Si-Atomlagen mit C-Atomen und die Lagen der Sauerstoffatome mit N-Atomen besetzt sind [19]. Für diese Struktur wird von den Autoren ein besonders hoher Kompressionsmodul von 496 GPa vorausgesagt, der den experimentell ermittelten Wert für Diamant (442 GPa) übersteigt. Sowohl für kubisches als auch für pseudo-kubisches C_3N_4 wird eine geringere Stabilität vorausgesagt als für die α - und β -Modifikationen [9,19].

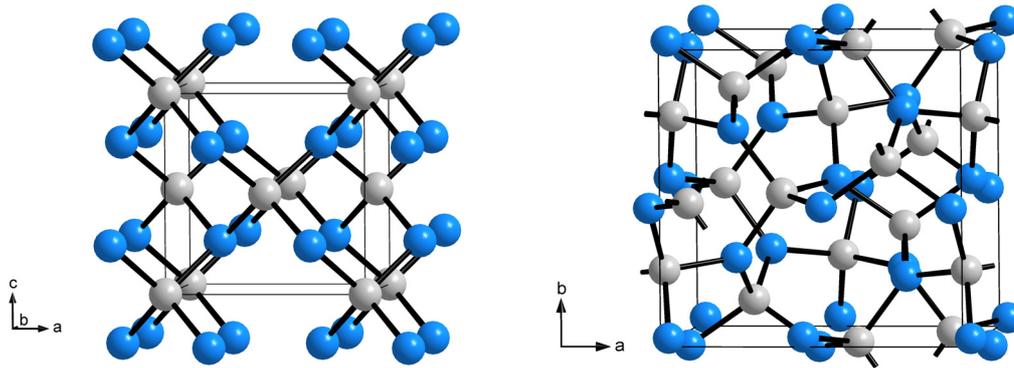


Abb. 3 Pseudo-kubisches (links) und kubisches Strukturmodell (rechts) für C_3N_4 .

Ungesättigte C_3N_4 -Phasen

In diesen Strukturmodellen liegen sp^2 -hybridisierte, dreibindige Kohlenstoffatome vor, sowie zwei- und dreibindige Stickstoffatome. Da für diese Verbindungen meist von Graphit abgeleitete, zweidimensionale Schichtstrukturen postuliert wurden, werden sie häufig als graphitähnliche Kohlenstoffnitride ($g-C_3N_4$) bezeichnet.

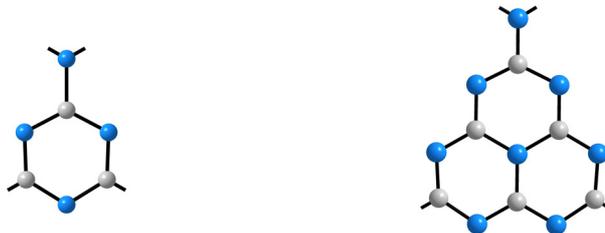


Abb. 4 Triazin- (links) und Heptazin-Strukturmotiv (rechts) in Strukturmodellen für $g-C_3N_4$.

Das am häufigsten in Betracht gezogene Strukturelement sind *s*-Triazinringe C_3N_3 , die über Stickstoffatome miteinander vernetzt sind (Abb. 4, links). Wie in Abb. 5 dargestellt, resultieren bei einer Verknüpfung der Triazinringe über alle drei C-Atome mittels trigonal planar koordinierter N-Atome hexagonale Schichten. Je nach Abfolge dieser Schichten wurden Strukturmodelle in den Raumgruppen $P \bar{6}m2$ [19] und $R 3m$ [31] entwickelt.

Eine Verknüpfung von *s*-Triazinringen über die C-Atome und zusätzlich über eines der Ring-N-Atome führt zu orthorhombischen Schichten (Abb. 5, rechts), die von Alves et al. postuliert wurden [36]. Bei dieser Art der Verknüpfung kommt es zum Verlust der Aromatizität der Triazineinheiten, so dass diese Anordnung vermutlich nicht planar und weniger stabil ist als das hexagonale Schichtmodell [9].

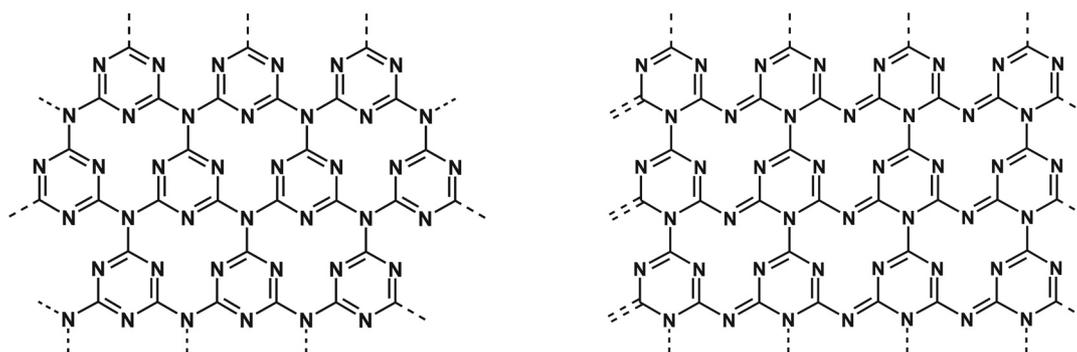


Abb. 5 Hexagonales (links) und orthorhombisches (rechts) Netzwerk aus N-verknüpften *s*-Triazinringen in $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Strukturmodellen.

Erst in den letzten Jahren werden vermehrt auch Tri-*s*-triazineinheiten C_6N_7 , die aus drei kondensierten *s*-Triazinringen aufgebaut sind (Abb. 4, rechts), als Baueinheiten für $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Strukturen diskutiert. Diese auch als Heptazin- oder Cyamelurkerne bezeichneten Heterocyclen wurden 1937 in einer theoretischen Arbeit von Pauling und Sturdivant [37] als gemeinsames Strukturelement von Hydromelon- und Cyamelursäure sowie deren Derivaten vorgeschlagen. Anhand von quantenmechanischen Rechnungen wurde ihre Stabilität bereits damals als höher als die von Triazinkernen bewertet. Ein C_3N_4 -Strukturmodell auf der Basis von Heptazineinheiten (Abb. 6) wurde erstmals 2002 von Kroke et al. [38] postuliert, deren Strukturvorschlag in der Raumgruppe $Cmc2_1$ laut DFT-Rechnungen um ca. 30 kJ/mol stabiler sein sollte als das von Teter und Hemley [19] vorgeschlagene Netzwerk aus Triazinringen.

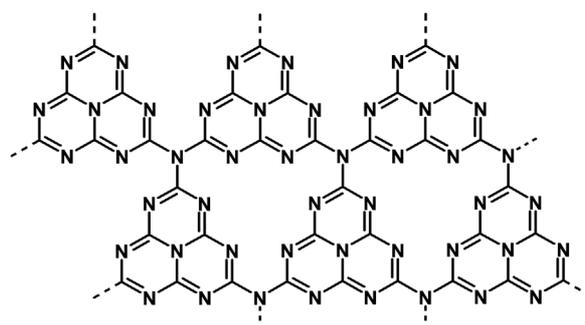


Abb. 6 Strukturmodell für $g\text{-C}_3\text{N}_4$ auf der Basis von Heptazinringen.

In allen planaren Strukturmodellen für $g\text{-C}_3\text{N}_4$ kommt es jedoch zu abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren von Stickstoffatomen benachbarter Heterocyclen, so dass vermutlich Strukturen, in denen die Ringe nicht

coplanar angeordnet sind, energetisch günstiger sind. Aufgrund solcher Überlegungen wurden von Vodak et al. [39] zwei dreidimensional vernetzte Strukturmodelle aus Triazineinheiten entwickelt, für die die Si-Teilstrukturen in SrSi_2 bzw. ThSi_2 zugrunde gelegt wurden. In erst vor kurzem veröffentlichten Untersuchungen mit semiempirischen Methoden konnte gezeigt werden, dass gewellte Anordnungen, in denen die Heterocyclen so gegeneinander verkippt sind, dass die N...N-Abstoßungen zwischen ihnen minimiert werden, gegenüber planaren Schichtstrukturen deutlich begünstigt sein sollten [29,40].

2.2 Experimentell belegte Verbindungen mit C-N-Netzwerken

Bisher konnten erst wenige Verbindungen strukturell charakterisiert werden, die ausgedehnte C-N-Netzwerke mit alternierenden Abfolgen von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen enthalten, wobei in allen bislang bekannten Strukturen zusätzlich Wasserstoff und in einem Fall noch Chlor als Fremdatome enthalten sind.

Bei Kondensationsreaktionen ausgehend von Amino-dichloro-s-triazin bzw. Gemengen aus Melamin und Cyanurchlorid unter hohen Drücken von 1–1,5 GPa erhielten Zhang et al. [41] ein kristallines Material der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{N}_9\text{H}_3\cdot\text{HCl}$. Anhand von Röntgen-Pulveraufnahmen wurden Strukturmodelle entwickelt, in denen Triazinringe über N–H-Gruppen zu planaren Schichten mit großen Lücken vernetzt sind, in die Chloridionen eingelagert sind (Abb. 7, links). Ein ähnlicher Strukturvorschlag findet sich auch in einer Arbeit von Kawaguchi und Nozaki [23], die bei der Umsetzung von Cyanurchlorid mit Ammoniak bzw. mit Melamin ein polymeres, wenig kristallines Produkt mit ähnlicher Zusammensetzung wie Zhang et al. erhielten.

Im Jahr 2007 konnte durch Zersetzung von Dicyandiamid in einer laserbeheizten Diamantstempel-Hochdruckapparatur Kohlenstoff-Nitrid-Imid $\text{C}_2\text{N}_2(\text{NH})$ hergestellt werden, dessen Struktur durch Kombination von Elektronenbeugungsuntersuchungen und theoretischen Berechnungen aufgeklärt wurde [42]. $\text{C}_2\text{N}_2(\text{NH})$ kristallisiert isotyp zu $\text{Si}_2\text{N}_2(\text{NH})$ [43] in der Raumgruppe $Cmc2_1$ und kann als Defektvariante des Wurtzits beschrieben werden, in der eines der Teilgitter nur zu zwei Dritteln von Kohlenstoff besetzt ist (Abb. 7, rechts).

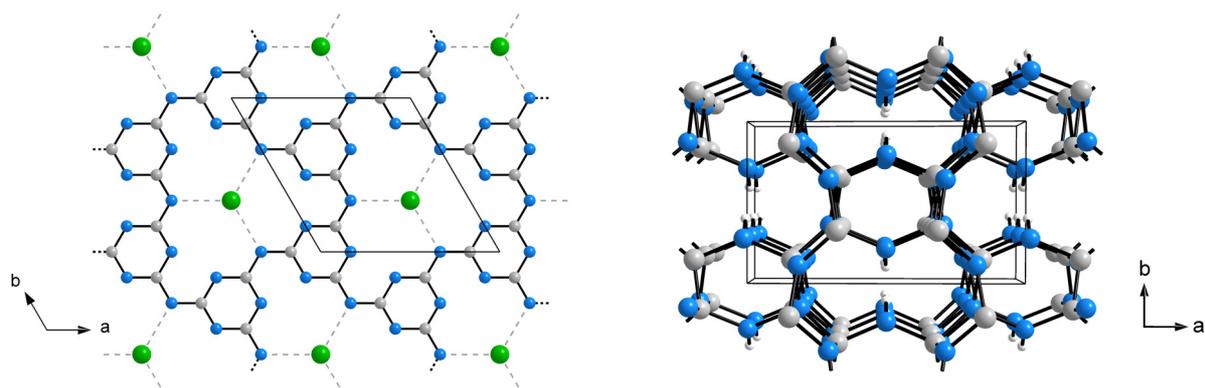


Abb. 7 Ausschnitt aus der Schichtstruktur von $C_6N_9H_3 \cdot HCl$ (links) und Struktur von $C_2N_2(NH)$ (rechts).

Ebenfalls erst vor kurzem wurde von Lotsch et al. die zweidimensionale Struktur des seit langem bekannten Polymers Melon $[C_6N_7(NH_2)(NH)]_n$ aufgeklärt, das bei der Pyrolyse von Melamin entsteht [29,44]. Die Strukturlösung gelang anhand von Elektronenbeugungsaufnahmen in der Ebenengruppe $p2gg$ und belegt das Vorliegen planarer Schichten aus zick-zack-Ketten von $C_6N_7(NH_2)$ -Einheiten, die über N–H-Gruppen miteinander verbunden sind (Abb. 8).

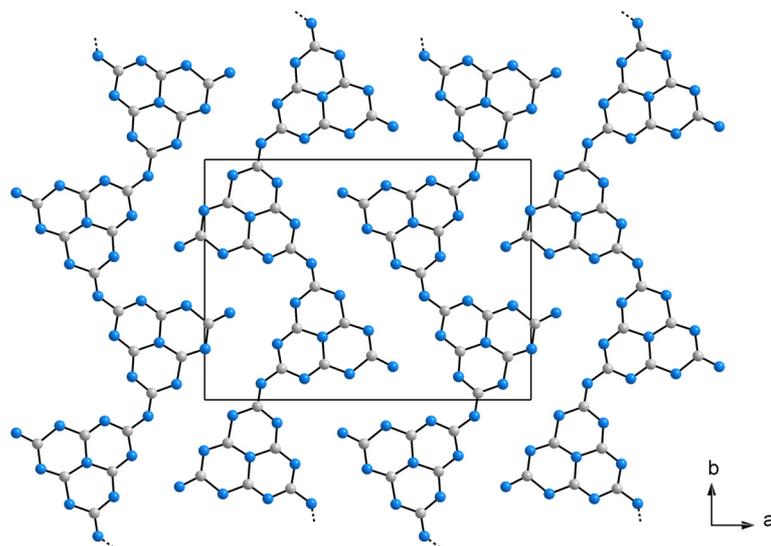


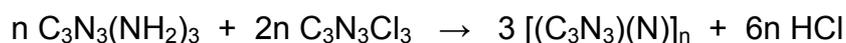
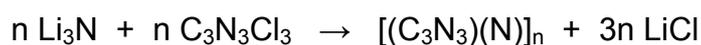
Abb. 8 Zweidimensionale Schicht aus Ketten des Polymers Melon $[C_6N_7(NH_2)(NH)]_n$.

Wie von Lotsch et al. im Hinblick auf die Pyrolyse von CN_xH_y -Precursoren angemerkt wird, ist die Entstehung von vergleichsweise gut kristallinen Produkten offenbar an das Vorhandensein von Wasserstoff in den Strukturen gekoppelt, der gleichzeitig die Strukturen zu stabilisieren scheint und als „Leerstelle“ fungiert [29,44]. Allen drei hier vorgestellten Strukturen ist gemeinsam, dass sie zweibindige Imid-Gruppen $-NH-$ enthalten, die durch ihre größere Flexibilität im Vergleich zu NC_3 -Anordnungen vermutlich dazu führen, dass die Spannungen, die in vollständig vernetzten Strukturen auftreten würden, gemindert werden.

3 Metathesereaktionen ausgehend von Cyanurchlorid zur Herstellung von Kohlenstoffnitridmaterialien

Die Herstellung von (B)/C/N-Polymeren, in denen Triazinringe über verschiedene Baugruppen verknüpft sind, wurde im Rahmen dieser Arbeit anhand von Metathesereaktionen erprobt. Als Triazinquelle wurde dabei das kommerziell erhältliche 2,4,6-Trichloro-*s*-Triazin (Cyanurchlorid) verwendet. Diese Verbindung findet Anwendung bei der Herstellung von Herbiziden, optischen Aufhellern, Reaktivfarbstoffen und Klebstoffen und wird daher in großen Mengen (weltweit über 100 000 t/Jahr) hergestellt [45,46]. Die Chlorliganden am Triazinring können leicht abgespalten werden, so dass Cyanurchlorid zahlreiche Substitutionsreaktionen eingeht. Bei Umsetzungen mit verschiedenen salzartigen Alkalimetallverbindungen bzw. wasserstoffhaltigen Verbindungen sollte der positiv polarisierte Triazinring mit den entgegen gerichtet polarisierten Nichtmetallgruppen dieser Reaktionspartner zu (B)/C/N-Netzwerken kombinieren. Nach dem Prinzip des doppelten Austauschs kommt es gleichzeitig zur Bildung der entsprechenden Alkalimetallchloride bzw. von Chlorwasserstoff.

Bei der Reaktion von Cyanurchlorid mit Lithiumnitrid bzw. Melamin sollten so Polymere entstehen, in denen die Triazineinheiten über Stickstoffatome vernetzt sind (vgl. Abb. 5):

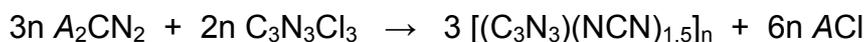
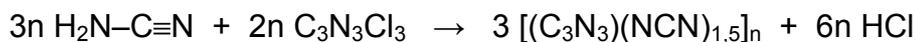


Reaktionen von Lithiumnitrid mit Cyanurchlorid zur Darstellung von Kohlenstoffnitriden sind Gegenstand mehrerer Veröffentlichungen: Khabashesku et al. [21,47,48] führten Festkörperreaktionen in Glas- oder Metallreaktionsgefäßen durch, wobei durch kurzzeitiges Erhitzen (1–4 h) der Reaktionsgemenge auf Temperaturen bis zu 400 °C gelbe bis dunkelbraune, röntgenamorphe Pulver erhalten wurden. Umsetzungen in siedendem Diethylenglykol-dimethylether führten nach Aussage der Autoren zu gelben Pulvern mit einer Zusammensetzung nahe C_3N_4 . Weiterhin werden Umsetzungen unter Solvothermalbedingungen in mehreren Arbeiten thematisiert [49-53]. Festkörperreaktionen bei 220 °C unter Stickstoffatmosphäre ergaben laut Kawaguchi et al. zwei wenig charakterisierte Materialien mit unterschiedlichen Stickstoffgehalten, die zusätzlich noch Sauerstoff und Wasserstoff enthielten [54].

Weiterhin wurden mechanochemische Reaktionen mit Hilfe einer Kugelmühle durchgeführt, die laut Zhao et al. γ - C_3N_4 von verhältnismäßig guter Kristallinität mit glasartiger Morphologie ergaben [55].

Auch über Umsetzungen von Melamin mit Cyanurchlorid wurde bereits in der Literatur berichtet: von Montigaud et al. [56,57] durchgeführte Solvothermal-synthesen unter Verwendung schwach basischer Lösemittel wie Triethylamin bei ca. 250 °C ergaben orange-braune Feststoffe, die z.T. noch große Mengen Wasserstoff enthielten. Die Bildung von wasserstoffhaltigen Polymeren aus Triazineinheiten, die über Iminogruppen verknüpft sind, wird in den Arbeiten von Kawaguchi und Nozaki [23], sowie von Zhang et al. [41] beschrieben (vgl. Kapitel 2.2), während bei Zugabe von Ni-Pulver laut Li et al. sphärische stickstoffreiche Kohlenstoffnitride entstehen [58].

Umsetzungen mit Cyanamid bzw. mit Carbodiimiden – im Rahmen dieser Arbeit wurden Lithium- und Natriumcarbodiimid verwendet – könnten zur Bildung von Netzwerken, in denen Triazinringe über CN_2 -Brücken verbunden sind, führen:



(A = Li oder Na)

Versuche zur Synthese von C_3N_4 aus CaCN_2 und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ wurden von Gu et al. [59] durchgeführt. Die Autoren beschreiben die Bildung von schichtartigem C_3N_4 sowie von Graphit bei zehnstündigen Umsetzungen bei Temperaturen von 500–650 °C in einem Stahlautoklaven mit Glaseinsatz. Weiterhin wurden von Riedel et al. [60] Umsetzungen von $\text{C}_3\text{N}_3\text{F}_3$ bzw. $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ mit Bis-(trimethylsilyl)-carbodiimid $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt, wobei je nach Reaktionsbedingungen gelbe, grüne, braune oder schwarze Pulver erhalten wurden. Manche dieser Reaktionsprodukte hatten Zusammensetzungen nahe C_3N_4 , bei anderen wurden signifikante Anteile von Halogenen, Si und/oder H nachgewiesen. Dichtefunktionalrechnungen zur Struktur und Stabilität hypothetischer C_3N_4 -Polymere mit symmetrischen Carbodiimid-Brücken wurden 1999 von Kroll und Hoffmann [61] veröffentlicht. In dieser Arbeit postulieren die Autoren eine weitmaschige, dreidimensionale Netzwerkstruktur aus CN_2 -verbrückten Triazinringen, die vom Si-Teilgitter der ThSi_2 -Struktur abgeleitet wurde. Abb. 9 zeigt ein

idealisiertes, planares Strukturmodell für ein hypothetisches Polymer $[(C_3N_3)(NCN)_{1,5}]_n$.

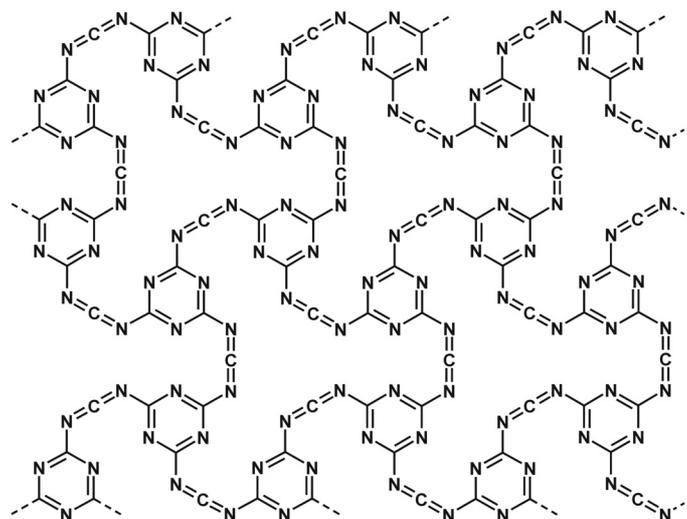
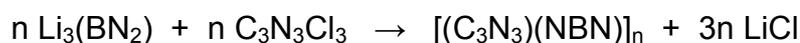


Abb. 9 Hypothetische Struktur eines Netzwerks aus Triazin- und Carbodiimidbaueinheiten.

Die Verwendung von Nitridoboraten sollte zur Entstehung von borhaltigen Netzwerken führen, für die bei formelgemäßer Umsetzung die Summenformel BC_3N_5 zu erwarten wäre:



Untersuchungen mit theoretischen Methoden zur Stabilität oder zu möglichen Strukturmodellen für ein solches B-haltiges Polymer wurden bisher nicht veröffentlicht. Abb. 10 zeigt ein hypothetisches, zweidimensionales Strukturmodell für die Verknüpfung von Triazinringen über BN_2 -Einheiten.

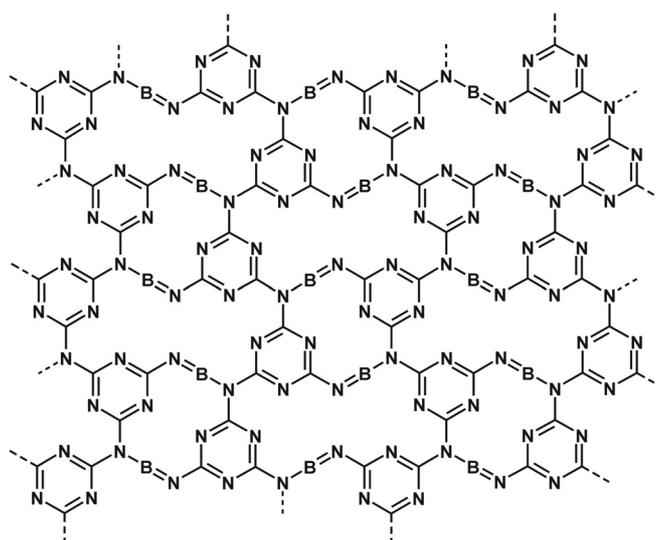


Abb. 10 Hypothetische Struktur eines Netzwerks aus Triazin- und Nitridoboratbaueinheiten.

3.1 Präparative Vorgehensweise und thermisches Verhalten der verwendeten Reaktionsgemenge

Zur Synthese der oben beschriebenen Leichtatomstrukturen aus C, N und ggf. B wurde Cyanurchlorid mit verschiedenen salzartigen Verbindungen bzw. molekularen C/N/H-Verbindungen im Sinne einer Metathesereaktion umgesetzt. Die Reaktionen wurden salzbalanciert durchgeführt, d.h. die molaren Verhältnisse der Ausgangsstoffe wurden so gewählt, dass eine quantitative Bildung des Alkalimetallchlorids bzw. Chlorwasserstoffs erfolgen konnte. Die Edukte wurden in einem Handschuhkasten unter Argonatmosphäre abgewogen, miteinander verrieben, in Kieselglasampullen gefüllt und diese unter Vakuum abgeschmolzen. Die verwendeten Ampullen hatten in der Regel einen Innendurchmesser von 0,7 cm, eine Länge von 5–7 cm und wurden mit 150–250 mg des Reaktionsgemenges befüllt. Für die Reaktionen mit wasserstoffhaltigen Verbindungen wurden wegen des entstehenden HCl-Gases größere Ampullen (Innendurchmesser 1,3 cm, Länge 8–10 cm) verwendet. Die meisten Proben wurden in Simon-Müller-Öfen erhitzt, wobei die Ampullen in einem Korundtiegel stehend in der Mitte des Ofens platziert wurden. Bei Verwendung von Quarzöfen wurden die Ampullen waagrecht liegend getempert. In beiden Fällen war die Temperatur des Ampullenteils, der sich weiter oben im Ofen befand, geringfügig niedriger, so dass flüchtige Reaktionsprodukte bevorzugt dort abgeschieden wurden. Die Ampullen wurden mit Heizraten zwischen 0,3 und 1 °C/min auf die Reaktionsendtemperatur von 450–550 °C erhitzt, wobei i.a. bei 250 °C und 350 °C die Temperatur für 10–24 h gehalten wurde, bevor die Proben weiter erhitzt wurden. Anschließend wurden die Ansätze für 72–500 h bei der Endtemperatur belassen und dann langsam (innerhalb von 20–70 h) auf RT abgekühlt. Um die als Nebenprodukte entstandenen Alkalimetallchloride zu entfernen, wurden die Reaktionsprodukte i.a. mehrfach mit Wasser und Aceton gewaschen.

Zur Untersuchung thermischer Effekte bei den durchgeführten Reaktionen wurden ca. 50 mg der entsprechenden Substanzgemenge (salzbalancierte Einwaage) in kleine Quarzglasampullen abgefüllt und diese in einer TG/DTA-Apparatur im Temperaturbereich von RT bis 600 °C untersucht.

3.1.1 Umsetzungen mit Lithiumnitrid

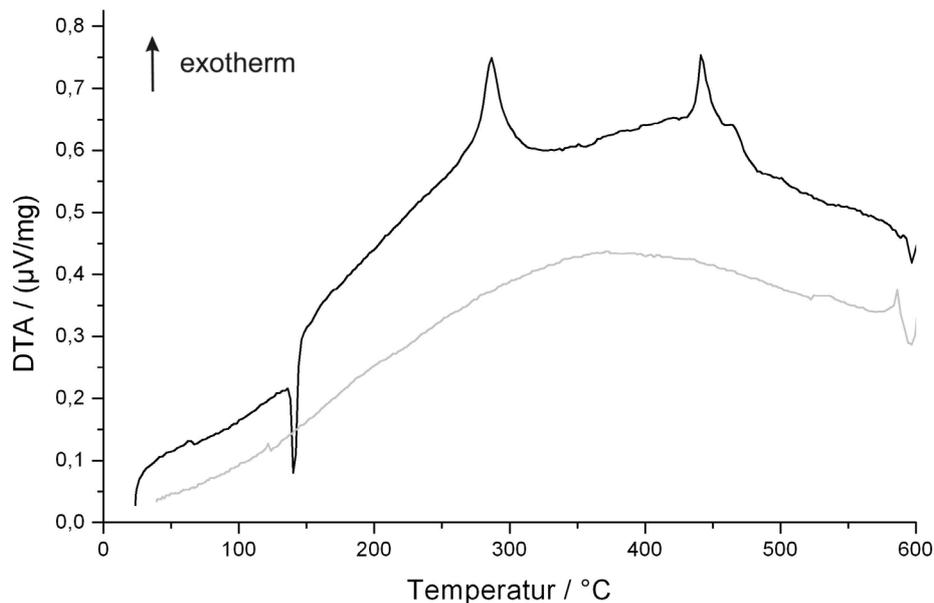


Abb. 11 DTA der Reaktion von Li_3N mit $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ im Verhältnis 1:1. Die Aufheizkurve ist schwarz dargestellt, die Abkühlkurve grau.

Bei der thermischen Analyse der Reaktion von Lithiumnitrid mit Cyanurchlorid (Abb. 11) tritt beim Aufheizen bei 140 °C ein endothermer Effekt auf, der durch das Schmelzen von Cyanurchlorid (Smp. 154 °C laut [62]) hervorgerufen wird. Der weitere Kurvenverlauf zeigt zwei exotherme Effekte bei 287 und 441 °C , wobei der zweite eine Schulter bei ca. 465 °C aufweist. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktion über zwei, möglicherweise auch drei Stufen abläuft. Weiterhin tritt beim Aufheizen ein schwacher endothermer Effekt bei 597 °C auf. Da beim Abkühlen ein exothermer Effekt mit ähnlicher Intensität bei 586 °C beobachtet wird, ist anzunehmen, dass diese Signale durch das Schmelzen und Erstarren von LiCl (Smp. 605 °C laut [62]) hervorgerufen werden. Außerdem weist die Abkühlkurve einen schwachen exothermen Peak bei 122 °C auf, der durch das Auskristallisieren von nicht umgesetztem Cyanurchlorid verursacht wird. Nach der DTA-Untersuchung wurde von dem braunen Reaktionsprodukt ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm aufgenommen, in dem außer den Reflexen von LiCl nur schwache Reflexe des Edukts $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ zu beobachten waren.

Umsetzungen mit diesem Reaktionsgemisch nach einem oben beschriebenen Temperaturprogramm (Endtemperatur 480 °C) ergaben eine harte, dunkelbraune

Masse im unteren Teil der stehend erhitzten Ampullen, in der röntgenographisch nur LiCl nachweisbar war, sowie dunkelbraune nadelförmige oder faserartige Produkte im oberen Teil der Ampullen und auf der Oberfläche der Masse am unteren Ende. Zusätzlich waren die Ampulleninnenwände mit einer braunen, im Durchlicht roten Schicht belegt.

3.1.2 Umsetzungen mit Carbodiimiden

Li_2CN_2 und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$

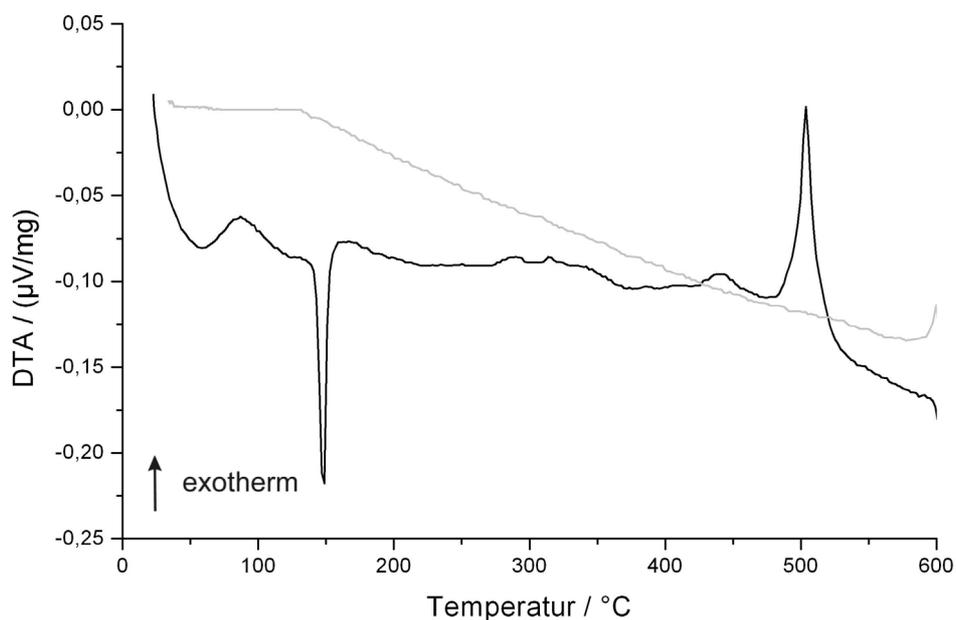


Abb. 12 DTA der Reaktion von Li_2CN_2 mit $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ im Verhältnis 3:2. Die Aufheizkurve ist schwarz dargestellt, die Abkühlkurve grau.

Die Aufheizkurve der Differenz-Thermoanalyse weist bei 149°C einen starken endothermen Effekt auf, der mit dem Schmelzen von $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ korrespondiert. Bei 504°C tritt ein starker exothermer Effekt auf, der vermutlich einer Polymerisationsreaktion unter Bildung von LiCl zugeordnet werden kann. Die Abkühlkurve weist keine thermischen Effekte auf. Da kein exothermer Effekt um 150°C beobachtet wird, kann davon ausgegangen werden, dass Cyanurchlorid bei der Reaktion größtenteils verbraucht wird. Im Röntgen-Pulverdiffraktogramm des nach der DTA erhaltenen braunen Reaktionsprodukts wurden Reflexe von LiCl sowie sehr intensitätsschwache Reflexe von $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ beobachtet.

Die bei Reaktionen unter den oben beschriebenen Bedingungen entstandenen Produkte hatten in ihrer Morphologie große Ähnlichkeit mit denen, die mit Li_3N und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ erhalten wurden.

Na_2CN_2 und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$

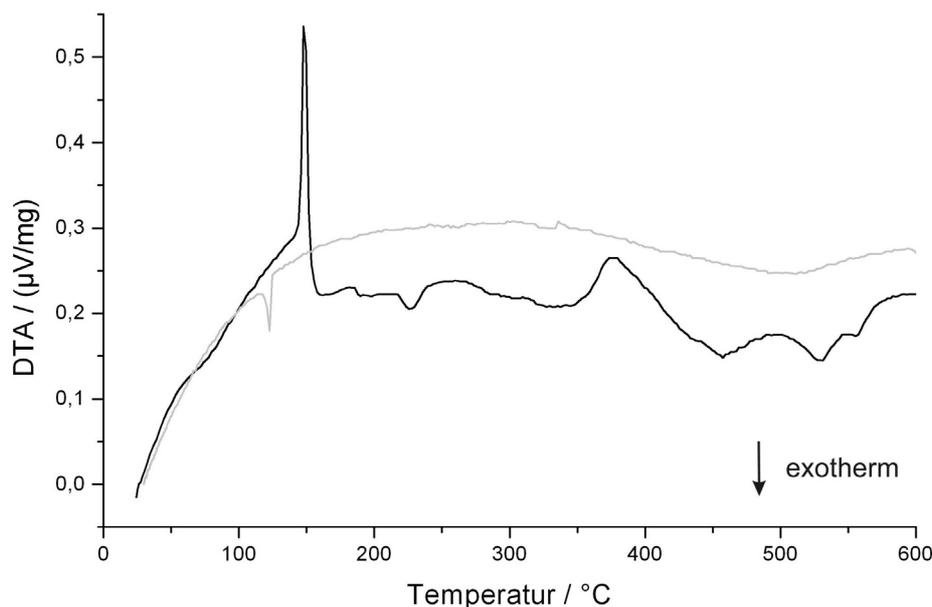


Abb. 13 DTA der Reaktion von Na_2CN_2 mit $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ im Verhältnis 3:2. Die Aufheizkurve ist schwarz dargestellt, die Abkühlkurve grau.

Auch bei dieser Reaktion ist bei 148 °C der für das Schmelzen von Cyanurchlorid typische Effekt zu beobachten. Im weiteren Verlauf ist jedoch kein zweiter Effekt zu beobachten, der so ausgeprägt ist wie bei der Reaktion von $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ mit Li_2CN_2 , sondern mehrere schwächere Signale bei ca. 226 °C (exotherm), 377 °C (endotherm), 460 °C (exotherm) und 531 °C (exotherm). Die Abkühlkurve weist einen exothermen Peak bei 123 °C auf, der dem Erstarren von nicht umgesetztem Cyanurchlorid zugeordnet wird. Dies deutet – ebenso wie das Fehlen eines ausgeprägten exothermen Effekts beim Aufheizen – darauf hin, dass das Reaktionsgemisch $\text{Na}_2\text{CN}_2/\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ weniger reaktiv ist als das System $\text{Li}_2\text{CN}_2/\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$. In dem braunen Reaktionsprodukt konnte röntgenographisch nur NaCl nachgewiesen werden.

Reaktionen, bei denen Na_2CN_2 mit Cyanurchlorid bei 480 °C umgesetzt wurde, ergaben eine poröse, weniger harte Masse am unteren Ampullenende und insgesamt hellere, gleichmäßig ockerfarbene Produkte. Es entstanden ebenfalls nadel- bzw. faserartige Materialien, die jedoch kleiner als bei den Umsetzungen mit

Lithiumsalzen waren und zwischen denen sich Körner aus unstrukturiertem Material befanden. Die Umsetzung bei 600 °C ergab ebenfalls helle, ockerfarbene Produkte, die mehr faser- bzw. nadelförmiges Material zu enthalten schienen.

3.1.3 Umsetzungen mit Lithiumnitridoborat

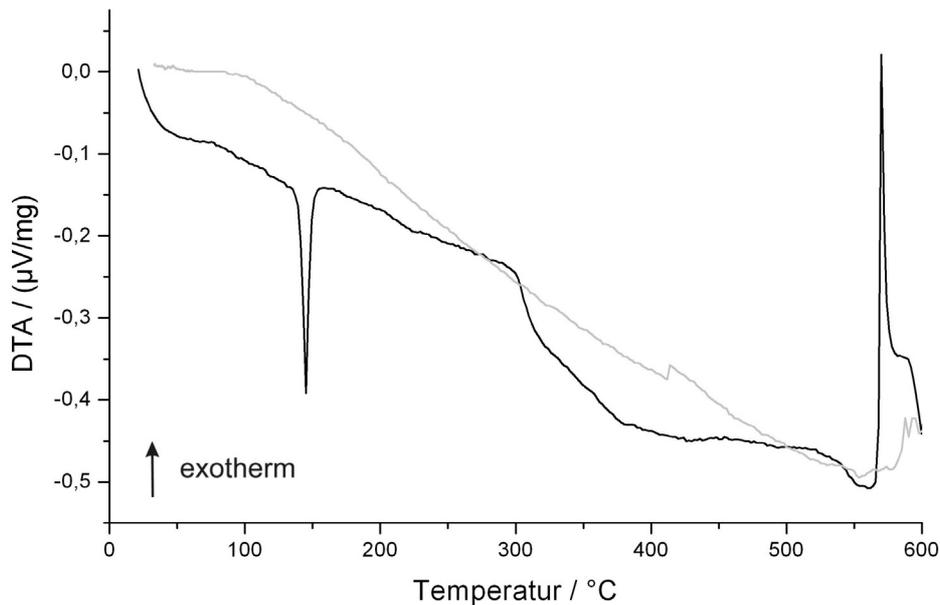


Abb. 14 DTA der Reaktion von Li_3BN_2 mit $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ im Verhältnis 1:1. Die Aufheizkurve ist schwarz dargestellt, die Abkühlkurve grau.

Bei der thermischen Analyse der Reaktion von Lithiumnitridoborat und Cyanurchlorid treten beim Aufheizen ein endothermer Effekt bei 145 °C (Schmelzen von $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$) und ein scharfer exothermer Peak bei 570 °C auf, der der Bildung von LiCl zugeordnet wird. Die Abkühlkurve weist dagegen keine ausgeprägten thermischen Effekte auf. Das Fehlen des Rekristallisationssignals von $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ wird dahingehend gedeutet, dass Cyanurchlorid bei der Reaktion nahezu vollständig verbraucht wird. Von dem dunkelbraunen Produkt, das nach der thermischen Analyse erhalten wurde, wurde wiederum ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Die stärksten Reflexe im Diagramm stammten von LiCl , weiterhin traten schwache Reflexe der beiden Edukte auf.

Umsetzungen mit 1:1-Gemengen aus Li_3BN_2 und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ bei 480 °C ergaben braune Reaktionsprodukte, die große Ähnlichkeit mit denen aus Reaktionen von Cyanurchlorid mit Li_3N bzw. Li_2CN_2 hatten.

3.1.4 Umsetzungen mit Natriumdicyanamid

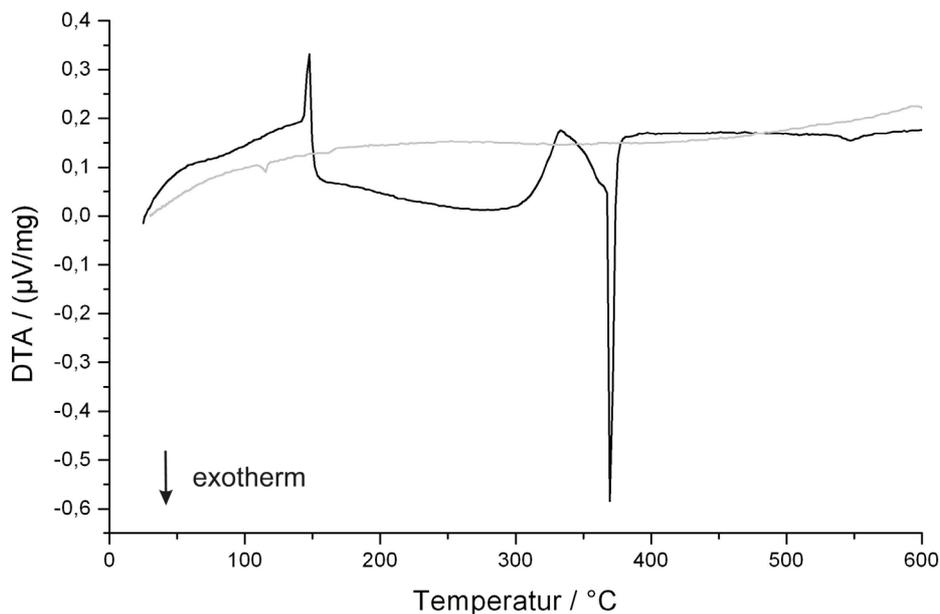


Abb. 15 DTA der Reaktion von $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ mit $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ im Verhältnis 3:1. Die Aufheizkurve ist schwarz dargestellt, die Abkühlkurve grau.

Zusätzlich zu dem endothermen Signal bei 148 °C durch das Schmelzen von Cyanurchlorid weist die Aufheizkurve einen scharfen, deutlich stärkeren exothermen Peak bei 370 °C auf. Dieser Effekt wird vermutlich durch die Trimerisierungsreaktion von Natriumdicyanamid zu Natriumtricyanomelaminat $\text{Na}_3[\text{C}_3\text{N}_3(\text{NCN})_3]$ verursacht, für die in der Literatur eine exotherme Umwandlung bei 380 °C berichtet wird [63]. In der Abkühlkurve ist nur ein sehr schwacher exothermer Effekt bei 116 °C durch das Auskristallisieren von nicht umgesetztem $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ zu beobachten. Das Pulverdiffraktogramm des nach der DTA-Messung erhaltenen dunkelbraunen Produkts zeigte außer schwachen Reflexen von Cyanurchlorid nur Signale von NaCl. Daher ist es auch möglich, dass der exotherme Effekt bei 370 °C durch die Bildung von NaCl hervorgerufen wird.

Bei Umsetzungen von $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ mit Cyanurchlorid im Verhältnis 3:1 bei 480 °C entstand eine fast schwarze, kompakte Masse, auf deren Oberfläche sich kleine, sehr dunkle Nadeln befanden. Bei einer Reaktionsendtemperatur von 390 °C entstanden dagegen ein hellbraunes Pulver, sowie farblose und gelbe Kristalle in geringen Mengen.

3.1.5 Umsetzungen mit den C/N/H-Verbindungen Cyanamid und Melamin

Um einen zu großen Überdruck durch den bei der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoff zu vermeiden, wurden die DTA-Messungen mit Reaktionsgemengen aus $C_3N_3Cl_3$ und H_2NCN bzw. $C_3N_3(NH_2)_3$ nur bis zu einer Temperatur von 500 °C durchgeführt.

H₂NCN und C₃N₃Cl₃

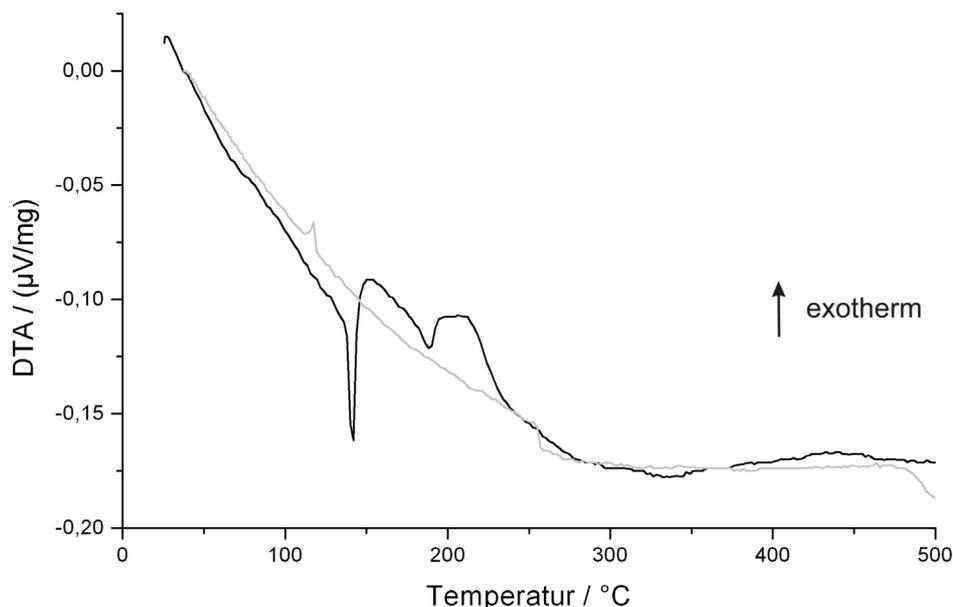


Abb. 16 DTA der Reaktion von H_2NCN mit $C_3N_3Cl_3$ im Verhältnis 3:2. Die Aufheizkurve ist schwarz dargestellt, die Abkühlkurve grau.

Beim Aufheizen tritt in der DTA-Kurve zunächst ein endothermer Effekt bei 142 °C auf, der durch das Schmelzen von Cyanurchlorid hervorgerufen wird. Im weiteren Kurvenverlauf tritt noch ein schwächerer, ebenfalls endothermer Effekt bei 188 °C auf. Beim Abkühlen wird lediglich ein schwacher exothermer Peak bei 117 °C beobachtet, der durch die Rekristallisation von nicht umgesetztem Cyanurchlorid verursacht wird. Laut Literatur [64,65] dimerisiert Cyanamid in der Schmelze, also bereits bei 42 °C [62] zu Dicyandiamid $(NH_2)_2C=N-C\equiv N$. Ein thermischer Effekt, der dieser Umwandlung entspricht, konnte nicht beobachtet werden. Dagegen kann der Effekt bei 188 °C auf die Polymerisation von Dicyandiamid zu Melamin zurückgeführt werden, die laut Jürgens et al. bei Temperaturen oberhalb von 170 °C stattfindet [66]. Ein ausgeprägter exothermer Effekt, der das Einsetzen der angestrebten Metathesereaktion anzeigt, wird bei der vorliegenden thermischen Analyse nicht beobachtet. Ursache hierfür ist möglicherweise die geringe Probenmenge, mit der die

Messung durchgeführt werden musste, da es mit größeren Substanzmengen durch den HCl-Überdruck zur Explosion der DTA-Ampullen kam. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des nach der Differenz-Thermoanalyse erhaltenen bräunlich-gelben Produkts zeigte Reflexe von Cyanurchlorid sowie breite Reflexe bei Beugungswinkeln von $20,3^\circ$, $21,0^\circ$ und $27,6^\circ$, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden konnten.

Umsetzungen von $C_3N_3Cl_3$ mit H_2NCN bei $500^\circ C$ ergaben gelb- bis rotbraune Produkte. Im unteren Teil der Reaktionsbehälter entstand eine löchrige Masse, während darüber die Ampulleninnenwände mit einem folienartigen Material belegt waren, auf dem faserartiges Kohlenstoffnitridmaterial in größerer Menge aufgewachsen war. Durch das bei der Reaktion gebildete HCl-Gas entsteht in der Ampulle ein Überdruck, durch den die Reaktion schließlich zum Erliegen kommt, so dass die Umsetzung nicht vollständig verläuft. Nicht umgesetzte Edukte wurden durch Sublimation am Vakuum aus dem Reaktionsprodukt entfernt.

$C_3N_3(NH_2)_3$ und $C_3N_3Cl_3$

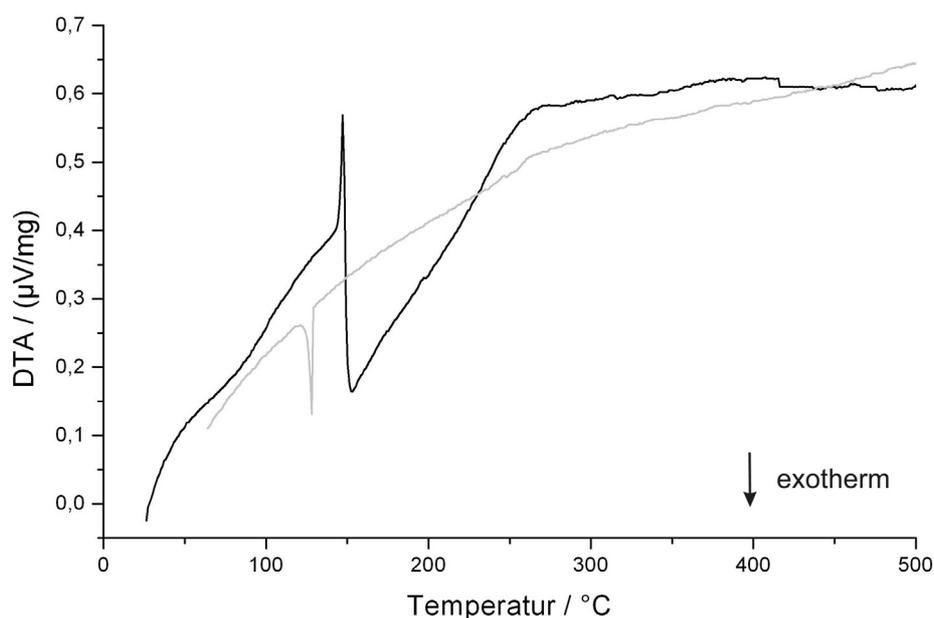


Abb. 17 DTA der Reaktion von Melamin mit $C_3N_3Cl_3$ im Verhältnis 2:1. Die Aufheizkurve ist schwarz dargestellt, die Abkühlkurve grau.

Beim Aufheizen wird bei $147^\circ C$ ein endothermer Effekt durch das Schmelzen von Cyanurchlorid beobachtet, an den sich ein breiter, exothermer Effekt direkt anschließt. Dies deutet darauf hin, dass in diesem Fall die Reaktion einsetzt, sobald

sich die Beweglichkeit der Reaktionspartner durch das Auftreten der Schmelze erhöht hat. Die Abkühlkurve weist nur ein exothermes Signal bei 128 °C auf, das der Rekristallisation von $C_3N_3Cl_3$ entspricht. Dies wird auch durch das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des entstandenen gelb-braunen Produkts bestätigt, da dieses nur Reflexe von $C_3N_3Cl_3$ zeigt.

3.2 Charakterisierung der dargestellten Kohlenstoffnitridmaterialien

Die Kohlenstoffnitridmaterialien, die bei den in Kapitel 3.1 beschriebenen Metathesereaktionen entstanden, wurden mit verschiedenen mikroskopischen Verfahren und Beugungsmethoden sowie schwingungsspektroskopisch untersucht. Kenntnisse über ihre Zusammensetzung wurden mit Hilfe von Elementar- und EDX-Analysen gewonnen. Weiterhin wurde das thermische Verhalten dieser Materialien untersucht, und es wurden Versuche zur Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit durchgeführt. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der Charakterisierung der nadel- oder faserartigen Reaktionsprodukte, da diese ein verhältnismäßig homogenes Material zu sein schienen und durch ihre große Oberfläche und die vorhandenen Hohlräume im Hinblick auf mögliche Anwendungen (z.B. als Wasserstoffspeicher oder in der Katalyse [22,27]) besonders interessant sein könnten.

3.2.1 Mikroskopische Untersuchungen

Lichtmikroskop

Bei lichtmikroskopischen Untersuchungen der Produkte, die bei den in Kapitel 3.1 beschriebenen Metathesereaktionen erhalten wurden, fiel auf, dass häufig braune Nadeln oder Fasern vorlagen (Abb. 18). Weiterhin wurde an den Innenwänden der Reaktionsbehälter meist ein braunes, im Durchlicht rot erscheinendes, filmartiges Material abgeschieden (Abb. 19). Da die Nadeln oft mit dem folienartigen Belag verwachsen waren, konnten die beiden Materialien nicht immer vollständig voneinander getrennt werden. Der mengenmäßig größte Teil des Reaktionsprodukts bestand aus einer kompakten Masse am unteren Ende der Ampullen, die einer erstarrten Schmelze ähnelte. Diese überwiegend dunkelbraune Masse war in ihrer Strukturierung nicht homogen und enthielt oft farblose, röntgenamorphe Einschlüsse (Abb. 20).

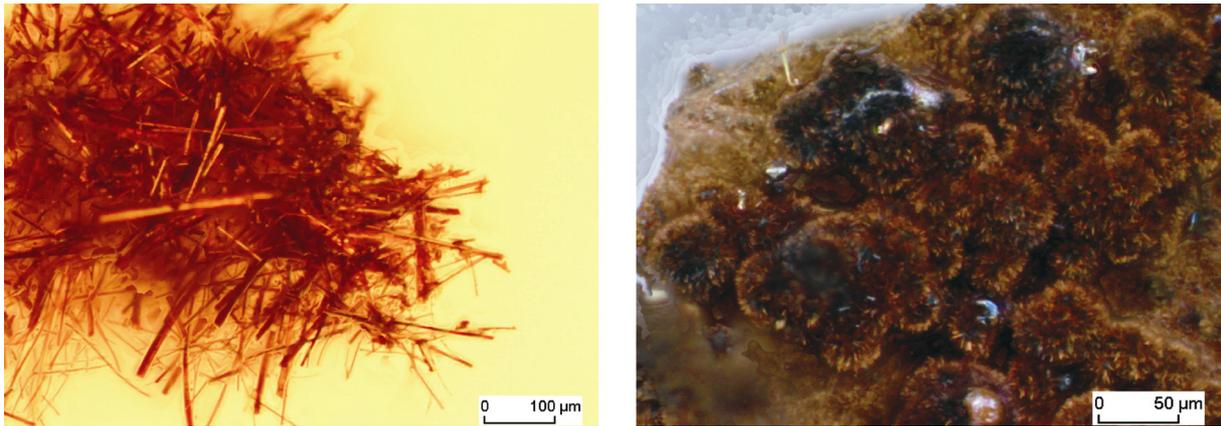


Abb. 18 Nadelförmiges Material, das bei Umsetzungen von Cyanurchlorid mit Li_3BN_2 (links) bzw. Li_3N (rechts) erhalten wurde; die Reaktionsendtemperatur betrug jeweils $480\text{ }^\circ\text{C}$.

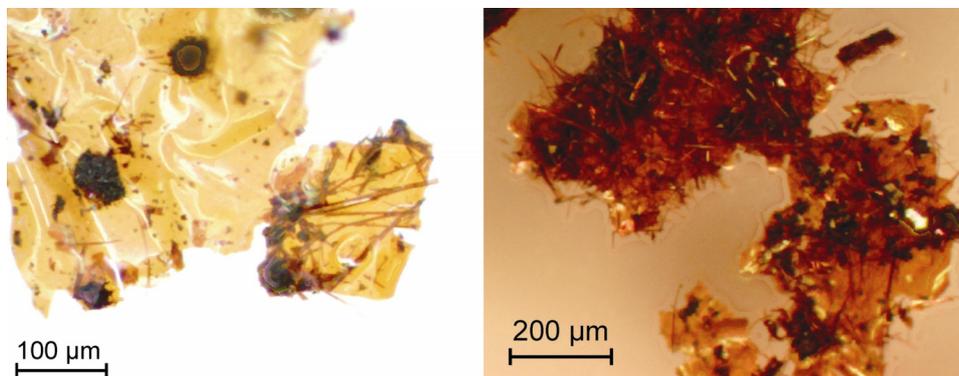


Abb. 19 Folienähnliches Material, das bei der Synthese von Kohlenstoffnitridmaterialien an den Ampullenwänden abgeschieden wurde. Die Darstellung der abgebildeten Proben erfolgte aus Lithiumnitridborat und Cyanurchlorid.

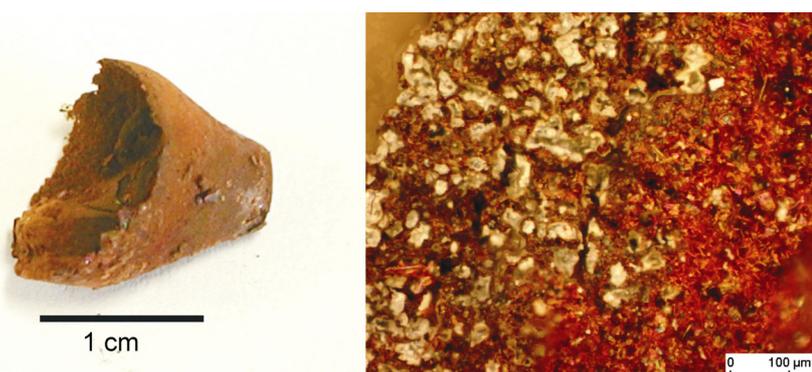


Abb. 20 Kompakte Masse, die bei der Synthese von Kohlenstoffnitridmaterialien aus Li_3BN_2 und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ entstanden ist (links), und Ausschnittsvergrößerung einer Bruchkante dieses Materials (rechts).

