

Nitridoborate und Nitridocarbonate der Seltenerdelemente

Synthese, Charakterisierung und Anwendungsmöglichkeiten neuer
Funktionsmaterialien

DISSERTATION

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

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2007

vorgelegt von
Michael Neukirch

Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.2007

Dekan: Prof. Dr. L. Wesemann

1. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Schweda

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

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 2002 bis August 2007 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter der Leitung von Prof. Dr. H.-J. Meyer angefertigt.

Herrn Prof. H.-J. Meyer danke ich für die Überlassung des interessanten Themas.

Weiterer Dank gilt:

Dr. Jochen Glaser, der mein Interesse für die Festkörperchemie weckte und mir als Lehrer, Ratgeber und Gesprächspartner stets zur Seite stand.

Helga Bettentrup und Prof. Dr. Thomas Jüstel (FH Münster, Abteilung Chemieingenieurwesen in Steinfurt) für die Durchführung der Lumineszenzmessungen und die sehr informativen und angenehmen telefonischen „Nachhilfestunden“ auf dem Gebiet der Leuchtstoffe.

Torsten Küppers in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Helge Willner (Bergische Universität Wuppertal) für die weitgehende und reibungslose Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Übergangsmetalltetracyanoborate.

P.D. Dr. Hubert Huppertz (LMU München) für die Druckuntersuchung an $Tm_2(CN_2)_3$.

Herrn Wolfgang Bock für die Durchführung von Elementaranalysen.

Ganz besonderer Dank richtet sich an alle Kollegen und Freunde in der Arbeitsgruppe, Ruth, Simone, Martina, Sonja, Jochen, Marco, Peter, Jörg (der Kleinere), Björn, Christoph, Srini Kathrin, Markus, Heinz-Jürgen, Haipeng und Karl-Heinz für das ausgezeichnete und freundschaftliche Arbeitsklima. Darüber hinaus bedanke ich mich bei ihnen für die ständige Gesprächs- und Hilfsbereitschaft, ihre Hilfe bei Strukturlösungen, magnetischen und thermischen Messungen, Auswertung und Interpretation der Ergebnisse, Computerproblemen und beim Korrigieren der Doktorarbeit.

Außerdem möchte ich mich bei Prof. Dr. Strähle, Prof. Dr. Schweda und den Mitgliedern Ihrer Arbeitsgruppen, allen voran Stefanie, Jens und Neal für das angenehme Arbeitsklima und ihre stete Gesprächsbereitschaft danken.

Weiterer dank gilt neben Bärbel, Simone und Holger allen Praktikanten deren Präparate zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die Unterstützung und Motivation während des Studiums und der Promotion. Besonderer Dank geht an Oonagh, Benedikt, Marion und Franz, Andreas, Markus, Åsa und Julia.

Spezieller Dank geht auch noch an Horst ohne dessen herzliche und zugleich professionelle Art die letzten Jahre nur halb soviel Freude bereitet hätten.

Zuletzt sei hier allen namentlich nicht erwähnten Personen aus Verwaltung, Cafeteria und Werkstätten gedankt, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

1.	Einleitung	3
2.	Nitridoborate	6
2.1	Einteilung der <i>SE</i> -Nitridoborate	6
2.1.1	<i>SE</i> -Nitridoborate mit $[\text{BN}_2]^{3-}$ -Ionen	7
2.1.2	<i>SE</i> -Nitridoborate mit $[\text{BN}_3]^{6-}$ -Ionen	8
2.1.3	<i>SE</i> -Nitridoborate mit $[\text{B}_2\text{N}_4]^{8-}$ -Ionen	8
2.1.4	<i>SE</i> -Nitridoborate mit $[\text{B}_3\text{N}_6]^{9-}$ -Ionen	10
2.1.5	<i>SE</i> -Nitridoborate mit $[\text{BN}]^n$ -Ionen	10
2.2	Neue <i>SE</i> -Ni-Nitridoborate	11
2.2.1	Struktur von <i>SE</i> Ni(BN)	11
2.2.2	Synthese von YNi(BN) und $SE_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{Ni}(\text{BN})$ (mit <i>SE</i> = Tm, Y)	13
2.2.3	Röntgenographische Untersuchungen	14
2.2.4	Magnetische Messungen	16
2.3	$\text{Nd}_3\text{B}_3\text{N}_6$	18
2.3.1	Synthese von $\text{Nd}_3\text{B}_3\text{N}_6$	18
2.3.2	Röntgenographische Untersuchung	19
2.3.3	Struktur von $\text{Nd}_3\text{B}_3\text{N}_6$	20
3.	Nitridocarbonate	22
3.1	Begrifflichkeit	22
3.2	Einleitung	23
3.3	<i>SE</i> -Nitridocarbonatoxide	24
3.3.1	Verbindungen des Typs $SE_2\text{O}_2(\text{CN}_2)$	24
3.3.2	Verbindungen des Typs $SE_2\text{O}(\text{CN}_2)_2$	26
3.4	<i>SE</i> -Nitridocarbonathalogenide	27
3.5	<i>SE</i> -Nitridocarbonatnitridhalogenide	30
3.6	<i>SE</i> -Nitridocarbonatsilikate	31
3.7	<i>SE</i> -Nitridocarbonate	32
3.7.1	Synthesen	33
3.7.2	Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen	34
3.7.3	Strukturen	36
3.7.4	Röntgenographische Untersuchungen an Pulvern	41
3.7.5	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	47
3.7.6	Elementaranalysen	50
3.7.7	Magnetische Messungen	51

3.7.8	Zusammenhang zwischen den Strukturen der <i>SE</i> -Nitridocarbonate.....	53
3.7.9	DTA-Untersuchungen	57
3.7.10	Zersetzung an Luft	61
3.8	Dotierte <i>SE</i> -Nitridocarbonate	63
3.8.1	Anwendungsmöglichkeiten	63
3.8.2	Theorie der Lichtemission.....	63
3.8.3	Synthese von Leuchtstoffen	68
3.8.3.1	$Gd_2(CN_2)_3:Tb$	69
3.8.3.2	$Gd_2(CN_2)_3:Eu$	72
3.8.3.3	$Gd_2(CN_2)_3:Ce$	72
3.8.3.4	$Gd_2(CN_2)_3:Ce/Tb$	74
3.9	Umsetzungen von $ErCl_3$ mit $Li_2(CN_2)$ bei Anwesenheit von Li_3N	76
4.	Tetracyanoborate	79
4.1	$Zn[B(CN)_4]_2$ und $Cd[B(CN)_4]_2$	79
4.1.1	Synthesen	79
4.1.2	Röntgenographische Untersuchungen.....	80
4.1.3	Struktur.....	84
4.2	$Cu[B(CN)_4]_2$	87
4.2.1	Synthese	87
4.2.2	Röntgenographische Untersuchungen.....	88
4.2.3	Struktur.....	91
4.2.4	Magnetische Messung	94
4.3	$Mn[B(CN)_4]_2 \cdot 2H_2O$	95
4.3.1	Synthese	95
4.3.2	Röntgenographische Untersuchung.....	95
4.3.3	Struktur.....	98
4.3.4	Magnetische Messungen	100
4.4	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	101
5.	Zusammenfassung.....	105
6.	Anhang	107
7.	Literaturverzeichnis.....	124

1. Einleitung

Die Begriffe *Nitridoborat* und *Nitridocarbonat* sind von den Bezeichnungen für die stabilen Bor-Sauerstoff- bzw. Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen abgeleitet. Rein formal werden Sauerstoffatome im (Oxo-)Borat- bzw. im (Oxo-)Carbonatanion durch Stickstoffatome ersetzt. Dabei sind die Begriffe *Nitridocarbonat* und *Nitridoborat* allerdings als Sammelbezeichnungen für eine Gruppe von Verbindungen mit verschiedenen Anionen zu verstehen, da die resultierenden Ionen im strukturellen und stöchiometrischen Sinne nichts mit (Oxo-)Carbonaten oder (Oxo-)Boraten gemeinsam haben müssen. Allgemein kann man alle Anionen, die ausschließlich aus Stickstoff und Bor aufgebaut sind als Nitridoboratanionen bezeichnen. Die Definition für Nitridocarbonate schließt damit alle Verbindungen ein, die anionische Fragmente enthalten, die ausschließlich aus Stickstoff und Kohlenstoff aufgebaut sind. (Zur Begrifflichkeit siehe auch Kapitel 3.1.)

Die Chemie der Nitridoborate wird seit den 1960er Jahren untersucht [1]. Im Anschluss an die Untersuchungen von Goubeau und Anselment wurden mehrere Nitridoborate synthetisiert und bezüglich ihrer Eigenschaften untersucht, da Nitridoborate bei der Hochdruckkonvertierung von hexagonalem Bornitrid in die kubische Modifikation eine besondere Rolle zu spielen scheinen [2, 3]. Heute sind Nitridoborate von Alkali- (Li_3BN_2) [1, 4-6] und Erdalkalimetallen [1, 7-16] bekannt. Das Stickstoff: Bor-Verhältnis der verschiedenen Anionen reicht dabei von 1:1 ($\text{BN}^{\text{n-}}$) über 2:1 (BN_2^{3-} , $\text{B}_2\text{N}_4^{8-}$, $\text{B}_3\text{N}_6^{9-}$) bis zu 3:1 (BN_3^{6-}). Übergangsmetalle (*M*) treten in Nitridoboraten nur in Verbindung mit Seltenerdmetallen (*SE*) bzw. Calcium auf [17-20]. Besondere Beachtung verdienen hier Verbindungen des Typs *SEMBN* und der 1994 erstmals berichtete Supraleiter $\text{La}_3\text{Ni}_2(\text{BN})_2\text{N}$ [21-23]. Darüber hinaus sind aber auch quasibinäre *SE*-Nitridoborate, wie zum Beispiel $\text{SE}_3\text{B}_3\text{N}_6$ [24-26] oder *SE*-Nitridoboratnitride [27] bekannt. Ein Übersichtsartikel von Blaschkowski et al. [28] gibt einen Überblick über das Feld der Seltenerdmetallnitridoborate.

Nitridocarbonatverbindungen, hierzu zählen Cyanide und Isocyanate sowie Cyanamide und Carbodiimide, sind wesentlich länger bekannt als die Nitridoborate. Alkalimetallcyanide [29], Erdalkalimetallcyanide [30-32] (Ledergerbung) und komplexe Übergangsmetallcyanide [33-38] (Goldgewinnung) sind die besten Beispiele hierfür. Auch Alkalimetallcyanamide/-carbodiimide [39-43] und die Erdalkalimetallnitridocarbonate [30-32, 44-49] sind lange bekannt. Gerade die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten für die Erdalkalimetallnitridocarbonate (besonders $\text{Ca}(\text{CN}_2)$) haben in der Vergangenheit zu intensiven Untersuchungen auf dem

Gebiet der Nitridcarbonate geführt. Cyanamide/Carbodiimide mit Hauptgruppenelementen wie zum Beispiel $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ [50], $\text{In}_{2,24}(\text{CN}_2)_3$ oder die Verbindung $\text{NaIn}(\text{CN}_2)_3$ [51] sind seit den 1990er Jahren bekannt. Die Nitridcarbonate und Nitridcarbonatchloride der Übergangsmetalle der Gruppen 11 und 12 sind vergleichsweise gut untersucht [43, 52-58], während Verbindungen mit Metallen der ersten Übergangsmetallreihe erst kürzlich theoretisch behandelt und anschließend dargestellt wurden [59-61].

Trotz einiger Arbeiten auf dem Gebiet der Seltenerdmetallnitridcarbonate [62, 63], blieb die Existenz von quasibinären *SE*-(III)-nitridcarbonaten aber fraglich. In den letzten Jahren gelang neben der Darstellung von einigen Einkristallen von $\text{Eu}(\text{CN}_2)$ [64] die Synthese von quasiternären *SE*-(III)-nitridcarbonatverbindungen wie z.B. $\text{SE}_2\text{O}_2(\text{CN}_2)$ [65-67], $\text{SE}_2\text{O}(\text{CN}_2)_2$ [68] und $\text{SECl}(\text{CN}_2)$ [69], sowie die Synthese von *SE*-nitridcarbonathalogenidnitriden ($\text{SE}_2\text{Cl}(\text{CN}_2)\text{N}$ [70]).

Die Anfänge der Tetracyanoboratchemie datieren auf die 1970er Jahre, als die Verbindungen Ag - und $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$ berichtet wurden [71]. Weitere Verbindungen kamen erst vor einigen Jahren dazu, als das Gebiet erneut aufgegriffen [72, 73] und die Synthesen verbessert wurden [74]. Seither sind viele interessante Anwendungen für Tetracyanoborate erschlossen worden [73, 75-83]. Die Chemie der Tetracyanoborate beschränkt sich dabei bis heute im Wesentlichen auf Alkalimetall-, Ammonium-, Tetraalkylammonium- und Übergangsmetall-(I)-verbindungen. Die Verbindung $\text{Hg}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ [78] stellte bislang das einzige Beispiel für ein Tetracyanoborat mit zweiwertigen Kationen dar.

In Rahmen dieser Arbeit wurden neue Seltenerdmetall-Nickel-Nitridoborate und erstmals Verbindungen des Typs $\text{SE}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{Ni}(\text{BN})$ dargestellt und röntgenographisch, sowie magnetisch untersucht [17]. Des Weiteren konnte die anhand von Pulverdaten vorgeschlagene Struktur von $\text{Nd}_3\text{B}_3\text{N}_6$ anhand von Einkristalluntersuchungen berichtigt werden [84].

Das Gebiet der Nitridcarbonate konnte um die bis dato unbekannte Reihe der Seltenerdmetall-(III)-nitridcarbonate erweitert werden [85]. Neben Untersuchungen zu Bildung und Stabilität dieser Verbindungen wurden röntgenographische, magnetische und infrarotspektroskopische Messungen an den erhaltenen Verbindungen durchgeführt. Mit der freundlichen Unterstützung durch die Gruppe von PD Hubert Huppertz an der LMU München, konnten Untersuchungen zu druckabhängigen Phasenumwandlungen in der Reihe der Seltenerdmetallnitridcarbonate durchgeführt werden.

Im Hinblick auf eine potentielle Anwendung als Leuchtstoff wurden die Synthesebedingungen optimiert. Mit Seltenerdmetallen dotierte Verbindungen wurden

dargestellt und an der FH-Münster in der Gruppe von Prof. Thomas Jüstel UV-spektroskopisch untersucht.

Auf dem Gebiet der Übergangsmetalltetracyanoborate, gelang in einer Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Helge Willner (Bergische Universität in Wuppertal) die Synthese und die Charakterisierung neuer Übergangsmetall-(II)-tetracyanoborate [86].

2. Nitridoborate

Die ersten Nitridoborate konnten 1961 durch Goubeau und Anselment synthetisiert werden [1]. Die dargestellten Alkalimetall- (Li) und Erdalkalimetallverbindungen (Ca, Ba) enthielten schwingungsspektroskopisch nachweisbare, isolierte BN_2 -Einheiten. Da vermutet wird, dass Erdalkalimetallnitridoborate bei der Hochdruckkonvertierung [2, 3] von h-BN zu c-BN, das industriell als Schleifmittel und zum Härten von Werkzeugen benutzt wird, eine besondere Rolle spielen, wurde das Gebiet der Alkali- und Erdalkalinitridoborate intensiv erforscht. Auch die Verwendung von h-BN als Schmiermittel und Füllstoff und die Verwendung von Seltenerd- und Übergangsmetallnitriden und -boriden als Hartmetallwerkstoffe (TiN) und Elektronenemitter (LaB_6) nährt Hoffnungen in ternären oder quaternären Systemen Verbindungen mit weiter verbesserten oder kombinierten Eigenschaften zu finden.

2.1 Einteilung der *SE*-Nitridoborate

Man kann die Nitridoborate aufgrund ihrer Eigenschaften (salzartig, metallisch) [28], aufgrund ihrer Zusammensetzung (Alkali-, Erdalkali-, Seltenerdmetallnitridoborate) [18] oder anhand der enthaltenen Anionen einteilen [19]. In den bisher bekannten Nitridoboraten findet man $[\text{BN}]^n$, $[\text{BN}_2]^{3-}$, $[\text{BN}_3]^{6-}$, $[\text{B}_2\text{N}_4]^{8-}$ und $[\text{B}_3\text{N}_6]^{9-}$ -Ionen, die sich mit Ausnahme von $[\text{BN}]^n$ als elektronenpräzise, kovalent gebundene und geladene Molekülfragmente der Sechsringschichten aus h-BN betrachten lassen (Abbildung 1). Zur Struktur der B_2N_4 -Einheit gelangt man rein formal durch die Kombination von zwei BN_2 -Einheiten.

Die Ladungen der Fragmente ergeben sich (mit Ausnahme von $[\text{BN}]^n$) aus den Lewisformeln. In Verbindungen liegen die einzelnen BN-Ionen im Gegensatz zu Oxoboraten, bei denen die BO_3^- bzw. BO_4^- -Bausteine auf verschiedene Arten zu Ketten und zwei- bzw. dreidimensionalen Netzwerken verknüpft sein können, weitgehend isoliert vor. In der ersten Koordinationssphäre der Nitridoboratanionen finden sich Metallkationen, die für die jeweiligen Anionen charakteristische Umgebungen bilden. Die Stickstoffatome von allen B_xN_y^n -Anionen werden dabei immer durch 5 Metallionen in Form einer verzerrten Pyramide umgeben.

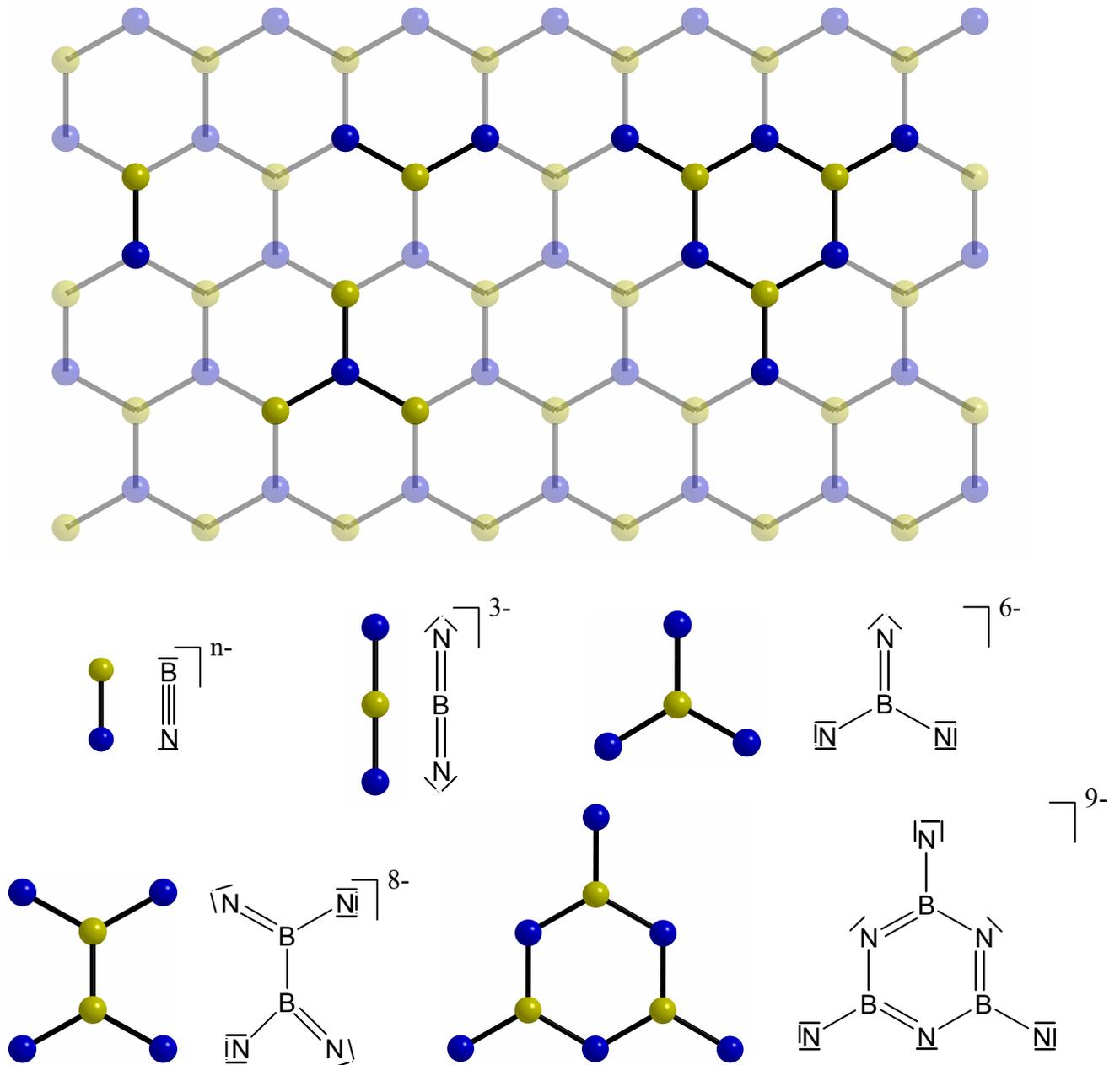


Abbildung 1: *oben*: Struktur von h-BN: Die aus Nitridoboraten bekannten Fragmente sind hervorgehoben. *unten*: Fragmente mit zugehörigen Lewisformeln.

2.1.1 SE-Nitridoborate mit $[BN_2]^{3-}$ -Ionen

Das $[BN_2]^{3-}$ -Ion ist typischerweise von 10 Metallionen in Form eines verzerrten, zweifach überkappten quadratischen Prismas umgeben. Dabei sind die N-Atome jeder $[BN_2]^{3-}$ -Einheit von je 5 Metallionen pyramidal umgeben (Abbildung 2(a)).

Die bekannten Alkali- oder Erdalkalimetallnitridoborate [1, 4-16] enthalten $[BN_2]^{3-}$ -Ionen. Die Verbindungen $Eu_3(BN_2)_2$ und $Eu_7(BN_2)_5$ [87] sind bislang die einzigen Beispiele für SE-Nitridoborate mit dem $[BN_2]^{3-}$ -Anion. Darüber hinaus sind noch SE-Nitridoboratoxide [88],

SE-Nitridoboratnitride [89-91] und *SE*-Nitridoborathalogenide [13] mit dem $[\text{BN}_2]^{3-}$ -Ion bekannt. Eine weitere, den $\text{LiEA}_4(\text{BN}_2)_3$ analoge Europiumverbindung wurde 1994 von Somer et al. [10, 16] berichtet.

2.1.2 *SE*-Nitridoborate mit $[\text{BN}_3]^{6-}$ -Ionen

Bis heute sind keine Verbindungen des Typs $\text{SE}_2(\text{BN}_3)$ bekannt. Die BN_3 -Einheit konnte in Nitridoboraten bislang immer nur in Verbindung mit anderen BN_x -Einheiten (z.B.: $[\text{B}_3\text{N}_6]^{9-}$ in $\text{La}_5(\text{BN}_3)(\text{B}_3\text{N}_6)$ [27]) oder in Nitridoboratnitriden (z.B.: $\text{La}_3(\text{BN}_3)\text{N}$ [28], $\text{Ce}_{15}(\text{BN}_3)_8\text{N}$ [92], $\text{La}_6(\text{BN}_3)(\text{B}_3\text{N}_6)\text{N}$ [90]) und -oxiden [88] gefunden werden. Darüber hinaus sind die Verbindungen $\text{Ba}_4\text{SE}_7(\text{BN}_3)(\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O})$ mit $\text{SE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ [93] zu nennen. Mit Ausnahme der letztgenannten Verbindungen sind die $[\text{BN}_3]^{6-}$ -Ionen in Nitridoboraten, Nitridoboratnitriden und -oxiden, von 9 Metallionen in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas (Abbildung 2(b)) koordiniert.

Dabei liegen die $[\text{BN}_3]^{6-}$ -Ionen nicht immer in ihrer Idealsymmetrie D_{3h} vor, sondern weichen aufgrund unterschiedlicher B-N-Abstände und N-B-N-Winkel $\neq 120^\circ$ davon ab. Für Abweichungen von der Planarität, der zu CO_3^{2-} isoelektronischen und isostrukturellen BN_3 -Einheit, gibt es keine Belege.

2.1.3 *SE*-Nitridoborate mit $[\text{B}_2\text{N}_4]^{8-}$ -Ionen

Die $[\text{B}_2\text{N}_4]$ -Einheit lässt sich als Dimeres zweier BN_2 -Einheiten beschreiben. Die beiden BN_2 -Einheiten sind durch eine gerichtete B-B- σ -Bindung miteinander verknüpft. Unverzerrt hat die $[\text{B}_2\text{N}_4]$ -Einheit D_{2h} -Symmetrie und ist somit isostrukturell und isoelektronisch zum Oxalation. In Verbindungen tritt die typische, pyramidale Koordination der N-Atome, durch 5 SE^{3+} -Ionen auf. Abbildung 2(c) zeigt die Metallumgebung eines $[\text{B}_2\text{N}_4]^{8-}$ -Ions. Formal ergibt sich das Strukturfragment aus einer Kombination von zwei BN_3 -Einheiten, die von den Seltenerdmetallkationen in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas umgeben sind. Entfernt man pro BN_3 -Einheit je ein N-Atom und damit auch eine Kappe, gelangt man zu der in Abbildung 2(c) gezeigten Anordnung.

Das so gebildete Motiv eines vierfach überkappten rhombischen Prismas findet sich bisher ausschließlich in Kombination mit *SE*-Ionen. Es sind sowohl Verbindungen des Typs $\text{SE}_3(\text{B}_2\text{N}_4)$ für $\text{SE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ und Nd bekannt [27], als auch Nitridoborat-Nitride wie $\text{SE}_4(\text{B}_2\text{N}_4)\text{N}$ ($\text{SE} = \text{La}, \text{Ce}$ [91]) und die Verbindung $\text{La}_5(\text{B}_2\text{N}_4)\text{N}_2$ [89].

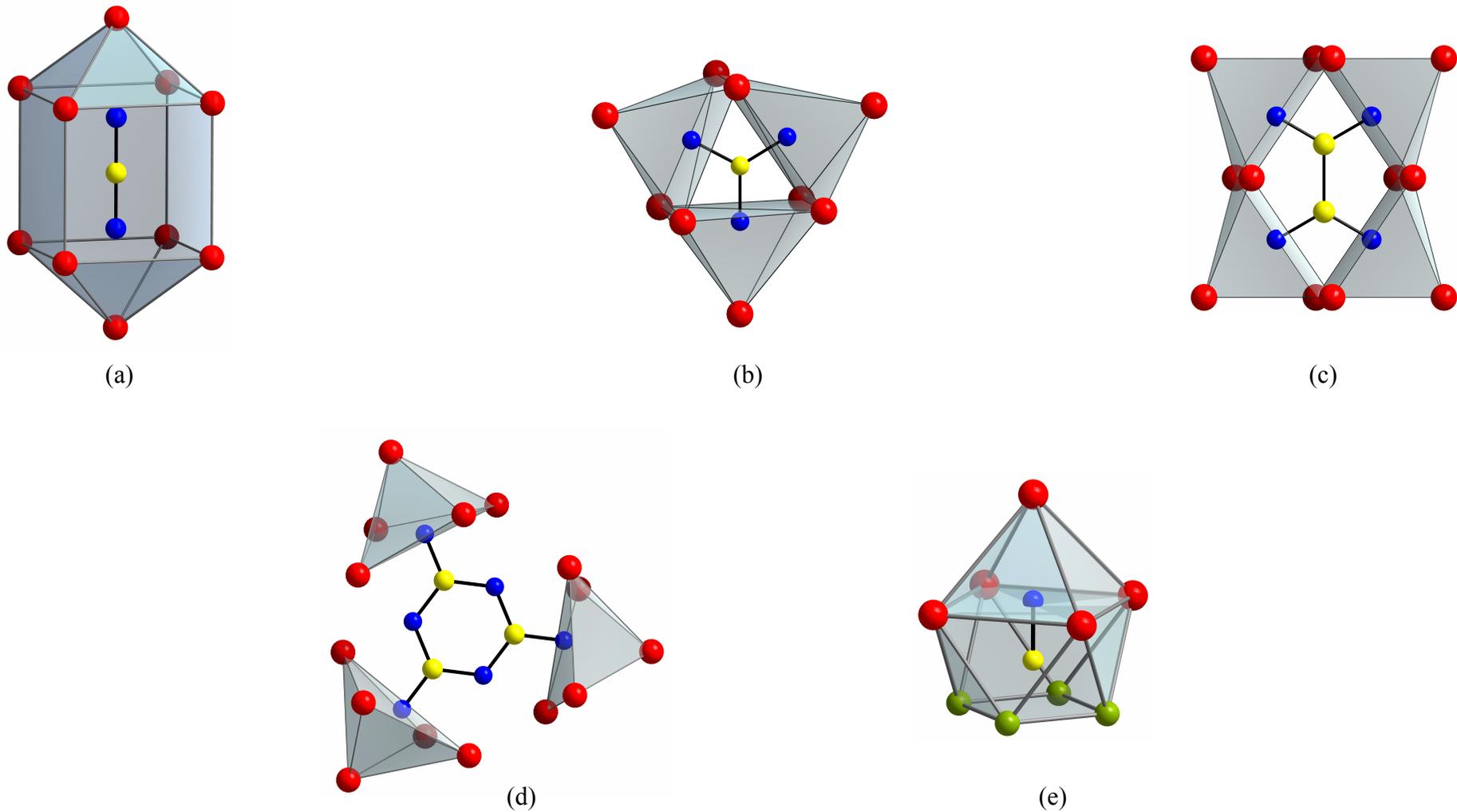


Abbildung 2: Typische Metallumgebungen für die verschiedenen Nitridoborationen. (a) $[\text{BN}_2]^{n-}$, (b) $[\text{BN}_3]^{6-}$, (c) $[\text{B}_2\text{N}_4]^{8-}$, (d) $[\text{B}_3\text{N}_6]^{9-}$, (e) $[\text{BN}]^{n-}$. Seltenerdmetallionen sind in *rot*, Nickelatome in *grün*, Boratome in *gelb* und Stickstoffatome in *blau* gezeichnet.

2.1.4 *SE*-Nitridoborate mit $[\text{B}_3\text{N}_6]^{9-}$ -Ionen

Für die zyklische $[\text{B}_3\text{N}_6]$ -Einheit werden zwei verschiedene Konformationen verwirklicht. In Verbindungen des Typs $SE_3(\text{B}_3\text{N}_6)$ findet man für $SE = \text{La}, \text{Ce}$ [26] sesselförmige $[\text{B}_3\text{N}_6]$ -Ringe, während man für die kleineren Lanthanoide ($\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) [24, 25] planare Ringe findet (Abbildung 2(d)). Die exoständigen N-Atome der Ringe werden pyramidal von Metallatomen überkappt.

In Verbindungen mit planaren $[\text{B}_3\text{N}_6]^{9-}$ -Ionen liegen isolierte, quadratische Pyramiden aus Metallatomen vor, während im Falle des gewinkelten Anions die Metallatome der Pyramidenbasis gleichzeitig zu mehreren Metallpolyedern zählen.

Die B-N-Abstände im planaren Ring (Idealsymmetrie D_{3h}) sind alle identisch (ca. 1,5 Å), so dass sich die in Abbildung 8 gezeigten mesomeren Grenzformeln zeichnen lassen. Auf die Strukturen von Verbindungen mit kleineren *SE*-Ionen wird in Abschnitt 2.3.3, anhand des Beispiels von $\text{Nd}_3\text{B}_3\text{N}_6$ noch näher eingegangen. In Verbindungen, in denen die Einheit gewinkelt auftritt, variieren die B—N-Abstände zwischen 1,42 und 1,51 Å; wobei die kürzeren Abstände zwischen den Bor- und den exocyclischen-Stickstoffatomen liegen.

2.1.5 *SE*-Nitridoborate mit $[\text{BN}]^n$ -Ionen

Das Mononitridoboration ist bisher nur aus quarternären Verbindungen des Typs $SEM(\text{BN})$ ($SE = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tm}, \text{Yb}; M = \text{Ni}$) [18, 20, 94] bekannt. Außerdem kennt man auch die isotypen Verbindungen $\text{Ca}M(\text{BN})$ mit $M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ [19, 28]. Darüber hinaus ist das supraleitende Nitridoboratnitrid $\text{La}_3\text{Ni}_2(\text{BN})_2\text{N}$ [21, 94, 95] zu nennen.

Die Elektronegativitätsdifferenz zwischen B und N kommt in Verbindungen durch die Umgebung der BN-Hantel zum Ausdruck. In allen bekannten Verbindungen wird das N-Atom der Hantel quadratisch pyramidal von Erdalkali- oder Seltenerdmetallionen koordiniert; das B-Atom besetzt abwechselnd eine Position oberhalb und unterhalb von quadratisch-planaren Übergangsmetallschichten, so dass eine tetraedrische Koordination der Übergangsmetallionen durch Bor resultiert. Abbildung 2(e) zeigt eine BN^n -Einheit in ihrer typischen Metallumgebung.

Alle bekannten Verbindungen mit BN-Einheiten werden als dunkle, metallisch glänzende kristalline Pulver erhalten. Vergleicht man die Verbindungen CaNiBN und LaNiBN so wird offenkundig, dass die Ladung der BN-Einheit variieren kann. Mögliche Lewisformeln zeigt Abbildung 3.

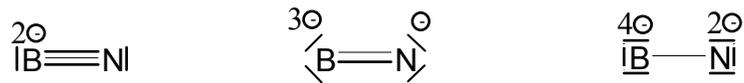


Abbildung 3: Aus unterschiedlichen Bindungssituationen im BN^{n-} -Anion resultieren verschiedene Werte für n ($n = 2, 4$ und 6).

Neben Bandstrukturrechnungen zeigten Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften, an Proben von $\text{CaNi}(\text{BN})$, dass bei Raumtemperatur metallische Leitfähigkeit vorliegt [19, 20, 28]. Eine ausführlichere Beschreibung der Strukturen und die Vorstellung weiterer Verbindungen erfolgt in Abschnitt 2.2.

2.2 Neue SE-Ni-Nitridoborate

Nach der Darstellung von $\text{LaNi}(\text{BN})$ gelang in den letzten Jahren die Synthese der in Tabelle 1 aufgelisteten Erdalkali- und Seltenerdmetall-Übergangsmetall-Nitridoborate aus den jeweiligen Metallen und h-BN.

Tabelle 1: Aus Pulverdaten bestimmte Gitterparameter von Erdalkali- und Seltenerdmetall-Nickel-Nitridoboraten.