Die bei Umsetzungen von Cyanurchlorid mit den Lithiumsalzen Li_3N , Li_2CN_2 und Li_3BN_2 erhaltenen Produkte waren einander in ihren Morphologien recht ähnlich, wobei mit Li_3N bei gleichen Reaktionsbedingungen etwas dunklere Materialien gebildet wurden. Für die Bildung nadelförmiger Produkte erwies sich bei Umsetzungen mit Lithiumverbindungen eine Reaktionsendtemperatur von $480\text{ }^\circ\text{C}$ als besonders günstig. Allgemein schien das Halten der Temperatur bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ und $350\text{ }^\circ\text{C}$ für 10–24 h während der Aufheizphase die Entstehung nadel- oder faserartig strukturierter Materialien zu fördern. Eine Erhöhung der Reaktionsendtemperatur auf über $550\text{ }^\circ\text{C}$ führte dagegen zur Bildung von schwarzen, unstrukturierten Produkten und zu einem hohen Überdruck in den Reaktionsampullen, was auf eine Zersetzung in elementaren Kohlenstoff und Stickstoff schließen lässt.

Umsetzungen von Cyanurchlorid mit den beiden natriumhaltigen Reaktanten Na_2CN_2 und $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ unter ähnlichen Bedingungen ergaben dagegen sehr unterschiedliche Produkte: Bei Reaktionen mit Na_2CN_2 entstanden bei Reaktionstemperaturen von $480\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ hellere, ockerfarbene Materialien, wobei die erhaltenen Nadeln deutlich geringere Durchmesser aufwiesen als bei den Umsetzungen mit lithiumhaltigen Reaktanten. Verglichen mit den Umsetzungen mit lithiumhaltigen Edukten wurde mit Natriumcarbodiimid wesentlich weniger folienartiges Material gebildet. Bei Umsetzung von Cyanurchlorid mit $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ scheinen dagegen tiefere Temperaturen günstiger zu sein. Bei $480\text{ }^\circ\text{C}$ wurden bereits sehr dunkle, braun-schwarze Produkte gebildet, während bei einer Reaktionstemperatur von $390\text{ }^\circ\text{C}$ ein hellbraunes, pulverförmiges Material erhalten wurde.

Auch die Umsetzungen von Cyanurchlorid mit den wasserstoffhaltigen Verbindungen Cyanamid und Melamin führte zu unterschiedlichen Materialien: Bei Umsetzungen mit H_2NCN bei $480\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ wurde im oberen Teil der stehend erhitzten Ampulle ein watteähnliches Produkt aus braunem, faserartigem Material erhalten, das auf dem schichtartigen Material an den Ampulleninnenwänden aufgewachsen war. Im unteren Teil des Reaktionsbehälters entstand eine löchrige, polymerartige Masse. Bei analogen Umsetzungen, bei denen Melamin anstelle von H_2NCN verwendet wurde, entstanden orange-braune Produkte und die Ampulleninnenwände waren mit einem filmähnlichen Material belegt. Obwohl mit Melamin, das als Trimeres von Cyanamid angesehen werden kann, ähnliche Produkte wie mit H_2NCN zu erwarten gewesen wären, wurden bei den Reaktionen mit Melamin keine nadel- oder faserähnlichen Produkte gebildet.

In einigen Lichtmikroskopaufnahmen sind Strukturen erkennbar, die auf das Vorliegen von Röhren anstelle von kompakten Nadeln schließen lassen (Abb. 21).

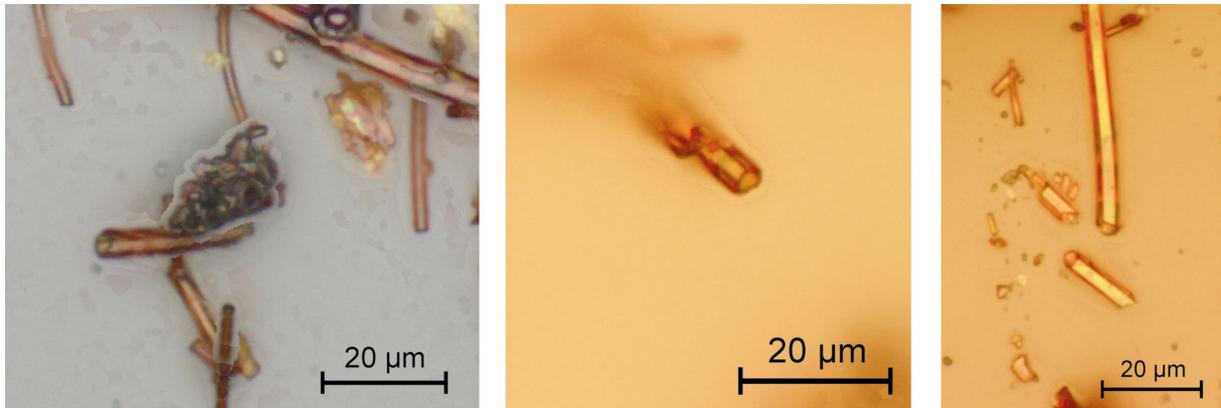


Abb. 21 Röhrenförmige CN_x -Materialien, die bei der Umsetzung von Li_3BN_2 und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ bei $480\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten wurden.

Rasterelektronenmikroskop (REM)

Untersuchungen mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops bestätigten die Annahme, dass in den Kohlenstoffnitridmaterialien keine kompakten Nadeln vorliegen, sondern hohle, röhrenförmige Strukturen ausgebildet werden. Es wurden mehrere, unter verschiedenen Reaktionsbedingungen hergestellte Proben untersucht: Kohlenstoffnitridmaterialien, die aus Li_3BN_2 und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ hergestellt worden waren, wurden analysiert sowie Proben, die aus Umsetzungen von Li_2CN_2 mit $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ im Verhältnis drei zu zwei bei $350\text{ }^\circ\text{C}$, $450\text{ }^\circ\text{C}$, $480\text{ }^\circ\text{C}$ und $550\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten wurden. In den CN_x -Materialien, die aus Li_2CN_2 und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ und $450\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt wurden, konnte im Gegensatz zu den übrigen untersuchten Proben keine röhrenförmige Strukturierung beobachtet werden.

Einige dieser Röhren weisen einen regelmäßigen, sechseckigen Querschnitt auf (Abb. 22).

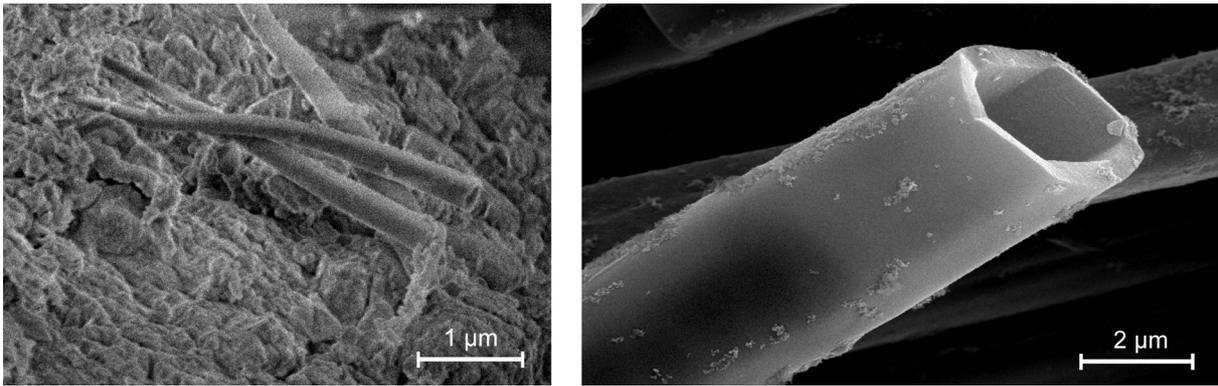


Abb. 22 REM-Aufnahmen von CN_x -Nano- und Mikroröhren, die aus Li_2CN_2 und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ (links) bzw. aus Li_3BN_2 und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ bei $480\text{ }^\circ\text{C}$ (rechts) erhalten wurden.

Anhand der Elektronenmikroskopaufnahmen wurden für die $1\text{ }\mu\text{m}$ bis 1 mm langen Nano- und Mikroröhren Durchmesser von 100 nm bis $7\text{ }\mu\text{m}$ ermittelt. Die abgeschätzten Wandstärken der Röhren betragen $30\text{--}800\text{ nm}$. Allgemein fällt auf, dass bei Umsetzungen von Li_3BN_2 mit $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ etwas größere Röhren gebildet werden als aus Reaktionsgemengen aus $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ mit Li_2CN_2 , die nach dem gleichen Temperaturprogramm behandelt wurden. Auch innerhalb der gleichen Probe können die Röhrendurchmesser z.T. stark variieren, wie Abb. 23 zeigt.

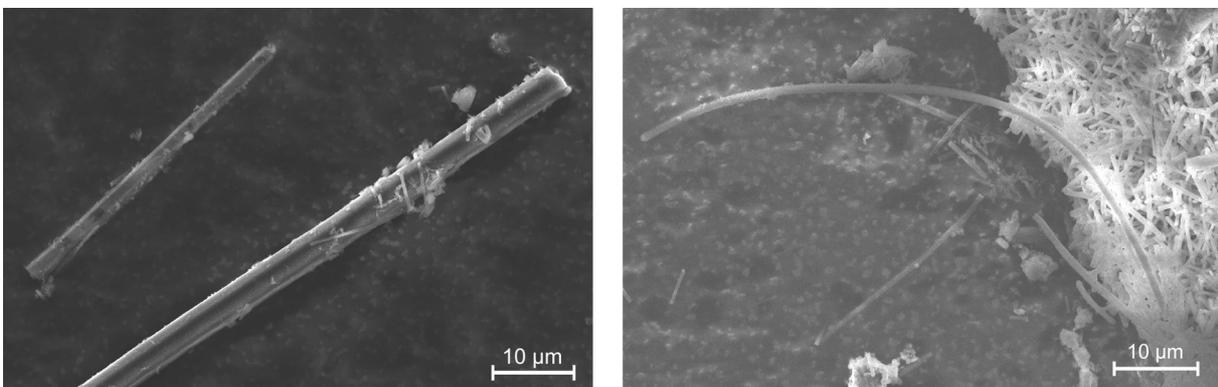


Abb. 23 CN_x -Röhrchen mit stark unterschiedlichen Durchmessern, die bei der Umsetzung von Li_2CN_2 mit $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ bei $480\text{ }^\circ\text{C}$ entstanden.

In einigen Elektronenmikroskopaufnahmen sind außerdem Röhren zu erkennen, die offenbar mit einer Füllung versehen sind (Abb. 24). Dieses Füllmaterial spielt möglicherweise eine wichtige Rolle bei der Bildung der röhrenförmigen Kohlenstoffnitridmaterialien, wie in Kapitel 3.5 näher ausgeführt wird.

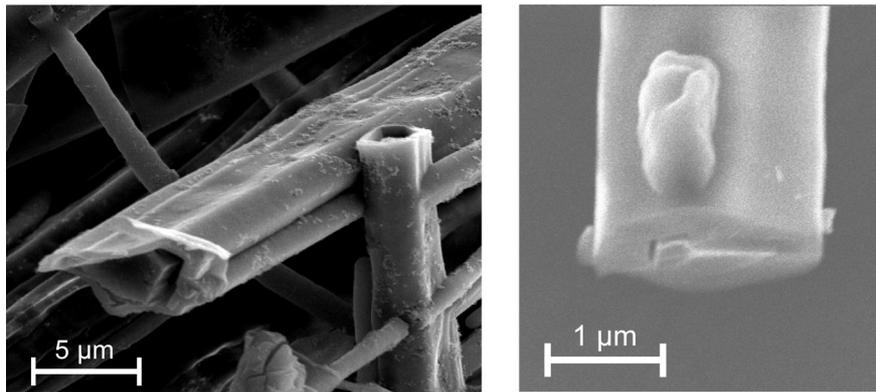


Abb. 24 Elektronenmikroskopaufnahmen von teilweise gefüllten Mikroröhren, die bei der Reaktion von Li_3BN_2 mit $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ bei 480 °C entstanden.

Die Oberflächen der untersuchten Röhren waren z.T. sehr unterschiedlich strukturiert: Es werden sowohl Röhren mit glatten als auch mit stark aufgerauten Außenflächen beobachtet (Abb. 25). Möglicherweise ist das mehrfache Waschen der Proben mit Wasser und Aceton die Ursache für die aufgerauten Strukturen, andererseits finden sich auch in Proben, die mehrmals gewaschen wurden, Röhren mit glatten Oberflächen.

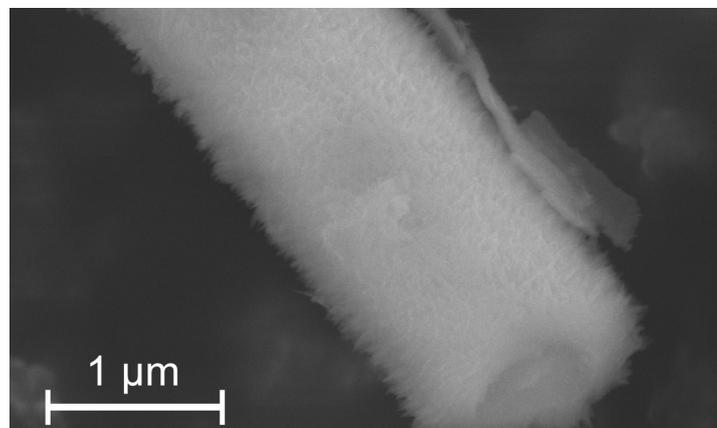


Abb. 25 CN_x -Mikroröhrchen mit aufgerauter Oberfläche (aus $\text{Li}_2\text{CN}_2 + \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ bei 480 °C).

Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

An fünf der hergestellten Proben wurden Untersuchungen mit einem Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt, wobei der röhrenförmige Aufbau der synthetisierten CN_x -Materialien ebenfalls bestätigt wurde. Die Synthesebedingungen für die mit dem TEM untersuchten Proben sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1 Ausgangsstoffe und Reaktionsbedingungen für die Darstellung der Proben, die transmissionselektronenmikroskopisch untersucht wurden.

Probe	Edukte / Stoffmengenverhältnis	Reaktionstemperatur / -dauer
A	Li_3BN_2 , $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ / 1:1	480 °C / 300 h
B	Li_3BN_2 , $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ / 1:1	480 °C / 450 h
C	H_2NCN , $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ / 3:2	480 °C / 450 h
D	H_2NCN , $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ / 3:2	500 °C / 250 h
E	Na_2CN_2 , $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ / 3:2	480 °C / 300 h

Die beiden durch Metathesereaktionen mit Li_3BN_2 hergestellten Proben A und B unterschieden sich erwartungsgemäß wenig. In der für 450 h getemperten Probe waren die meisten Röhren so dick, dass keine Transmission durch die Individuen möglich war. Die kürzere Reaktionszeit bei Probe B führte offenbar zu etwas dünneren Röhren, so dass in den TEM-Aufnahmen die Hohlräume im Inneren der Röhren zu sehen sind (Abb. 26, links). Die Durchmesser der untersuchten Röhren in diesen beiden Proben lagen zwischen 0,5 und 1,2 μm .

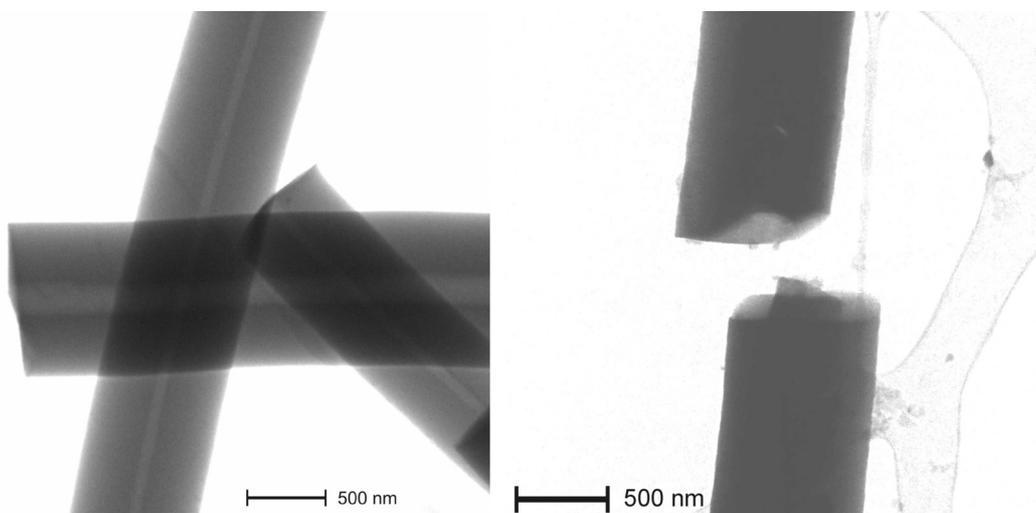


Abb. 26 TEM-Aufnahmen von CN_x -Mikroröhren, die aus Li_3BN_2 und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ hergestellt wurden (links) und von einem abgebrochenen, gefüllten Röhren aus H_2NCN und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ (rechts).

In den aus H_2NCN und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ hergestellten Proben C und D wurden Röhren mit Durchmessern zwischen 0,4 und 1 μm gefunden. Die Aufnahme eines bei der Probenpräparation zerbrochenen Röhrens aus Probe C (Abb. 26, rechts) deutet – ebenso wie einige REM-Aufnahmen – darauf hin, dass die Röhren teilweise gefüllt sind. Weiterhin wurde festgestellt, dass die CN_x -Röhren bei längerer Einwirkung des

Elektronenstrahl nicht stabil sind, wie Abb. 27 zeigt. Ein solches Verhalten gegenüber hochenergetischer Strahlung wird auch in anderen Arbeiten über Kohlenstoffnitridmaterialien berichtet [12,41].

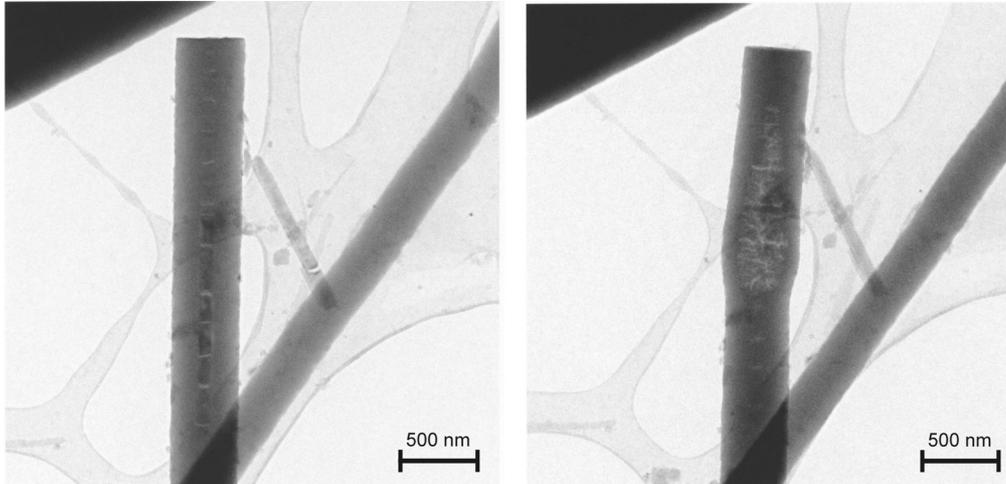


Abb. 27 TEM-Aufnahme eines CN_x -Mikroröhrchens aus H_2NCN und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$, nach kurzer (links) und nach längerer Bestrahlung (rechts).

Hochauflösende TEM-Untersuchungen der Probe D zeigten, dass den CN_x -Röhren offenbar Fragmente eines kristallinen Materials anhaften. Auch dieses Material zersetzte sich durch die Einwirkung des Elektronenstrahls, wie Abb. 28 zeigt: In der linken Aufnahme sind die kristallinen Bereiche deutlich erkennbar, beim mittleren, etwas später aufgenommenen Bild ist bereits eine Degeneration des Materials festzustellen, und im dritten Bild sind keine Hinweise auf eine dreidimensionale Ordnung mehr zu sehen.

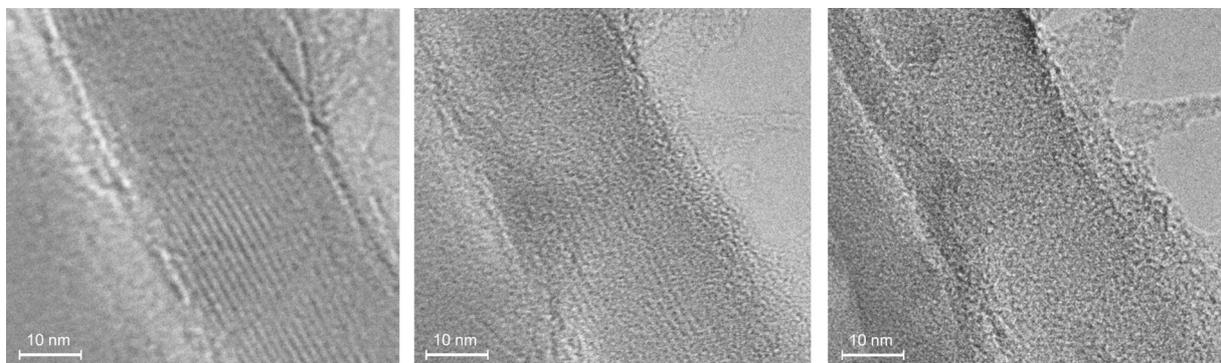


Abb. 28 HRTEM-Aufnahmen eines kristallinen Fragments in Probe D (links) und derselbe Bereich nach längerer Einwirkung des Elektronenstrahls (Mitte und rechts).

Bei der transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchung der aus Na_2CN_2 und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ hergestellten Probe E wurden Röhrrchen mit deutlich geringeren Durchmessern von 100 bis 300 nm beobachtet (Abbn. 29 und 30).

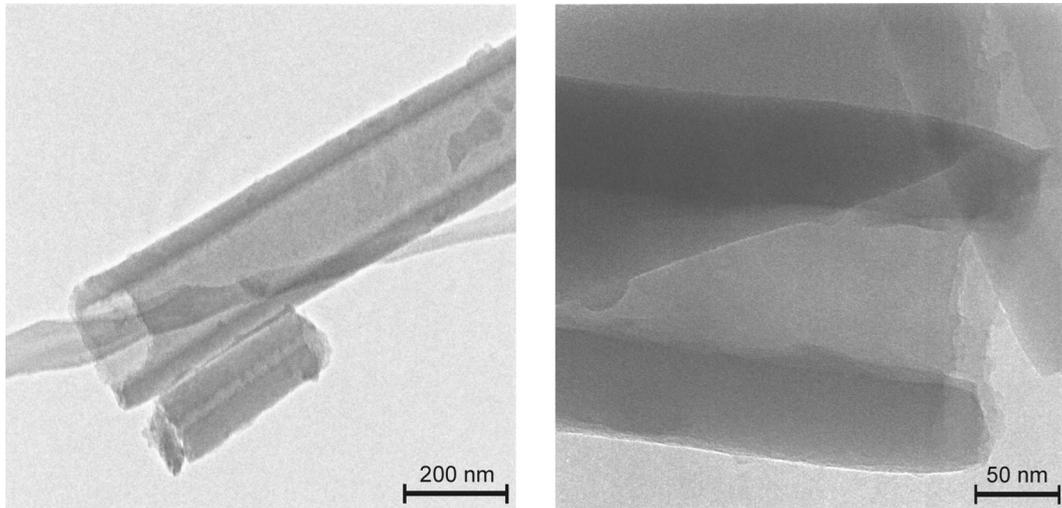


Abb. 29 TEM-Aufnahme von CN_x -Nanoröhrrchen, die aus Na_2CN_2 und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ hergestellt wurden.

Aufgrund ihrer geringeren Wandstärke waren diese Materialien gegenüber dem Elektronenstrahl transparenter, so dass eine genauere Abbildung des inneren Bereichs der Röhren möglich war. Es zeigte sich, dass einige Röhren im Inneren eine bambusähnliche Strukturierung aufweisen (Abb. 30), die möglicherweise auf Reste eines Füllmaterials hindeutet.

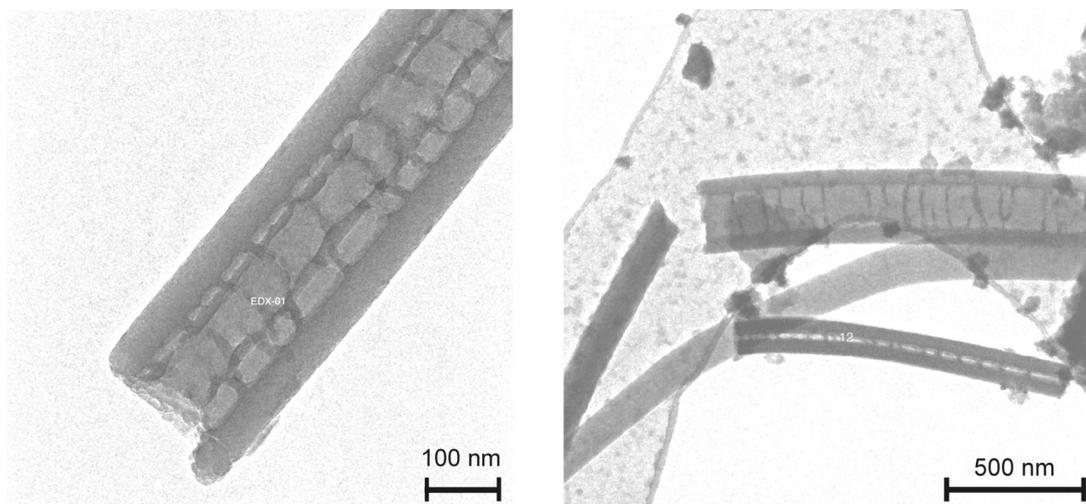


Abb. 30 Bambusartige Struktur im Inneren einiger CN_x -Nanoröhren (Synthese aus Na_2CN_2 und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$).

Da bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen der röhrenförmigen CN_x -Materialien immer wieder Hinweise darauf gefunden wurden, dass die Röhren teilweise eine Art Füllstoff enthalten, erscheint es denkbar, dass dieses Füllmaterial als Templat für die Bildung der Röhren fungieren könnte. Wie im Folgenden dargestellt wird, deuten auch andere Analysenergebnisse auf das Vorliegen einer Füllung hin, die möglicherweise am Aufbau der röhrenförmigen Strukturen beteiligt ist. Eine zusammenfassende Darstellung dieser experimentellen Befunde und die Beschreibung des angenommenen Ablaufs der Röhrenbildung erfolgen in Kapitel 3.5.

3.2.2 Beugungsmethoden

Über Mikroröhren aus kristallinem Siliziumnitrid, die bei der Pyrolyse von Siliziumdiimid entstanden, wurde 1996 von Huppertz et al. [67] berichtet. Der regelmäßige, sechseckige Querschnitt, der bei einigen der oben beschriebenen CN_x -Mikroröhren gefunden wurde, ließ zunächst vermuten, dass es sich hier ebenfalls um eine kristalline Verbindung handeln könnte, die möglicherweise zu Si-Nitrid homolog ist. Daher wurde die Fernordnung in den dargestellten Nano- und Mikroröhren mit Röntgen- und Elektronenbeugungsmethoden untersucht.

Röntgenbeugung

Zunächst wurden einzelne Mikroröhren auf Glasfäden montiert und an ihnen Beugungsversuche mit Hilfe eines Einkristalldiffraktometers unter Verwendung von $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung durchgeführt. Es wurden jedoch auch bei sehr langen Belichtungszeiten von bis zu einer Stunde pro Aufnahme nur sehr schwache Reflexe detektiert, die nicht sinnvoll indiziert werden konnten.

Um eine größere Substanzmenge röntgenographisch untersuchen zu können, wurden Proben des röhrenförmigen CN_x -Materials in Glaskapillaren von 0,5 mm Durchmesser gefüllt und diese mit einem Pulverdiffraktometer unter Verwendung von $Cu-K_{\alpha 1}$ -Strahlung untersucht. Die gemessenen Reflexintensitäten waren auch hier gering, längere Aufnahmen ergaben jedoch Hinweise auf das Vorhandensein einer kristallinen Substanz. Die beste Aufnahme wurde von dem CN_x -Material gemessen, das bei einer Umsetzung von H_2NCN mit $C_3N_3Cl_3$ im Verhältnis drei zu zwei erhalten wurde. Die Endtemperatur bei dieser Reaktion betrug $500\text{ }^{\circ}C$, wobei die Probe für 250 h bei dieser Temperatur belassen wurde. Unmittelbar nach dem Öffnen der

Reaktionsampulle wurde das Material in einen Handschuhkasten mit Ar-Atmosphäre gebracht und bis zur Untersuchung unter Schutzgas aufbewahrt. Da als Nebenprodukt dieser Umsetzung nur gasförmiges HCl erwartet wird, wurde das Material nicht mit Wasser gewaschen, sondern unter Schutzgas in eine Sublimationsapparatur gefüllt und am dynamischen Vakuum für mehrere Stunden auf ca. 100 °C erhitzt, um nicht umgesetzte Edukte zu entfernen. Es wurden insgesamt sieben Röntgen-Pulverdiffraktogramme mit identischen Messparametern ($4^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$; Messdauer 17 h; Schrittweite $0,5^\circ$; Zeit pro Schritt 250 s) aufgenommen und anschließend addiert, um ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Das so erhaltene Diffraktogramm (Abb. 31) konnte mit Hilfe des Programmsystems WinX^{POW} [68] anhand von 50 Reflexen in einer trigonal rhomboederzentrierten Elementarzelle indiziert werden. Die ermittelten Gitterparameter betragen $a = 25,608(3) \text{ \AA}$, $c = 7,002(1) \text{ \AA}$ und $V = 3976,7(7) \text{ \AA}^3$.

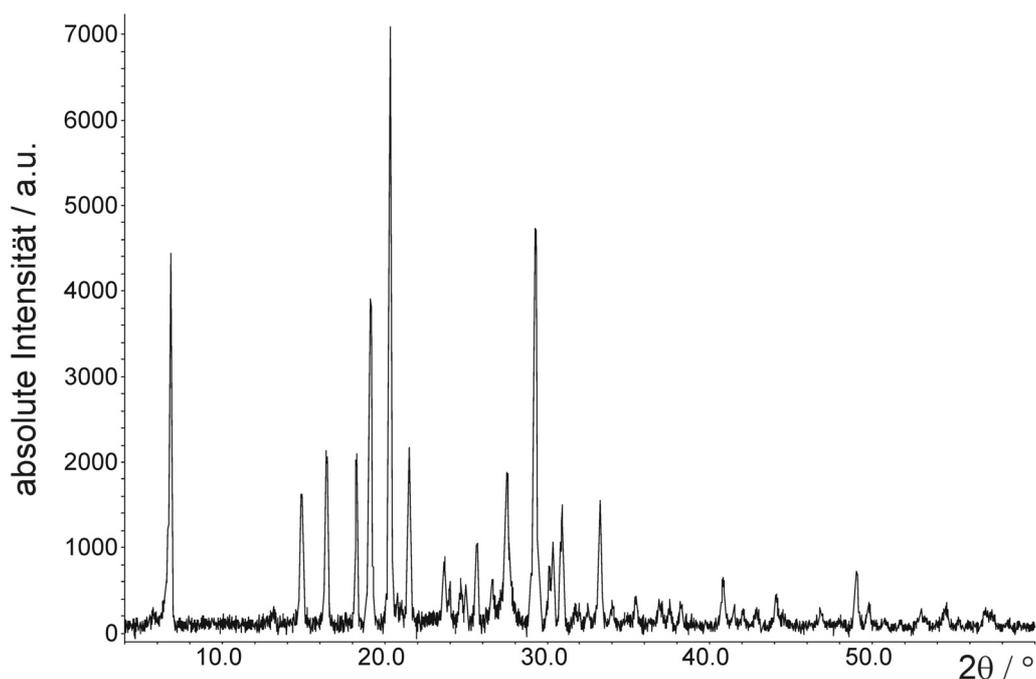


Abb. 31 Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produkts der Umsetzung von H_2NCN mit $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ bei 500 °C.

Das gleiche Reflexmuster zeigt sich auch im Pulverdiffraktogramm einer Probe, die aus Li_3BN_2 und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ bei 480 °C (Reaktionsdauer 450 h) hergestellt wurde. Das bei der Reaktion entstandene LiCl wurde durch mehrfaches Waschen mit Wasser und Aceton entfernt. Das CN_x -Material wurde an Luft getrocknet und für die

röntgenographische Untersuchung in eine Glaskapillare ($\varnothing = 0,5 \text{ mm}$) gefüllt. Abb. 32 zeigt einen Vergleich der beiden Röntgen-Pulverdiffraktogramme.

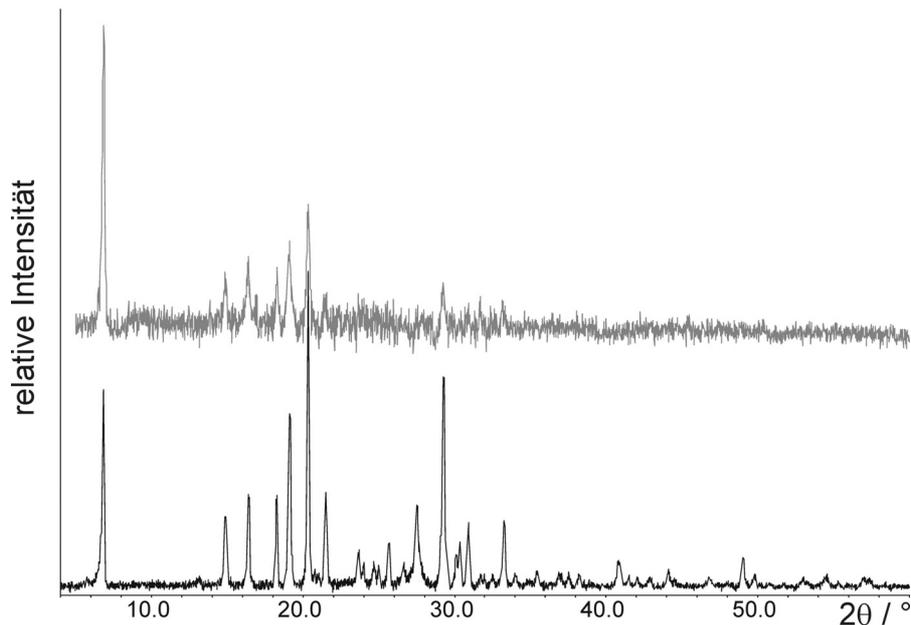


Abb. 32 Röntgen-Pulverdiffraktogramme von CN_x -Materialien aus H_2NCN und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ (unten) und aus Li_3BN_2 und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ (oben).

Da die gleiche kristalline Verbindung bei der Umsetzung von Cyanurchlorid mit Cyanamid und mit Lithiumnitridoborat auftritt, kann sie nur die beiden Reaktionsgemengen gemeinsamen Elemente C, N und Cl enthalten. Die geringe Intensität der verhältnismäßig scharfen Reflexe steht jedoch im Widerspruch zu der großen Probendicke, die untersucht wurde. Betrachtet man diesen Befund zusammen mit der Tatsache, dass keine entsprechenden Reflexe bei Röntgen-Beugungsversuchen an einzelnen Röhren beobachtet wurden, ist es daher naheliegend anzunehmen, dass die Beugungsreflexe nicht von den Röhren selbst stammen, sondern von geringen Mengen einer kristallinen Substanz, die an oder in den Röhren haftet.

Elektronenbeugung

Neben röntgenographischen Untersuchungen wurden auch Elektronenbeugungsexperimente mit verschiedenen Proben durchgeführt, deren Synthesebedingungen in Tabelle 1 angegeben sind, sowie an einer Probe, die aus Li_2CN_2 und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ bei $480 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt wurde. Bei der Untersuchung von CN_x -Nano- und Mikroröhren konnten bei keiner Probe Hinweise auf das Vorliegen einer dreidimensionalen

Fernordnung gefunden werden. Abb. 33 zeigt eines der untersuchten Nanoröhrchen und die dazugehörige Elektronenbeugungsaufnahme.

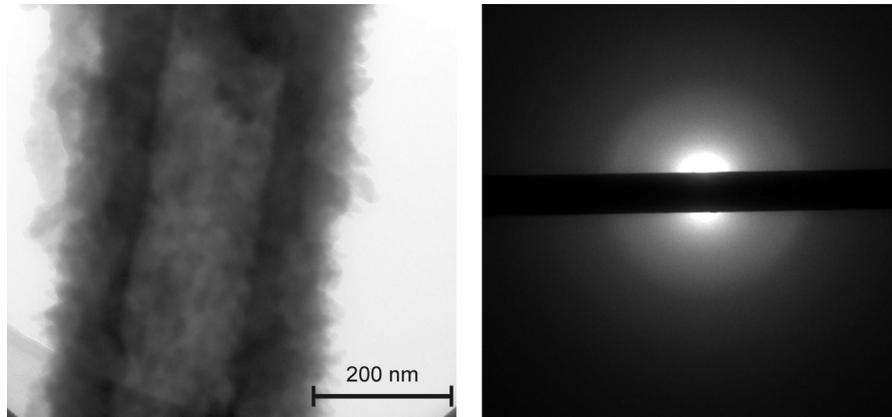


Abb. 33 TEM-Aufnahme eines CN_x -Nanoröhrchens aus Li_2CN_2 und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ (links) und Elektronenbeugungsaufnahme dieses Röhrchens (rechts).

Bei einer Probe, die aus H_2NCN und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt worden war, fanden sich dagegen zwischen den amorphen CN_x -Röhren Fragmente einer kristallinen Verbindung. Das Beugungsbild eines dieser Fragmente ist in Abb. 34 wiedergegeben. Anhand der Elektronenbeugungsaufnahmen wurden d -Werte zwischen 14 und 16 \AA ermittelt. Eine systematische kristallographische Charakterisierung war jedoch wegen der Strahlempfindlichkeit der kristallinen Phase (vgl. Kapitel 3.2.1) nicht möglich.

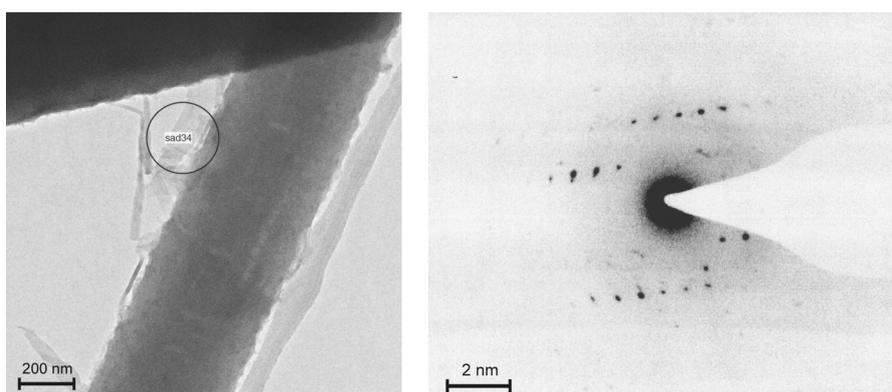


Abb. 34 TEM-Aufnahme eines CN_x -Nanoröhrchens aus der Umsetzung von H_2NCN mit $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ mit kristallinen Partikeln auf der Oberfläche (links) und SAED-Aufnahme des markierten Bereichs (rechts).

Da weder mit Röntgen- noch mit Elektronenbeugungsmethoden kristalline Anteile in einzelnen CN_x -Röhren gefunden wurden, kann davon ausgegangen werden, dass

die Röhren trotz der teilweise regelmäßig sechseckigen Form amorph sind. HRTEM- und SAED-Analysen zeigten jedoch, dass in manchen Proben offenbar kleine Mengen einer kristallinen Verbindung auf der Oberfläche der CN_x -Röhren vorhanden sind. Die makroskopischen Proben, die zur Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen verwendet wurden, enthielten offenbar genügend kristalline Anteile, um das in den Abbildungen 31 und 32 dargestellte Reflexmuster hervorzurufen. Die Tatsache, dass eine Indizierung aller beobachteten Reflexe in einem relativ hochsymmetrischen Kristallsystem gelang, lässt darauf schließen, dass nur eine kristalline Phase vorliegt. Auf eine mögliche Struktur dieser kristallinen Verbindung wird in Kapitel 3.3.4 näher eingegangen.

3.2.3 Untersuchungen zur Zusammensetzung der Kohlenstoffnitridmaterialien

Verbrennungsanalysen

Die Zusammensetzung der röhrenförmigen CN_x -Materialien wurde mit Hilfe von Elementaranalysen untersucht, bei denen die Massenanteile der Elemente C, N, H und Cl der Proben bestimmt wurden. Als problematisch erwies sich hierbei die geringe Ausbeute an röhrenförmigem Material bei den durchgeführten Reaktionen sowie die verhältnismäßig schlechte Brennbarkeit der Materialien. In Tabelle 2 sind die ermittelten Massenanteile und das C/N-Verhältnis für drei typische Proben des Röhrenmaterials angegeben. Probe A wurde aus Na_2CN_2 und $C_3N_3Cl_3$ bei 480 °C hergestellt, Probe B aus Li_2CN_2 und $C_3N_3Cl_3$ bei 550 °C und Probe C aus H_2NCN und $C_3N_3Cl_3$ bei 500 °C. Da bei den ersten beiden Reaktionen als Nebenprodukte NaCl bzw. LiCl anfallen, wurden die Proben vor der Analyse mehrmals mit Wasser und Aceton gewaschen und an Luft getrocknet. Bei der dritten Probe aus H_2NCN und $C_3N_3Cl_3$ sollte außer dem CN_x -Material nur HCl entstehen. Daher wurde diese Probe nicht gewaschen, sondern zur Abtrennung nicht umgesetzter Edukte in einer Sublimationsapparatur am dynamischen Vakuum für mehrere Stunden auf ca. 100 °C erhitzt.

Tabelle 2 Anteile der Elemente C, N, H und Cl (in Massen-%), Summen der ermittelten Massenanteile und C/N-Verhältnisse (bezogen auf die Masse) für die drei Proben A, B und C und Erwartungswerte für die Zusammensetzung C_3N_4 .

	A	B	C	C_3N_4 (ber.)
C	29,5 %	30,0 %	30,9 %	39,1 %
N	48,8 %	43,0 %	44,2 %	60,9 %
H	2,6 %	2,8 %	0,5 %	–
Cl	4,1 %	–	23,8 %	–
$\Sigma_{C+N+H+Cl}$	80,9 %	79,9 %	99,4 %	100 %
C/N-Verhältnis	0,61	0,70	0,70	0,64

Die ermittelten Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte liegen bei allen Proben deutlich unter den Theoriewerten für ein Kohlenstoffnitrid mit der Summenformel C_3N_4 . Bei den Proben A und B, die zur Entfernung von Alkalimetallchloriden mit Wasser gewaschen wurden, werden die zu geringen C- und N-Anteile möglicherweise durch Wasserreste, die an oder in den Röhren haften, verursacht. Dies würde auch die relativ hohen Wasserstoffgehalte erklären und die Tatsache, dass die Summen aller bestimmten Elementgehalte nur ca. 80 % betragen. Bei Probe C beträgt die Summe aus den einzelnen Anteilen nahezu 100 %, allerdings weist die Probe einen hohen Chloranteil auf. Dieser wird vermutlich durch die Synthese des Materials unter Abspaltung von HCl verursacht: Da die Reaktion in einer geschlossenen Kieselglasampulle durchgeführt wurde, baut sich nach und nach ein HCl-Überdruck auf, der die Kondensationsreaktion zwischen H_2NCN und $C_3N_3Cl_3$ schließlich zum Erliegen bringt, so dass die Umsetzung weniger vollständig verläuft.

Die Verhältnisse von Kohlenstoff zu Stickstoff liegt bei den Proben zwischen 0,6 und 0,7 und damit in der gleichen Größenordnung wie der angestrebte Wert von 0,64 von C_3N_4 . Daraus lässt sich schließen, dass trotz der beobachteten Inhomogenitäten bei allen drei Umsetzungen ein stickstoffreiches Material entstanden ist, allerdings kein reines Kohlenstoffnitrid.

EDX-Spektren

Weitere Informationen über die Zusammensetzungen der Kohlenstoffnitridmaterialien wurden aus EDX-spektroskopischen Untersuchungen an den mit einem Trans-

missionselektronenmikroskop untersuchten Proben (vgl. Tabelle 1) erhalten. Dieses Messverfahren ist nicht empfindlich genug, um leichte Elemente wie Kohlenstoff und Stickstoff quantitativ zu bestimmen [10], außerdem wird der Kohlenstoffgehalt durch das verwendete graphithaltige Trägermaterial verfälscht. Daher wurden anhand der aufgenommenen EDX-Spektren keine konkreten Zusammensetzungen ermittelt, sondern stattdessen die Verteilung der Elemente, insbesondere von Chlor, betrachtet.

EDX-Spektren, die an verschiedenen Messpunkten desselben Röhrchens aufgenommen wurden, weisen auf einen höheren Chlorgehalt im Innern der Röhren hin, während in den äußeren Bereichen deutlich weniger Chlor vorhanden ist. Abb. 35 zeigt ein CN_x -Mikroröhrchen sowie die EDX-Spektren, die an den beiden markierten Messpunkten im inneren und äußeren Bereich des Röhrchens aufgezeichnet wurden.

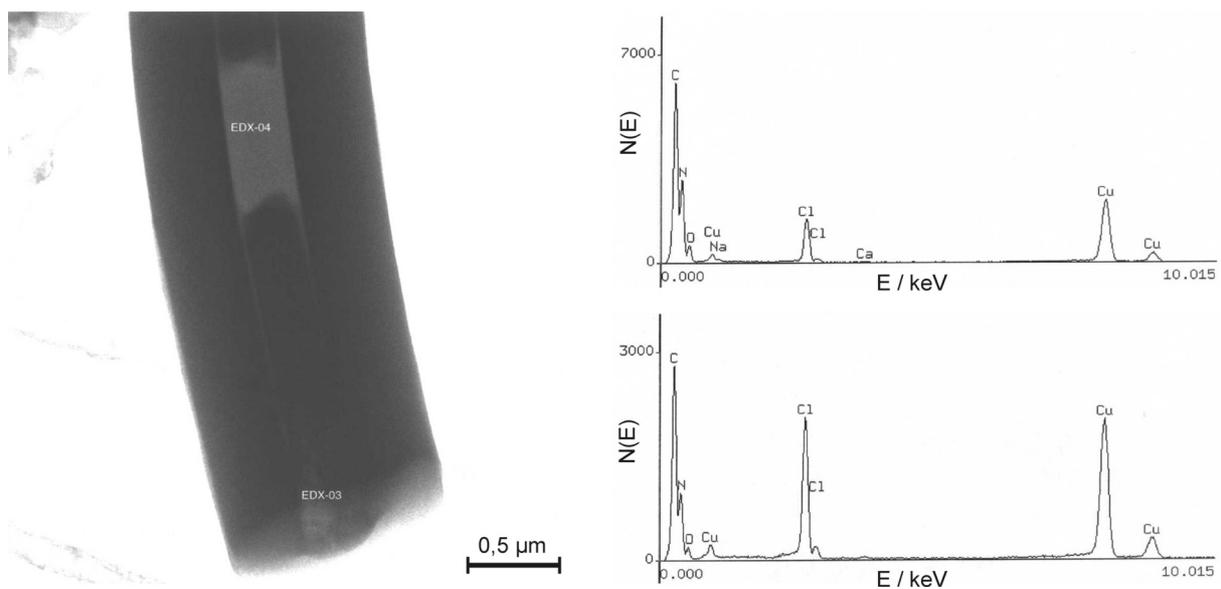


Abb. 35 TEM-Aufnahme eines CN_x -Mikroröhrchens, das aus Li_3BN_2 und $C_3N_3Cl_3$ hergestellt wurde (links), und die beiden EDX-Spektren, die am oberen bzw. unteren Messpunkt aufgenommen wurden (rechts).

Neben solchen Punktanalysen wurde auch die Verteilung der Elemente C, N und Cl über ein ganzes Röhrchen ermittelt (Scanning-EDX). Abb. 36 zeigt die gefundenen Elementverteilungen für ein Mikroröhrchen aus der Umsetzung von H_2NCN mit $C_3N_3Cl_3$ bei 500 °C. Wie erwartet, sind die Elemente Kohlenstoff und Stickstoff sehr gleichmäßig über die gesamte Röhre verteilt. Dagegen ist das Element Chlor deutlich auf einen schmalen Streifen in der Mitte des Röhrchens konzentriert, was darauf

schließen lässt, dass die Röhren möglicherweise mit einem chlorreicheren Material gefüllt sind.

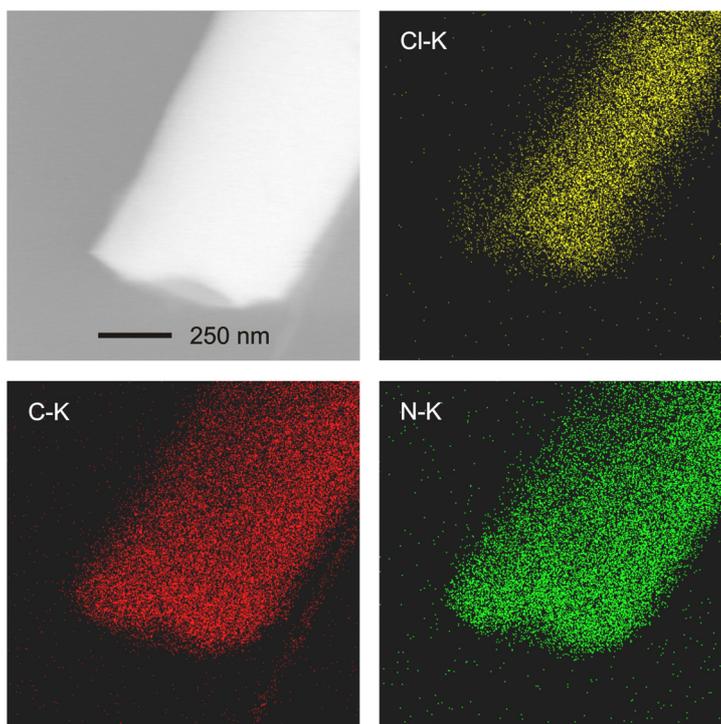


Abb. 36 Verteilung der Elemente Kohlenstoff (unten links), Stickstoff (unten rechts) und Chlor (oben rechts) in einem CN_x -Röhrchen, das durch Umsetzung von H_2NCN mit $C_3N_3Cl_3$ hergestellt wurde, sowie eine REM-Aufnahme des untersuchten Röhrchens (oben links).

3.2.4 Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Es wurden Schwingungsspektren von Kohlenstoffnitridmaterialien aufgenommen, die über verschiedene Metathesereaktionen dargestellt worden waren. Die Materialien, deren Spektren in Abb. 37 dargestellt sind, wurden durch Umsetzungen von Cyanurchlorid mit Lithiumnitrid, Cyanamid, Lithiumcarbodiimid bzw. Lithiumnitridoborat synthetisiert. Die Synthesebedingungen für die untersuchten Materialien sind in Tabelle 3 aufgeführt. Um eine Kontamination der Produkte mit Wasser oder Hydrolyseprodukten nicht umgesetzter Edukte zu vermeiden, wurden die Proben nicht gewaschen, sondern unter Schutzgasatmosphäre in eine Sublimationsapparatur gefüllt und am dynamischen Vakuum für mehrere Stunden auf 90–100 °C erhitzt, um Reste von Cyanurchlorid zu entfernen. Das röhrenförmige CN_x -Material wurde anschließend mechanisch von den übrigen Reaktionsprodukten getrennt und bis zur Messung unter Schutzgas aufbewahrt. Die Spektren wurden mit Hilfe von

KBr-Presslingen aufgenommen, wobei das Verreiben der Proben mit Kaliumbromid und das Befüllen des Presswerkzeugs ebenfalls unter Schutzgas vorgenommen wurden.

Tabelle 3 Edukte und Reaktionsbedingungen für die Darstellung der schwingungsspektroskopisch untersuchten Kohlenstoffnitridmaterialien.

Probe	Edukte / Stoffmengenverhältnis	Reaktionstemperatur	Reaktionsdauer
(1)	Li_3N , $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ / 1:1	450 °C	120 h
(2)	H_2NCN , $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ / 3:2	500 °C	250 h
(3)	Li_2CN_2 , $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ / 3:2	480 °C	300 h
(4)	Li_3BN_2 , $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ / 1:1	480 °C	300 h

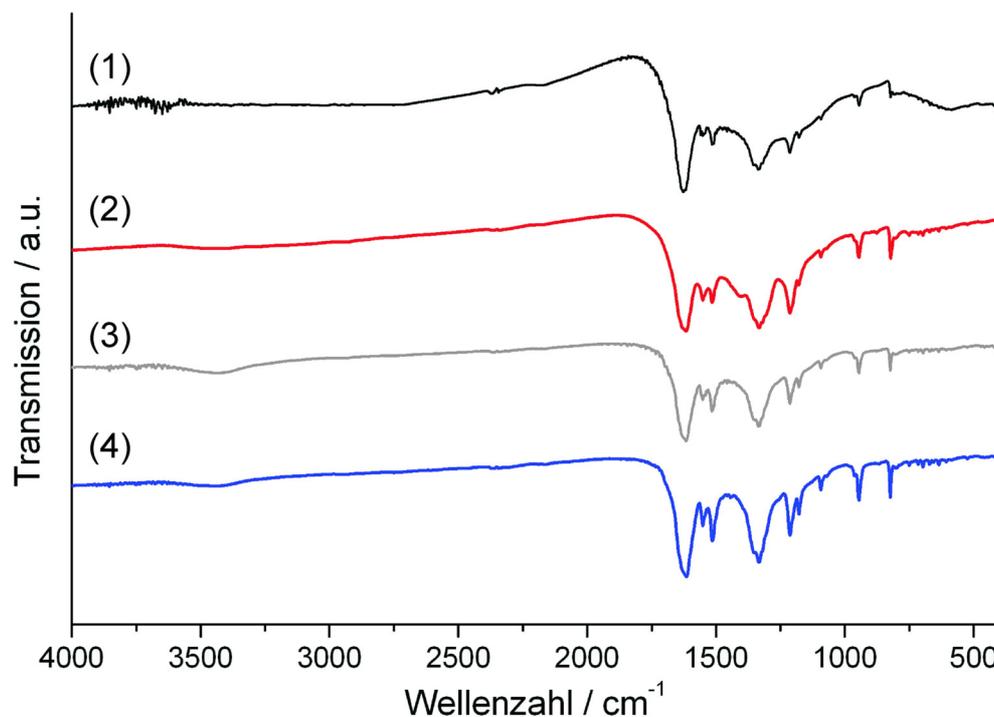


Abb. 37 Vergleich der IR-Spektren von CN_x -Materialien, die aus Reaktionen von $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ mit Li_3N (schwarze Kurve), H_2NCN (rot), Li_2CN_2 (grau) bzw. Li_3BN_2 (blau) erhalten wurden.

Auffällig ist die große Ähnlichkeit der vier Spektren, die Absorptionen ähnlicher Intensität bei fast gleichen Wellenzahlen aufweisen. Es scheinen also bei allen vier Umsetzungen Produkte zu entstehen, die sich in ihrem strukturellen Aufbau kaum unterscheiden. Die genauen Werte der gemessenen Absorptionsmaxima können Tabelle 4 entnommen werden.

Tabelle 4 Lage (Wellenzahl / cm^{-1}) und Intensität der Absorptionsmaxima in den IR-Spektren der CN_x -Materialien aus den Umsetzungen (1)–(4).

(1)	(2)	(3)	(4)
1626 (sst)	1616 (sst)	1616 (sst)	1615 (sst)
1559 (schw)	1552 (m)	1552 (m)	1552 (m)
1515 (m)	1515 (m)	1515 (m)	1514 (m)
	1403 (schw)		
		1352 (Schulter)	1352 (Schulter)
1334 (st)	1334 (sst)	1334 (sst)	1333 (sst)
1214 (m)	1214 (st)	1214 (st)	1213 (st)
1179 (schw)	1180 (schw)	1179 (schw)	1179 (m)
1093 (sschw)	1094 (schw)	1094 (schw)	1094 (schw)
946 (m)	946 (m)	946 (m)	946 (m)
823 (schw)	823 (m)	824 (m)	824 (m)

Wären in den Produkten der Umsetzung von Cyanamid bzw. Lithiumcarbodiimid mit Cyanurchlorid die in Kapitel 3 postulierten CN_2 -Brücken vorhanden, sollten im IR-Spektrum Absorptionen zwischen 1920 und 2270 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$) und zwischen 560 und 690 cm^{-1} ($\delta(\text{NCN})$) zu sehen sein [69]. BN_2 -Brücken, wie sie für das Reaktionsprodukt aus Li_3BN_2 und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ erwartet wurden, sollten Absorptionen im Bereich von 1630 – 1750 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{NBN})$) und zwischen 575 und 630 cm^{-1} ($\delta(\text{NBN})$) verursachen [70]. In den Spektren der Kohlenstoffnitridmaterialien, die unter Verwendung von Cyanamiden hergestellt wurden, sind jedoch keine Schwingungen vorhanden, die auf das Vorliegen von CN_2 -Einheiten schließen lassen. Ähnlich verhält es sich auch bei dem Material, zu dessen Herstellung Li_3BN_2 verwendet wurde. Die erste Absorption im Spektrum, die ihr Maximum bei 1615 cm^{-1} hat, liegt zwar in etwa im Bereich einer asymmetrischen BN_2 -Streckschwingung, es fehlt jedoch die dazugehörige Deformationsschwingung. Außerdem tritt in den anderen drei Spektren ebenfalls eine starke Absorptionsbande bei 1616 – 1626 cm^{-1} auf, so dass nicht anzunehmen ist, dass diese mit dem Vorliegen von BN_2 -Einheiten korreliert.

Als Vergleichssubstanz bietet sich das tertiäre Amin $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$ an, das als Zwischenstufe bei der Synthese von Kohlenstoffnitridmaterialien auftritt (vgl. Kapitel 3.3.2). In dieser Verbindung sind drei Dichlorotriazinreste über ein zentrales Stickstoffatom miteinander verbunden, sie enthält also einen Ausschnitt aus den häufig

diskutierten Strukturmodellen für g-C₃N₄, in denen Triazinringe über dreibindige N-Atome zu planaren Schichten verknüpft sind. Abb. 38 zeigt einen Vergleich der Spektren von N(C₃N₃Cl₂)₃ und des CN_x-Materials aus der Umsetzung von Li₃BN₂ mit C₃N₃Cl₃. Das Spektrum der Zwischenverbindung N(C₃N₃Cl₂)₃ enthält mehrere Banden, die für das Kohlenstoffnitridmaterial nicht beobachtet werden. Daher ist anzunehmen, dass dieses keine signifikanten Mengen von N(C₃N₃Cl₂)₃ mehr enthält. Gute Übereinstimmung mit Absorptionen der CN_x-Materialien zeigen die N(C₃N₃Cl₂)₃-Banden bei 1546, 1506 und 1092 cm⁻¹, die daher in beiden Spektren als Triazin-Streckschwingungen [71] bzw. als NC₃-Streckschwingung (1094 bzw. 1092 cm⁻¹) interpretiert werden können. Auch die Absorption des CN_x-Materials bei 1214 cm⁻¹ kann vermutlich auf einen Schwingungsmodus von NC₃-Strukturfragmenten zurückgeführt werden [72,73].

Die beiden breiten Banden um 1615 und 1333 cm⁻¹ haben dagegen bemerkenswerte Ähnlichkeit mit denen in Spektren, die für die Heptazinverbindungen C₆N₇Cl₃ und C₆N₇(N₃)₃ publiziert wurden [74]. Absorptionen in diesem Bereich werden auch für Triamino-Heptazin (Melem, C₆N₇(NH₂)₃) berichtet [30,75]. Auch die Schwingungen bei 1094 und 946 cm⁻¹ könnten von Heptazin-Struktureinheiten stammen, da ähnliche Schwingungsfrequenzen z.B. auch in IR-Spektren von Kalium-Melonat K₃[C₆N₇(NCN)₃] und Melem beobachtet werden [30,75,76].

Die scharfe Absorptionsbande von mittlerer Intensität bei 824 cm⁻¹, die in allen Spektren auftritt, gilt als charakteristisch für Triazin- oder Heptazinheterocyclen und wird i.a. einer out-of-plane-Deformationsschwingung des Rings zugeordnet [30,71,77]. Eine eindeutige Zuordnung zu einem der beiden Heterocyclen ist jedoch aufgrund der sich überschneidenden Frequenzbereiche nicht möglich.

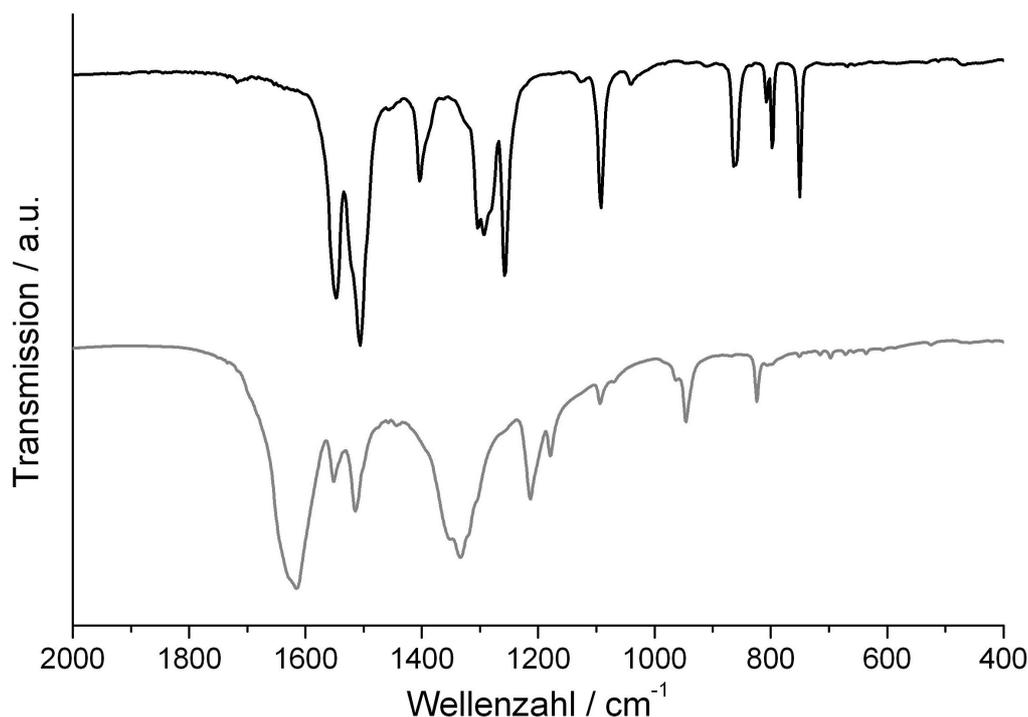


Abb. 38 Vergleich der IR-Spektren von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ (oben) und des Kohlenstoffnitridmaterials, das bei der Umsetzung von Li_3BN_2 mit $C_3N_3Cl_3$ erhalten wurde (unten).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die gemessenen IR-Spektren keine Hinweise auf das Vorliegen von CN_2 - oder BN_2 -Einheiten in den mit Cyanamiden bzw. Nitridoborat synthetisierten Kohlenstoffnitridmaterialien liefern. Das röhrenförmig strukturierte Material scheint stattdessen bei allen Synthesen sehr ähnlich aufgebaut zu sein und enthält heterocyclische Triazin- und Heptazinbaugruppen, die offenbar stets über dreibindige N-Atome verknüpft sind.

3.2.5 DTA/TG und TG/MS

Im Hinblick auf eine mögliche technische Anwendung der Kohlenstoffnitridmaterialien wurde auch ihre thermische Stabilität untersucht. Die analysierte Probe wurde durch Umsetzung von Li_2CN_2 mit $C_3N_3Cl_3$ bei 550 °C hergestellt und mit Wasser und Aceton gewaschen, um $LiCl$ zu entfernen. Mit Hilfe von DTA/TG-Messungen im Temperaturbereich von RT bis 850 °C (Heizrate 2 °C/min.) wurde das Zersetzungsverhalten an Luft und unter Argon untersucht.

Bei der Zersetzung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre (Abb. 39) tritt in der DTA-Kurve ein starker, exothermer Effekt auf, dessen Maximum bei 563 °C liegt. Dieses

exotherme Signal wird von einem Massenverlust von ca. 80 % begleitet und dürfte der Verbrennung des Materials entsprechen.

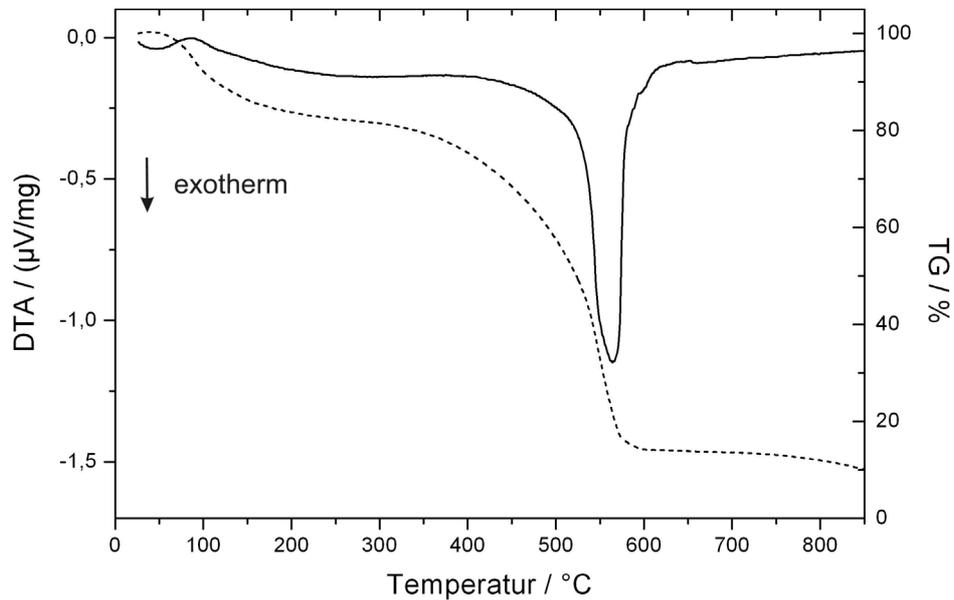


Abb. 39 DTA- und TG-Messung der Zersetzung von Kohlenstoffnitridmaterial aus der Reaktion von Li_2CN_2 mit $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ an Luft (DTA: durchgezogene Linie, TG: gestrichelte Linie).

Erwartungsgemäß zersetzt sich das Material unter Schutzgasatmosphäre erst bei höheren Temperaturen: Hier kommt es oberhalb von 600 °C zu einer deutlichen Massenabnahme um etwa 60 % in der TG-Kurve, die mit drei endothermen DTA-Effekten bei 640 °C, 678 °C und 708 °C einhergeht (Abb. 40).

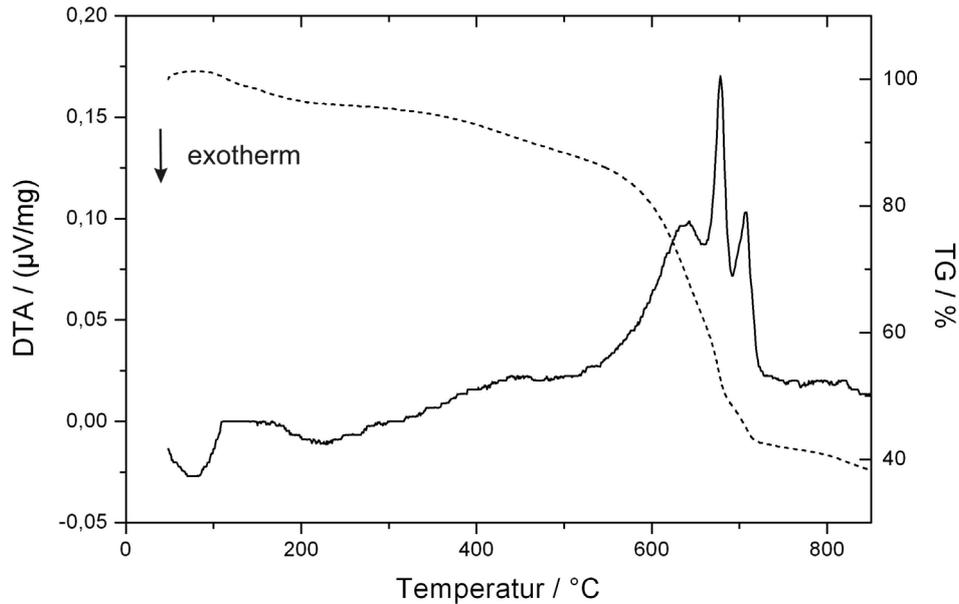


Abb. 40 DTA- und TG-Messung der Zersetzung von Kohlenstoffnitridmaterial aus der Reaktion von Li_2CN_2 mit $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ unter Argon (DTA: durchgezogene Linie, TG: gestrichelte Linie).

Die bei der Zersetzung unter Ar-Atmosphäre gebildeten gasförmigen Zerfallsprodukte wurden in einer gekoppelten TG/MS-Untersuchung im Temperaturbereich von RT bis 800 °C (Heizrate 10 °C/min.) untersucht. Ab 500 °C kommt es dabei zur Abspaltung von Fragmenten, die aufgrund ihrer m/z -Verhältnisse von 52, 26 bzw. 12 C_2N_2 (Dicyan), CN und C zugeordnet werden können. Ab 630–650 °C treten zusätzlich Signale bei $m/z = 38$ und 28 auf, die auf die Spaltprodukte C_2N und N_2 schließen lassen, d.h. es kommt bei höheren Temperaturen offenbar auch zur Abspaltung von elementarem Stickstoff aus dem Material. Das Signal bei $m/z = 28$ kann prinzipiell auch als CO interpretiert werden; dies erscheint jedoch aufgrund der hohen Temperatur wenig wahrscheinlich, da die Oxidation des Materials bereits bei niedrigeren Temperaturen stattfindet (vgl. Abb. 39). Die höhere Heizrate, mit der diese Untersuchung durchgeführt wurde, ist vermutlich die Ursache für das frühere Einsetzen von Zersetzungsreaktionen im Vergleich zu der DTA/TG-Messung. Außerdem wurde bei der DTA/TG ein Korundtiegel verwendet, der durch seine Form einen leichten Rückhalteeffekt hat, was bei dem Plattenträger, der bei der TG/MS-Analyse benutzt wurde, nicht der Fall ist.

3.2.6 Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit

Die elektrischen Eigenschaften des über Metathesereaktionen hergestellten Kohlenstoffnitridmaterials wurden an CN_x -Mikroröhren untersucht, die bei 480 °C aus Li_3BN_2 und $C_3N_3Cl_3$ synthetisiert worden waren. Der Ohmsche Widerstand eines Röhrchens von $1,35\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser, das an den beiden Enden mit Hilfe von Leitsilber kontaktiert worden war (Abb. 41), wurde in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Dieses Vorgehen hat den Nachteil, dass auch der Kontaktwiderstand mitgemessen wird. Eine Vierpunkt-Kontaktierung, die eine Bestimmung des Widerstands unabhängig vom Kontaktwiderstand ermöglicht, konnte aufgrund der Sprödigkeit und zu geringen Länge der untersuchten Röhren jedoch nicht realisiert werden.

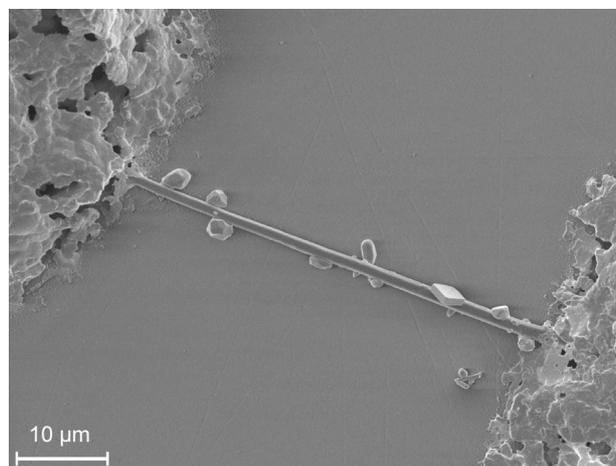


Abb. 41 Mit Leitsilber kontaktiertes CN_x -Mikroröhrchen aus Li_3BN_2 und $C_3N_3Cl_3$.

Bei RT wurde für das untersuchte CN_x -Röhrchen ein Widerstand von $R \approx 100\text{ M}\Omega$ gemessen. Für einen homogenen, isotropen Leiter mit konstantem Querschnitt ergibt sich der spezifische Widerstand ρ aus

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (L: \text{Länge, } A: \text{Querschnittsfläche des Leiters}).$$

Die Länge des untersuchten Röhrchens betrug ca. $50\text{ }\mu\text{m}$. Der Hohlraum im Innern des Röhrchens wurde durch Vergleich mit ähnlich großen Röhren, die bei Kontaktierungsversuchen zerbrochen waren, abgeschätzt. Geht man von einem inneren Durchmesser von $0,3\text{ }\mu\text{m}$ aus, ergibt sich für die Querschnittsfläche A ein Wert von ca. $1,3\text{ }\mu\text{m}^2$. Für den spezifischen Widerstand erhält man somit $\rho \approx 2,6\text{ }\Omega\text{m}$.

Dieser Wert kann aus den beschriebenen Gründen nur als grobe Abschätzung angesehen werden, liegt aber im typischen Widerstandsbereich für Halbleiter (ca. $10^{-6} \Omega\text{m}$ bis $10^6 \Omega\text{m}$ laut [78]).

Die Widerstandsmessung wurde im Temperaturbereich von RT bis 235 K durchgeführt. Unterhalb von 261 K wurden physikalisch nicht sinnvolle Werte gemessen, was möglicherweise durch einen Bruch des Röhrchens oder den Verlust der Kontaktierung an einem Ende hervorgerufen wurde. Daher werden im Folgenden nur die zwischen RT und 261 K ermittelten Werte betrachtet. Wie Abb. 42 zeigt, nimmt der Widerstand mit abnehmender Temperatur zu, was ebenfalls für das Vorliegen eines Halbleiters spricht, da die Zahl der verfügbaren Ladungsträger mit sinkender Temperatur abnimmt.

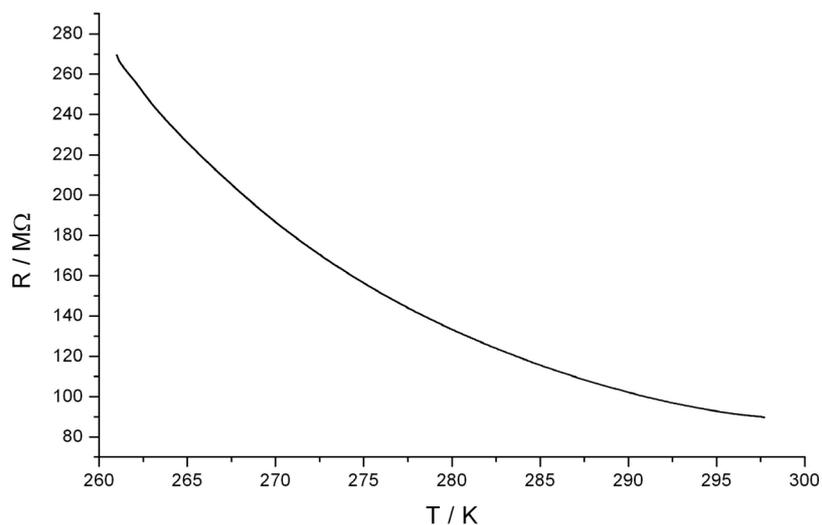


Abb. 42 Ohmscher Widerstand eines CN_x -Mikroröhrchens aus der Reaktion von Li_3BN_2 mit $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Neben der Ladungsträgerkonzentration $n(T)$ wird der Widerstand von der Beweglichkeit $\mu(T)$ der Ladungsträger beeinflusst. Bei Halbleitern ist die Temperaturabhängigkeit von μ jedoch wesentlich geringer als die von n , so dass in der Regel nur die Temperaturabhängigkeit von n für den Verlauf von $R(T)$ entscheidend ist. Für die Ladungsträgerkonzentration gilt:

$$n(T) \sim e^{-E_a/kT} \quad (E_a: \text{Aktivierungsenergie, } k: \text{ Boltzmann-Konstante}).$$

Analog lässt sich auch die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands über ein Exponentialgesetz beschrieben:

$$R(T) \sim e^{-E_a/kT}.$$

Daher sollte sich bei der Auftragung des Logarithmus von R gegen T^{-1} eine Gerade ergeben, falls der temperaturabhängige Verlauf von R dem eines halbleitenden Materials entspricht [78]. Diese Auftragung ist in Abb. 43 dargestellt. Der vordere Teil der Kurve weist eine leichte Krümmung auf, d.h. der angenommene ideale Exponentialzusammenhang ist bei höheren Temperaturen nicht erfüllt. Bei tieferen Temperaturen ergibt sich dagegen ein nahezu linearer Kurvenverlauf, $R(T)$ folgt also der oben beschriebenen Gesetzmäßigkeit.

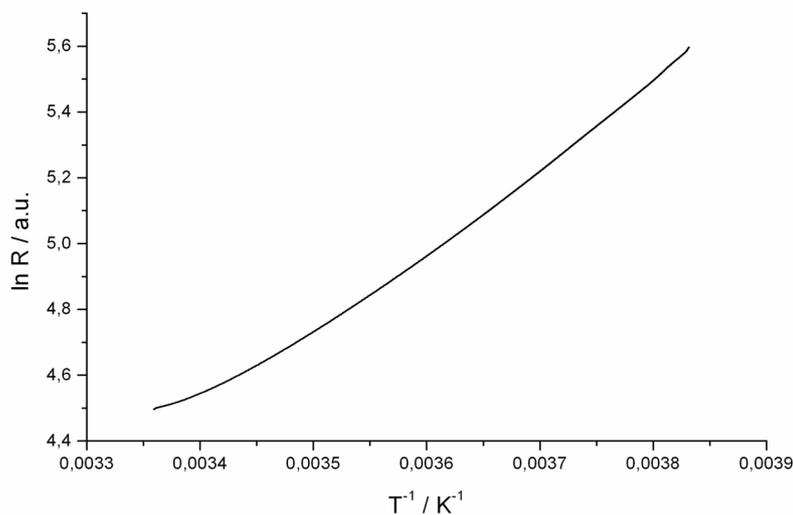


Abb. 43 Auftragung des Logarithmus von R gegen T^{-1} für ein CN_x -Mikroröhrchen.

3.2.7 Zusammenfassung

Bei den Umsetzungen von Cyanurchlorid mit verschiedenen salzartigen Verbindungen mit N-, C- und eventuell B-haltigen Anionen bzw. mit Cyanamid entstanden bei Reaktionstemperaturen um 500 °C röhrenförmige Strukturen mit Durchmessern zwischen 100 nm und mehreren Mikrometern. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten, dass die Röhren teilweise sehr regelmäßige, sechseckige Querschnitte aufweisen und dass sich in einigen Röhren eine Art Füllmaterial befindet. Trotz des regelmäßigen Aufbaus sind die Röhren amorph, wie durch Röntgen- und Elektronenbeugungsexperimente an einzelnen Partikeln gezeigt wurde. Die schwachen Beugungsreflexe, die in Röntgen-Pulverdiffraktogrammen makroskopischer CN_x -Proben beobachtet wurden, stammen vermutlich von Resten einer molekularen Zwischenverbindung, auf die in Kapitel 3.3.4 näher eingegangen wird. Verbrennungsanalysen zeigten, dass keine reinen Kohlenstoffnitride gebildet wurden, die Materialien jedoch einen hohen Stickstoffgehalt aufweisen und die C/N-Verhältnisse in der Nähe des Erwartungswertes für C_3N_4 liegen. Das Vorhandensein von Chlor in den Materialien wurde auch bei EDX-spektroskopischen Analysen bestätigt. Dabei wurde außerdem festgestellt, dass Cl v.a. im Inneren der Röhren vorkommt, was ebenfalls auf ein Füllmaterial in manchen CN_x -Röhren hinweist. Der strukturelle Aufbau von bei verschiedenen Metathesereaktionen entstandenen röhrenförmigen Materialien scheint stets sehr ähnlich zu sein, wie die fast gleichen Infrarotspektren belegen. In den Materialien scheinen sowohl Triazin- als auch Heptazinbaugruppen vorzuliegen, die offenbar stets über N-Atome miteinander vernetzt sind. Hinweise auf eine Verknüpfung über Cyanamid- bzw. Nitridoborateinheiten konnten dagegen nicht gefunden werden. Die Kohlenstoffnitridmaterialien zersetzen sich unter Schutzgas ab 600 °C, eine Verbrennung an Luft wird ab ca. 550 °C beobachtet. Ihr thermisches Verhalten ist damit typisch für ähnliche CN_x -Materialien, für die Zersetzungstemperaturen zwischen 550 °C und 650 °C berichtet werden [24,48,59,79-81].

3.3 Kristalline Zwischenprodukte

Mit den in Kapitel 3.1 beschriebenen Reaktionsgemengen wurden auch Umsetzungen bei Temperaturen durchgeführt, die unterhalb der Reaktionstemperaturen für die Synthese röhrenförmiger CN_x -Materialien lagen, um mögliche Zwischenstufen abzufangen und so die Reaktionsabläufe bei der Bildung der Kohlenstoffnitridmaterialien besser zu verstehen. Es konnten mehrere kristalline Zwischenphasen identifiziert werden, die in den meisten Fällen anhand von Einkristallen charakterisiert wurden.

3.3.1 Bis-(4,6-dichloro-s-triazin-2-yl)-amin $HN(C_3N_3Cl_2)_2$

Synthese

Bis-(4,6-dichloro-s-triazin-2-yl)-amin (BDTA) wurde als Additionsverbindung $HN(C_3N_3Cl_2)_2 \cdot C_3N_3Cl_3$ mit einem Mol Cyanurchlorid aus einem Gemenge aus Cyanurchlorid und Melamin im Verhältnis 2:1 erhalten. Die Umsetzung erfolgte in einer Quarzglasampulle, die für drei Tage in einem Ölbad auf 140 °C erhitzt wurde. Es entstanden farblose, plättchenförmige Kristalle von $HN(C_3N_3Cl_2)_2 \cdot C_3N_3Cl_3$, ein hellgelbes, röntgenamorphes Pulver und kleine farblose Kristallnadeln.

Die Synthese von $HN(C_3N_3Cl_2)_2$ in Lösung wurde im Jahr 1970 von Nohara et al. beschrieben [82], die Kristallstruktur der Verbindung war jedoch bisher nicht bekannt.

Röntgenographische Untersuchung

Für die röntgenographische Untersuchung wurde ein plättchenförmiger Einkristall unter Schutzgas in eine Glaskapillare eingebracht und anschließend mit Hilfe eines Einkristalldiffraktometers bei RT ein Intensitätsdatensatz aufgenommen. Die Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit den Programmen SHELXS bzw. SHELXL aus dem Programmpaket SHELX-97 durchgeführt [83].

$HN(C_3N_3Cl_2)_2 \cdot C_3N_3Cl_3$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 7,393(1) \text{ \AA}$, $b = 13,655(2) \text{ \AA}$, $c = 17,007(3) \text{ \AA}$, $\beta = 95,86(2)^\circ$ und $V = 1707,9(5) \text{ \AA}^3$. Alle Atome mit Ausnahme des Wasserstoffatoms wurden anisotrop

verfeinert. Die Lage des H-Atoms wurde anhand der Restelektronendichte bestimmt und konnte frei verfeinert werden. Die Verfeinerung konvergierte mit den Gütefaktoren $R_1 = 0,0847$ und $wR_2 = 0,1251$ für alle Daten und 122 verfeinerte Parameter. Weitere Daten zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 5 angegeben, Tabelle 6 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter können Tabelle 33 (s. Anhang) entnommen werden.

Tabelle 5 Daten zur Strukturbestimmung von Bis-(4,6-dichloro-triazin-2-yl)-amin.

Summenformel	$\text{HN}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_2 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$
Molmasse	497,35 g/mol
Messtemperatur	RT
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C 2/c$ (Nr. 15)
Zellparameter	$a = 7,393(1) \text{ \AA}$ $b = 13,655(2) \text{ \AA}; \beta = 95,86(2)^\circ$ $c = 17,007(3) \text{ \AA}$
Zellvolumen; Z	$1707,9(5) \text{ \AA}^3; 4$
Röntgenographische Dichte	$1,934 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$1,182 \text{ mm}^{-1}$
Kristallgröße; Farbe	$0,30 \times 0,26 \times 0,04 \text{ mm}^3$; farblos
Messbereich	$2,41^\circ \leq \theta \leq 28,03^\circ$
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9; -18 \leq k \leq 17; -22 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	11391
Symmetrieunabhängige Reflexe	1948 ($R_{\text{int}} = 0,0837$)
Vollständigkeit des Datensatzes	93,8 % (bis $\theta = 28,03^\circ$)
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	1948 / 0 / 122
Goodness of fit	0,931
R-Werte (für $l > 2\sigma(l)$)	$R_1 = 0,0523; wR_2 = 0,1142$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0847; wR_2 = 0,1251$
Max. und min. Restelektronendichte	0,896 und $-0,722 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$

Tabelle 6 Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Torsionswinkel (in °) sowie intermolekulare N...Cl-Abstände in $\text{HN}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_2 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$.

N(1)–C	1,390(4)	N(2)–C(1)–N(1)–C(1)	23,5(4)
N°–C	1,308(5) – 1,342(4)	N(4)–C(1)–N(1)–C(1)	28,3(3)
N(1)–H(1)	0,75(5)	N(2)–C(1)–N(1)–N(6)	23,5(3)
N(6)···H(1)	2,27(6)	C(5)–N(6)–N(1)–C(1)	31,2(3)
N(3)···Cl(4)	3,134(3)		
N(5)···Cl(1)	3,110(3)		

N°: N-Atome in den Triazinringen

Strukturbeschreibung

In der Struktur von $\text{HN}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_2 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ sind zwei Dichlorotriazin-Einheiten über eine Iminobrücke zu einem sekundären Amin miteinander verknüpft. Über eine Wasserstoffbrückenbindung ist ein Cyanurchloridmolekül an dieses Amin koordiniert. Für die lineare N–H···N-Anordnung, die entlang der zweizähligen Drehachse verläuft, wurden N–H-Abstände von 0,75 und 2,27 Å ermittelt. Zur Vermeidung von Abstoßungen zwischen den freien Elektronenpaaren der N-Atome benachbarter Triazinringe sind die planaren Triazinringe gegeneinander verkippt, so dass eine „propellerförmige“ Anordnung der $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2$ -Reste und des $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ -Moleküls um das zentrale Atom N(1) entsteht (Abb. 44). Wie für azaaromatische Chloride häufig beobachtet wird [84,85], treten in der Kristallstruktur zwischen den einzelnen $\text{HN}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_2 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ -Einheiten relativ kurze N...Cl-Abstände von 3,110(3) und 3,134(3) Å auf, die auf schwach anziehende Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen hindeuten.

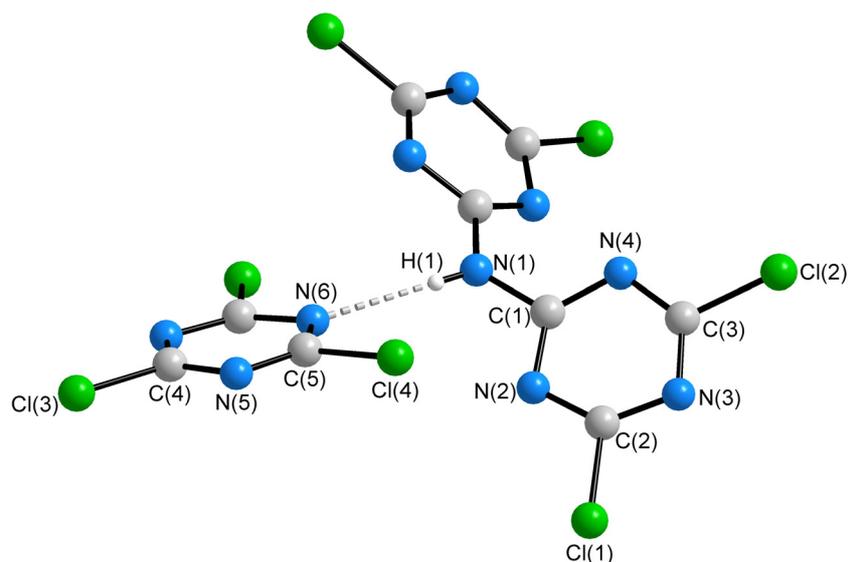
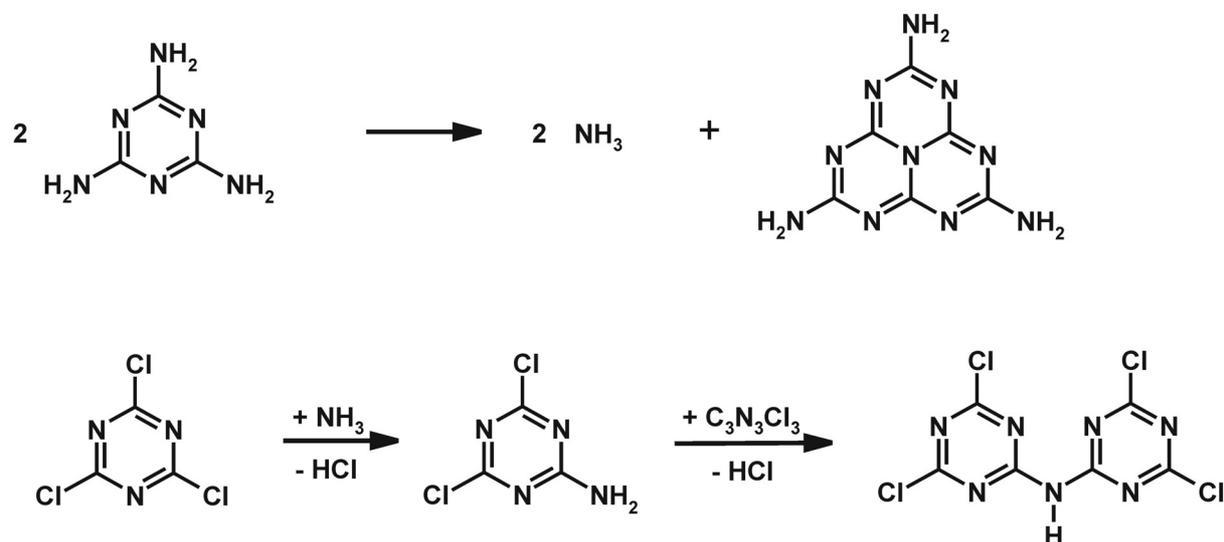


Abb. 44 Molekülstruktur von $\text{HN}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_2 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$.

Reaktionsverlauf

Für die Bildung des beschriebenen sekundärenamins ist eine Reaktion zwischen Cyanurchlorid und dem primären Amin 2-Amino-4,6-dichloro-s-triazin (ADT) anzunehmen. Der Reaktion geht daher vermutlich eine Kondensation von Melamin unter Freisetzung von Ammoniak voraus [75], der mit Cyanurchlorid zu ADT reagiert.



Schema 1 Bildung von $\text{HN}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_2$ bei der Reaktion von Cyanurchlorid und Melamin.

3.3.2 Tris-(4,6-dichloro-s-triazin-2-yl)-amin $N(C_3N_3Cl_2)_3$

Synthese

Farblose, nadelförmige Kristalle von Tris-(4,6-dichloro-s-triazin-2-yl)-amin (TDTA) konnten ebenfalls aus einem Gemenge von Cyanurchlorid und Melamin im Verhältnis 2:1 erhalten werden, das für vier Tage auf 250 °C erhitzt wurde. Zusätzlich entstand ein hellgelbes, röntgenamorphes Pulver.

Auch bei Umsetzungen von Cyanurchlorid mit zahlreichen salzartigen Verbindungen sowie mit Cyanamid H_2NCN entstanden Kristalle von $N(C_3N_3Cl_2)_3$. Die Ausgangsstoffe und Reaktionsbedingungen, bei denen die Bildung von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ beobachtet wurde, sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7 Reaktionsgemenge und -bedingungen, bei denen die Bildung von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ nachgewiesen wurde.

Edukte / Stoffmengenverhältnis	Reaktionstemperatur	Reaktionsdauer
$Li_3N, C_3N_3Cl_3 / 1:1$	250 °C	24 h
	300 °C	24 h
$Li_2CN_2, C_3N_3Cl_3 / 3:2$	230 °C	60 h
$Li_3BN_2, C_3N_3Cl_3 / 1:1$	200 °C	24 h
	230 °C	60 h
	250 °C	24 h
	300 °C	24 h
$Na_2CN_2, C_3N_3Cl_3 / 3:2$	200 °C	60 h
	250 °C	48 h
$Na[N(CN)_2], C_3N_3Cl_3 / 3:1$	390 °C	40 h
$K[B(CN)_4], C_3N_3Cl_3 / 3:1$	180 °C	18 h
$K[B(CN)_4], C_3N_3Cl_3 / 1:1$	180 °C	18 h
$H_2NCN, C_3N_3Cl_3 / 3:2$	250 °C	220 h
$Na_2CO_3, C_3N_3Cl_3 / 3:2$	200 °C	55 h
	250 °C	50 h

Röntgenographische Untersuchung

Die Kristallstruktur von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ wurde bei RT anhand eines Einkristalls aus der Reaktion von Cyanurchlorid mit Melamin bestimmt. Die Indizierung der gemessenen Reflexe ergab ein trigonales oder hexagonales Kristallsystem mit den Gitterkonstanten $a = 19,335(2) \text{ \AA}$ und $c = 7,5841(7) \text{ \AA}$. Mit Hilfe des Programmpakets SHELX-97 [83] wurde die Struktur in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ gelöst und verfeinert, wobei alle Atome anisotrop verfeinert wurden. Weitere Daten zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 8 angegeben, Tabelle 9 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter können Tabelle 34 (s. Anhang) entnommen werden.

Tabelle 8 Daten zur Strukturbestimmung von Tris-(4,6-dichloro-s-triazin-2-yl)-amin.

Summenformel	$N(C_3N_3Cl_2)_3$
Molmasse	460,89 g/mol
Messtemperatur	RT
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$ (Nr. 148)
Zellparameter	$a = 19,335(2) \text{ \AA}$ $c = 7,5841(7) \text{ \AA}$
Zellvolumen; Z	$2455,4(4) \text{ \AA}^3$; 6
Röntgenographische Dichte	$1,870 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$1,067 \text{ mm}^{-1}$
Kristallgröße; Farbe	$0,80 \times 0,20 \times 0,18 \text{ mm}^3$; farblos
Messbereich	$2,95^\circ \leq \theta \leq 25,97^\circ$
Indexbereich	$-23 \leq h \leq 23$; $-23 \leq k \leq 23$; $-8 \leq l \leq 8$
Gemessene Reflexe	10430
Symmetrieunabhängige Reflexe	1008 ($R_{\text{int}} = 0,0752$)
Vollständigkeit des Datensatzes	94,0% (bis $\theta = 25,97^\circ$)
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	1008 / 0 / 76
Goodness of fit	1,076
R-Werte (für $l > 2\sigma(l)$)	$R_1 = 0,0420$; $wR_2 = 0,1059$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0468$; $wR_2 = 0,1083$
Max. und min. Restelektronendichte	0,383 und $-0,259 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$

Tabelle 9 Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Torsionswinkel (in °) sowie intermolekulare N...Cl-Abstände in $N(C_3N_3Cl_2)_3$.

N(4)–C	1,413(2)	N(2)···Cl(1)	3,136(2)
N°–C	1,317(3) – 1,328(2)	N(2)···Cl(2)	3,466(2)
N(3)–C(1)–N(4)–C(1)	34,7(2)	N(2)···Cl(1)	3,507(2)
N(1)–C(1)–N(4)–C(1)	34,4(4)		

N°: N-Atome in den Triazinringen

Die Bildung von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ bei den anderen durchgeführten Reaktionen wurde durch Bestimmung der Gitterparameter anhand von Orientierungsaufnahmen an den erhaltenen farblosen Kristallnadeln oder durch die Aufnahme von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen bestätigt.

Strukturbeschreibung

In $N(C_3N_3Cl_2)_3$ sind drei Dichloro-s-triazin-Einheiten über ein zentrales N-Atom miteinander verknüpft, so dass ein tertiäres Amin entsteht. Das zentrale Stickstoffatom ist trigonal planar koordiniert, was für eine sp^2 -Hybridisierung des Stickstoffs spricht [10]. Wie in $HN(C_3N_3Cl_2)_2 \cdot C_3N_3Cl_3$ sind die Triazinringe „propellerförmig“ aus der Ebene der zentralen N–C-Bindungen herausgedreht (Abb. 45), wobei für TDTA etwas größere Torsionswinkel gefunden wurden, was einem stärkeren Verkippen der Triazinliganden entspricht. In der Kristallstruktur sind die einzelnen $N(C_3N_3Cl_2)_3$ -Moleküle parallel zur *c*-Achse zu Säulen gestapelt, in denen die Triazinreste zweier benachbarter Moleküle eine gestaffelte Anordnung zueinander einnehmen (Abb. 45, rechts). Auch für $N(C_3N_3Cl_2)_3$ werden die für azaaromatische Verbindungen typischen N...Cl-Kontakte beobachtet. Die mit 3,136(2) Å kürzesten N...Cl-Abstände in der Struktur treten zwischen Molekülen benachbarter Stapel auf. Innerhalb eines Molekülstapels betragen die kürzesten intermolekularen N...Cl-Abstände 3,466(2) und 3,507(2) Å.

Die Verbindung $N(C_3N_3Cl_2)_3$ wurde bereits 2003 von Vodak et al. aus Li_3N und $C_3N_3Cl_3$ erhalten und die Kristallstruktur bei 158 K bestimmt [39]. Die hier ermittelte Struktur stimmt gut mit den Literaturdaten überein. Es wurden lediglich etwas größere Gitterkonstanten aufgrund der höheren Messtemperatur ermittelt.

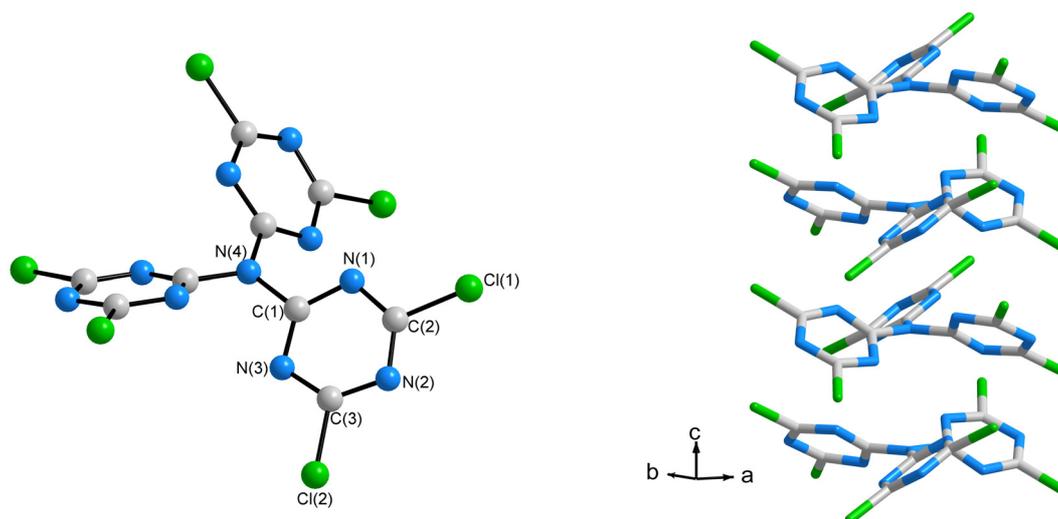
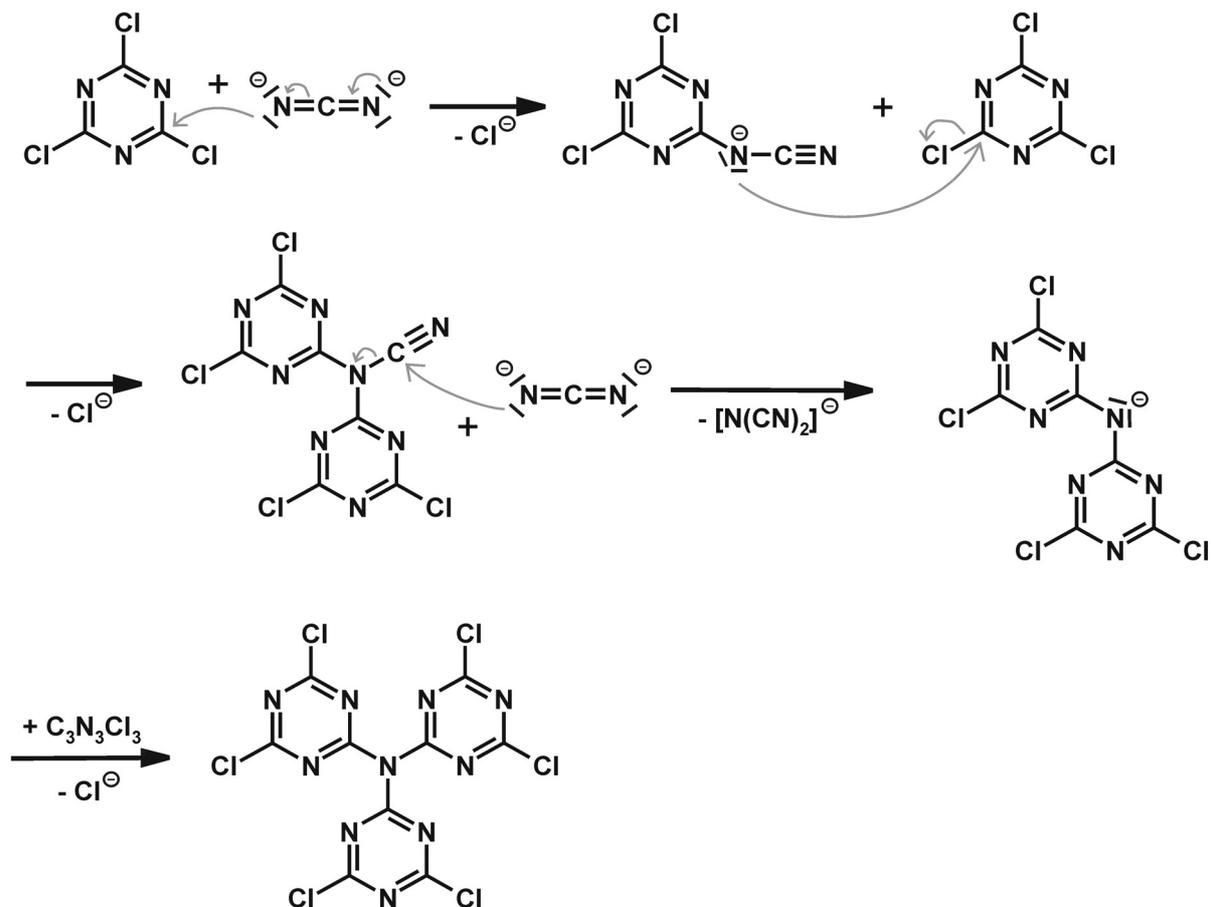


Abb. 45 Molekülstruktur von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ (links) und Anordnung der $N(C_3N_3Cl_2)_3$ -Moleküle entlang der c -Achse (rechts).

Überlegungen zur Bildung von $N(C_3N_3Cl_2)_3$

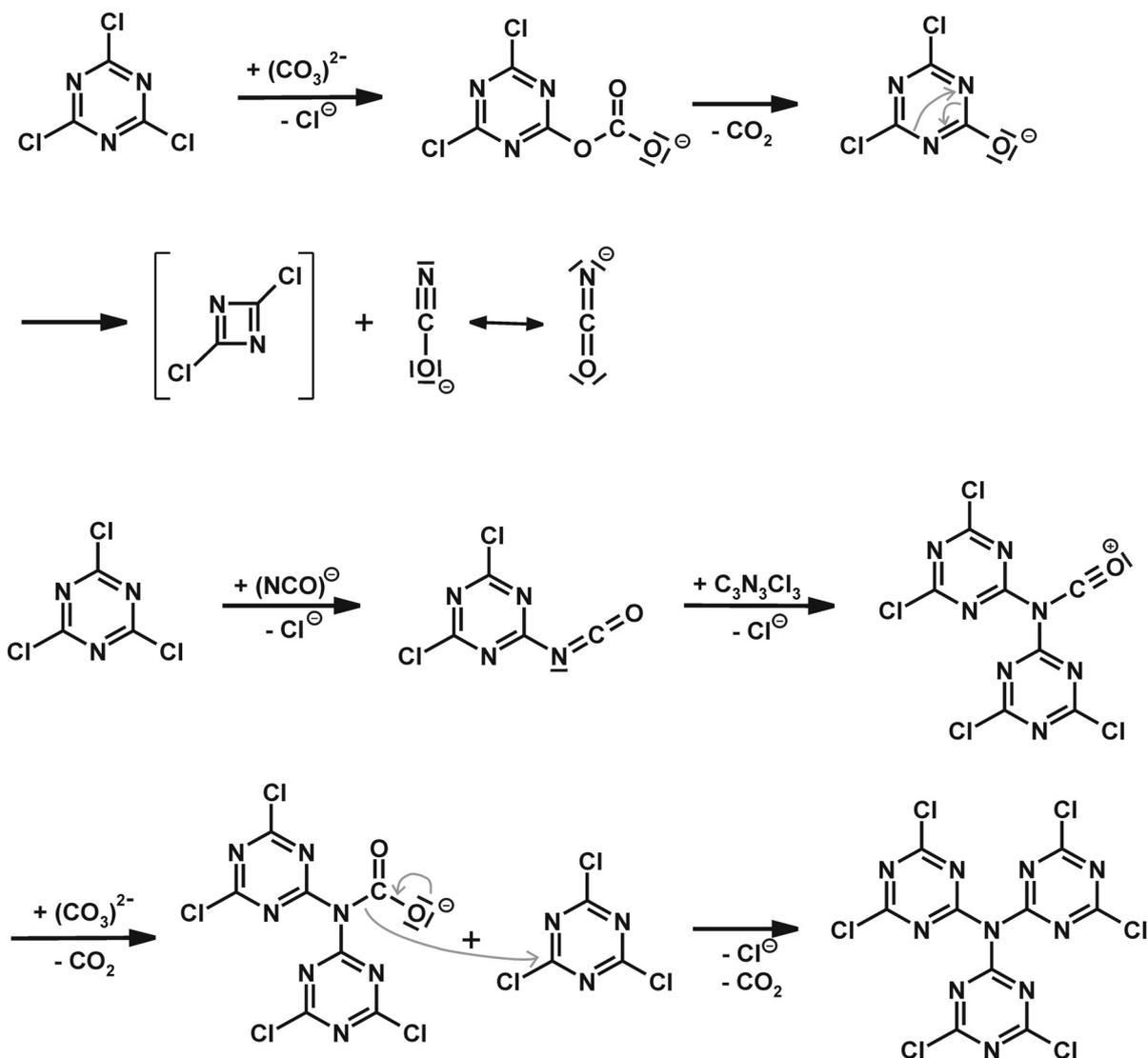
Bei der Reaktion von Melamin mit Cyanurchlorid ist anzunehmen, dass $N(C_3N_3Cl_2)_3$ über die Zwischenstufen ADT und $HN(C_3N_3Cl_2)_2$ entsteht. In der oben beschriebenen Additionsverbindung $HN(C_3N_3Cl_2)_2 \cdot C_3N_3Cl_3$ ist die propellerähnliche Struktur von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ bereits vorgebildet, so dass das tertiäre Amin durch eine Rotation des an $HN(C_3N_3Cl_2)_2$ koordinierten $C_3N_3Cl_3$ und die Abspaltung von HCl leicht gebildet werden kann. Für die Bildung von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ aus Cyanurchlorid und Cyanamid ist anzunehmen, dass die Reaktion analog verläuft, da Cyanamid beim Erhitzen über die Zwischenstufe Dicyandiamid $H_4C_2N_4$ zu Melamin trimerisiert [64].

Dass die Bildung von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ jedoch nicht über Amin-Zwischenstufen wie $C_3N_3Cl_2NH_2$ oder $HN(C_3N_3Cl_2)_2$ verlaufen muss, zeigt das Auftreten dieser Verbindung bei Umsetzungen von $C_3N_3Cl_3$ mit Reaktanten, die keinen Wasserstoff enthalten. Bei den Reaktionen mit den Carbodiimiden Li_2CN_2 und Na_2CN_2 , Lithiumnitridoborat Li_3BN_2 , Natriumdicyanamid $Na[N(CN)_2]$ oder Kaliumtetracyanoborat $K[B(CN)_4]$ liefern vermutlich die stickstoffhaltigen Anionen das zentrale N-Atom von $N(C_3N_3Cl_2)_3$. Ein möglicher Reaktionsablauf ist in Schema 2 exemplarisch für die Reaktion mit dem Carbodiimid-Ion gezeigt.



Schema 2 Möglicher Reaktionsverlauf für die Bildung von $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$ bei der Umsetzung von Cyanurchlorid mit Carbodiimiden.

Ungewöhnlich erscheint dagegen die Entstehung von $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$ bei der Reaktion von Cyanurchlorid mit Natriumcarbonat, die nur über die Spaltung eines Triazinrings möglich ist. Der erste Schritt bei dieser Reaktion ist vermutlich die Bildung eines Dichlorocyanurat-Ions unter Freisetzung von Cl^- und CO_2 . Wie massenspektrometrische Untersuchungen an Cyanurchlorid und verschiedenen Amino-chloro-s-triazinen gezeigt haben, zerfällt ADT unter Abspaltung eines Cyanamid-Ions (H_2NCN^+). Zusätzlich entsteht ein Fragment, das als Dimeres des Chlorcyans $\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{N}$ aufgefasst werden kann [86]. Ein ähnlicher Zerfall unter Abspaltung eines Cyanat-Ions wird daher für das Dichlorocyanurat-Ion angenommen. In Schema 3 ist der mögliche Reaktionsablauf für die Entstehung von $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$ bei der Reaktion von $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ mit Na_2CO_3 dargestellt.



Schema 3 Möglicher Reaktionsverlauf für die Bildung von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ bei der Umsetzung von Cyanurchlorid mit Carbonaten.

Da bei allen Reaktionen die Bildung von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ mit einer Gelb- bzw. Braunfärbung des umgebenden Materials verbunden ist, ist davon auszugehen, dass parallel weitere Umsetzungen stattfinden, die zu höher vernetzten Strukturen führen. Die Entstehung von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ aus $C_3N_3Cl_3$ und Na_2CO_3 bei relativ milden Bedingungen (200–250 °C) belegt, dass der s-Triazinring bereits bei niedriger Temperatur gespalten werden kann. Die treibende Kraft dieser Reaktion ist vermutlich die hohe Bildungsenthalpie von NaCl, da reine s-Triazine bis zu hohen Temperaturen stabil sind ($C_3N_3H_3$ ist z.B. stabil bis 600 °C [87]). Da bei den anderen durchgeführten Umsetzungen ebenfalls thermodynamisch stabile Nebenprodukte wie Alkalimetallsalze oder HCl entstehen, ist auch in diesen Fällen eine Spaltung des Cyanurkerns denkbar.

Das häufige Auftreten von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ lässt darauf schließen, dass dieses Intermediat von großer Bedeutung für die Bildung der in Kapitel 3.2 beschriebenen Kohlenstoffnitridmaterialien ist. Daher wurde die Verbindung in reiner Form hergestellt und ihr thermisches Verhalten näher untersucht.

Reindarstellung von $N(C_3N_3Cl_2)_3$

Um $N(C_3N_3Cl_2)_3$ in reiner Form zu erhalten, wurden Umsetzungen von 2-Amino-4,6-dichloro-s-triazin und Cyanurchlorid im Verhältnis 1:2 in Glasampullen durchgeführt. Die Ampullen wurden üblicherweise in einem Quarz- oder Glasofen für drei Tage auf 180 bis 200 °C erhitzt, wobei nach ca. 24 h die Bildung der für $N(C_3N_3Cl_2)_3$ charakteristischen farblosen Kristallnadeln beobachtet wurde. Gleichzeitig entstand bei diesen Reaktionen ein gelb-braunes Pulver. Um Reste der leichter flüchtigen Edukte zu entfernen, wurde das Rohprodukt anschließend in einer Sublimationsapparatur am Vakuum für ca. 5 h auf 100–120 °C erhitzt. Zur Abtrennung von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ von den anderen Nebenprodukten wurde das im heißen Teil der Sublimationsapparatur verbliebene Material unter Vakuum in eine Quarzampulle von ca. 10 cm Länge mit einer Verjüngung in der Mitte eingeschmolzen. Die Ampulle wurde im Temperaturgefälle 320 °C → RT erhitzt, wobei $N(C_3N_3Cl_2)_3$ in den kalten Teil sublimierte. Die Röntgen-Pulveraufnahme des sublimierten Produkts stimmte gut mit dem aus den Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm überein (Abb. 46). Das aufgenommene IR-Spektrum wies ausschließlich Absorptionsbanden auf, die von Vodak et al. für $N(C_3N_3Cl_2)_3$ berichtet wurden [39]. Abb. 47 zeigt das Schwingungsspektrum von $N(C_3N_3Cl_2)_3$, in Tabelle 10 ist die Zuordnung der beobachteten Banden zu möglichen Molekülschwingungen wiedergegeben. Zur Interpretation des Spektrums wurden v.a. Veröffentlichungen über Schwingungsspektren verschiedener substituierter s-Triazin-Derivate herangezogen [73,77,88-91]. Da einige Schwingungen stark von den vorhandenen Substituenten abhängen und z.T. einander widersprechende Interpretationen für beobachtete Absorptionsbanden veröffentlicht wurden, kann nicht in allen Fällen eine eindeutige Zuordnung getroffen werden. So wird beispielsweise die scharfe Bande von mittlerer Intensität bei ca. 800 cm^{-1} von vielen Autoren als eine für Triazinverbindungen charakteristische out-of-plane-Deformationsschwingung interpretiert [73,91-93]. Dagegen wird von Jones und Orville-Thomas [90] die Auffassung vertreten, dass diese Bande eher bei 730 cm^{-1} liegen müsste. Der Einfluss verschiedener Substituenten auf die Lage dieser Absorptionsbande wird von Heckle et al. am

Beispiel der Verbindungen $C_3N_3H_3$ ($734,8\text{ cm}^{-1}$), $C_3N_3Cl_3$ ($794,3\text{ cm}^{-1}$) und $C_3N_3(NH_2)_3$ (817 cm^{-1}) verdeutlicht [77].