Verbindung	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	c/a	$V/\text{Å}^3$	Literatur
$\text{CaNi}(\text{BN})$	3,5338(4)	7,6376(1)	2,16	95,375(2)	[20]
$\text{LaNi}(\text{BN})$	3,7196(3)	7,5823(9)	2,04	104,9(2)	[22, 28, 94]
$\text{CeNi}(\text{BN})$	3,5849(3)	7,5141(9)	2,10	96,57(2)	[28]
$\text{PrNi}(\text{BN})$	3,6305(2)	7,6131(6)	2,10	100,34(1)	[28]
$\text{TmNi}(\text{BN})$	3,4406(6)	7,507(2)	2,18	88,86(4)	[17, 18]
$\text{YbNi}(\text{BN})$	3,4310(2)	7,4871(6)	2,18	88,14(1)	[17, 18]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden als weiterer Vertreter des Typs $\text{SENi}(\text{BN})$ die Verbindung YNiBN und erstmalig zwei Vertreter des Typs $\text{SE}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{Ni}(\text{BN})$ mit $\text{SE} = \text{Tm}$ ($x = 0,3; 0,5$ und $0,7$) und Yb ($x = 0,5$) dargestellt.

2.2.1 Struktur von $\text{SENi}(\text{BN})$

Wie bereits in Abschnitt 2.1.5 beschrieben, liegt die BN -Einheit typischerweise umgeben von 5 Seltenerd- und 4 Übergangsmetallionen, im Inneren eines einfach überkappten quadratischen Antiprismas. Dabei umgeben die Ca^{2+} -Ionen den Stickstoff pyramidal während das Boratom über dem Mittelpunkt eines von 4 Ni-Atomen gebildeten Quadrats, liegt. Die

BN-Einheiten ($d_{\text{B-N}} = 1,381 \text{ \AA}$) sind dabei so angeordnet, dass die Boratome immer abwechselnd ober- und unterhalb der quadratischen Nickelschichten liegen (Abbildung 4). Die kürzesten Ni—Ni-Abstände in einer solchen Schicht liegen bei $2,499 \text{ \AA}$ ($d_{\text{Ni—Ni(Metall)}} = 2,5 \text{ \AA}$) und der kürzeste Ni—B-Abstand beträgt $2,135 \text{ \AA}$.

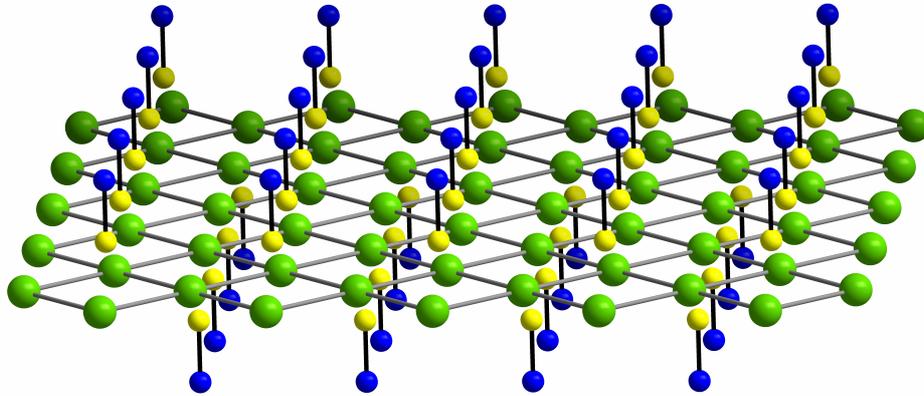


Abbildung 4: Ausschnitt aus einer Nickelschicht. Die BN-Einheiten liegen in Strängen jeweils abwechselnd oberhalb und unterhalb der Flächenmitten der von je 4 Ni-Atomen gebildeten Quadrate.

Die Struktur von CaNiBN ist eng mit der aus dem CaC_2 -Typ ($I4/mmm$ (No. 139)) ableitbaren UCoC_2 -Struktur verwandt: Schiebt man formal eine quadratische Co-Schicht in die tetragonal innenzentrierte Elementarzelle von CaC_2 ein, so gelangt man zum UCoC_2 -Typ ($P4/nmm$ (No. 129)). Ersetzt man nun noch die C_2 -Hanteln durch BN-Einheiten und ersetzt die U-Atome durch Ca und die Co-Atome durch Ni, erhält man schließlich die Struktur von CaNiBN.

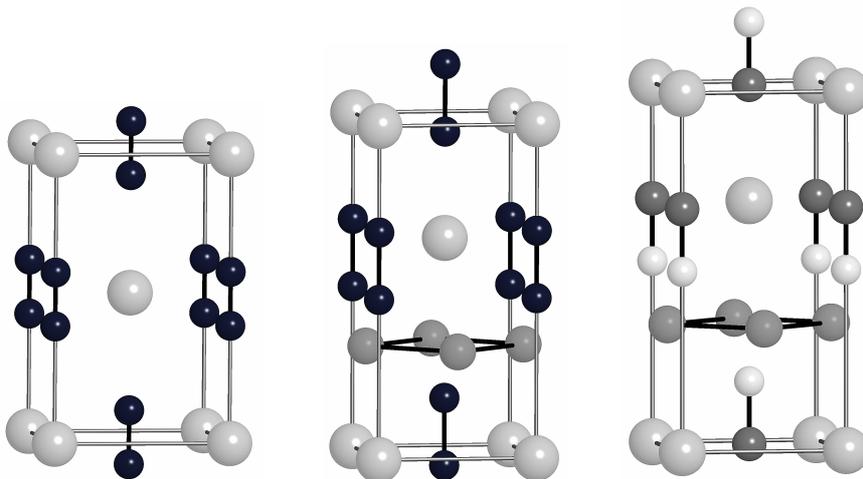


Abbildung 5: Herleitung der Struktur von CaNiBN (*rechts*) aus der tetragonal innenzentrierten CaC_2 -Struktur (*links*). Durch Einschieben einer quadratischen Metallschicht gelangt man zur tetragonal primitiven Zelle des UCoC_2 -Typs (*mitte*). Die formale Substitution der C_2^{2-} -Hanteln durch BN^{2-} -Hanteln liefert die CaNiBN-Struktur ($P4/nmm$). Zur besseren Vergleichbarkeit wurde der Ursprung der Elementarzelle von CaNiBN so verschoben, dass die Ca-Atome auf $(0,0,0)$ zu liegen kommen.

In Tabelle 2 sind die Atomlagen von $\text{CaNi}(\text{BN})$ angegeben [20]. Bei der isotyp kristallisierenden Y-Verbindung wird Ca durch Y ersetzt. Die gemischten SE -Ca-Verbindungen weisen eine statistische Mischbesetzung mit Ca- und SE -Ionen auf der Ca-Lage auf. Dies bestätigt die Auftragung der Gitterparameter gegen den Ca-Gehalt der verschiedenen Verbindungen (vgl. Abbildung 6 Abschnitt 2.2.3).

Tabelle 2: Atomlagen von $\text{CaNi}(\text{BN})$ nach [20]

Atom	Position	x/a	y/b	z/c
Ca	2c	0,25	0,25	0,3407(1)
Ni	2a	0,75	0,25	0
B	2c	0,25	0,25	0,8429(4)
N	2c	0,25	0,25	0,6620(4)

2.2.2 Synthese von $\text{YNi}(\text{BN})$ und $SE_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{Ni}(\text{BN})$ (mit $SE = \text{Tm}, \text{Y}$)

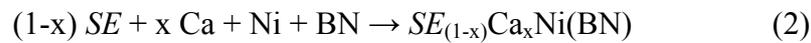
Alle Synthesen wurden in einem Ar gefüllten Handschuhkasten (MBraun) vorbereitet. Als Edukte dienten Seltenerdmetallbrocken oder -pulver, Nickelpulver und h-BN, welches vor Verwendung für drei Tage bei 1000 °C am dynamischen Vakuum entgast wurde. Die Umsetzungen erfolgten im Verhältnis 1:1:1 ($SE:\text{Ni}:\text{BN}$) analog zu Gleichung 1 in Tantalampullen. Dazu wurden Nickelpulver und BN im Achatmörser innig verrieben und in Tantalampullen überführt. Anschließend wurden Späne des entsprechenden Seltenerdmetalls (Y, Nd, Sm, Dy und Er) zugegeben und die Ampullen unter Ar-Atmosphäre mit einer Schweißnaht verschlossen. Zum Schutz vor Oxidation während der thermischen Behandlung wurden die Tantalcontainer in evakuierte Kieselglasampullen eingeschlossen. Die Ansatzgrößen lagen jeweils bei ca. 400 mg.



Neben den Nitridoboraten wurden auf diese Weise auch noch die entsprechenden Seltenerdmetallnitride als Nebenprodukte erhalten. Eine Erhöhung der Nitridoboratausbeute konnte durch die Verwendung von SE -Pulvern anstelle der Späne erreicht werden. Röntgenaufnahmen des Ytterbiumpulvers zeigten, dass es sich um ein Hydrid der ungefähren Zusammensetzung YbH_2 handelte.

Zur Synthese der calciumhaltigen Verbindungen wurde analog Gleichung 2 ein Teil des Seltenerdmetalls durch Calcium ersetzt. Dabei wurden für $SE = \text{Yb}$ die Verbindung mit der

nominalen Zusammensetzung $x = 0,5$ und für $SE = \text{Tm}$ Verbindungen mit $x = 0,3; 0,5$ und $0,7$ präpariert.



Die Proben wurden in Kastenöfen auf Temperaturen zwischen 1000 und 1200 °C erhitzt. Die Aufheizdauer variierte dabei zwischen einigen Stunden und drei Tagen. Nach Reaktionszeiten von zwei bis 14 Tagen wurden die Proben im Ofen abgekühlt und im Handschuhkasten geöffnet. Als Produkte fielen schwarze, für wenige Tage an Luft stabile, Kristallpulver an, die sich in verdünnten Mineralsäuren unter Gasentwicklung zersetzen.

2.2.3 Röntgenographische Untersuchungen

Die röntgenographische Untersuchung der Produkte erfolgte mit einem Röntgen-Pulverdiffraktometer (Stoe StadiP, Darmstadt,) unter Verwendung monochromatischer $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,5406$ Å). Die Präparation der Proben erfolgte in einer argongefüllten Glovebox. Dazu wurden verriebene Proben der kristallinen Pulver zwischen zwei Blättchen aus Mylarfolie eingeschlossen und in Transmissionsgeometrie vermessen.

Die Pulverdiffraktogramme zeigten neben den Linien der SE -Nickelnitridoborate auch die Linien der entsprechenden Seltenerdmetallnitride. Durch die Verwendung von Ytterbiumhydrid bzw. Thullimpulver anstelle der jeweiligen Metallspäne, konnte zwar die Menge an Nitrid (auf ca. 20 %) verringert werden, eine Reindarstellung der Nitridoborate gelang auf die angegebene Weise jedoch nicht. Die Synthesversuche mit Neodym-, Samarium-, Dysprosium- und Erbiummetall führten zu den binären Seltenerdmetallnitriden, die unter den verwendeten Bedingungen offenbar stabiler waren.

Die Pulverdiffraktogramme konnten mit Hilfe des Programmsystems WinXPow [96] in der tetragonalen Raumgruppe ($P4/nmm$ No. 129), isotyp zu $\text{CaNi}(\text{BN})$, indiziert werden. Tabelle 3 zeigt die, für die verschiedenen Nitridoborate gefundenen Gitterparameter:

Tabelle 3: Aus der Indizierung von Pulverdiffraktogrammen erhaltene Gitterparameter von Seltenerdmetallnickelnitridoboraten. Zu Vergleichszwecken sind zusätzlich die Gitterparameter der Verbindungen CaNi(BN), TmNi(BN) und YbNi(BN) aufgelistet. Standardabweichungen werden in runden Klammern angegeben.

Verbindung	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	$V/\text{\AA}^3$
YNi(BN)	3,4781(3)	7,5729(7)	2,18	91,61(2)
CaNi(BN) ^[20]	3,5338(4)	7,6376(1)	2,16	95,375(2)
TmNi(BN) ^[17, 18]	3,4406(6)	7,507(2)	2,18	88,86(4)
YbNi(BN) ^[17, 18]	3,4310(2)	7,4871(6)	2,18	88,14(1)
Yb _{0,5} Ca _{0,5} Ni(BN)	3,468(2)	7,565(5)	2,18	91,0(1)
Tm _{0,3} Ca _{0,7} Ni(BN)	3,464(5)	7,55(2)	2,18	90,6(4)
Tm _{0,5} Ca _{0,5} Ni(BN)	3,4920(5)	7,595(1)	2,17	92,61(3)
Tm _{0,7} Ca _{0,3} Ni(BN)	3,4488(6)	7,521(1)	2,18	89,46(3)

Unter Verwendung der Atomlagen von CaNiBN und unter Einbeziehung der aus den Indizierungen erhaltenen Gitterparameter konnten Pulverdiffraktogramme der in Tabelle 3 aufgelisteten Verbindungen simuliert werden. Dabei stimmten sowohl die Reflexlagen als auch die Reflexintensitäten der gemessenen und berechneten Diffraktogramme überein.

Abbildung 6 verdeutlicht graphisch den Zusammenhang zwischen den Zellvolumina und dem Calciumgehalt für Verbindungen des Typs Tm_(1-x)Ca_xNi(BN). Als Punkte sind die Volumina der Verbindungen mit einem nominellen x von 0,3, 0,5 und 0,7 sowie die Zellvolumina von TmNiBN (x = 0) bzw. CaNiBN (x = 1) eingetragen. Man beobachtet einen Anstieg des Zellvolumens mit zunehmendem Calciumgehalt. Das Volumen der Verbindung mit der nominalen Zusammensetzung Tm_{0,3}Ca_{0,7}Ni(BN) weicht stark von der Geraden ab. Das gleiche Bild ergibt sich auch bei Betrachtung der Gitterkonstanten a und c . Als wahrscheinliche Ursache für die Abweichung ist die, bei diesem Punkt besonders große Standardabweichung (vgl. Tabelle 3) anzusehen. Die Indizierung des Pulverdiffraktogramms der nur schlecht kristallinen Probe lieferte Gitterparameter, die mit großen Fehlern behaftet waren. Außerdem wird dem System durch die Bildung von TmN als Nebenprodukt ein Teil der Thulliumionen entzogen, während die Pulverdiffraktogramme keinerlei Hinweis auf die Bildung von Calciumnitriden geben. Durch die Verarmung des Reaktionsgemisches an Tm³⁺-Ionen aufgrund der Bildung von stabilem TmN muss es zwangsläufig zu Abweichungen von der Vegardschen Geraden kommen. Dennoch zeigt die Auftragung, dass unter den gegebenen Bedingungen ein Einbau von Calciumionen in das Gitter von TmNiBN möglich ist. Dabei

bleibt die tetragonale Struktur erhalten, und die Volumina der Elementarzellen werden mit zunehmendem Einbau der größeren Calciumionen, erwartungsgemäß größer.

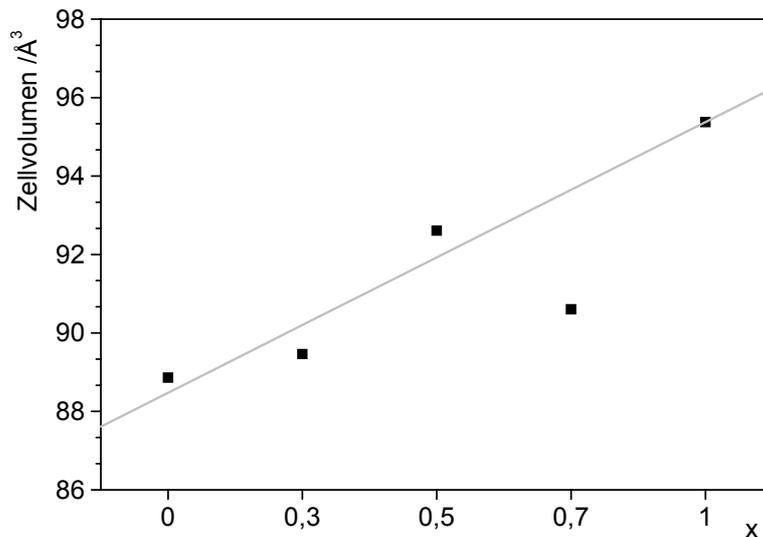


Abbildung 6: Auftragung des Zellvolumens der Verbindungen $Tm_{(1-x)}Ca_xNi(BN)$ gegen x .

2.2.4 Magnetische Messungen

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von $Tm_{0,5}Ca_{0,5}Ni(BN)$ wurde eine Probe unter Schutzgasatmosphäre in einem Achatmörser verrieben und mit Baumwollwatte in eine Gelatinekapsel eingefüllt. Die Messung erfolgte bei einem Feld von 500 Oe in einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design MPMS). Dabei wurden sowohl während des Erwärms der Probe von 5 auf 300 K, als auch während des Abkühlens der Probe von 300 auf 5 K Messpunkte aufgezeichnet. Die erhaltenen Werte wurden nach Gleichung 15 (Abschnitt 6.4.1) um die diamagnetischen Anteile der Gelatinekapsel und der Watte korrigiert. Zur Berechnung der Grammsuszeptibilität ($\chi_{g,Probe}$) wurde Gleichung 16 (Abschnitt 6.4.1) verwendet.

Zur Interpretation der Ergebnisse ist es nötig zu berücksichtigen, dass die untersuchte Probe nicht einphasig war. Bei der Synthese von $Tm_{0,5}Ca_{0,5}Ni(BN)$ entstand als Nebenprodukt TmN , so dass sich die gemessene Temperaturabhängigkeit der Molsuszeptibilität aus zwei Anteilen zusammensetzt: Zum einen ist dies der Beitrag des paramagnetischen Seltenerdmetallnitrids, zum anderen handelt es sich um den Anteil, der auf das Nitridoborat zurückgeht.

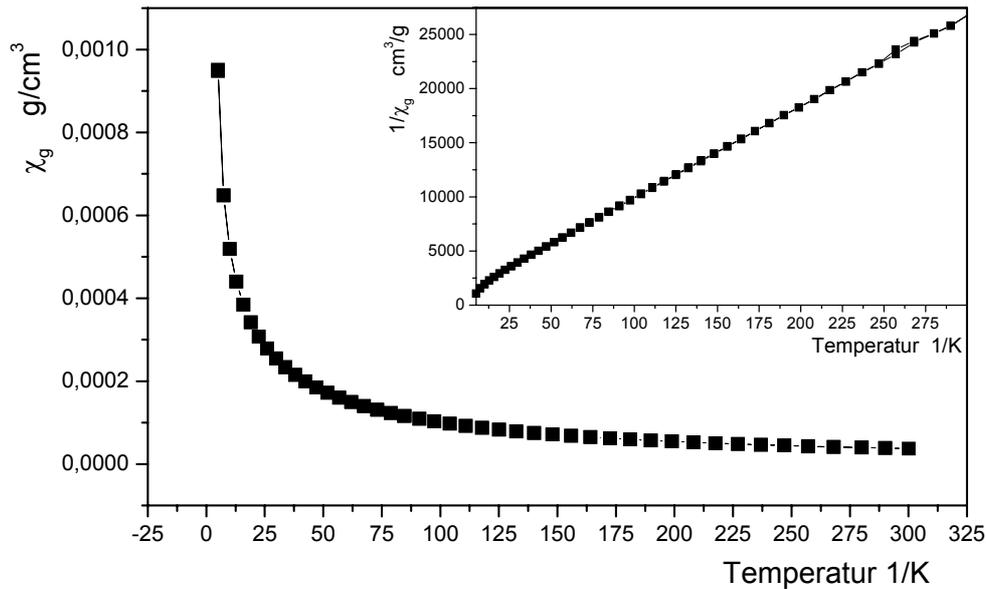


Abbildung 7: Magnetische Messung an einer Probe von $\text{Tm}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Ni}(\text{BN})$. Zusätzlich zur χ_g/T -Kurve wird noch eine Auftragung von $1/\chi_g$ gegen die Temperatur dargestellt.

Abbildung 7 zeigt eine Auftragung der Grammsuszeptibilität gegen die Temperatur für die untersuchte Nitridoboratprobe. Bei einer Auftragung von $1/\chi_g$ gegen die Temperatur (kleines Bild in Abbildung 7) wird in erster Näherung eine Ursprungsgerade erhalten. Es ergibt sich also ein Verlauf, der einer Gleichung der Form $\chi = C/T$ (also dem Curieschen Gesetz) folgt. Da mathematisch aus einer Summation über Hyperbelfunktionen immer eine neue Hyperbelfunktion, aus einer Addition von einer beliebigen Funktion und einer Hyperbelfunktion aber keine neue Hyperbelfunktion resultiert (vgl. auch Gleichung 3), kann aus dem Kurvenverlauf geschlossen werden, dass sowohl TmN als auch $\text{Tm}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Ni}(\text{BN})$ Paramagnetismus aufweisen.

$$\chi_i(T) = \frac{C_i}{T} \quad \sum_0^i \chi_i(T) = \sum_0^i \frac{C_i}{T} = \frac{\sum_0^i C_i}{T} \quad (3)$$

Weitergehende Berechnungen, wie zum Beispiel die Bestimmung der Anzahl der tatsächlich eingebauten Tm^{3+} -Ionen waren aus den vorliegenden Messdatendaten, aufgrund der Nebenphase TmN , nicht möglich.

2.3 Nd₃B₃N₆

2.3.1 Synthese von Nd₃B₃N₆

Die Verbindung Nd₃B₃N₆ wurde erstmals 1992 von Rogl et al. [24] aus Seltenerdmetall und h-BN erhalten. Dazu wurden Seltenerdmetallspäne und Bornitrid in Molybdäncontainern in einem Hochfrequenzofen zuerst bei 1800 °C umgesetzt und dann bei 1400 °C getempert. Das erhaltene kristalline Pulver wurde isotyp zu Pr₃B₃N₆ indiziert (*R* 3c (No. 161): $a = 12,074(2) \text{ \AA}$, $c = 6,945(3) \text{ \AA}$, $V = 876,8(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$). Durch Untersuchungen an Pr₃B₃N₆, die von Orth und Schnick [25], durchgeführt wurden, konnten die Arbeiten von Rogl berichtigt werden. Die von Rogl für Pr₃B₃N₆ vorgeschlagene Raumgruppe *R* 3c (No. 161) erwies sich als unrichtig, da bei der Strukturlösung ein Inversionszentrum übersehen wurde, so dass tatsächlich eine Zelle in der Raumgruppe *R* $\bar{3}c$ (No. 167) mit den Gitterparametern $a = 12,1195(9) \text{ \AA}$, $c = 7,0153(7) \text{ \AA}$, $V = 892,4(1) \text{ \AA}^3$ und $Z = 6$ resultiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden kristalline Pulver von Nd₃B₃N₆ durch den Einsatz von Festkörper-Metathesereaktionen [97] unter deutlich mildereren Bedingungen erhalten. Dazu wurden die Edukte NdCl₃ (0,0501 g, 0,2 mmol) und Li₃BN₂ (0,0119 g, 0,2 mmol) mit CaCl₂ (0,033 g, 0,001 mmol) als Flux in einem Achatmörser verrieben. Aufgrund der Feuchtigkeits- und Luftempfindlichkeit der Edukte erfolgten alle Manipulationen in einem mit Argon gefülltem Handschuhkasten. Die Umsetzungen erfolgten bei Temperaturen zwischen 980 und 1080 °C in Tantalampullen, die zum Schutz vor Oxidation in Kieselglasampullen eingeschmolzen wurden. Die Proben wurden 240 h bei der jeweiligen Synthesetemperatur gehalten und mit Abkühlraten von 30 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Nach den Umsetzungen wurden die Metallcontainer im Handschuhkasten geöffnet, und die Proben wurden für die pulverdiffraktometrische Untersuchung vorbereitet. Die Röntgen-Pulverdiagramme zeigten neben den Linien von Nd₃B₃N₆ die Linien eines unbekanntes Produkts. Eine trigonale Indizierung der Linien von Nd₃B₃N₆ lieferte die Gitterparameter $a = 12,071(4) \text{ \AA}$, $c = 6,936(2) \text{ \AA}$ und $V = 875,2(6) \text{ \AA}^3$.

Blassviolette Einkristalle von Nd₃B₃N₆ entstanden als Hauptprodukt einer Umsetzung von NdCl₃ mit Li₃BN₂ und Li₂(CN)₂ bei Anwesenheit von CaCl₂ als Flussmittel.

Die Edukte dieser Umsetzung wurden im Verhältnis 1:1:1 in einem Achatmörser verrieben und anschließend in Tantalampullen eingeschweißt, die ihrerseits in Kieselglasampullen eingeschmolzen wurden. Nach der Umsetzung wurden die Ampullen in der Glovebox unter Argonatmosphäre geöffnet und für die röntgenographische Untersuchung vorbereitet. Eine

Einkristallstrukturanalyse ergab ebenfalls die von Orth und Schnick für die Praseodymverbindung gefundene zentrosymmetrische Struktur.

2.3.2 Röntgenographische Untersuchung

Zur Strukturaufklärung wurde unter Argonatmosphäre ein geeigneter Einkristall aus dem Produktgemisch ausgesucht und in einer Röntgenkapillare eingeschlossen. Die Messung erfolgte mit einem Röntgen-Einkristalldiffraktometer (Stoe IPDS, Darmstadt, MoK α_1 , ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)). Die Intensitätsdaten wurden für Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte korrigiert. Die Strukturlösung erfolgte über direkte Methoden in der Raumgruppe $R \bar{3}c$ (No. 167) (SHELXS [98]). Die folgende Strukturverfeinerung (SHELXL [98]) konvergierte zu $R_1 = 0,0286$ und $wR_2 = 0,0629$. Ausgewählte Daten zur Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Atomlagen und die äquivalent isotropen Auslenkungsparameter werden in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 4: Ausgewählte Daten zur Einkristallstrukturbestimmung von $\text{Nd}_3\text{B}_3\text{N}_6$. Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

Summenformel	$\text{Nd}_3\text{B}_3\text{N}_6$
Molmasse (g/mol)	549,21
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R \bar{3}c$ (No. 161)
Gitterparameter	
a (Å)	12,080(1)
c (Å)	6,9269(8)
V (Å ³)	875,4(2)
Z	6
Röntgenographische Dichte (berechnet) (in g/cm ³)	6,251
Kristallgröße (mm ³); Farbe	0,12 x 0,07 x 0,06; violett
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	26,209
Temperatur (K)	293(2)
$F(000)$	1422
Wellenlänge (Å)	0,71073
Gemessener Winkelbereich (°)	3,37 bis 30,31
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 17, -9 \leq l \leq 9$
Reflexe beobachtet / unabhängig	5189 / 293
Variierte Parameter	18
R-Werte (sämtliche Daten) ^{a),b)}	$R_1 = 0,0286; wR_2 = 0,0629$
Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	2,697 und -1,227

Tabelle 5: Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter von $\text{Nd}_3\text{B}_3\text{N}_6$. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

Atom	Wyckoffposition	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Nd	18e	0,2132(1)	0,8798(1)	0,0833	8(1)
B	18e	0	0,8776(6)	$\frac{1}{4}$	5(1)
N(1)	18e	0	0,7575(5)	$\frac{1}{4}$	4(1)
N(2)	18e	0,1225(5)	1	$\frac{1}{4}$	6(1)

2.3.3 Struktur von $\text{Nd}_3\text{B}_3\text{N}_6$

In der Struktur von $\text{Nd}_3\text{B}_3\text{N}_6$ finden sich die für $SE_3\text{B}_3\text{N}_6$ mit kleineren SE -Ionen typischen planaren B_3N_6 -Einheiten deren exocyclische N-Atome pyramidal von SE -Ionen umgeben werden (vgl. Abbildung 2(e)). Die B_3N_6 -Ionen sind entlang der c -Richtung in Form von hexagonalen Säulen gestapelt. Dabei liegen die exoständigen Stickstoffatome zweier benachbarter Schichten auf Lücke. Dadurch sind die Boratome der ersten Schicht ober- bzw. unterhalb der Stickstoffatome der Ringe der nächsten Schicht angeordnet (Abbildung 8).

Die B—N-Abstände innerhalb des Ringes sind mit 1,479(5) Å identisch, während die Abstände zwischen B-Atomen und exocyclischen N-Atomen mit 1,451(9) Å etwas kürzer sind. Dies und die in Abbildung 8 gezeigten Lewisformeln legen die Vermutung einer Delokalisierung der Ladung über den ganzen Ring nahe. Der B—N-Abstand zwischen den Schichten ist mit 3,46(1) Å etwas größer als die Schichtabstände in der Struktur von h-BN (3,33 Å). In Abbildung 9 ist ein Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Nd}_3\text{B}_3\text{N}_6$ gezeigt. Die hexagonalen Säulen aus $[\text{B}_3\text{N}_6]^{9-}$ -Ionen sind über die Seltenerdmetallionen, die die exocyclischen N-Atome in Form von verzerrten quadratischen Pyramiden umgeben, zu einem dreidimensionalen Netzwerk mit sechseckigen, röhrenförmigen Hohlräumen verknüpft. Die Verknüpfung der verzerrten Pyramiden erfolgt dabei über gemeinsame Kanten. Eine Übersicht über ausgewählte Abstände und Winkel wird in Tabelle 6 gegeben.

Tabelle 6: Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °) in der Struktur von $\text{Nd}_3\text{B}_3\text{N}_6$.

Nd-N	2,5181(6)	1x
Nd-N	2,496(4)	1x
Nd-N	2,550(6)	1x
Nd-N	2,6553(9)	2x
B-N _{exo}	1,451(9)	3x
B-N _{Ring}	1,479(5)	6x
N-B-N _{exo}	120,0(3)	
N-B-N _{Ring}	120,1(7)	

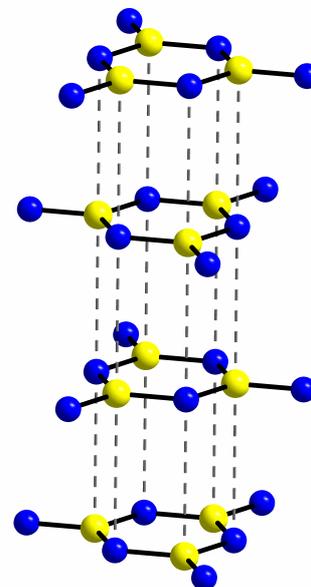
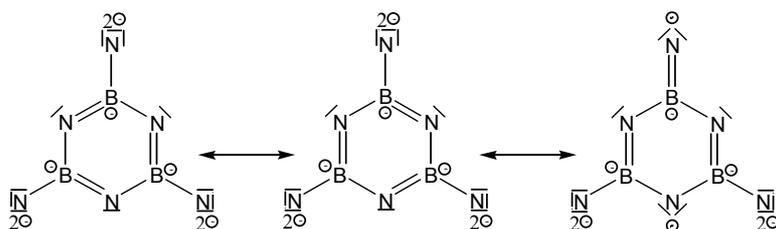


Abbildung 8: (*links*) Ausgewählte mesomere Grenzstrukturen für ein idealisiertes, planares (D_{3h}) $[\text{B}_3\text{N}_6]^{9-}$ -Ion. (*rechts*) Anordnung der B_3N_6 -Fragmente in Form einer hexagonalen Säule. Man erkennt die gestaffelte Anordnung der exocyclischen Stickstoffatome zweier benachbarter Anionen.

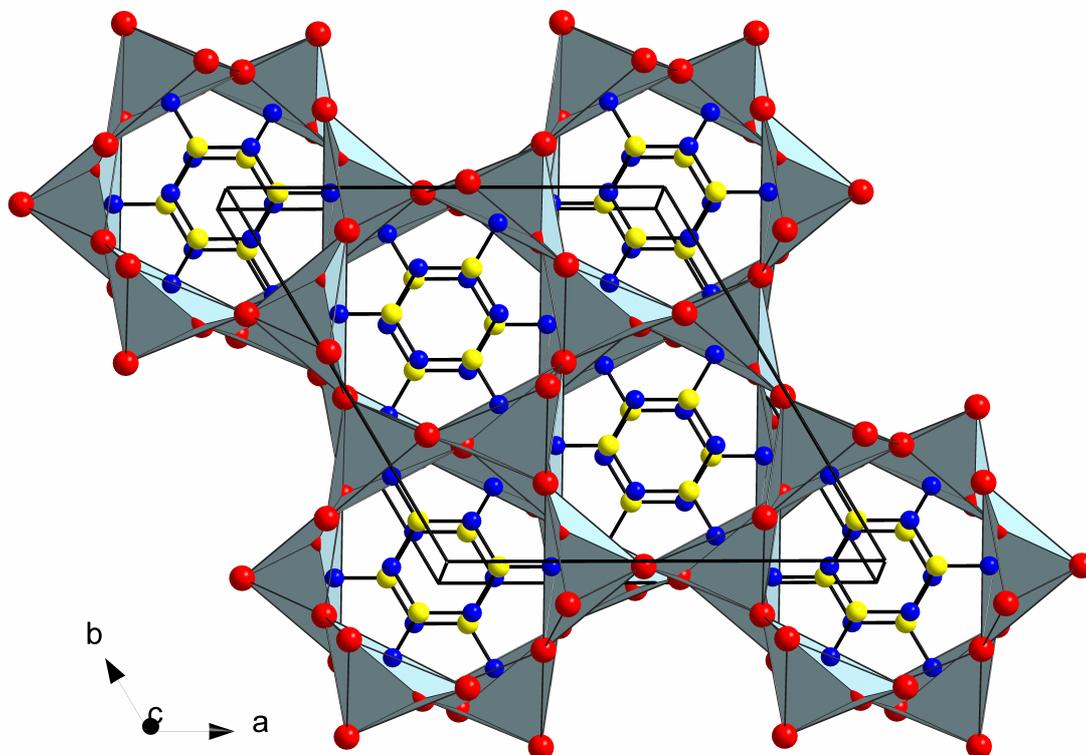


Abbildung 9: Blick entlang c auf einen Strukturausschnitt von $\text{Nd}_3\text{B}_3\text{N}_6$. In schwarz ist die trigonale Elementarzelle eingezeichnet.

3. Nitridocarbonate

3.1 Begrifflichkeit

Während sich für Verbindungen mit BN_x -Anionen der Begriff Nitridoborate etabliert hat, fehlt für Verbindungen mit CN_x -Einheiten bislang ein Sammelbegriff, der die historischen Bezeichnungen Cyanide, Carbodiimide und Cyanamide vereint. Die bisher übliche Unterscheidung zwischen Cyanamiden und Carbodiimiden, die Ionen der gleichen Zusammensetzung und Ladung (CN_2^{2-}) betrifft, ist ungünstig, da sie dazu zwingt, bei der Benennung zwischen zwei verschiedenen Grenzformeln ein und desselben Ions abzuwägen (Abbildung 10). Problematisch ist auch die Benennung von Verbindungen, die sowohl Anionen des Cyanamidtyps als auch solche des Carbodiimidtyps enthalten.

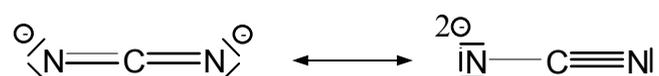


Abbildung 10: Carbodiimid- (*links*) und Cyanamidgrenzstruktur (*rechts*) des CN_2^{2-} -Ions.