Alternativ wurde auch die von Nohara et al. beschriebene Umsetzung von ADT und $C_3N_3Cl_3$ in Lösung durchgeführt [82]. Dabei wurde die Zielverbindung in Form eines schwerlöslichen weißen Pulvers erhalten. Da das Auftreten einer schwachen zusätzlichen Bande im IR-Spektrum jedoch auf eine Verunreinigung schließen ließ, wurde dieser Syntheseweg nicht weiter verfolgt.

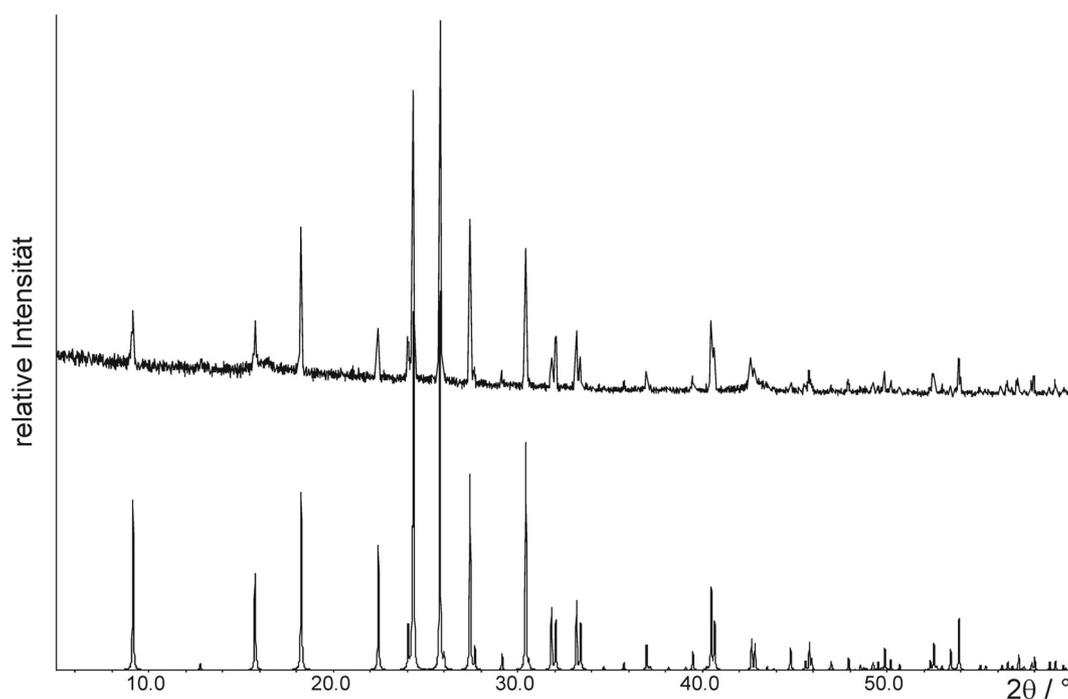


Abb. 46 Vergleich zwischen dem aus den Einkristalldaten simulierten (unten) und dem gemessenen Pulverdiffraktogramm (oben) von $N(C_3N_3Cl_2)_3$.

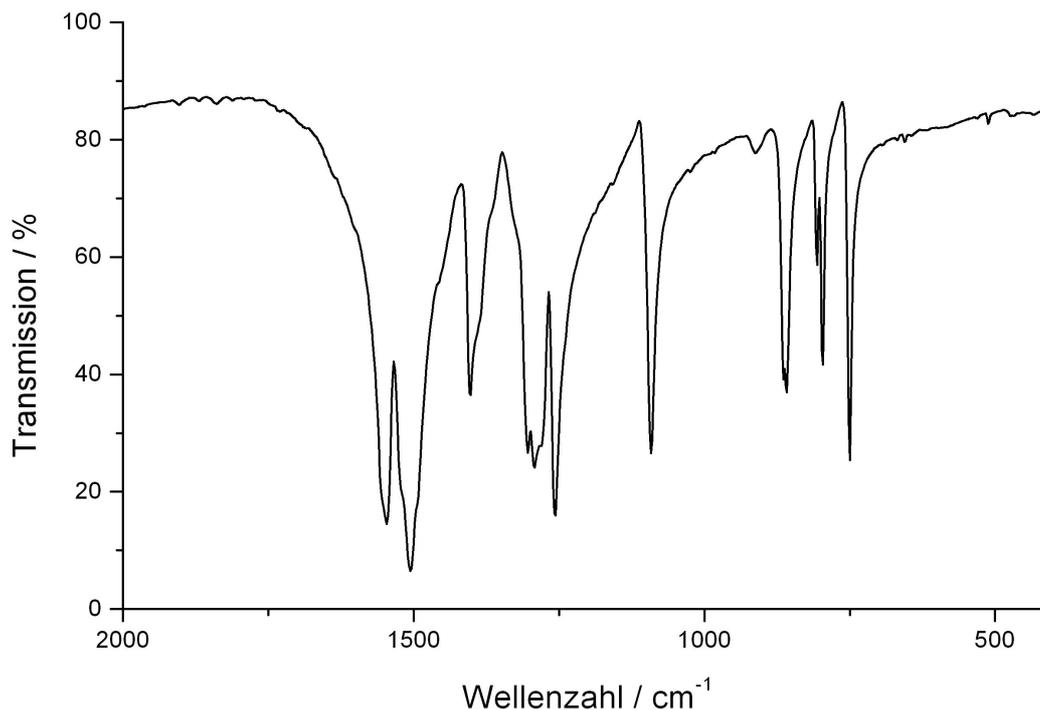


Abb. 47 IR-Spektrum von $N(C_3N_3Cl_2)_3$. Zur besseren Übersicht ist nur der Bereich von 2000 bis 400 cm^{-1} dargestellt.

Tabelle 10 Zuordnungsvorschläge für die Absorptionsbanden im IR-Spektrum von $N(C_3N_3Cl_2)_3$.

Wellenzahl / cm^{-1}	Intensität	Schwingung
1546	sst	$\nu_s(C_3N_3)$
1506	sst	$\nu_{as}(C_3N_3)$
1403	m	$\nu(C_3N_3)$
1304/1293 (Dublett)	st	$\nu_{as}(C_3N_3)$
1257	sst	$\nu(C_3N_3)$
1092	sst	$\nu_{as}(NC_3)$
858	m	$\delta(C_3N_3)$ oder $\nu_{as}(C-Cl)$
806/797 (Dublett)	m	$\gamma(C_3N_3)$ („out-of-plane“-Schwingung)
750	st	$\delta(C_3N_3)$ oder $\nu_s(NC_3)$
512	schw	$\nu(C-Cl)$

Thermisches Verhalten von $N(C_3N_3Cl_2)_3$

Das thermische Verhalten von TDTA wurde mit Hilfe einer TG/DTA-Messung im offenen System unter Ar-Atmosphäre sowie einer DTA-Messung in einer geschlossenen Quarzampulle untersucht.

Bei einer TG/DTA-Messung von TDTA (Abb. 48) im Temperaturbereich von RT–600 °C kommt es zwischen 200 und 360 °C zu einem Massenverlust von ca. 70 %, im weiteren Verlauf nimmt die Masse annähernd linear um weitere 10 % ab. In der DTA-Kurve tritt bei 360 °C ein schwacher endothermer Effekt auf. An den kalten Teilen der DTA-Apparatur wurden farblose nadelförmige Kristalle abgeschieden, die röntgenographisch als $N(C_3N_3Cl_2)_3$ identifiziert wurden. Die starke Abnahme der Probemasse zwischen 200 und 360 °C wird somit durch die Sublimation von TDTA hervorgerufen. Bei höheren Temperaturen kommt es zur Zersetzung von $N(C_3N_3Cl_2)_3$, die durch den endothermen Effekt bei 360 °C gekennzeichnet ist. Dabei entsteht neben flüchtigen Substanzen, deren Freisetzung zu einem Massenverlust von ca. 10 % führt, ein braunes röntgenamorphes Pulver.

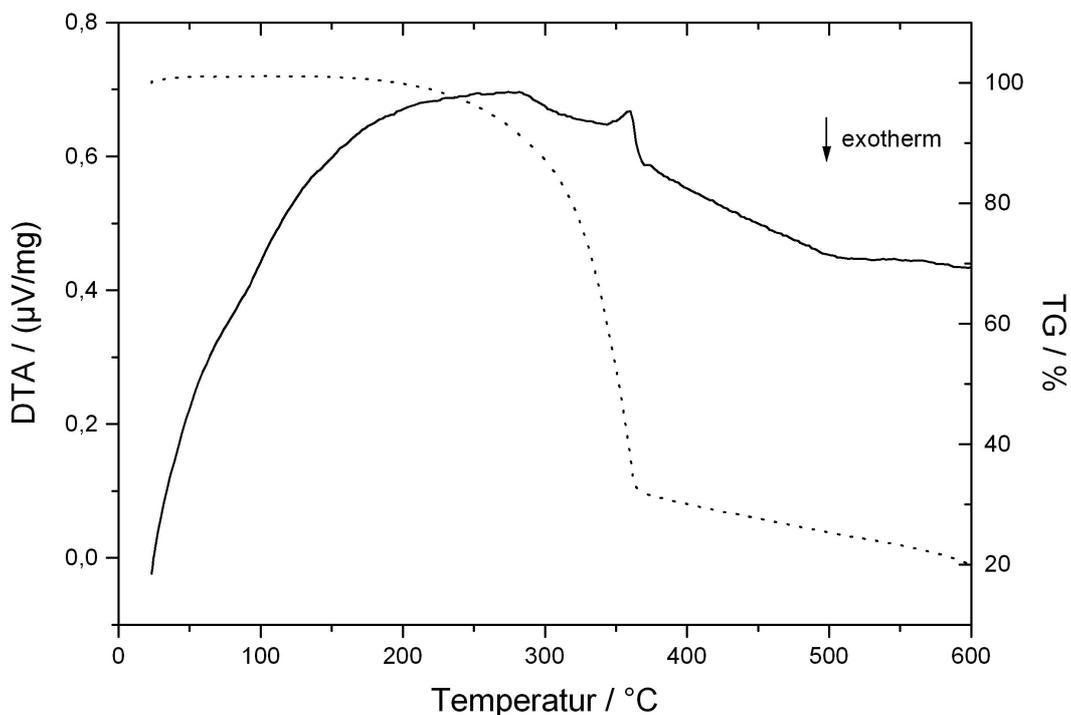


Abb. 48 DTA und TG der Zersetzung von TDTA im offenen System (durchgezogene Linie: DTA, gestrichelte Linie: TG).

Bei der thermischen Untersuchung von TDTA, das unter Vakuum in eine Quarzampulle eingeschmolzen wurde (Abb. 49), wird beim Aufheizen bei ca. 325 °C ein endothermer Effekt beobachtet. In der Abkühlkurve tritt bei 122 °C ein schwacher exothermer Effekt auf. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die DTA-Ampulle unter Schutzgasatmosphäre geöffnet und von dem braunen pulverförmigen Zersetzungs-

produkt ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Die Pulveraufnahme des schlecht kristallinen Materials wies Reflexe von Cyanurchlorid auf, so dass der exotherme Effekt in der DTA-Abkühlkurve vermutlich durch das Auskristallisieren von $C_3N_3Cl_3$ hervorgerufen wird. Die Tatsache, dass beim Aufheizen kein dem Schmelzen von Cyanurchlorid entsprechender Effekt beobachtet wird, spricht dafür, dass Cyanurchlorid erst bei der Zersetzung von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ gebildet wurde und nicht als Verunreinigung in der Probe enthalten war. Die Ampulle stand nach der Zersetzung unter Druck, was zeigt, dass auch gasförmige Reaktionsprodukte entstanden sind.

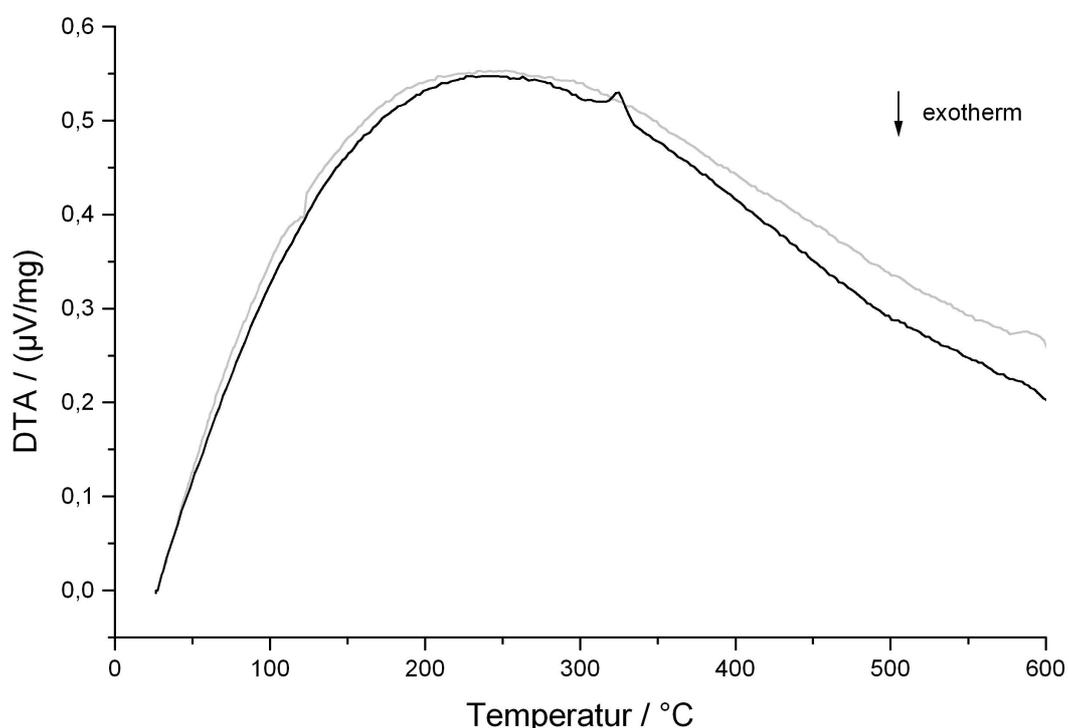


Abb. 49 DTA der Zersetzung von TDTA in einer Quarzglasampulle (schwarz: Aufheizkurve, grau: Abkühlkurve).

Außerdem wurde $N(C_3N_3Cl_2)_3$ in eine Quarzampulle eingeschmolzen und in einem Quarzofen mit Sichtfenster langsam erhitzt, um temperaturabhängige Veränderungen des Materials direkt beobachten zu können. Ab einer Temperatur von 320 °C konnte die Sublimation von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ unter Bildung größerer Kristallnadeln beobachtet werden. Bei 400–410 °C begann die sichtbare Zersetzung von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ unter Abscheidung eines gelb-braunen Materials sowie leuchtend gelber, plättchenförmiger Kristalle (Abb. 50). Nach ca. 15 min. bei 410 °C wurde die Probe auf RT abgekühlt und drei der plättchenförmigen Kristalle bei RT mit einem Einkristalldiffraktometer

untersucht. Diese konnten anhand der ermittelten Elementarzellen als Heptazinchlorid $C_6N_7Cl_3$ identifiziert werden.

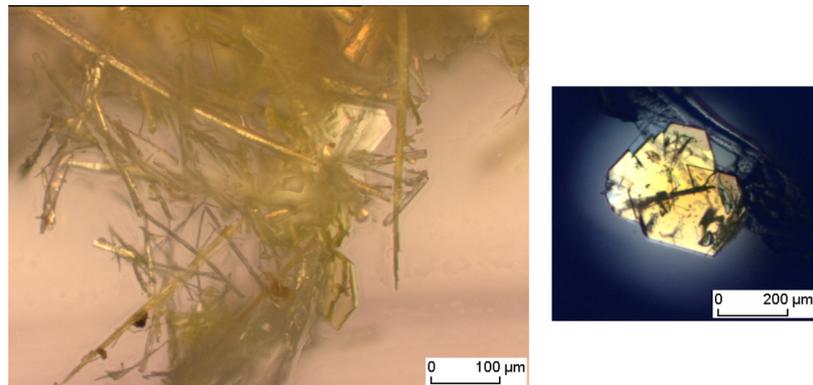


Abb. 50 links: Gemisch aus $N(C_3N_3Cl_2)_3$ - und $C_6N_7Cl_3$ -Kristallen nach der thermischen Zersetzung von $N(C_3N_3Cl_2)_3$, rechts: $C_6N_7Cl_3$ -Kristall.

Außerdem wurde eine Quarzampulle mit röntgenreinem TDTA für 32 h bei 400 °C zersetzt. Neben gelben Heptazinchloridkristallen wurde ein beigefarbenes Produkt erhalten. Auch hier konnte anhand eines Pulverdiffraktogramms dieses Materials (Abb. 51) die Entstehung von Cyanurchlorid bei der Zersetzung von TDTA bestätigt werden. Zusätzlich wurden Reflexe beobachtet, die keiner bekannten Phase zugeordnet werden konnten.

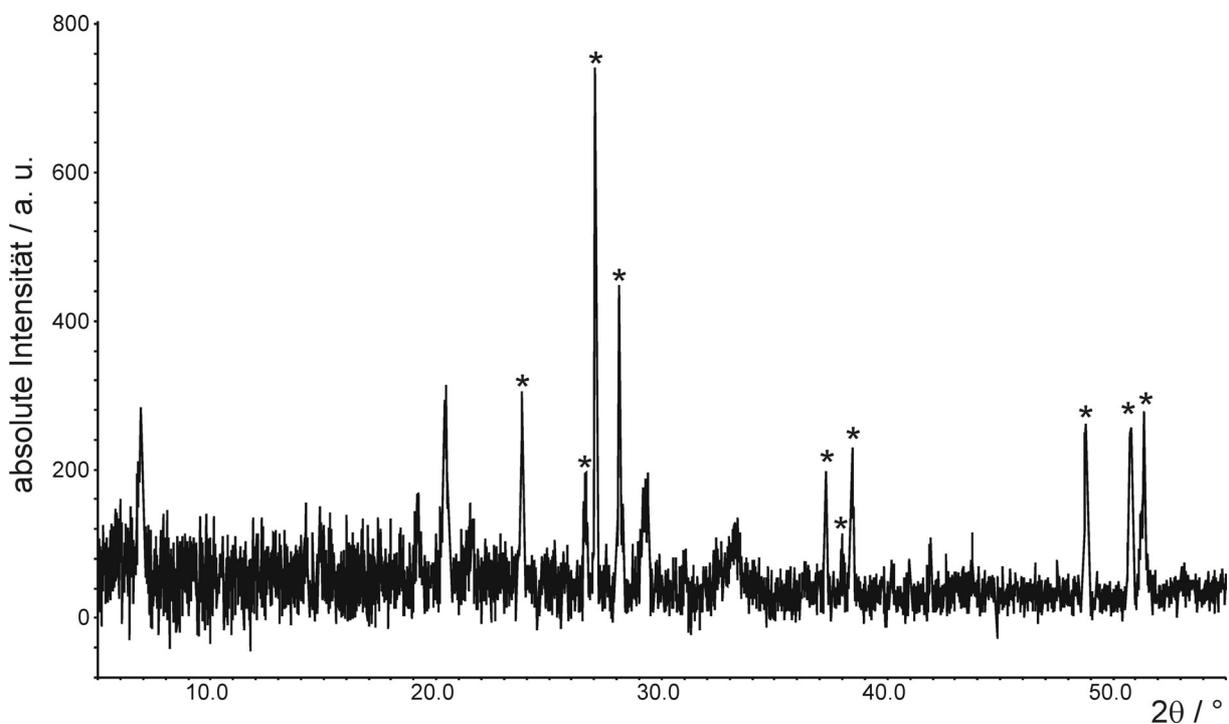
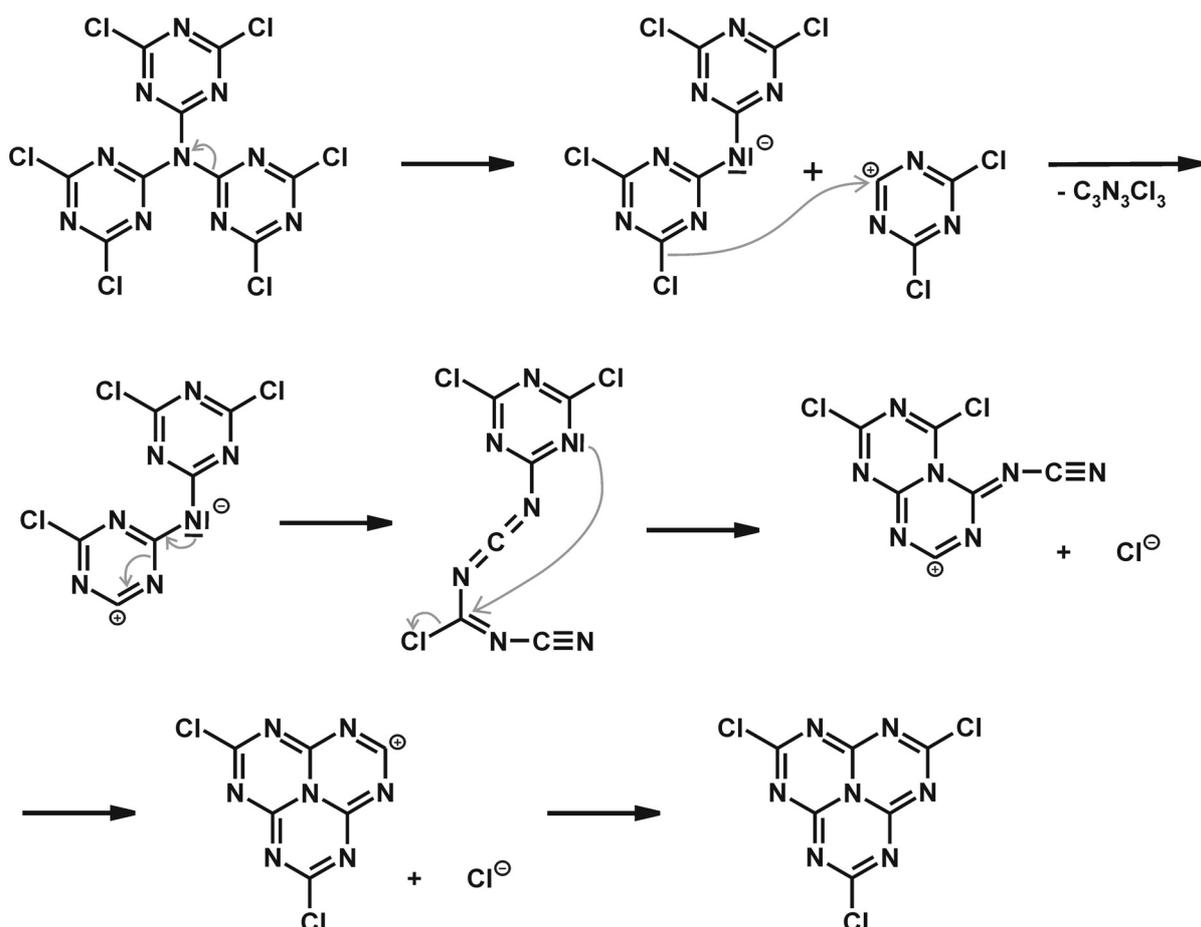


Abb. 51 Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsprodukts von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ nach 32 h bei 400 °C. Im Diagramm sind die Reflexe von Cyanurchlorid markiert.

Da sowohl Cyanurchlorid als auch Heptazinchlorid $C_6N_7Cl_3$ als Zersetzungsprodukte von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ nachgewiesen wurden, lässt sich für den thermischen Abbau von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ der in Schema 4 wiedergegebene Mechanismus formulieren. Die Bildung des kondensierten Tri-s-Triazin-Heterocyclus bei ca. 400 °C deutet auf eine höherer thermische Stabilität von Heptazin- gegenüber Triazineinheiten hin. Ähnliche Resultate wurden von Jürgens et al. [30,75] bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens von Melamin erhalten, das bei 450 °C unter Abspaltung von NH_3 zu Triamino-tri-s-triazin (Melem) $C_6N_7(NH_2)_3$ kondensiert. Da es bei der Zersetzung von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ gleichzeitig zur Bildung von braunem amorphem Material sowie mindestens einer weiteren kristallinen Phase (Abb. 51) kommt, ist davon auszugehen, dass parallel zum Zerfall in Triazin- und Heptazinchlorid weitere Reaktionen ablaufen.



Schema 4 Reaktionsmechanismus für den Zerfall von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ in $C_6N_7Cl_3$ und $C_3N_3Cl_3$.

3.3.3 Heptazin- bzw. Cyamelurchlorid $C_6N_7Cl_3$

Synthese

$C_6N_7Cl_3$ -Einkristalle von guter Qualität wurden zuerst bei der Umsetzung von Cyanurchlorid mit Natriumdicyanamid $Na[N(CN)_2]$ erhalten. Die Edukte wurden unter Ar-Atmosphäre im Verhältnis 1:3 miteinander verrieben und in eine Kieselglasampulle eingefüllt. Die Ampulle wurde unter Vakuum abgeschmolzen und in einem Simon-Müller-Ofen stehend langsam auf 250 °C erhitzt und diese Temperatur für 10 h gehalten. Anschließend wurde die Ampulle auf 390 °C erhitzt, für 40 h bei dieser Temperatur gehalten und innerhalb von 8 h wieder auf RT abgekühlt. Im unteren Teil der Ampulle bildete sich ein braunes Pulver, während am oberen Ende wenige gelbe, plättchenförmige Kristalle anfielen.

Röntgenographische Untersuchung

In dem Pulverdiffraktogramm, das von dem braunen Pulver im unteren Teil der Quarzampulle aufgenommen wurde, wurden nur Reflexe von NaCl beobachtet.

Ein gelber plättchenförmiger Kristall wurde auf einem Glasfaden befestigt und bei 220 K mit einem Einkristalldiffraktometer untersucht. Die Indizierung der gemessenen Reflexe ergab eine monokline C-zentrierte Elementarzelle mit den Gitterparametern $a = 23,194(4) \text{ \AA}$, $b = 13,488(1) \text{ \AA}$, $c = 20,634(3) \text{ \AA}$, $\beta = 118,38(2)^\circ$ und $V = 5680(1) \text{ \AA}^3$. Mit Hilfe der Programme SHELXS und SHELXL des Programmpakets SHELX-97 [83] wurde die Struktur in der Raumgruppe $C 2/c$ gelöst und verfeinert, wobei alle Atome anisotrop verfeinert werden konnten. Da das Vorliegen von drei kristallographisch unterschiedlichen $C_6N_7Cl_3$ -Molekülen in der asymmetrischen Einheit und die großen Gitterparameter auf eine fehlerhafte Bestimmung der Elementarzelle oder übersehene Symmetrieelemente hindeuten können, wurde die Strukturlösung mit der Funktion *calc addsym* des Programms Platon [94] überprüft. Es wurden jedoch keine Hinweise auf eine kleinere Elementarzelle oder zusätzliche Symmetrieelemente gefunden. Weitere Daten zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 11 angegeben, Tabelle 12 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter können Tabelle 35 (s. Anhang) entnommen werden.

Tabelle 11 Daten zur Strukturbestimmung von Heptazinchlorid.

Summenformel	$C_6N_7Cl_3$
Molmasse	276,48 g/mol
Messtemperatur	220(2) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C 2/c$ (Nr. 15)
Zellparameter	$a = 23,194(4) \text{ \AA}$ $b = 13,488(1) \text{ \AA}; \beta = 118,38(2)^\circ$ $c = 20,634(3) \text{ \AA}$
Zellvolumen; Z	$5680(1) \text{ \AA}^3; 24$
Röntgenographische Dichte	$1,940 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$0,947 \text{ mm}^{-1}$
Kristallgröße, Farbe	$0,54 \times 0,34 \times 0,08 \text{ mm}^3$, gelb
Messbereich	$2,00 \leq 2\theta \leq 24,03^\circ$
Indexbereich	$-26 \leq h \leq 26; -15 \leq k \leq 15; -23 \leq l \leq 23$
Gemessene Reflexe	25070
Symmetrieunabhängige Reflexe	4362 ($R_{\text{int}} = 0,0820$)
Vollständigkeit des Datensatzes	97,2 % (bis $\theta = 24,03^\circ$)
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	4362 / 0 / 433
Goodness of fit	1,121
R-Werte (für $I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0658; wR_2 = 0,1513$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0775; wR_2 = 0,1555$
Max. und min. Restelektronendichte	0,655 und $-0,418 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$

Tabelle 12 Ausgewählte Bindungslängen (in \AA) und -winkel (in $^\circ$) sowie intermolekulare N...Cl-Abstände in $C_6N_7Cl_3$.

N*-C (innen)	1,378(7) – 1,407(7)
N-C (außen)	1,297(8) – 1,342(7)
C-Cl	1,711(5) – 1,722(6)
N...Cl (zwischen 2 Schichten)	3,059(5)
N...Cl (in einer Schicht)	3,048(5) – 3,105(5)
C-N*-C	118,9(5) – 121,2(5)
C-N-C	114,3(5) – 115,9(5)
N...Cl-C	151,11(1) – 162,30(1)

N*: zentrales Stickstoffatom

Strukturbeschreibung

In der Kristallstruktur sind ausschließlich Moleküle von $C_6N_7Cl_3$ vorhanden, die in Form von Schichten angeordnet sind, die parallel zur ab -Ebene verlaufen (Abb. 52). Die $C_6N_7Cl_3$ -Moleküle sind innerhalb der Schichten nicht koplanar zur Schichtebene orientiert, sondern schließen mit ihr einen Winkel von ca. 70° ein. Aufgrund der Delokalisierung der 12 π -Elektronen, die ringförmig um das zentrale N-Atom angeordnet sind, sind die äußeren C–N-Abstände kürzer als die Bindungen, die von dem zentralen Stickstoffatom ausgehen. Wie in $HN(C_3N_3Cl_2)_2 \cdot C_3N_3Cl_3$ und $N(C_3N_3Cl_2)_3$ treten auch in der Struktur von Heptazinchlorid die für azaaromatische Verbindungen typischen kurzen $N \cdots Cl$ -Kontakte auf [84,85]. Zwischen zwei benachbarten Molekülschichten treten mit $3,059(5)$ Å mit die kürzesten intermolekularen $N \cdots Cl$ -Abstände dieser Kristallstruktur auf. Innerhalb einer Schicht bilden die Moleküle eine trigonal erscheinende Struktur, in der sie um pseudo-dreizählige Achsen angeordnet sind (Abb. 53). In dieser Anordnung sind ebenfalls kurze $N \cdots Cl$ -Abstände ($3,048(5) - 3,105$ Å) zu beobachten.

Die Verbindung $C_6N_7Cl_3$ wurde im Jahr 2002 von Kroke et al. erstmals kristallographisch nachgewiesen [38]. In der Kristallstruktur lagen neben der Zielverbindung noch Aceton- und Diethylethermoleküle vor, so dass abwechselnd lösemittelhaltige und lösemittelfreie Schichten aufeinander folgen. Die Anordnung der Moleküle innerhalb der lösemittelfreien Schichten weist große Ähnlichkeit mit der in reinem Heptazinchlorid auf, und auch die für die $C_6N_7Cl_3$ -Moleküle ermittelten Bindungslängen und -winkel stimmen in beiden Strukturen im Rahmen der Standardabweichungen überein.

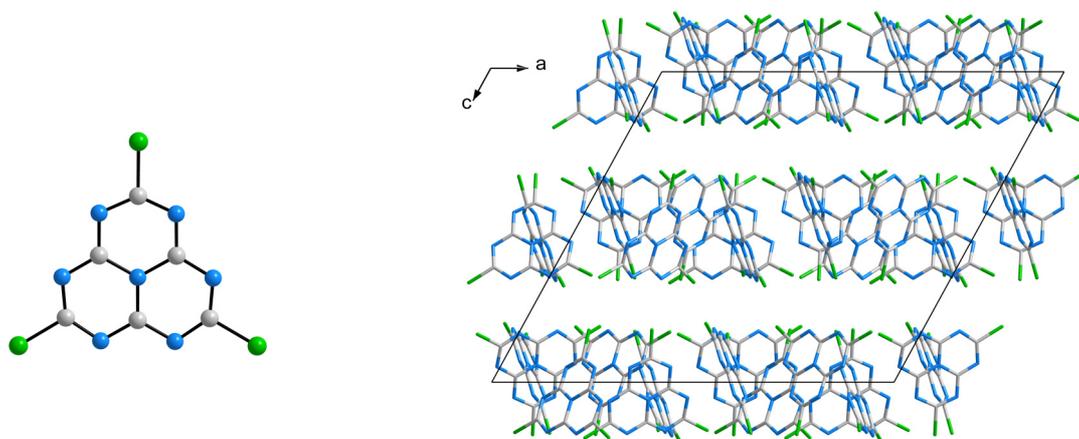


Abb. 52 Molekülstruktur (links) und Elementarzelle (rechts) von $C_6N_7Cl_3$.

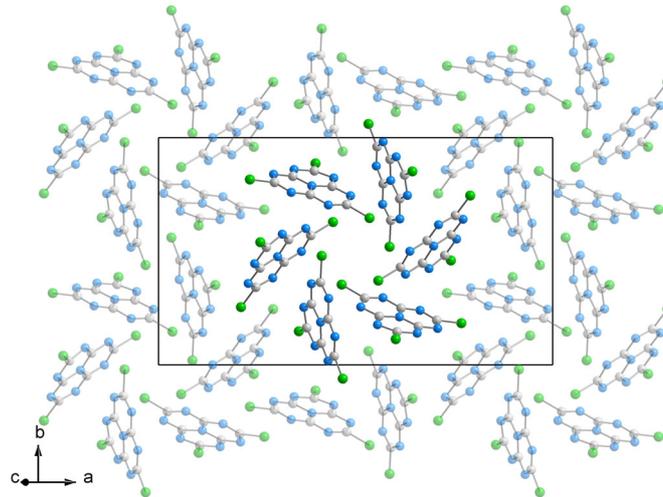
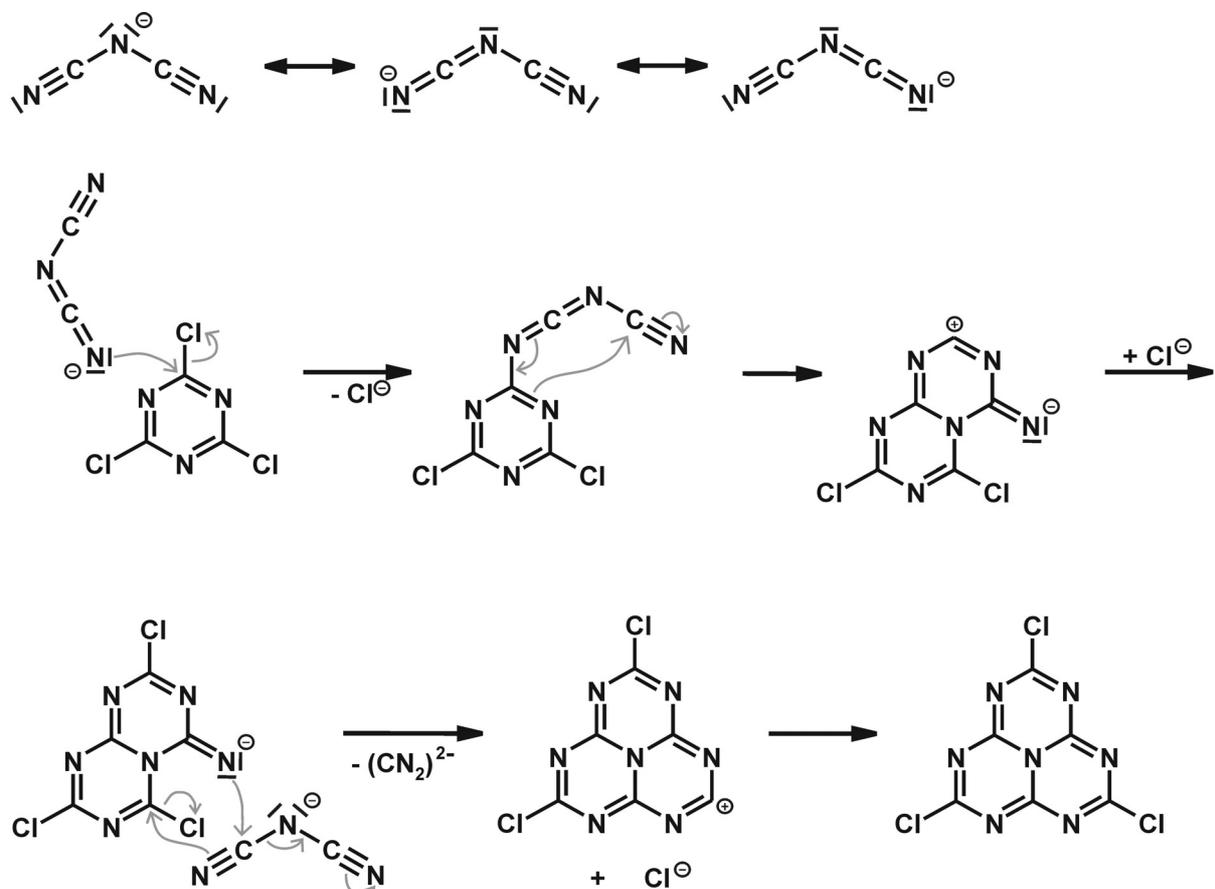


Abb. 53 Ausschnitt aus einer Schicht von $C_6N_7Cl_3$ -Molekülen, Blick auf die ab -Ebene.

Bildung von $C_6N_7Cl_3$

Schema 5 zeigt einem möglichen Reaktionsablauf für die Bildung von Heptazinchlorid aus Cyanurchlorid und Dicyanamid-Ionen.



Schema 5 Reaktionsmechanismus für die Bildung von $C_6N_7Cl_3$ aus $C_3N_3Cl_3$ und Dicyanamid-Ionen.

Die Anwesenheit von Dicyanamid-Ionen ist für die Bildung von Heptazinchlorid jedoch nicht erforderlich, da die Verbindung auch bei anderen Umsetzungen erhalten wurde: Neben der in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Entstehung von $C_6N_7Cl_3$ bei der thermischen Zersetzung von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ wurden Heptazinchloridkristalle auch bei Reaktionen von Li_3N , Li_3BN_2 , $NaNO_3$ bzw. Na_2CO_3 mit Cyanurchlorid erhalten. Die Reaktionsbedingungen, unter denen Heptazinchlorid erhalten wurde, sind in Tabelle 13 angegeben. Bei allen Reaktionsgemengen, mit Ausnahme von $NaNO_3$ mit $C_3N_3Cl_3$, wurde auch die Entstehung von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ nachgewiesen, so dass die Bildung von $C_6N_7Cl_3$ über $N(C_3N_3Cl_2)_3$ als Zwischenstufe plausibel erscheint.

Tabelle 13 Reaktionsgemische und -bedingungen, bei denen die Bildung von $C_6N_7Cl_3$ beobachtet wurde.

Edukte / Stoffmengenverhältnis	Reaktionstemperatur	Reaktionsdauer
$Na[N(CN)_2]$, $C_3N_3Cl_3$ / 3:1	390 °C	40 h
$N(C_3N_3Cl_2)_3$	410 °C	0,25 h
Li_3N , $C_3N_3Cl_3$ / 1:1	480 °C	30 h
Li_3BN_2 , $C_3N_3Cl_3$ / 1:1	550 °C	24 h
	600 °C	24 h
$NaNO_3$, $C_3N_3Cl_3$ / 1:3	300 °C	50 h
Na_2CO_3 , $C_3N_3Cl_3$ / 1:3	300 °C	50 h

3.3.4 Tris-(dichloro-heptazinyl)-amin $N(C_6N_7Cl_2)_3$ – ein Strukturvorschlag

Röntgenographische Untersuchung

Bei der pulverdiffraktometrischen Untersuchung einer Probe des CN_x -Materials, das aus H_2NCN und $C_3N_3Cl_3$ bei 500 °C erhalten wurde, traten Beugungsreflexe auf, die auf eine kristalline Verbindung mit trigonal *R*-zentrierter Raumgruppe hindeuteten (vgl. Kapitel 3.2.2). Das gleiche Reflexmuster trat bei dem Produkt einer Umsetzung von Li_3BN_2 mit $C_3N_3Cl_3$ (480 °C für 450 h) auf. Auch die unbekanntenen Reflexe, die bei der röntgenographischen Untersuchung des Produkts der Zersetzung von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ bei 400 °C auftraten (vgl. Abb. 51), können dieser kristallinen Phase zugeordnet werden. Da das Kohlenstoffnitridmaterial der Mikro- und Nanoröhrchen

nachweislich amorph ist, handelt es sich vermutlich um eine weitere kristalline Zwischenstufe, die erst bei höheren Temperaturen ab 400 °C gebildet wird und für die nur die Elemente C, N und Cl in Frage kommen, da diese in allen drei Reaktionsgemengen vorhanden waren. Die Elementarzelle, die durch Indizierung des Diffraktogramms des Reaktionsprodukts aus H_2NCN und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ ermittelt wurde, hat hinsichtlich ihrer Symmetrie und der Größenordnung der Gitterkonstanten Ähnlichkeit mit der von $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$ (vgl. Tabelle 14). Es scheint daher naheliegend, dass es sich hierbei ebenfalls um ein tertiäres Amin NR_3 mit drei gleichen Substituenten und D_3 -Symmetrie handelt.

Tabelle 14 Vergleich von Symmetrie und Gitterparametern der Elementarzellen von $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$ und der unbekanntenen Zwischenphase.

	$\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$	unbekannte Phase
Raumgruppe bzw. Bravais-Typ	$R \bar{3}$	trigonal R
$a / \text{Å}$	19,335(2)	25,608(3)
$c / \text{Å}$	7,5841(7)	7,002(1)
$V / \text{Å}^3$	2455,4(4)	3976,7(7)

Die größere a -Gitterkonstante deutet auf Substituenten hin, die größer sind als die Dichloro-*s*-triazin-Liganden von $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$. Da sich Heptazinchlorid $\text{C}_6\text{N}_7\text{Cl}_3$, wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben, im Temperaturbereich um 400 °C aus $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$ bzw. verschiedenen cyanurchloridhaltigen Reaktionsgemengen bildet, erscheint das Vorliegen von Dichloroheptazin-Resten denkbar, so dass für die neue kristalline Zwischenverbindung die Summenformel $\text{N}(\text{C}_6\text{N}_7\text{Cl}_2)_3$ resultieren würde.

Um diese Annahme zu überprüfen, wurde ein Strukturmodell unter Verwendung der ermittelten Gitterparameter für diese Verbindung in der Raumgruppe $R \bar{3}$ entworfen. Ausgehend von den Lageparametern von $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$ wurde mit dem Programm Diamond [95] durch Verschieben und Hinzufügen von Atomen eine hypothetische Kristallstruktur für $\text{N}(\text{C}_6\text{N}_7\text{Cl}_2)_3$ konstruiert. Die Struktur wies physikalisch sinnvolle intra- und intermolekulare Abstände und Winkel auf, sowie eine theoretische röntgenographische Dichte von $1,847 \text{ g/cm}^3$. Diese liegt in der Größenordnung der Dichte von $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$ ($1,870 \text{ g/cm}^3$) und bestätigt somit ebenfalls die Glaubhaftigkeit des aufgestellten Strukturmodells. Die Atomlagen dieser hypothetischen Struktur wurden für eine Rietveld-Verfeinerung mit dem Programmpaket FullProf / WinPLOTR [96] verwendet. Die Verfeinerung wurde anhand des Röntgen-

Pulverdiffraktogramms des Produkts aus H_2NCN und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ durchgeführt, wobei der Bereich zwischen $27,0$ und $28,4^\circ$ nicht berücksichtigt wurde, da hier möglicherweise ein breiter Reflex einer weiteren Phase mit geringer Kristallinität das Diffraktogramm überlagert (Abb. 54). Zunächst wurden nur Profilparameter, Gitterkonstanten und Untergrund verfeinert und anschließend die Lageparameter der beiden Cl-Atome der asymmetrischen Einheit freigegeben. Die verfeinerten Cl-Lagen befanden sich ober- bzw. unterhalb der Heterocyclusebene, was auf ein stärkeres Verkippen der Heptazin-Liganden schließen ließ. Da eine freie Verfeinerung der übrigen Lageparameter nicht erfolgreich war, wurden die Atompositionen des Heptazinkerns wiederum mit Hilfe des Programms Diamond angepasst und anschließend die resultierende Verzerrung mit der Funktion *scale and position* des Programms WinCrystals [97] ausgeglichen. Die anschließende Verfeinerung unter Verwendung der neuen Atomlagen konvergierte mit niedrigeren R-Faktoren, eine freie Verfeinerung der Lageparameter der leichteren Atome war jedoch auch mit den verbesserten Startwerten nicht möglich. Daher wurden für 18 Bindungslängen und 27 Winkel mit den Funktionen *soft distance constraints* und *soft angle constraints* des Programms FullProf Werte vorgegeben, die den Kristallstrukturen von $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$ und $\text{C}_6\text{N}_7\text{Cl}_3$ entnommen wurden. Die vorgegebenen Standardabweichungen betragen für alle Abstände $0,01 \text{ \AA}$ und für alle Winkel $0,3^\circ$. Die anschließende Verfeinerung der Struktur unter Freigabe der Lageparameter führte zu einer leichten Verzerrung der Heptazinringe und konvergierte mit den R-Faktoren $R_{\text{Bragg}} = 14,6 \%$ und $R_{\text{F}} = 12,6 \%$. Weitere Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind in Tabelle 15 angegeben. In Tabelle 16 sind Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter aufgeführt und Tabelle 17 enthält Abstände und Winkel.

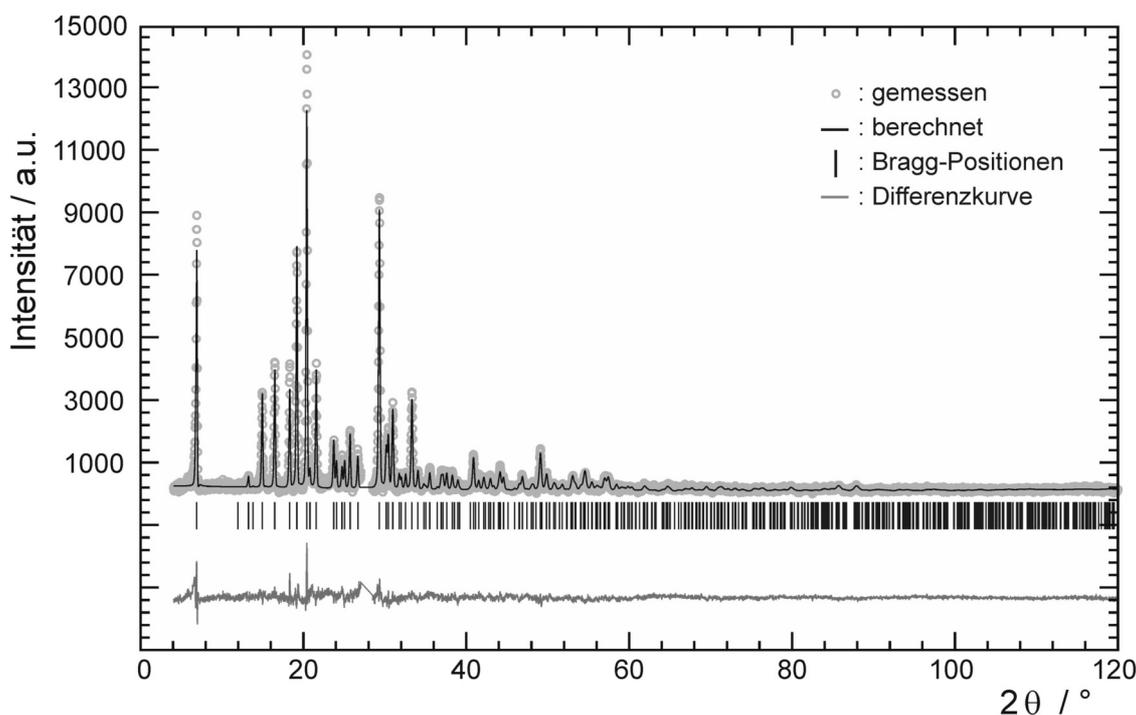


Abb. 54 Gemessenes und berechnetes Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $N(C_6N_7Cl_2)_3$ mit Reflexlagen und Differenzkurve nach der Rietveld-Verfeinerung.

Tabelle 15 Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von $N(C_6N_7Cl_2)_3$.

Summenformel	$N(C_6N_7Cl_2)_3$
Molmasse	737,06 g/mol
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$ (Nr. 148)
Zellparameter	$a = 25,600(2) \text{ \AA}$ $c = 7,0016(7) \text{ \AA}$
Zellvolumen; Z	$3973,8(6) \text{ \AA}^3$; 6
Röntgenographische Dichte	$1,848 \text{ g/cm}^3$
Diffraktometer	Stoe-STADI P
Strahlung	$Cu-K_{\alpha 1}$
Messbereich	$4^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$
Messtemperatur	RT
Anzahl der verfeinerten Profilpunkte	5800
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1405
Anzahl der verfeinerten Parameter	61
davon Profilparameter	10
davon intensitätsabhängige	46
R_p / R_{wp}	17,3 % / 26,3 %
R_{Bragg} / R_F	14,6 % / 12,6 %
χ^2	23,55

Tabelle 16 Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter von $N(C_6N_7Cl_2)_3$.

Atom	x	y	z	B_{iso}^*
Cl(1)	0,7534(4)	0,0320(4)	0,089(1)	1,5
Cl(2)	0,9173(4)	-0,2954(4)	0,558(1)	1,5
N(1)	0	0	0,218(7)	2,0
N(2)	0,0828(5)	-0,0073(6)	0,169(4)	2,0
N(3)	0,1786(4)	0,0602(7)	0,263(3)	2,0
N(4)	0,0958(4)	0,071(1)	0,353(3)	2,0
N(5)	0,1942(6)	0,140(1)	0,445(4)	2,0
N(6)	0,1624(4)	-0,0168(7)	0,049(4)	2,0
N(7)	0,2618(6)	0,0535(8)	0,147(3)	2,0
N(8)	0,2796(5)	0,128(1)	0,351(3)	2,0
C(1)	0,0350(6)	0,0636(4)	0,773(3)	2,0
C(2)	0,1407(4)	0,0136(9)	0,144(4)	2,0
C(3)	0,1551(4)	0,0934(9)	0,344(4)	2,0
C(4)	0,2412(4)	0,085(1)	0,240(4)	2,0
C(5)	0,2481(4)	0,1457(8)	0,456(3)	2,0
C(6)	0,2220(4)	0,0098(9)	0,035(4)	2,0

* Da die Verfeinerung der isotropen Auslenkungsparameter nicht zu sinnvollen Ergebnissen führte, wurden die hier angegebenen Werte vorgegeben.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Kristallstruktur ist aus $N(C_6N_7Cl_2)_3$ -Molekülen aufgebaut, die analog zur Struktur von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ zu Säulen parallel zur *c*-Achse gestapelt sind. Wie Abb. 55 zeigt, sind in der verfeinerten Struktur die Dichloroheptazin-Reste etwas stärker verkippt als in dem zuerst verwendeten, hypothetischen Strukturmodell.

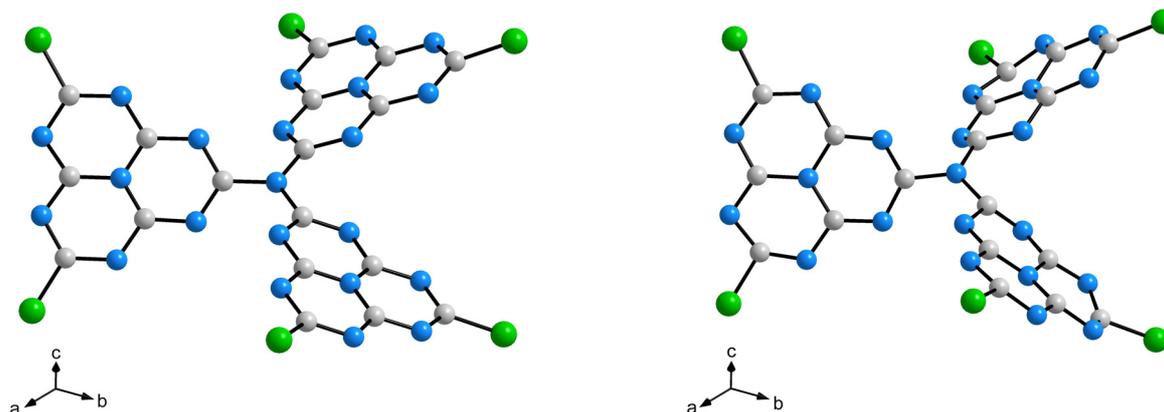


Abb. 55 Vergleich des hypothetischen (links) und verfeinerten (rechts) Strukturmodells für $N(C_6N_7Cl_2)_3$; beide Moleküle sind in der gleichen räumlichen Orientierung gezeichnet.

Wie die in Tabelle 17 angegebenen Abstände und Winkel belegen, ist das verfeinerte Modell gegenüber dem hypothetischen etwas verzerrt und die Heptazinringe sind nicht ganz planar. Weiterhin fällt auf, dass bei den Lageparametern der Atome die Standardabweichungen der *z*-Komponenten signifikant größer sind als die der *x*- und *y*-Komponenten. Als Ursache dafür kommt eine fehlerhafte Bestimmung Elementarzelle in Betracht, d.h. die tatsächliche Länge der *c*-Achse ist möglicherweise ein Mehrfaches der hier verwendeten. Daher wurden die möglichen Reflexlagen für trigonale, *R*-zentrierte Elementarzellen mit $c = 7,0 \text{ \AA}$ und $c = 14,0 \text{ \AA}$ simuliert und mit dem gemessenen Diffraktogramm verglichen (Abb. 56). Bei Beugungswinkeln von $7,5^\circ$ bzw. $21,0^\circ$ sind sehr intensitätsschwache Reflexe erkennbar, die möglicherweise auf eine Überstruktur hindeuten. Aufgrund der geringen Reflexintensität und da Fehler bei der Hintergrundkorrektur ganz nicht ausgeschlossen werden können, lässt sich anhand der vorliegenden Messdaten jedoch nicht eindeutig klären, ob die ermittelte Elementarzelle korrekt ist.

Tabelle 17 Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) von $N(C_6N_7Cl_2)_3$.

C–Cl	1,69(2) – 1,72(3)	Cl–C–N	109(2) – 117(2)
C–N*	1,414(9)	C–N*–C	120(1)
C–N [#]	1,38(3) – 1,41(1)	C–N [#] –C	116(3) – 122(2)
C–N	1,30(2) – 1,34(3)	C–N–C	107(3) – 120(2)
		N [#] –C–N	114(3) – 121(2)
		N–C–N	117(3) – 123(2)
		N–C(–Cl)–N	126(2) – 135(3)

N*: zentrales N-Atom desamins

N[#]: zentrales N-Atom des Heptazinrings

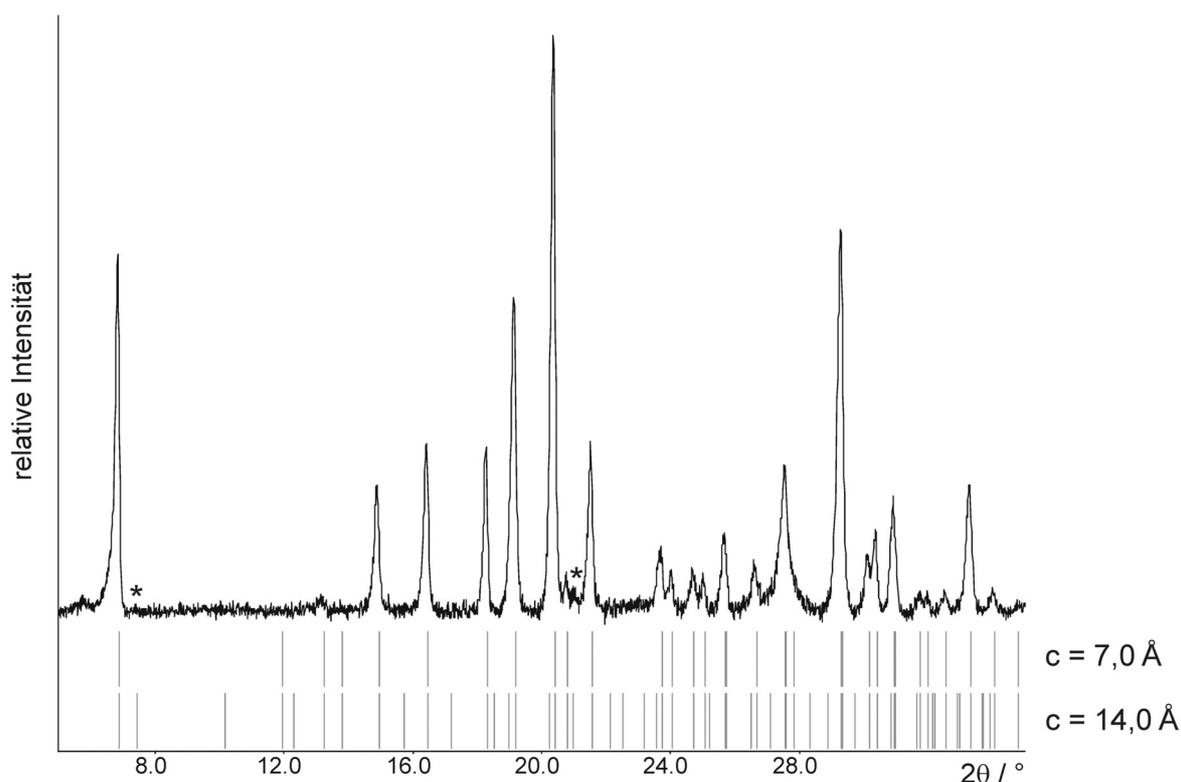


Abb. 56 Vergleich des gemessenen Röntgen-Pulverdiffraktogramms von $N(C_6N_7Cl_2)_3$ (schwarz) mit simulierten Reflexlagen für $c = 7,0$ bzw. $14,0$ Å (grau). Die Reflexe, die möglicherweise auf eine Verdopplung der c -Achse hindeuten, sind mit * markiert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es sich bei der hier untersuchten kristallinen Zwischenstufe mit großer Wahrscheinlichkeit um ein tertiäres Amin der Formel $N(C_6N_7Cl_2)_3$ handelt. Das entwickelte Strukturmodell für diese Verbindung steht im Einklang mit den vorliegenden röntgenographischen Daten, wie anhand einer Rietveld-Verfeinerung gezeigt werden konnte. Es finden sich jedoch Hinweise

auf das Vorliegen einer Überstruktur, so dass möglicherweise eine gemittelte Struktur erhalten wurde. Um diese Frage abschließend klären zu können, wären röntgenographische Untersuchungen an einer besser kristallinen Probe oder einem Einkristall von $N(C_6N_7Cl_2)_3$ nötig. Da bei Reaktionstemperaturen von über 400 °C, die offenbar für die Bildung dieser Verbindung nötig sind, hauptsächlich amorphe Kohlenstoffnitridmaterialien gebildet werden, war es jedoch nicht möglich, eine größere Menge dieser Substanz zu isolieren.

3.3.5 Zusammenfassung

Die Zwischenstufen $HN(C_3N_3Cl_2)_2$ und $N(C_3N_3Cl_2)_3$, die im Temperaturbereich zwischen 140 und 300 °C isoliert wurden, scheinen auf den ersten Blick die Strukturmodelle für $g-C_3N_4$ auf Basis von *s*-Triazineinheiten [19,31,39] zu bestätigen, da sie die Verknüpfung von zwei bzw. drei Triazinresten über ein zentrales N-Atom belegen. Bei Temperaturen um 400 °C kommt es dagegen vermehrt zur Bildung von Heptazinchlorid $C_6N_7Cl_3$, sowohl aus verschiedenen cyanurchloridhaltigen Reaktionsgemengen als auch bei der thermischen Zersetzung von reinem $N(C_3N_3Cl_2)_3$. Diese Ergebnisse bestätigen die höhere thermodynamische Stabilität von Heptazin gegenüber Triazinheterocyclen und geben Anlass zu der Vermutung, dass sich der Anteil der Heptazinbaugruppen in den Reaktionsgemischen mit zunehmender Temperatur und Reaktionsdauer erhöht. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Reaktionsprodukten, die aus Umsetzungen bei 400–500 °C erhalten wurden, deuten auf das Vorliegen einer weiteren kristallinen Phase im System C/N/Cl hin. Das beobachtete Beugungsmuster lässt sich durch das Strukturmodell eines tertiären Amins der Summenformel $N(C_6N_7Cl_2)_3$ erklären, in dem drei Dichloroheptazinreste über ein zentrales N-Atom verbunden sind. Diese Verbindung könnte somit als Zwischenstufe beim Aufbau polymerer Netzwerke aus Heptazineinheiten interpretiert werden.

Auffällig sind die Parallelen zwischen den hier vorgestellten Zwischenstufen im System C/N/Cl und den kristallinen Phasen, die bei der Kondensation von Melamin auftreten (Abb. 57): In beiden Fällen wird zunächst eine Verknüpfung von Triazinringen beobachtet, wobei Melam $HN[C_3N_3(NH_2)_2]_2$ nur in kleinen Mengen unter genau abgestimmten Reaktionsbedingungen isoliert werden konnte [98],

während $N(C_3N_3Cl_2)_3$ über einen größeren Temperaturbereich stabil zu sein scheint. Im weiteren Reaktionsverlauf kommt es offenbar nicht zu einer weiteren Vernetzung der Triazineinheiten, sondern zur Kondensation dieser Heterocyclen unter Bildung der Heptazinverbindungen Melem $C_6N_7(NH_2)_3$ [75] bzw. Heptazinchlorid $C_6N_7Cl_3$. Wird die Reaktionstemperatur noch weiter gesteigert, bilden sich Strukturen aus vernetzten Heptazineinheiten, wobei bei der Polykondensation von Melamin planare, eindimensionale Ketten des Polymers Melon $[C_6N_7(NH_2)(NH)]_n$ [44] gebildet werden, während bei Metathesereaktionen ausgehend von Cyanurchlorid mit dem tertiären Amin $N(C_6N_7Cl_2)_3$ eine molekulare Verbindung entsteht. Die „propellerförmige“ Anordnung der Dichloroheptazinreste in $N(C_6N_7Cl_2)_3$ resultiert vermutlich aus der Abstoßung zwischen freien Elektronenpaaren von N-Atomen benachbarter Heptazinreste und stellt möglicherweise einen Strukturausschnitt aus den erst vor kurzem veröffentlichten, gewellten Strukturmodellen für C_3N_4 aus Heptazineinheiten dar [40].

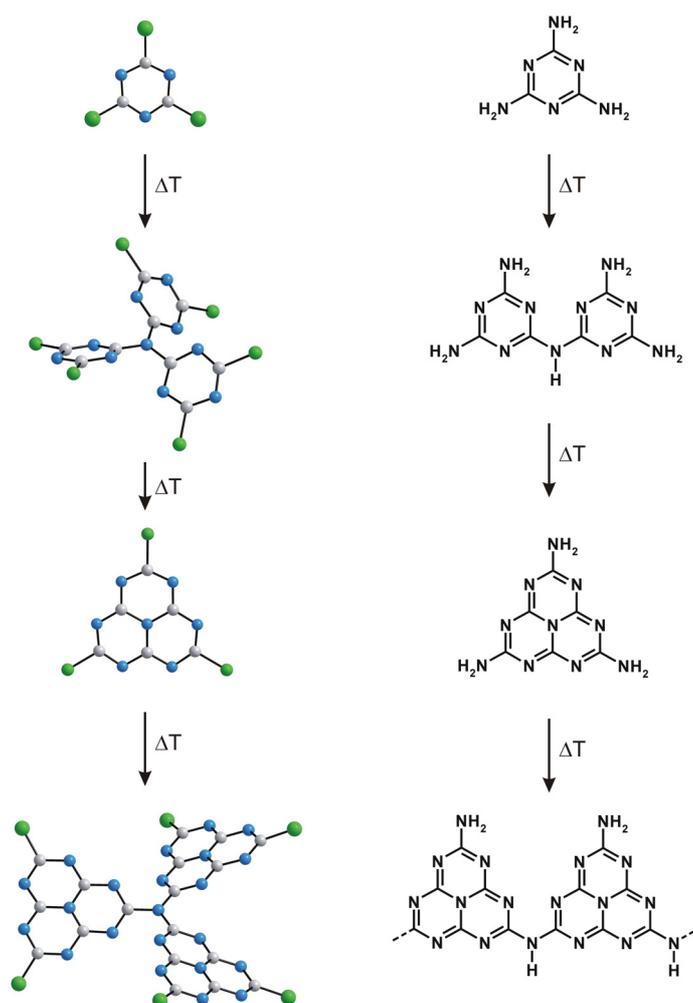


Abb. 57 Kristalline Zwischenstufen bei Metathesereaktionen ausgehend von Cyanurchlorid (links) und bei der Pyrolyse von Melamin (rechts).

3.4 Untersuchungen zum Reaktionsablauf

Um eine Übersicht über den gesamten Reaktionsablauf zu gewinnen, wurden Gemenge aus Li_3N und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ bzw. Li_3BN_2 und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ auf Temperaturen zwischen 150 und 600 °C erhitzt und anschließend die Änderungen der optischen Eigenschaften untersucht sowie die Zusammensetzungen der Proben anhand von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen abgeschätzt.

Es wurden je 200 mg von äquimolaren Gemengen aus Cyanurchlorid und Lithiumnitrid bzw. -nitridoborat unter Schutzgas in Quarzampullen gefüllt, diese unter Vakuum abgeschmolzen und in Quarzöfen für 24 h auf eine Endtemperatur von 150 °C, 200 °C, 250 °C, ... bzw. 600 °C erhitzt. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug bei jedem Temperaturprogramm 1 °C/min.

Bei niedrigen Temperaturen von ca. 150–250 °C wurden helle, gelblich-beige Reaktionsprodukte gebildet, bei steigender Reaktionstemperatur kam es zu einer zunehmenden Farbvertiefung bis zur Bildung von schwarz-grauen Materialien ab 550 °C.

Triazin- und Heptazinverbindungen unterscheiden sich im Hinblick auf die Absorption von UV-Licht und ihr Lumineszenzverhalten: Die Absorptionsmaxima von Triazinen liegen bei ca. 210–260 nm, die von Heptazinen dagegen zwischen 260 und 345 nm. Auch die Emissionsspektren von Heptazinen sind gegenüber denen von Triazinen leicht rotverschoben, d.h. Triazine emittieren bei entsprechender Anregung Licht im nahen UV- bzw. blauen Bereich [99-103], während z.B. für Heptazinchlorid eine gelbgrüne Fluoreszenz beschrieben wird [30,38,74-76,104]. Diese Eigenschaften wurden ebenfalls zur Untersuchung der entstandenen Materialien herangezogen und die geschlossenen Quarzampullen mit langwelligem UV-Licht ($\lambda = 366 \text{ nm}$) bestrahlt. Die gelbgrüne Fluoreszenz, die bei einigen der untersuchten Proben beobachtet wurde, kann aufgrund des oben beschriebenen Lumineszenzverhaltens mit dem Vorhandensein von Heptazinverbindungen korreliert werden. Bei Bestrahlung mit UV-Licht kürzerer Wellenlänge (254 nm) wurde bei manchen Proben ebenfalls eine gelbliche Lumineszenz beobachtet. Da jedoch die Intensität des emittierten Lichts bei einer Anregungswellenlänge von 254 nm deutlich geringer war, wurden die Proben für die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen mit langwelligem UV-Licht der Wellenlänge 366 nm angeregt.

Zur Untersuchung der kristallinen Reaktionsprodukte wurden von allen Proben Röntgen-Pulverdiffraktogramme aufgenommen und die Zusammensetzungen der Proben anhand der Reflexintensitäten abgeschätzt.

3.4.1 Das System $\text{Li}_3\text{N} / \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$

Optische Eigenschaften

Bei den Gemengen aus Lithiumnitrid und Cyanurchlorid, die für 24 h auf 150 bzw. 200 °C erhitzt worden waren, war keine signifikante Farbänderung erkennbar. Bei 200 °C scheint es trotzdem bereits zur Bildung von Heptazinchlorid gekommen zu sein, da eine gelbgrüne Lumineszenz beobachtet wurde. In der bei 250 °C getemperten Probe war die für Li_3N typische dunkelrote Farbe bereits weniger deutlich erkennbar. Neben einem rötlich-beigen Pulver und einer undurchsichtigen gelben Masse lagen relativ große nadel- bzw. stäbchenförmige Kristalle von $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$ vor. Bei Anregung mit langwelligem UV-Licht zeigte diese Probe starke Lumineszenz, die nicht von den $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$ -Kristallen, sondern von dem Pulver und der gelben Masse ausging. Bei 300 °C entstanden ein helles, gelbbraunes Pulver sowie kleinere $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$ -Nadeln und die beobachtete Lumineszenz war etwas weniger intensiv als bei dem Reaktionsprodukt, das bei 250 °C entstanden war. Im Temperaturbereich von 350 bis 600 °C werden die Proben zunehmend dunkler, bis bei 600 °C ein schwarz-graues, metallisch glänzendes Material erhalten wird. Lumineszenz kann für die Proben bis zu einer Präparationstemperatur von 500 °C beobachtet werden. Die Intensität des emittierten Lichts nimmt mit steigender Umsetzungstemperatur ab, was vermutlich auch durch die Absorption der zunehmend dunkler gefärbten Proben zu begründen ist. In den Ampullen, die auf 550 und 600 °C erhitzt worden waren, war ein deutlicher Überdruck vorhanden, was zeigt, dass mit höheren Reaktionstemperaturen gasförmige Produkte entstehen. Abb. 58 zeigt die zehn bei unterschiedlichen Temperaturen getemperten Ampullen bei normaler Zimmerbeleuchtung und unter UV-Licht sowie zum Vergleich eine Ampulle mit dem ungetemperten Reaktionsgemenge.

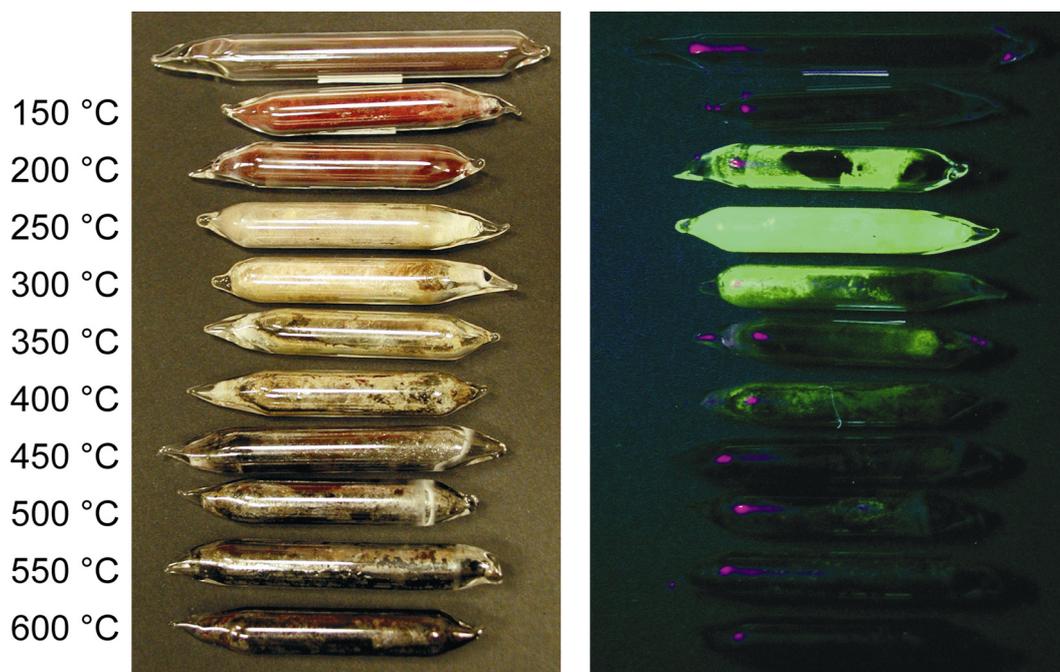


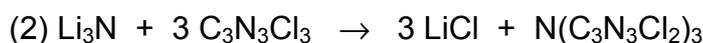
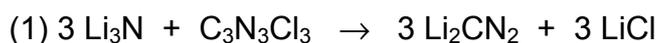
Abb. 58 Vergleich der $\text{Li}_3\text{N}/\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ -Gemenge in Quarzglasampullen, nachdem sie für 24 h auf 150–600 °C erhitzt worden waren, sowie eine ungetemperte Probe (oberste Ampulle). Links: Aufnahme bei normaler Raumbelichtung, rechts: Aufnahme bei UV-Licht ($\lambda = 366 \text{ nm}$).

Röntgenographische Untersuchungen

Die farblosen nadel- und stäbchenförmigen Kristalle, die bei der Reaktion bei 250 °C in größerer Zahl entstanden, wurden als die Zwischenverbindung $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$ identifiziert, indem mit einem Einkristalldiffraktometer Orientierungsaufnahmen für einzelne Kristalle aufgenommen wurden. Die anhand der gemessenen Reflexe ermittelten Elementarzellen stimmten mit der von $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$ im Rahmen der Messgenauigkeit überein.

Weiterhin wurde von jeder Probe ein Pulverdiffraktogramm im Winkelbereich von 5–60° aufgenommen. Bis zu einer Temperatur von 200 °C konnten nur Reflexe der Edukte in den Pulverdiagrammen nachgewiesen werden. Lithiumchlorid konnte erstmals nach der Umsetzung bei 250 °C röntgenographisch nachgewiesen werden. Der Anteil von LiCl an den kristallinen Reaktionsprodukten nahm mit steigender Präparationstemperatur zu, bis bei dem bei 600 °C erhaltenen Reaktionsprodukt nur noch Reflexe von LiCl beobachtet wurden. Zusätzlich zu den Edukten und LiCl konnten in der Pulveraufnahme der bei 250 °C getemperten Probe $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$ sowie das Lithiumnitridchlorid Li_4NCl , das aus Li_3N und LiCl gebildet werden kann [105], nachgewiesen werden. Als weiteres Zwischenprodukt trat bei den Proben im

Temperaturbereich von 300 bis 450 °C Lithiumcarbodiimid in kleinen Mengen auf. Der Anteil von Li_2CN_2 ist offenbar stark abhängig von der Heizdauer, da eine Probe des gleichen Gemenges, die auf 475 °C erhitzt und sofort wieder abgekühlt wurde, einen wesentlich höheren Li_2CN_2 -Gehalt aufwies. Es ist daher anzunehmen, dass Li_2CN_2 bei Temperaturen ab 300 °C sehr schnell gebildet wird und dann mit Cyanurchlorid zu $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$ bzw. amorphen Reaktionsprodukten weiterreagiert. Aufgrund der gefundenen kristallinen Zwischenstufen können formal die folgenden Zwischenreaktionen formuliert werden:



Es handelt sich hierbei jedoch nur um eine stark vereinfachte Darstellung der Reaktionsabläufe, da zusätzlich amorphe Produkte entstehen und auch die Bildung von Heptazin-Einheiten aufgrund des Fluoreszenzverhaltens der getemperten Proben bereits bei relativ niedrigen Temperaturen nachgewiesen werden konnte.

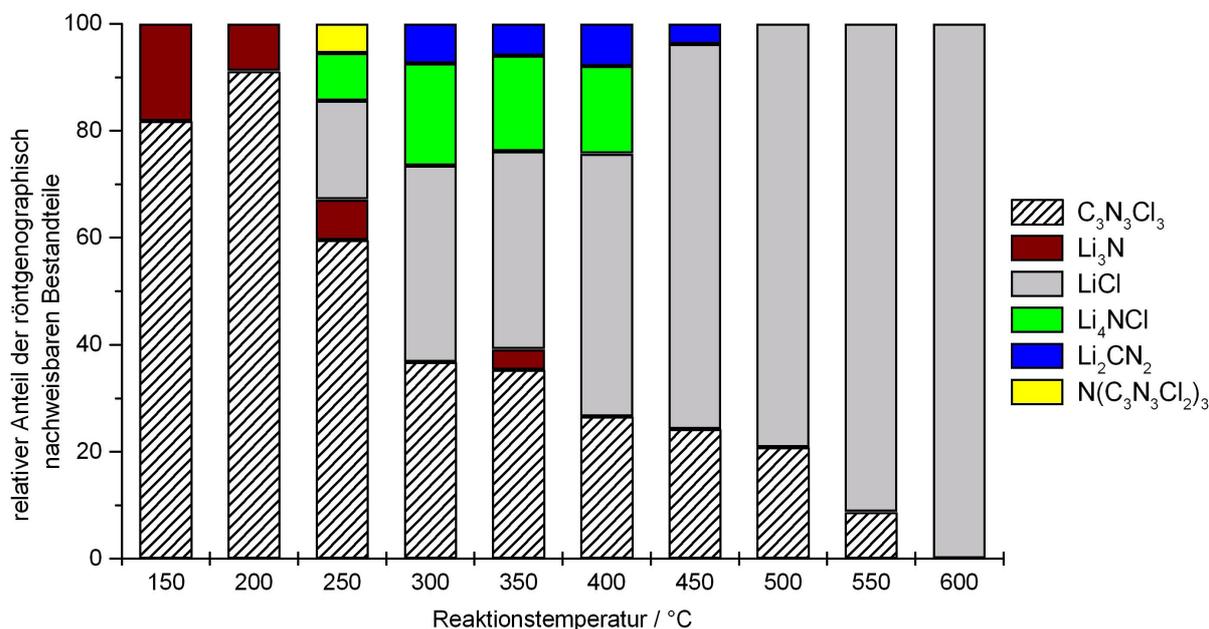


Abb. 59 Übersicht über die kristallinen Verbindungen, die bei der Reaktion von Li_3N mit $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ röntgenographisch nachgewiesen wurden.

3.4.2 Das System $\text{Li}_3\text{BN}_2 / \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$

Optische Eigenschaften

Bereits von dem nicht getemperten Reaktionsgemenge aus Li_3BN_2 und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ (oberste Ampulle in Abb. 60) wird durch Anregung mit langwelliger UV-Strahlung gelbgrünes Licht abgestrahlt, während die einzelnen Ausgangsverbindungen keine solchen Lumineszenzerscheinungen zeigen. Daraus kann geschlossen werden, dass bereits beim Verreiben von Lithiumnitridoborat mit Cyanurchlorid Heptazineinheiten entstehen. Um sicher zu gehen, dass dieser unerwartete Befund nicht durch die Verwendung einer möglicherweise noch heißen Reibschale aus dem Trockenschrank verursacht wurde, wurden Li_3BN_2 und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ unter Verwendung kalter Geräte ein weiteres Mal unter Schutzgas verrieben, in eine Quarzampulle eingefüllt und diese unter Vakuum abgeschmolzen, ohne den Teil der Ampulle mit dem Pulver dabei zu erhitzen. Auch bei dieser Probe zeigte sich gelbgrüne Fluoreszenz.

Das ursprünglich weiße Gemenge aus Lithiumnitridoborat und Cyanurchlorid färbt sich bereits beim Erhitzen auf $150\text{ }^\circ\text{C}$ leicht beige. Dass beim Bestrahlen dieser Probe mit UV-Licht auch eine deutliche Lumineszenz beobachtet wird, zeigt ebenfalls, dass hier die Reaktion früher einsetzt als im System $\text{Li}_3\text{N}/\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$. Bis zu einer Reaktionstemperatur von $250\text{ }^\circ\text{C}$ sind die Reaktionsprodukte relativ hell, beige bis gelblich gefärbt, und zeigen bei Anregung mit UV-Licht die für Heptazine typische gelbgrüne Lumineszenz. In den Proben, die bei 150 bis $250\text{ }^\circ\text{C}$ getempert wurden, fanden sich außerdem die für $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$ charakteristischen nadelförmigen Kristalle. Ab $300\text{ }^\circ\text{C}$ sind die Reaktionsprodukte inhomogen hellbraun und schwarz gefärbt und werden mit zunehmender Präparationstemperatur immer dunkler, bis bei 550 und $600\text{ }^\circ\text{C}$ harte, dunkelgraue Materialien mit metallischem Glanz gebildet werden. Die Lumineszenz der Proben nimmt mit steigender Umsetzungstemperatur immer mehr ab. Von den Proben, die auf 500 bis $600\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wurden, wird nur punktuell Licht emittiert, was auf die Abscheidung einzelner Heptazinchloridkristalle auf dem dunklen Material zurückgeführt werden kann. Bei den Proben, die bei 500 bis $600\text{ }^\circ\text{C}$ getempert wurden, herrscht in der Ampulle ein Überdruck, d.h. auch im System $\text{Li}_3\text{BN}_2/\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ entstehen bei höheren Temperaturen gasförmige Reaktionsprodukte.

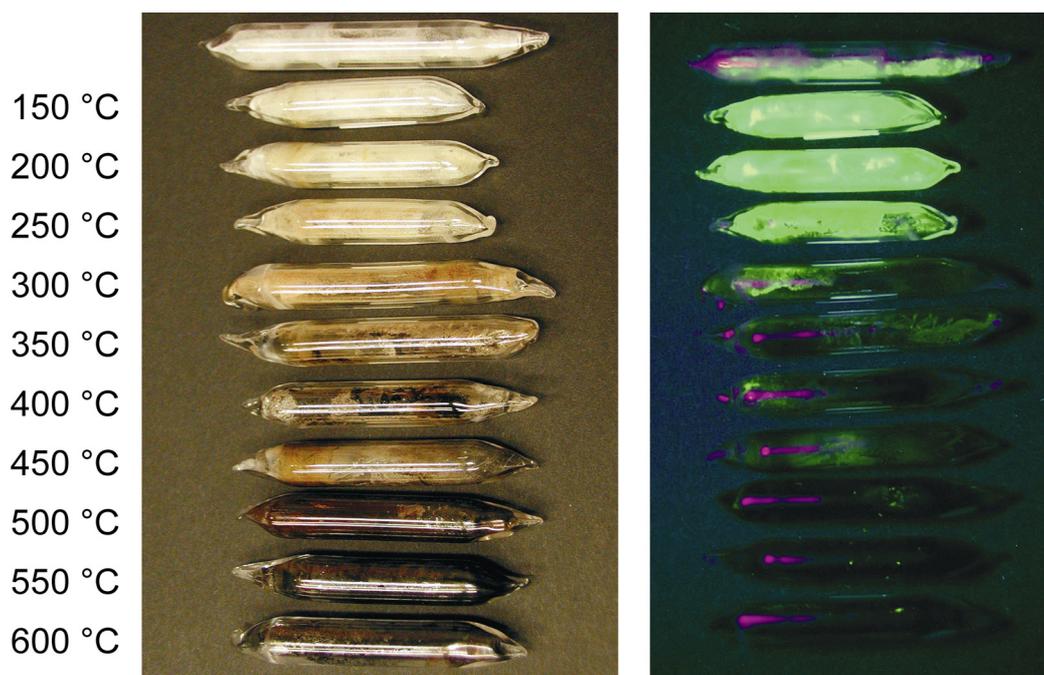


Abb. 60 Vergleich der $\text{Li}_3\text{BN}_2/\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ -Gemenge in Quarzglasampullen, nachdem sie für 24 h auf 150–600 °C erhitzt worden waren, sowie eine ungetemperte Probe (oberste Ampulle). Links: Aufnahme bei normaler Raumbeleuchtung, rechts: Aufnahme bei UV-Licht ($\lambda = 366 \text{ nm}$).

Röntgenographische Untersuchungen

Von jeder Probe wurde ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm im Winkelbereich von 5–60° aufgenommen. Die Diffraktogramme der Proben, die auf 150 und 200 °C erhitzt worden waren, zeigten lediglich Reflexe von Cyanurchlorid und Lithiumnitridoborat. Nach der Umsetzung bei 250 °C konnte Lithiumchlorid erstmals röntgenographisch nachgewiesen werden. Der Anteil an LiCl nahm mit steigender Reaktionstemperatur zu, während sich der Anteil der Edukte verringerte. Reflexe von $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$ wurden in den Pulveraufnahmen der Proben beobachtet, die bei 250 und 300 °C getempert worden waren. Es wurden keine Hinweise auf weitere kristalline Zwischenstufen gefunden.

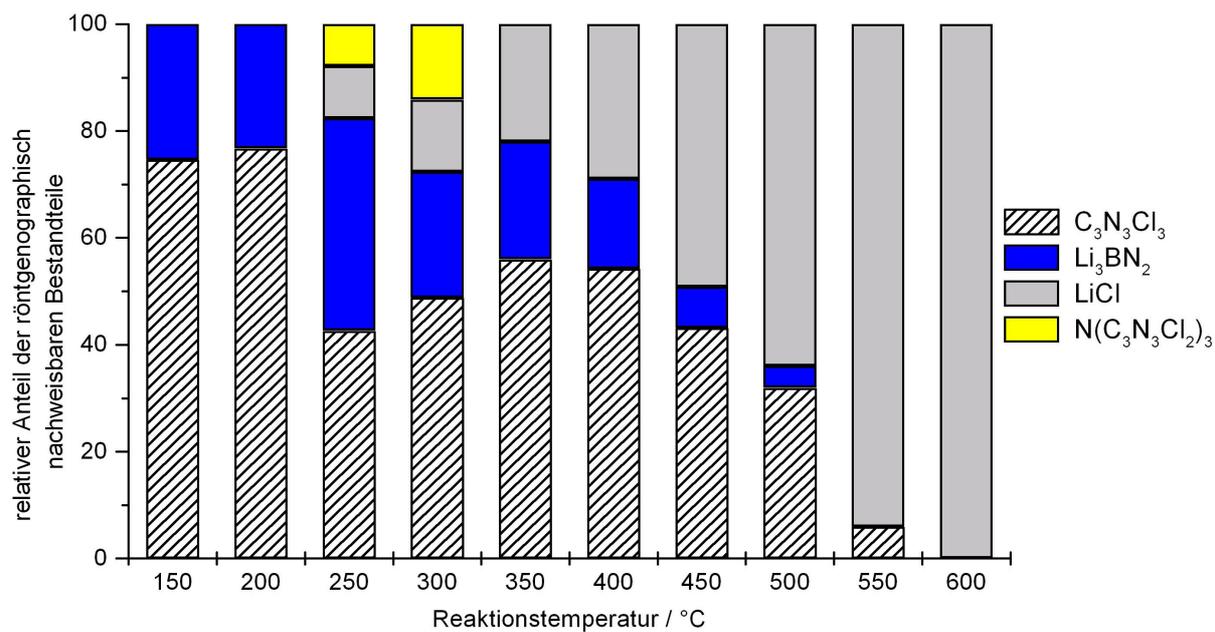


Abb. 61 Übersicht über die kristallinen Verbindungen, die bei der Reaktion von Li_3BN_2 mit $C_3N_3Cl_3$ röntgenographisch nachgewiesen wurden.

3.4.3 Zusammenfassung

Die Untersuchungen zum Reaktionsverlauf, die exemplarisch an Gemengen aus Cyanurchlorid mit Lithiumnitrid bzw. Lithiumnitridoborat durchgeführt wurden, zeigen ebenfalls, dass sich im Temperaturbereich um 250–300 °C bevorzugt die Zwischenverbindung $N(C_3N_3Cl_2)_3$ bildet. Daneben finden sich jedoch auch Belege dafür, dass es bereits bei verhältnismäßig geringen Temperaturen zur Kondensation von Triazinringen kommt: Bei Anregung mit UV-Licht wird bereits bei den Reaktionsprodukten, die bei 200 °C ($Li_3N/C_3N_3Cl_3$) bzw. 150 °C ($Li_3BN_2/C_3N_3Cl_3$) getempert wurden, die für Heptazinverbindungen charakteristische gelb-grüne Lumineszenz [30,38,74-76,104] beobachtet. Röntgenographisch wird die Zersetzung von Triazineinheiten durch die Bildung von Li_2CN_2 aus Li_3N und $C_3N_3Cl_3$ bei 300–450 °C belegt und scheint durch die hohe Bildungsenthalpie der Nebenprodukte der Metathesereaktionen begünstigt zu werden. Es kann daher nicht davon ausgegangen werden, dass in den Kohlenstoffnitridmaterialien, die bei Reaktionsendtemperaturen um 500 °C synthetisiert wurden, ausschließlich Triazinkerne vorhanden sind. Stattdessen deuten die vorliegenden Ergebnisse darauf hin, dass mit steigender Umsetzungstemperatur die Bildung von Heptazineinheiten begünstigt wird, so dass die CN_x -Materialien vermutlich beide Heterocyclen und möglicherweise weitere CN-Fragmente enthalten.

3.5 Die Rolle von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ als Templat für die Bildung von CN_x -Röhren

Das tertiäre Amin $N(C_3N_3Cl_2)_3$ entsteht aus allen Reaktionsgemengen zur Darstellung der in Kapitel 3.2 charakterisierten Kohlenstoffnitridmaterialien bei Temperaturen unterhalb der Reaktionsendtemperatur von ca. 500 °C. Die Bildung dieser Verbindung wurde bei 180–390 °C beobachtet, wobei der Temperaturbereich zwischen 200 und 250 °C am günstigsten zu sein schien. Da diese Zwischenstufe allen durchgeführten Umsetzungen gemeinsam ist, scheint es naheliegend, dass sie auch die Morphologie der gebildeten röhrenförmigen CN_x -Materialien entscheidend beeinflusst. Mehrere experimentelle Befunde sprechen dafür, dass $N(C_3N_3Cl_2)_3$ als Templat beim Aufbau der CN_x -Nano- und Mikroröhren dient:

Es besteht eine auffällige Ähnlichkeit zwischen den $N(C_3N_3Cl_2)_3$ -Kristallen, die in Form von langen, sehr dünnen, nahezu hexagonalen Prismen anfallen, und dem sechseckigen Querschnitt mancher CN_x -Röhren (Abb. 62). Da die Röhren selbst amorph sind, ist es sehr wahrscheinlich, dass ihre regelmäßige Form durch eine kristalline Vorlage verursacht wird, auf der sich das Kohlenstoffnitridmaterial zu Beginn der Reaktion abscheidet.

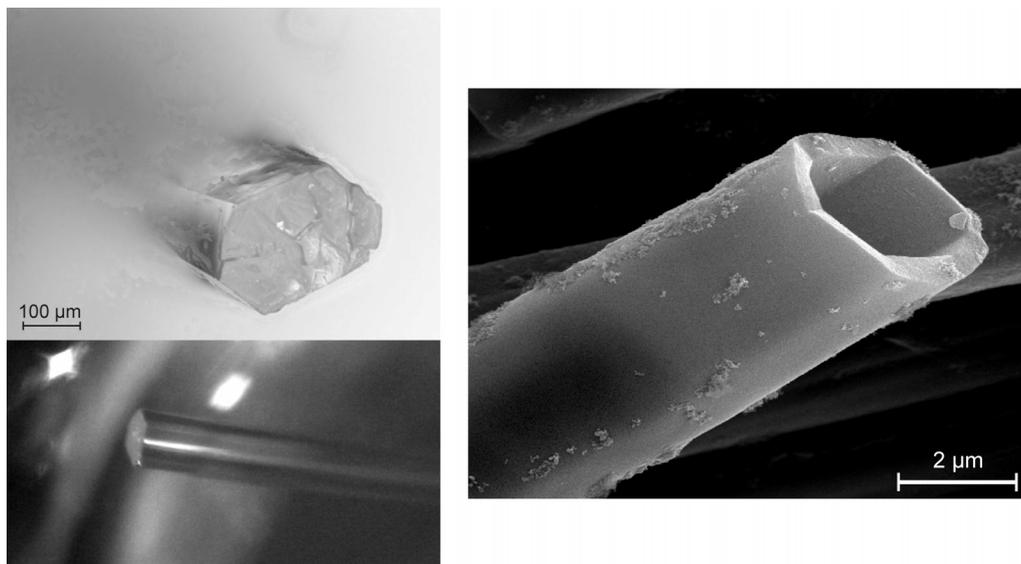


Abb. 62 Lichtmikroskopaufnahmen von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ -Einkristallen (links) und REM-Aufnahme eines CN_x -Mikroröhrchens, das durch Umsetzung von Cyanurchlorid mit Lithiumnitridoborat hergestellt wurde (rechts).

Auch das thermische Verhalten von $N(C_3N_3Cl_2)_3$, das in Kapitel 3.3.2 beschrieben wird, spricht für einen solchen Templatmechanismus. Ab 320 °C sublimiert die Verbindung, wobei es auch teilweise zur Zersetzung kommt. Ab ca. 400 °C verläuft die Zersetzung schneller unter Bildung von Heptazinchlorid sowie weiterer, höherkondensierter Verbindungen. Somit ist $N(C_3N_3Cl_2)_3$ bei den Endtemperaturen der Metathesereaktionen von $450\text{--}550\text{ °C}$ nicht mehr stabil und würde, nachdem es bei tieferen Temperaturen als Gerüst für die CN_x -Röhren fungiert hat, beim weiteren Erhitzen durch Sublimation oder Zersetzung wieder aus ihnen entfernt werden.

Bei der Variation der Temperaturprogramme, nach denen die Reaktionsgemische zur Synthese von Kohlenstoffnitridmaterialien behandelt wurden, fiel auf, dass bei rascherem Aufheizen auf die Reaktionsendtemperatur keine oder nur wenige Mikro- und Nanoröhren gebildet wurden. Wurden die Reaktionsbehälter dagegen langsam erhitzt und die Temperatur eine Zeit lang bei 250 und 350 °C gehalten, konnte der Anteil an röhrenförmig strukturierten Produkten deutlich gesteigert werden. Da diese Temperaturen für die Bildung (250 °C) bzw. Sublimation (350 °C) von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ besonders günstig sind, spricht auch dieses Indiz für die Templatfunktion dieser Zwischenstufe.

Bei der EDX-spektroskopischen Untersuchung der CN_x -Röhren wurden wiederholt Belege für einen erhöhten Cl-Gehalt in ihrem Inneren gefunden. Ursache dafür sind vermutlich Rückstände von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ oder eines ebenfalls chlorreichen Zersetzungsproduktes wie z.B. Heptazinchlorid.

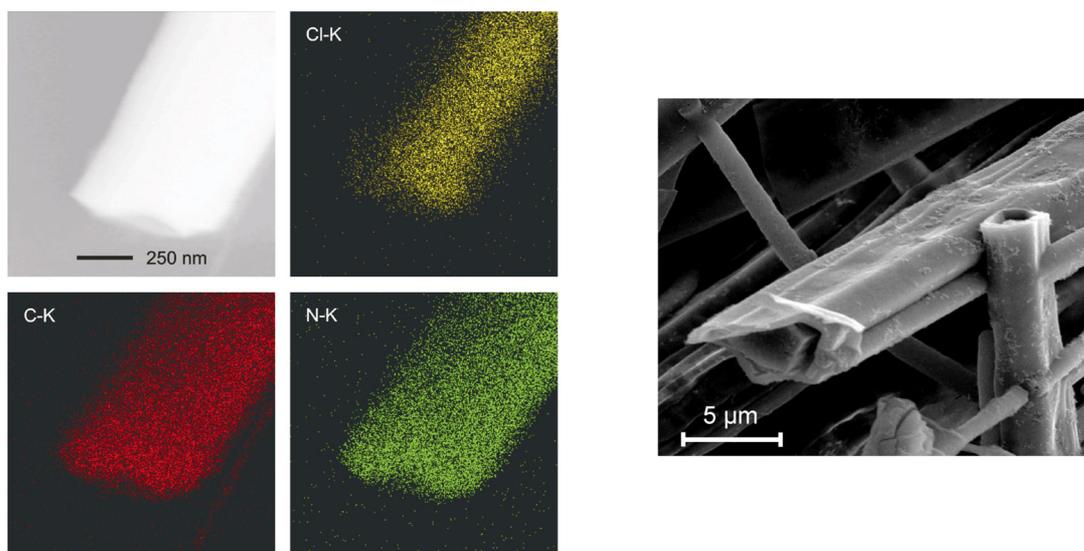


Abb. 63 EDX-spektroskopisch ermittelte Verteilung der Elemente Cl, C und N in einem CN_x -Mikroröhrchen (links) und REM-Aufnahme einer gefüllten Röhre (rechts).

Wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, zeigen mehrere REM- und TEM-Aufnahmen Mikroröhrchen, die mit einem kompakten Material gefüllt sind, was einer der deutlichsten Belege für den angenommenen Ablauf der Röhrenbildung ist. Bei diesen Partikeln waren die Templatkristalle vermutlich vollständig von darauf abgeschiedenem Kohlenstoffnitridmaterial umschlossen, so dass $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$ bei höheren Temperaturen nicht entweichen konnte, und die Röhren wurden erst beim Waschen oder bei der Probenpräparation für die mikroskopischen Untersuchungen aufgebrochen. Eine REM-Aufnahme zeigt sogar ein sechseckiges, prismatisches Fragment, das auffällig an einen $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$ -Kristallit erinnert (Abb. 64). Da die Umsetzungstemperatur der untersuchten Probe bei $480\text{ }^\circ\text{C}$ lag, handelt es sich vermutlich nicht mehr um $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$, sondern um das Produkt einer Zersetzung, bei der die Form des ursprünglichen Kristalls erhalten blieb. Zerfallsreaktionen, bei denen die Morphologie des Ausgangsstoffs weitgehend beibehalten wird, sind aus der Literatur bekannt. So berichten z.B. Miller et al. [24] über die Entstehung von amorphen Kohlenstoffnitriden durch Zersetzung von 2,5,8-Triazido-s-Heptazin $\text{C}_6\text{N}_7(\text{N}_3)_3$, die bei langsamem Erhitzen die gleiche Form wie die Kristallite des Ausgangsmaterials haben.

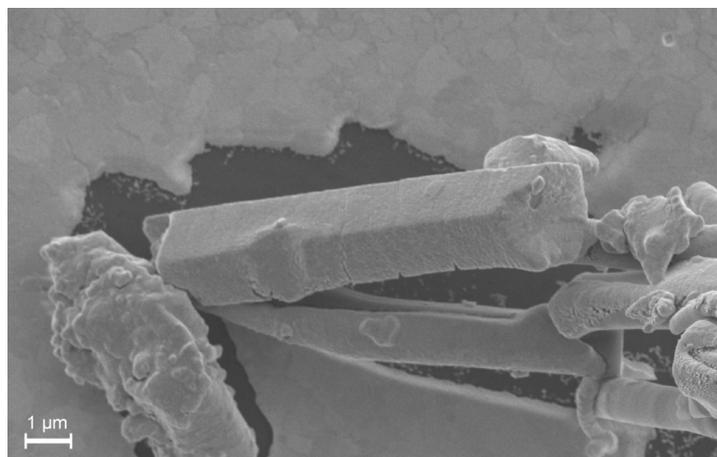


Abb. 64 REM-Aufnahme eines prismenförmigen, hexagonalen Fragments im Produkt einer Reaktion von $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ mit Li_3BN_2 bei $480\text{ }^\circ\text{C}$.

3.6 Versuche zur Modifizierung der Synthese von Kohlenstoffnitridmaterialien

3.6.1 Metathesereaktionen unter Zugabe von Metallen

Silber-Palladium-Folie

Es wäre z.B. für elektronenmikroskopische Untersuchungen vorteilhaft, wenn das zu untersuchende Material als dünne Schicht auf einem elektrisch leitenden Träger vorliegt, da durch den besseren Kontakt zur Unterlage Aufladungen durch den Elektronenstrahl vermieden werden könnten. Daher wurde versucht, Kohlenstoffnitridmaterialien auf Stücken von Silber-Palladium-Blech abzuscheiden. Dazu wurden unter Ar-Atmosphäre Quarzglasrohre, die an einem Ende zugeschmolzen waren, mit salzbalancierten Reaktionsgemengen aus $C_3N_3Cl_3$ und Li_3BN_2 bzw. Li_2CN_2 gefüllt (jeweils 250 mg) und anschließend je ein schmaler Streifen Metallfolie der Zusammensetzung $Ag_{0,9}Pd_{0,1}$ bzw. $Ag_{0,5}Pd_{0,5}$ dazugegeben. Die Rohre wurden unter Vakuum zugeschmolzen und in einem Simon-Müller-Ofen langsam auf 480 °C erhitzt, wobei die Temperatur für jeweils 12 h bei 250 °C und 350 °C gehalten wurde. Die Ampullen wurden für 200 h bei 480 °C getempert und anschließend innerhalb von 60 h auf RT abgekühlt. Bei allen vier Ansätzen entstanden Beschichtungen von ca. 20–30 µm Dicke und sehr ähnlicher Morphologie: Alle Folienstücke waren mit einem grauen, metallisch glänzenden Material überzogen, das jedoch nicht flach auf dem Blech auflag, sondern Wellen und Falten aufwies. An einigen Stellen fanden sich Büschel aus abgerundeten, schwarz glänzenden Nadeln, deren Bruchkanten ebenso wie die der Filme glasartig erschienen (Abb. 65). Das Vorhandensein dieser Nadelbüschel lässt darauf schließen, dass sich zu Beginn der Reaktion $N(C_3N_3Cl_2)_3$ -Kristalle auf den Metallstücken bilden, da ähnliche büschelförmige Anordnungen auch für CN_x -Röhrchen beobachtet wurden, die ohne Zugabe von Metallen hergestellt wurden. Bei höheren Temperaturen verhielten sich die Metallbleche offenbar nicht mehr inert, so dass anstelle von braunem Kohlenstoffnitridmaterial eine grau-schwarze, glasartige Masse gebildet wurde.

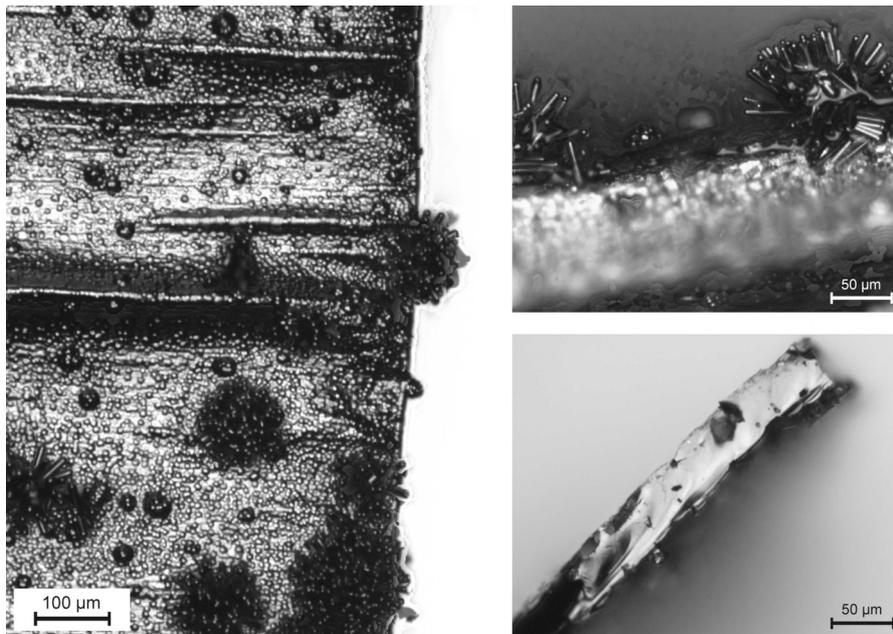


Abb. 65 Produkte der Versuche zur Beschichtung von Ag-Pd-Folien. Links: Aufsicht auf ein Folienstück; rechts: Seitenansicht eines Blechstücks mit aufgewachsenen Nadelbüscheln (oben) und Bruchkante eines Fragments der glasartigen Beschichtung (unten).

Für eine röntgenographische Untersuchung wurde der Film aus der Umsetzung von $C_3N_3Cl_3$ mit Li_2CN_2 ($Ag_{0,9}Pd_{0,1}$) verwendet, da dieser die wenigsten Unebenheiten aufwies. Das Blechstück wurde mit Wasser und Aceton gewaschen, auf einem Glasobjektträger befestigt und in Reflektionsgeometrie mit einem Philips-Diffraktometer (Modell PW 1820/00, $Cu-K_{\alpha}$ -Strahlung) gemessen. Neben Reflexen von Pd, Ag und AgCl wurden drei sehr intensitätsschwache Reflexe bei $2\theta = 13,6^\circ$, $27,5^\circ$ und $39,7^\circ$ aufgenommen, die nicht zugeordnet werden konnten.

Eisendraht und -pulver

Es wurden auch Metathesereaktionen unter Zusatz von Eisendrahtstücken ($\varnothing = 0,2$ mm) durchgeführt, um so möglicherweise CN_x -Materialien auf einem Templat mit konstantem Durchmesser abzuscheiden, das nach der Reaktion mit Hilfe einer Säure entfernt werden kann. Bei einer Umsetzung von $C_3N_3Cl_3$ mit Li_2CN_2 im Verhältnis zwei zu drei ($480^\circ C$ für 168 h) entstand auf den drei Eisendrahtstücken ein Überzug aus schwarzen, abgerundeten, glasartigen Stäbchen (Abb. 66), ähnlich wie bei den oben beschriebenen Versuchen zur Beschichtung von Ag-Pd-Blechen. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm, das in Transmissionsgeometrie von diesem Material aufgenommen wurde, zeigte Reflexe von $FeCl_2$ und $LiCl$.

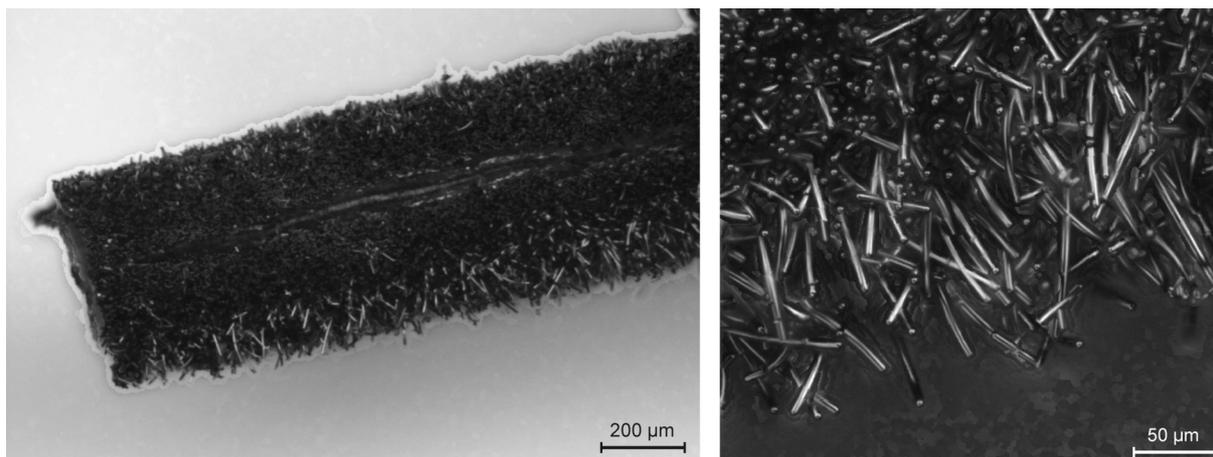


Abb. 66 Eisendrahtstück nach der Reaktion mit $C_3N_3Cl_3$ und Li_2CN_2 bei 480 °C ; rechts: Ausschnittsvergrößerung.

Die Reaktivität der Reaktionsgemenge scheint durch den Zusatz von Eisen stark erhöht zu werden, da ein analog präparierter Ansatz mit Li_3BN_2 anstelle von Li_2CN_2 beim Aufheizen explodierte. Bei einem Ansatz mit Li_3N explodierte die Ampulle bereits beim Abschmelzen.

Anstelle von Eisendraht wurden zu salzbalancierten Reaktionsgemengen aus Cyanurchlorid und Li_2CN_2 , Li_3BN_2 bzw. Na_2CN_2 kleine Mengen Eisenpulver zugesetzt (10 mg Fe auf 200 mg Reaktionsgemenge) und diese für 100 h auf 480 °C erhitzt. In den Ansätzen mit Lithiumverbindungen bildeten sich schwarze, unstrukturierte Schichten, mit denen die Ampulleninnenwände vollständig belegt waren, sowie im unteren Ampullenteil eine sehr harte, schwarze Masse. Die Bildung solcher schwarzer Produkte wird bei Reaktionsansätzen ohne weitere Zusätze erst ab ca. 600 °C beobachtet, was darauf schließen lässt, dass die Aktivierungsenergie der Zersetzung von Kohlenstoffnitridmaterialien durch den Zusatz von Eisen verringert wird. In den Pulverdiffraktogrammen dieser Reaktionsprodukte konnte nur LiCl als kristalline Phase nachgewiesen werden. Dass unter geeigneten Bedingungen auch die Ausbeute an röhrenförmigem CN_x -Material verbessert werden könnte, zeigt der Versuch mit Na_2CN_2 : Hier entstanden zahlreiche rötlich-braune CN_x -Röhrchen, deren Durchmesser und Längen deutlich über denen von Röhrchen aus natriumcyanamidhaltigen Ansätzen ohne Metallzusatz lagen. Abb. 67 zeigt einen Vergleich von CN_x -Röhrchen, die aus Na_2CN_2 und $C_3N_3Cl_3$ mit und ohne Eisenpulver bei Reaktionstemperaturen von 480 °C synthetisiert wurden.

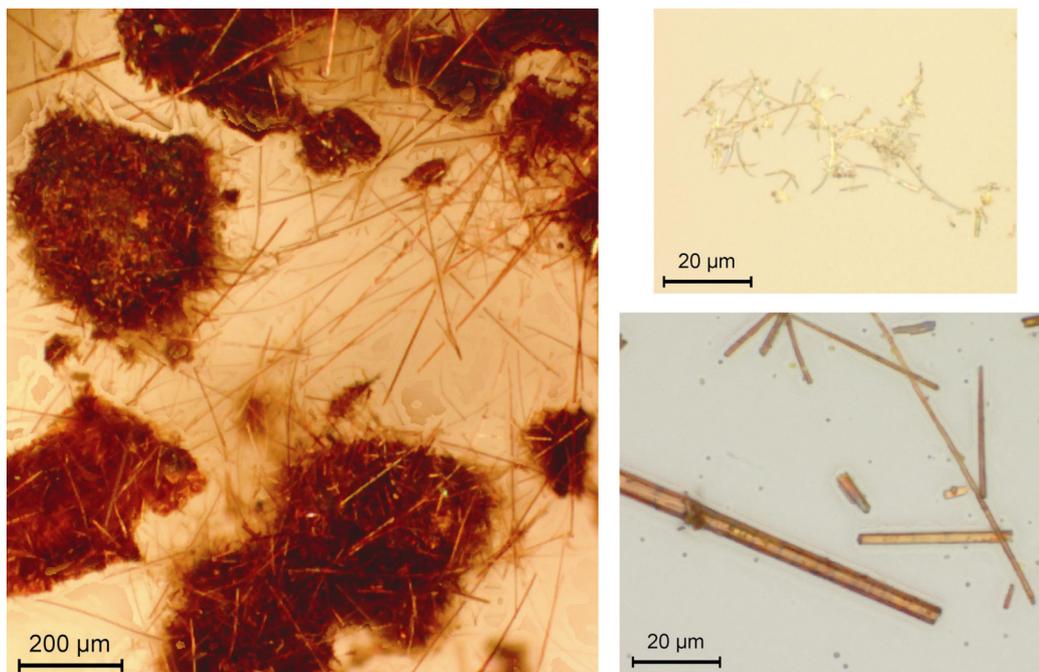


Abb. 67 CN_x -Mikroröhrchen, die bei der Umsetzung von Na_2CN_2 mit $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ unter Zugabe von Eisenpulver erhalten wurden (links und rechts unten) und CN_x -Röhrchen, die aus Na_2CN_2 und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ ohne weitere Zusätze entstanden (rechts oben).

Somit ist offenbar eine Steuerung von Länge und Durchmesser der Röhrchen durch Zugabe von Eisenpulver prinzipiell möglich. Da es mit den reaktiveren lithiumhaltigen Reaktionsgemengen offenbar leicht zur Abspaltung von Kohlenstoff kommt, scheinen etwas reaktionsträgere Systeme, wie z.B. $\text{Na}_2\text{CN}_2/\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ für ein solches Vorgehen geeigneter zu sein.

3.6.2 Metathesereaktionen unter Zugabe von Metallhalogeniden

Einigen Reaktionsgemengen wurden die Lewissäuren AlCl_3 und FeCl_3 zugesetzt, um so möglicherweise die Reaktivität des Triazinrings zu erhöhen.

Versuche mit Aluminiumchlorid

Ansätze, bei denen Aluminiumchlorid zugesetzt wurde, ergaben bei Reaktionstemperaturen von $480\text{ }^\circ\text{C}$ eine harte, glasartige, schwarze Masse, teilweise in Form von erstarrten Tropfen. Daher wurden Versuche bei deutlich tieferen Temperaturen durchgeführt. Aus einem Reaktionsgemenge aus Cyanurchlorid mit Li_2CN_2 unter Zusatz geringer Mengen AlCl_3 entstanden bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ Einkristalle der Additions-

Verbindung $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$, die auch gezielt aus $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ und AlCl_3 im molaren Verhältnis eins zu eins hergestellt werden kann.

Synthese und thermische Stabilität von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$

Ein Gemenge aus Cyanurchlorid und AlCl_3 wurde im Verhältnis 1:1 unter Argon in einem Handschuhkasten abgewogen und in ein Glasrohr mit Schliff ($l \approx 15 \text{ cm}$, $\varnothing \approx 1 \text{ cm}$) eingefüllt. Das Glasrohr wurde mit einem Glasstopfen verschlossen und das untere Ende im Ölbad langsam auf $100 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, wobei das Reaktionsgemenge bei ca. $50 \text{ }^\circ\text{C}$ schmolz. Bei 100 bis $110 \text{ }^\circ\text{C}$ bildeten sich stäbchenförmige, stark luftempfindliche Kristalle von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ im heißen Teil des Glasrohrs. Bei höheren Reaktionstemperaturen (ca. $150 \text{ }^\circ\text{C}$) kam es teilweise zur Sublimation von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ in den kalten Bereich des Glasrohrs, sowie zu einer Zersetzungsreaktion unter Bildung einer schwarzen, teerartigen Masse im heißen Teil des Rohrs.

Strukturbestimmung von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$

Ein farbloser Einkristall von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ wurde unter Schutzgas in eine Glaskapillare eingebracht und mit einem Einkristalldiffraktometer bei RT untersucht. Die Strukturlösung über Direkte Methoden und die Strukturverfeinerung erfolgten mit den Programmen SHELXS bzw. SHELXL aus dem Programmsystem SHELX-97 [83], wobei alle Atome anisotrop verfeinert wurden. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P \bar{1}$ (Nr. 2) mit $Z = 4$ und den Gitterkonstanten $a = 7,3802(7) \text{ \AA}$, $b = 9,688(1) \text{ \AA}$, $c = 16,272(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 72,80(1)^\circ$, $\beta = 89,97(1)^\circ$, $\gamma = 87,23(1)^\circ$ und $V = 1110,0(2) \text{ \AA}^3$. Die Verfeinerung konvergierte mit den Gütefaktoren $R_1 = 0,0765$ und $wR_2 = 0,0953$ für alle Daten und 235 verfeinerte Parameter. Weitere Daten zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 18 angegeben, Tabelle 19 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter können Tabelle 36 (s. Anhang) entnommen werden.