Wie Abbildung 10 zeigt, ist aufgrund der Bindungssituation in Carbodiimiden und Cyanamiden ein N-C-N-Winkel von 180° zu erwarten. Eine Unterscheidung zwischen den beiden Grenzstrukturen ist nur anhand der C—N-Bindungssituation möglich: Für Carbodiimide sollten die beiden C—N-Bindungen annähernd identisch sein. Bei Cyanamiden sind eine Einfachbindung und eine Dreifachbindung zu erwarten. Von Reckeweg und Simon [99] wurden als notwendige (aber nicht hinreichende) Kriterien die Bindungslängen und Bindungswinkel herangezogen. Danach liegen die C—N-Abstände in Cyanamiden in einem Bereich von 1,12 bis 1,35 Å; die N—C—N-Winkel können Werte zwischen 160 und 180° aufweisen. Für Carbodiimide werden Abstände zwischen 1,19 und 1,28 Å und Winkel zwischen 174 (als Ausnahme 171) und 180° genannt. Gleichzeitig wird aber von den Autoren angemerkt, dass eine sichere Zuordnung wegen der Überschneidung der Bereiche nicht möglich ist. Auch die kombinierte Betrachtung der Ergebnisse aus Röntgenstrukturanalyse und Schwingungsspektroskopie kann nicht in jedem Fall Aufschluss über die Bindungssituation geben. Die Ursache für die Zuordnungsprobleme zu den Grenzformeln ist in der Tatsache zu suchen, dass die Geometrie von Molekülanionen in Verbindungen nicht ausschließlich von der elektronischen Situation des Anions abhängt, sondern häufig von Packungseffekten mitbestimmt wird. Da nach der herkömmlichen Nomenklatur unklar ist, wie mit Abweichungen von der Idealgeometrie umgegangen werden muss, werden in der

Literatur die Bezeichnungen *Cyanamid* und *Carbodiimid* häufig synonym und daher falsch benutzt. In diesem Zusammenhang kann gefragt werden, ob eine strikte Unterscheidung zwischen den beiden Grenzstrukturen überhaupt sinnvoll ist und ob die C—N-Bindungen der CN₂-Einheiten nicht besser durch wechselnde σ - und π -Anteile beschrieben werden, ohne dass eine Zuordnung zu einer der beiden Gruppen erfolgt. Die Synthese neuer bis dato unbekannter Verbindungen mit stickstoffreicheren CN_x-Einheiten ($x > 2$) würde darüber hinaus ebenfalls einen geeigneten Überbegriff für diese Stoffklasse nötig machen.

Der Begriff *Nitridocarbonat* ist als Überbegriff sehr gut geeignet, da er in völliger Analogie zum Begriff *Nitridoborat* aus dem Namen der Sauerstoffverbindung des zentralen Atoms (*Borat* bzw. *Carbonat*) und der Vorsilbe *Nitrido-* gebildet wird. Der von Reckeweg und Simon synonym zu *Carbodiimid* verwendete Begriff *Dinitridocarbonat* bezeichnet vor diesem Hintergrund alle Nitridocarbonate mit CN₂-Einheiten.

3.2 Einleitung

Vor ca. 10 Jahren wurde von Berger und Schnick erstmalig ein Erdalkalimetallcyanamidcyanid ($EA_2(CN_2)(CN)_2$ mit $EA = Sr$ bzw. Ba) synthetisiert [100].

Verbindungen wie Kalkstickstoff (Calciumcyanamid [45-47, 101, 102]) werden seit Ende des 19. Jahrhunderts als Dünge- und Pflanzenschutzmittel eingesetzt. Sehr gut dokumentiert sind Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen wie $A_2(CN_2)$ [39-43] und $EA(CN_2)$ [30-32, 44-49]. Darüber hinaus sind Verbindungen von Metallen der Gruppen 11 und 12 mit CN₂-Ionen [38, 49, 52, 55-57] bekannt. Die Verbindungen der ersten Übergangsmetallreihe wurden erst kürzlich theoretisch behandelt und anhand der Mn-, Co- und Ni-Verbindungen erstmals vorgestellt [59-61]. Cyanamide/Carbodiimide mit Hauptgruppenelementen wie zum Beispiel $Si(CN_2)_2$ [50], $In_{2,24}(CN_2)_3$, $NaIn(CN_2)_3$ [51] oder die Verbindung $Pb_2(CN_2)$ [43] sind ebenfalls bekannt.

Die Chemie der Seltenerdmetallnitridocarbonate war bisher nicht gründlich untersucht. Neben der von Seltenerdmetallsesquioxiden und HCN ausgehenden Synthese von Lanthan- bzw. Cernitridocarbonat, die ohne Angaben zur Struktur oder zu spektroskopischen Daten berichtet wurde [62, 63] war bisher lediglich die Verbindung $Eu(CN_2)$ bekannt. Diese wurde ausgehend von EuN , Kohlenstoff und NaN_3 bei 1300 K dargestellt [64]. Darüber hinaus wurden *SE*-Dicyanamide ($SE(N(CN)_2)_3$ mit $SE = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ und Eu) [103] und die Darstellung von *SE*-Oxid- ($SEO_2(CN_2)$ [65-67], $SEO(CN_2)_2$ [68]), *SE*-Halogenid- ($SECl(CN_2)$) [69] und *SE*-Halogenidnitridnitridocarbonaten ($SE_2NCl(CN_2)$) [70] mittels Festkörperpermetathesereaktionen berichtet. Im Rahmen dieser Arbeit gelang die Übertragung

der Metathesereaktion auf die Synthese von Seltenerdmetallnitridocarbonaten ($SE_2(CN_2)_3$). Dabei wurden die Verbindungen mit $SE = Y$ und Ce-Lu, mit Ausnahme von Eu und Pm dargestellt, strukturell charakterisiert und spektroskopisch untersucht. Die Synthesen wurden mittels Differenzialthermoanalyse verfolgt und mit dem Ziel, geringere Umsetzungstemperaturen zu erreichen, optimiert. Durch Dotierung geeigneter Seltenerdmetallnitridocarbonate mit SE^{3+} -Ionen wurden Verbindungen erhalten, die im Hinblick auf ihre Eignung als Leuchtstoff untersucht wurden.

Darüber hinaus konnte erstmalig das zu $Y_2(SiO_4)(CN_2)$ [104] isotype $Er_2(SiO_4)(CN_2)$ erhalten werden.

3.3 SE-Nitridocarbonatoxide

3.3.1 Verbindungen des Typs $SE_2O_2(CN_2)$

Als erste Seltenerdmetallverbindungen mit CN_2 -Ionen wurden 1994 von Hashimoto et al. Verbindungen des Typs $SE_2O_2(CN_2)$ mit $SE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu$ und Gd berichtet [65-67]. Die veröffentlichten Strukturen wurden mit Rietveld-Methoden aus Pulverdaten verfeinert. Durch Dotierung der Lanthanverbindung mit Eu^{2+} - oder Pr^{3+} -Ionen konnten wirtschaftlich interessante Materialien mit Lumineszenzeigenschaften erhalten werden [105-107]. Laut [66] enthält die Struktur von $La_2O_2(CN_2)$ ($I4/mmm$ (No. 139); $a = 4,0964(2) \text{ \AA}$, $c = 12,333(1) \text{ \AA}$, $V = 206,95(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$) gewellte $La_2O_2^{2+}$ -Doppelschichten, die auch in Seltenerdmetalloxidhalogeniden auftreten, und planare Schichten aus fehlgeordneten $[CN_2]^{2-}$ -Ionen (in Abbildung 11 und Abbildung 13 aufgrund einer Fehlordnung auf der N-Position als CN_4 -Einheiten dargestellt), die in der ab -Ebene ausgerichtet sind. Der C—N-Abstand beträgt $1,23(8) \text{ \AA}$ der N—C—N-Winkel wird symmetriebedingt mit 180° angegeben. Die Sauerstoffionen werden verzerrt tetraedrisch von Seltenerdmetallionen koordiniert (Abbildung 12) während die Lanthanionen von vier Sauerstoffionen und von vier, auf den N-Positionen fehlgeordneten, CN_2^{2-} -Ionen, umgeben sind (Abbildung 13). Die Koordinationszahl von Lanthan beträgt somit acht.

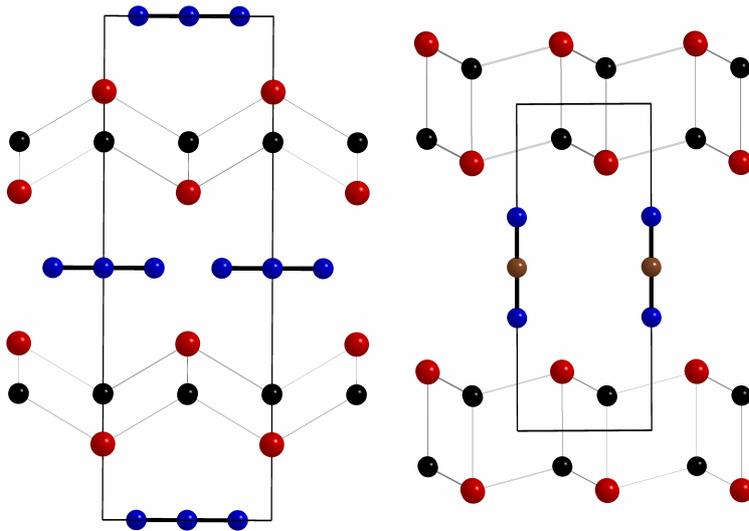


Abbildung 11:

Ausschnitte aus den Strukturen von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ (*links*) und $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ (*rechts*). Sauerstoff- (schwarze Kugeln) und Lanthanoidionen (rote Kugeln) bilden gewellte $\text{SE}_2\text{O}_2^{2+}$ -Doppelschichten, die durch $[\text{CN}_2]^{2-}$ -Ionen (C: braun; N: blau) voneinander separiert werden. In den Projektionen in Richtung b sind die jeweiligen Elementarzellen in grau eingezeichnet. Die fehlgeordneten CN_2 -Ionen in $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ sind durch CN_4 -Einheiten symbolisiert. Dabei ist jedoch nur die Hälfte der N-Positionen besetzt.

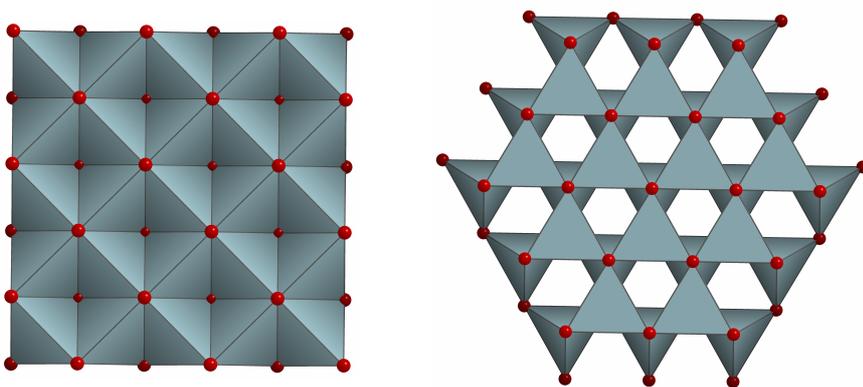


Abbildung 12:

Projektion entlang $[001]$ auf die $\text{SE}_2\text{O}_2^{2+}$ -Doppelschichten. Im Zentrum der kantenverknüpften Tetraeder befinden sich die Sauerstoffionen. Man erkennt die zwei verschiedenen Packungsmotive für die Strukturen von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ (*links*) und $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ (*rechts*).

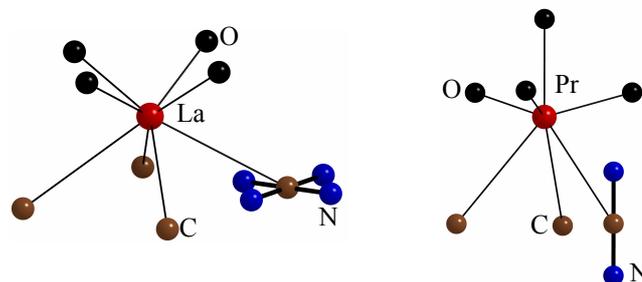
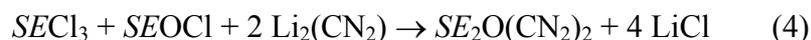


Abbildung 13: Umgebung der Lanthanoidionen in $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ (*links*) und $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ (*rechts*). Während die Lanthanoidionen in $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ (KZ = 8) von vier Sauerstoffionen und von vier CN_2 -Einheiten (vereinfacht dargestellt durch die Kohlenstoffatome der Anionen; exemplarisch ist jeweils ein $[\text{CN}_2]^{2-}$ -Ion gezeichnet) umgeben sind, beträgt die Koordinationszahl des Metalls in $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ nur 7 (vier Sauerstoffionen und drei $[\text{CN}_2]^{2-}$ -Ionen).

In der trigonalen Zelle von $\text{Pr}_2\text{O}_2(\text{CN}_2)$ ($P\bar{3}m1$ (No. 164), $a = 3,914(1) \text{ \AA}$, $c = 8,332(2) \text{ \AA}$, $V = 110,54(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$) finden sich ebenfalls gewellte Doppelschichten aus $\text{SE}_2\text{O}_2^{2+}$ und planare Schichten aus CN_2^{2-} -Ionen (Abbildung 11). Dabei sind die Sauerstoffionen analog zu denen der Lanthanverbindung verzerrt tetraedrisch von vier Seltenerdmetallionen umgeben (Abbildung 12); die Seltenerdmetallionen werden von vier Sauerstoffionen und drei CN_2 -Einheiten koordiniert (Abbildung 13). Die $[\text{CN}_2]^{2-}$ -Ionen richten sich parallel zur c -Achse in Schichten aus (Abbildung 11). Der C—N-Abstand in der Praseodymverbindung wird mit $1,28(8) \text{ \AA}$ angegeben. Der N—C—N-Winkel ist mit 180° identisch mit dem in der Lanthanverbindung.

3.3.2 Verbindungen des Typs $\text{SE}_2\text{O}(\text{CN}_2)_2$

Verbindungen des Typs $\text{SE}_2\text{O}(\text{CN}_2)_2$ wurden erstmals durch Festkörpermetathesereaktionen, ausgehend von SEOCl , SECl_3 und $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$ bei einer Temperatur von 650°C hergestellt [108]. Die Umsetzung nach Gleichung 4 lieferte blassbraune, kristalline Pulver von $\text{SE}_2\text{O}(\text{CN}_2)_2$.



Einkristalle der Verbindung $\text{La}_2\text{O}(\text{CN}_2)_2$ konnten durch Einsatz einer eutektischen Mischung aus 58,7 mol% LiCl und 41,3 mol% KCl (Schmelzpunkt $354,4^\circ\text{C}$ [109]) erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ (No. 15) mit $a = 13,530(2) \text{ \AA}$, $b = 6,250(1) \text{ \AA}$, $c = 6,1017(9) \text{ \AA}$, $\beta = 104,81(2)^\circ$, $V = 498,9(1) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$. Die Teilstruktur aus La^{3+} und CN_2^{2-} lässt sich, laut den Autoren, aus einem verzerrten NaCl -Typ ableiten. Dabei besetzt Lanthan die Natriumpositionen und die Schwerpunkte der CN_2 -Einheiten befinden sich auf den Chlorplätzen. Es liegen also ähnliche Verhältnisse vor wie in der Struktur des kubischen Pyrits (FeS_2) [108]. Besetzt man zusätzlich zu den Oktaederlücken noch $\frac{1}{4}$ der Tetraederlücken mit Sauerstoff, gelangt man zur Struktur von $\text{La}_2\text{O}(\text{CN}_2)_2$ (Abbildung 14).

Für die La-Ionen ergibt sich die Koordinationszahl acht (6 CN_2^{2-} -Ionen und 2 O^{2-} -Ionen) (Abbildung 14). Während die La—O-Abstände 2,409 bzw. 2,448 \AA betragen, liegen die etwas längeren La—N-Abstände zwischen 2,595 und 2,811 \AA . Die beiden in der leicht gewinkelten ($176,1(5)^\circ$) CN_2 -Einheit gefundenen C—N-Abstände sind mit $1,227(6) \text{ \AA}$ und $1,233(6) \text{ \AA}$ in etwa gleich lang und liegen in dem von anderen Nitridocarbonaten bekannten Bereich. In der ersten Koordinationssphäre der $[\text{CN}_2]^{2-}$ -Ionen befinden sich 6 La^{3+} -Ionen, die das Anion in Form eines stark verzerrten Oktaeders umschließen. Die CN_2 -Doppelhantel liegt derartig

verkippt im Inneren des Oktaeders, dass die beiden Stickstoffatome etwa unter den Schwerpunkten von zwei gegenüberliegenden Oktaederflächen zu liegen kommen.

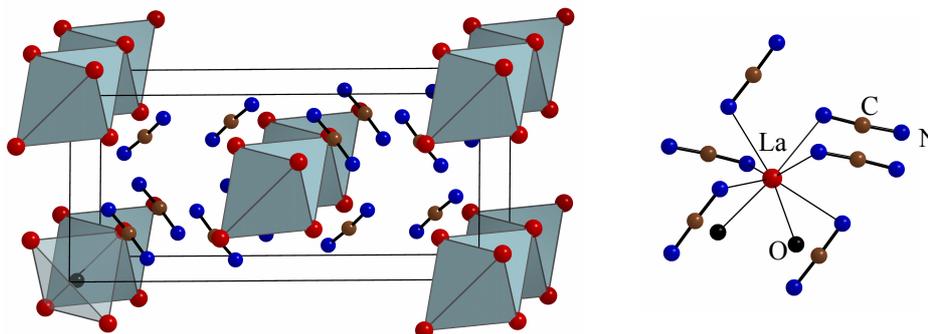


Abbildung 14: *links*: Strukturausschnitt aus La₂O(CN₂)₂. *rechts*: Umgebung eines Lanthanatoms in der Struktur von La₂O(CN₂)₂.

3.4 SE-Nitridocarbonathalogenide

Das erste Seltenerdmetallnitridocarbonathalogenid (LaCl(CN₂)) wurde 2004 von Srinivasan et al. [69] berichtet. Die Synthese der Verbindung LaCl(CN₂) erfolgte bei 600 °C in einer Quarzampulle nach Gleichung 5 ausgehend von LaCl₃ und Li₂(CN₂).



DTA-Untersuchungen der Umsetzung zeigten, dass die exotherme Bildung von LaCl(CN₂) bereits bei 480 °C erfolgt [108].

Die Synthese von isotypen Verbindungen mit *SE* = Ce und Pr und die Synthese von farblosen Einkristallen von LaCl(CN₂) durch die Verwendung eines LiCl/KCl-Gemisches als Flux wird ebenfalls berichtet [69, 108]. Die Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*m* mit zwei Formeleinheiten *SECl*(CN₂) in der Elementarzelle. In Tabelle 7 sind Gitterparameter und in Tabelle 8 ausgewählte Abstände und Winkel der Verbindungen angegeben.

Tabelle 7: Gitterparameter für Verbindungen des Typs *SECl*(CN₂) nach [69]. Standardabweichungen werden in runden Klammern angegeben.

<i>SE</i>	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å	<i>β</i> °	<i>V</i> /Å ³
La	5,3297(5)	4,0299(5)	7,545(1)	100,711(9)	159,23(5)
Ce	5,322(3)	4,022(2)	7,530(5)	100,75(4)	158,3(2)
Pr	5,296(2)	3,934(1)	7,460(2)	100,43(1)	152,8(1)

Tabelle 8: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in der Struktur von $\text{LaCl}(\text{CN}_2)$ nach [69]. Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

La—N1	2,614(3)	2x
La—N1	2,642(4)	1x
La—N1	2,565(2)	2x
La—Cl	3,0385(9)	2x
La—Cl	3,077(1)	1x
La—Cl	3,172(1)	1x
C—N1	1,251(6)	1x
C—N2	1,202(6)	1x
N1—C—N2	178,8(5)	

Die Seltenerdmetallionen werden von vier Chlorid- und von fünf $[\text{CN}_2]^{2-}$ -Ionen koordiniert, während die $[\text{CN}_2]^{2-}$ -Ionen von fünf SE^{3+} -Ionen umgeben sind (Abbildung 15).

Betrachtet man einen größeren Strukturausschnitt (Abbildung 16) so fällt die große Ähnlichkeit mit der Struktur von $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CN}_2)$ auf. Wie bei $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CN}_2)$ existieren auch bei $\text{LaCl}(\text{CN}_2)$ gewellte $\text{SE}_2\text{X}_2^{\text{n+}}$ -Doppelschichten. Während diese bei $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CN}_2)$ von Seltenerdionen und Sauerstoffionen gebildet werden, treten in der Struktur von $\text{LaCl}(\text{CN}_2)$ die Chloridionen an die Stelle der Sauerstoffionen. Damit resultieren in $\text{LaCl}(\text{CN}_2)$ $\text{La}_2\text{Cl}_2^{4+}$ -Schichten ($d_{\text{La-Cl}} = 3,04 - 3,17 \text{ \AA}$) anstelle der $\text{La}_2\text{O}_2^{2+}$ -Schichten in $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$. Die Separation der $\text{La}_2\text{O}_2^{2+}$ -Schichten erfolgt in $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CN}_2)$ durch fehlgeordnete, planare Schichten aus CN_2^{2-} -Ionen, die in der *ab*-Ebene ausgerichtet sind (vgl. Abbildung 17). Da die unterschiedliche Ladung der Doppelschichten der beiden Verbindungen, die zwangsläufig aus dem Ersatz von zweiwertigem Sauerstoff durch einwertiges Chlorid resultiert, nicht mehr durch nur eine CN_2^{2-} -Schicht ausgeglichen werden kann, wird in der Struktur von $\text{LaCl}(\text{CN}_2)$ eine zweite Lage CN_2^{2-} -Ionen eingeschoben um die $\text{SE}_2\text{Cl}_2^{4+}$ -Schichten zu separieren.

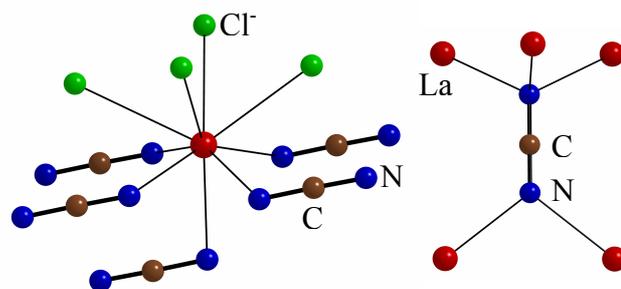


Abbildung 15: *links*: Umgebung eines Lanthanions (KZ = 9) in $\text{LaCl}(\text{CN}_2)$. *rechts*: Lanthanoidumgebung eines $[\text{CN}_2]^{2-}$ -Ions.

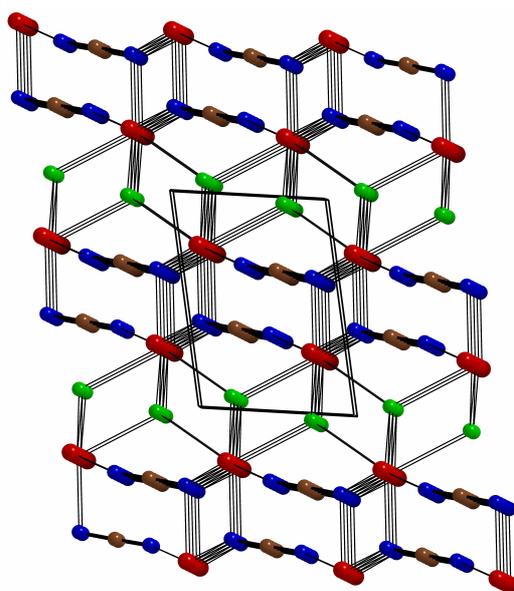


Abbildung 16: Strukturausschnitt aus $\text{LaCl}(\text{CN}_2)$ entlang *b*. Die Struktur besteht aus gewellten $\text{La}_2\text{Cl}_2^{4+}$ -Doppelschichten, die durch je zwei, ebenfalls gewellte, Anionenschichten voneinander getrennt sind.

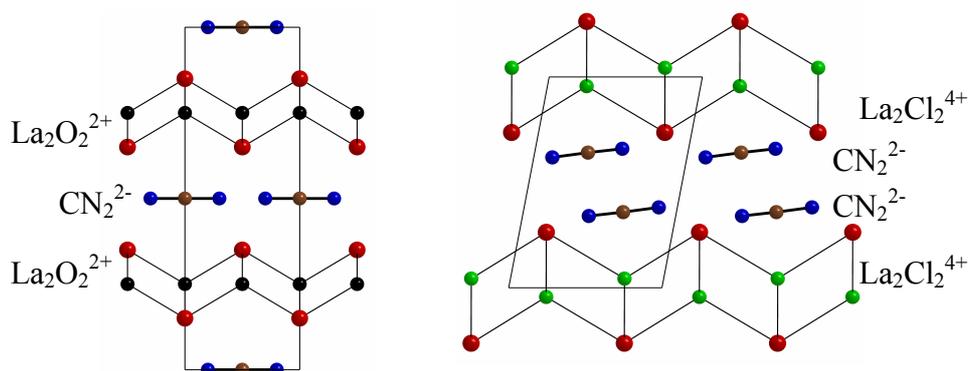
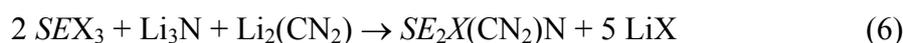


Abbildung 17: Verwandtschaft der Strukturen von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ (*links*) und $\text{LaCl}(\text{CN}_2)$ (*rechts*). Die Lanthanionen werden durch rote, die Stickstoffatome durch blaue und die Kohlenstoffatome durch braune Kugeln dargestellt. Die Chloridionen sind grün, die Sauerstoffionen schwarz gezeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde im linken Bild die Fehlordnung auf den N-Positionen nicht berücksichtigt.

3.5 SE-Nitridocarbonatnitridhalogenide

Bei DTA-Untersuchungen zur thermischen Stabilität von Seltenerdmetall-nitridocarbonathalogeniden wurde bei ca. 750 °C ein exothermer Effekt beobachtet [108]. Die röntgenographische Untersuchung des Produktgemisches zeigte die Reflexe von $\text{La}_2\text{Cl}(\text{CN}_2)\text{N}$ [108]. Weitere Verbindungen des Typs $\text{SE}_2\text{X}(\text{CN}_2)\text{N}$ konnten für $\text{SE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ und Gd und $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ gemäß Gleichung 6 durch Umsetzungen von SEX_3 , $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$ und Li_3N bei Temperaturen zwischen 750 und 800 °C dargestellt werden [70, 108].



Alle bisher bekannten Verbindungen dieser Zusammensetzung [108] kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmmm$ (No. 65).

In den Strukturen kommen an $[\text{M}_6\text{X}_8]$ -Cluster erinnernde, oktaedrische $[\text{La}_6]$ -Einheiten vor, deren acht Flächen durch Stickstoff (vier N^{3-} - und vier CN_2^{2-} -Ionen) überkappt sind (Abbildung 18) [70]. Damit erhält man $[\text{La}_6(\text{CN}_2)_4\text{N}_4]$ -Einheiten die, analog zum Y_2Cl_3 - und $\beta\text{-Y}_2\text{Cl}_3\text{N}$ -Typ, über gemeinsame Kanten zu Strängen verbunden sind. Dabei erfolgt die Verknüpfung über die Kanten die zwischen zwei, von N^{3-} überkappten Dreiecksflächen liegen (Abbildung 19). Durch die Verknüpfung von je vier solcher Stränge über die CN_2 -Einheiten zu einem weitmaschigen Netz entstehen röhrenförmige Hohlräume, in denen je zwei Halogenidionen nebeneinander liegen (Abbildung 20). Einzig für die Verbindung $\text{La}_2\text{I}_x(\text{CN}_2)\text{N}$ wird eine Teilbesetzung der Halogenidlage mit $x = 0,75$ berichtet [108]. Die Halogenid-Halogenid-Abstände entsprechen ungefähr den Van-der-Waals-Abständen und damit den Abständen, die auch in den Elementstrukturen der Halogene gefunden werden.

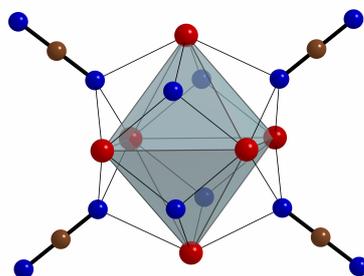


Abbildung 18: Oktaedrische $[\text{La}_6]$ -Einheit in $\text{La}_2\text{X}(\text{CN}_2)\text{N}$. Alle acht Dreiecksflächen werden von N-Atomen überkappt. Dabei erfolgt die Verknüpfung zu kantenverknüpften Strängen (Abbildung 19) über N^{3-} -Ionen; die Verknüpfung der benachbarten Stränge untereinander erfolgt über die N-Atome der CN_2 -Einheiten (Abbildung 20).

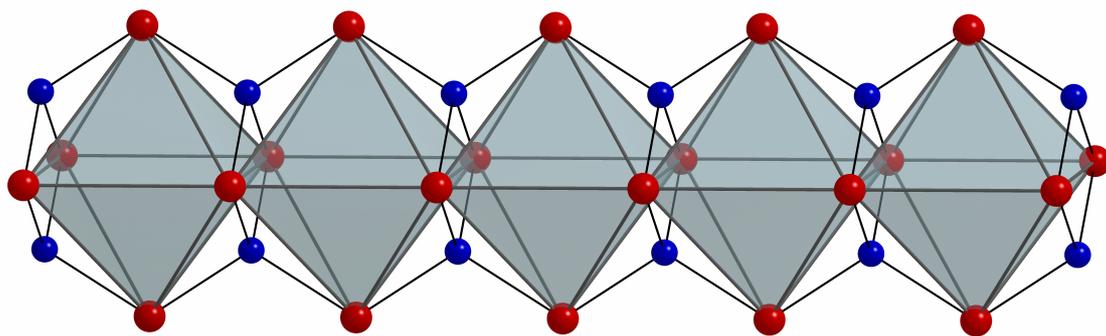


Abbildung 19: Strang aus kantenverknüpften $[La_6]$ -Oktaedern. Die CN_2 -Einheiten über den nach vorne und nach hinten gewandten Dreiecksflächen sind nicht eingezeichnet, um die Übersichtlichkeit zu verbessern. Jedes N^{3-} -Ion überkappt je zwei Dreiecksflächen benachbarter Oktaeder.

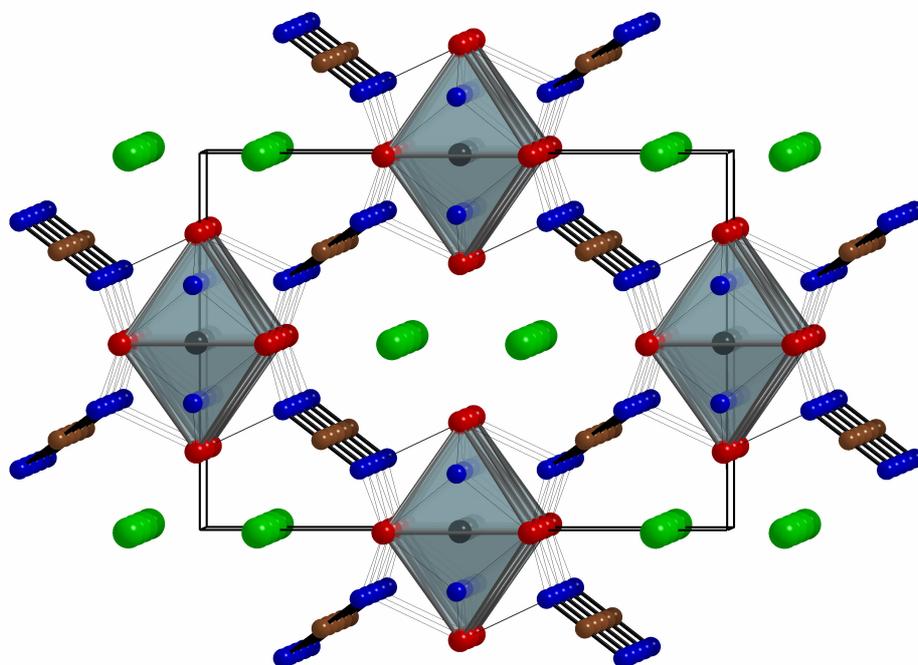


Abbildung 20: Blick auf die Struktur von $La_2Cl(CN_2)N$ entlang c . Die in c -Richtung ausgerichteten Oktaederstränge werden durch die CN_2 -Ionen miteinander verknüpft. Die Chloridionen liegen paarweise in röhrenförmigen Hohlräumen.

3.6 *SE*-Nitridocarbonatsilikate

Vor kurzem gelang mit der Darstellung von $Y_2(CN_2)(SiO_4)$ die Synthese eines Nitridocarbonatsilikats [104]. Die Verbindung wurde bei einer Umsetzung von YCl_3 mit $Li_2(CN_2)$ in einer Kieselglasampulle als kristallines Pulver erhalten. Die Reaktionstemperatur betrug $620\text{ }^\circ\text{C}$, die Reaktionszeit wird mit sechs Tagen angegeben. Als mögliche Silikatquelle wurden das Reaktionsgefäß oder eine Kontamination des eingesetzten $Li_2(CN_2)$ mit Li_4SiO_4 , aufgrund von Glassplittern oder der Verwendung von Pythagorasschiffchen bei der Synthese

der Ausgangsverbindung vermutet. Die Gitterparameter der monoklin in der Raumgruppe $C2/m$ (No. 12) kristallisierenden Verbindung werden mit $a = 13,014(1) \text{ \AA}$, $b = 3,7763(1) \text{ \AA}$, $c = 5,2766(1) \text{ \AA}$ und $\beta = 93,98^\circ$ angegeben.

Die Struktur enthält neben Y^{3+} -Ionen verzerrt tetraedrische SiO_4^{4-} - und mit $169(5)^\circ$ stark gewinkelte CN_2^{2-} -Ionen ($d_{C-N} \approx 1,21 \text{ \AA}$). Bei der Strukturverfeinerung aus Pulverdaten wurde eine Mischbesetzung auf den Anionenplätzen gefunden, so dass eine Fehlordnung resultiert. In dem in Abbildung 21 dargestellten, idealisierten (da auf den Anionenplätzen geordneten) Strukturausschnitt erkennt man gewellte Schichten von Y^{3+} -Ionen. Diese werden durch $[SiO_4]^{4-}$ - und $[CN_2]^{2-}$ -Ionen, die abwechselnd nebeneinander liegen, voneinander separiert. In b -Richtung ergeben sich somit Anionenstränge, in denen sich SiO_4 -Tetraeder und CN_2 -Doppelhanteln abwechseln. Durch zufällige Verrückung dieser Stränge resultiert die beobachtete Fehlordnung.

Die Abstände innerhalb der Seltenerdmetallschichten liegen dabei im Bereich zwischen $3,70$ und $3,89 \text{ \AA}$. Als Abstand zwischen den Schichten werden $5,27 \text{ \AA}$ berichtet. Die $Y-N$ -Abstände werden mit $2,44$ bis $2,54 \text{ \AA}$ und die $Y-O$ -Abstände mit $2,21$ bis $2,55 \text{ \AA}$ angegeben.