Tabelle 18 Daten zur Strukturbestimmung von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$.

Summenformel	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$
Molmasse	317,74 g/mol
Messtemperatur	RT
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$

Zellparameter	$a = 7,3802(7) \text{ \AA}; \alpha = 72,80(1)^\circ$ $b = 9,688(1) \text{ \AA}; \beta = 89,97(1)^\circ$ $c = 16,272(2) \text{ \AA}; \gamma = 87,23(1)^\circ$
Zellvolumen; Z	1110,0(2) \AA^3 ; 4
Röntgenographische Dichte	1,901 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	1,582 mm^{-1}
Kristallgröße; Farbe	0,24 × 0,22 × 0,10 mm^3 ; farblos
Messbereich	$2,62^\circ \leq \theta \leq 25,85^\circ$
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8, -11 \leq k \leq 11, -19 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	13517
Symmetrieunabhängige Reflexe	3967 ($R_{\text{int}} = 0,0783$)
Vollständigkeit des Datensatzes	93,0 % (bis $\theta = 25,85^\circ$)
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	3967 / 0 / 235
Goodness of fit	0,852
R-Werte (für $I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0435; wR_2 = 0,0877$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0765; wR_2 = 0,0953$
Max. und min. Restelektronendichte	0,637 und $-0,322 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$

Tabelle 19 Ausgewählte Bindungslängen (in \AA) und -winkel (in $^\circ$) sowie intermolekulare N...Cl-Abstände in $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$.

Al(1)–N(1)	2,042(3)	N–Al–Cl	100,4(1)–109,3(1)
Al(2)–N(4)	2,067(4)	Cl–Al–Cl	106,40(8)–118,46(9)
Al–Cl	2,096(2)–2,120(2)	N–C–N–C	0,8(6)–15,3(5)
N ^a –C	1,349(6)–1,367(5)	C–N–C	111,7(3)–114,2(4)
N ^b –C	1,309(5)–1,334(6)	N–C–N	125,2(4)–127,2((4)
N(5)...Cl(9)	3,048(4)	N(5)...Cl(9)–C(6)	177,6(2)
N(3)...Cl(1)	3,049(4)	N(3)...Cl(1)–C(1)	176,2(2)
N(6)...Cl(2)	3,119(4)	N(6)...Cl(2)–C(2)	178,5(2)
N(2)...Cl(8)	3,124(4)	N(2)...Cl(8)–C(5)	175,2(2)

N^a: Stickstoffatome, an die AlCl_3 koordiniert ist

N^b: Stickstoffatome, an die kein AlCl_3 koordiniert ist

Strukturbeschreibung von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$

Die Kristallstruktur ist aus $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ -Molekülen aufgebaut, die Schichten parallel zur *ac*-Ebene bilden. Innerhalb dieser Schichten sind Doppelreihen aus $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ -Molekülen über intermolekulare $\text{N} \cdots \text{Cl}$ -Wechselwirkungen zu bandähnlichen Anordnungen verknüpft, die parallel zur *a*-Achse verlaufen (Abb. 68). Diese intermolekularen $\text{N} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte weisen große Ähnlichkeit zu denen in reinem Cyanurchlorid auf. Die $\text{N} \cdots \text{Cl}-\text{C}$ -Winkel weichen kaum von 180° ab, die $\text{N} \cdots \text{Cl}$ -Abstände ($3,048(4)$ – $3,122(4)$ Å) sind teilweise etwas kürzer als in reinem $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$, für das von Xu et al. [84] $\text{N} \cdots \text{Cl}-\text{C}$ -Winkel von $172,9^\circ$ und 180° sowie $\text{N} \cdots \text{Cl}$ -Abstände von $3,100$ und $3,113$ Å ermittelt wurden. Die AlCl_3 -Einheiten sind zu den Rändern des Bands orientiert und liegen außerhalb der von den $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ -Liganden gebildeten, nahezu planaren Schichten (Abb. 69).

Der Triazinring der $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ -Moleküle ist im Vergleich zum reinen Cyanurchlorid verzerrt. Während für die $\text{N}-\text{C}$ -Bindungslängen in reinem $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ nahezu identische Werte zwischen $1,328(5)$ und $1,337(5)$ Å ermittelt wurden [106], kommt es in der Struktur von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ zu einer Aufweitung derjenigen $\text{N}-\text{C}$ -Bindungen, die der koordinativen $\text{N}-\text{Al}$ -Bindung benachbart sind ($d_{\text{C}-\text{N}} = 1,349(6)$ – $1,367(5)$ Å). Für die anderen $\text{N}-\text{C}$ -Bindungslängen wurden Werte ermittelt, die denen in reinem $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ entsprechen. Weiterhin werden deutliche Abweichungen von der idealen planaren Anordnung des heteroaromatischen Triazinrings beobachtet ($\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{C}$ -Torsionswinkel bis $15,3(5)^\circ$), was ebenfalls darauf hindeutet, dass der aromatische Charakter von Cyanurchlorid durch die Donor–Akzeptor-Wechselwirkung mit AlCl_3 verringert wird. Die ermittelten $\text{Al}-\text{N}$ -Abstände von $2,042(3)$ bzw. $2,067(4)$ Å liegen im Bereich typischer koordinativer $\text{Al}-\text{N}$ -Bindungen. Während monomeres AlCl_3 trigonal planar vorliegt, kommt es durch die Koordination an $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ zu einer Verringerung der $\text{Cl}-\text{Al}-\text{Cl}$ -Winkel auf durchschnittlich $113,2^\circ$ sowie zu einer Aufweitung der $\text{Al}-\text{Cl}$ -Bindungen ($\bar{d}_{\text{Al}-\text{Cl}} = 2,107$ Å in $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$; $d_{\text{Al}-\text{Cl}} = 2,06$ Å in monomerem, gasförmigem AlCl_3), was den Erwartungen anhand des VSEPR-Modells entspricht [107].

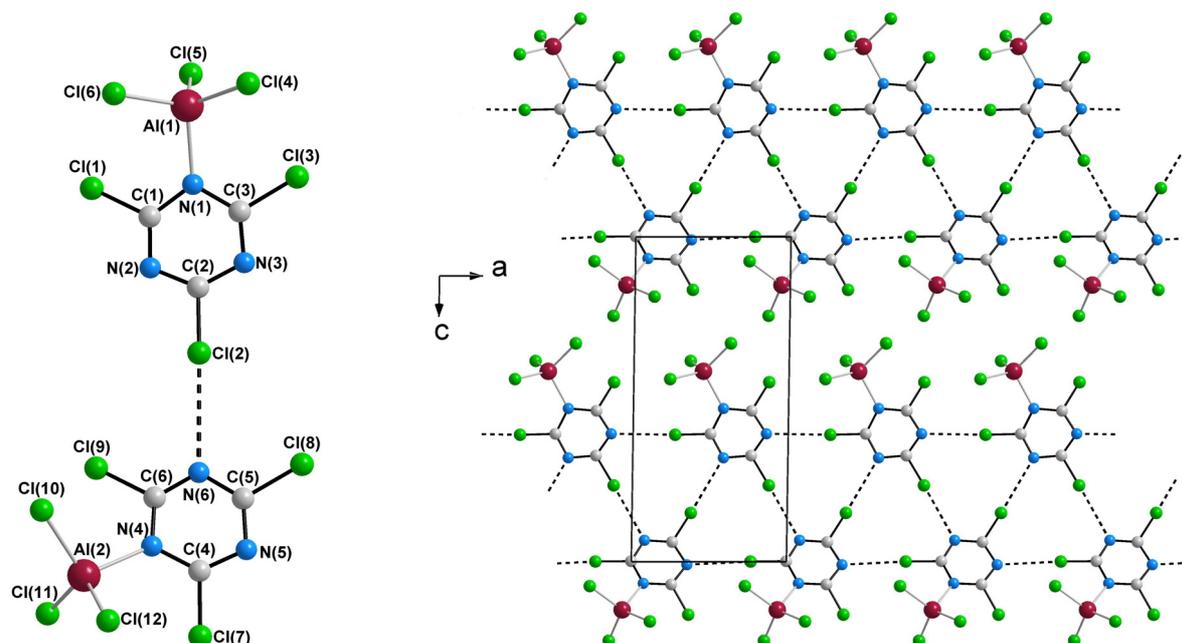


Abb. 68 Asymmetrische Einheit in der Struktur von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ (links) und eine Molekülschicht in der Kristallstruktur, Blickrichtung entlang der b -Achse (rechts).

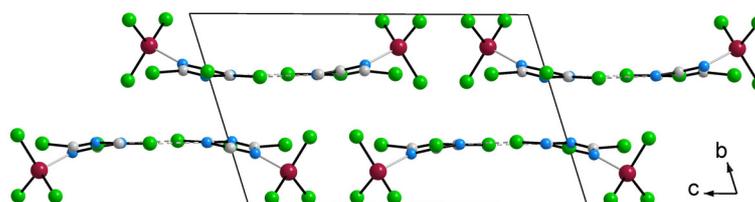


Abb. 69 Zwei Molekülschichten in der Kristallstruktur von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$, Blickrichtung entlang der a -Achse.

Die Verzerrung des Cyanurchloridmoleküls durch die Wechselwirkung mit AlCl_3 verursacht die geringe thermische Stabilität von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ und begünstigt offenbar den Zerfall der Triazineinheit bereits bei tiefen Temperaturen.

Versuche mit Eisen(III)-chlorid

Die Lewis-Acidität von FeCl_3 reicht offenbar nicht mehr aus, um mit $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ eine stabile Additionsverbindung analog zu $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ zu bilden. Bei Versuchen zur Darstellung von $\text{FeCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ wurden Gemenge von FeCl_3 und Cyanurchlorid im molaren Verhältnis eins zu eins in eine Quarzampulle eingeschmolzen und in einem Ölbad bzw. in einem Quarzofen für je 24 h auf 140 °C, 200 °C, 300 °C und 400 °C erhitzt. Bei 400 °C befanden sich beide Edukte in der Gasphase, beim Abkühlen

kristallisierten sie jedoch getrennt aus, ohne dass Kristalle eines Addukts aus Eisen(III)-chlorid und Cyanurchlorid erhalten wurden.

Die Zugabe von FeCl_3 zu Reaktionsgemengen zur Darstellung von Kohlenstoffnitridmaterialien erwies sich nicht als vorteilhaft: Gemenge aus FeCl_3 , $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ und Li_3N (a), Li_3BN_2 (b) bzw. Li_2CN_2 (c) wurden bei $480\text{ }^\circ\text{C}$ in Kieselglasampullen umgesetzt (molare Verhältnisse: (a) 1:15:15, (b) 1:13,7:13,7, (c) 1:12,5:18,8). Bei Ansatz (a) explodierte die Ampulle beim Aufheizen, bei den anderen war ein großer Überdruck vorhanden. Es entstanden harte, sehr dunkle, schwarzbraune Materialien, die keinerlei röhrenförmige Strukturierung aufwiesen. Röntgenographisch konnte nur LiCl als kristallines Reaktionsprodukt nachgewiesen werden.

3.6.3 Umsetzungen unter Zugabe von Cyaniden und Aziden

Ziel dieser Umsetzungen von Cyanurchlorid mit Natriumcyanid, Kaliumtetracyanoborat bzw. Natriumazid war es, den möglichen Austausch von Chlor durch andere funktionale Gruppen aus den leichten Atomen B, C, N zu untersuchen.

Bei Reaktionen von Cyanurchlorid mit NaCN bzw. $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ kam es bereits bei Temperaturen unter $200\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Beige- oder Braunfärbung der Reaktionsgemenge, was auf einen Zerfall der Cyanidgruppen unter Abscheidung von Kohlenstoff schließen lässt. Ein Gemisch aus NaCN und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ im Verhältnis eins zu eins verfärbte sich bereits beim Erhitzen auf $90\text{ }^\circ\text{C}$ beige. Röntgenographisch konnten nur die Edukte nachgewiesen werden. Mit $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ anstelle von NaCN wurden ab einer Temperatur von $160\text{ }^\circ\text{C}$ ein braunes Pulver und farblose Kristalle von Cyanurchlorid erhalten. Beim weiteren Erhitzen auf $180\text{ }^\circ\text{C}$ entstanden über Nacht zusätzlich farblose nadelförmige Kristalle. In dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm, das von dem Reaktionsprodukt aufgenommen wurden, waren nur Reflexe der Edukte vorhanden. Zwei der nadelförmige Kristalle wurden auf Glasfäden montiert und durch Bestimmung der Elementarzellen mit Hilfe eines Einkristalldiffraktometers als $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$ identifiziert. Auch dies spricht für einen Zerfall der Cyanidgruppen, so dass ein Ligandenaustausch durch Festkörperreaktionen vermutlich nicht erreicht werden kann.

Bei der Umsetzung von NaN_3 mit $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ kam es dagegen zum Austausch von Liganden am Triazinring. Aus einem äquimolaren Gemisch entstand bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ kristallines 2-Azido-4,6-dichloro-s-triazin $(\text{C}_3\text{N}_3)(\text{N}_3)\text{Cl}_2$. Die Synthese dieser Verbindung aus Cyanurchlorid und Natriumazid in wässriger Lösung wurde 1928 von Hart beschrieben [108]. Die dabei erzeugten plättchenförmigen Kristalle wurden anhand ihres Cl-Gehalts als $(\text{C}_3\text{N}_3)(\text{N}_3)\text{Cl}_2$ identifiziert, eine Strukturbestimmung wurde damals nicht vorgenommen.

Synthese von Azido-dichloro-s-triazin

Ein Reaktionsgemenge aus NaN_3 und $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ im Verhältnis eins zu eins wurde unter Argonatmosphäre in ein Glasrohr eingewogen, das anschließend mit einem Schliffstopfen verschlossen wurde. Das untere Ende des Glasrohrs wurde in einem Ölbad auf ca. $90\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach einer Woche bildeten sich im kalten Bereich des Rohrs farblose, verzerrt oktaedrische Einkristalle von $(\text{C}_3\text{N}_3)(\text{N}_3)\text{Cl}_2$. Im heißen Teil bildete sich eine zunächst farblose Flüssigkeit, die sich nach und nach gelb verfärbte und zähflüssiger wurde.

Strukturbestimmung von Azido-dichloro-s-triazin

Kristalle von $(\text{C}_3\text{N}_3)(\text{N}_3)\text{Cl}_2$ wurden unter Schutzgas in Glaskapillaren eingeschmolzen und mit einem Einkristalldiffraktometer bei RT untersucht. Die Strukturlösung über Direkte Methoden und die Strukturverfeinerung erfolgten mit den Programmen SHELXS bzw. SHELXL aus dem Programmsystem SHELX-97 [83], wobei alle Atome anisotrop verfeinert wurden. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61) mit $Z = 8$ und den Gitterkonstanten $a = 7,4648(8)\text{ \AA}$, $b = 9,526(1)\text{ \AA}$, $c = 20,016(2)\text{ \AA}$ und $V = 1423,4(3)\text{ \AA}^3$. Die Verfeinerung konvergierte mit den Gütefaktoren $R_1 = 0,0444$ und $wR_2 = 0,0793$ für alle Daten und 100 verfeinerte Parameter. Weitere Daten zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 20 angegeben, Tabelle 21 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter können Tabelle 37 (s. Anhang) entnommen werden.

Tabelle 20 Daten zur Strukturbestimmung von 2-Azido-4,6-dichloro-s-triazin.

Summenformel	$(\text{C}_3\text{N}_3)(\text{N}_3)\text{Cl}_2$
Molmasse	190,99 g/mol

Messtemperatur	RT
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zellparameter	$a = 7,4648(8) \text{ \AA}$ $b = 9,526(1) \text{ \AA}$ $c = 20,016(2) \text{ \AA}$
Zellvolumen; Z	1423,4(3) \AA^3 ; 8
Röntgenographische Dichte	1,783 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	0,848 mm^{-1}
Kristallgröße; Farbe	0,35 × 0,40 × 0,80 mm^3 ; farblos
Messbereich	$3,40^\circ \leq \theta \leq 25,99^\circ$
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$; $-11 \leq k \leq 11$; $-24 \leq l \leq 24$
Gemessene Reflexe	14483
Symmetrieunabhängige Reflexe	1392 ($R_{\text{int}} = 0,0611$)
Vollständigkeit des Datensatzes	99,7 % (bis $\theta = 25,99^\circ$)
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	1392 / 0 / 100
Goodness of fit	0,958
R-Werte (für $I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0330$; $wR_2 = 0,0752$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0444$; $wR_2 = 0,0793$
Max. und min. Restelektronendichte	0,273 und $-0,167 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$

Tabelle 21 Ausgewählte Bindungslängen (in \AA) und -winkel (in $^\circ$) sowie intermolekulare N...Cl-Abstände in 2-Azido-4,6-dichloro-s-triazin.

N(1)–C(2)	1,327(2)	N(7)–N(8)	1,241(3)
C(2)–N(3)	1,337(2)	N(8)–N(9)	1,113(3)
N(3)–C(4)	1,316(2)	C(4)–Cl(1)	1,711(2)
C(4)–N(5)	1,323(2)	C(6)–Cl(2)	1,716(2)
N(5)–C(6)	1,325(2)	N(1)...Cl(1)	3,153(2)
C(6)–N(1)	1,315(2)	N(5)...Cl(2)	3,157(2)
C(2)–N(7)	1,387(2)		
C(2)–N(7)–N(8)	114,0(2)	N(1)...Cl(1)–C(4)	170,16(7)
N(7)–N(8)–N(9)	172,0(3)	N(5)...Cl(2)–C(6)	173,12(7)

Strukturbeschreibung von $(C_3N_3)(N_3)Cl_2$

Die Struktur besteht aus nahezu planaren Molekülen von $(C_3N_3)(N_3)Cl_2$. Sowohl die Abstände und Winkel im Triazin-Ring ($d_{C-N} = 1,324(2) \text{ \AA}$, $\angle_{C-N-C} = 112,8(2)^\circ$, $\angle_{N-C-N} = 127,2(2)^\circ$, gemittelte Werte) als auch des Azid-Rests ($d_{N-N} = 1,241(3)$ bzw.

1,113(3) Å, $\angle_{\text{N-N-N}} = 172,0(3)^\circ$) zeigen gute Übereinstimmung mit den von Keßenich et al. [109] ermittelten Werten für Triazido-*s*-triazin $(\text{C}_3\text{N}_3)(\text{N}_3)_3$ ($d_{\text{C-N}} = 1,335(3)$ Å, $\angle_{\text{C-N-C}} = 113,1(1)^\circ$, $\angle_{\text{N-C-N}} = 126,9(1)^\circ$, $d_{\text{N-N}} = 1,266(2)$ bzw. $1,116(2)$ Å, $\angle_{\text{N-N-N}} = 172,0(2)^\circ$).

Parallel zur *a*-Achse liegen Bänder aus Doppelreihen von $(\text{C}_3\text{N}_3)(\text{N}_3)\text{Cl}_2$ -Molekülen vor, wobei die Chlor-Liganden nach innen zeigen und die Azid-Gruppen zu den Rändern eines Bands orientiert sind (Abb. 70). Die intermolekularen Cl–N-Abstände innerhalb eines Bands betragen 3,153 bzw. 3,157 Å und sind wie die fast linearen C–Cl...N-Anordnungen mit Winkeln von $170,2^\circ$ und $173,1^\circ$ typisch für Cl...N-Wechselwirkungen in azaaromatischen Chloriden [84,85]. In der Kristallstruktur sind benachbarte Bänder nahezu rechtwinklig zueinander angeordnet, wobei die Azid-Gruppen zweier Bänder reißverschlussartig ineinandergreifen (Abb. 71). Im größeren Verbund bilden diese Einheiten gewellte bzw. zick-zack-förmig angeordnete Schichten. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Schichten beträgt ca. 3,26 Å, und entspricht damit dem Schichtabstand in Cyanurchlorid, für den ebenfalls ein Wert von 3,26 Å angegeben wird [84].

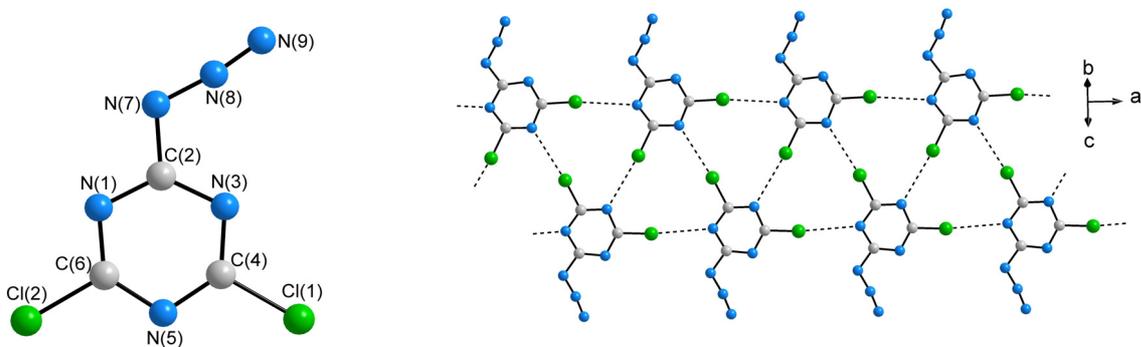


Abb. 70 Asymmetrische Einheit in der Struktur von $(\text{C}_3\text{N}_3)(\text{N}_3)\text{Cl}_2$ (links) und die bandartige Anordnung der Moleküle parallel zur *a*-Achse (rechts).

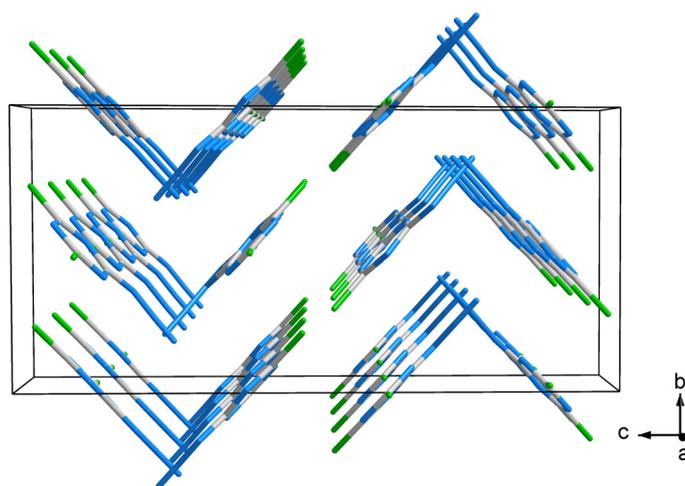


Abb. 71 Anordnung der Bänder aus $(C_3N_3)(N_3)Cl_2$ -Molekülen, Blickrichtung entlang der *a*-Achse.

3.6.4 Umsetzungen von Cyanurchlorid mit Nitraten und Carbonaten

Da es bei Metathesereaktionen von Cyanurchlorid mit verschiedenen stickstoffhaltigen Verbindungen stets zur Bildung des tertiären Amins $N(C_3N_3Cl_2)_3$ kommt, wurden Umsetzungen mit Natriumnitrat und -carbonat durchgeführt, um so möglicherweise drei Dichloro-s-triazin-Reste über NO_3^- - bzw. CO_3^- -Gruppen zu verknüpfen. Dazu wurden Gemenge aus $C_3N_3Cl_3$ und $NaNO_3$ bzw. Na_2CO_3 im Verhältnis drei zu eins unter Schutzgas in Quarzampullen eingewogen und diese unter Vakuum abgeschmolzen. Die Reaktionen wurden im Temperaturbereich zwischen 150 und 350 °C durchgeführt, wobei die Ampullen in der Regel für 50–60 h bei der entsprechenden Temperatur belassen wurden.

Bei den Umsetzungen mit $NaNO_3$ war durch die Bildung nitroser Gase stets ein Überdruck in den Ampullen vorhanden. Ab einer Reaktionstemperatur von 200 °C konnte NaCl röntgenographisch in den gelb gefärbten Produkten nachgewiesen werden. Ansonsten wurden in den aufgenommenen Röntgen-Pulverdiffraktogrammen nur noch Reflexe von Cyanurchlorid beobachtet. Die Gelbfärbung wird mit zunehmender Reaktionstemperatur intensiver und deutet auf die Bildung von höher kondensierten Produkten hin. Beim Tempern eines Reaktionsgemenges bei 300 °C für 50 h entstanden gelbe, plättchenförmige Kristalle, die durch Bestimmung der Elementarzelle mit Hilfe eines Einkristalldiffraktometers als Heptazinchlorid $C_6N_7Cl_3$ identifiziert wurden.

Bei Reaktionen von $C_3N_3Cl_3$ mit Na_2CO_3 entstand bereits bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ nachweisbar $NaCl$, wobei dessen Reflexe deutlich intensitätsschwächer waren als die ebenfalls beobachteten Eduktreflexe. Bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ wurde ein hellgelbes Produkt gebildet, in dem neben Cyanurchloridkristallen wenige farblose Kristallnadeln vorhanden waren, deren Elementarzellen mit der von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ übereinstimmten. Das beigefarbene Produkt, das bei einer Reaktionstemperatur von $250\text{ }^\circ\text{C}$ gebildet wurde, enthielt größere Mengen $N(C_3N_3Cl_2)_3$, dessen Reflexe neben denen der Edukte und von $NaCl$ im Röntgen-Pulverdiffraktogramm nachgewiesen werden konnten. Bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ wurde ein etwas dunkleres, beige-braunes Produkt erhalten, in dem zusätzlich farblose Kristallnadeln und gelbe Plättchen vorhanden waren. Der Habitus dieser Kristalle entsprach dem von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ (farblos) bzw. $C_6N_7Cl_3$ (gelb); aufgrund der zu geringen Kristallgröße konnten die Elementarzellen jedoch nicht röntgenographisch bestimmt werden.

Bei keiner der durchgeführten Reaktionen mit Natriumnitrat oder -carbonat wurden Hinweise auf das Vorliegen von Verbindungen mit $ZO_3(C_3N_3Cl_2)_3$ -Strukturelementen ($Z = N$ oder C) gefunden. Stattdessen kommt es ab Reaktionstemperaturen von $200\text{ }^\circ\text{C}$ offenbar zur Öffnung des Triazinrings unter Bildung der stabilen Zwischenstufen $N(C_3N_3Cl_2)_3$ und $C_6N_7Cl_3$. Ein möglicher Reaktionsmechanismus für die Entstehung von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ aus Cyanurchlorid und $(CO_3)^{2-}$ ist in Kapitel 3.3.2 dargestellt.

4 Kohlenstoffnitridmaterialien durch Zersetzung des monomolekularen Precursors 2-Amino-4,6-dichloro-s-triazin

Die Bildung von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ sollte auch über die Zersetzung monomolekularer Precursoren möglich sein. Inhomogenitäten in den Reaktionsprodukten, die durch unterschiedliche Beweglichkeiten oder unzureichende Durchmischung mehrphasiger Reaktionsgemenge auftreten können, könnten so vermieden werden. Die kleinste sich wiederholende Einheit in einigen postulierten Schichtstrukturen für $g\text{-C}_3\text{N}_4$ besteht aus einem Triazinring und einem verknüpfenden N-Atom (vgl. Abb. 4). Daher sind Monoaminotriazin-Derivate mit der allgemeinen Summenformel $\text{C}_3\text{N}_3\text{X}_2\text{NR}_2$ vielversprechende Precursoren, da sie diese Einheit bereits enthalten. Dieser Syntheseansatz wird z.B. in den Arbeiten von Kouvetakis et al. und Todd et al. verfolgt, die die Zersetzung der metallorganischen Precursoren $\text{C}_3\text{N}_3\text{X}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ [110] bzw. $\text{C}_3\text{N}_3\text{X}_2\text{N}(\text{SnMe}_3)_2$ [28] ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) untersuchten. Dabei wurden röntgenamorphe Filme oder bulk-Materialien mit Zusammensetzungen nahe C_3N_4 erhalten. Ein kostengünstigeres Precursormaterial ist 2-Amino-4,6-dichloro-s-triazin (ADT), das durch Einleiten von NH_3 in eine etherische Cyanurchloridlösung dargestellt werden kann [111]. Untersuchungen zur Selbstkondensation von ADT unter hohen Drücken wurden von Courjault et al. [112] und Zhang et al. [41] durchgeführt. Bei Zersetzungstemperaturen von 500–600 °C und 1,0–1,5 GPa entstand laut Zhang et al. ein Material mit einem Chlorgehalt von ca. 15 Massen-%. Die berechnete Summenformel $\text{C}_6\text{N}_9\text{H}_3 \cdot \text{HCl}$ wird von den Autoren durch ein Strukturmodell aus über Iminogruppen verknüpften Triazinringen erklärt, wobei HCl in die Lücken innerhalb der zweidimensionalen Polymerschichten eingelagert ist (vgl. Abb. 7). Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass es zu der angestrebten Vernetzung von s-Triazinringen kommt, jedoch scheint die Anwendung hoher Drücke wenig geeignet, um eine möglichst vollständige Abspaltung von HCl zu erreichen.

4.1 Zersetzungsreaktionen von Amino-dichloro-s-triazin

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kondensationsreaktionen mit ADT unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen durchgeführt, wie die zuvor beschriebenen Metathese-

reaktionen mit Cyanurchlorid und verschiedenen alkalimetall- oder wasserstoffhaltigen Reaktanten, um zu untersuchen, ob auf diese Weise ähnlich strukturierte Kohlenstoffnitridmaterialien erhalten werden können. Dazu wurden 50 bis 80 mg ADT unter Vakuum in Quarzampullen eingeschmolzen ($l \approx 7$ cm, $\varnothing = 0,7$ cm) und bei Temperaturen zwischen 400 und 500 °C zersetzt. Bei diesen Reaktionen entstand ein braunes, sprödes, glasartiges Produkt, das als filmartiges Material an den Ampulleninnenwänden anfiel, sowie als Volumenmaterial in dem Teil der Reaktionsbehälter, der sich beim Erhitzen weiter unten im Ofen befand. Wie die Elektronenmikroskopaufnahmen der durch Zersetzung von ADT erhaltenen Materialien in Abb. 72 und Abb. 73 zeigen, unterscheidet sich die Morphologie der erhaltenen Materialien deutlich von der Strukturierung der über Metathesereaktionen hergestellten Kohlenstoffnitridmaterialien. Es wurden in keinem der Reaktionsprodukte röhrenförmig strukturierte Materialien gefunden, auch nicht bei einer Probe, bei der die Temperatur während des Aufheizvorgangs für jeweils 10 h bei 250 und 350 °C gehalten wurde, bevor die Ampulle für 300 h auf 480 °C erhitzt wurde. Auch wurde keine Bildung von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ bei tieferen Temperaturen beobachtet, was ebenfalls zeigt, dass die Reaktionsabläufe bei der Zersetzung von ADT sich deutlich von denen im System $C_3N_3Cl_3/H_2NCN$ bzw. $C_3N_3Cl_3/C_3N_3(NH_2)_3$ unterscheiden und die Notwendigkeit des Intermediats $N(C_3N_3Cl_2)_3$ für die Bildung von CN_x -Nano- und Mikroröhrchen unterstreicht.

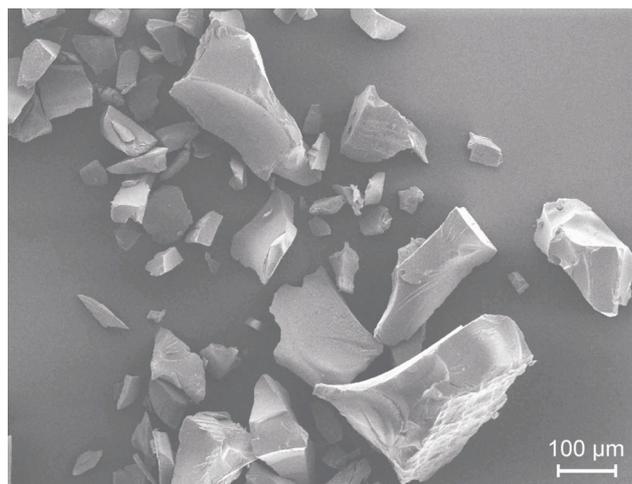


Abb. 72 REM-Aufnahme von CN_x -Material, das durch Zersetzung von ADT erhalten wurde.

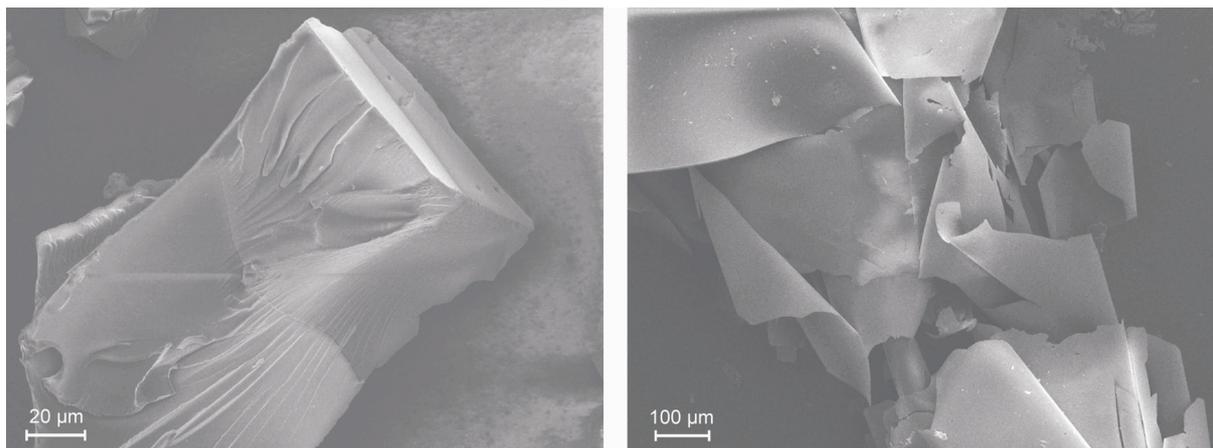


Abb. 73 REM-Aufnahmen von Fragmenten des kompakten (links) bzw. filmartigen (rechts) CN_x -Materials, das bei der Zersetzung von ADT bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ entstand.

4.2 Umsetzungen von Amino-dichloro-s-triazin mit Metallhalogeniden

Es wurden auch Versuche mit ADT unter Zugabe von $AlCl_3$ und $FeCl_3$ durchgeführt, die auf eine Additionsverbindung analog zu $AlCl_3 \cdot C_3N_3Cl_3$ abzielten. Die Edukte wurden unter Schutzgas in Kieselglasampullen eingewogen, diese unter Vakuum abgeschmolzen und mit Hilfe eines Ölbad erhitzt. Aus einem Gemenge aus ADT und $AlCl_3$ im molaren Verhältnis eins zu eins bildete sich bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ eine gelbliche Flüssigkeit, die sich auch nach ca. 100 h bei dieser Temperatur nicht zu verändern schien. Anschließend wurde die Ampulle über Nacht auf $100\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, wobei ein braun gefärbtes, transparentes, röntgenamorphes Material entstand, das einer erstarrten Schmelze ähnelte.

Ein kristallines Produkt konnte dagegen aus einem Produktgemisch aus der Umsetzung von ADT mit $FeCl_3$ ($100\text{ }^\circ\text{C}$ für 65 h) isoliert werden. Neben einer braunen, polymerartigen Masse entstanden gelbe, plättchenförmige Kristalle, die röntgenographisch als Amino-dichloro-s-triazinium-tetrachloroferrat(III) mit der Zusammensetzung $[(C_3N_3Cl_2NH_2)H]FeCl_4$ ($[ADTH]FeCl_4$) identifiziert wurden.

Strukturbestimmung von Amino-dichloro-s-triazinium-tetrachloroferrat(III)

Ein Einkristall von [ADTH]FeCl₄ wurde unter Schutzgas in eine Glaskapillare eingeschmolzen und mit einem Einkristalldiffraktometer bei 220 K untersucht. Die Strukturlösung über Direkte Methoden und die Strukturverfeinerung erfolgten mit den Programmen SHELXS bzw. SHELXL aus dem Programmsystem SHELX-97 [83], wobei alle Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome anisotrop verfeinert wurden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit $Z = 2$ und den Gitterkonstanten $a = 7,089(2) \text{ \AA}$, $b = 9,090(2) \text{ \AA}$, $c = 10,133(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90,78(3)^\circ$, $\beta = 102,00(3)^\circ$, $\gamma = 104,66(2)^\circ$ und $V = 616,4(2) \text{ \AA}^3$. Die Verfeinerung konvergierte mit den Gütefaktoren $R_1 = 0,0986$ und $wR_2 = 0,1462$ für alle Daten und 135 verfeinerte Parameter. Die Lage der Wasserstoffatome wurde aus der Restelektronendichte bestimmt. Das Atom H(2B) der Aminogruppe wurde mit Hilfe des Befehls AFIX fixiert, während die Lageparameter der anderen H-Atome frei verfeinert wurden. Weitere Daten zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 22 angegeben, Tabelle 23 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter können Tabelle 38 (s. Anhang) entnommen werden.

Tabelle 22 Daten zur Strukturbestimmung von Amino-dichloro-s-triazinium-tetrachloroferrat(III).

Summenformel	[(C ₃ N ₃ Cl ₂ NH ₂)H]FeCl ₄
Molmasse	363,64 g/mol
Messtemperatur	220 K
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter	$a = 7,089(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 90,78(3)^\circ$ $b = 9,090(2) \text{ \AA}$; $\beta = 102,00(3)^\circ$ $c = 10,133(2) \text{ \AA}$; $\gamma = 104,66(2)^\circ$
Zellvolumen; Z	$616,4(2) \text{ \AA}^3$; 2
Röntgenographische Dichte	$1,959 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$2,490 \text{ mm}^{-1}$
Kristallgröße; Farbe	$0,30 \times 0,22 \times 0,05 \text{ mm}^3$; gelb
Messbereich	$4,03^\circ \leq \theta \leq 30,56^\circ$
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10$; $-11 \leq k \leq 11$; $-14 \leq l \leq 14$
Gemessene Reflexe	10386
Symmetrieunabhängige Reflexe	3413 ($R_{\text{int}} = 0,0735$)
Vollständigkeit des Datensatzes	90,3 % (bis $\theta = 30,56^\circ$)

Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	3413 / 0 / 135
Goodness of fit	0,948
R-Werte (für $I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0550$; $wR_2 = 0,1303$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0986$; $wR_2 = 0,1462$
Max. und min. Restelektronendichte	0,726 und -0,451 e ⁻ /Å ³

Tabelle 23 Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) in Amino-dichloro-s-triazinium-tetrachloroferrat(III).

Fe–Cl	2,162(2)–2,224(2)	Cl–Fe–Cl	107,28(8)–111,99(8)
Cl(1)–C(6)	1,706(5)	Cl(1)–C(6)–N(1)	120,5(4)
Cl(2)–C(4)	1,703(5)	Cl(1)–C(6)–N(5)	115,5(4)
N(3)–C(4)	1,275(7)	Cl(2)–C(4)–N(3)	120,2(4)
N(1)–C(6)	1,283(8)	Cl(2)–C(4)–N(5)	115,3(4)
N(2)–C(2)	1,307(8)	C(2)–N(1)–C(6)	115,5(5)
N(5)–C(6)	1,337(7)	C(2)–N(3)–C(4)	115,1(5)
N(5)–C(4)	1,352(7)	C(4)–N(5)–C(6)	116,8(5)
N(3)–C(2)	1,359(7)	N(1)–C(2)–N(2)	117,8(5)
N(1)–C(2)	1,366(7)	N(1)–C(2)–N(3)	124,1(5)
N(5)–H(1)	0,93(6)	N(2)–C(2)–N(3)	118,1(5)
N(2)–H(2A)	0,78(8)	N(3)–C(4)–N(5)	124,5(5)
N(2)–H(2B)	0,88	N(1)–C(6)–N(5)	124,0(5)
N(3)···H(2A)	2,32(8)	N(2)–H(2A)···N(3)	167(3)
Cl(4)···H(1)	2,26(6) und 3,05(6)	N(5)–H(1)···Cl(4)	166(3) und 101(3)
Cl(5)···H(2B)	2,64	N(2)–H(2B)···Cl(5)	148(3)
Cl(3)···H(2A)	3,11(8)	N(2)–H(2A)···Cl(3)	109(3)

Strukturbeschreibung von Amino-dichloro-s-triazinium-tetrachloroferrat(III)

Die Kristallstruktur von [ADTH]FeCl₄ ist aus tetraedrischen FeCl₄⁻-Ionen und protonierten ADT-Molekülen aufgebaut. Das zusätzliche H-Atom ist an das Stickstoffatom N(5) gebunden, das der Aminogruppe gegenüberliegt (Abb. 74). Diejenigen C–N-Bindungen, die parallel zur exocyclischen C–NH₂-Bindung angeordnet sind, sind gegenüber den anderen C–N-Bindungen des Triazinrings verkürzt. Ursache hierfür ist der +M-Effekt der Aminogruppe, deren freies Elektronenpaar an der Mesomerie des aromatische Bindungssystem beteiligt ist [113]. Abb. 74 zeigt zwei mesomere Grenzformeln des [ADTH]⁺-Ions. Dieser Effekt kann in weniger

ausgeprägter Form auch in den Kristallstrukturen von reinem ADT beobachtet werden [114,115] und wird durch die Protonierung in $[\text{ADTH}]\text{FeCl}_4$ verstärkt.

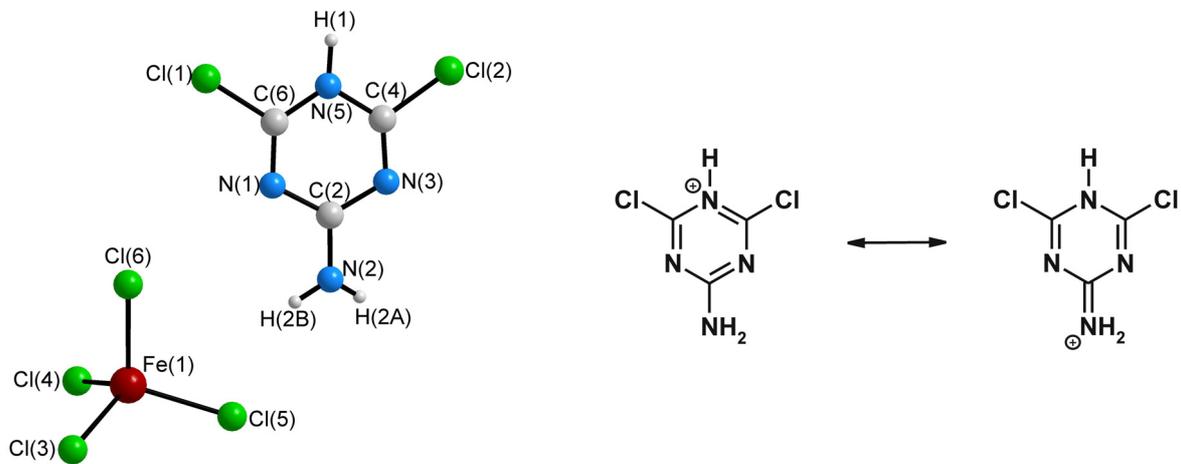


Abb. 74 Asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur von $[\text{ADTH}]\text{FeCl}_4$ (links) und mesomere Grenzformeln für $[\text{ADTH}]^+$ (rechts).

Wie Abb. 75 zeigt, werden innerhalb der Struktur Wasserstoffbrückenbindungen zu Stickstoff- und Chloratomen ausgebildet. Je zwei ADTH-Einheiten sind über N–H-Bindungen zwischen einem H-Atom der Aminogruppe und einem Ring-N-Atom miteinander verbunden. Die für die N–H \cdots N-Anordnung ermittelten Abstände betragen 0,78(8) und 2,32(8) Å und stimmen mit den entsprechenden Abständen in reinem ADT nahezu [114,115] überein. Die beiden anderen H-Atome eines ADTH-Ions bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den Cl-Atomen der FeCl_4^- -Ionen aus, so dass eine kettenförmige Verknüpfung (Abb. 75) resultiert. Die Cl–H-Abstände betragen 2,26 und 2,64 Å und liegen damit im Bereich typischer intermolekularer H \cdots Cl-Wechselwirkungen [116]. Zwischen den einzelnen Molekülketten bestehen schwächere H-Brücken zwischen Cl und H, für die Cl–H-Abstände von 3,05 und 3,11 Å gefunden wurden.

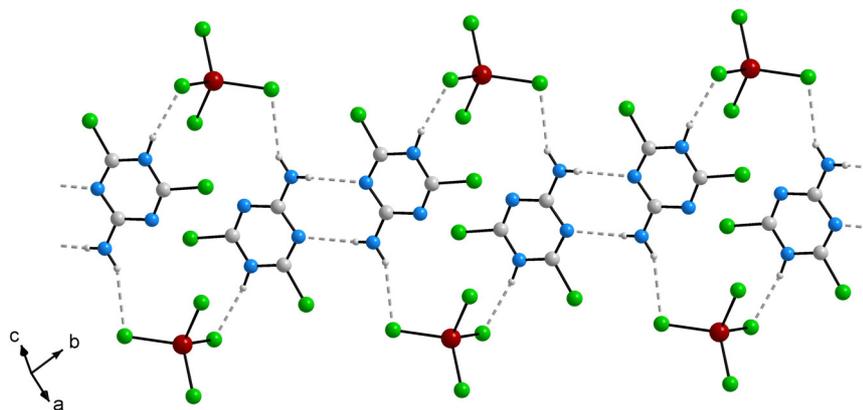


Abb. 75 Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von $[\text{ADTH}]\text{FeCl}_4$.

Intermolekulare $\text{N}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen mit $\text{N}\cdots\text{Cl}$ -Abständen um 3 \AA , wie sie z.B. in den Strukturen von $\text{AlCl}_3\cdot\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ und $\text{C}_3\text{N}_3(\text{N}_3)\text{Cl}_2$ beobachtet werden, scheinen hier nicht strukturbestimmend zu sein. Die kürzesten $\text{N}\cdots\text{Cl}$ -Abstände in $[\text{ADTH}]\text{FeCl}_4$ betragen $3,16$ bzw. $3,35 \text{ \AA}$ und liegen zwischen dem protonierten N-Atom des Triazinrings und Cl-Atomen zweier benachbarter FeCl_4^- -Ionen, so dass eine Beschreibung der Bindungssituation als $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkung hier angebrachter erscheint.

5 Neue Melaminiumverbindungen als mögliche Precursoren für die Darstellung von Kohlenstoffnitridmaterialien

Als Precursoren für Kohlenstoffnitride werden in der Literatur zahlreiche molekulare oder salzartige Verbindungen diskutiert, die außer Kohlenstoff und Stickstoff noch weitere Elemente wie Wasserstoff oder Sauerstoff enthalten: Bei der Thermolyse von Melamin $C_3N_3(NH_2)_3$ kommt es unter Abspaltung von NH_3 zunächst zur Bildung von Melem $C_6N_7(NH_2)_3$, bei weiterem Erhitzen entsteht die polymere Verbindung Melon $[C_6N_7(NH_2)(NH)]_n$ [29,30,44,75]. In mehreren Arbeiten wird auch die Auffassung vertreten, dass reines Kohlenstoffnitrid durch vollständige Kondensation von Melamin zugänglich ist [3,27,117,118]. Ebenso sind salzartige Verbindungen aus Ionen mit alternierenden Abfolgen von C- und N-Atomen wie z.B. Dicyanamide [29,119-121], Tricyanomelaminat [122,123], oder Melaminiumsalze als CN_x -Precursoren denkbar. Salzartige Precursoren, wie die hier vorgestellten Melaminiumsalze, ermöglichen es eventuell auch, durch Verwendung entsprechender Gegenionen definierte Mengen von Fremdatomen in die Materialien einzubringen, sofern diese bei der Zersetzung der Precursoren in das C-N-Netzwerk eingebaut werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Melaminiumverbindungen mit Tricyanomelaminat-, Thiocyanat- und Hexacyanometallat-Anionen hergestellt und ihre Kristallstrukturen bestimmt. Da nur bei der Umsetzung von Melaminiumchlorid mit Kalium-Hexacyanocobaltat ein phasenreines Produkt entstand, wurde das thermische Verhalten von $[C_3N_3H(NH_2)_3]_3[Co(CN)_6] \cdot C_3N_3(NH_2)_3 \cdot 2 H_2O$ mit Hilfe von DTA/TG-Messungen untersucht.

5.1 $[C_3N_3H(NH_2)_3]_2[C_3N_3H(NCN)_3] \cdot C_3N_3(NH_2)_3 \cdot 2 H_2O$

Synthese

Die Darstellung von $[C_3N_3H(NH_2)_3]_2[C_3N_3H(NCN)_3] \cdot C_3N_3(NH_2)_3 \cdot 2 H_2O$ erfolgte in wässriger Lösung aus Melaminiumchlorid $[C_3N_3H(NH_2)_3]Cl \cdot \frac{1}{2} H_2O$ und Natriumtricyanomelaminat $Na_3[C_3N_3(NCN)_3] \cdot 3 H_2O$. Dazu wurden die beiden Ausgangsverbindungen zunächst einzeln im molaren Verhältnis von 3 zu 1 in entionisiertem Wasser gelöst und die Lösungen anschließend vereinigt, wobei es zur Bildung eines

weißen, flockigen Niederschlags kam. Nach zweiwöchigem Stehen hatten sich zusätzlich farblose, rautenförmige Kristalle abgeschieden, an denen die Struktur von $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NCN})_3] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bestimmt wurde.

Strukturbestimmung

Ein Einkristall von $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NCN})_3] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurde auf einem Glasfaden befestigt und bei 215 K mit einem Einkristalldiffraktometer ein Intensitätsdatensatz aufgenommen. Bei der Indizierung der Reflexe wurde eine triklin Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 10,412(2) \text{ \AA}$, $b = 12,024(2) \text{ \AA}$, $c = 12,417(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 116,93(2)^\circ$, $\beta = 100,99(2)^\circ$, $\gamma = 101,29(2)^\circ$ und $V = 1288,0(4) \text{ \AA}^3$ erhalten. Die Strukturlösung und -verfeinerung in der Raumgruppe $P \bar{1}$ erfolgten mit Hilfe der Programme SHELXL und SHELXS aus dem Programmpaket SHELX-97 [83]. Die Verfeinerung konvergierte mit den Güteparametern $R_1 = 0,0805$ und $wR_2 = 0,0955$ für alle Daten, wobei alle Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome anisotrop verfeinert werden konnten. Die Lageparameter der H-Atome wurden anhand der Restelektronendichte bestimmt und frei verfeinert. Weitere Daten zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 24 angegeben, Tabelle 25 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter können Tabelle 39 (s. Anhang) entnommen werden.

Tabelle 24 Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NCN})_3] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Summenformel	$[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NCN})_3] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Molmasse	1231,24 g/mol
Messtemperatur	215 K
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$ (Nr. 2)
Zellparameter	$a = 10,412(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 116,93(2)^\circ$ $b = 12,024(2) \text{ \AA}$; $\beta = 100,99(2)^\circ$ $c = 12,417(2) \text{ \AA}$; $\gamma = 101,29(2)^\circ$
Zellvolumen; Z	1288,0(4) \AA^3 ; 1
Röntgenographische Dichte	1,587 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,121 mm ⁻¹
Kristallgröße; Farbe	0,10 × 0,30 × 0,50 mm ³ ; farblos
Messbereich	2,10° ≤ θ ≤ 25,86°

Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12; -14 \leq k \leq 14; -15 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	12583
Symmetrieunabhängige Reflexe	4645 ($R_{\text{int}} = 0,0496$)
Vollständigkeit des Datensatzes	93,2 % (bis $\theta = 25,86^\circ$)
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	4645 / 0 / 497
Goodness of fit	0,862
R-Werte (für $l > 2\sigma(l)$)	$R_1 = 0,0409; wR_2 = 0,0861$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0805; wR_2 = 0,0955$
Max. und min. Restelektronendichte	0,233 und -0,184 $e^-/\text{Å}^3$

Tabelle 25 Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) sowie intermolekulare N...H-Abstände in $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NCN})_3] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

C–N° $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NCN})_3]^{2-}$	1,327(2)–1,358(2)	C–NCN	1,325(2)–1,341(2)
C–N° $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]^+$	1,316(2)–1,363(2)	C–NH ₂	1,308(2)–1,334(2)
C–N° $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$	1,335(2)–1,352(2)	O–H	0,86(3)–0,97(6)
C–N*	1,306(2)–1,322(2), 1,146(2)–1,153(2)	O...H	2,11(2)–2,43(2)
N–C–N*	171,2(2)–174,2(2)	N–H	0,83(2)–0,92(2)
		N...H	1,86(2)–2,24(3)

°: Abstände innerhalb der Triazinringe

*: Abstände bzw. Winkel innerhalb der Cyanamidreste

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Kristallstruktur von $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NCN})_3] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ist aus Melaminiumkationen $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]^+$ und Hydrogen-Tricyanomelaminatanionen $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NCN})_3]^{2-}$, sowie Melamin- und Wassermolekülen aufgebaut (Abb. 76). Prinzipiell wäre es auch denkbar, dass alle drei Melamineinheiten der asymmetrischen Einheit protoniert sind und dass Tricyanomelaminatanionen $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{NCN})_3]^{3-}$ vorliegen. Dagegen spricht zum einen, dass die Lage des H-Atoms, das an N(1) gebunden ist, anhand der Restelektronendichte bestimmt und frei verfeinert werden konnte, während an N(23), das in der alternativen Zusammensetzung protoniert sein müsste, keine Elektronendichte gefunden wurde, die auf das Vorliegen eines kovalent gebundenen H-Atoms hindeuten würde. Außerdem wurden protonierte Tricyanomelaminatanionen auch in anderen Arbeiten belegt [122,124]. Die Protonierung bewirkt auch eine leichte Verzerrung der Triazinringe: ähnlich wie z.B. in der Kristallstruktur von $[\text{ADTH}]\text{FeCl}_4$, die in Kapitel 4.2 beschrieben wurde,

sind auch hier diejenigen C–N-Bindungen innerhalb der Triazinringe verkürzt, die parallel zur N–H-Bindung liegen. So liegen die C–N-Abstände der Melaminiumionen zwischen 1,316(2) und 1,363(2) Å, während für das nicht protonierte Melaminmolekül nahezu identische C–N-Abstände von 1,335(2)–1,352(2) Å innerhalb des Rings beobachtet werden. Eine ähnliche Verzerrung protonierter Triazinringe wird auch von B. Lotsch für die Strukturen von $[\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_7]_2[\text{C}_6\text{N}_9\text{H}] \cdot 2,4 \text{ H}_2\text{O}$ und $[\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_7]_2[\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6][\text{C}_6\text{N}_9\text{H}] \cdot 2,4 \text{ H}_2\text{O}$ beschrieben [29].

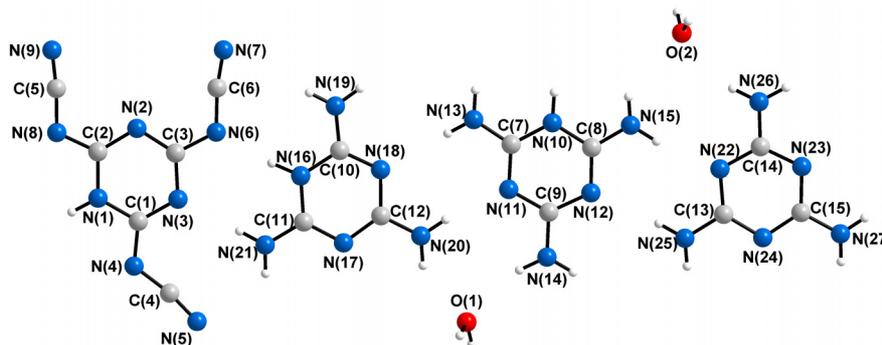


Abb. 76 Asymmetrische Einheit von $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NCN})_3] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$. Die H-Atome wurden entsprechend zu den N-Atomen, an die sie kovalent gebunden sind, nummeriert.

In der Kristallstruktur sind die Ionen und Moleküle über ein Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen zu planaren Schichten verbunden (Abb. 77). Innerhalb dieser Schichten, die senkrecht zur Raumdiagonalen liegen, betragen die intermolekularen N...H-Abstände 1,86(2)–2,43(2) Å. Der kürzeste N...H-Kontakt zwischen zwei benachbarten Schichten mit einem N...H-Abstand von 2,07(6) Å besteht zwischen N(5) und dem Wasserstoffatom H(2B), das an O(2) gebunden ist, d.h. die einzelnen Schichten sind über die Kristallwassermoleküle miteinander verknüpft.

Zwei der drei Cyanamidreste des Tricyanomelaminatanions sind parallel zueinander ausgerichtet, so dass das Anion keine dreizählige Symmetrie aufweist. Eine solche Anordnung wird auch für zahlreiche andere Tricyanomelaminat-Verbindungen beschrieben, ebenso sind mit z.B. $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{N}_9] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ oder $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{C}_6\text{N}_9] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ Verbindungen bekannt, in denen Anionen mit C_{3h} -Symmetrie vorliegen [29,30,122,125]. Die Cyanamidliganden in $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NCN})_3] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ sind leicht gewinkelt ($\angle_{\text{N-C-N}} = 171,2(2)–174,2(2)^\circ$) und weisen C–N-Abstände von 1,306(2)–

1,322(2) Å und 1,146(2)–1,153(2) Å auf, die denen in C–N-Einfach- bzw. Dreifachbindungen entsprechen.

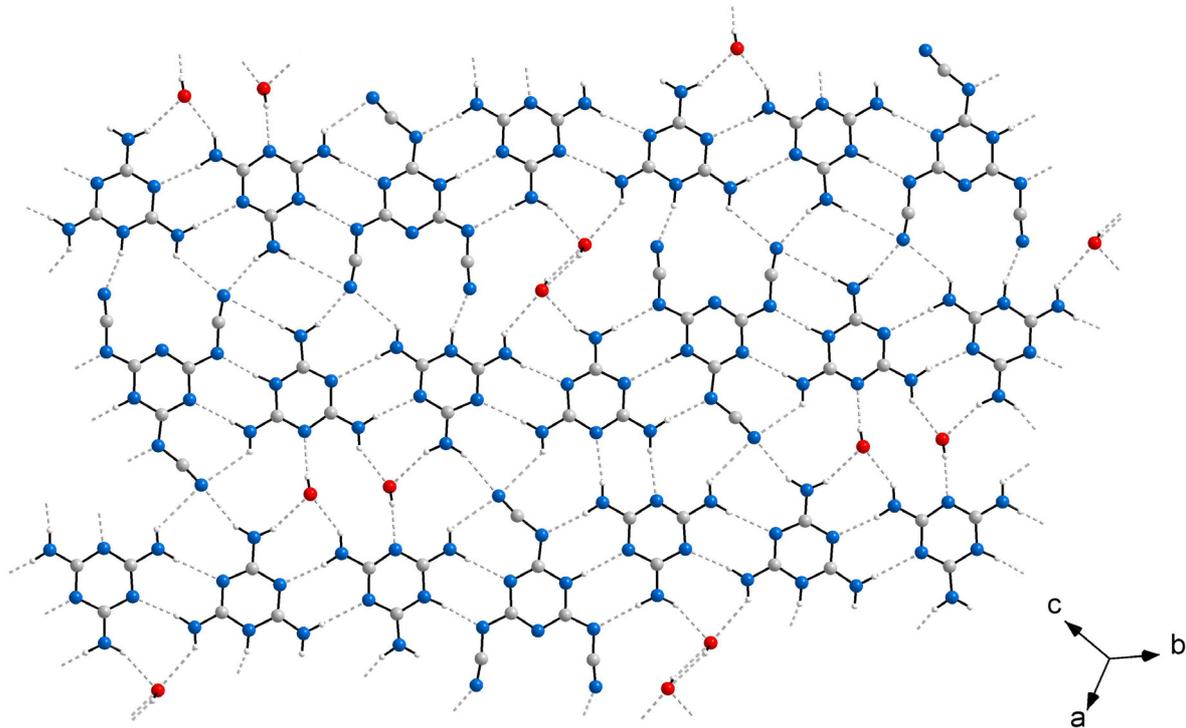


Abb. 77 Molekülschicht in der Struktur von $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NCN})_3] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Blickrichtung entlang [111].

Von Lotsch et al. wurden bereits zwei Kristallstrukturen aus Melaminium- und Tricyanomelaminationen publiziert: $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NCN})_3] \cdot 2,4 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und enthält nur zwei Melamineinheiten pro Tricyanomelamination, d.h. in dieser Verbindung kann nur die protonierte Spezies $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NCN})_3]^{2-}$ vorliegen [122]. Weiterhin wurde eine Verbindung in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit der gleichen Zusammensetzung wie die hier vorgestellte veröffentlicht [124], deren Kristallstruktur jedoch von der oben beschriebenen Schichtstruktur abweicht: Anstelle von zweidimensionalen Schichten finden sich in der Struktur von Lotsch et al. bandähnliche Anordnungen parallel zur b -Achse (Abb. 78, links). Die Anordnung der Moleküle und Ionen innerhalb eines Bands kann als Ausschnitt aus den Schichten der triklinen Kristallstruktur aufgefasst werden. In der monoklinen Strukturvariante kommen die Bänder in zwei verschiedenen räumlichen Orientierungen vor (Abb. 78, rechts), während die im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Kristallstruktur parallele Schichten senkrecht zu [111] enthält.

Die Ausbildung zweier verschiedener Strukturen in Kristallen, die unter ähnlichen Bedingungen aus wässriger Lösung erhalten wurden, lässt vermuten, dass in diesem System, in dem zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können, verschiedene Anordnungsmöglichkeiten der Baugruppen mit sehr ähnlichen Energien realisiert werden können.

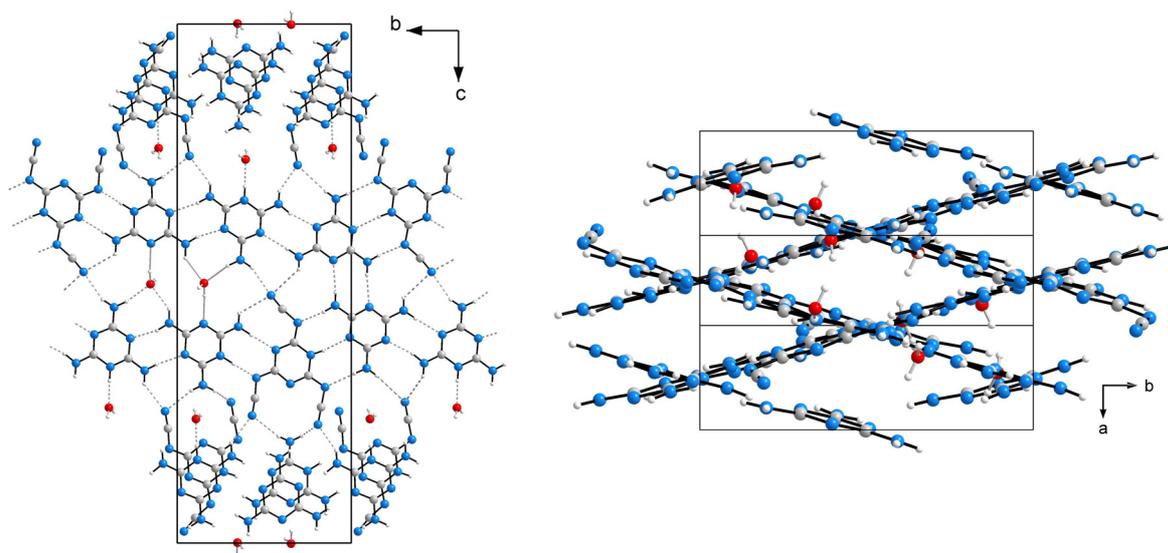


Abb. 78 Kristallstruktur von $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NCN})_3] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in der Raumgruppe $P 2_1/c$, die von Lotsch et al. ermittelt wurde.

5.2 $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3](\text{SCN})$

Synthese

Äquimolare Mengen von Melaminiumchlorid und Ammoniumthiocyanat wurden getrennt in entionisiertem Wasser gelöst und die Lösungen anschließend zusammengegeben. Da keine spontane Niederschlagsbildung erfolgte, wurde die Lösung stark eingedampft. Beim Abkühlen schieden sich quadratische Plättchen von NH_4Cl und stäbchenförmige Kristalle von Melaminiumthiocyanat ab. Die Metathesereaktion verläuft jedoch offenbar unvollständig und unter Bildung weiterer Produkte, da in einem aufgenommenen Pulverdiffraktogramm neben den Reflexen von Melaminiumthiocyanat und Ammoniumchlorid auch Signale von Melaminiumchlorid beobachtet wurden, sowie ein Reflex bei $2\theta = 9,9^\circ$, der nicht zugeordnet werden konnte.

Strukturbestimmung

Die Struktur von Melaminiumthiocyanat wurde an einem stäbchenförmigen, farblosen Kristall bestimmt, der bei 215 K mit einem Einkristalldiffraktometer untersucht wurde. $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3](\text{SCN})$ kristallisiert monoklin mit den Gitterkonstanten $a = 6,442(1) \text{ \AA}$, $b = 19,174(3) \text{ \AA}$, $c = 6,8245(9) \text{ \AA}$, $\beta = 106,39(2)^\circ$ und $V = 808,6(2) \text{ \AA}^3$. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgten in der Raumgruppe $P 2_1/c$ mit Hilfe der Programme SHELXS und SHELXL aus dem Programmpaket SHELX-97 [83]. Die Verfeinerung konvergierte mit den Güteparametern $R_1 = 0,0386$ und $wR_2 = 0,0964$ für alle Daten, wobei alle Atome mit Ausnahme der H-Atome anisotrop verfeinert wurden. Die Lageparameter der Wasserstoffatome wurden anhand der Restelektroendichte bestimmt und frei verfeinert. Weitere Daten zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 26 angegeben, Tabelle 27 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter können Tabelle 40 (s. Anhang) entnommen werden.

Tabelle 26 Daten zur Strukturbestimmung von Melaminiumthiocyanat.

Summenformel	$[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3](\text{SCN})$
Molmasse	185,23 g/mol
Messtemperatur	215 K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$ (Nr. 14)
Zellparameter	$a = 6,442(1) \text{ \AA}$ $b = 19,174(3) \text{ \AA}$; $\beta = 106,39(2)^\circ$ $c = 6,8245(9) \text{ \AA}$
Zellvolumen; Z	$808,6(2) \text{ \AA}^3$; 4
Röntgenographische Dichte	$1,521 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$0,356 \text{ mm}^{-1}$
Kristallgröße; Farbe	$0,12 \times 0,24 \times 0,80 \text{ mm}^3$; farblos
Messbereich	$3,29^\circ \leq \theta \leq 25,93^\circ$
Indexbereich	$-7 \leq h \leq 7$; $-23 \leq k \leq 23$; $-8 \leq l \leq 8$
Gemessene Reflexe	9553
Symmetrieunabhängige Reflexe	1482 ($R_{\text{int}} = 0,0423$)
Vollständigkeit des Datensatzes	93,9 % (bis $\theta = 25,93^\circ$)
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	1482 / 0 / 137
Goodness of fit	1,095

R-Werte (für $l > 2\sigma(l)$)	$R_1 = 0,0335$; $wR_2 = 0,0940$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0386$; $wR_2 = 0,0964$
Max. und min. Restelektronendichte	0,289 und -0,196 $e^-/\text{\AA}^3$

Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3](\text{SCN})$ ist aus Melaminiumkationen und Thiocyanatanionen aufgebaut, zwischen denen Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Die kürzeste intermolekulare N...H-Anordnung ($d_{\text{N}\cdots\text{H}} = 1,89(2) \text{ \AA}$) besteht zwischen dem Stickstoffatom N(7) des SCN^- -Ions und dem H-Atom H(1), das an den Triazinring des Melaminiumions gebunden ist. In dieser $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]\cdots(\text{SCN})$ -Anordnung schließt das nahezu lineare Rhodanid-Ion ($\angle_{\text{S-C-N}} = 178,1(2)^\circ$) mit der Ringebene des jeweils benachbarten Melaminiumions einen Winkel von ca. 13° ein. Weitere H-Brücken werden von den Aminogruppen der Melaminiumionen zu Ring-N-Atomen benachbarter Kationen ausgebildet, so dass eine ketten- oder bandförmige Verknüpfung entlang $[10-1]$ resultiert (Abb. 79).

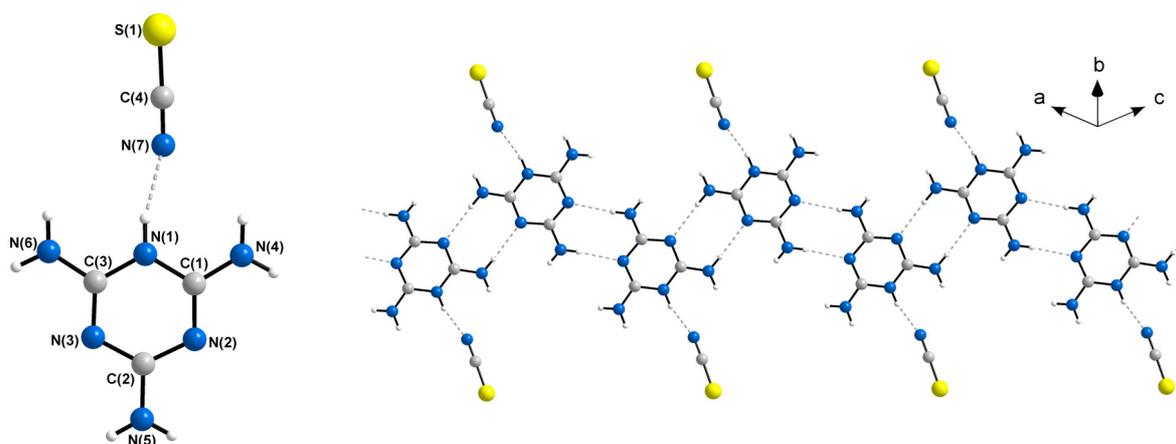


Abb. 79 Asymmetrische Einheit (links) und kettenförmige Verknüpfung der Melaminiumkationen (rechts) in der Kristallstruktur von Melaminiumthiocyanat.

Die einzelnen Bänder sind über S...H-Wechselwirkungen miteinander verbunden: Dabei bildet das Schwefelatom des Rhodanid-Ions zwei fast gleich lange H-Brücken ($d_{\text{S}\cdots\text{H}} = 2,62(2)$ und $2,66(2) \text{ \AA}$) zu den beiden Amin-H-Atomen H(5A) und H(6B) aus. Wie Abb. 80 zeigt, liegen die Molekülbänder in zwei verschiedenen räumlichen Orientierungen vor, wobei benachbarte Bänder in etwa rechtwinklig zueinander angeordnet sind.

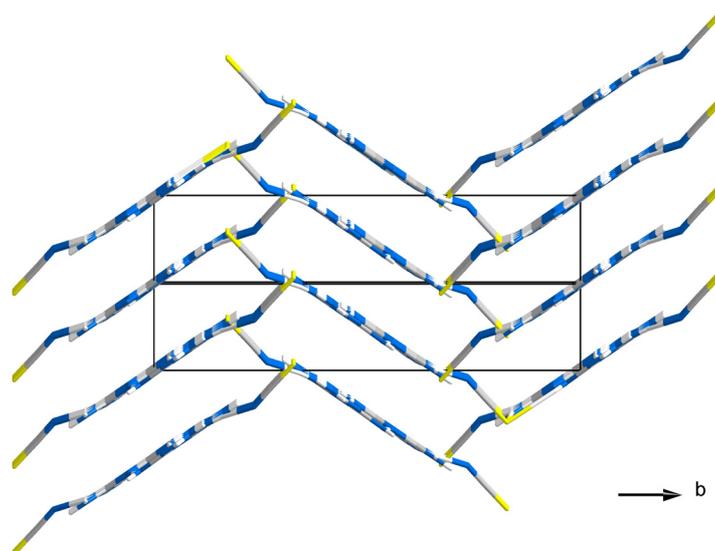


Abb. 80 Anordnung der Molekülbänder in der Kristallstruktur von Melaminiumthiocyanat, Blickrichtung entlang [10-1].

Tabelle 27 Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) sowie intermolekulare N...H- bzw. S...H-Abstände in Melaminiumthiocyanat.

C–N (Triazinring)	1,319(2)–1,359(2)	S(1)–C(4)	1,627(2)
C–NH ₂	1,313(2)–1,319(2)	C(4)–N(7) (SCN ⁻)	1,152(2)
N(1)–H(1)	0,86(2)	N(7)···H(1)	1,89(2)
N(4)–H(4A)/H(4B)	0,85(2)/0,86(2)	S(1)···H(5A)	2,62(2)
N(5)–H(5A)/H(5B)	0,80(3)/0,83(3)	S(1)···H(6B)	2,66(2)
N(6)–H(6A)/H(6B)	0,85(2)/0,85(2)		
N(2)···H(4B)	2,17(2)		
N(3)···H(5B)	2,16(3)	S(1)–C(4)–N(7)	178,1(2)

5.3 [C₃N₃H(NH₂)₃]₃[M(CN)₆]·C₃N₃(NH₂)₃·2 H₂O (M = Fe bzw. Co)

Bei Umsetzungen von Melaminiumchlorid mit K₃[Fe(CN)₆] bzw. K₃[Co(CN)₆] entstanden isotype Melaminium-Hexacyanometallat-Verbindungen der Summenformeln [C₃N₃H(NH₂)₃]₃[M(CN)₆]·C₃N₃(NH₂)₃·2 H₂O (M = Fe bzw. Co).

Synthesen



Melaminiumchlorid und $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ im molaren Verhältnis 3:1 wurden einzeln bei RT in entionisiertem Wasser gelöst. Wenige Sekunden nach dem Vereinigen der beiden Lösungen schied sich ein orangefarbener, feinkristalliner Niederschlag ab. Nach mehrtägigem Stehenlassen wurden Kristalle von ausreichender Größe für eine Einkristallstrukturanalyse erhalten. Neben rautenförmigen, orangefarbenen Einkristallen von $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bildeten sich rechteckige, ebenfalls orangefarbene Kristalle von $\text{K}[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (vgl. Kapitel 5.4), sowie stäbchenförmige Kristalle von nicht umgesetztem $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.



Auch hier wurden die Ausgangsverbindungen Melaminiumchlorid und $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ im Verhältnis 3:1 zunächst einzeln bei RT in entionisiertem Wasser gelöst. Kurz nach dem Zusammengeben der Lösungen entstand ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag. Nach 24-stündigem Stehen wurden plättchenförmige, farblose Kristalle von $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ erhalten, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Bei dieser Reaktion fanden sich keine Hinweise auf die Bildung weiterer kristalliner Phasen.

Strukturbestimmung

Ausgewählte Einkristalle von $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bzw. von $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurden auf Glasfäden aufgebracht und bei 215 K mit einem Einkristalldiffraktometer untersucht. Die Indizierung der gemessenen Reflexe ergab für beide Verbindungen monokline, C-zentrierte Elementarzellen mit ähnlicher Metrik: für die Fe-Verbindung wurden die Gitterparameter $a = 23,329(3) \text{ \AA}$, $b = 10,602(2) \text{ \AA}$, $c = 12,680(1) \text{ \AA}$, $\beta = 99,13(1)^\circ$ und $V = 3096,5(7) \text{ \AA}^3$ erhalten, die Gitterkonstanten für die Co-Verbindung betragen $a = 23,206(3) \text{ \AA}$, $b = 10,603(2) \text{ \AA}$, $c = 12,648(2) \text{ \AA}$, $\beta = 99,19(1)^\circ$ und $V = 3072,2(7) \text{ \AA}^3$. Die Kristallstrukturen beider Verbindungen wurden mit Hilfe des Programmpakets SHELX-97 [83] in der Raumgruppe $C 2/c$ gelöst und verfeinert, wobei alle Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome anisotrop verfeinert wurden. Die Lageparameter der H-Atome der Melaminiumionen und Melaminmoleküle wurden anhand der Restelektronendichte bestimmt und frei verfeinert. Die Lagen der H-Atome der

fehlgeordneten Wassermoleküle konnten nicht ermittelt werden. Weitere Daten zu den Strukturbestimmungen sind in den Tabellen 28 und 29 angegeben, die Tabelle 30 enthält ausgewählte Bindungslängen. Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter können den Tabellen 41 und 42 (s. Anhang) entnommen werden.

Tabelle 28 Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Summenformel	$[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Molmasse	755,58 g/mol
Messtemperatur	215 K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (Nr. 15)
Zellparameter	$a = 23,329(3) \text{ \AA}$ $b = 10,602(2) \text{ \AA}$; $\beta = 99,13(1)^\circ$ $c = 12,680(1) \text{ \AA}$
Zellvolumen; Z	$3096,5(7) \text{ \AA}^3$; 4
Röntgenographische Dichte	$1,612 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$0,564 \text{ mm}^{-1}$
Kristallgröße; Farbe	$0,38 \times 0,22 \times 0,04 \text{ mm}^3$; orange
Messbereich	$2,58^\circ \leq \theta \leq 25,99^\circ$
Indexbereich	$-28 \leq h \leq 28$; $-13 \leq k \leq 13$; $-15 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	16825
Symmetrieunabhängige Reflexe	2971 ($R_{\text{int}} = 0,0497$)
Vollständigkeit des Datensatzes	97,7 % (bis $\theta = 25,99^\circ$)
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	2971 / 0 / 284
Goodness of fit	1,180
R-Werte (für $l > 2\sigma(l)$)	$R_1 = 0,0478$; $wR_2 = 0,1275$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0590$; $wR_2 = 0,1312$
Max. und min. Restelektronendichte	0,540 und $-0,406 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$

Tabelle 29 Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Summenformel	$[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Molmasse	754,63 g/mol
Messtemperatur	215 K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (Nr. 15)
Zellparameter	$a = 23,206(3) \text{ \AA}$

	$b = 10,603(2) \text{ \AA} ; \beta = 99,19(1)^\circ$ $c = 12,648(2) \text{ \AA}$
Zellvolumen; Z	$3072,2(7) \text{ \AA}^3 ; 4$
Röntgenographische Dichte	$1,632 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$0,636 \text{ mm}^{-1}$
Kristallgröße; Farbe	$0,34 \times 0,20 \times 0,08 \text{ mm}^3$; farblos
Messbereich	$2,12^\circ \leq \theta \leq 25,97^\circ$
Indexbereich	$-28 \leq h \leq 28 ; -13 \leq k \leq 13 ; -15 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	15008
Symmetrieunabhängige Reflexe	2884 ($R_{\text{int}} = 0,0515$)
Vollständigkeit des Datensatzes	95,8 % (bis $\theta = 25,97^\circ$)
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	2884 / 0 / 284
Goodness of fit	1,209
R-Werte (für $l > 2\sigma(l)$)	$R_1 = 0,0516 ; wR_2 = 0,1397$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0586 ; wR_2 = 0,1423$
Max. und min. Restelektronendichte	0,542 und $-0,624 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$

Tabelle 30 Ausgewählte Bindungslängen (in \AA) sowie intermolekulare N...H-Abstände in $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_3[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

	M = Fe	M = Co
M–C	1,918(3)–1,940(3)	1,882(4)–1,897(4)
C–N [$\text{M}(\text{CN})_6$]	1,145(4)	1,144(5)–1,146(5)
C–N (Triazinring)	1,323(4)–1,367(4)	1,318(4)–1,373(4)
C–NH ₂	1,307(4)–1,330(4)	1,307(4)–1,336(5)
N(4)–H(4)	0,83(4)	0,85(4)
N(7)–H(7A)/H(7B)	0,80(4)/0,90(4)	0,80(5)/0,88(5)
N(8)–H(8A)/H(8B)	0,75(4)/0,82(4)	0,75(5)/0,82(5)
N(9)–H(9A)/H(9B)	0,85(4)/0,76(4)	0,80(5)/0,80(5)
N(12)–H(12)	0,85(7)	0,92(8)
N(13)–H(13A)/H(13B)	0,81(4)/0,83(4)	0,84(5)/0,77(5)
N(14)–H(14A)/H(14B)	0,79(4)/0,80(4)	0,84(5)/0,79(5)
N(15)–H(15A)/H(15B)	0,88(4)/0,88(4)	0,84(5)/0,88(5)
N(1)···H(4)	2,03(4)	2,00(5)
N(3)···H(7B)	2,13(4)	2,16(5)
N(6)···H(13A)	2,17(4)	2,14(5)
N(10)···H(9A)	2,17(4)	2,22(5)
N(11)···H(8B)	2,18(4)	2,14(5)

N(5)···H(14B)	2,18(4)	2,19(5)
N(2)···H(9B)	2,46(4)	2,42(5)
N(2)···H(15B)	2,55(5)	2,47(5)
N(2)···H(14A)	2,63(4)	2,57(5)
N(1)···H(15B)	2,56(4)	2,62(5)

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Kristallstrukturen der isotypen Verbindungen sind aus Hexacyanometallat-Anionen, Melamineinheiten und fehlgeordneten Wassermolekülen aufgebaut, wobei auf jedes $[M(\text{CN})_6]$ -Ion ($M = \text{Fe}$ bzw. Co) vier Melaminmoleküle kommen. Da in den zur Synthese verwendeten Kalium-Hexacyanometallaten $[M(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ionen vorlagen, ist anzunehmen, dass pro $[M(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ion drei Melaminiumkationen und ein nicht protoniertes Melaminmolekül vorliegen. Prinzipiell ist auch eine Reduktion der Metalle von M^{3+} zu M^{2+} denkbar, wodurch für eine ausgeglichene Ladungsbilanz vier Melaminiumkationen nötig wären. Dagegen spricht jedoch die für Fe^{3+} typische, orange-rote Farbe der Eisenverbindung, sowie die Tatsache, dass Cyanokomplexe von Co^{3+} in wässriger Lösung beständig sind [126] und dass bei den Synthesen keine Reduktionsmittel zugesetzt wurden. Da in den asymmetrischen Einheiten von $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_3[M(\text{CN})_6] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}$ bzw. Co) nur zwei Melamineinheiten enthalten sind (Abb. 81), wurde das Wasserstoffatom H(12) in beiden Strukturen als halbbesetzt verfeinert, um zu berücksichtigen, dass nur $\frac{3}{4}$ aller Melaminmoleküle protoniert sind.

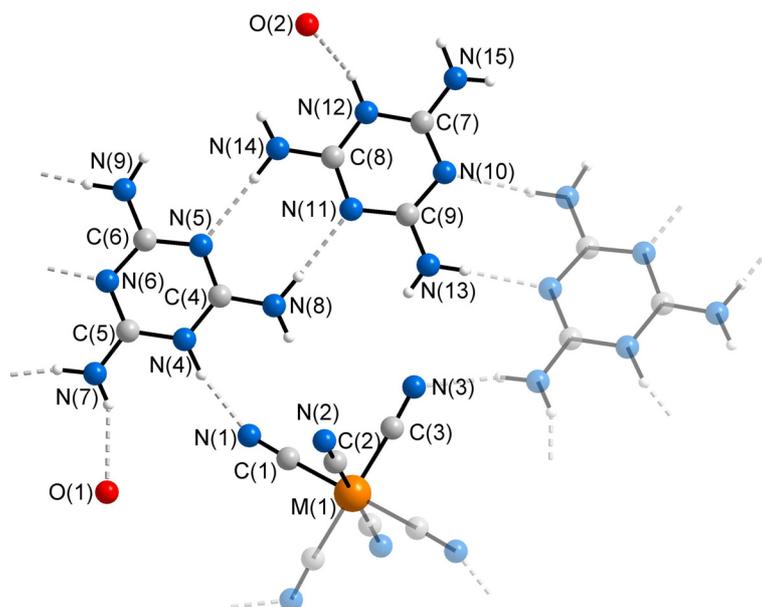


Abb. 81 Nummerierung der Atome in den Kristallstrukturen von $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_3[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}$ bzw. Co) (Die H-Atome wurden entsprechend zu den N-Atomen, an die sie kovalent gebunden sind, nummeriert). Symmetrieeerzeugte Atome sind halbtransparent dargestellt.

In den Kristallstrukturen von $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_3[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}$ bzw. Co) liegen, ähnlich wie z.B. auch in Melaminiumthiocyanat, bandartige Anordnungen aus Melaminiumionen bzw. Melaminmolekülen parallel zur b -Achse vor, die über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Aminogruppen und Ring-N-Atomen verbunden sind. Weiterhin werden H-Brücken zu Stickstoffatomen von vier der sechs Cyanidliganden eines Hexacyanometallat-Ions ausgebildet, so dass je zwei Melaminbänder über $[\text{M}(\text{CN})_6]$ -Ionen miteinander verknüpft sind (Abb. 82). Dabei wird der kürzeste intermolekulare $\text{N}\cdots\text{H}$ -Abstand von 2,03(4) Å (Fe-Verbindung) bzw. 2,00(5) Å (Co-Verbindung) zwischen dem Wasserstoffatom H(4), das an einen der Triazinringe gebunden ist, und dem Stickstoffatom N(1) des $[\text{M}(\text{CN})_6]$ -Ions beobachtet. Die übrigen $\text{N}\cdots\text{H}$ -Abstände innerhalb der Doppelbänder aus Melaminium- und $[\text{M}(\text{CN})_6]$ -Ionen liegen zwischen 2,13(4) und 2,46(4) Å (Fe-Verbindung) bzw. 2,14(5) und 2,42(5) Å (Co-Verbindung). Die Vernetzung der einzelnen Doppelbänder erfolgt über weitere, etwas schwächere Wasserstoffbrückenbindungen mit $\text{N}\cdots\text{H}$ -Abständen von 2,55(5)–2,63(4) Å (Fe-Verbindung) bzw. 2,47(5)–2,62(5) Å (Co-Verbindung), wodurch eine Stapelung der Melaminium-Bänder in c -Richtung resultiert (Abb. 83).

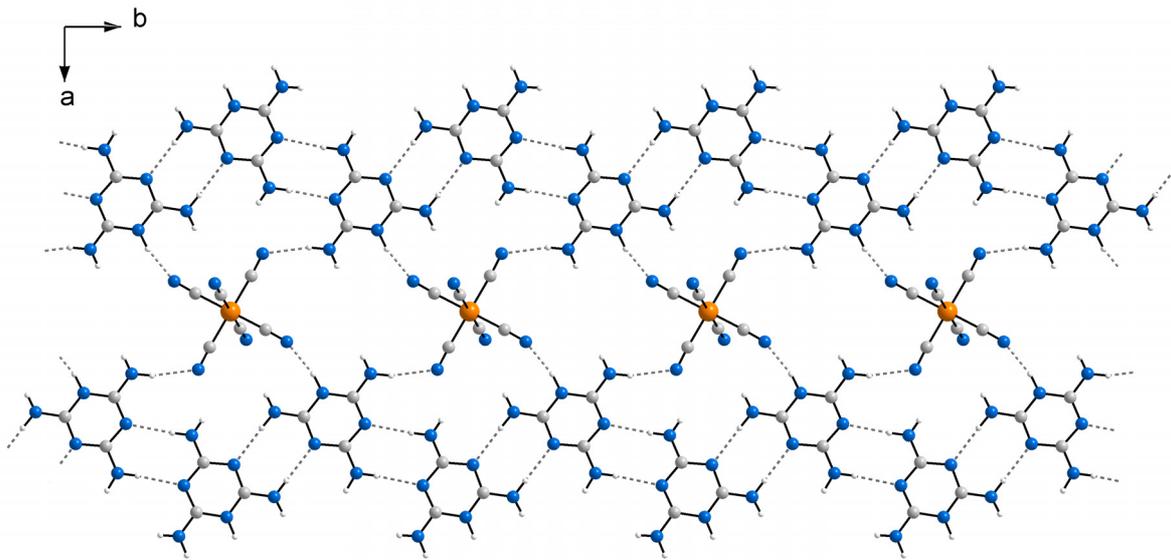


Abb. 82 Bandähnliche Anordnung von Melaminium- und $[M(CN)_6]$ -Ionen in den Kristallstrukturen von $[C_3N_3H(NH_2)_3]_3[M(CN)_6] \cdot C_3N_3(NH_2)_3 \cdot 2 H_2O$ ($M = Fe$ bzw. Co), Blick auf die ab -Ebene. Zur besseren Übersicht wurden die Sauerstoffatome nicht eingezeichnet.

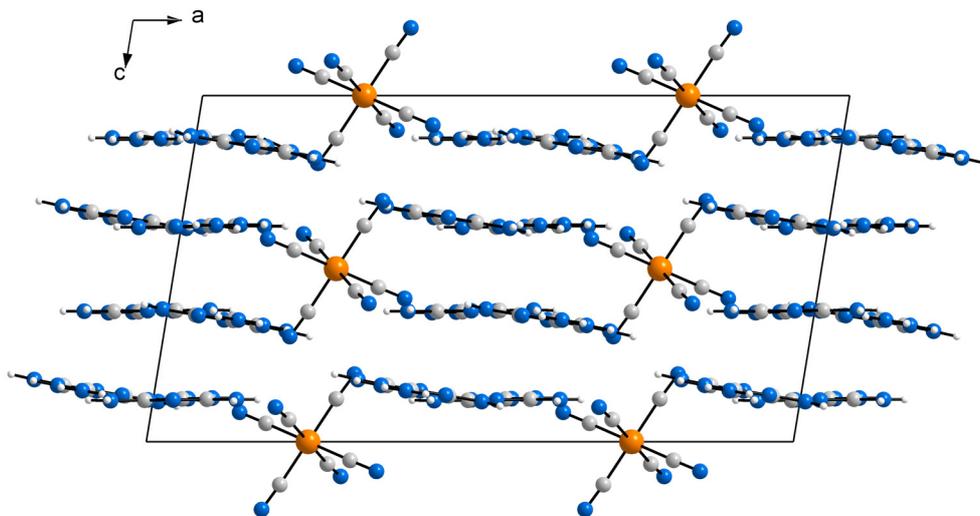


Abb. 83 Elementarzelle von $[C_3N_3H(NH_2)_3]_3[M(CN)_6] \cdot C_3N_3(NH_2)_3 \cdot 2 H_2O$ ($M = Fe$ bzw. Co), Blickrichtung entlang der b -Achse. Zur besseren Übersicht wurden die Sauerstoffatome nicht eingezeichnet.

Thermisches Verhalten von $[C_3N_3H(NH_2)_3]_3[Co(CN)_6] \cdot C_3N_3(NH_2)_3 \cdot 2 H_2O$

Wie eingangs erwähnt, kommen Melaminiumverbindungen als potentielle Precursoren für die Synthese von Kohlenstoffnitridmaterialien in Frage. Da bei der Umsetzung von $K_3[Co(CN)_6]$ mit Melaminiumchlorid $[C_3N_3H(NH_2)_3]_3[Co(CN)_6] \cdot C_3N_3(NH_2)_3 \cdot 2 H_2O$ als phasenreines Produkt entsteht, wurde das thermische Verhalten dieser Verbindung mittels DTA/TG-Messungen untersucht. Eine thermische Analyse der isotypen Fe-Verbindung war nicht möglich, da bei den Umsetzungen von Melaminiumchlorid mit $K_3[Fe(CN)_6]$ stets mehrphasige Reaktionsprodukte gebildet wurden.

Eine Differenz-Thermoanalyse wurde im offenen System unter Argonatmosphäre bis zu einer Temperatur von 650 °C mit einer Heizrate von 2 °C/min. durchgeführt (Abb. 84). Dabei wird beim Aufheizen in der DTA-Kurve zunächst ein endothermer Effekt bei ca. 150 °C beobachtet, der von einer Massenabnahme um etwa 4 % begleitet und vermutlich durch die Abspaltung von Kristallwasser hervorgerufen wird (Theorie: 4,7 %). Im weiteren Kurvenverlauf zeigt sich ein starker endothermer Effekt, dessen Maximum bei 335 °C liegt. In diesem Temperaturbereich verringert sich die Masse um ca. 50 %. Dieser Massenverlust kann durch die Freisetzung von drei Melaminmolekülen pro Formeleinheit erklärt werden, da dies theoretisch zu einer Massenabnahme um 50,1 % führen würde. Im weiteren Verlauf der DTA-Aufheizkurve treten keine weiteren thermischen Effekte auf, die Probenmasse verringert sich jedoch weiter auf 20 %. Die Abkühlkurve zeigt einen exothermen Peak bei 610 °C, der auf die Kristallisation eines Zersetzungsprodukts hindeutet. Die freigesetzte Kristallisationswärme bedingt offenbar die Entstehung weiterer gasförmiger Zersetzungsprodukte, da gleichzeitig ein Massenverlust von ca. 3,5 % beobachtet wird. Eine denkbare Erklärung ist die Abspaltung von N_2 aus dem verbliebenen Material, was eine Erniedrigung der Probenmasse um 3,7 % bewirken würde. Das Pulverdiffraktogramm des schwarzen, pulverförmigen Rückstands, der nach der DTA/TG-Untersuchung erhalten wurde, zeigte nur einen Beugungsreflex bei 44,3°, der dem Kobaltnitrid $Co_2N_{0,67}$ [127] zugeordnet werden kann.

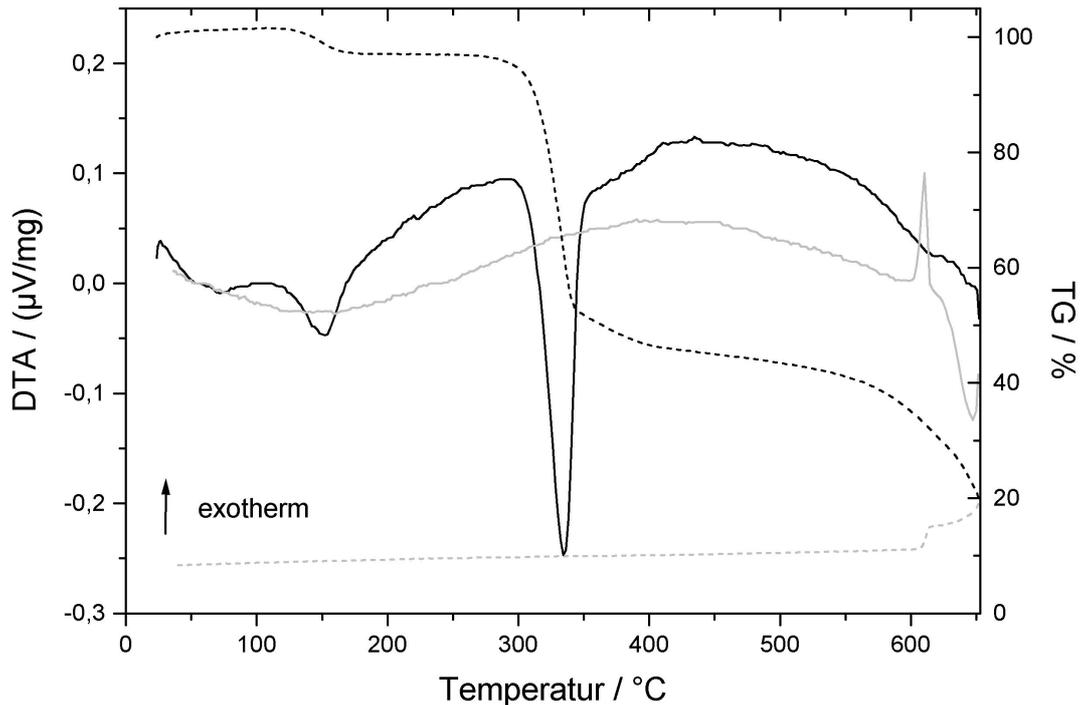


Abb. 84 DTA/TG der Zersetzung von $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ im offenen System unter Argon. Die Aufheizkurven sind schwarz dargestellt, die Abkühlkurven grau (DTA: durchgezogene Linien, TG: gestrichelte Linien).

Zusätzlich wurde eine Differenz-Thermoanalyse von $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in einer evakuierten Ampulle gemessen (bis 500 °C, Heizrate 2 °C/min.), die in Abb. 85 gezeigt ist. In der Aufheizkurve zeigt sich bei 265 °C ein endothermer Effekt, der direkt in einen starken exothermen Peak bei 277 °C übergeht. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre das Schmelzen der Verbindung bei 265 °C und eine exotherme Zersetzungsreaktion in der Schmelze. Für eine Zersetzung spricht auch der starke, endotherme Effekt bei 343 °C, der mit dem Schmelzen von Melamin korreliert werden kann [30]. Die Abkühlkurve zeigt einen starken exothermen Effekt bei 269 °C, der möglicherweise durch die Kristallisation von Melamin hervorgerufen wird. Der relativ große Temperaturunterschied von 74 °C zum entsprechenden Signal in der Aufheizkurve erscheint ungewöhnlich, allerdings wird auch bei der thermischen Untersuchung von reinem Melamin eine Temperaturdifferenz von 46 °C zwischen den beiden Effekten beschrieben [30]. Im weiteren Kurvenverlauf zeigt sich ein scharfer, exothermer Effekt bei 79 °C, der möglicherweise durch die Kondensation von Kristallwasser, das bei der Zersetzung freigesetzt wurde, verursacht wird. Nach der DTA-Untersuchung lag in der Ampulle ein schwarzes, pulverförmiges Material vor. Das Röntgenpulverdiagramm dieses

Materials zeigte nur Reflexe von Melamin, was die Bildung von reinem Melamin bei der Zersetzung von $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bestätigt.

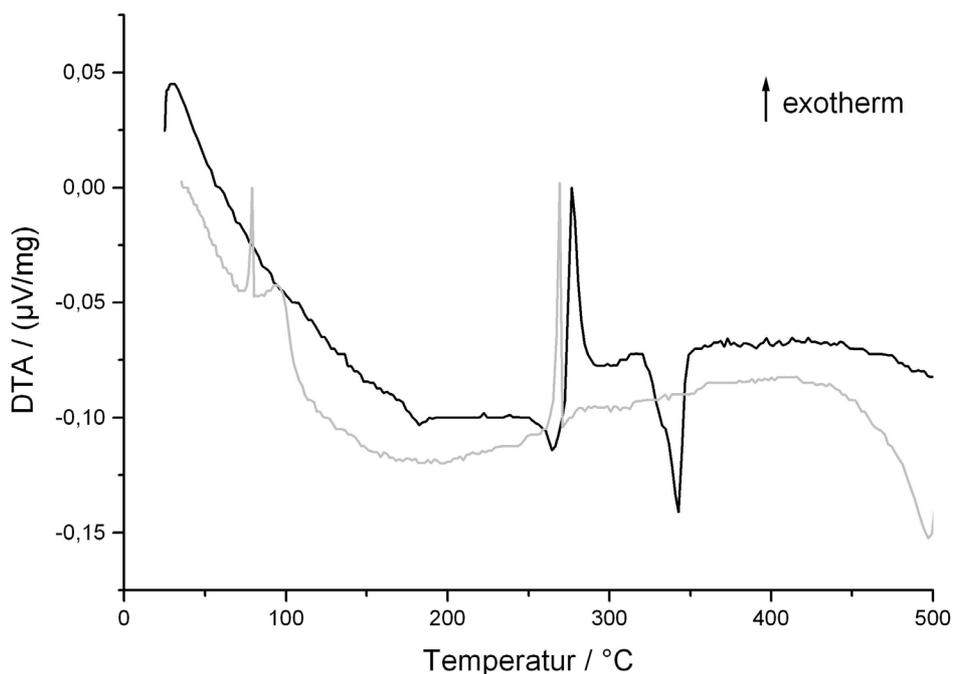


Abb. 85 DTA/TG der Zersetzung von $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in einer evakuierten Quarzglasampulle. Die Aufheizkurve ist schwarz dargestellt, die Abkühlkurve grau.

Die Ergebnisse der thermischen Analyse zeigen, dass es bei der Pyrolyse von $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ offenbar nicht zu der angestrebten Kondensation der Melamineinheiten zu einem Kohlenstoffnitridnetzwerk kommt, in das möglicherweise noch Co eingebaut ist. Stattdessen werden bei Erhitzen im offenen System drei der vier Melamineinheiten unzersetzt abgespalten, und auch der weitere Kurvenverlauf zeigt, dass kontinuierlich weitere flüchtige Zersetzungsprodukte abgespalten werden. Auch bei der Thermolyse in einer geschlossenen Ampulle kommt zur nachweislichen Abspaltung von Melamin, so dass dieses Melaminiumsalz wenig geeignet scheint, um vernetzte (Co)/C/N-Verbindungen aufzubauen.

5.4 $K[C_3N_3H(NH_2)_3]_2[Fe(CN)_6]$

Synthese

Wie in Kapitel 5.3 erwähnt, bildeten sich bei der Umsetzung von $K_3[Fe(CN)_6]$ und Melaminiumchlorid in wässriger Lösung neben rautenförmigen Kristallen von $[C_3N_3H(NH_2)_3]_3[Fe(CN)_6] \cdot C_3N_3(NH_2)_3 \cdot 2 H_2O$ zusätzlich rechteckige, orangefarbene Plättchen, die röntgenographisch als Kalium-Melaminium-Hexacyanoferrat $K[C_3N_3H(NH_2)_3]_2[Fe(CN)_6]$ identifiziert wurden.

Bei der analogen Umsetzung von Melaminiumchlorid mit $K_3[Co(CN)_6]$ wurden dagegen keine Hinweise auf die Bildung einer homologen Verbindung der Zusammensetzung $K[C_3N_3H(NH_2)_3]_2[Co(CN)_6]$ gefunden, auch das Pulverdiffraktogramm des Reaktionsprodukts zeigte keine weiteren Reflexe außer denen von $[C_3N_3H(NH_2)_3]_3[Co(CN)_6] \cdot C_3N_3(NH_2)_3 \cdot 2 H_2O$.

Strukturbestimmung

Ein plättchenförmiger Kristall von $K[C_3N_3H(NH_2)_3]_2[Fe(CN)_6]$ wurde an einem Glasfaden befestigt und bei 215 K mit einem Einkristalldiffraktometer untersucht. Die Indizierung der gemessenen Reflexe ergab eine orthorhombische Elementarzelle mit den Gitterparametern $a = 6,607(1) \text{ \AA}$, $b = 12,282(1) \text{ \AA}$, $c = 12,306(1) \text{ \AA}$ und $V = 998,5(2) \text{ \AA}^3$. Die Kristallstruktur wurde mit Hilfe der Programme SHELXS und SHELXL aus dem Programmpaket SHELX-97 [83] in der Raumgruppe $Pcc2$ gelöst und verfeinert. Die Lageparameter der Wasserstoffatome der Melaminiumkationen konnten nicht bestimmt werden. Weitere Daten zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 31 angegeben, die Tabelle 32 enthält ausgewählte Bindungslängen. Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter können Tabelle 43 (s. Anhang) entnommen werden. Die Verfeinerung konvergierte mit Güteparametern $R_1 = 0,1225$ und $wR_2 = 0,3177$ für alle Daten, was eine schlechte Übereinstimmung zwischen Strukturmodell und Datensatz anzeigt. Wie eine mikroskopische Untersuchung der Probe bei 500-facher Vergrößerung zeigte, waren alle Kristalle von $K[C_3N_3H(NH_2)_3]_2[Fe(CN)_6]$ stapelförmig verwachsen, so dass anzunehmen ist, dass die ermittelten Lageparameter ein gemitteltes Strukturmodell in einer Subzelle darstellen. Es gelang jedoch nicht, Kristalle von besserer Qualität zu züchten.

Tabelle 31 Daten zur Strukturbestimmung von $\text{K}[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Summenformel	$\text{K}[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Molmasse	505,37 g/mol
Messtemperatur	215 K
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pcc2</i> (Nr. 27)
Zellparameter	$a = 6,607(1) \text{ \AA}$ $b = 12,282(1) \text{ \AA}$ $c = 12,306(1) \text{ \AA}$
Zellvolumen; Z	$998,5(2) \text{ \AA}^3$; 2
Röntgenographische Dichte	$1,674 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$1,009 \text{ mm}^{-1}$
Kristallgröße; Farbe	$0,03 \times 0,30 \times 0,50 \text{ mm}^3$; orange
Messbereich	$3,08^\circ \leq \theta \leq 25,93^\circ$
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8$; $-15 \leq k \leq 15$; $-15 \leq l \leq 14$
Gemessene Reflexe	8740
Symmetrieunabhängige Reflexe	1931 ($R_{\text{int}} = 0,0513$)
Vollständigkeit des Datensatzes	99,3 % (bis $\theta = 25,93^\circ$)
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	1931 / 0 / 141
Goodness of fit	1,398
R-Werte (für $I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,1051$; $wR_2 = 0,2869$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,1225$; $wR_2 = 0,3177$
Max. und min. Restelektronendichte	2,066 und $-0,802 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$

Tabelle 32 Ausgewählte Bindungslängen (in \AA) in $\text{K}[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

C–N $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]^+$	1,08(2)–1,44(1)
Fe–C	1,914(9)–1,94(1)
C–N $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	1,11(2)–1,22(2)
K–N	2,78(1) und 2,85(1) (1. Koordinationssphäre)
K–N	3,57(2) und 3,93(2) (2. Koordinationssphäre)

Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von $\text{K}[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ enthält planare Schichten aus Kalium- und Hexacyanoferrat-Ionen, die parallel zur *ac*-Ebene verlaufen (Abb. 86). Zwischen diesen Schichten sind Melaminiumionen eingelagert, die miteinander ketten- oder bänderförmigen Anordnungen entlang der *c*-Achse bilden, wie sie z.B. auch in Melaminiumthiocyanat oder in $[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_3[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}$ bzw. Co) vorliegen (vgl. Abbn. 79 und 82). Die Verfeinerung der Atomlagen der Melaminiumionen führte aufgrund der schlechten Kristallqualität zu einer starken Verzerrung der Melamingrundkörper ($d_{\text{C-N}} = 1,08(2)\text{--}1,44(1) \text{ \AA}$). Innerhalb der Schichten aus K- und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Ionen ist Kalium im Abstand von 2,78(1) und 2,85(1) \AA verzerrt tetraedrisch von den N-Atomen vier verschiedener $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Ionen umgeben. Zusätzlich ist Kalium von je zwei N-Atomen im Abstand von 3,57(2) bzw. 3,93(2) \AA koordiniert, so dass insgesamt eine 4+4-Koordination für die K-Atome resultiert.

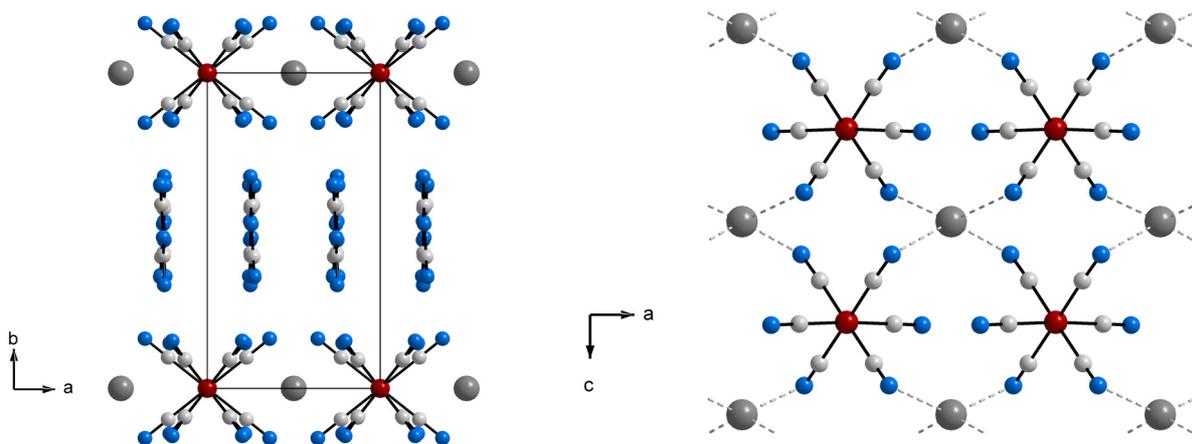


Abb. 86 Elementarzelle von $\text{K}[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (links) und Ausschnitt aus einer der $\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Schichten in $\text{K}[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (rechts).

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Metathesereaktionen ausgehend von Cyanurchlorid und verschiedenen salzartigen oder molekularen Verbindungen (Lithiumnitrid, Cyanamid, Melamin, Lithium- und Natriumcarbodiimid, Lithiumnitridoborat bzw. Natriumdicyanamid) durchgeführt mit der ursprünglichen Zielsetzung, s-Triazinringe über verschiedene Baugruppen zu vernetzen. Bei Präparationstemperaturen um 500 °C entstanden dabei braune, amorphe Kohlenstoffnitridmaterialien, die teilweise in Form von Nano- und Mikroröhren vorlagen. Wie anhand von Elementar- und Differenz-Thermoanalysen gezeigt werden konnte, weisen die Materialien hohe Stickstoffgehalte sowie C/N-Verhältnisse von ca. 3:4 auf und sind bis etwa 600 °C thermisch stabil. Die große Ähnlichkeit der Infrarotspektren von Materialien, die mit verschiedenen Reaktanten synthetisiert worden waren, lässt darauf schließen, dass bei den Metathesereaktionen Materialien von analogem Aufbau entstehen, die vermutlich sowohl Triazin-, als auch Heptazinbaugruppen enthalten. Hinweise auf Carbodiimid- oder Nitridoboratbrücken zwischen den Heterocyclen wurden nicht gefunden, d.h. die Vernetzung scheint in allen untersuchten Materialien über Stickstoffatome zu erfolgen.

Rückschlüsse über die Reaktionsabläufe bei den durchgeführten Metathesereaktionen konnten aus verschiedenen kristallinen Zwischenstufen gezogen werden, die röntgenographisch charakterisiert wurden. Bei Umsetzungstemperaturen unterhalb von 300 °C werden zunächst Triazinringe über N-Atome vernetzt, wie anhand der Amine $\text{HN}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_2$ und $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$ belegt werden konnte. Kristalline Phasen, die auf eine Verknüpfung über andere Gruppe wie CN_2 oder BN_2 hinweisen, konnten nicht isoliert werden. Im weiteren Reaktionsverlauf kommt es zur Kondensation der Triazinringe unter Bildung von Heptazinheterocyclen, wodurch Einkristalle von $\text{C}_6\text{N}_7\text{Cl}_3$ erhalten wurden. Geringe Anteile einer weiteren kristallinen Zwischenphase wurden anhand von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen in Kohlenstoffnitridmaterialien und bei der thermischen Zersetzung von $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$ nachgewiesen. Wie durch eine Rietveld-Verfeinerung gezeigt werden konnte, handelt es sich wahrscheinlich um das tertiäre Amin $\text{N}(\text{C}_6\text{N}_7\text{Cl}_2)_3$, das das erste Beispiel einer Vernetzung von drei Heptazinringen über ein Stickstoffatom darstellt. Zentrale Bedeutung kommt bei den durchgeführten Synthesen der Zwischenstufe $\text{N}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2)_3$ zu, deren Bildung bei allen hier verwendeten Reaktionsgemengen beobachtet wurde. Diese Ver-

bindung fungiert offenbar als Templat für die Bildung der amorphen CN_x -Nano- und Mikroröhren, wie anhand von elektronenmikroskopischen Untersuchungen, EDX-Analysen und dem thermischen Verhalten von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ gezeigt werden konnte. Bei den Untersuchungen zum Reaktionsverlauf, die exemplarisch an Gemengen aus $C_3N_3Cl_3$ und Li_3N bzw. Li_3BN_2 durchgeführt wurden, konnte ebenfalls die Bildung von $N(C_3N_3Cl_2)_3$ im Temperaturbereich von 200–300 °C nachgewiesen werden. Zusätzlich zeigte das Fluoreszenzverhalten der bei verschiedenen Temperaturen getemperten Proben, dass bereits bei 150–200 °C Heptazineinheiten in den Reaktionsprodukten enthalten sind. Versuche, die Synthese der Kohlenstoffnitridmaterialien zu modifizieren, ergaben die neue Verbindung $C_3N_3Cl_3 \cdot AlCl_3$ sowie Kristalle von $C_3N_3(N_3)Cl_2$, das erstmals strukturell charakterisiert wurde. Weiterhin entstand bei Umsetzungen von Cyanurchlorid mit Natriumcarbonat wiederum die stabile Zwischenverbindung $N(C_3N_3Cl_2)_3$, was zeigt, dass deren Bildung offenbar nicht von der Präsenz einer Stickstoffquelle wie z.B. Li_3N abhängt.

Weiterhin wurden Zersetzungsreaktionen mit der monomolekularen Precursorverbindung Amino-dichloro-s-triazin (ADT) durchgeführt. Dabei entstanden filmartige und kompakte Kohlenstoffnitridmaterialien, deren Morphologie sich deutlich von der der CN_x -Materialien aus den Metathesereaktionen unterschied. Bei diesen Versuchen wurde weder die Bildung von $N(C_3N_3Cl_2)_3$, noch von röhrenförmigen Strukturen in den Kohlenstoffnitridmaterialien beobachtet, was ebenfalls darauf hindeutet, dass die Entstehung von Nano- und Mikroröhren mit dem Auftreten der Zwischenstufe $N(C_3N_3Cl_2)_3$ in Verbindung steht. Bei der Umsetzung von Amino-dichloro-s-triazin mit $FeCl_3$ konnte die ionische Verbindung $[ADTH]FeCl_4$ dargestellt und charakterisiert werden.

Auch Melaminiumsalze wurden als Precursoren für Kohlenstoffnitridmaterialien in Betracht gezogen. Es gelang die Synthese und strukturelle Charakterisierung der Verbindungen $[C_3N_3H(NH_2)_3]_2[C_3N_3H(NCN)_3] \cdot C_3N_3(NH_2)_3 \cdot 2 H_2O$, $[C_3N_3H(NH_2)_3](SCN)$ und $[C_3N_3H(NH_2)_3]_3[M(CN)_6] \cdot C_3N_3(NH_2)_3 \cdot 2 H_2O$ ($M = Fe$ bzw. Co).