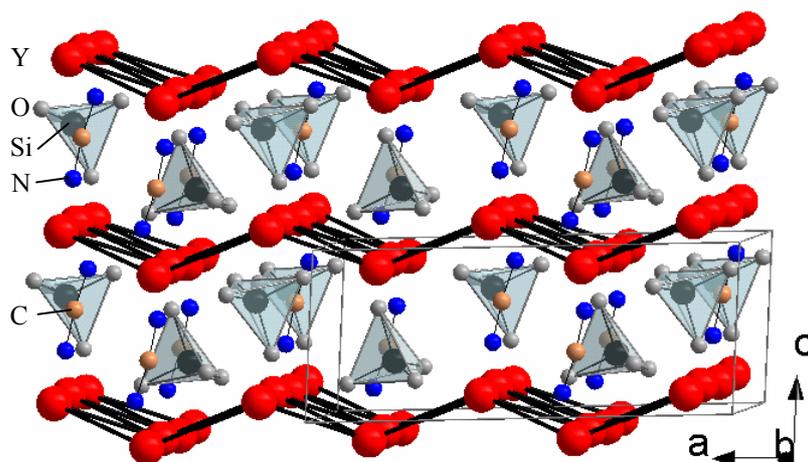


Abbildung 21: Ausschnitt aus einer idealisierten Struktur von $Y_2(SiO_4)(CN_2)$. Zur besseren Übersichtlichkeit ist die zufällige Verrückung der Anionenstränge gegeneinander nicht dargestellt. In grau ist die Elementarzelle eingezeichnet.

3.7 SE-Nitridocarbonate

Rein formal lassen sich die Seltenerdmetallnitridocarbonate als letztes Glied der folgenden Reihe auffassen:



Dabei ist der Übergang von einer weiter links zur nächsten, weiter rechts stehenden Summenformel jeweils einer formalen Substitution von O^{2-} -Ionen durch $[CN_2]^{2-}$ -Ionen

gleichbedeutend. Abgesehen von den Seltenerdmetallnitridocarbonaten sind alle aufgeführten Verbindungen bekannt. Obschon $\text{La}_2(\text{CN}_2)_3$ und $\text{Ce}_2(\text{CN}_2)_3$ bereits um 1950 erstmals berichtet [62, 63] wurden, fehlte bis heute jede strukturelle oder spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen. Im Rahmen dieser Arbeit gelang die Synthese von $\text{SE}_2(\text{CN}_2)_3$ über Festkörper-Metathesereaktionen und erstmals die Charakterisierung dieser Verbindungen mittels Röntgen-Beugung und Schwingungsspektroskopie.

3.7.1 Synthesen

Die Synthesen gingen jeweils von den Seltenerdmetallhalogeniden (SEX_3 $\text{SE} = \text{Y}$, Ce-Sm, Gd-Lu; $X = \text{Cl}$, Br) und Lithiumnitridocarbonat ($\text{Li}_2(\text{CN}_2)$) (vgl. Gleichung 8) aus. Aufgrund der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Edukte wurden die Chemikalien in einem Handschuhkasten (Braun LabMaster 130, M. Braun GmbH) unter Ar-Schutzatmosphäre in Achatmörsern verrieben und in Reaktionsgefäße aus Kieselglas abgefüllt.



Die Synthese von größeren Probenmengen erfolgte nach Gleichung 8 unter Verwendung eines LiCl/KCl Gemisches (58,7 mol% LiCl und 41,3 mol% KCl, Smp.: 354,4 °C) als Flux [109]. Die Umsetzungen erfolgten in evakuierten Kieselglasampullen bei Temperaturen zwischen 500 und 650 °C. Die Reaktionszeiten lagen zwischen 48 Stunden und drei Wochen. Bei niedrigeren Temperaturen (z.B. 500 °C) und kürzeren Reaktionszeiten (z.B. 48 h) wurden weiße oder blassgraue kristalline Pulver erhalten, während bei höheren Temperaturen dunkelbraune bis schwarze Pulver anfielen. Nach den Umsetzungen wurden die Ampullen an Luft geöffnet und das entstandene Lithiumchlorid wurde zusammen mit dem Flux ausgewaschen. Dazu wurden die Proben zweimal mit Wasser und anschließend zweimal mit Aceton behandelt.

Farblose Einkristalle der Sm-, Dy- und Lu-Verbindungen konnten bei Temperaturen von 650 °C und Reaktionszeiten von ca. drei Wochen durch Zusatz einer eutektischen Schmelze aus 58,7 mol% LiCl und 41,3 mol% KCl (Smp = 354,4 °C [109]) erhalten werden.

Bei Versuchen zur Darstellung von $\text{Ce}_2(\text{CN}_2)_3$ zeigte sich, dass diese Verbindung nur in einem wesentlich engeren Temperaturbereich stabil ist als die übrigen Seltenerdmetallnitridocarbonate. Während die restlichen Verbindungen in einem Temperaturbereich zwischen 500 und 650 °C erhalten wurden, gelang die Synthese der Ce-

Verbindung nur bei 500 °C. Bereits bei Synthesetemperaturen von 550 °C gab es im Pulverdiagramm keine Linien mehr, die auf die Anwesenheit von $Ce_2(CN_2)_3$ hindeuteten. Statt des *SE*-Nitridocarbonats wurde $CeCl(CN_2)$ und ein chlorarmes *SE*-Nitridocarbonatchlorid mit noch unsicherer Zusammensetzung erhalten.

3.7.2 Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen

Zur Kristallstrukturanalyse wurden unter dem Mikroskop geeignete Kristalle von Sm-, Dy- und Lu-Nitridocarbonat ausgesucht, und auf Glasfäden montiert mit einem Einkristalldiffraktometer (Stoe, IPDS, Darmstadt, Graphitmonochromator, Mo K_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)) untersucht. Die Intensitätsdaten wurden für Lorentz-, Polarisations-, und Absorptionseffekte korrigiert. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte über direkte Methoden mit dem Programmpaket SHELX-97 [98]. Da die Kristalle von $Lu_2(CN_2)_3$ als racemische Zwillinge erhalten wurden, erfolgte die Verfeinerung mit Hilfe des TWIN-Befehls unter Verwendung der Zwillingsmatrix $(-1\ 0\ 0 \mid 0\ -1\ 0 \mid 0\ 0\ -1)$. Alle Atome konnten anisotrop verfeinert werden. Für die Sm- und die Gd-Verbindung wurden in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Pulverproben monokline Zellen (Raumgruppe $C2/m$ (No. 12)) gefunden. Die Lu-Verbindung kristallisiert trigonal-rhomboedrisch in der Raumgruppe $R32$ (No. 155)¹. Als R-Werte ergaben sich für die Sm-Verbindung $R_1 = 0,0261$ und $wR_2 = 0,0664$; für $Dy_2(CN_2)_3$ betragen $R_1 = 0,0337$ und $wR_2 = 0,0901$. Die Gütefaktoren für die Verfeinerung der Lu-Verbindung waren $R_1 = 0,0216$ und $wR_2 = 0,0481$. Weitere Daten zur Einkristallstrukturanalyse der Verbindungen werden in Tabelle 9 angegeben. Tabelle 10 listet die ermittelten Atomkoordinaten auf. Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel können Tabelle 11 und Tabelle 12 entnommen werden.

¹ Zum Strukturtyp II siehe auch die Anmerkungen zur Struktur von $Lu_2(CN_2)_3$ am Ende dieser Arbeit.

Tabelle 9: Ausgewählte Daten zur Einkristallstrukturbestimmung von $\text{Sm}_2(\text{CN}_2)_3$, $\text{Dy}_2(\text{CN}_2)_3$ und $\text{Lu}_2(\text{CN}_2)_3$. (Standardabweichungen in Klammern)

Verbindung	$\text{Sm}_2(\text{CN}_2)_3$	$\text{Dy}_2(\text{CN}_2)_3$	$\text{Lu}_2(\text{CN}_2)_3$
Molmasse (g/mol)	420,79	445,09	470,03
Kristallsystem	monoklin	monoklin	trigonal
Raumgruppe	$C2/m$	$C2/m$	$R\ 32$
Gitterparameter			
a (Å)	14,534(2)	14,259(3)	6,269(1)
b (Å)	3,8880(8)	3,7856(7)	
c (Å)	5,2691(9)	5,2181(9)	14,638(3)
β (°)	95,96(2)	95,60(2)	
V (Å ³)	296,13(9)	280,32(9)	498,3(2)
Z	2	2	3
Röntgenographische Dichte (berechnet) g/cm ³	4,719	5,273	4,699
Kristallgröße (mm ³); Farbe	0,12 · 0,08 · 0,04; farblos	0,3 · 0,1 · 0,08; farblos	0,16 · 0,15 · 0,08; farblos
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	19,554	26,365	29,474
Temperatur (K)	293(2)	293(2)	293(2)
F(000)	368	384	606
Wellenlänge (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Gemessener Winkelbereich (°)	5,04 bis 30,39	4,63 bis 30,26	4,00 bis 30,36
Indexbereich	$-20 \leq h \leq 20, -5 \leq k \leq 5, -7 \leq l \leq 7$	$-20 \leq h \leq 20, -5 \leq k \leq 5, -7 \leq l \leq 7$	$-8 \leq h \leq 8, -8 \leq k \leq 8, -20 \leq l \leq 20$
Reflexe beobachtet / unabhängig	2670 / 452	1584 / 369	2842 / 346
Varierte Parameter / Einschränkungen	35 / 0	26 / 0	19 / 0
Goodness-of-fit an F^2	1,205	1,163	1,293
R-Werte (sämtliche Daten) ^{a),b)}	$R_1 = 0,0261, wR_2 = 0,0664$	$R_1 = 0,0337, wR_2 = 0,0901$	$R_1 = 0,0216, wR_2 = 0,0481$
Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	1,084 und -5,445	1,959 und -5,065	1,056 und -8,831

$$^a) R_1 = \sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| / \sum_{hkl} |F_o| \right|; \quad ^b) wR_2 = \sum_{hkl} w \left(|F_o|^2 - |F_c|^2 \right)^2 / \left[\sum_{hkl} w (F_o^2) \right]$$

Tabelle 10: Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter von $\text{Sm}_2(\text{CN}_2)_3$, $\text{Dy}_2(\text{CN}_2)_3$ und $\text{Lu}_2(\text{CN}_2)_3$ ¹. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

Atom	Wyckoff-Position	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
$\text{Sm}_2(\text{CN}_2)_3$					
Sm	4i	0,1348(1)	0	0,0705(1)	0,0063(2)
C(1)	2c	0,3283(5)	0	0,404(1)	0,009(1)
C(2)	4i	0	0	$\frac{1}{2}$	0,011(2)
N(1)	4i	0,1590(4)	$-\frac{1}{2}$	0,362(1)	0,010(1)
N(2)	4i	0,1901(4)	$-\frac{1}{2}$	-0,170(1)	0,009(1)
N(3)	4i	0,0118(5)	0	-0,266(1)	0,014(1)
$\text{Dy}_2(\text{CN}_2)_3$					
Dy	4i	0,1345(1)	0	0,0693(1)	0,006(1)
C(1)	2c	0,3281(8)	0	0,405(3)	0,009(2)
C(2)	4i	0	0	$\frac{1}{2}$	0,011(3)
N(1)	4i	0,1593(6)	$-\frac{1}{2}$	0,356(2)	0,007(2)
N(2)	4i	0,1911(6)	$-\frac{1}{2}$	-0,170(2)	0,008(2)
N(3)	4i	0,0125(7)	0	-0,263(2)	0,012(2)
$\text{Lu}_2(\text{CN}_2)_3$¹					
Lu	6c	0	0	0,1716(1)	0,0080(1)
C	9d	0,369(2)	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,013(2)
N	18f	0,338(1)	0,264(1)	0,255(5)	0,018(1)

3.7.3 Strukturen

In der Reihe $\text{Ce}_2(\text{CN}_2)_3$ - $\text{Lu}_2(\text{CN}_2)_3$ treten zwei unterschiedliche Strukturtypen auf. Während die Verbindungen mit den größeren Seltenerdmetallionen (Ce-Er) monoklin in der Raumgruppe $C2/m$ (No. 12) kristallisieren (Typ I), wird für die Verbindungen mit $SE = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ eine trigonale Zelle (Raumgruppe $R32$ (No. 155)) verwirklicht (Typ II)¹.

Beide Strukturtypen bilden alternierende Schichten aus Seltenerdmetallionen und CN_2 -Einheiten aus. Die CN_2 -Schichten lassen sich dabei als verzerrte hexagonal dichteste Stabpackungen auffassen (Abbildung 22). Die Anionenschichten der beiden Typen unterscheiden sich durch die Anordnung der CN_2 -Ionen (Abbildung 23). Während die Anionen in Typ I praktisch parallel zueinander in einer gewellten Schicht angeordnet sind, findet man in Typ II gegeneinander verkippte CN_2 -Einheiten in planaren Schichten.

¹ Zum Strukturtyp II siehe auch die Anmerkungen zur Struktur von $\text{Lu}_2(\text{CN}_2)_3$ am Ende dieser Arbeit.

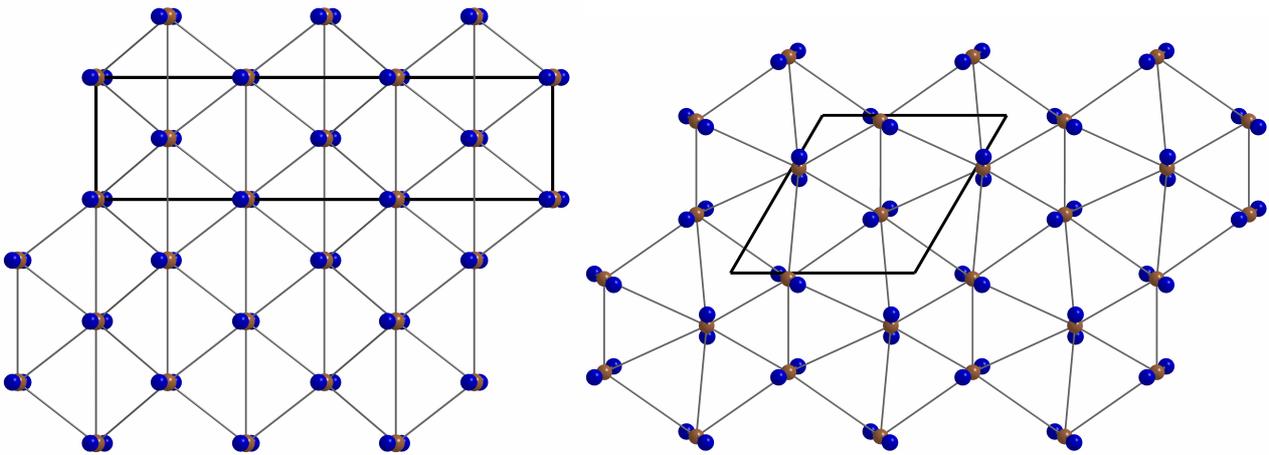


Abbildung 22: Projektionen von zwei hexagonalen Stabpackungen aus $[\text{CN}_2]^{2-}$ -Ionen in den Kristallstrukturen von Seltenerdmetallnitridocarbonaten auf die ab -Ebene. *links*: Typ I am Beispiel von $\text{Sm}_2(\text{CN}_2)_3$. *rechts*: Typ II am Beispiel von $\text{Lu}_2(\text{CN}_2)_3$. Die Projektionen der jeweiligen Elementarzellen sind schwarz eingezeichnet. Die Stickstoffatome der $[\text{CN}_2]^{2-}$ -Ionen sind blau, die Kohlenstoffatome braun gezeichnet.

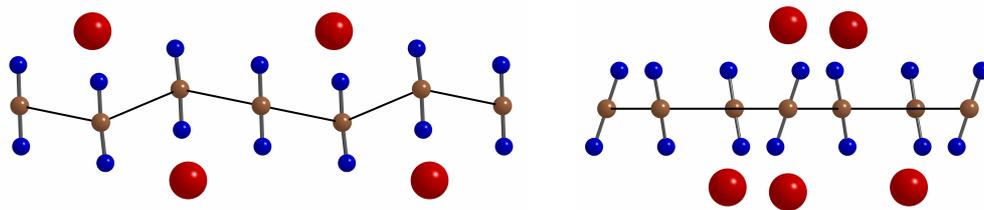


Abbildung 23: Vergleich der Anionenschichten in Verbindungen des Typs I (am Bsp. von $\text{Sm}_2(\text{CN}_2)_3$) und Verbindungen des Typs II (am Bsp. von $\text{Lu}_2(\text{CN}_2)_3$). Bei der Betrachtung entlang der b -Achse fällt auf, dass die $[\text{CN}_2]^{2-}$ -Ionen im Falle der Sm-Verbindung parallel zueinander angeordnet sind und gewellte Schichten bilden. Bei der Lu-Verbindung sind die einzelnen Ionen gegeneinander verkippt und die Schwerpunkte (C-Atome) der CN_2 -Doppelhanteln liegen in einer Ebene.

Exemplarisch für die Reihe von Verbindungen, die im Typ I kristallisieren seien hier $\text{Sm}_2(\text{CN}_2)_3$ und $\text{Dy}_2(\text{CN}_2)_3$ besprochen. Die angegebenen Gitterparameter, Abstände und Winkel wurden aus Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen dieser beiden Verbindungen erhalten.

Die beiden Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe $C2/m$ mit zwei Formeleinheiten $\text{SE}_2(\text{CN}_2)_3$ in der Elementarzelle. Für die Sm-Verbindung betragen die Gitterparameter $a = 14,534(2) \text{ \AA}$, $b = 3,8880(8) \text{ \AA}$, $c = 5,2691(9) \text{ \AA}$, $\beta = 95,96(2)^\circ$ und $V = 296,1(1) \text{ \AA}^3$. Die Gd-Verbindung weist mit $a = 14,259(3) \text{ \AA}$, $b = 3,7856(7) \text{ \AA}$, $c = 5,2181(9) \text{ \AA}$, $\beta = 95,60(2)^\circ$ und $V = 280,32(9) \text{ \AA}^3$ eine etwas kleinere Zelle auf, wie aufgrund der

Lanthanoidenkontraktion zu erwarten ist. Abbildung 24 zeigt einen Strukturausschnitt aus $\text{Sm}_2(\text{CN}_2)_3$.

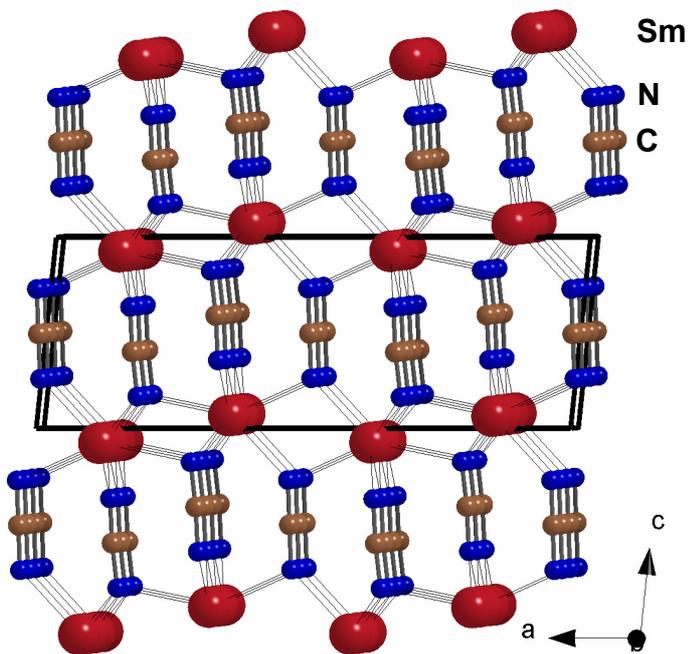


Abbildung 24: Blick auf einen Strukturausschnitt von $\text{Sm}_2(\text{CN}_2)_3$ in Richtung b . In schwarz ist die monokline Elementarzelle eingezeichnet. Man erkennt zwei unterschiedliche Umgebungen für die $[\text{CN}_2]^{2-}$ -Ionen. Ein Drittel der Anionen ist von 4 Seltenerdmetallionen umgeben, während die restlichen zwei Drittel der CN_2 -Einheiten von 5 Seltenerdmetallionen umgeben sind (vgl. auch Abbildung 25).

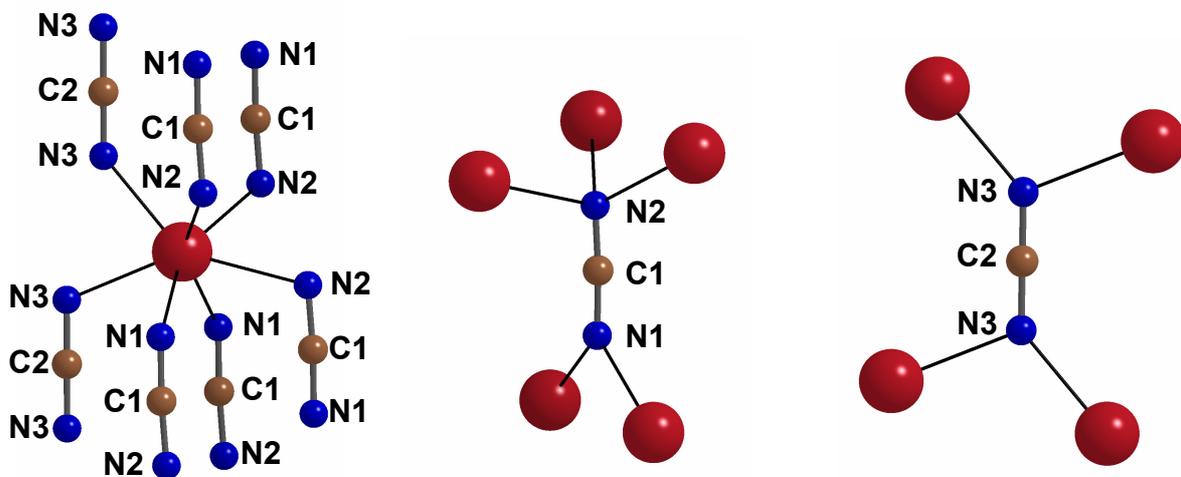


Abbildung 25: *links*: Umgebung eines Seltenerdmetallions in $\text{SE}_2(\text{CN}_2)_3$ -Verbindungen vom Typ I. Sieben $[\text{CN}_2]^{2-}$ -Ionen orientieren sich um ein Metallkation. *rechts*: Unterschiedliche Umgebungen für die $[\text{CN}_2]^{2-}$ -Ionen. Die linearen $[\text{CN}_2]^{2-}$ -Ionen werden nahezu quadratisch planar von vier Metallionen umgeben, während die Stickstoffatome der leicht gewinkelten Anionen von insgesamt 5 Metallionen koordiniert werden (*Mitte*).

Die Seltenerdmetallionen sind von jeweils sieben Nitridocarbonationen umgeben (Abbildung 25 links). Dabei liegen zwei kristallographisch verschiedene CN_2 -Einheiten vor. Die Einheiten unterscheiden sich bezüglich ihrer Bindungswinkel (180° bzw. 176°) und ihrer Metallumgebungen. Aufgrund der zweizähligen Drehachse ist das Kohlenstoffatom C(2) linear von Stickstoffatomen umgeben. Um zu überprüfen, ob tatsächlich eine lineare

N—C—N-Einheit vorliegt, wurde eine Strukturverfeinerung in der Raumgruppe *Cm* durchgeführt. In dieser Raumgruppe sind alle Kohlenstoffatome von jeweils zwei kristallographisch unabhängigen Stickstoffatomen koordiniert. Für die fragliche CN₂-Einheit ergab sich ein Bindungswinkel von 179(2)° und bestätigte somit die in der Raumgruppe *C2/m* gefundene lineare Anordnung. Während die lineare Einheit von vier Seltenerdmetallionen koordiniert wird (Abbildung 25 rechts), ist das leicht gewinkelte Anion von fünf Seltenerdmetallionen umgeben (Abbildung 25 Mitte). Die SE—N-Abstände variieren hierbei in einem Bereich zwischen 2,3 und 2,5 Å. Die genauen Abstände für die Verbindungen Sm- und Dy₂(CN₂)₃ sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11: Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °) in den Strukturen von Sm₂(CN₂)₃ und Dy₂(CN₂)₃. Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

Sm ₂ (CN ₂) ₃		Dy ₂ (CN ₂) ₃	
Sm—N(1)	2,479(4)	Dy—N(1)	2,416(6)
Sm—N(2)	2,498(4)	Dy—N(2)	2,447(7)
Sm—N(2)	2,544(6)	Dy—N(2)	2,491(9)
Sm—N(3)	2,382(6)	Dy—N(3)	2,33(1)
Sm—N(3)	2,460(7)	Dy—N(3)	2,41(1)
C(1)—N(1)	1,227(9)	C(1)—N(1)	1,24(2)
C(1)—N(2)	1,235(9)	C(1)—N(2)	1,23(2)
C(2)—N(3)	1,229(7)	C(2)—N(3)	1,23(1)
N(1)—C(1)—N(2)	176,2(8)	N(2)—C(1)—N(1)	175(1)
N(3)—C(2)—N(3)	180,0	N(3)—C(2)—N(3)	180,0

Die C—N-Abstände innerhalb der linearen CN₂-Einheiten ($d_{C-N} = 1,227(9)$ Å (Sm)) sind im Rahmen des 3σ-Kriteriums identisch mit den C-N-Abständen der leicht gewinkelten Einheiten ($d_{C-N} = 1,235(9)$ Å und $d_{C-N} = 1,229(7)$ Å (Sm)) und liegen in dem von Nitridocarbonathalogeniden ($d_{C-N} = 1,202(6)$ Å und $d_{C-N} = 1,251(6)$ Å [69]) und deren Nitriden ($d_{C-N} = 1,234(3)$ Å und $d_{C-N} = 1,238(6)$ Å [70]) bekannten Bereich.

Lu₂(CN₂)₃ repräsentiert einen Vertreter des trigonalen Strukturtyps II (Raumgruppe *R32*)¹. In einer Elementarzelle ($a = 6,2732(8)$ Å, $c = 14,681(2)$ Å und $V = 500,3(1)$ Å³) sind drei Formeleinheiten Lu₂(CN₂)₃ enthalten (Abbildung 26). Ähnlich wie in Typ I sind die Seltenerdmetallschichten durch annähernd hexagonale Anionenschichten voneinander

¹ Zum Strukturtyp II siehe auch die Anmerkungen zur Struktur von Lu₂(CN₂)₃ am Ende dieser Arbeit.

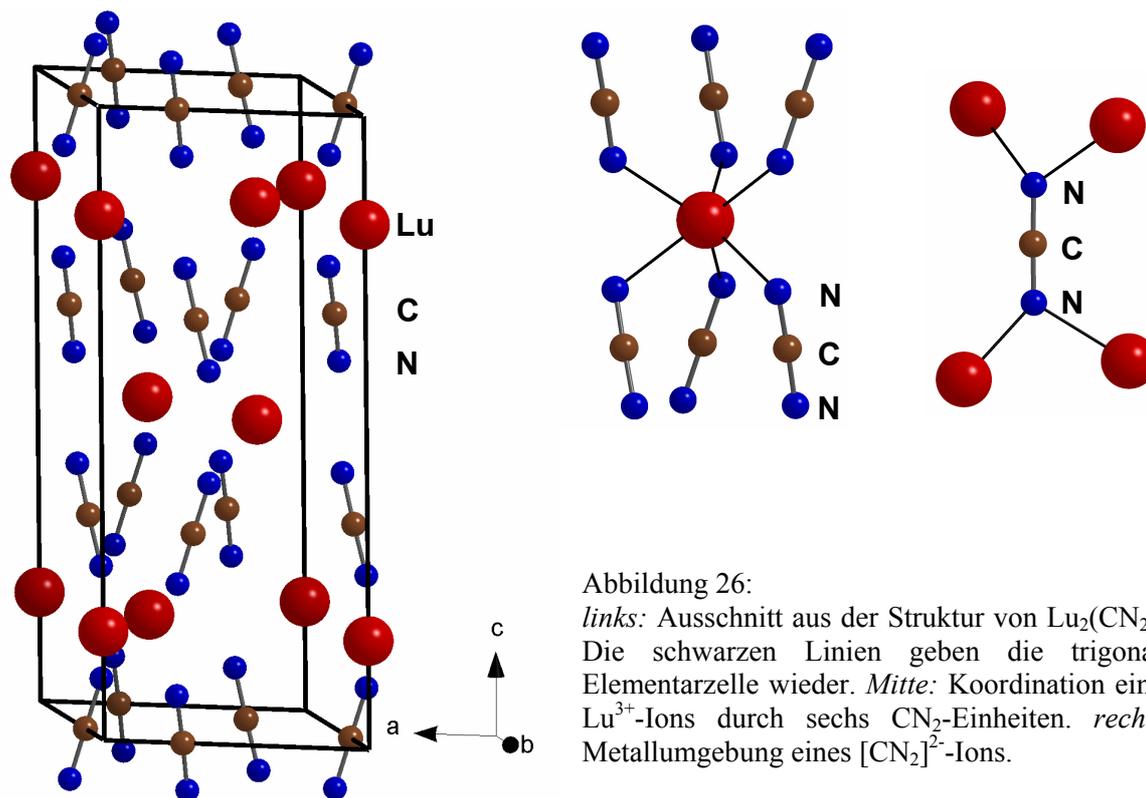
separiert. Im Unterschied zu Typ I sind die Schichten in Typ II aber nicht gewellt und die CN_2 -Einheiten sind nicht parallel zueinander ausgerichtet, sondern gegeneinander verkippt. Die Stapelung der Schichten erfolgt analog zu Typ I in c -Richtung. Die gegenseitige Verkipfung der CN_2 -Einheiten erfolgt derart, dass, in c -Richtung Helices mit einer Periode von vier Anionenschichten ($\equiv c = 14,7 \text{ \AA}$) resultieren. Als weitere Abweichung zum Typ I fällt auf, dass für die Lu-Verbindung nur noch eine kristallographisch unabhängige, nahezu lineare CN_2 -Einheit gefunden wird, deren Bindungswinkel $178,0(3)^\circ$ beträgt. Die beiden mit $1,216(7) \text{ \AA}$ gleich langen C—N-Abstände in den Anionen sind im Rahmen des 3σ -Kriteriums identisch mit den Abständen in der Sm-Verbindung. Tabelle 12 fasst die besprochenen Abstände und Winkel zusammen.

Tabelle 12: Ausgewählte interatomare Abstände (in \AA) und Winkel (in $^\circ$) in der Struktur von $\text{Lu}_2(\text{CN}_2)_3$. Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

$\text{Lu}_2(\text{CN}_2)_3$		
Lu—N	2,282(7)	3x
Lu—N	2,325(6)	3x
C—N	1,216(7)	1x
N—C—N	178,0(3)	

Die Umgebung der $[\text{CN}_2]^{2-}$ -Ionen erinnert mit ihren vier Seltenerdmetallionen an die Umgebung der linearen Ionen in Typ I. Im Gegensatz zur in Typ I gefundenen planaren Anordnung der vier Seltenerdmetallionen sind die Kationen in Falle von Typ II gegeneinander verdreht (Abbildung 26).

Die Seltenerdmetallionen in Verbindungen von Typ II werden durch je ein N-Atom von sechs $[\text{CN}_2]^{2-}$ -Ionen koordiniert (Abbildung 26). Dabei betragen die Metall—Stickstoffabstände $2,282(7)$ und $2,325(6) \text{ \AA}$ und sind damit erwartungsgemäß bei der Verbindung mit dem kleineren Luthetiumion etwas kürzer als die bei der Samariumverbindung.



3.7.4 Röntgenographische Untersuchungen an Pulvern

Die Untersuchungen der erhaltenen kristallinen Pulver erfolgten mit einem Röntgen-Pulverdiffraktometer (Stoe, StadiP, Darmstadt) unter Verwendung von monochromatischer $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Dazu wurden die gewaschenen Proben in Achatreißschalen verrieben und zwischen Blättchen aus Mylarfolie vermessen. Während die Nd-, Tb-, Dy- und die Er-Verbindung röntgenrein erhalten wurden, zeigten die Diffraktogramme der Pr-, Sm- und Gd-Verbindung zusätzlich Spuren der Seltenerdmetallnitride. Im Diffraktogramm der Y-Verbindung (Abbildung 27) zeigte sich als Nebenprodukt die Verbindung $\text{Y}_2(\text{CN}_2)(\text{SiO}_4)$ [104], deren Bildung auf eine Nebenreaktion mit der Ampullenwand oder auf Li_4SiO_4 -Verunreinigungen im $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$ zurückzuführen ist.

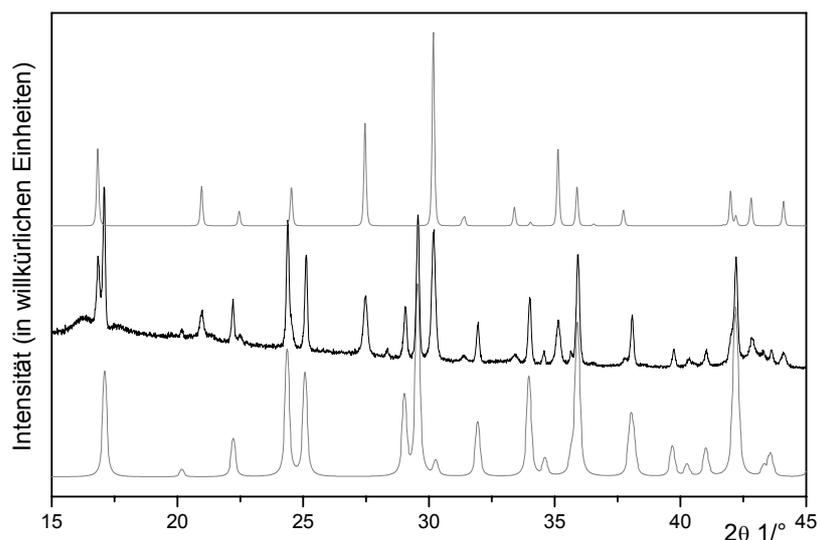


Abbildung 27: Pulverdiffraktogramm des Produktgemischs nach der Umsetzung von YCl_3 und $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$ im Molverhältnis 2:3 bei 650 °C . Die anhand von Einkristalldaten simulierte Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $\text{Y}_2(\text{CN}_2)_3$ (unten) und $\text{Y}_2(\text{CN}_2)(\text{SiO}_4)$ (oben) dienen der Reflexzuordnung.

Das Diagramm der Cerverbindung (Abbildung 28) zeigte neben den Linien des als Hauptprodukt erhaltenen Nitridocarbonats die Linien einer unbekanntem Verbindung. Eine Indizierung war nicht möglich.

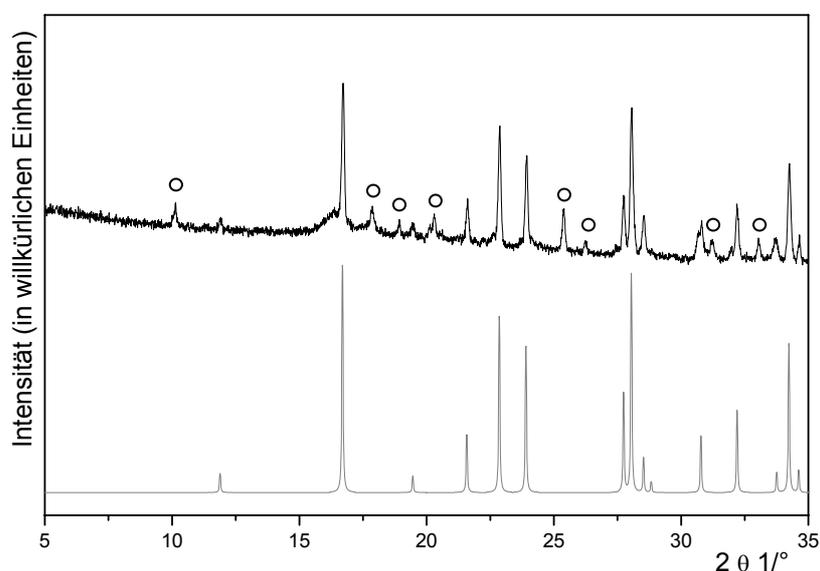


Abbildung 28: Pulverdiagramm des Produkts der Umsetzung von CeCl_3 und $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$ im Verhältnis 2:3 bei 500 °C (schwarz). In grau ist das aus Einkristalldaten simulierte Diffraktogramm für $\text{Ce}_2(\text{CN}_2)_3$ unterlegt. Nebenphasenreflexe sind durch Kreise markiert.

Im Diffraktogramm der Ho-Verbindung (Abbildung 29) sind zusätzlich zu den Linien von $\text{Ho}_2(\text{CN}_2)_3$ weitere Reflexe zu beobachten. Die Lage der zusätzlichen Peaks stimmt in etwa mit der Lage der Reflexe von $\text{Y}_2(\text{CN}_2)(\text{SiO}_4)$ überein. Eine Bildung von $\text{Ho}_2(\text{CN}_2)(\text{SiO}_4)$ aufgrund einer Nebenreaktion mit der Ampullenwand erscheint also wahrscheinlich. Eine verlässliche Indizierung war aber aufgrund der geringen Anzahl an Linien und deren geringer Intensität nicht möglich.

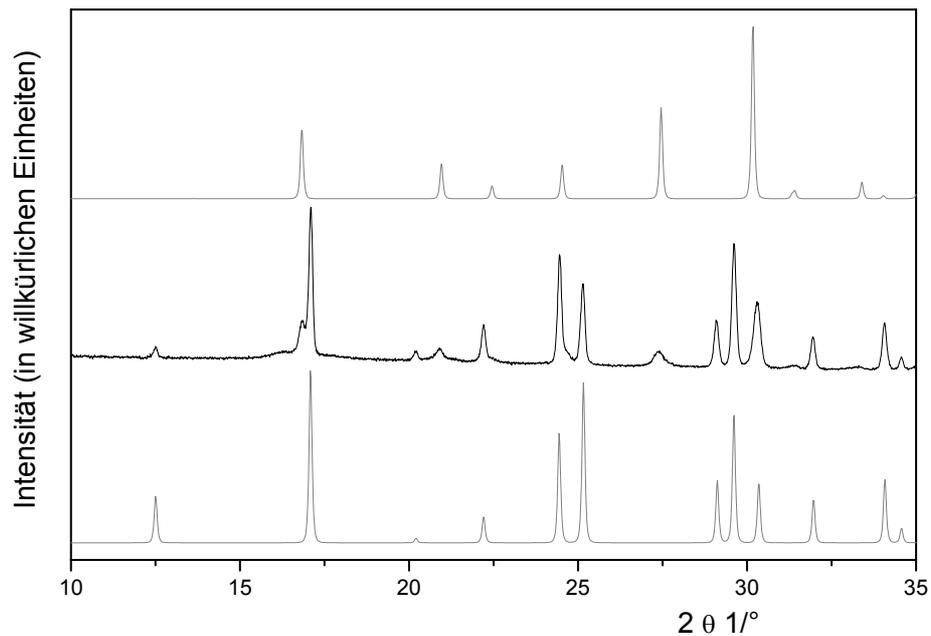


Abbildung 29: Ausschnitt aus dem Pulverdiagramm von $\text{Ho}_2(\text{CN}_2)_3$ (schwarz). Zum Vergleich sind in grau die simulierten Pulverdiagramme von $\text{Ho}_2(\text{CN}_2)_3$ (*unten*) und $\text{Ho}_2(\text{CN}_2)(\text{SiO}_4)$ (*oben*) eingezeichnet.

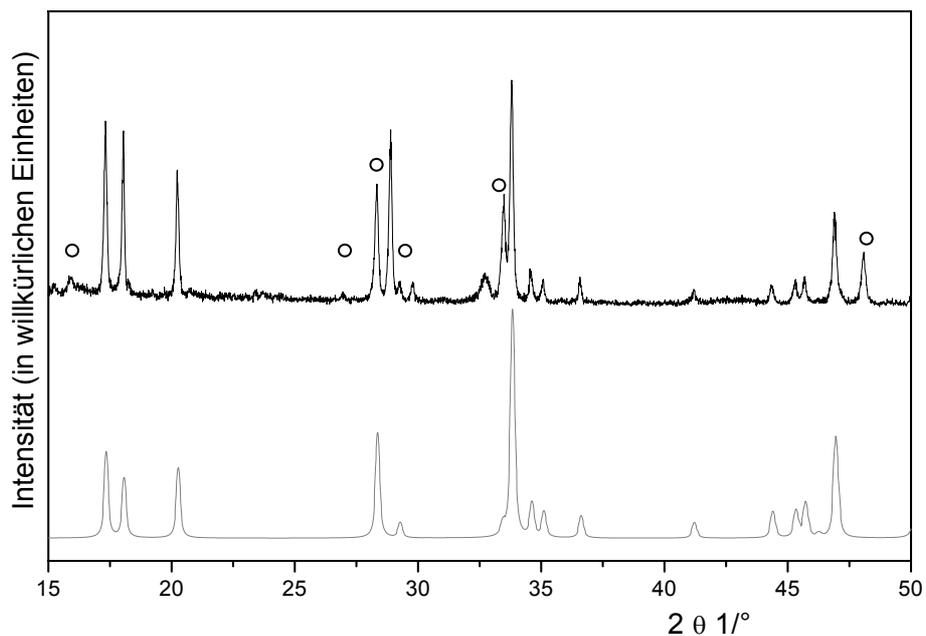


Abbildung 30: Pulverdiagramm des Produkts der Umsetzung von YbCl_3 mit $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$ bei 600 °C (schwarz). Unter der schwarzen Linie ist in grau das aus Einkristalldaten simulierte Pulverdiagramm für $\text{Yb}_2(\text{CN}_2)_3$ abgebildet. Die Kreise markieren die Reflexe unbekannter Nebenphasen.

Aus Abbildung 30 geht hervor, dass die untersuchte Probe der Umsetzung von YbCl_3 mit $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$ mehrere Fremdphasenreflexe aufweist. Eine Indizierung dieser Linien war jedoch nicht möglich.

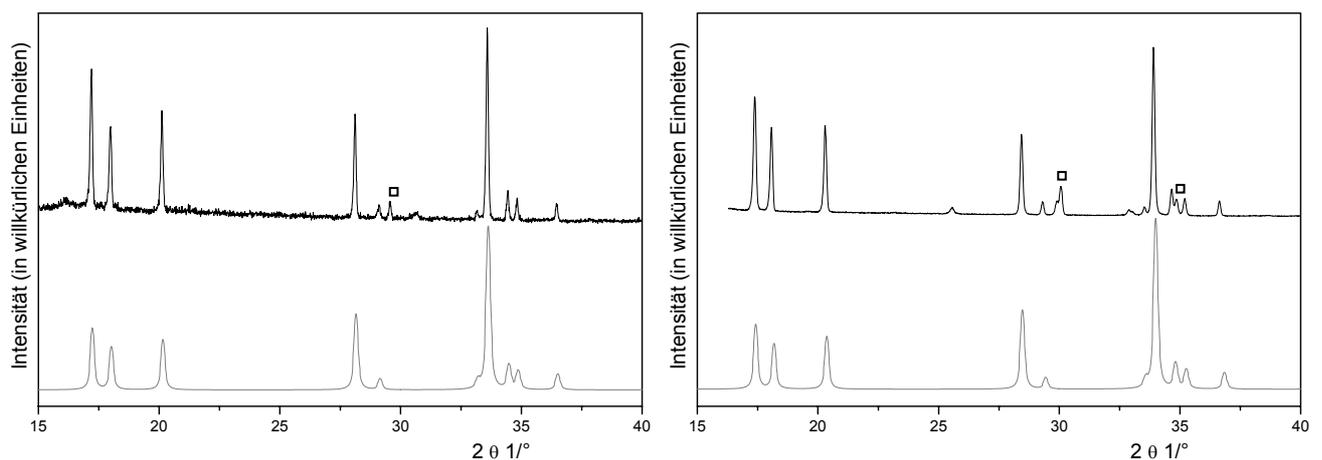


Abbildung 31: Pulverdiagramme von $\text{Tm}_2(\text{CN}_2)_3$ (links) und $\text{Lu}_2(\text{CN}_2)_3$ (rechts). In grau sind die auf Einkristalldaten basierenden, simulierte Pulverdiffraktogramme eingezeichnet. Die Quadrate markieren die Lagen der Linien der entsprechenden Seltenerdmetallsesquioxide.

Die Diffraktogramme der Tm- und der Lu-Verbindungen zeigten neben den Linien des jeweiligen Nitridocarbonats sehr schwache Reflexe der Seltenerdmetallsesquioxide.

Alle erhaltenen Pulverdiffraktogramme wurden mit Hilfe des Programmsystems WinXPow [96] indiziert. Dabei wurde für die Verbindungen mit $SE = Y$ und Ce-Er eine monokline Zelle, für die Tm, Yb und Lu-Verbindung eine trigonale Zelle¹ gefunden. In Tabelle 13 werden die Gitterparameter der synthetisierten Nitridocarbonate aufgelistet.

Abbildung 32 zeigt die Pulverdiffraktogramme der monoklin kristallisierenden Verbindungen, während in Abbildung 33 die Pulverdiffraktogramme der trigonal kristallisierenden Verbindungen dargestellt sind. Man erkennt bei übereinander stehenden Diffraktogrammen die aus der Lanthanoidenkontraktion resultierende Verschiebung der Reflexlagen zu größeren Winkeln (vgl. hierzu auch Abbildung 37).

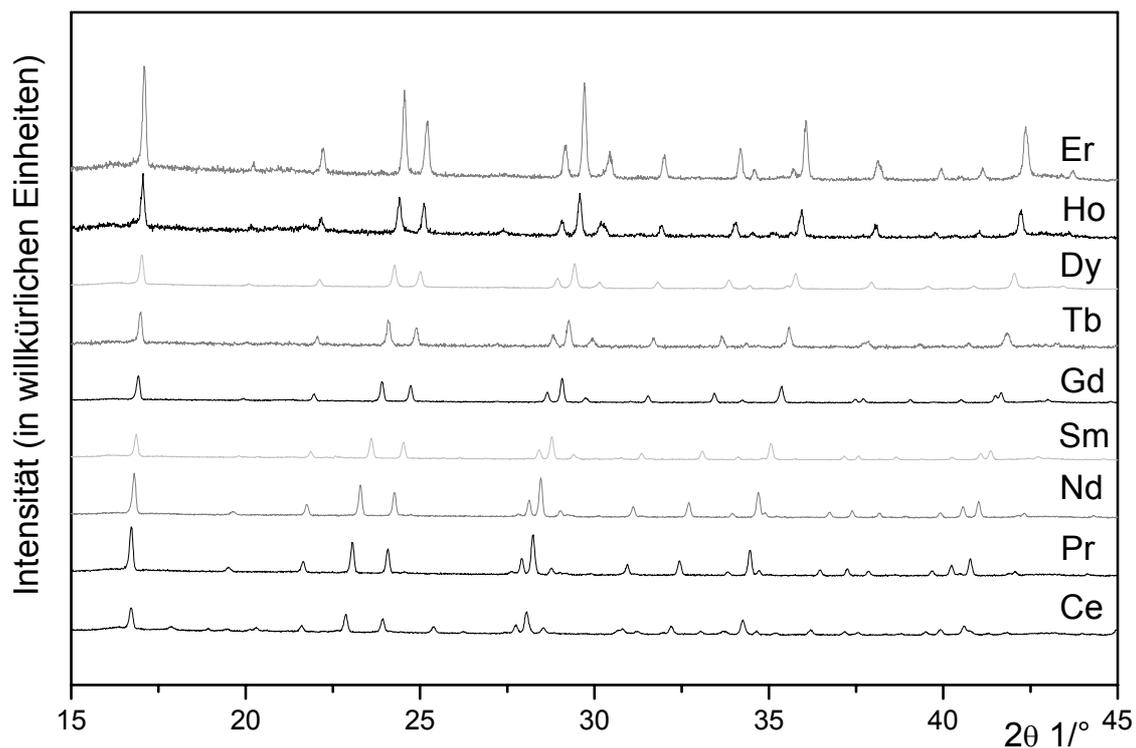


Abbildung 32: Pulverdiffraktogramme der monoklin kristallisierenden Nitridocarbonate vom Typ $SE_2(CN_2)_3$ mit $SE = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$ und Er .

¹ Zum Strukturtyp II siehe auch die Anmerkungen zur Struktur von $Lu_2(CN_2)_3$ am Ende dieser Arbeit.

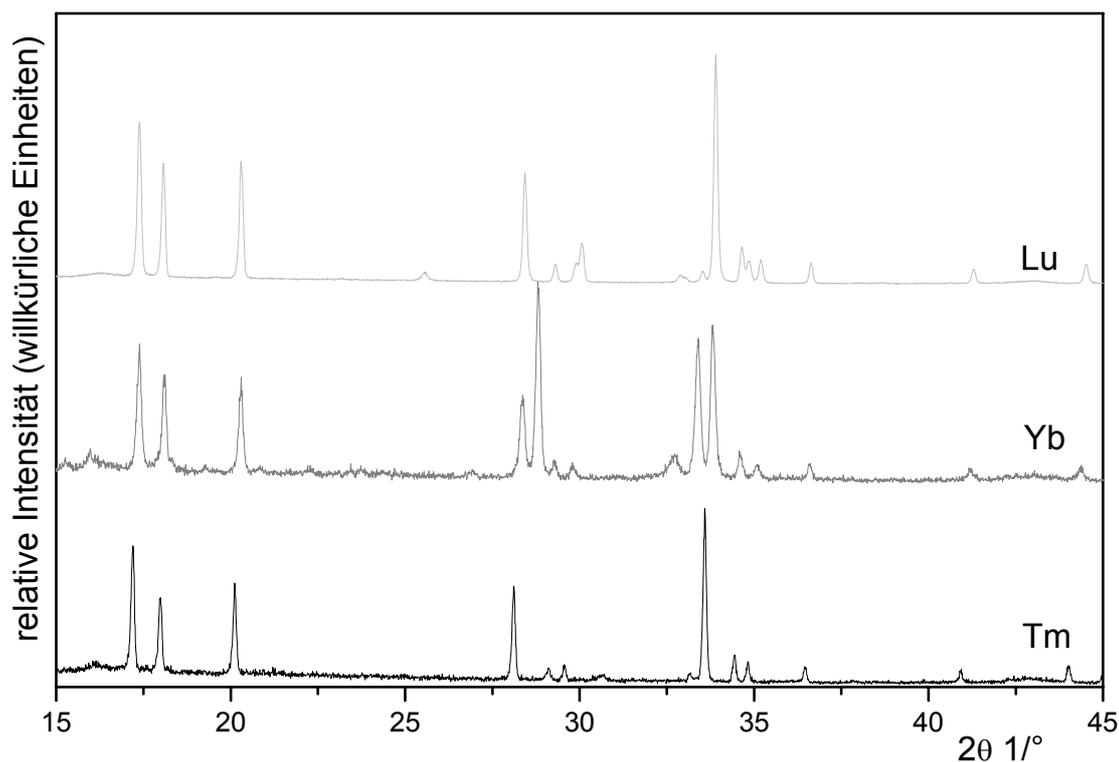


Abbildung 33: Pulverdiffraktogramme der trigonal kristallisierenden Nitridocarbonate vom Typ $SE_2(CN_2)_3$ mit $SE = Tm, Yb$ und Lu . Das Diffraktogramm von $Yb_2(CN_2)_3$ weist zusätzlich die Linien von unbekanntem Phasen auf.

Tabelle 13: Aus der Indizierung von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen erhaltene Gitterparameter für die Verbindungen $SE_2(CN_2)_3$ (a, b, c , in Å; β in °; V in Å³). Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

<i>SE</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	<i>V</i>	Indizierte Linien	
Y	14,278(9)	3,781(6)	5,209(3)	95,73(3)	279,8(5)	29	monoklin
Ce	14,968(5)	4,028(1)	5,337(1)	96,19(2)	319,9(2)	45	
Pr	14,853(2)	3,9907(6)	5,3243(9)	96,125(8)	313,8(1)	32	
Nd	14,754(2)	3,9563(5)	5,3084(6)	96,027(5)	308,15(9)	32	
Sm	14,578(2)	3,8978(5)	5,2781(7)	95,883(8)	298,3(1)	33	
Gd	14,453(2)	3,8472(5)	5,2586(6)	95,762(7)	290,92(8)	27	
Tb	14,369(3)	3,8201(9)	5,243(1)	95,70(2)	286,4(2)	31	
Dy	14,287(5)	3,7901(9)	5,224(1)	95,66(1)	281,5(2)	23	
Ho	14,214(9)	3,766(2)	5,210(3)	95,60(4)	277,5(4)	28	
Er	14,184(2)	3,7471(3)	5,2051(5)	95,559(6)	275,34(7)	46	
Tm	6,3393(7)		14,766(1)	513,9(1)		30	trigonal
Yb	6,294(2)		14,723(3)	505,1(3)		21	
Lu	6,2723(8)		14,708(2)	501,1(1)		23	

3.7.5 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Zur weiteren Charakterisierung der hergestellten Verbindungen wurden die Proben mit getrocknetem KBr verrieben, zu Tabletten ($\varnothing = 1,3$ cm) gepresst und mit einem Infrarotspektrometer (Perkin Elmer FT-IR) in einem Wellenlängenbereich von 4000 bis 400 cm^{-1} vermessen. Bei den Messungen lag die spektrale Auflösung bei 2 cm^{-1} .

Bevor jedoch die IR-Spektren der synthetisierten Nitridocarbonate im Detail besprochen werden, sollen charakteristische Banden bereits bekannter Verbindungen betrachtet werden. Dazu ist es wichtig zu bemerken, dass das Nitridocarbonation in zwei verschiedenen Grenzstrukturen vorliegen kann (vgl. Abbildung 10). In der Carbodiimidstruktur ($[\text{N}=\text{C}=\text{N}]^{2-}$) sind die beiden Stickstoffe über je zwei gleich lange Doppelbindungen an den Kohlenstoff gebunden [110]. Der Bindungswinkel liegt idealerweise bei 180° und weicht aufgrund von Packungseffekten laut einer Arbeit von Reckeweg und Simon [99] um höchstens 6° davon ab. In der Cyanamidstruktur ($[\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}]^{2-}$) bestehen unterschiedliche Bindungen zu den beiden N-Atomen. Während ein Stickstoff über eine Dreifachbindung gebunden ist, besteht zum zweiten Stickstoff eine Einfachbindung. Die Bindungen sind unterschiedlich lang (Variation im Bereich von $1,120\text{ \AA}$ bis $1,353\text{ \AA}$ [99]) und das Cyanamidanion kann deutlich von der Linearität abweichen (Winkel bis zu $160,7^\circ$). Das IR-Spektrum von H_2NCN (Cyanamid), als dessen deprotoniertes Anion die Cyanamidgrenzstruktur aufgefasst werden kann, weist bei 2218 cm^{-1} eine starke Bande und bei 2270 cm^{-1} eine weitere Bande auf, die den asymmetrischen Valenzschwingungen (ν_{as}) der $[\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}]$ -Gruppe zugeordnet werden können. Bei 604 cm^{-1} wird die Bande der Deformationsschwingung (δ) beobachtet [99]. Als Beispiel für die Schwingungen eines Carbodiimidions kann das Schwingungsspektrum von $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$ [99] dienen. Die Bande der asymmetrischen Valenzschwingung liegt bei 2152 cm^{-1} , während die Banden der Deformationsschwingungen bei 575 cm^{-1} (schwach) und bei 653 cm^{-1} (stark) gefunden werden. Schwingungen ausgewählter Verbindungen sind in Tabelle 14 aufgelistet [99].

Tabelle 14: Schwingungen von Carbodiimiden/Cyanamiden nach [99]

Verbindung	\angle_{N-C-N} (in °)	d_{C-N} (in Å)	ν_{as} (in cm^{-1})	δ (in cm^{-1})
Carbodiimide (N=C=N)²⁻				
Li ₂ (CN ₂)	180	1,230	2152	575/653
Na ₂ (CN ₂)	180	1,236	2008	662/672
K ₂ (CN ₂)	180	1,234	1945	670
Mg(CN ₂)	180	1,248	2114	681
Ca(CN ₂)	180	1,224	2033	670
α -Sr(CN ₂)	178,8	1,228/1,222	1989/2023	663/677
β -Sr(CN ₂)	180	1,237	1986	665/677
Eu(CN ₂)	177,4	1,215/1,229	1969/2087	655/666
Cyanamide (N≡C-N)²⁻				
H ₂ (CN ₂)	178,1	1,315/1,152	2218/2270	604
Hg(CN ₂) (II)	160,7	1,120/1,353	1949/2097	616
Cd(CN ₂)	180	1,360/1,040	2071/2113	655/668

Die Tabelle zeigt, dass alleine aufgrund der Schwingungsspektren keine Zuordnung zur Gruppe der Cyanamide oder Carbodiimide möglich ist. Es treten keine charakteristischen Banden auf, die die Existenz einer der beiden Grenzformeln zweifelsfrei belegen könnten.

Beim Vergleich der Schwingungsspektren der beiden SrCN₂-Modifikationen fällt auf, dass die asymmetrische Streckschwingung bei der α -Phase in zwei Banden aufgespalten wird. Berger und Schnick [44] begründen diese Aufspaltung mit dem Auftreten einer zweiten, kristallographisch nicht äquivalenten N-Lage in der Kristallstruktur der α -Phase. Ein Blick auf die Tabelle zeigt aber ebenfalls, dass auch dann mehrere Schwingungsbanden auftreten können, wenn die Kristallstrukturen nur eine N-Lage aufweisen. In solchen Fällen (z.B. bei den Deformationsschwingungen von Li₂(CN₂) und Na₂(CN₂) ist die Anzahl der Banden auf die Umgebung der Anionen zurückzuführen.

Die IR-Spektren der Nitridocarbonate mit leichteren Seltenerdmetallionen ($SE = Y, Ce-Er$) zeigten, verglichen mit denen der schwereren Seltenerdmetallionen ($SE = Tm, Yb, Lu$), deutliche Unterschiede im Frequenzbereich zwischen 700 und 600 cm^{-1} . Dies erklärt sich durch die zwei verschiedenen Strukturtypen, die röntgenographisch für die leichten bzw. schweren Seltenerdmetallnitridocarbonate ermittelt wurden.

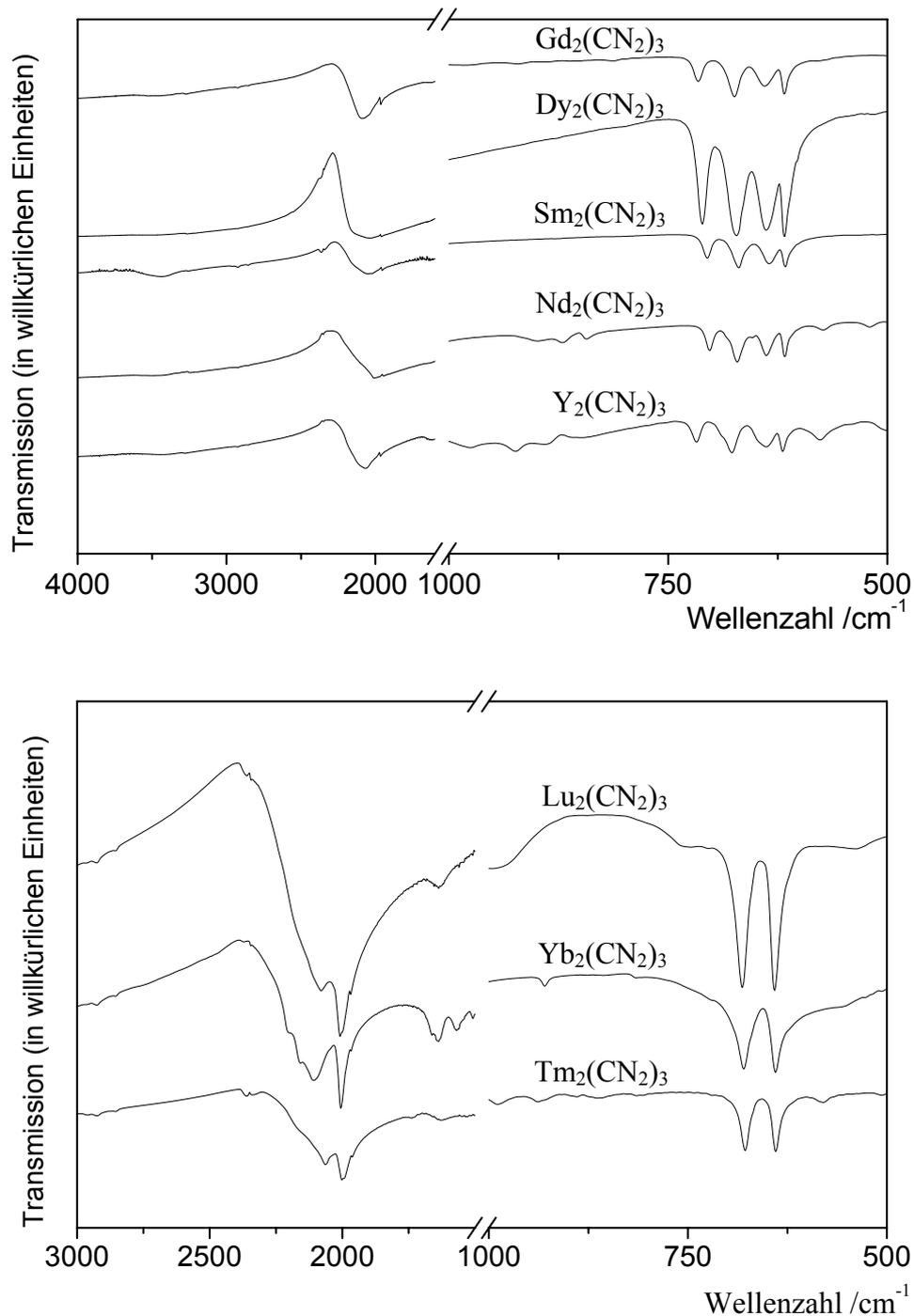


Abbildung 34: Ausgewählte IR-Spektren von Seltenerdmetallnitridocarbonaten. Im oberen Bild sind exemplarisch die IR-Spektren der im Typ I kristallisierenden Y-, Nd-, Sm-, Gd- und der Dy-Verbindung abgebildet. Die untere Darstellung zeigt die IR-Spektren der in Typ II kristallisierenden Tm-, Yb- und Lu-Verbindungen.

Das obere Diagramm in Abbildung 34 zeigt ausgewählte Schwingungsspektren von Seltenerdmetallnitridocarbonaten, die in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ kristallisieren. Man erkennt die breiten Banden der asymmetrischen C—N-Valenzschwingungen ($\nu_{\text{as}} = 1942\text{-}2089\text{ cm}^{-1}$) und die vier Banden, die den Deformationsschwingungen der CN₂-Einheit zugeordnet werden können ($\delta = 616\text{-}718\text{ cm}^{-1}$). Die Schwingungsspektren der Tm-,

Yb- und der Lu-Verbindungen sind im unteren Bild von Abbildung 34 gezeigt. Die Banden der asymmetrischen Valenzschwingungen treten im Bereich zwischen 2000 und 2108 cm^{-1} auf. Des Weiteren erkennt man im Bereich von 640-682 cm^{-1} zwei Deformationsschwingungsbanden (δ). Bei den Verbindungen mit größeren Seltenerdmetallionen treten hingegen vier Banden auf. Diese Beobachtung bestätigt die bei der röntgenographischen Untersuchung gefundenen strukturellen Unterschiede. In Tabelle 15 werden die ermittelten Schwingungsfrequenzen aller synthetisierten Seltenerdmetallnitridocarbonate angegeben.

Tabelle 15: Zusammenstellung der Valenz- und Deformationsschwingungen einiger Seltenerdmetallnitridocarbonate ($SE_2(\text{CN}_2)_3$). Schwingungsfrequenzen sind in cm^{-1} angegeben.

SE^{3+}	Raumgruppe	ν_{as}		δ			
Y^{3+}	<i>C2/m</i>	2067	1966	718	677	638	619
Ce^{3+}	<i>C2/m</i>	2010	1944	700	668	643	618
Pr^{3+}	<i>C2/m</i>	2007	1942	702	669	640	617
Nd^{3+}	<i>C2/m</i>	2010	1945	703	671	638	617
Sm^{3+}	<i>C2/m</i>	2023	1955	705	668	634	616
Gd^{3+}	<i>C2/m</i>	2044	1960	711	671	638	617
Tb^{3+}	<i>C2/m</i>	2066	1957	713	673	640	618
Dy^{3+}	<i>C2/m</i>	2089	1964	716	674	640	618
Ho^{3+}	<i>C2/m</i>	2076	1968	717	676	638	618
Er^{3+}	<i>C2/m</i>	2089	1968	718	675	637	618
Tm^{3+}	<i>R32</i>	2092	2000	-	678	640	-
Yb^{3+}	<i>R32</i>	2108	2006	-	680	640	-
Lu^{3+}	<i>R32</i>	2080	2009	-	682	641	-

3.7.6 Elementaranalysen

Die Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte wurden mikroanalytisch durch Verbrennungsanalysen mit einem Elemental Analyser (Vario EL III) der Firma Elementar bestimmt. Dazu wurden die mit Wasser und Aceton gewaschenen Produkte eingesetzt. Die Analyseergebnisse für Verbindungen der nominalen Zusammensetzung $SE_2(\text{CN}_2)_3$ sind in Tabelle 16 angegeben.

Tabelle 16: Berechnete und bei der Elementaranalyse gefundene Kohlenstoff- und Stickstoffmengen (Massenanteile in %).

<i>SE</i>	berechnete Mengen (in %)		gefundene Mengen (in %)	
	C	N	C	N
Y	12,0	28,2	10,8	26,0
Ce	9,0	21,0	8,2	19,0
Pr	9,0	20,9	9,0	20,4
Nd	8,8	20,6	8,0	18,3
Sm	8,6	20,0	8,4	19,0
Gd	8,3	19,3	7,8	17,2
Tb	8,2	19,2	7,7	17,5
Dy	8,1	18,9	8,1	18,5
Ho	8,0	18,7	6,3	14,1
Er	7,9	18,5	7,1	16,2
Tm	7,9	18,4	7,1	16,4
Yb	7,7	18,0	8,4	18,7
Lu	7,7	17,9	7,1	15,8

Für die Verbindungen mit $SE = \text{Sm}$ und Dy stimmen die gemessenen Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte sehr gut mit den theoretisch berechneten Werten überein. Abweichungen in der Größenordnung von rund 2 % von den berechneten Stickstoffgehalten zeigen die Verbindungen mit $SE = \text{Y}$, Ce , Nd , Gd , Tb , Ho , Er , Tm und Lu und liegen für Verbindungen mit Metallen im Rahmen der Messgenauigkeit. Ursache hierfür ist die teilweise Bildung von Metallnitriden bei der Verbrennung, wodurch zu niedrige Stickstoffgehalte gemessen werden. Die Kohlenstoffgehalte weichen, abgesehen von denen der Holmium- und der Yttriumverbindung nur wenig ($\approx 0,5\text{-}1\%$) von den berechneten Werten ab. Die Abweichungen können mit der Anwesenheit der Nebenprodukte begründet werden, die auch bei der röntgenographischen Untersuchung der Holmium- und der Ytterbiumverbindung gefunden wurden.

3.7.7 Magnetische Messungen

Eine Probe von $\text{Sm}_2(\text{CN}_2)_3$ wurde im Temperaturbereich von $5 \leq T \leq 300 \text{ K}$ mit einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design MPMS) untersucht. Dazu wurde die Probe in einem Achatmörser homogenisiert und in einer mit Baumwollwatte aufgefüllten Gelatine kapsel bei einem Feld von 500 G gemessen. Die eingewogene Probenmenge betrug 48,6 mg.

Die erhaltenen Messwerte wurden um die diamagnetischen Anteile von Kapsel und Watte korrigiert und zur Berechnung der molaren Suszeptibilitäten χ_{mol} nach Gleichung 17 (vgl. Abschnitt 6.4.1) verwendet. Die erhaltenen Werte wurden gegen die Temperatur aufgetragen (Abbildung 35).

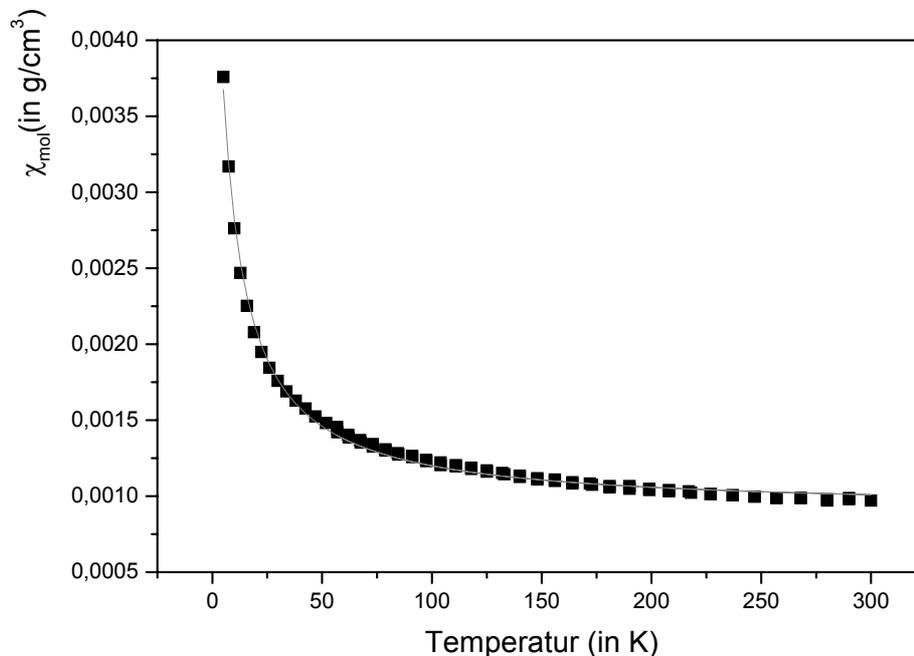


Abbildung 35: Temperaturabhängige Auftragung von korrigierten χ_{mol} -Werten von $\text{Sm}_2(\text{CN}_2)_3$.