7 Anhang

7.1 Abkürzungen

ADT	2-Amino-4,6-dichloro-s-triazin
A	Alkalimetall
BDTA	Bis-(4,6-dichloro-s-triazin-2-yl)-amin
ber.	berechnet
d	Netzebenenabstand
DFT	Dichtefunktionaltheorie
et al.	et alii
g-C ₃ N ₄	graphitähnliches C ₃ N ₄
DTA	Differenz-Thermoanalyse
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EZ	Elementarzelle
Fa.	Firma
HRTEM	high resolution transmission electron microscopy
IR	Infrarot
MS	Massenspektrometrie
p. a.	pro analysi
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SAED	selected area electron diffraction
TDTA	Tris-(4,6-dichloro-s-triazin-2-yl)-amin
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TG	Thermogravimetrie
UV	Ultraviolett
VSEPR	valence shell electron pair repulsion
X	Halogen
Z	Anzahl der Formeleinheiten in der EZ

7.2 Definitionen von Güte- und Auslenkungsparametern

Strukturverfeinerung an Einkristalldaten [83,128]

Der konventionelle R-Wert R_1 gibt die mittlere Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Streuamplituden an:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}| \right|}{\sum_{hkl} |F_{\text{obs}}|}$$

In den gewogenen R-Wert wR_2 gehen die bei der Verfeinerung minimalisierten Fehlerquadratsummen ein.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_{\text{obs}}^2)^2}} \quad \text{mit} \quad w = \frac{1}{\sigma^2(F_{\text{obs}}^2 + (a \cdot P)^2 + b \cdot P)} \quad \text{und}$$

$$P = \frac{1}{3} \max(0, F_{\text{obs}}^2) + \frac{2}{3} F_{\text{calc}}^2$$

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

Der sog. Gütefaktor oder Goodness of fit ist wie folgt definiert:

$$\text{Goof} = \frac{\sum_{hkl} w(F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2)^2}{n_{\text{Reflexe}} - n_{\text{Parameter}}}$$

Rietveldverfeinerung an Pulverdaten [96]

Profilfaktor:
$$R_p = \frac{\sum_i |y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}}|}{\sum_i y_{\text{obs}}}$$

gewichteter Profilfaktor:
$$R_{\text{wp}} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}})^2}{\sum_i w_i y_{\text{obs}}^2}}$$

Bragg-Faktor:
$$R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum_i |I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}|}{\sum_i |I_{\text{obs}}|}$$

R_F-Faktor:
$$R_F = \frac{\sum_i |F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}|}{\sum_i |F_{\text{obs}}|}$$

erwarteter gewichteter Profilmfaktor:
$$R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{n-p}{\sum_i w_{ii}^2}}$$

(n – p = Anzahl der Freiheitsgrade)

Güte der Anpassung:
$$\chi^2 = \left(\frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \right)^2$$

Der äquivalent isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} wird anhand der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} berechnet und ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors:

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

7.3 Verwendete Geräte

Handschuhkästen

Braun LabMaster 130, Fa. M. Braun GmbH Garching, Argon-Atmosphäre

Öfen

Simon-Müller-Öfen, selbstgebaute Öfen aus Quarzrohren und Heizdraht, Kastenöfen CWF 1300 (Fa. Carbolite); die Temperatursteuerung erfolgte bei allen Öfen über programmierbare Eurotherm-Regler (Modell 2416).

thermische Analyse

TG/DTA: Netzsch Simultan-Thermoanalysegerät STA 409C

TG/MS: Netzsch Thermoanalysegerät STA 409 mit Quadrupol-Massenspektrometer QMG 421 (Fa. Balzers)

Mikroskope

optisches Mikroskop mit 50-, 100-, 200- oder 500-facher Vergrößerung: Fa. Olympus, Modell BX60 mit CCD-Kamera, Fa. Hitachi, Modell HV-C20AP

REM: Philips XL 30 und Jeol JSM-6500F

TEM: Philips CM 30 ST (300 kV, LaB₆-Kathode, Gatan-Multiscan-CCD-Kamera) mit einem Si-Li-Detektor (Fa. Noran) für EDX-Analysen

Diffraktometer

Einkristalldiffraktometer IPDS (Fa. Stoe): Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$), Graphit-Monochromator, Stickstoffkühlmöglichkeit bis ca. 100 K (Oxford Cryosystems)

Transmissions-Pulverdiffraktometer: STADI P (Fa. Stoe), θ -2 θ -Geometrie, Cu-K_{α1}-Strahlung ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$), Ge-Monochromator, ortsempfindlicher Detektor (OED)

Reflexions-Pulverdiffraktometer: PW 1820/00 (Fa. Philips), Cu-K_α-Strahlung, OED

Elementaranalyse

Die C-, N- und H-Gehalte der untersuchten Materialien wurden mit Hilfe von Verbrennungsanalysen mit einem Vario EL II Elemental Analyser (Fa. Elementar) bestimmt. Zur Bestimmung des Cl-Gehalts wurden die Proben nach der Schöniger-Methode aufgeschlossen und anschließend mit $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ titriert, wobei Diphenylcarbazon als Indikator verwendet wurde.

Schwingungsspektrometer

FTIR-Spektrometer Spectrum 1000 (Fa. Perkin-Elmer), Energiebereich 200–4000 cm^{-1} , spektrale Auflösung 2 cm^{-1}

7.4 Verwendete Chemikalien

Verbindung	Formel	Hersteller	Reinheit
Aluminiumchlorid	AlCl_3	Alfa Aesar	99,99 %
Ammoniak	NH_3	BASF	99,98 %
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	Merck	p. a.
Ammoniumthiocyanat	NH_4SCN	Merck	p. a.
α -Bornitrid	BN	ABCR	high purity
Cyanamid	H_2NCN	Fluka	98 %
Cyanurchlorid	$\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$	Aldrich	99 %
Diethylether	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	Merck	p. a.
Eisen(III)chlorid	FeCl_3	unbekannt	röntgenrein
Eisen-Draht (\varnothing 0,2 mm)	Fe	Riedel-deHaën	min. 99 %
Eisen-Pulver	Fe	Caesar & Lorentz	98,2 %
Kaliumbromid	KBr	Aldrich	99,9 %
Kaliumhexacyanoferrat	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Strem	99 %
Kaliumhexacyanocobaltat	$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	Strem	99 %
Kaliumtetracyanoborat	$\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$	überlassen von Prof. Dr. H. Willner	röntgenrein
Lithiumcarbonat	Li_2CO_3	Merck	p. a.
Lithiumnitrid	Li_3N	Strem	99,5 %
Melamin	$\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$	Fluka	≥ 99 %
Natriumamid	NaNH_2	Merck	~ 95 %
Natriumazid	NaN_3	Riedel-deHaën	99 %
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	Merck	p. a.
Natriumdicyanamid	$\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$	ABCR	96 %
Natriumnitrat	NaNO_3	Merck	min. 99 %
Salzsäure	HCl	Merck	p. a.
Silber/Palladium-Folie	$\text{Ag}_{0,9}\text{Pd}_{0,1}$	Heraeus	–
Silber/Palladium-Folie	$\text{Ag}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$	Heraeus	–

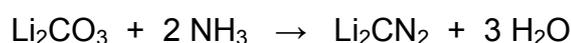
Darstellung bzw. Reinigung von Ausgangsverbindungen

Cyanurchlorid

$C_3N_3Cl_3$ wurde vor der Verwendung in einer Sublimationsapparatur am dynamischen Vakuum bei 80–100 °C sublimiert.

Lithiumcarbodiimid

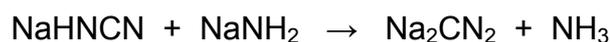
Die Darstellung von Li_2CN_2 erfolgte aus Lithiumcarbonat und Ammoniak nach der Methode von Perret [129]:



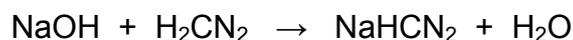
Dazu wurde Li_2CO_3 in ein Korundschißchen gefüllt und in ein Reaktionsrohr aus Quarzglas gebracht. Durch das Rohr wurde Ammoniak geleitet und das Rohr mit Hilfe eines Röhrenofens auf 610 °C erhitzt. Nach 14 Stunden bei dieser Temperatur wurde auf RT abgekühlt, das Reaktionsgemisch unter Schutzgas verrieben und nochmals für 10 Stunden im Ammoniakstrom bei 610 °C umgesetzt.

Natriumcarbodiimid

Na_2CN_2 wurde aus Natriumhydrogencyanamid und Natriumamid unter Abspaltung von Ammoniak hergestellt [130], wobei die Ausgangsverbindungen im äquimolaren Verhältnis bei 200 °C am dynamischen Vakuum umgesetzt wurden.



Das verwendete Natriumhydrogencyanamid wurde gemäß [131] durch Umsetzung von H_2NCN und NaOH in Isopropanol erhalten:



Lithiumnitridoborat

Zur Darstellung von Li_3BN_2 wurden äquimolare Mengen von Lithiumnitrid und hexagonalem Bornitrid zur Reaktion gebracht [132]. Die Ausgangsstoffe wurden unter Schutzgas verrieben und in eine Kupferampulle gefüllt, die zugekniffen und unter Argon mit einem Lichtbogenschweißgerät verschlossen wurde. Zum Schutz vor Oxidation wurde die Metallampulle anschließend unter Vakuum in eine Quarzampulle eingeschmolzen. Die Reaktionstemperatur betrug 775 °C, die Reaktionsdauer 60 h.

Zur Entfernung von Sauerstoff und Wasser wurde das verwendete BN zuvor für ca. eine Woche bei 1000 °C am dynamischen Vakuum ausgeheizt.

Amino-dichloro-s-triazin

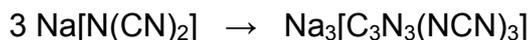
Die Darstellung von ADT erfolgte aus Cyanurchlorid und Ammoniak nach der Vorschrift von Diels [111]: In 130 ml Diethylether wurden 4,15 g (22,5 mmol) $C_3N_3Cl_3$ gelöst und die Lösung auf 0 °C abgekühlt. In die gekühlte Lösung wurde unter ständigem Rühren für ca. 40 min. Ammoniakgas eingeleitet. Anschließend wurde das bei der Reaktion ausgefallene Ammoniumchlorid abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft. Der dabei zurückbleibende Feststoff wurde erneut in Diethylether gelöst, filtriert, eingeengt und zwei Stunden lang am dynamischen Vakuum getrocknet. Es wurden 2,64 g (16 mmol) röntgenreines ADT erhalten (71 % der Theorie).

Melaminiumchlorid

Die Darstellung erfolgte entsprechend der von Janczak et al. beschriebenen Vorgehensweise [133]: 1,26 g Melamin $C_3N_3(NH_2)_3$ wurden unter Rühren in kochendem Wasser gelöst, anschließend wurde eine äquimolare Menge 3-molarer HCl zu der heißen Lösung zugegeben und die Mischung abkühlen gelassen. Nach ca. einer Stunde bildete sich ein feinkristalliner Niederschlag von Melaminiumchlorid-Hemihydrat $[C_3N_3H(NH_2)_3]Cl \cdot \frac{1}{2} H_2O$. Das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, mit etwas Ethanol gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

Natriumtricyanomelaminat

$Na_3[C_3N_3(NCN)_3]$ wurde durch Trimerisierung der Dicyanamid-Ionen in $Na[N(CN)_2]$ dargestellt [30], indem Natriumdicyanamid in einer evakuierten Quarzampulle für 55 h auf 600 °C erhitzt wurde:



Umkristallisieren aus wässriger Lösung ergab farblose nadelförmige Kristalle von $Na_3[C_3N_3(NCN)_3] \cdot 3 H_2O$.

7.5 Lage- und Auslenkungsparameter der ermittelten Kristallstrukturen

Tabelle 33 Atomlagen und isotrope bzw. äquivalent isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für HN(C₃N₃Cl₂)₂·C₃N₃Cl₃.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Cl(1)	0,5234(2)	0,2772(1)	-0,0353(1)	0,0468(3)
Cl(2)	0,2695(2)	0,9682(1)	0,0913(1)	0,0493(3)
Cl(3)	0	0,2910(1)	¼	0,0634(5)
Cl(4)	0,2303(2)	0,9642(1)	0,3753(1)	0,0486(3)
N(1)	½	0,2518(4)	¼	0,039(1)
N(2)	0,5144(4)	0,2585(2)	0,1160(2)	0,0352(7)
N(3)	0,4067(4)	0,1251(2)	0,0348(1)	0,0375(7)
N(4)	0,3962(4)	0,1164(2)	0,1739(2)	0,0355(7)
N(5)	0,1042(5)	0,1228(2)	0,3078(2)	0,0380(8)
N(6)	0	0,9725(3)	¼	0,0331(9)
C(1)	0,4720(5)	0,2046(3)	0,1774(2)	0,0334(8)
C(2)	0,4755(5)	0,2127(3)	0,0479(2)	0,0320(8)
C(3)	0,3693(5)	0,0816(3)	0,1010(2)	0,0340(8)
C(4)	0	0,1650(4)	¼	0,037(1)
C(5)	0,0986(5)	0,0271(3)	0,3037(2)	0,0342(8)
H(1)	¼	0,306(4)	¼	0,03(1)

Tabelle 34 Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für N(C₃N₃Cl₂)₃.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Cl(1)	0,04433(4)	0,26282(3)	0,06828(8)	0,0498(3)
Cl(2)	0,79782(4)	0,06778(4)	0,43500(9)	0,0601(3)
N(1)	0,01717(9)	0,1228(1)	0,1611(2)	0,0358(4)
N(2)	0,9233(1)	0,1606(1)	0,2518(2)	0,0373(4)
N(3)	0,90628(9)	0,03482(9)	0,3372(2)	0,0364(4)
N(4)	0	0	0,2484(4)	0,0378(8)
C(1)	0,9727(1)	0,0556(1)	0,2490(3)	0,0330(5)
C(2)	0,9888(1)	0,1726(1)	0,1716(3)	0,0342(5)
C(3)	0,8848(1)	0,0900(1)	0,3293(3)	0,0359(5)

Tabelle 35 Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für C₆N₇Cl₃.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Cl(1)	0,1708(1)	0,9599(1)	0,8322(1)	0,0424(4)
Cl(2)	0,1258(1)	0,8710(1)	0,1617(1)	0,0412(4)
Cl(3)	0,3660(1)	0,2455(1)	0,1781(1)	0,0394(4)
Cl(4)	0,2868(1)	0,1482(1)	0,8365(1)	0,0419(4)
Cl(5)	0,4796(1)	0,4799(1)	0,1551(1)	0,0419(4)
Cl(6)	0,5473(1)	0,9394(1)	0,1891(1)	0,0625(6)
Cl(7)	0,3271(1)	0,8869(1)	0,8315(1)	0,0433(4)
Cl(8)	0,6007(1)	0,6465(1)	0,1545(1)	0,0394(4)
Cl(9)	0,3075(1)	0,8162(1)	0,1794(1)	0,0463(4)
N(1)	0,2222(2)	0,0235(3)	0,0575(2)	0,025(1)
N(2)	0,1656(2)	0,9244(3)	0,9519(3)	0,030(1)
N(3)	0,1486(2)	0,8994(3)	0,0525(3)	0,030(1)
N(4)	0,2054(2)	0,0004(3)	0,1606(3)	0,027(1)
N(5)	0,2804(2)	0,1171(3)	0,1657(3)	0,030(1)
N(6)	0,2984(2)	0,1412(3)	0,0613(3)	0,031(1)
N(7)	0,2367(2)	0,0543(3)	0,9541(3)	0,031(1)
N(8)	0,4369(2)	0,1881(3)	0,0611(3)	0,028(1)
N(9)	0,3489(2)	0,2539(3)	0,9536(3)	0,031(1)
N(10)	0,4096(2)	0,3574(3)	0,0514(3)	0,032(1)
N(11)	0,4996(2)	0,2928(3)	0,1610(3)	0,031(1)
N(12)	0,5203(2)	0,1245(3)	0,1721(3)	0,033(1)
N(13)	0,4592(3)	0,0177(3)	0,0689(3)	0,039(1)
N(14)	0,3800(2)	0,0839(3)	0,9593(3)	0,035(1)
N(15)	0,4126(2)	0,7886(3)	0,0562(2)	0,026(1)
N(16)	0,4237(2)	0,8230(3)	0,9506(3)	0,031(1)
N(17)	0,5081(2)	0,7450(3)	0,0501(3)	0,032(1)
N(18)	0,4967(2)	0,7040(3)	0,1560(3)	0,028(1)
N(19)	0,4061(2)	0,7597(3)	0,1647(3)	0,031(1)
N(20)	0,3178(2)	0,8393(4)	0,0612(3)	0,033(1)
N(21)	0,3241(2)	0,8603(3)	0,9532(3)	0,033(1)
C(1)	0,1937(3)	0,9821(4)	0,9230(3)	0,030(1)
C(2)	0,1783(3)	0,9481(4)	0,0199(3)	0,027(1)
C(3)	0,1644(3)	0,9304(4)	0,1197(3)	0,029(1)

C(4)	0,2363(2)	0,0475(4)	0,1293(3)	0,026(1)
C(5)	0,3079(3)	0,1582(4)	0,1292(3)	0,029(1)
C(6)	0,2525(3)	0,0734(4)	0,0230(3)	0,028(1)
C(7)	0,3451(3)	0,1637(4)	0,9271(3)	0,035(1)
C(8)	0,3972(3)	0,2685(4)	0,0213(3)	0,030(1)
C(9)	0,4606(3)	0,3635(4)	0,1177(3)	0,030(1)
C(10)	0,4864(3)	0,2024(4)	0,1328(3)	0,030(1)
C(11)	0,5037(3)	0,0392(4)	0,1373(4)	0,038(2)
C(12)	0,4246(3)	0,0953(4)	0,0286(3)	0,032(1)
C(13)	0,3623(3)	0,8540(4)	0,9225(3)	0,033(1)
C(14)	0,4482(3)	0,7859(4)	0,0186(3)	0,028(1)
C(15)	0,5263(3)	0,7055(4)	0,1162(3)	0,029(1)
C(16)	0,4388(3)	0,7498(4)	0,1274(3)	0,027(1)
C(17)	0,3488(3)	0,8032(4)	0,1294(3)	0,031(1)
C(18)	0,3506(3)	0,8305(4)	0,0229(3)	0,028(1)

Tabelle 36 Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für AlCl₃·C₃N₃Cl₃.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Al(1)	-0,5529(2)	-0,1738(1)	-0,5868(1)	0,0392(3)
Al(2)	0,0546(2)	0,1701(1)	-0,14836(8)	0,0440(4)
Cl(1)	-0,7288(2)	-0,3129(1)	-0,39119(7)	0,0510(3)
Cl(2)	-0,1210(2)	-0,3170(1)	-0,23529(8)	0,0563(3)
Cl(3)	-0,1276(2)	-0,3141(2)	-0,55328(8)	0,0587(3)
Cl(4)	-0,3778(2)	-0,0387(1)	-0,67248(9)	0,0755(5)
Cl(5)	-0,6354(2)	-0,3576(1)	-0,61891(8)	0,0585(4)
Cl(6)	-0,7663(2)	-0,0378(1)	-0,56273(9)	0,0602(4)
Cl(7)	-0,3717(2)	0,3127(2)	-0,16320(7)	0,0593(4)
Cl(8)	-0,3786(2)	0,3319(2)	0,15035(8)	0,0594(4)
Cl(9)	0,2315(2)	0,3052(1)	0,00065(8)	0,0508(3)
Cl(10)	0,2655(2)	0,0320(1)	-0,07507(9)	0,0633(4)
Cl(11)	0,1378(2)	0,3534(1)	-0,24312(8)	0,0660(4)
Cl(12)	-0,1251(3)	0,0356(2)	-0,1840(1)	0,0809(5)
C(1)	-0,5012(6)	-0,2970(4)	-0,3939(3)	0,0341(9)
C(2)	-0,2377(6)	-0,3166(4)	-0,3272(3)	0,0332(9)

C(3)	-0,2385(7)	-0,2977(4)	-0,4651(3)	0,037(1)
C(4)	-0,2593(7)	0,2996(4)	-0,0701(3)	0,039(1)
C(5)	-0,2611(7)	0,3241(4)	0,0608(3)	0,037(1)
C(6)	0,0018(6)	0,2954(4)	0,0016(3)	0,0351(9)
N(1)	-0,4201(5)	-0,2675(3)	-0,4724(2)	0,0333(8)
N(2)	-0,4162(6)	-0,3188(4)	-0,3203(2)	0,0384(8)
N(3)	-0,1412(5)	-0,3208(4)	-0,3944(2)	0,0381(8)
N(4)	-0,0792(5)	0,2666(3)	-0,0665(2)	0,0348(8)
N(5)	-0,3582(5)	0,3284(4)	-0,0091(2)	0,0374(8)
N(6)	-0,0826(6)	0,3232(4)	0,0662(2)	0,0409(9)

Tabelle 37 Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für (C₃N₃)(N₃)Cl₂.

Atom	x	y	z	U _{eq}
N(1)	0,1830(2)	0,4765(2)	0,1164(1)	0,0468(4)
C(2)	0,0947(2)	0,5707(2)	0,1524(1)	0,0442(4)
N(3)	0,9177(2)	0,5921(2)	0,1527(1)	0,0436(4)
C(4)	0,8312(2)	0,5059(2)	0,1127(1)	0,0436(4)
N(5)	0,9008(2)	0,4103(2)	0,0724(1)	0,0468(4)
C(6)	0,0776(2)	0,4026(2)	0,0772(1)	0,0427(4)
N(7)	0,2047(2)	0,6504(2)	0,1933(1)	0,0644(5)
N(8)	0,1234(3)	0,7377(2)	0,2280(1)	0,0640(5)
N(9)	0,0692(4)	0,8196(3)	0,2621(1)	0,0950(8)
Cl(1)	0,6024(1)	0,5155(1)	0,1132(1)	0,0680(2)
Cl(2)	0,1807(1)	0,2819(1)	0,0265(1)	0,0572(2)

Tabelle 38 Atomlagen und isotrope bzw. äquivalent isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für [(C₃N₃Cl₂NH₂)H]FeCl₄.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Fe(1)	0,2622(1)	0,3052(1)	0,3111(1)	0,0379(2)
Cl(1)	0,3271(2)	-0,0452(2)	0,7741(2)	0,0570(4)
Cl(2)	0,0172(2)	0,2403(2)	0,6967(2)	0,0556(4)
Cl(3)	0,0147(2)	0,3764(2)	0,3603(2)	0,0527(4)

Cl(4)	0,3538(3)	0,1488(2)	0,4639(2)	0,0611(4)
Cl(5)	0,5133(2)	0,5004(2)	0,2992(2)	0,0559(4)
Cl(6)	0,1647(2)	0,1758(2)	0,1139(1)	0,0569(4)
N(1)	0,5437(7)	0,2013(6)	0,9196(5)	0,047(1)
N(3)	0,8657(6)	0,3352(6)	0,8826(4)	0,0391(9)
N(5)	0,6723((6)	0,1172(6)	0,7497(5)	0,0401(9)
C(2)	0,7146(8)	0,3175(7)	0,9493(5)	0,044(1)
C(4)	0,8386(7)	0,2337(6)	0,7875(5)	0,037(1)
C(6)	0,5308(7)	0,1070(7)	0,8207(5)	0,041(1)
H(1)	0,664(8)	0,052(7)	0,676(6)	0,03(1)
H(2A)	0,84(1)	0,47(1)	0,078(8)	0,06(2)
H(2B)	0,6376	0,4095	0,0921	0,05

Tabelle 39 Atomlagen und isotrope bzw. äquivalent isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für [C₃N₃H(NH₂)₃]₂[C₃N₃H(NCN)₃]·C₃N₃(NH₂)₃·2 H₂O.

Atom	x	y	z	U _{eq}
O(1)	0,8817(2)	0,0110(2)	0,3822(2)	0,0401(5)
O(2)	0,1380(3)	0,4974(3)	0,5358(2)	0,0609(6)
N(1)	-0,0597(2)	0,3252(2)	0,8971(2)	0,0245(4)
N(2)	0,1196(2)	0,2395(2)	0,8542(2)	0,0248(4)
N(3)	0,0174(2)	0,2235(2)	0,0061(2)	0,0245(4)
N(4)	-0,1647(2)	0,3111(2)	0,0362(2)	0,0292(5)
N(5)	-0,2107(2)	0,2635(2)	0,2002(2)	0,0421(6)
N(6)	0,1993(2)	0,1495(2)	0,9734(2)	0,0268(4)
N(7)	0,3912(2)	0,1175(2)	0,8860(2)	0,0412(5)
N(8)	0,0330(2)	0,3454(2)	0,7531(2)	0,0294(5)
N(9)	0,2062(2)	0,3208(3)	0,6428(2)	0,0600(7)
N(10)	0,4361(2)	0,2716(2)	0,5766(2)	0,0265(4)
N(11)	0,6031(2)	0,1692(2)	0,5348(2)	0,0261(4)
N(12)	0,5348(2)	0,2799(2)	0,4252(2)	0,0248(4)
N(13)	0,5016(2)	0,1658(2)	0,6816(2)	0,0302(5)
N(14)	0,6944(2)	0,1743(2)	0,3839(2)	0,0342(5)
N(15)	0,3661(2)	0,3734(2)	0,4703(2)	0,0289(5)
N(16)	0,2180(2)	0,0898(2)	0,1667(2)	0,0261(4)
N(17)	0,1233(2)	0,0680(2)	0,3147(2)	0,0266(4)

N(18)	0,3065(2)	-0,0187(2)	0,2633(2)	0,0250(4)
N(19)	0,3929(2)	0,0087(2)	0,1172(2)	0,0325(5)
N(20)	0,2108(2)	-0,0380(2)	0,4065(2)	0,0306(5)
N(21)	0,0435(2)	0,1716(2)	0,2139(2)	0,0362(5)
N(22)	0,3376(2)	0,4333(2)	0,2656(2)	0,0241(4)
N(23)	0,2468(2)	0,5338(2)	0,1544(2)	0,0239(4)
N(24)	0,4389(2)	0,4583(2)	0,1183(2)	0,0261(4)
N(25)	0,5152(2)	0,3558(2)	0,2207(2)	0,0344(5)
N(26)	0,1579(2)	0,5129(2)	0,3010(2)	0,0294(5)
N(27)	0,3529(2)	0,5583(2)	0,0181(2)	0,0337(5)
C(1)	-0,0674(2)	0,2846(2)	0,9822(2)	0,0220(5)
C(2)	0,0338(2)	0,3019(2)	0,8340(2)	0,0,239(5)
C(3)	0,1110(2)	0,2060(2)	0,9426(2)	0,0226(5)
C(4)	-0,1822(2)	0,2819(2)	0,1231(2)	0,0308(6)
C(5)	0,1273(2)	0,3291(2)	0,6966(2)	0,0354(6)
C(6)	0,2993(2)	0,1357(2)	0,9219(2)	0,0277(5)
C(7)	0,5155(2)	0,2019(2)	0,5979(2)	0,0235(5)
C(8)	0,4470(2)	0,3088(2)	0,4892(2)	0,0226(5)
C(9)	0,6087(2)	0,2081(2)	0,4493(2)	0,0249(5)
C(10)	0,3063(2)	0,0253(2)	0,1834(2)	0,0238(5)
C(11)	0,1268(2)	0,1088(2)	0,2329(2)	0,0250(5)
C(12)	0,2141(2)	0,0050(2)	0,3269(2)	0,0236(5)
C(13)	0,4279(2)	0,4175(2)	0,2009(2)	0,0234(5)
C(14)	0,2494(2)	0,4931(2)	0,2389(2)	0,0217(5)
C(15)	0,3457(2)	0,5153(2)	0,0977(2)	0,0228(5)
H(1A)	0,958(3)	0,047(3)	0,376(3)	0,066(9)
H(1B)	0,855(3)	-0,072(4)	0,321(3)	0,08(1)
H(2A)	0,050(6)	0,447(6)	0,494(6)	0,20(3)
H(2B)	0,161(5)	0,570(6)	0,622(5)	0,19(2)
H(1N)	-0,112(2)	0,368(2)	0,883(2)	0,034(6)
H(10)	0,369(2)	0,285(2)	0,612(2)	0,050(7)
H(13A)	0,447(2)	0,191(2)	0,726(2)	0,037(6)
H(13B)	0,555(2)	0,125(2)	0,697(2)	0,047(7)
H(14A)	0,742(2)	0,125(2)	0,398(2)	0,028(6)
H(14B)	0,699(2)	0,200(2)	0,328(2)	0,044(7)
H(15A)	0,312(2)	0,387(2)	0,513(2)	0,026(6)

H(15B)	0,370(2)	0,395(2)	0,411(2)	0,035(6)
H(16)	0,208(2)	0,113(2)	0,105(2)	0,047(7)
H(19A)	0,397(2)	0,039(2)	0,067(2)	0,042(7)
H(19B)	0,452(2)	-0,033(2)	0,125(2)	0,039(7)
H(20A)	0,156(2)	-0,022(2)	0,453(2)	0,027(6)
H(20B)	0,269(2)	-0,078(2)	0,418(2)	0,040(7)
H(21A)	0,039(2)	0,190(2)	0,155(2)	0,032(6)
H(21B)	-0,017(2)	0,183(2)	0,251(2)	0,041(7)
H(25A)	0,572(2)	0,347(2)	0,181(2)	0,026(6)
H(25B)	0,515(2)	0,334(2)	0,279(2)	0,022(5)
H(26A)	0,102(2)	0,554(2)	0,284(2)	0,023(5)
H(26B)	0,165(2)	0,494(2)	0,361(2)	0,027(6)
H(27A)	0,296(2)	0,596(2)	0,007(2)	0,017(5)
H(27B)	0,413(2)	0,549(2)	-0,018(2)	0,032(6)

Tabelle 40 Atomlagen und isotrope bzw. äquivalent isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für [C₃N₃H(NH₂)₃](SCN).

Atom	x	y	z	U _{eq}
S(1)	0,08222(7)	0,32740(2)	0,00866(7)	0,0407(2)
N(1)	-0,4968(2)	0,3798(1)	0,3913(2)	0,0321(3)
N(2)	-0,6372(2)	0,4793(1)	0,2018(2)	0,0309(3)
N(3)	-0,7823(2)	0,4376(1)	0,4683(2)	0,0303(3)
N(4)	-0,3580(2)	0,4183(1)	0,1370(3)	0,0407(4)
N(5)	-0,9186(3)	0,5331(1)	0,2791(3)	0,0384(4)
N(6)	-0,6345(3)	0,3389(1)	0,6433(3)	0,0410(4)
N(7)	-0,2579(3)	0,2351(1)	-0,1421(3)	0,0550(5)
C(1)	-0,4989(2)	0,4267(1)	0,2414(2)	0,0301(4)
C(2)	-0,7763(2)	0,4819(1)	0,3169(2)	0,0288(4)
C(3)	-0,6414(2)	0,3860(1)	0,5007(2)	0,0302(4)
C(4)	-0,1146(3)	0,2725(1)	-0,0797(3)	0,0341(4)
H(1)	-0,422(4)	0,342(1)	0,402(4)	0,051(6)
H(4A)	-0,268(3)	0,385(1)	0,159(3)	0,049(6)
H(4B)	-0,359(3)	0,445(1)	0,036(4)	0,044(6)
H(5A)	-0,917(3)	0,559(1)	0,188(4)	0,045(6)
H(5B)	0,006(3)	0,537(1)	0,347(4)	0,042(6)

H(6A)	-0,547(4)	0,305(1)	0,670(4)	0,052(6)
H(6B)	-0,727(3)	0,339(1)	0,711(4)	0,042(6)

Tabelle 41 Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für [C₃N₃H(NH₂)₃]₃[Fe(CN)₆]·C₃N₃(NH₂)₃·2 H₂O.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Fe(1)	¼	¼	½	0,0182(2)
O(1)	0,2525(3)	-0,3052(8)	0,4368(7)	0,055(2)
O(2)	0,2436(3)	-0,1320(9)	0,6078(8)	0,063(2)
N(1)	0,1903(1)	0,0111(3)	0,4011(3)	0,0383(8)
N(2)	0,1938(1)	0,1833(3)	0,6971(3)	0,0393(7)
N(3)	0,1351(1)	0,3830(3)	0,4122(3)	0,0369(7)
N(4)	0,0900(1)	0,8637(2)	0,3738(2)	0,0239(6)
N(5)	-0,0087(1)	0,8972(2)	0,3783(2)	0,0231(6)
N(6)	0,0304(1)	0,6874(2)	0,3790(2)	0,0216(5)
N(7)	0,1278(1)	0,6635(3)	0,3778(3)	0,0305(6)
N(8)	0,0531(1)	0,0644(3)	0,3754(2)	0,0293(6)
N(9)	-0,0654(1)	0,7221(3)	0,3812(2)	0,0281(6)
N(10)	0,0901(1)	0,4442(2)	0,1468(2)	0,0237(6)
N(11)	0,0496(1)	0,2355(2)	0,1351(2)	0,0237(5)
N(12)	0,1514(1)	0,2654(2)	0,1626(2)	0,0253(6)
N(13)	-0,0073(1)	0,4115(3)	0,1166(2)	0,0278(6)
N(14)	0,1117(1)	0,0672(3)	0,1483(3)	0,0310(7)
N(15)	0,1889(1)	0,4651(3)	0,1780(3)	0,0332(7)
C(1)	0,2138(1)	0,1002(3)	0,4359(3)	0,0248(7)
C(2)	0,2162(1)	0,2085(3)	0,6259(3)	0,0250(7)
C(3)	0,1786(1)	0,3365(3)	0,4442(3)	0,0233(6)
C(4)	0,0442(1)	0,9415(3)	0,3759(2)	0,0225(6)
C(5)	0,0825(1)	0,7360(3)	0,3769(2)	0,0217(6)
C(6)	-0,0132(1)	0,7707(3)	0,3797(2)	0,0208(6)
C(7)	0,1422(1)	0,3919(3)	0,1618(2)	0,0234(6)
C(8)	0,1041(1)	0,1915(3)	0,1488(2)	0,0230(6)
C(9)	0,0451(1)	0,3626(3)	0,1328(2)	0,0219(6)
H(4)	0,122(2)	0,982(4)	0,364(3)	0,029(1)
H(7A)	0,159(2)	0,694(4)	0,374(3)	0,037(1)

H(7B)	0,123(2)	0,579(4)	0,379(3)	0,037(1)
H(8A)	0,083(2)	0,090(4)	0,369(3)	0,035(1)
H(8B)	0,026(2)	0,110(4)	0,384(3)	0,035(1)
H(9A)	-0,072(2)	0,643(4)	0,376(3)	0,034(1)
H(9B)	-0,093(2)	0,761(6)	0,377(3)	0,034(1)
H(12)	0,185(3)	0,237(4)	0,160(5)	0,1(1)
H(13A)	-0,012(2)	0,487(4)	0,117(3)	0,033(1)
H(13B)	-0,036(2)	0,363(4)	0,109(3)	0,033(1)
H(14A)	0,143(2)	0,037(4)	0,160(3)	0,037(1)
H(14B)	0,083(2)	0,025(4)	0,142(3)	0,037(1)
H(15A)	0,184(2)	0,547(4)	0,175(3)	0,040(1)
H(15B)	0,224(2)	0,435(4)	0,186(3)	0,040(1)

Tabelle 42 Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für [C₃N₃H(NH₂)₃]₃[Co(CN)₆]₃·C₃N₃(NH₂)₃·2 H₂O.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Co(1)	¼	¼	½	0,0162(2)
O(1)	0,2531(3)	-0,3045(9)	0,4390(8)	0,052(2)
O(2)	0,2428(3)	-0,130(1)	0,6080(9)	0,061(3)
N(1)	0,1910(1)	0,0146(3)	0,4000(3)	0,0355(9)
N(2)	0,1952(1)	0,1844(3)	0,6958(3)	0,0348(8)
N(3)	0,1368(1)	0,3846(3)	0,4146(3)	0,0329(8)
N(4)	0,0908(1)	0,8644(3)	0,3737(3)	0,0223(7)
N(5)	-0,0084(1)	0,8981(3)	0,3786(3)	0,0213(7)
N(6)	0,0309(1)	0,6879(3)	0,3792(3)	0,0201(6)
N(7)	0,1286(1)	0,6637(3)	0,3775(3)	0,0292(8)
N(8)	0,0537(2)	0,0654(3)	0,3755(3)	0,0271(7)
N(9)	-0,0654(1)	0,7230(3)	0,3813(3)	0,0253(7)
N(10)	0,0896(1)	0,4447(3)	0,1474(3)	0,0219(7)
N(11)	0,0492(1)	0,2355(3)	0,1350(3)	0,0220(6)
N(12)	0,1514(1)	0,2661(3)	0,1634(3)	0,0246(7)
N(13)	-0,0082(1)	0,4119(3)	0,1165(3)	0,0260(7)
N(14)	0,1118(2)	0,0673(3)	0,1481(3)	0,0286(8)
N(15)	0,1888(1)	0,4660(3)	0,1801(3)	0,0303(8)
C(1)	0,2146(1)	0,1033(3)	0,4357(3)	0,0220(8)

C(2)	0,2172(1)	0,2098(3)	0,6239(3)	0,0219(8)
C(3)	0,1804(1)	0,3368(3)	0,4465(3)	0,0202(7)
C(4)	0,0447(2)	0,9423(3)	0,3760(3)	0,0202(7)
C(5)	0,0830(1)	0,7362(3)	0,3769(3)	0,0203(7)
C(6)	-0,0130(1)	0,7712(3)	0,3798(3)	0,0193(7)
C(7)	0,1420(2)	0,3923(3)	0,1629(3)	0,0212(7)
C(8)	0,1038(2)	0,1920(3)	0,1490(3)	0,0208(7)
C(9)	0,0445(1)	0,3631(3)	0,1329(3)	0,0203(7)
H(4)	0,124(2)	0,894(4)	0,367(3)	0,027(1)
H(7A)	0,161(2)	0,692(5)	0,378(4)	0,035(1)
H(7B)	0,122(2)	0,582(5)	0,375(4)	0,035(1)
H(8A)	0,086(2)	0,091(4)	0,369(4)	0,032(1)
H(8B)	0,025(2)	0,112(4)	0,385(4)	0,032(1)
H(9A)	-0,071(2)	0,649(5)	0,374(4)	0,030(1)
H(9B)	-0,095(2)	0,763(4)	0,375(4)	0,030(1)
H(12)	0,188(3)	0,231(7)	0,172(6)	0,1(1)
H(13A)	-0,014(2)	0,490(5)	0,115(4)	0,031(1)
H(13B)	-0,036(2)	0,370(5)	0,107(4)	0,031(1)
H(14A)	0,144(2)	0,030(4)	0,159(4)	0,034(1)
H(14B)	0,083(2)	0,027(4)	0,143(4)	0,034(1)
H(15A)	0,182(2)	0,544(5)	0,173(4)	0,036(1)
H(15B)	0,224(2)	0,434(4)	0,196(4)	0,036(1)

Tabelle 43 Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für K[C₃N₃H(NH₂)₃]₂[Fe(CN)₆].

Atom	x	y	z	U _{eq}
Fe(1)	0	0	0,4785(2)	0,0232(6)
K(1)	-½	0	0,718(1)	0,090(3)
N(1)	-0,203(2)	0,1504(8)	0,6424(6)	0,040(2)
N(2)	0,361(1)	0,1576(6)	0,485(2)	0,070(3)
N(3)	0,217(2)	-0,1436(6)	0,303(1)	0,049(3)
N(4)	-0,269(1)	-0,3594(7)	0,7981(8)	0,044(2)
N(5)	-0,249(2)	-0,5300(9)	0,7056(9)	0,051(3)
N(6)	-0,255(1)	-0,5211(8)	0,9033(7)	0,040(2)
N(7)	-0,272(1)	-0,3535(6)	0,9818(8)	0,034(2)

N(8)	-0,243(3)	-0,355(2)	0,610(1)	0,086(5)
N(9)	-0,249(2)	-0,672(1)	0,8152(8)	0,073(4)
C(1)	-0,131(2)	0,0924(9)	0,5851(9)	0,042(3)
C(2)	0,226(1)	0,0981(6)	0,483(1)	0,038(2)
C(3)	0,128(1)	-0,0885(6)	0,3704(8)	0,023(2)
C(4)	-0,266(2)	-0,4169(7)	0,9001(8)	0,033(2)
C(5)	-0,251(2)	-0,429(1)	0,688(3)	0,123(1)
C(6)	-0,252(2)	-0,580(7)	0,778(2)	0,071(5)

8 Publikationen und Posterbeiträge

Publikationen

- 1) *Überschreitung der konventionellen Zahl von Clusterelektronen in Metall-halogeniden des M_6X_{12} -Typs: W_6Cl_{18} , $(Me_4N)_2[W_6Cl_{18}]$ und $Cs_2[W_6Cl_{18}]$*
S. Dill, J. Glaser, M. Ströbele, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 987.
- 2) *$HN(C_3N_3Cl_2)_2$ und $N(C_3N_3Cl_2)_3$ – mögliche molekulare Zwischenstufen bei der Synthese von Kohlenstoff(IV)-nitriden*
S. Tragl, K. Gibson, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2373.
- 3) *$LnCl(CN_2)$ with $Ln = La, Ce, \text{ and } Pr$: Synthesis and Structure of a New Lanthanide Chloride Cyanamide Related to the $PbFCl$ -Type Structure*
R. Srinivasan, J. Glaser, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 479.
- 4) *Synthesis and Structure of the New Compound $La_2O(CN_2)_2$ Possesing an Interchanged Anion Proportion Compared to the Parent $La_2O_2(CN_2)$*
R. Srinivasan, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 719.
- 5) *On the crystal structure of a new modification of 2-amino-4,6-dichloro-1,3,5-triazine*
J. Glaser, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 214.
- 6) *Synthesis and Crystal Structure of $KLa[C(CN)_3]_4 \cdot H_2O$ containing a Shielded Potassium Ion*
R. Srinivasan, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1075.
- 7) *Synthese und Kristallstruktur von 2-Azido-4,6-dichloro-s-triazin*
K. Gibson, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1751.
- 8) *Die Schichtstruktur von Cyamelurchlorid $C_6N_7Cl_3$*
S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2300.
- 9) *A resourceful access to α -functionalized arylhydrazones*
M. U. Anwar, S. Tragl, T. Ziegler, L. R. Subramanian, *Synlett* **2006**, 4, 627.
- 10) *$M[B(CN)_4]_2$: Zwei neue Tetracyanoborate mit zweiwertigen Kationen ($M = Zn, Cu$)*
M. Neukirch, S. Tragl, H.-J. Meyer, T. Küppers, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 939.

- 11) *Synthese und Kristallstruktur von $\text{Na}_3[\text{W}_3\text{Cl}_{13}]$*
M. Weisser, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1885.
- 12) *Syntheses and Structural Properties of Rare Earth Carbodiimides*
M. Neukirch, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8188.
- 13) *Template assisted formation of micro- and nanotubular carbon nitride materials*
S. Tragl, K. Gibson, J. Glaser, V. Duppel, A. Simon, H.-J. Meyer, *Solid State Comm.* **2007**, 141, 529.
- 14) *Synthese und Struktur der basischen Erdalkalinitrate $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ und $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$*
S. Dill, K. Gibson, J. Glaser, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 274.
- 15) *Synthese und Kristallstruktur des Lewis-Säure/Base-Addukts $\text{AlCl}_3\cdot\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$*
S. Tragl, K. Gibson, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 470.
- 16) *Zwei Nitridchloride des Wolframs: W_2NCl_8 und W_2NCl_9*
M. Weisser, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 802.
- 17) *Crystal structure of niobium pentabromide, NbBr_5 , a triclinic phase*
S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Kristallogr. NCS* **2007**, 222, 161.

Posterbeiträge

- 1) *$\text{K}_2[\text{W}_6\text{Cl}_{18}]$ und $\text{Rb}_2[\text{W}_6\text{Cl}_{18}]$: zwei neue Verbindungen mit dem Anion $[\text{W}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$*
S. Tragl, M. Ströbele, J. Glaser, H.-J. Meyer, Jahrestagung der DGK, Köln, 28.02.–04.03.05.
- 2) *Bildung von CN_x -Nano- und Mikroröhren über Templatkristalle*
S. Tragl, K. Gibson, J. Glaser, V. Duppel, A. Simon, 13. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, Aachen, 20.–22.09.06.

9 Literatur

- [1] J. Liebig, *Ann. Pharm.* **1834**, 10, 1.
- [2] L. Gmelin, *Ann. Pharm.* **1835**, 15, 252.
- [3] E. C. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, 44, 486.
- [4] M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **1985**, B32, 7988.
- [5] A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science* **1989**, 245, 841.
- [6] A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **1990**, B41, 10727.
- [7] M. L. Cohen, *Mat. Sci. Eng.* **1996**, A209, 1.
- [8] C.-M. Sung, M. Sung, *Mater. Chem. Phys.* **1996**, 43, 1.
- [9] E. Kroke, M. Schwarz, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 493.
- [10] T. Malkow, *Mat. Sci. Eng.* **2001**, A302, 311.
- [11] E.-G. Wang, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1129.
- [12] S. Muhl, J. M. Méndez, *Diamond Relat. Mater.* **1999**, 8, 1809.
- [13] G. H. Kwei, B. Morosin, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 8031.
- [14] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (WWW)*. 7. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [15] J. V. Badding, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 877.
- [16] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1649.
- [17] R. Riedel, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 759.
- [18] D. M. Teter, *MRS Bull.* **1998**, 23(1), 22.
- [19] D. M. Teter, R. J. Hemley, *Science* **1996**, 271, 53.
- [20] *Flame-retardant Mixture*. W. Heinen, M. F. H. van Tol, R. H. M. Kierkels, G. van Vliet, Patent, WO 01/21698 A1, 2001, DSM N.V.
- [21] J. L. Zimmerman, R. Williams, V. N. Khabashesku, J. L. Margrave, *Nano Lett.* **2001**, 1, 731.
- [22] X. D. Bai, D. Zhong, G. Y. Zhang, X. C. Ma, S. Liu, E. G. Wang, Y. Chen, D. T. Shaw, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 1552.
- [23] M. Kawaguchi, K. Nozaki, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 257.
- [24] D. R. Miller, J. R. Holst, E. G. Gillan, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2767.
- [25] H. Zhao, M. Lei, X. Yang, J. Jian, X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15722.
- [26] A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 264.
- [27] F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4467.
- [28] M. Todd, J. Kouvetakis, T. L. Groy, D. Chandrasekhar, D. J. Smith, P. W. Deal, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1422.

- [29] B. V. Lotsch: *From Molecular Building Blocks to Condensed Carbon Nitride Networks: Structure and Reactivity*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2006.
- [30] B. Jürgens: *Molekulare Vorstufen zur Synthese grafitischen Kohlenstoff(IV)-nitrids: Von Dicyanamiden über Tricyanomelaminat zu Melem*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2004.
- [31] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, *Phys. Rev.* **1994**, *B50*, 10362.
- [32] S. N. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Cryst.* **1958**, *11*, 465.
- [33] D. Hardie, K. H. Jack, *Nature* **1957**, *180*, 332.
- [34] H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A. D. Stoerger, G. Stoerger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *279*, 241.
- [35] F. Marumo, Y. Syono, *Acta Cryst. B* **1971**, *27*, 1868.
- [36] I. Alves, G. Demazeau, B. Tanguy, F. Weill, *Solid State Comm.* **1999**, *109*, 697.
- [37] L. Pauling, J. H. Sturdivant, *Proc. Natl. Sci. U.S.A.* **1937**, *23*, 615.
- [38] E. Kroke, M. Schwarz, E. Horath-Bordon, P. Kroll, B. Noll, A. D. Norman, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 508.
- [39] D. T. Vodak, K. Kim, L. Iordanidis, P. G. Rasmussen, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4197.
- [40] J. Sehnert, K. Baerwinkel, J. Senker, *J. Phys. Chem.* **2007**, *B111*, 10671.
- [41] Z. Zhang, K. Leinenweber, M. Bauer, L. A. J. Garvie, P. F. McMillan, G. H. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7788.
- [42] E. Horvath-Bordon, R. Riedel, P. F. McMillan, P. Kroll, G. Miehe, P. A. van Aken, A. Zerr, P. Hoppe, O. Shebanova, I. McLaren, S. Lauterbach, E. Kroke, R. Boehler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1476.
- [43] D. Peters, H. Jacobs, *J. Less-Common Met.* **1989**, *146*, 241.
- [44] B. V. Lotsch, M. Döblinger, J. Sehnert, L. Seyfarth, J. Senker, O. Oeckler, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4969.
- [45] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Band 8A)*. 5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 1987.
- [46] K. Winnacker, L. Küchler: *Chemische Technik (Band 7)*, 5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [47] V. N. Khabashesku, J. L. Margrave, *Adv. Eng. Mater.* **2002**, *4*, 671.
- [48] V. N. Khabashesku, J. L. Zimmerman, J. L. Margrave, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3264.
- [49] C.-B. Cao, Q. Lu, H.-S. Zhu, *Diamond Relat. Mater.* **2003**, *12*, 1070.
- [50] Q. Fu, C.-B. Cao, H.-S. Zhu, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 223.
- [51] Q. Lu, C.-B. Cao, J.-T. Zhang, C. Li, H.-S. Zhu, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *372*, 469.
- [52] Q. Luv, C. B. Cao, J. T. Zhang, C. Li, H. S. Zhu, *Appl. Phys.* **2004**, *A79*, 633.

- [53] Q. Lv, C. Cao, C. Li, J. Zhang, H. Zhu, X. Kong, X. Duan, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1241.
- [54] M. Kawaguchi, Y. Tokimatsu, K. Nozaki, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama, *Chem. Lett.* **1997**, 1003.
- [55] H. Zhao, X. L. Chen, C. Jia, T. Zhou, X. Qu, J. Jian, Y. Xu, T. Zhou, *Mat. Sci. Eng.* **2005**, *B112*, 226.
- [56] H. Montigaud, B. Tanguy, G. Demazeau, I. Alves, S. Courjault, *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 2547.
- [57] H. Montigaud, B. Tanguy, G. Demazeau, S. Courjault, M. Birot, J. Dunogues, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIb* **1997**, *325*, 229.
- [58] C. Li, X. Yang, B. Yang, Y. Yan, Y. Qian, *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *103*, 427.
- [59] Y. Gu, L. Chen, L. Shi, J. Ma, Z. Yang, Y. Qian, *Carbon* **2003**, *41*, 2674.
- [60] R. Riedel, E. Kroke, A. Greiner, A. O. Gabriel, L. Ruwisch, J. Nicolich, P. Kroll, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2964.
- [61] P. Kroll, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4696.
- [62] R. C. H. Weast: *Handbook of Chemistry and Physics*, 57. Auflage, CRC Press, Cleveland, 1976-1977.
- [63] B. Jürgens, W. Milius, P. Morys, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 91.
- [64] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie (D1 - Kohlenstoff)*. 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1971.
- [65] N. A. Gol'dberg, V. G. Golov, *Zh. Prikl. Khim.* **1962**, *35*, 1592.
- [66] B. Jürgens, H. A. Höpfe, E. Irran, W. Schnick, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4849.
- [67] H. Huppertz, N. Stock, W. Schnick, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 844.
- [68] *WinX^{POW}*, *Diffraktometersoftware, Version 1.2*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, 2001.
- [69] O. Reckeweg, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 1097.
- [70] M. Somer, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 1664.
- [71] G. Socrates: *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*, 3. Auflage, John Wiley & sons, Chichester, 2001.
- [72] I. Reva, L. Lapinski, N. Chattopadhyay, R. Fausto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3844.
- [73] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli: *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, 1. Auflage, Academic Press, Boston, 1991.
- [74] D. R. Miller, D. C. Swenson, E. G. Gillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5372.
- [75] B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, W. Schnick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10288.
- [76] E. Horvath-Bordon, E. Kroke, I. Svoboda, H. Fueß, R. Riedel, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 693.
- [77] W. A. Heckle, H. A. Ory, J. M. Talbert, *Spectrochim. Acta* **1961**, *17*, 600.

- [78] D. H. Geschke: *Physikalisches Praktikum*, 12. Auflage, Teubner-Verlag, Stuttgart, 2001.
- [79] D. R. Miller, J. Wang, E. G. Gillan, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2463.
- [80] T. Komatsu, T. Nakamura, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 474.
- [81] E. G. Gillan, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3906.
- [82] N. Nohara, S. Sekiguchi, K. Matsui, *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, *7*, 519.
- [83] G. M. Sheldrick: *SHELX-97: Programmpaket zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen*, Göttingen, 1997.
- [84] K. Xu, D. M. Ho, R. A. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 105.
- [85] R. A. Pascal, D. M. Ho, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4707.
- [86] J. A. Ross, B. G. Tweedy, *Org. Mass Spectr.* **1970**, *3*, 219.
- [87] J. A. Joule, K. Mills, G. F. Smith: *Heterocyclic Chemistry*, 3. Auflage, Chapman & Hall, London, 1995.
- [88] J. Weidlein, E. Schmid, E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *420*, 280.
- [89] E. Allenstein, P. Kiemle, E. Schlipf, W. Podszun, *Spectrochim. Acta* **1978**, *34*, 423.
- [90] W. J. Jones, W. J. Orville-Thomas, *Trans. Faraday Soc.* **1959**, *55*, 203.
- [91] W. M. Padgett, W. F. Hamner, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 803.
- [92] H. Schroeder, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5658.
- [93] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley: *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3. Auflage, Academic Press, Boston, 1990.
- [94] A. L. Spek: *PLATON - A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht, 2001.
- [95] K. Brandenburg: *Diamond, Version 2.1c*, Crystal Impact GbR, Bonn, 1999.
- [96] J. Rodríguez-Carvajal, T. Roisnel: *FullProf and WinPLOTR - Windows Applications for Powder Diffraction Patterns Analysis*, Frankreich, 2006.
- [97] P. W. Betteridge, J. R. Carruthers, R. I. Cooper, K. Prout, D. J. Watkin, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 1487.
- [98] B. V. Lotsch, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4956.
- [99] R. C. Hirt, D. J. Salley, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21(7)*, 1181.
- [100] I. M. Klotz, T. Askounis, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 801.
- [101] J. P. Paris, R. C. Hirt, R. G. Schmitt, *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 1851.
- [102] J. M. Oliva, M. E. D. G. Azenha, H. D. Burrows, R. Coimbra, J. S. Seixas de Melo, M. L. Canle, M. I. Fernández, J. A. Santaballa, L. Serrano-Andrés, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 306.
- [103] V. A. F. Deichmann, P. N. Lisboa-Filho, T. D. Martins, T. D. Z. Atvars, L. Akcelrud, *J. Luminescence* **2007**, *124(2)*, 343.
- [104] E. Horvath-Bordon, E. Kroke, I. Svoboda, H. Fueß, R. Riedel, S. Neeraj, A. K. Cheetham, *Dalton Trans.* **2004**, 3900.
- [105] R. Marx, *J. Solid State Chem.* **1997**, *128*, 241.

- [106] S.-J. Chen, U. Behrens, E. Fischer, R. Mews, F. Pauer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, W.-D. Stohrer, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2601.
- [107] G. H. Robinson (Hrsg.): *Coordination Chemistry of Aluminium*, 1. Auflage, VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1993.
- [108] C. V. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, 50, 1922.
- [109] E. Keßenich, T. M. Klapötke, J. Knizek, H. Nöth, A. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2013.
- [110] J. Kouvetakis, A. Bandari, M. Todd, B. Wilkens, N. Cave, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 811.
- [111] O. Diels, *Ber.* **1899**, 32, 691.
- [112] S. Courjault, B. Tanguy, G. Demazeau, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1999**, t. 2 - Série IIc, 487.
- [113] H. Beyer, W. Walter: *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 22. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1991.
- [114] E. A. Archer, N. T. Goldberg, V. Lynch, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5006.
- [115] J. Glaser, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 214.
- [116] M. Formigué, P. Batail, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5379.
- [117] H. A. Ma, X. P. Jia, L. X. Chen, P. W. Zhu, W. L. Guo, X. B. Guo, Y. D. Wang, S. Q. Li, G. T. Zou, G. Zhang, P. Bex, *J. Phys.: Cond. Mater.* **2002**, 14, 11269.
- [118] S. Trasobares, O. Stéfan, C. Colliex, W. K. Hsu, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 8966.
- [119] B. V. Lotsch, J. Senker, W. Schnick, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 895.
- [120] B. V. Lotsch, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 3976.
- [121] B. V. Lotsch, W. Schnick, *New J. Chem.* **2004**, 28, 1129.
- [122] B. V. Lotsch, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1891.
- [123] B. V. Lotsch, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1435.
- [124] B. V. Lotsch, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 633, 1435.
- [125] B. Jürgens, E. Irran, J. Schneider, W. Schnick, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 665.
- [126] A. F. Holleman, E. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 81.-90. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, 1976.
- [127] R. Juza, W. Sachsze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1945**, 253, 95.
- [128] W. Massa: *Kristallstrukturbestimmung*, 1. Auflage, Teubner-Verlag, Stuttgart, 1994.
- [129] A. Perret, *Bl. Soc. Ind. Mulhouse* **1933**, 99, 10.
- [130] M. Becker, J. Nuss, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2505.
- [131] S. Weiss, H. Krommer, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 590.
- [132] H. Yamane, S. Kikkawa, M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* **1987**, 71, 1.
- [133] J. Janczak, G. J. Perpétuo, *Acta Cryst.* **2001**, C57, 1120.

Meine akademischen Lehrer waren:

Philipps-Universität Marburg

W. Bestgen, K. Dehnicke, T. Faber, F. Hensel, H. Hühnermann, J. Lorberth, H. Perst,
U. Pyell, C. Reichhardt, M. Schween, A. Seifert, H.-J. Stöckmann, F. Weller

Eberhard-Karls-Universität Tübingen

K. Albert, K. W. Bock, D. Christen, H. Eckstein, H.-J. Egelhaaf, G. Gauglitz,
G. Häfeling, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, W. Koch, N. Kuhn, E. Lindner,
M. E. Maier, H. A. Mayer, H.-J. Meyer, U. Nagel, H. Oberhammer, D. Oelkrug,
G. Reinhardt, V. Schurig, E. Schweda, B. Speiser, J. Strähle, W. Voelter, U. Weimar,
K.-P. Zeller, T. Ziegler

LEBENS LAUF

Name: Sonja Tragl
Geburtsdatum: 24.10.1977
Geburtsort: Heidelberg
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1984 – 1988: Pestalozzi-Grundschule Aschaffenburg
1988 – 1997: Friedrich-Dessauer-Gymnasium Aschaffenburg
Juni 1997: Allgemeine Hochschulreife

Studium

Okt. 1997 – Okt. 1999: Grundstudium der Chemie
an der Philipps-Universität Marburg
Okt. 1999: Vordiplom
Okt. 1999 – Juni 2003: Hauptstudium der Chemie
an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
Dez. 2002 – Juni 2003: Anfertigung der Diplomarbeit mit dem Titel „Synthesen
und Strukturen von Wolframhalogeniden mit ungewöhn-
lichen elektronischen Zuständen“ unter der Anleitung von
Prof. Dr. H.-J. Meyer

Promotion

Aug. 2003 – Okt. 2007: Anfertigung der Dissertation mit dem Titel „Kohlenstoff-
nitridmaterialien – Synthesen, Eigenschaften und
kristalline Zwischenstufen“ am Institut für Anorganische
Chemie unter der Anleitung von Prof. Dr. H.-J. Meyer