Die Kurve zeigt einen für paramagnetische Materialien charakteristischen Verlauf. Eine Anpassung mit Gleichung 19 (Abschnitt 6.4.1) liefert mit $\Theta \approx -6$ K eine Weißkonstante, die in erster Näherung vernachlässigt werden kann, so dass für die weitere Betrachtung von einer Curie-paramagnetischen Substanz ausgegangen werden kann. Für Curie-paramagnetische Verbindungen errechnet sich nach Gleichung 21 (vgl. auch Abschnitt 6.4.1) bei 300 K das magnetische Moment von Sm^{3+} zu $1,54 \mu_{\text{B}}$. Dieser Wert ist fast doppelt so groß wie der nach Gleichung 24 theoretisch berechnete Wert von $0,84 \mu_{\text{B}}$. Gleichung 24 gilt für Sm^{3+} - (und Eu^{3+} -) Ionen aber nur bedingt, weil die benachbarten Energiezustände verglichen mit kT bei Raumtemperatur nicht besonders groß sind. Zu einer verlässlichen Berechnung müssen zusätzlich zum Grundzustand auch noch höhere Energiezustände des L-S-Multipletts berücksichtigt werden. Aus solchen Rechnungen ergeben sich Werte um $1,5 \mu_{\text{B}}$, die auch von experimentellen Ergebnissen bestätigt werden [111, 112] und sehr gut mit den gefundenen $1,54 \mu_{\text{B}}$ übereinstimmen.

3.7.8 Zusammenhang zwischen den Strukturen der *SE*-Nitridocarbonate

Beiden Strukturen sind alternierende Schichten aus CN_2^{2-} -Ionen und SE^{3+} -Ionen gemeinsam. Die Anionen bilden dabei verzerrte hexagonale Schichten, die entlang der *c*-Richtung gestapelt sind. Vereinfacht man die realen Strukturen dahingehend, dass man alle CN_2 -Einheiten entlang der *c*-Achse ausrichtet und die Anionenschichten als planare, hexagonale Schichten zeichnet (Abbildung 36), gelangt man zu einem Motiv, das vom WC-Typ bekannt ist. Zwischen den primitiv gepackten Schichten befinden sich trigonale Prismen, die bei Verbindungen des WC-Typs zur Hälfte mit Metallatomen besetzt sind. Im mittleren Bild von Abbildung 36 ist eine entsprechende Situation für die hypothetische Zusammensetzung $\text{SE}(\text{CN}_2)$ in der Projektion dargestellt. Wird entsprechend der Summenformel $\text{SE}_2(\text{CN}_2)_3$ nur ein Drittel der trigonalen Prismen durch Metallionen besetzt, so gibt es verschiedene Besetzungsmöglichkeiten für die Prismen. Im linken Bild ist die Anordnung der Metallionen für die idealisierte Struktur von $\text{Sm}_2(\text{CN}_2)_3$ (bzw. Typ I) dargestellt. Von den dargestellten 18 Prismen werden 6 innerhalb einer Schicht besetzt. Die darüber und die darunter liegenden Schichten sind kongruent. Im rechten Teil von Abbildung 36 ist die Verteilung der Kationen in den Strukturen von Typ II idealisiert dargestellt. Zum Verständnis der Struktur reicht die Betrachtung einer Schicht nicht mehr aus, sondern drei entlang der *c*-Richtung gestapelte CN_2 -Schichten müssen berücksichtigt werden. Die Kationen besetzen in einer Periode von drei Schichten die prismatischen Lücken in der in Abbildung 36 gezeigten Weise. Dabei werden pro Kationenschicht nur $\frac{1}{3}$ der möglichen Lücken besetzt.

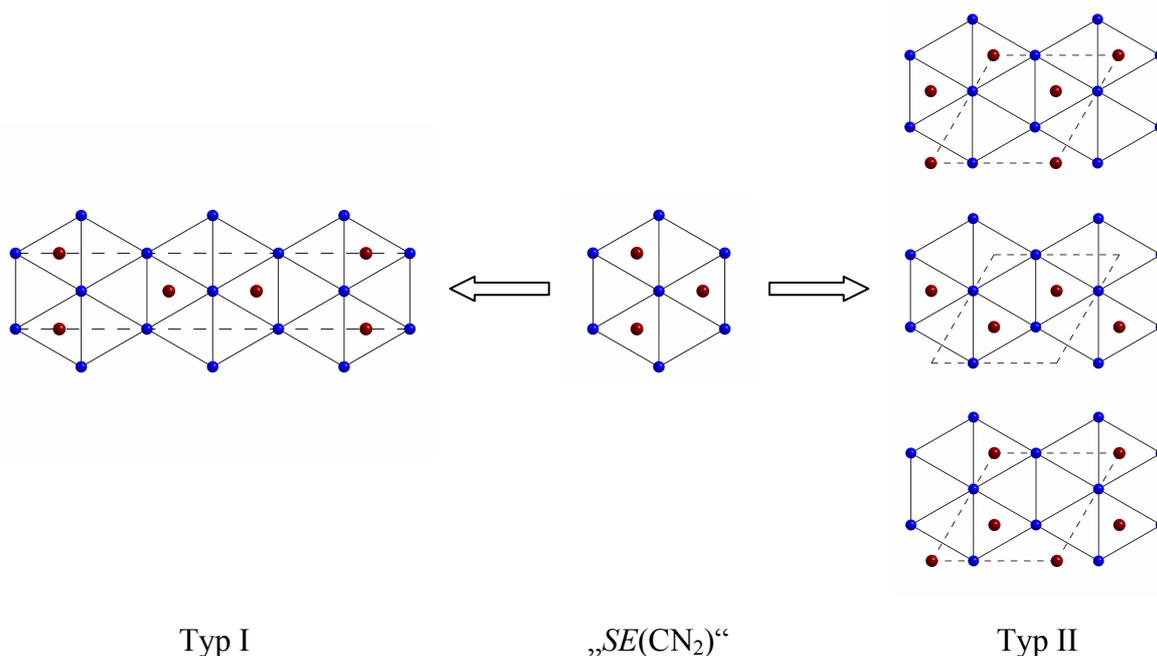


Abbildung 36: Zusammenhang zwischen den Strukturtypen I und II. Die $[\text{CN}_2]^{2-}$ -Ionen in den Projektionen sind idealisierend als blaue Kugeln dargestellt. Ausgehend von hypothetischem, WC-analogem $\text{SE}(\text{CN}_2)$ gelangt man zu den Strukturtypen I und II, indem die Besetzung der als Sechsecksegmente gezeichneten, prismatischen Lücken variiert wird. Die Projektionen der jeweiligen Elementarzellen sind durch gestrichelten Linien dargestellt.

Aus der in Abbildung 36 gegebenen Ionenanordnung ergibt sich die für Seltenerdmetallkationen zwar nicht unmögliche (Bsp. SEN mit NaCl-Struktur), aber dennoch seltene Koordinationszahl 6 (vgl. auch Abbildung 26). Die kleinere Koordinationszahl kann als Grund für die in den realen Strukturen auftretenden Verzerrungen angesehen werden. Im Falle von Verbindungen vom Typ I ermöglichen die Verzerrungen für das Metall eine KZ von 7. Die Verzerrungen und besonders die unterschiedliche Anordnung der stabförmigen Anionen bewirkt deutliche Unterschiede in den Strukturen von Typ I und II. So sind sie zum Beispiel für den ungewöhnlich starken Volumensprung in der Reihe der Seltenerdmetallnitridocarbonate zwischen $\text{Er}_2(\text{CN}_2)_3$ und $\text{Tm}_2(\text{CN}_2)_3$ verantwortlich: Betrachtet man eine Auftragung von V/Z gegen die Reihe der 4f-Elemente, so fällt auf, dass die durch die Anzahl der Formeleinheiten dividierten Volumina der Vertreter von Strukturtyp I genau wie die Verbindungen, die in Typ II kristallisieren, die Lanthanoidenkontraktion widerspiegeln. Lediglich zwischen der Er- und der Tm-Verbindung, also beim Wechsel der Struktur von Typ I nach Typ II, tritt ein deutlicher Sprung auf (Abbildung 37).

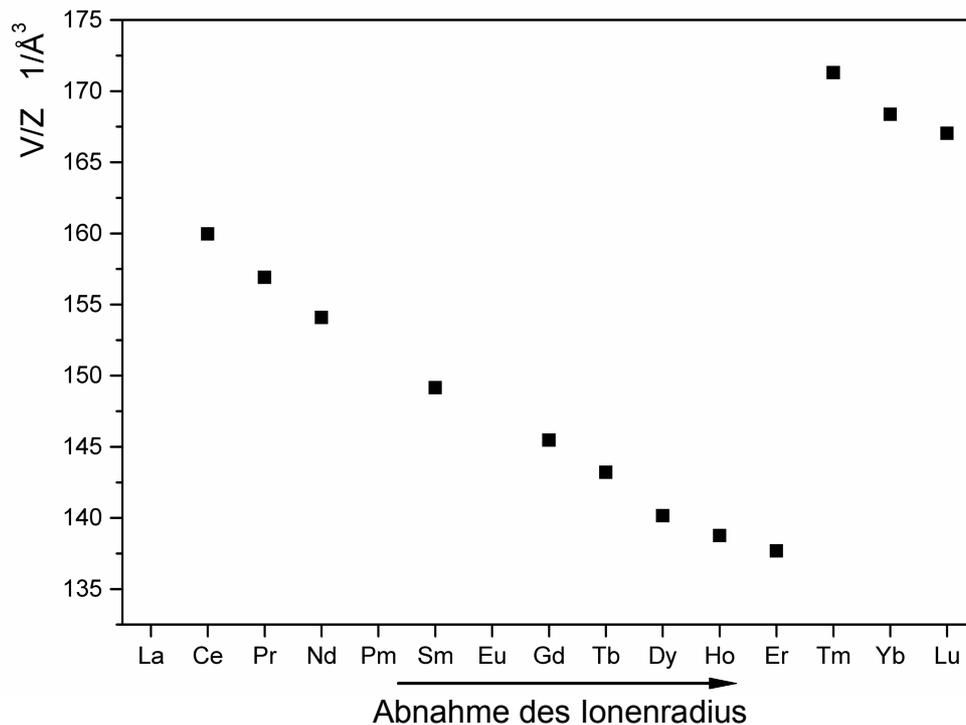


Abbildung 37: Abhängigkeit der auf die Anzahl der Formeleinheiten (Z) bezogenen Zellvolumina vom Seltenerdmetallkation.

Wenngleich die Existenz von mehreren Phasen in den Reihen von Seltenerdmetallverbindungen nichts ungewöhnliches ist - prominente Beispiele sind die Seltenerdmetallsesquioxide oder die Seltenerdmetalloxidchloride - ist der Volumensprung insofern auffällig, da er ungewöhnlich groß ist: Während im Fall der Seltenerdmetallnitridocarbonate das Verhältnis V/Z bei der Verbindung mit dem kleineren Tm^{3+} -Ion um rund 24 % größer ist als bei der Er-Verbindung, beträgt der Volumenunterschied beim dimorph vorliegenden $ErOCl$ beim Übergang von der $PbFCl$ -Struktur, die auch für $SE = La-Ho$ verwirklicht wird, zum $SmSI$ -Typ (verwirklicht für $SE = Tm-Lu$) nur etwa 15 %. Im Falle von $ErOCl$ sind die Ursachen des Strukturwechsels gut untersucht [113, 114]. Bei der im $PbFCl$ -Typ kristallisierenden Modifikation handelt es sich um die Hochdruckphase, während mit der $SmSI$ -analogen Phase die Niederdruckmodifikation vorliegt. In Analogie hierzu lässt sich für die Seltenerdmetallnitridocarbonate ebenfalls eine Druckpolymorphie vermuten. Demnach sollte es sich beim Strukturtyp I (Verbindungen mit größeren Seltenerdmetallionen) um die Hochdruckmodifikation handeln, während der Typ II die Niederdruckvariante repräsentiert. Um diese These zu überprüfen, wurden von der Arbeitsgruppe von PD. Dr. H. Huppertz an der LMU München an einer Probe von $Tm_2(CN_2)_3$ (Typ II) Druckuntersuchungen durchgeführt. Dabei wurde eine Probe von $Tm_2(CN_2)_3$ (Pulverdiffraktogramm der Ausgangsverbindung in Abbildung 38) in einen Zylinder aus

h-BN eingefüllt, der in eine zylindrische Widerstandsheizung aus Graphit eingebracht wurde. Die Fixierung des Probengefäßes in der Heizung erfolgte über Rundstäbe aus MgO. Die gesamte in eine Hülle aus Zirconiumdioxid eingefasste Anordnung wurde in ein MgO-Oktaeder, das zur Druckübertragung dient, eingesetzt. Die so präparierte Probe wurde in einer 1000 t Presse der Firma Vogenreiter (Mainleus) einem Druck von 7,5 GPa ausgesetzt, innerhalb von 10 min auf 700 °C erhitzt, für 10 min bei dieser Temperatur gehalten und anschließend innerhalb von 10 min auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach der Behandlung wurde ein schwarzer Zylinder, der unter dem Mikroskop auch graue und weiße Bereiche aufwies, erhalten. Nach dem Verreiben in einem Achatmörser lag ein homogenes schwarzes Pulver vor. Ein Ausschnitt des Pulverdiffraktogramms (gemessener Winkelbereich 5-130 °, Messdauer 40 h) ist in Abbildung 38 dargestellt.

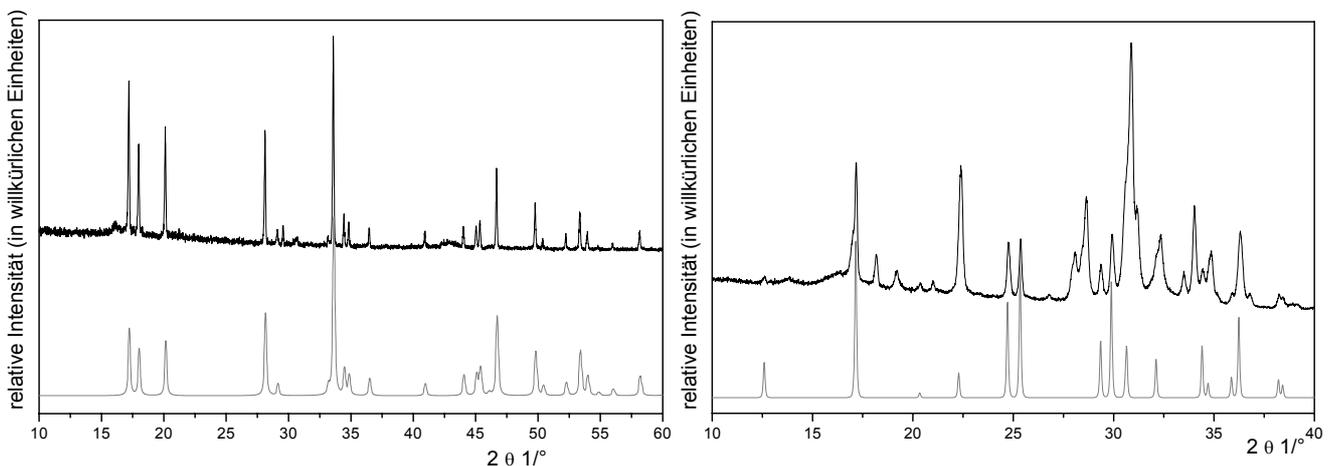


Abbildung 38: Ausschnitte der Pulverdiffraktogramme von $Tm_2(CN_2)_3$ vor (*links*) und nach (*rechts*) der Druckbehandlung. In grau sind die mit Hilfe von Einkristalldaten simulierten Diffraktogramme für die trigonale (*links*) und die monokline (*rechts*) Zelle von $Tm_2(CN_2)_3$ eingezeichnet.

Beim Vergleich der beiden Pulverdiffraktogramme in Abbildung 38 wird deutlich, dass sich das Reflexmuster erheblich verändert hat. Während die im Diffraktogramm der Ausgangsverbindung auftretenden Reflexe eindeutig auf die trigonale Zelle hinweisen, die von den Verbindungen mit kleineren Seltenerdmetallionen verwirklicht wird, ist im Diffraktogramm des Reaktionsproduktes, neben den Linien eines unbekanntes Nebenproduktes, deutlich das Reflexmuster der monoklin kristallisierenden Seltenerdmetallnitridocarbonate zu erkennen. Eine Indizierung in der Raumgruppe $C2/m$ (No. 12), bei der 15 Linien verwendet wurden, lieferte die Gitterparameter $a = 14,110(2) \text{ \AA}$, $b = 3,725(4) \text{ \AA}$, $c = 5,203(9) \text{ \AA}$, $\beta = 95,68(9)^\circ$ und $V = 272(1) \text{ \AA}^3$. Diese Werte fügen sich sehr gut in die Reihe der monoklin kristallisierenden Seltenerdmetallnitridocarbonate ein und

spiegeln die Lanthanoidenkontraktion wieder. Abbildung 39 zeigt eine Auftragung der auf die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle bezogenen Zellvolumina der einzelnen Verbindungen in Abhängigkeit von der Stellung der jeweiligen Metallionen im Periodischen System der Elemente.

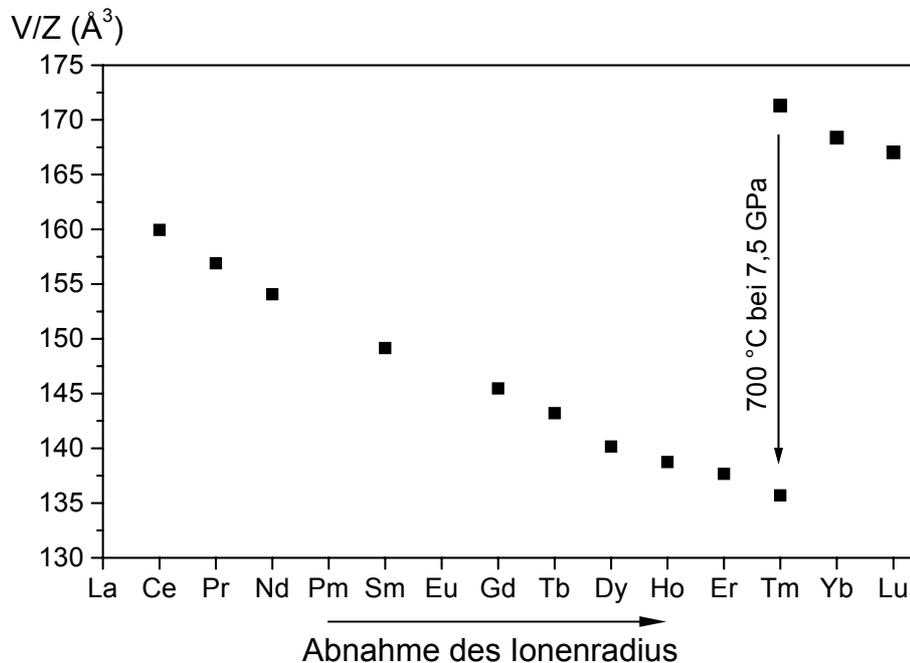


Abbildung 39: Verlauf des Quotienten V/Z in Abhängigkeit vom Seltenerdmetallkation. Die untere Reihe repräsentiert die monoklin, in der Raumgruppe $C2/m$ (No. 12) kristallisierenden Verbindungen. Die obere Reihe gibt den Verlauf für die trigonal (Raumgruppe $R32$ (No. 155)) kristallisierenden Verbindungen wieder. Dabei zeigen beide Reihen eine Verkleinerung des Zellvolumens mit steigender Ordnungszahl des Seltenerdmetallkations.

3.7.9 DTA-Untersuchungen

Die Metathesereaktionen zur Bildung von Seltenerdmetallnitridocarbonaten wurden mittels DTA-Untersuchungen (Netzsch STA 409C) verfolgt. Dazu wurden ca. 50-100 mg der Edukte in evakuierte Kieselglasampullen eingeschmolzen und mit einer Heizrate von 2 °C/min auf 550 bis 650 °C erhitzt. Die Endtemperatur wurde für zwei Stunden gehalten um eine vollständige Umsetzung der Edukte zu erreichen. Anschließend wurden die Proben mit 2 °C/min auf Raumtemperatur abgekühlt und einem zweiten Heizzyklus mit den gleichen Parametern ausgesetzt.

Umsetzungen ohne LiCl/KCl-Flux

In Abbildung 40 sind die DTA-Kurven der fluxfreien Umsetzungen von Sm- bzw. ErCl_3 mit $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$ dargestellt. Die Diagramme der oberen Reihe zeigen die Aufheiz- (schwarz) und Abkühlkurven (grau) des ersten Heizzyklus. Beim Vergleich der Diagramme für die

Umsetzung von SmCl_3 (links) und ErCl_3 (rechts) fallen jeweils zwei starke und nahe beieinander liegende exotherme Effekte auf. Im linken Diagramm liegen die beiden Effekte bei ca. 425 und 445 °C, während im rechten Diagramm mit 475 und 500 °C deutlich höhere Temperaturen abzulesen sind. Aus den beiden unteren Diagrammen in Abbildung 40 wird deutlich, dass die Umsetzungen bereits nach dem ersten Heizzyklus vollständig abgeschlossen sind. Weder die Aufheiz- (schwarz) noch die Abkühlkurve (grau) zeigen weitere Effekte. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der erhaltenen Proben zeigten ausschließlich die Linien der jeweiligen Seltenerdmetallnitridocarbonate.

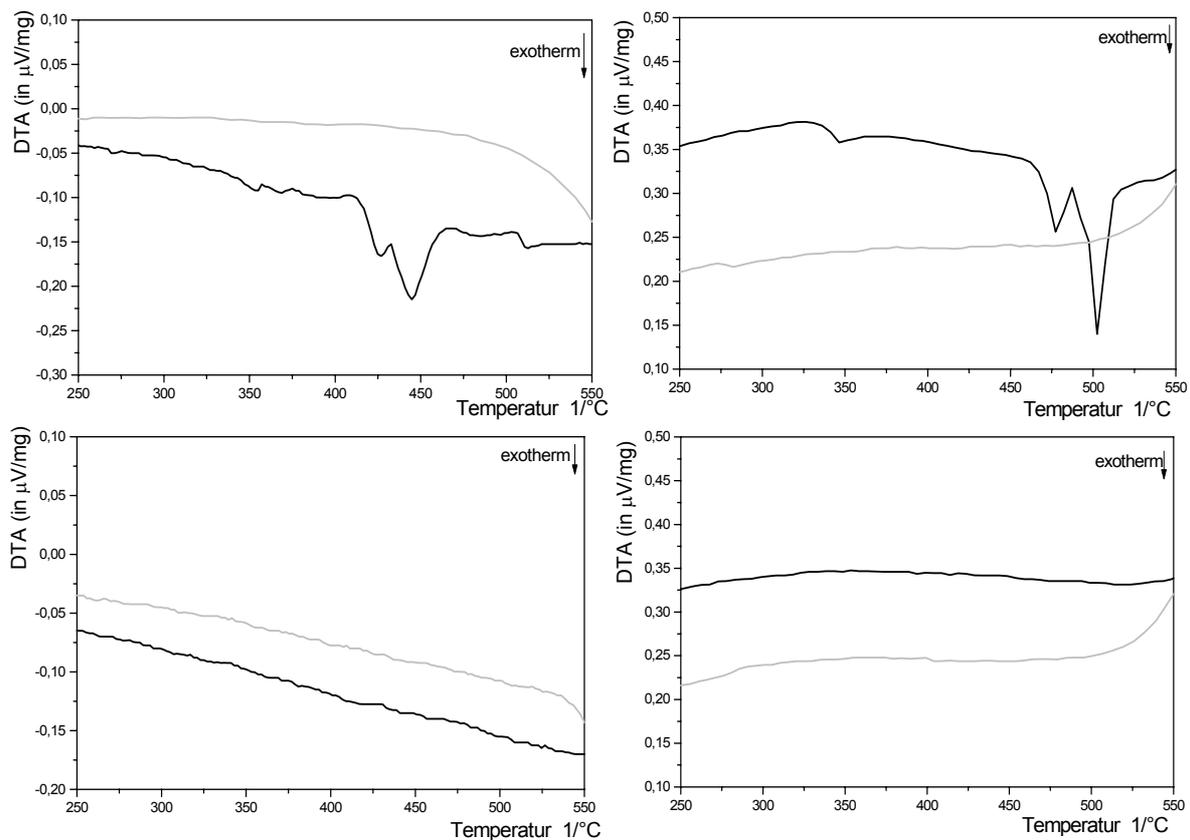


Abbildung 40: DTA-Untersuchungen der Umsetzungen von SmCl_3 und $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$ (links) und ErCl_3 und $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$ (rechts). In der oberen Reihe sind die DTA-Kurven des ersten Heizzyklus, in der unteren Reihe die Kurven des zweiten Heizzyklus abgebildet. Die Aufheizkurven sind dabei immer schwarz, die Abkühlkurven grau gezeichnet. Die Aufheizrate betrug bei allen Messungen $2^\circ/\text{min}$.

Es kann also vermutet werden, dass die exothermen Effekte bei 445 bzw. 500 °C auf die Bildung von $\text{Sm}_2(\text{CN}_2)_3$ bzw. $\text{Er}_2(\text{CN}_2)_3$ zurückzuführen sind. Um die Ursache der etwas schwächeren Effekte bei 425 und 475 °C zu untersuchen, wurden Kieselglasampullen mit den jeweiligen Edukten befüllt und bei Temperaturen zwischen 425 und 445 °C (Sm) bzw. 475 und 500 °C (Er) behandelt. Die Umsetzungen von Samariumchlorid und Lithiumnitridocarbonat lieferten nur schlecht kristalline Pulver, so dass eine Auswertung der

erhaltenen Pulverdiffraktogramme aufgrund eines sehr schlechten Signal-Rauschverhältnisses nicht möglich war. Bei einer Reaktion von ErCl_3 mit $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$ bei 488 °C wurden neben den Linien von $\text{Er}_2(\text{CN}_2)_3$, Reflexe von $\text{Er}_2\text{O}_2(\text{CN}_2)$ und sechs weitere Reflexe gefunden, die sich nicht indizieren ließen.

Umsetzungen mit LiCl/KCl-Flux

Die DTA-Kurven der Umsetzungen der fluxfreien Route unterscheiden sich deutlich von denen der Umsetzungen mit Flux. Als Beispiel sei hier die Umsetzung von ErCl_3 mit $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$ aufgeführt. Im linken Diagramm von Abbildung 41 ist nur der erste Zyklus (1. Aufheizen (schwarz) und 1. Abkühlen (grau)) der Umsetzung nach Gleichung 8 unter Verwendung des Flux (58,7 mol% LiCl und 41,3 mol% KCl [109]) eingezeichnet. Das rechte Diagramm zeigt den zweiten Heizzyklus der gleichen Reaktion.

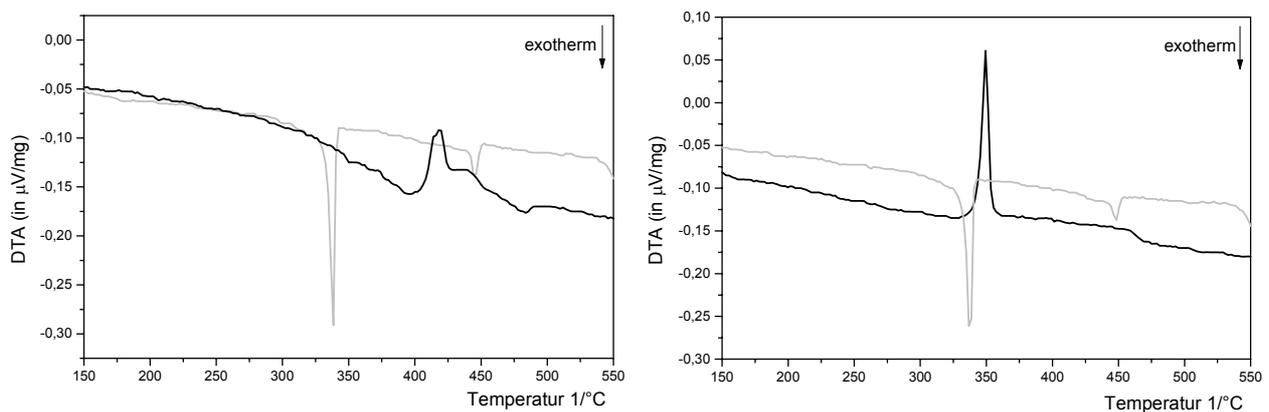


Abbildung 41: DTA-Untersuchung eines Gemenges aus ErCl_3 und $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$ im Molverhältnis 2:3 bei Anwesenheit eines LiCl/KCl-Flux. Die Messung umfasste zwei Aufheiz- (schwarz) und Abkühlzyklen (grau). *links*: Verlauf der DTA-Kurve während des ersten Zyklus. *rechts*: Verlauf der DTA-Kurve während des zweiten Zyklus.

Besonders auffällig ist das Fehlen eines endothermen Effekts während der ersten Aufheizphase, der das Schmelzen des Flux bei ca. 350 °C repräsentieren sollte. Während des zweiten Zyklus (rechts) tritt dieser Effekt deutlich erkennbar auf. Der direkte Vergleich der beiden Messkurven legt den Schluss nahe, dass sich die exotherme Umsetzungsreaktion und das endotherme Schmelzen des Flux gegenseitig überlagern. So resultiert in der Summe lediglich der vergleichsweise breite Effekt bei ca. 400 °C . Zur Überprüfung dieser These wurde die Reaktion mit unterschiedlichen Fluxmengen differenzialthermoanalytisch verfolgt. Das rechte Diagramm in Abbildung 42 zeigt die Aufheizkurven der Umsetzungen von je 70 mg eines 2:3 Gemenges aus ErCl_3 und $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$ mit $0, 5, 10, 25, 50$ und 100 mg Flux.

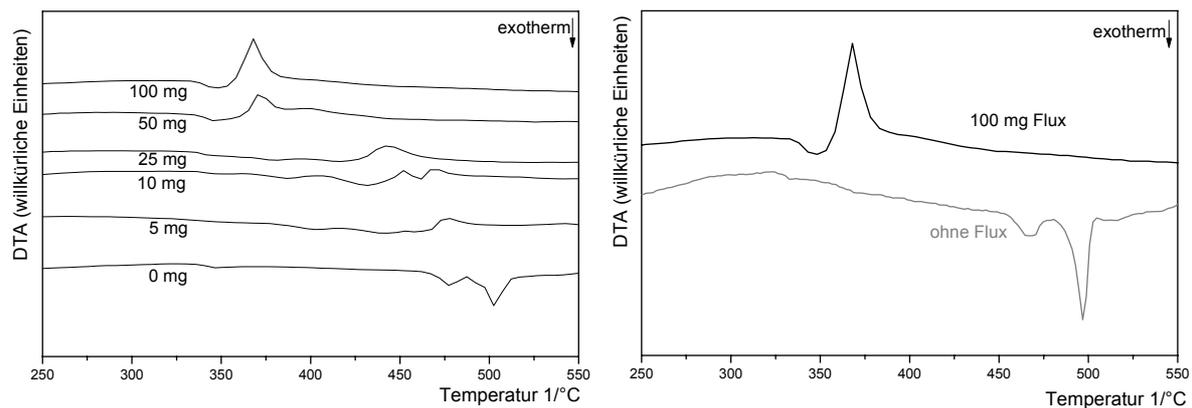


Abbildung 42: Differenzialthermoanalytische Untersuchung der Umsetzung von ErCl_3 und $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$ in Abhängigkeit von der Fluxmenge. *links*: DTA-Kurven für das Eduktgemenge mit 0, 5, 10, 25, 50 und 100 mg Flux. *rechts*: Gegenüberstellung der DTA-Kurven der Proben ohne Flux und mit 100 mg Flux.

Aus dem linken Diagramm in Abbildung 42 wird deutlich, dass die beiden exothermen Effekte, die bei der fluxfreien Umsetzung (0 mg) das Bild dominieren, mit zunehmender Fluxmenge kleiner werden. Ab etwa 10 mg Flux verschwinden sie sogar zugunsten des endothermen Effektes, der auf das Schmelzen des Flux zurückzuführen ist. Die exotherme Bildung des Nitridocarbonats ist also vom endothermen Schmelzen des Flux überlagert. Das rechte Diagramm macht das Ausmaß der Temperaturniedrigung durch den Flux deutlich: Liegt die Umsetzungstemperatur für die Reaktion von ErCl_3 mit $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$ mit der fluxfreien Route in einem Bereich zwischen 475 und 500 °C, so kann sie durch Verwendung des LiCl/KCl-Gemischs (Smp.: 354,4 °C [109]) um gut 100 °C auf 350 bis 380 °C gesenkt werden. Betrachtet man im linken Bild von Abbildung 42 den Einfluss der Fluxmenge auf die Umsetzungstemperatur, so erkennt man, dass die Reaktion mit zunehmender Fluxmenge bei geringeren Temperaturen erfolgt. Die Ursache für diese zunächst ungewöhnliche Beobachtung liegt aber auf der Hand: Da den Edukten ErCl_3 und $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$ veränderliche Mengen des Fluxes, mit der eutektischen Zusammensetzung 58,7 mol% LiCl und 41,3 mol% KCl [109], zugegeben wurden und bei der Umsetzung LiCl entsteht, ändert sich bei der Reaktion die Zusammensetzung des Fluxes und damit der Schmelzpunkt. Die Schmelzpunkterhöhung (relativ zum Eutektikum) ist umso größer, desto stärker sich die Zusammensetzung des Flux ändert. Mit anderen Worten: Die Schmelz-/Umsetzungstemperatur muss bei den Reaktionen stark von 354,4 °C abweichen, bei denen wenig Flux zugesetzt wurde, da die reaktionsbedingte Bildung von LiCl (bei der für alle Ansätze gleichen Eduktmenge (70 mg) entstehen 25 mg LiCl) die Fluxzusammensetzung stark ändert.

3.7.10 Zersetzung an Luft

Seltenerdmetallnitridocarbonate sind bei Raumtemperatur gegen Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff stabil. Diffraktogramme von Proben, die mehrere Monate an Luft gelagert wurden, waren identisch mit den Diffraktogrammen der frisch synthetisierten Verbindungen.

Untersuchungen zur Stabilität der Seltenerdmetallnitridocarbonate in Abhängigkeit von der Temperatur wurden an einer Probe von $\text{Gd}_2(\text{CN}_2)_3$ durchgeführt. Dazu wurde eine röntgenrein erhaltene Probe der Verbindung mit Wasser und Aceton gewaschen und nach Trocknung im Exsikkator in einem Korund-Tiegel an Luft erhitzt. Dabei wurde die Probe mit einer Heizrate von 5 K/min bis zu einer Temperatur von 1000 °C erhitzt. Das weiße, kristalline Produkt wurde röntgenographisch untersucht.

Abbildung 43 zeigt den Verlauf der DTA-(grau) und TG-Kurven (schwarz) der Zersetzung. In der DTA-Kurve treten insgesamt vier exotherme Effekte bei ca. 570 °C, 640 °C, 680 °C und bei 760 °C auf. Der starke Effekt bei 570 °C und der etwas schwächere Effekt 640 °C fallen mit der ersten bzw. der zweiten Stufe in der TG-Kurve zusammen. Die TG-Kurve zeigt insgesamt einen Massenverlust von rund 15,3 % an. Dieser verteilt sich ungleichmäßig auf die beiden Stufen. Der Massenverlust im ersten Schritt beträgt etwa 9,4 %, der im zweiten Schritt rund 5,9 %. Ein Modell für die Zersetzung ist im rechten Schema von Abbildung 43 dargestellt. Dabei entsprechen die berechneten Massenabnahmen von 11,1 % für die Umsetzung von $\text{Gd}_2(\text{CN}_2)_3$ zu $\text{Gd}_2\text{O}_2(\text{CN}_2)$ und 5,5 % für die weitere Umsetzung von $\text{Gd}_2\text{O}_2(\text{CN}_2)$ zu Gd_2O_3 in etwa den aus der TG ermittelten Werten für den ersten (9,4 %) bzw. zweiten Schritt (5,9 %). Die Annahme, dass im ersten Schritt zwei weniger stabile SE—NCN-Bindungen durch zwei sehr stabile SE—O-Bindungen ersetzt werden, wird durch den starken Effekt in der DTA-Kurve untermauert. Versuche die postulierte Zwischenstufe $\text{Gd}_2\text{O}_2(\text{CN}_2)$ bei Temperaturen zwischen 590 und 600 °C abzufangen lieferten röntgenamorphe Pulver. Allerdings zeigte das IR-Spektrum, einer bei 595 °C an Luft behandelten Probe, die für SE-oxidnitridocarbonate der Zusammensetzung $\text{SE}_2\text{O}_2(\text{CN}_2)$ charakteristischen Schwingungsbanden ($\nu_{\text{as}} = 2048,1 \text{ cm}^{-1}$; $\delta = 685,3$ und $\delta = 646,1 \text{ cm}^{-1}$). Zusätzlich traten aber auch Carbonatbanden auf. Die röntgenographische Untersuchung des weißen Endprodukts bestätigte das nach dem Schema (Abbildung 43) zu erwartende Gd_2O_3 .

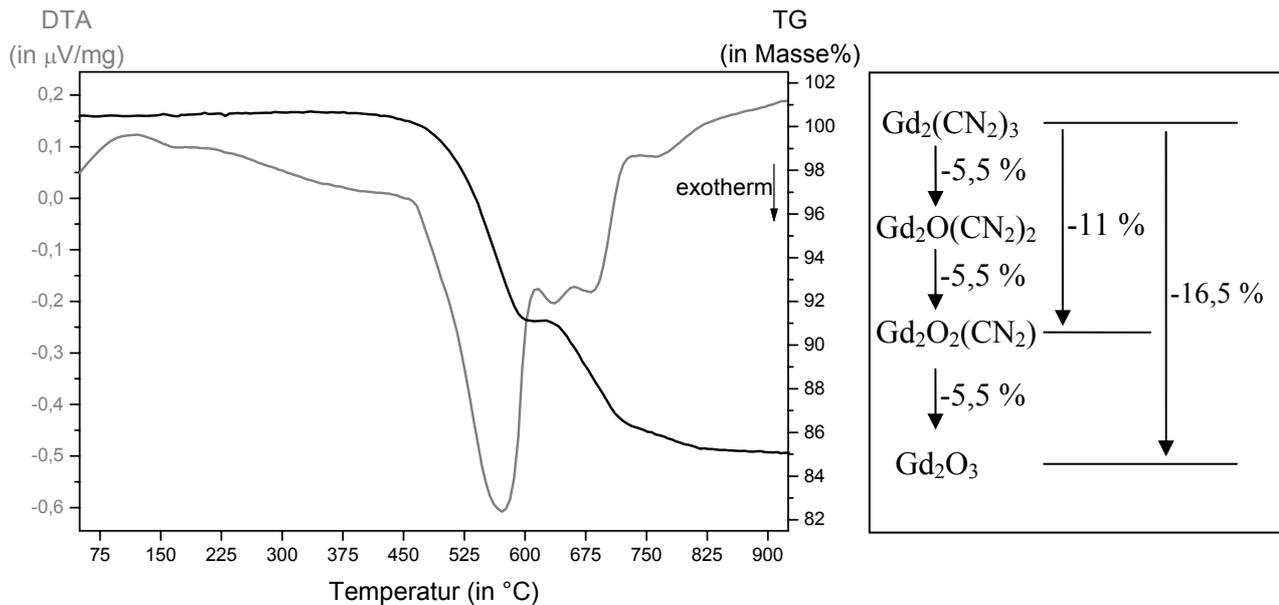


Abbildung 43: links: DTA/TG-Untersuchung der Zersetzung von $Gd_2(CN_2)_3$ an Luft. rechts: Zersetzungsschema für $Gd_2(CN_2)_3$. Die Kurve der DTA-Untersuchung ist grau, die der TG-Untersuchung schwarz gezeichnet.

Als Ursache für die beiden schwachen Effekte, die in der DTA-Kurve bei 680 $^{\circ}C$ und 760 $^{\circ}C$ auftreten, kann die intermediäre Bildung von $Gd_2O_2(CO_3)$ postuliert werden. Versuche die Zersetzung bei den entsprechenden Temperaturen zu stoppen lieferten zwar nur schlecht kristalline Pulver, deren Diffraktogramme nur die Linien von Gd_2O_3 zeigten. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an den Produkten zeigten aber Carbonatbanden ($\sim 1500-1350\text{ cm}^{-1}$) und im Falle der bei 680 $^{\circ}C$ zersetzten Probe zusätzlich schwache Banden des *SE*-Oxidnitridocarbonats. Damit wird deutlich, dass der Zersetzungsschritt von $Gd_2O_2(CN_2)$ zu Gd_2O_3 in Wirklichkeit komplizierter verläuft als das Schema in Abbildung 43 suggeriert. Der Knick im Verlauf der TG-Kurve im Bereich zwischen 690 und 720 $^{\circ}C$ deutet ebenfalls auf einen komplexeren Vorgang hin. Spekulationen über die intermediäre Bildung und sofortige Zersetzung von $Gd_2O_2(CO_3)$ bei dem Schritt von $Gd_2O_2(CN_2)$ zu Gd_2O_3 könnten die Abflachung der TG-Kurve im Bereich zwischen 700 und 900 $^{\circ}C$ erklären und decken sich mit den Ergebnissen der Schwingungsspektroskopie und mit den Beobachtungen von Hashimoto et al. [67], die bei der Zersetzung von $SE_2O_2(CN_2)$ die intermediäre Bildung von $SE_2O_2(CO_3)$ berichten. Den Beginn der Zersetzung von $Gd_2O_2(CN_2)$ zu $Gd_2O_2(CO_3)$ geben die Autoren mit 720 $^{\circ}C$ an.

3.8 Dotierte *SE*-Nitridocarbonate

3.8.1 Anwendungsmöglichkeiten

Dotierte Seltenerdmetallverbindungen werden schon lange Zeit als Luminophore verwendet. In der Regel werden seltenerdotierte Oxide, Oxidsulfide, Vanadate, Aluminate, Borate und Phosphate verwendet. Als kommerzieller Rotleuchtstoff für Farbfernseher wird beispielsweise Eu^{3+} -dotiertes $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_2\text{S}$ verwendet. Als Rotphosphor für Leuchtstoffröhren ist $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ im Einsatz. Dotierte Seltenerdmetalloxidchloride, wie zum Beispiel $\text{LaOBr}:\text{Tb}^{3+}$ werden aufgrund kurzer Abklingzeiten der Lumineszenzstrahlung in Lichtpunktastgeräten eingesetzt.

Den angesprochenen Leuchtstoffen gemeinsam ist der Einbau von Seltenerdmetallionen (Gast) in die Strukturen von Seltenerdmetallverbindungen (Wirtsgitter). Dabei ist es für die Lumineszenzeigenschaften vorteilhaft, wenn die Seltenerdmetallionen des Wirtsgitters keine elektronischen Übergänge im Bereich des sichtbaren Lichts zeigen. Die Emission von sichtbarem Licht geht dann ausschließlich auf die elektronischen Übergänge der eindotierten Gäste (auch Aktivatoren) zurück. Die Menge an Gast im Wirtsgitter liegt dabei bei wenigen ppm bis zu einigen Prozent.

3.8.2 Theorie der Lichtemission

Um den Einfluss des Wirtsgitters auf den Gast zu verstehen, ist es hilfreich von einer Betrachtung der Energiezustände des isolierten Gastes auszugehen: Die 3-fach positiv geladenen Ionen der f-Elemente besitzen im Grundzustand die allgemeine Elektronenkonfiguration $4f^n$. Durch Anregung kann ein Interkonfigurationsübergang in die Konfiguration $4f^{n-1} 5d^1$ erfolgen, die den angeregten Zuständen entspricht, (Abbildung 44). Betrachtet man angeregte Ionen in einem kugelsymmetrischen Kristallfeld, so kommt es aufgrund von Wechselwirkungen mit den Gitterbausteinen zu einer Energieerniedrigung um den Betrag ϵ_0 . Wird zusätzlich ein reales, also nicht mehr kugelsymmetrisches Kristallfeld berücksichtigt, so wird im Sinne einer Kristallfeldaufspaltung die Entartung der elektronischen Zustände aufgehoben. Hierdurch resultiert für einige der Zustände eine Energieerniedrigung während andere energetisch angehoben werden.

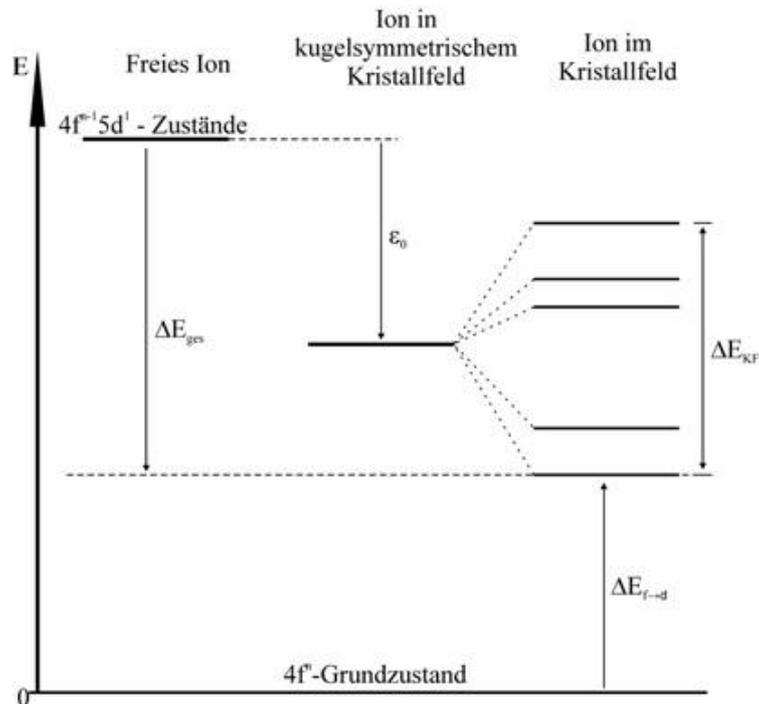


Abbildung 44: Einfluß des Kristallfelds des Wirtsgitters auf die Lage der Energieniveaus des Gastes.

Für Übergänge zwischen Grund- und angeregtem Zustand ist nur noch die Energie $\Delta E_{f \rightarrow d}$ nötig. Das Ausmaß der Energieabsenkung wird dabei entscheidend vom Wirtsgitter beeinflusst: Je kleiner und elektronegativer (härter) die Anionen des Wirtsgitters sind, desto geringer ist die Wechselwirkung mit dem Gast, desto geringer fällt die Energieabsenkung aus und desto größer ist der Abstand zwischen dem Grundzustand und dem niedrigsten angeregten Zustand. Der Einfluss des Wirtsgitters auf die Energie der Übergänge ist also umso stärker, je besser die Polarisierbarkeit seiner Anionen ist (nephelauxetischer Effekt). Der nephelauxetische Effekt hat aber nur Einfluss auf die energetischen Abstände zwischen dem $4f^n$ -Grund- und den $4f^{n-1}5d^1$ -angeregten Zuständen und damit auf die Anregungsenergien während die Abfolge der $4f^{n-1}5d^1$ -Zustände entscheidend von der jeweiligen Koordinationszahl, bzw. von der Umgebung der eindotierten Ionen beeinflusst wird. Durch eine geschickte Wahl des Wirtsgitters lässt sich der Energiebereich für die Anregung damit einstellen.

Für die Reihe der f-Elemente zeigt sich, dass in erster Näherung die Energiedifferenz ΔE_{ges} zwischen den entarteten $4f^{n-1}5d^1$ -Zuständen des freien, gasförmigen SE^{3+} -Ions und den niedrigsten $4f^{n-1}5d^1$ -Zustand, des im Kristall eingebauten Ions von der Art des Seltenerdmetallions unabhängig ist. Außerdem weisen die niedrigsten $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ -Übergänge der SE^{3+} -Ionen in unterschiedlichen Wirtsgittern in etwa die gleiche

Energiedifferenz auf. Mit der Kenntnis dieser Energiedifferenzen und der Lage des niedrigsten $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ -Übergangs eines SE^{3+} -Ions, in einem Wirtsgitter, ist es qualitativ möglich die energetische Lage der niedrigsten $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ -Übergänge aller anderer Seltenerdmetallionen in diesem Gitter vorherzusagen [115-120].

Für die Emission von sichtbarem Licht kommen mehrere Prozesse in Frage. Hier sollen nur drei der wichtigsten Prozesse besprochen werden: Dies sind zum einen d-f-Übergänge aus den $4f^{n-1}5d^1$ -Orbitalen in die $4f^n$ -Orbitale (also die Umkehrung der Absorption), zum anderen f-f-Übergänge und Ligand/Anion-Metall-Charge-Transfer-Übergänge.

Da $4f^{n-1}5d^1 \rightarrow 4f^n$ -Übergänge paritätserlaubt sind, sind die zugehörigen Banden sehr intensiv. Sie besitzen aber mit ca. 100 ns nur eine kurze Lebensdauer, aufgrund welcher Banden mit sehr großer Halbhöhenbreite resultieren. Die $4f^{n-1}5d^1 \rightarrow 4f^n$ -Übergänge der SE^{3+} -Ionen liegen im VUV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Die genaue Lage der Banden wird im Wesentlichen von zwei Faktoren bestimmt: Zum Einen hat der bereits bei der Anregung besprochene nephelauxetische Effekt starken Einfluss auf die Lage der d-Orbitale und damit auf die Energie der emittierten Strahlung; zum Andern hängt die Lage der Banden von der SE^{3+}/SE^{4+} -Ionisierungsenergie der Seltenerdmetallionen ab: Da f-d-Übergänge, die die Elektronendichte eines Ions von innen nach außen verlagern, als erster Schritt zur Elektronenabgabe verstanden werden können, liegen die Emissionsbanden von Seltenerdmetallionen, die leichter die Oxidationsstufe +IV erreichen können (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} und Ho^{3+} [121]) bei niedrigeren Energien.

Neben den d-f-Übergängen sind bei den Seltenerdmetallionen zusätzlich noch die eigentlich paritätsverbotenen, interkonfiguralen f-f-Übergänge möglich. Durch die Beimischung von d-Zuständen in die f-Zustände, aufgrund ungerader Kristallfeldniveaus, besitzen die f-Niveaus keinen reinen f-Charakter mehr und das Laporte-Verbot wird gelockert. Da aber trotzdem die Übergangswahrscheinlichkeit für interkonfigurale Übergänge nur gering ist, weisen die angeregten Zustände der Seltenerdmetallionen mit rund 10^{-3} s relativ lange Halbwertszeiten auf. Wegen der nur geringen Elektronen-Phononen-Kopplung der Absorptions- und Emissionsbanden der f-f-Übergänge erhält man Spektren mit außerordentlich scharfen Peaks mit Halbwertsbreiten von ca. 1 cm^{-1} .

Verbindungen mit Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} und Lu^{3+} -Ionen sind farblos, da durch deren nicht bzw. vollbesetzte 4f-Orbitale keine f-f-Übergänge möglich sind. Bei Gd^{3+} -Verbindungen liegen die f-f-Übergänge nicht mehr im Bereich des sichtbaren Lichts, sondern aufgrund der besonders stabilen Halbbesetzung bei höheren Energien (vgl. Abbildung 45).

Die f-f-Übergänge bleiben, im Gegensatz zu den d-f (bzw. f-d)-Übergängen, von der Umgebung des betreffenden Ions weitgehend unbeeinflusst. Durch die hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit der f-Elektronen in Kernnähe und die zusätzliche Abschirmung durch die 5s- und 5p-Elektronen, werden Wechselwirkungen mit den Liganden weitgehend verhindert. So beträgt zum Beispiel die durch das Ligandenfeld verursachte Aufspaltung in Stark-Niveaus nur ca. 100 cm^{-1} und kann gegenüber dem Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung (2000 cm^{-1}) vernachlässigt werden. Aufgrund der starken Abschirmung vom Einfluss der Liganden sind die 4f-Energieniveaudiagramme und damit auch die Farben der Verbindungen, der einzelnen SE^{3+} -Ionen in erster Näherung charakteristisch. Es genügt also die Lage der Energieniveaus der Seltenerdmetallionen für ein Wirtsgitter zu bestimmen, um sie qualitativ auf alle weiteren Wirtsgitter übertragen zu können. Eine solche Zusammenstellung der Energieniveaus (Dieke-Diagramm [122]) wird in Abbildung 45 gezeigt.

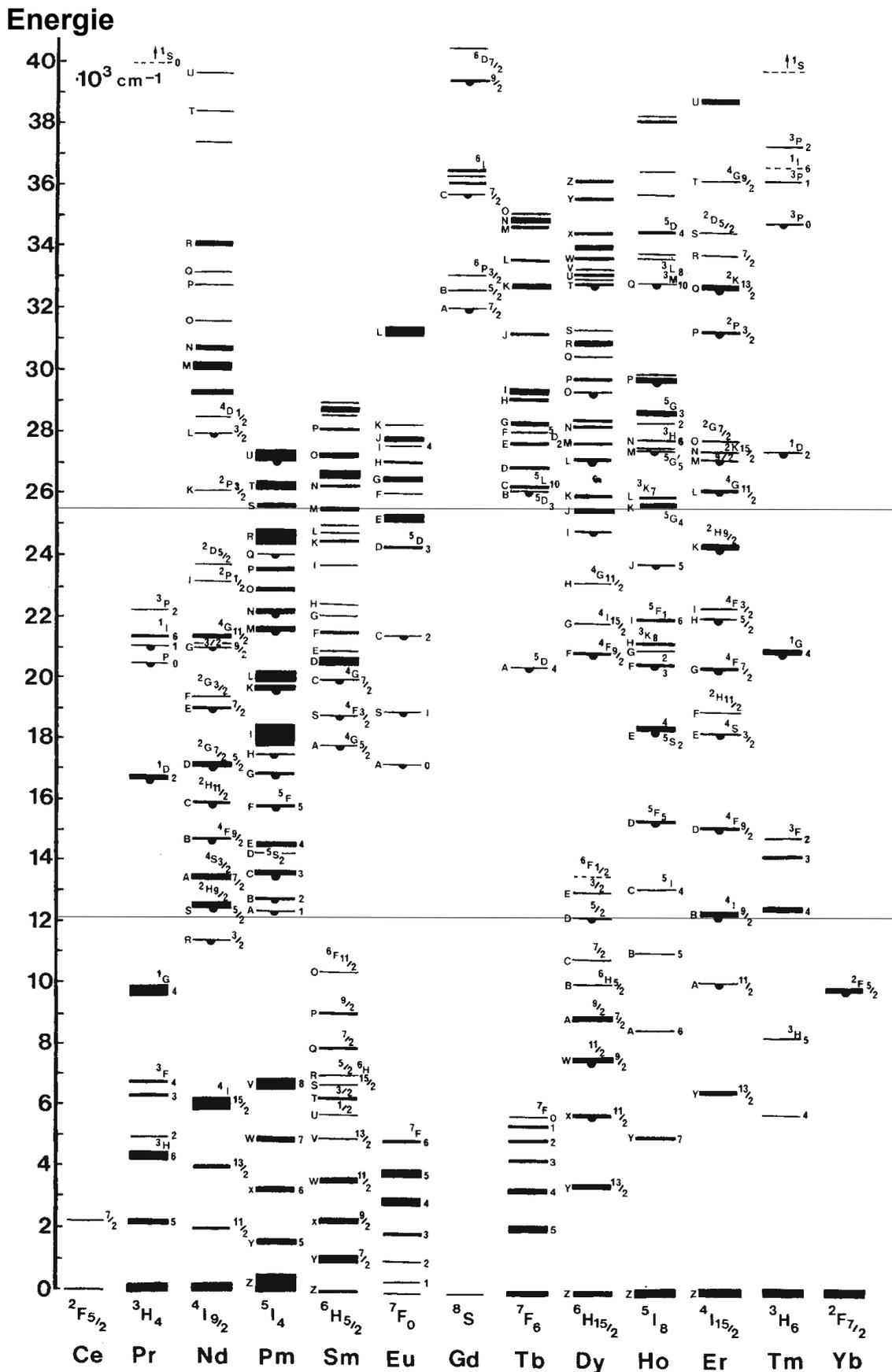


Abbildung 45: Dieke-Diagramm [122]: Lage der Energieniveaus dreiwertiger Seltenerdmetallkationen in LaCl₃. Niveaus von denen strahlende Relaxation ausgeht, sind mit Halbkreisen gekennzeichnet.

Aus dem Dieke-Diagramm wird deutlich, dass die bei elektronischen f-f-Übergängen emittierte Energie im Bereich des sichtbaren Lichts liegt. Sowohl bei d-f-, als auch bei f-f-Übergängen wird der Energieunterschied zwischen den $4f^{n-1}5d^1$ -Termen, in die die Anregung der Elektronen erfolgt und den angeregten Termen, aus denen die Emission erfolgt, durch strahlungslose Prozesse überwunden.

Bei Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergängen (LMCT-Übergänge) finden elektronische Übergänge aus den Orbitalen der Liganden in Orbitale der SE^{3+} -Ionen statt ($L^m4f^n \rightarrow L^{m-1}4f^{n+1}$). Hierbei steht $4f$ für die Orbitale der Seltenerdmetallionen und L für die Orbitale der Liganden.). Da diese Übergänge nach dem Laporte-Verbot erlaubt sind, resultieren die gleichen Ergebnisse wie für $4f^{n-1}5d^1 \rightarrow 4f^n$ -Übergänge: Die Übergänge sind sehr intensiv und besitzen eine kurze Lebensdauer. Die Banden besitzen große Halbhöhenbreiten und die Lage hängt stark von Elektronegativität und nephelauxetischem Effekt ab. Seltenerdmetallionen, wie Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tm^{3+} und Yb^{3+} , also Ionen, die auch in der Oxidationsstufe +II vorliegen können, weisen LMCT-Übergänge bei niedrigen Energien auf [121].

Bei der Suche nach neuen, seltenerdotierten, lumineszierenden Verbindungen sind die folgenden Randbedingungen zu beachten: (I.) salzartiger Aufbau des farblosen Wirtsgitters, dessen Seltenerdmetallionen keine Zustände im Bereich des sichtbaren Lichts aufweisen, (II.) Dotierung mit SE^{3+} -Ionen, die Übergänge im Bereich des sichtbaren Lichts erlauben und (III.) Anregbarkeit der f-d-Übergänge durch UV-Licht. Da diese Forderungen von geeigneten Seltenerdmetallnitridocarbonaten erfüllt werden können, sollte es möglich sein, neue Luminophore im System $SE^{(1)}_2(CN_2)_3:SE^{(2)}$ zu finden. Als geeignete Wirtsgitter ($SE^{(1)}_2(CN_2)_3$) hierfür kommen theoretisch die bislang unbekanntten Verbindungen $Sc_2(CN_2)_3$ und $La_2(CN_2)_3$ sowie, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen, $Y_2(CN_2)_3$, $Gd_2(CN_2)_3$ und $Lu_2(CN_2)_3$ in Frage. Als Gäste ($SE^{(2)}$) können alle Seltenerdmetallkationen, die elektronische Übergänge im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums aufweisen, dienen.

3.8.3 Synthese von Leuchtstoffen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Versuche zur Dotierung von $Gd_2(CN_2)_3$ mit verschiedenen SE^{3+} -Ionen unternommen. Zur Synthese der Verbindungen wurde die, niedrigere Reaktionstemperaturen ermöglichende, Fluxroute gewählt. Niedrige Reaktionstemperaturen sind zur Synthese von Seltenerdmetallnitridocarbonaten sinnvoll, da die bei höheren Synthesetemperaturen zu beobachtende Vergrauung der Produkte, negative Auswirkungen

auf die Leuchtkraft hat. Als Edukte wurden nach Gleichung 9 GdCl_3 und $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$ verwendet. Um weitere Seltenerdmetallionen einzubringen, wurde ein Teil (in der Regel 5 mol%) des GdCl_3 durch andere Trichloride der Lanthanoiden ersetzt. Der in Abschnitt 3.7.9 besprochene KCl/LiCl -Flux wurde im Achatmörser innig mit den Edukten verrieben und in die Reaktionsbehälter aus Kieselglas eingefüllt.



Es wurden Versuche unternommen, die Gd-Verbindung mit Tb, Ce und Eu zu dotieren. Darüber hinaus wurde auch eine mit je 2,5 mol% Ce und Tb dotierte Verbindung hergestellt. Die Umsetzungstemperaturen bei der Bildung der jeweiligen Produkte, die im Folgenden jeweils mit der Kurzschreibweise $\text{Gd}_2(\text{CN}_2)_3:\text{SE}$ bezeichnet werden, lagen zwischen 500 und 550 °C. Die erhaltenen kristallinen Pulver wurden je zweimal mit Wasser und Aceton gewaschen und zur Synthesekontrolle mit einem Röntgen-Pulverdiffraktometer (Stoe, StadiP, Darmstadt) unter Verwendung von monochromatischer $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) untersucht. Die lumineszenzspektroskopischen Untersuchungen erfolgten in der Arbeitsgruppe von Prof. Thomas Jüstel an der FH Münster mit einem Fluoreszenzspektrometer (Edinburgh Instruments, FL 920, Spaltbreite 1,5 mm, Blitzdauer 1-10 μs).

3.8.3.1 $\text{Gd}_2(\text{CN}_2)_3:\text{Tb}$

Der Einbau der eindotierten Ionen in das Gitter der Wirtsverbindung wurde durch Untersuchungen an einer Mischungsreihe geklärt, indem durch die Variation des Tb-Gehaltes in einem Bereich von 0-100 mol% Tb mehrere Verbindungen synthetisiert wurden, deren Gitterparameter durch Indizierung der zugehörigen Röntgen-Pulverdiffraktogramme (Messbereich $10^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$, Messzeit 14 h) ermittelt wurden. Die erhaltenen Gitterparameter sind in Tabelle 17 aufgelistet. In Abbildung 46 sind die Zellvolumina gegen die nominalen Tb-Gehalte der Proben aufgetragen. Obwohl die Diffraktogramme nicht einphasig waren - neben den Reflexen von $\text{Gd}_2(\text{CN}_2)_3:\text{Tb}$ konnten schwache Reflexe von Seltenerdmetallnitriden identifiziert werden, gaben die Messungen keinen Anlass das Auftreten von Überstrukturen und einer damit verbundenen Ausordnung der Tb und Gd-Lagen anzunehmen. Da sich außerdem ein linearer Zusammenhang zwischen den Volumina und dem Gehalt an Tb ergibt, kann auf einen statistischen Einbau der Tb^{3+} -Ionen in das $\text{Gd}_2(\text{CN}_2)_3$ -Gitter geschlossen werden.

Tabelle 17: Aus Pulverdaten erhaltene Gitterparameter der dotierten Gadoliniumnitridocarbonate: $Tb_xGd_{1-x}(CN_2)_3$.

x	a/Å	b/Å	c/Å	$\beta/^\circ$	V/Å ³	Indizierte Linien
0	14,4575(2)	3,8477(4)	5,2595(5)	95,776(6)	291,1(7)	47
0,05	14,436(5)	3,8457(1)	5,2533(2)	95,763(8)	290,3(2)	20
0,10	14,4469(2)	3,8441(6)	5,2564(8)	95,790(9)	290,4(1)	24
0,20	14,431(5)	3,8417(1)	5,2589(2)	95,779(2)	290,1(3)	26
0,60	14,396(4)	3,8289(8)	5,2455(1)	95,747(2)	287,7(2)	25
1	14,354(7)	3,8160(1)	5,2360(2)	95,70(3)	285,4(3)	22

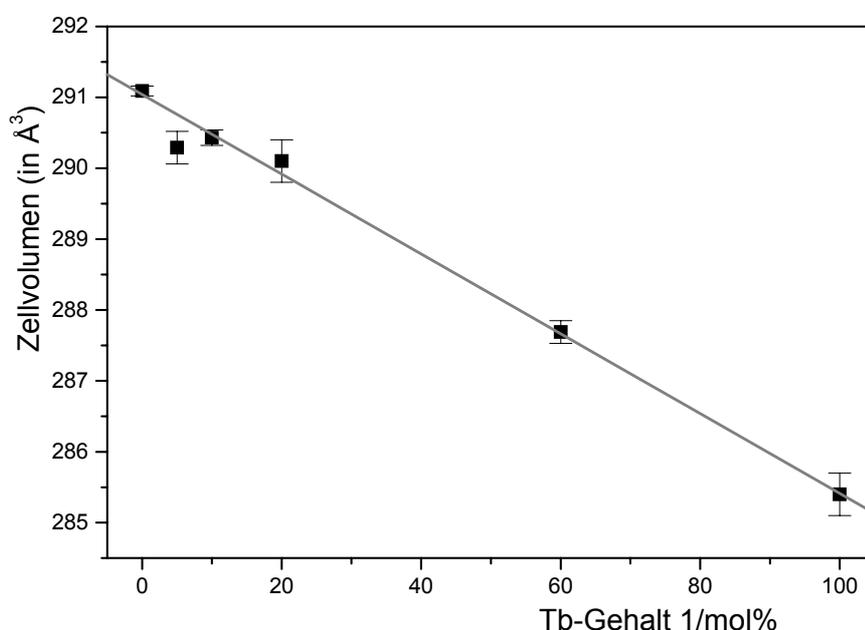


Abbildung 46: Vegardsche Gerade für terbiumdotierte Gadoliniumnitridocarbonate. Eingezeichnet sind die Zellvolumina (mit Fehlerbalken) der synthetisierten Verbindungen mit Terbiumgehalten von 0, 5, 10, 20, 60 und 100 %.

Die stärkste Abweichung von der Vegardschen Gerade zeigt das Zellvolumen bei einem Tb-Gehalt von 5 mol%. Als Ursache hierfür können Wägefehler angeführt werden, die bei kleinen Mengen an Wägegut stärker ins Gewicht fallen.

Nachdem mit 5% Tb^{3+} dotierte Proben von $Gd_2(CN_2)_3:Tb$ unter einer UV-Lampe ($\lambda = 254$ nm) gelb-grüne Lumineszenz zeigten, wurden Lumineszenzmessungen durchgeführt. Dazu wurde eine in 48 h bei 500 °C synthetisierte Probe mit einem Lichtblitz ($\lambda = 254$ nm) von 5 μ s Dauer angeregt. Die aufgezeichnete Abklingkurve (Abbildung 47)

konnte mit Gleichung 28 (siehe Abschnitt 6.4.2) angepasst werden. Die mit einer Gewichtung von je ca. 50 % erhaltenen Parameter τ_1 und τ_2 legen den Schluss nahe, dass die gemessene Probe verunreinigt war. Als mögliche Verunreinigung kommen Spuren von anderen Seltenerdmetallionen, die in den eingesetzten Seltenerdmetallhalogeniden enthalten sein können, in Frage.

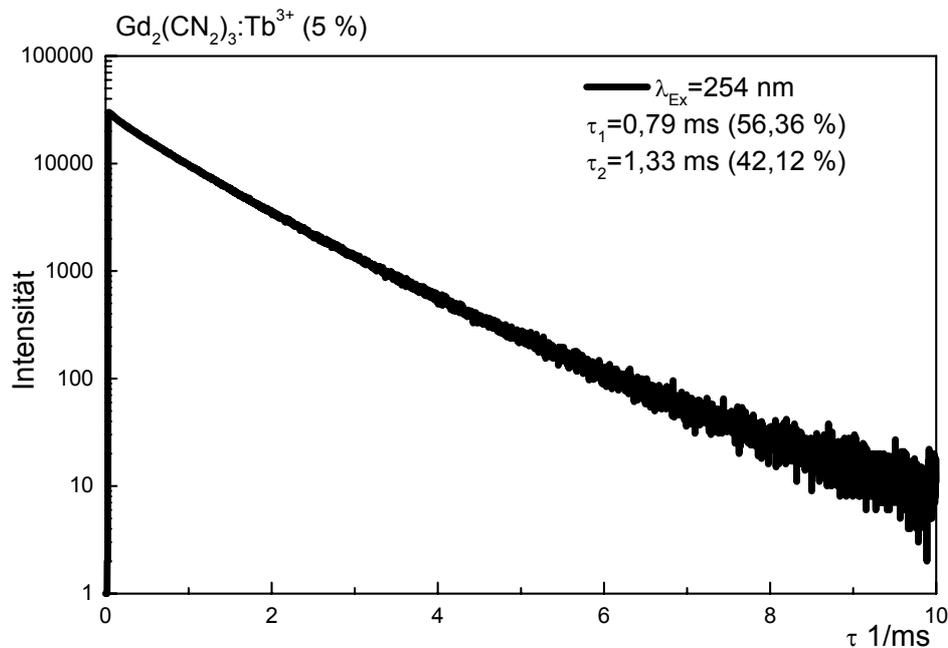


Abbildung 47: Abklingkurve von mit 5 mol% Terbium dotiertem $\text{Gd}_2(\text{CN}_2)_3$. Die Anregung erfolgte durch einen Lichtblitz von 5 μs Dauer und einer Wellenlänge von $\lambda = 254 \text{ nm}$.

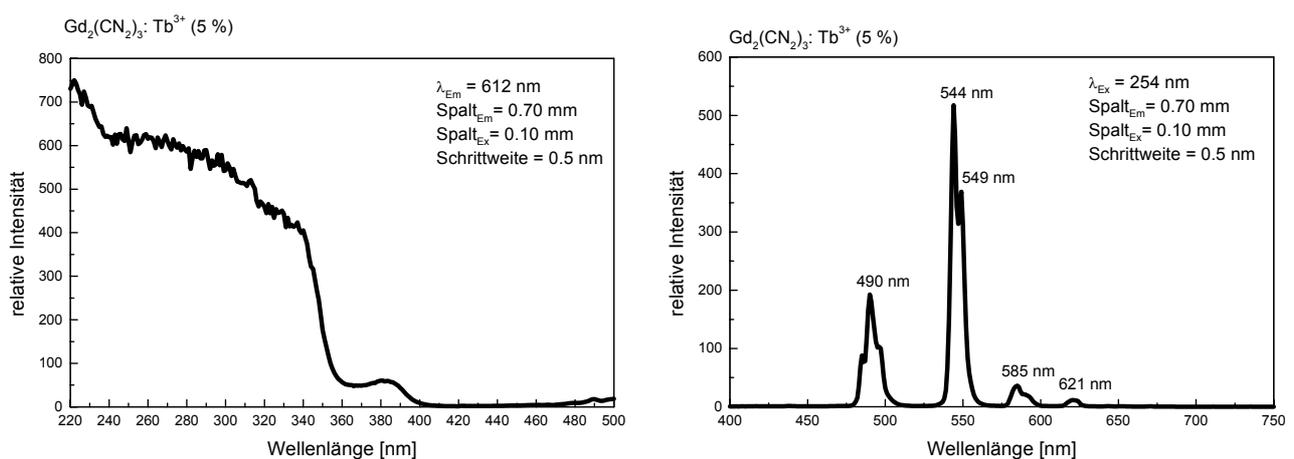


Abbildung 48: Anregungs- (*links*) und Emissionsspektrum (*rechts*) von terbiumdotiertem $\text{Gd}_2(\text{CN}_2)_3$.

Das in Abbildung 48(links) gezeigte Anregungsspektrum zeigt im Bereich von 220 bis 360 nm eine breite Bande, die den $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ -Übergängen der Elektronen der Tb^{3+} -Ionen zuzuordnen sind. Bemerkenswert dabei ist, dass die Energie der Übergänge wesentlich

geringer ist als bei $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$, dessen Tb-f-d-Übergänge bei etwa 230 nm beobachtet werden. Die Wechselwirkungen zwischen den CN_2^{2-} -Ionen und den SE^{3+} -Ionen und damit die Kristallfeldaufspaltung ist also deutlich stärker als bei dotierten Seltenerdmetallphosphaten. Die vergleichsweise schmale Bande, geringer Intensität bei ca. 380 nm könnte evtl. auf Übergänge im Wirtsmaterial, dessen Bandlücke von 4 bis 5 eV, in etwa dieser Energie entspricht, zurückzuführen sein. Das bei einer Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm aufgenommene Emissionsspektrum (Abbildung 48(rechts)) zeigt fünf schmale Banden bei rund 490, 544, 549, 585 und 621 nm. Diese lassen sich den insgesamt sieben paritätsverbotenen f-f-Übergängen (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ mit $J = 0,1,2,3,4,5,6$) zuordnen. Lediglich die Übergänge in den ${}^7\text{F}_1$ und den ${}^7\text{F}_0$ Term sind aufgrund ihrer äußerst geringen Übergangswahrscheinlichkeit im Spektrum nicht zu erkennen.

3.8.3.2 $\text{Gd}_2(\text{CN}_2)_3:\text{Eu}$

Europiumdotierte Proben von $\text{Gd}_2(\text{CN}_2)_3$ (5 mol% Eu^{3+}) wurden unter den gleichen Bedingungen wie die Proben von $\text{Gd}_2(\text{CN}_2)_3:\text{Tb}$ (550 °C; 48 h; Fluxroute) synthetisiert und gewaschen. Die erhaltenen Diffraktogramme zeigten ein sehr schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis. Die Reflexlagen waren identisch mit denen von undotiertem $\text{Gd}_2(\text{CN}_2)_3$. Bei Beleuchtung mit UV-Licht zeigten die Proben keine Lumineszenz.

3.8.3.3 $\text{Gd}_2(\text{CN}_2)_3:\text{Ce}$

Proben von $\text{Gd}_2(\text{CN}_2)_3:\text{Ce}$ wurden während einer Reaktionszeit von 60 h bei 530 °C auf dem in Gleichung 9 angegebenen Weg mit Hilfe eines Flux aus LiCl/KCl synthetisiert. Das mit 5 mol% Ce^{3+} dotierte Gadoliniumnitridocarbonat wurde als gelbliches Kristallpulver erhalten. Abbildung 49 zeigt das einphasige Pulverdiffraktogramm (Messbereich $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, Messzeit 2 h), der unter UV-Licht gelb leuchtenden Verbindung. Zusätzlich ist ein simuliertes Diffraktogramm von undotiertem $\text{Gd}_2(\text{CN}_2)_3$ eingezeichnet. Man erkennt, dass die Reflexlagen der dotierten Verbindung gegenüber denen des simulierten Diffraktogramms leicht zu kleineren Winkeln verschoben sind.

Auch eine Indizierung in der Raumgruppe $C2/m$ (No. 12), die die Gitterparameter $a = 14,481(3) \text{ \AA}$, $b = 3,8570(7) \text{ \AA}$, $c = 5,263(1) \text{ \AA}$, $\beta = 95,81(1)^\circ$ und $V = 292,4(1) \text{ \AA}^3$ lieferte, bestätigte eine Volumenzunahme der Elementarzelle durch den Einbau der größeren Ce^{3+} -Ionen. Bezogen auf das Zellvolumen der undotierten Gadoliniumverbindung betrug die Volumenzunahme ca. 0,5 %.

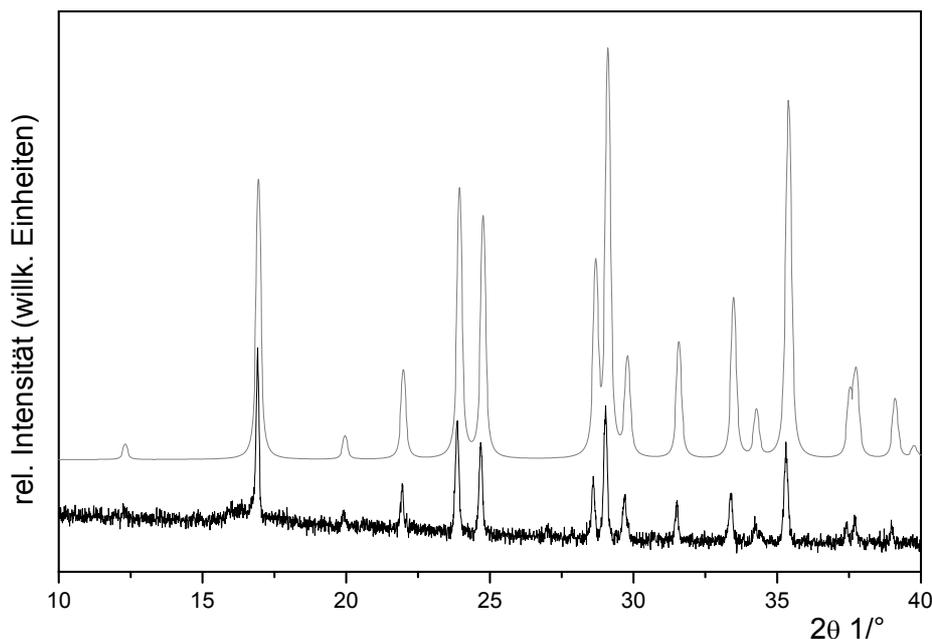


Abbildung 49: Pulverdiffraktogramm von $\text{Gd}_2(\text{CN}_2)_3:\text{Ce}$ (schwarz) und für undotiertes $\text{Gd}_2(\text{CN}_2)_3$ aus Einkristalldaten berechnetes Diffraktogramm (grau).

Das bei der spektroskopischen Untersuchung erhaltene Anregungsspektrum (siehe Abbildung 50 (links)) der Probe zeigt eine sehr intensive Bande mit einem Maximum bei rund 410 nm, die auf die 4f-5d-Übergänge der Cerionen zurückzuführen ist. Das durch Anregung mit einer Wellenlänge von 333 nm erhaltene Emissionsspektrum Abbildung 50 (rechts) unterscheidet sich deutlich von dem, für die terbiumdotierte Verbindung, erhaltenen Spektrum. Anstelle eines Linienspektrums zeigt sich beim cerdotierten Nitridocarbonat im Wellenlängenbereich von ca. 475 nm bis 625 nm nur eine, sehr breite Bande. Im Gegensatz zu den Tb^{3+} -Ionen, bei denen die Emission ausschließlich auf f-f-Übergänge zurückgeht, mischen bei den Ce^{3+} -Ionen 5d-Zustände mit den 4f-Niveaus, so dass die Emission nicht aus definierten Niveaus heraus erfolgt, sondern aus einem kontinuierlichen Band. Das Resultat einer solchen Emission kann folglich kein Linienspektrum sein sondern muss einer

Gaußverteilung folgen. Abbildung 50 (rechts) zeigt den gaußförmigen Verlauf der auf die Cerionen zurückzuführenden Emission.

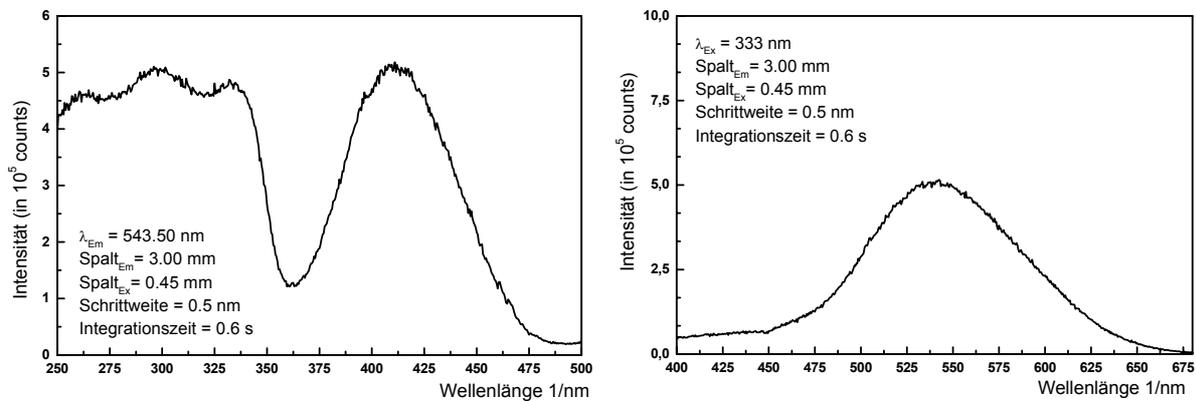


Abbildung 50: Anregungs- (*links*) und Emissionsspektrum (*rechts*) von cerdotiertem $\text{Gd}_2(\text{CN}_2)_3$.

Das Maximum der Emissionsbande geht auf zwei Übergänge zurück, die vom $^2\text{D}_{3/2}$ -Zustand (niedrigster ^2D -Zustand) ausgehen und liegt bei rund 530 nm. Das Zielniveau der Emission sind dabei zwei Spin-Bahn-Komponenten des Grundzustandes ($^2\text{F}_{7/2}$ und $^2\text{F}_{3/2}$). Da es sich bei den Übergängen um d-f-Übergänge handelt, ergibt sich durch die Wechselwirkung der d-Orbitale mit den Ionen in der Umgebung neben der großen Linienbreite aufgrund einer starken Elektronen-Phononen-Kopplung zusätzlich ein starker Stokesshift. Die Lage der Emissionsbande ist also im Gegensatz zu den Banden der f-f-Übergänge stark abhängig von der Art des Wirtsgitters. In cerdotiertem LaPO_4 beispielsweise, liegt das Maximum der Ceremission bei rund 350 nm [123].

3.8.3.4 $\text{Gd}_2(\text{CN}_2)_3:\text{Ce}/\text{Tb}$

Zur Synthese der Verbindung $\text{Gd}_2(\text{CN}_2)_3:\text{Ce}/\text{Tb}$ wurden 5 mol% des GdCl_3 durch je 2,5 mol% CeCl_3 bzw. TbCl_3 ersetzt. Die Darstellung der unter UV-Anregung gelblich leuchtenden Verbindung erfolgte in 85 h bei 500 °C. Die Analyse der Abklingkurve (Abbildung 51) mit Gleichung 28 lieferte die folgenden Parameter mit der jeweils angegebenen Gewichtung: $\tau_1 = 0,70 \text{ ms}$ (91%); $\tau_2 = 0,10 \text{ ms}$ (6%) und $\tau_3 = 0,08 \text{ ms}$ (3%). Da der Parameter τ_1 mit über 90 % eingeht, lässt sich schließen, dass die Probe nur wenig verunreinigt war. Bei Betrachtung des Anregungsspektrums (Abbildung 51) zeigen sich die breite Bande der f-d-Übergänge des Terbiums (bis ca. 350 nm) und eine schmalere Bande geringer Intensität bei ca. 375-380 nm, die vermutlich die Bandlücke des Wirtsgitters repräsentiert. Im Bereich von 400 bis 450 nm schließt sich eine weitere breite Bande, die den f-d-Übergängen des Ce^{3+} zugeordnet werden kann, an. Das mit einer Wellenlänge von 330 nm angeregte

Emissionsspektrum zeigt neben den schmalen Banden der f-f-Übergänge der Tb^{3+} -Ionen bei 489, 543, 547, 586 und ca. 620 nm eine breite überlagerte Bande mit einem Maximum bei ungefähr 580 nm, die auf die d-f-Übergänge der Ce^{3+} -Ionen zurückzuführen sind. Dies ist für Ceremissionen ein ungewöhnlich langwelliger Bereich. Die Ursache für die Verschiebung zu größeren Wellenlängen ist in der Ladungsverteilung der Anionen zu suchen: Da die Stickstoffatome der CN_2 -Einheiten eine hohe Elektronendichte aufweisen, sind sie in der Lage Ladung auf die Cerionen zu übertragen. Dadurch werden die Ce^{3+} -Ionen energetisch abgesenkt (vgl. ϵ_0 in Abbildung 44) und es tritt ein starker nephelauxetischer Effekt auf.

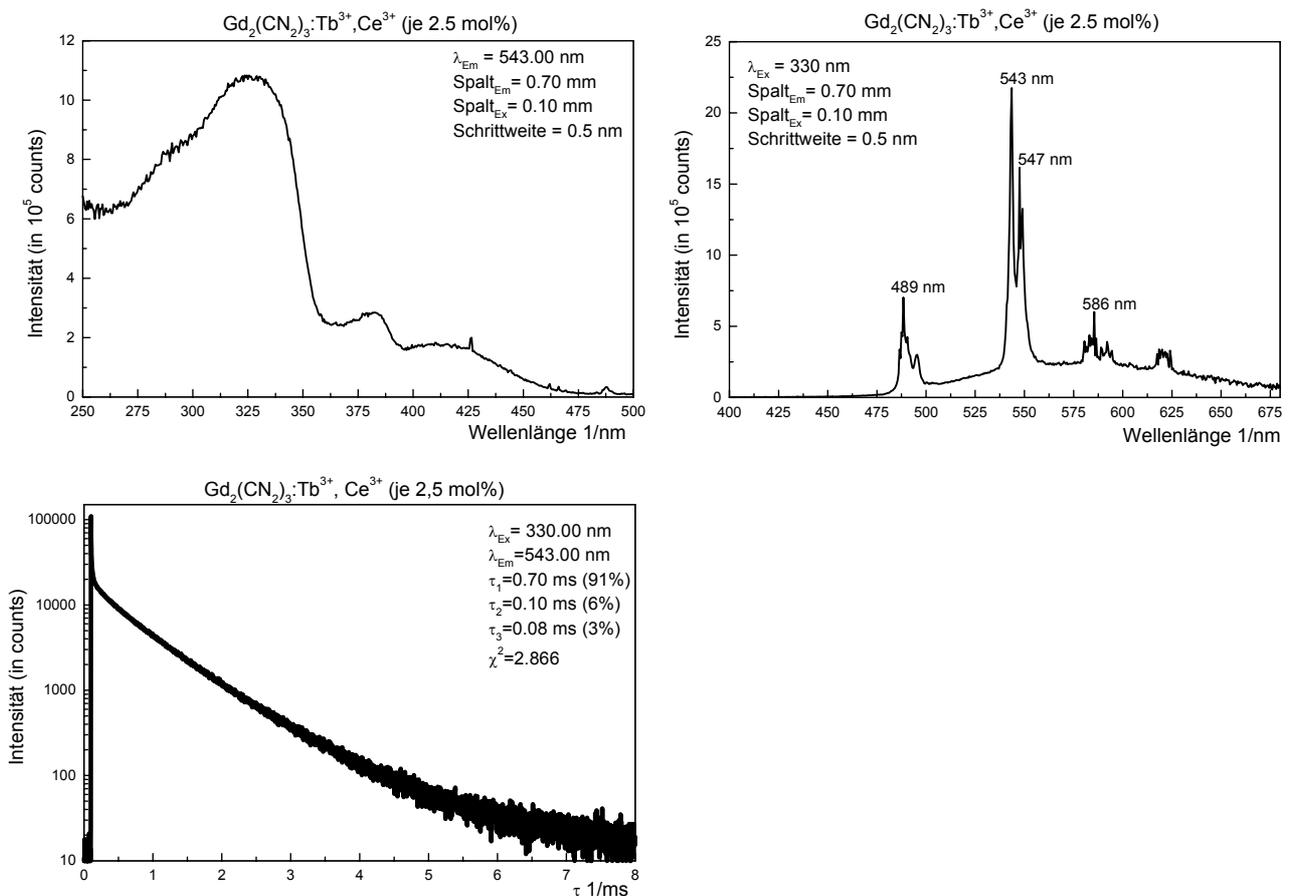


Abbildung 51: Anregungs- (*oben rechts*) und Emissionsspektrum (*oben links*) von $Gd_2(CN_2)_3:Ce/Tb$ (je 2,5 mol%). Das untere Diagramm zeigt die Abklingkurve der Tb-Emission bei einer Anregung durch einen Lichtblitz der Wellenlänge $\lambda = 330$ nm und einer Dauer von 5 μs .

3.9 Umsetzungen von ErCl_3 mit $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$ bei Anwesenheit von Li_3N

Umsetzungen von ErCl_3 mit $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$ und Li_3N im Verhältnis 3:3:3 in Kieselglasampullen lieferten bei $650\text{ }^\circ\text{C}$ (Reaktionsdauer 210 h) ein kristallines Pulver dessen Pulverdiagramm (Winkelbereich $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$; Messdauer 30 min) neben den Linien von LiCl die Linien von zwei Verbindungen zeigte (Abbildung 52). Ein Vergleich mit den Reflexlagen von $\text{Y}_2(\text{SiO}_4)(\text{CN}_2)$ [104] (vgl. auch Abschnitt 3.6) legt den Schluss nahe, dass es sich bei einer Verbindung um $\text{Er}_2(\text{SiO}_4)(\text{CN}_2)$ handelt. Eine Indizierung in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ (No. 12) für die 21 Linien verwendet wurden, lieferte die Gitterparameter $a = 12,980(6)\text{ \AA}$, $b = 3,749(2)\text{ \AA}$, $c = 5,267(3)\text{ \AA}$, $\beta = 93,92(3)^\circ$ und $V = 255,8(3)\text{ \AA}^3$. In Tabelle 18 sind neben den Lagen und Intensitäten der für die Indizierung verwendeten Reflexe, die d-Werte (beobachtet (beo.) und berechnet (ber.)) sowie die hkl-Werte der zugehörigen Netzebenen angegeben. In Abbildung 52 ist in grau ein simuliertes Pulverdiagramm von $\text{Er}_2(\text{SiO}_4)(\text{CN}_2)$ eingezeichnet. Zur Simulation wurden die aus einer Einkristallstrukturanalyse von $\text{Y}_2(\text{SiO}_4)(\text{CN}_2)$ [104] bekannten Atomlagen und die aus der Indizierung von $\text{Er}_2(\text{SiO}_4)(\text{CN}_2)$ erhaltenen Gitterparameter verwendet. Die Reflex- und Intensitätsdaten des simulierten und des gemessenen Röntgendiagramms stimmen sehr gut überein.

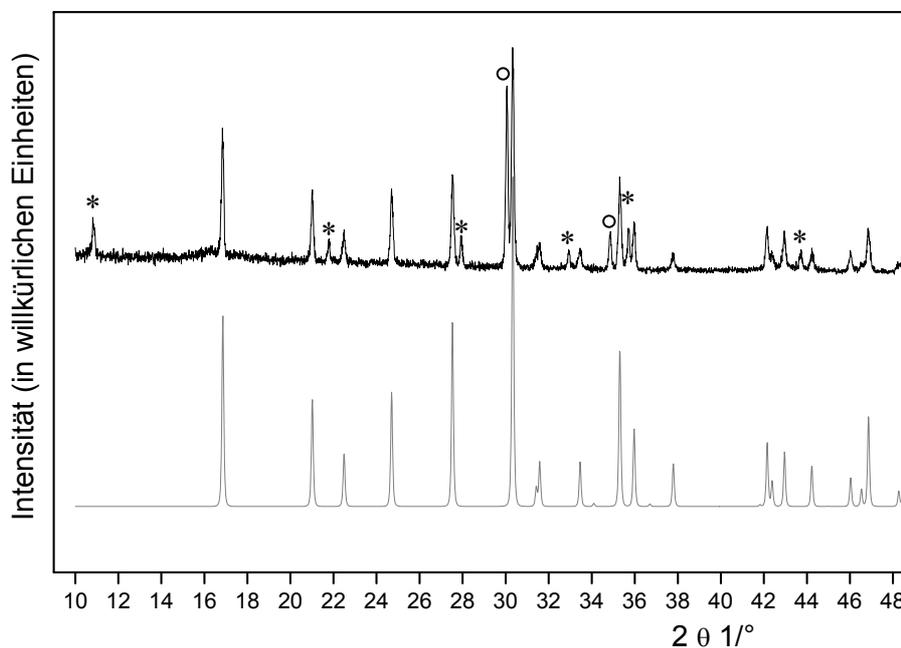


Abbildung 52: Ausschnitt aus dem Pulverdiffraktogramm des Produkts der Umsetzung von ErCl_3 mit $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$ und Li_3N im Verhältnis 3:3:3 bei $650\text{ }^\circ\text{C}$ (schwarz). In grau ist ein simuliertes Pulverdiagramm für $\text{Er}_2(\text{SiO}_4)(\text{CN}_2)$ eingezeichnet. Die Kreise markieren die Linien des als Nebenprodukt erhaltenen LiCl . Reflexe, die auf $\text{Er}_2\text{O}_2(\text{CN}_2)$ zurückzuführen sind, sind durch Sterne markiert.

Die übrigen Linien konnten durch Vergleiche mit den Reflexlagen von SE-Oxidnitridocarbonaten der Verbindung $\text{Er}_2\text{O}_2(\text{CN}_2)$ zugeordnet werden. Die Indizierung dieser Linien in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (No. 164) lieferte die Gitterparameter $a = 3,682(1) \text{ \AA}$, $c = 8,164(2) \text{ \AA}$ und $V = 95,84(4) \text{ \AA}^3$.

Eine Erhöhung der Ausbeute auf über 90 % $\text{Er}_2(\text{SiO}_4)(\text{CN}_2)$ gelang durch die zusätzliche Zugabe eines Flux aus 58,7 mol% LiCl und 41,3 mol% KCl zu den Edukten, bei ansonsten unveränderten Reaktionsbedingungen. Das Pulverdiffraktogramm (Winkelbereich $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$; Messdauer 30 min) des auf diesem Weg erhaltenen Produkts zeigte keine Linien des Oxidnitridocarbonats. In Abbildung 53 ist ein Ausschnitt aus dem Pulverdiagramm des ungewaschenen Reaktionsprodukts (Die Linien von LiCl bzw. KCl sind durch Kreise bzw. Quadrate markiert) und in grau das simulierte Diagramm von $\text{Er}_2(\text{SiO}_4)(\text{CN}_2)$ abgebildet. Die Sterne bei 29° und 36° markieren Reflexe einer unbekannt Phase.

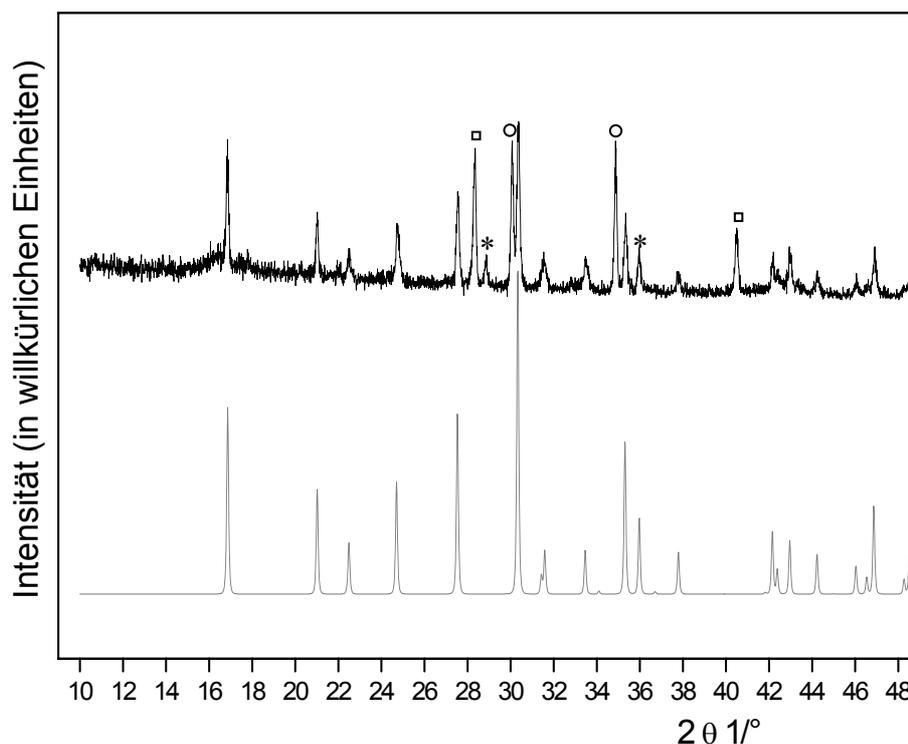


Abbildung 53: Ausschnitt aus dem Pulverdiffraktogramm des Produkts der Umsetzung von ErCl_3 mit $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$ und Li_3N im Verhältnis 3:3:3 bei 650°C bei Anwesenheit eines LiCl/KCl-Flux (schwarz). In grau ist ein simuliertes Pulverdiagramm für $\text{Er}_2(\text{SiO}_4)(\text{CN}_2)$ eingezeichnet. Kreise markieren die Linien des LiCl, Quadrate Linien von KCl. Die durch Sterne markierten Reflexe konnten nicht zugeordnet werden.

Tabelle 18: Reflexliste zur Indizierung von $\text{Er}_2(\text{SiO}_4)(\text{CN}_2)$. Winkel sind in $^\circ$, Intensitäten in % und d-Werte in Å angegeben.

Nr.	$2\theta_{\text{beo.}}$	h	k	l	$2\theta_{\text{ber.}}$	$2\theta_{\text{beo.}}-2\theta_{\text{ber.}}$	Intensität	$d_{\text{beo.}}$	$d_{\text{ber.}}$
1	16,85	0	0	1	16,86	-0,007	62,0	5,26	5,2551
2	21,03	-2	0	1	21,02	0,010	36,3	4,22	4,224
3	22,49	2	0	1	22,49	-0,002	17,6	3,95	3,9504
4	24,70	1	1	0	24,70	0,000	37,5	3,60	3,6015
5	27,54	4	0	0	27,53	0,014	44,3	3,24	3,2375
6	30,33	1	1	1	30,33	0,006	100,0	2,94	2,9448
7	31,53	3	1	0	31,58	-0,048	10,4	2,83	2,8307
8	33,48	4	0	1	33,46	0,015	12,2	2,67	2,6759
9	35,31	-3	1	1	35,31	0,003	43,5	2,54	2,5401
10	35,99	-2	0	2	35,97	0,017	20,4	2,49	2,4949
11	37,80	2	0	2	37,79	0,007	10,0	2,38	2,3788
12	42,14	-1	1	2	42,15	-0,015	18,6	2,14	2,1422
13	42,40	5	1	0	42,38	0,015	8,2	2,13	2,131
14	42,95	1	1	2	42,96	-0,005	17,0	2,10	2,1037
15	44,24	-6	0	1	44,23	0,008	12,2	2,05	2,0462
16	46,01	-3	1	2	46,03	-0,015	8,2	1,97	1,9703
17	46,85	5	1	1	46,86	-0,007	20,3	1,94	1,9372
18	48,52	0	2	0	48,52	0,000	15,4	1,87	1,8747
19	55,31	7	1	0	55,33	-0,025	8,8	1,66	1,659
20	56,72	4	2	0	56,69	0,030	14,8	1,62	1,6223
21	57,12	5	1	2	57,12	0,001	12,8	1,61	1,6114
		-7	1	1	16,86				1,6106

4. Tetracyanoborate

Tetrahalogenborate mit BF_4^- , BCl_4^- oder BBr_4^- -Ionen sind schon lange bekannt. Die Synthese der entsprechenden Pseudohalogenverbindungen mit tetraedrischen $\text{B}(\text{CN})_4^-$ -Anionen gelang erstmals in den 1970er Jahren [71] und wurde um die Jahrtausendwende erneut aufgegriffen [72, 73] vor wenigen Jahren. Begründet durch eine optimierte Synthese [74], konnten viele interessante Anwendungen für Tetracyanoboraten erschlossen werden. So sind Tetracyanoborate Edukte bei der Synthese des schwach koordinierenden $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anions [75] und des hochreaktiven Borcarbonyls $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ [76, 77]. Ausgehend von Tetracyanoboraten gelang neben der Synthese vieler neuer Salze mit z. T. faszinierenden dreidimensionalen Netzwerken [78-80], die Darstellung potentieller Leichtelementkeramiken [73] und ionischer Flüssigkeiten mit hoher Beständigkeit gegenüber Redoxreaktionen sowie großer thermischer Stabilität bei niedriger Viskosität. Diese könnten nach einer Arbeit aus dem Jahr 2006 Bedeutung als Elektrolyte in DSC-Zellen haben [81-83].

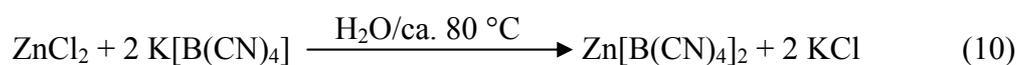
Tetracyanoborate mit einwertigen Kationen sind seit einiger Zeit bekannt. Zu nennen sind hier die Verbindungen $\text{M}[\text{B}(\text{CN})_4]$ mit $\text{M} = \text{Li}$ [124], K , Ag [71, 75], Na , Cu , Rb , Cs , Tl , $[\text{NH}_4]$ [125].

Im Jahr 2001 gelang mit der Darstellung von $\text{Hg}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ [78] erstmals die Synthese eines Tetracyanoborats mit einem zweifach geladenen Kation. Im Rahmen dieser Arbeit wurden, in einer Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Helge Willner an der Bergischen Universität Wuppertal [126], weitere Tetracyanoborate [86] mit zweiwertigen Kationen dargestellt.

4.1 $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $\text{Cd}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$

4.1.1 Synthesen

$\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ konnte erstmalig aus einer Methathesereaktion zwischen ZnCl_2 und $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ erhalten werden. Bei der nach Gleichung 10 erfolgten Umsetzung in wässriger Lösung fielen neben Kristallen von $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ auch KCl - und $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ -Kristalle an.



Die Edukte ZnCl_2 (Merck, p.a.) und $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (dargestellt aus $\text{K}[\text{BF}_4]$, LiCl und KCN [74]) wurden in je 3 ml ca. 80°C warmem Wasser gelöst und unter Rühren zusammen gegeben.

Nach langsamem Eintrocknen der farblosen Lösung bei Raumtemperatur konnten farblose, luftstabile Kristalle von $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ erhalten werden.

Eine zweite, elegantere Synthesevariante, die anstelle des Kaliumsalzes die Tetracyanoborsäure verwendet, wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Willner in Wuppertal ausgearbeitet.

Hierzu wurden in einem Becherglas 50,0 ml einer $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ wässrigen $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ -Lösung (5,00 mmol) mit 0,407 g (5,00 mmol) ZnO (Fluka, $\geq 99 \%$) versetzt und so lange bei Raumtemperatur gerührt, bis die überstehende Lösung $\text{pH} = 7$ aufwies. Das wasserklare Filtrat wurde langsam in einem Exsikkator bis zur Bildung erster Kristalle eingedampft. Nach dem Eindampfen der gesättigten Lösung (Löslichkeit $19,89 \text{ g} / 100 \text{ g H}_2\text{O}$) im Vakuum verblieb ein farbloser Rückstand von 0,659 g (91 % Ausbeute). Völlig analog gelang auch die Synthese des isotyp kristallisierenden $\text{Cd}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$.

Die Elementaranalysen mit einem Euro EA 3000 der Firma HEKAtech GmbH lieferten für C 32,2(3) % und für N 36,9(2) %. Die berechneten Werte für $\text{C}_8\text{B}_2\text{N}_8\text{Zn}$ ($M = 295,14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) betragen: C 32,56 %; B 7,33 %; N 37,97 %; Zn 22,15 % und stimmen gut mit den Analysen überein.

4.1.2 Röntgenographische Untersuchungen

a) Pulverdiffraktometrie

Röntgen-Pulverdiffraktogramme der nach Variante 2 erhaltenen Verbindungen wurden an Schichtpräparaten zwischen Mylarfolie in einem Winkelbereich von $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ (Zn-Verbindung) (Stoe Stadi-P, Ge-Monochromator, Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) (STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland) und $10^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$ (Cd-Verbindung) in Transmission aufgenommen. Während im Diffraktogramm der Cadmiumverbindung (vgl. Abbildung 54) neben den Linien von $\text{Cd}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ drei zusätzliche Reflexe ($2\theta = 21,4^\circ$; $26,4^\circ$ und $43,7^\circ$) einer unbekanntenen Verbindung auftraten, zeigte das Diffraktogramm von $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ausschließlich die Linien der Zielverbindung. Die Röntgendiagramme beider Verbindungen konnten unter Verwendung des Programmpakets WinXPow [96] in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (No. 164) indiziert werden. Dabei ergaben sich die Gitterparameter für $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ unter Verwendung von 22 Reflexen zu $a = 7,513(3) \text{ \AA}$, $c = 6,033(2) \text{ \AA}$ und $V = 294,9(2) \text{ \AA}^3$. Zur Indizierung von $\text{Cd}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ wurden 25 Reflexe verwendet. Die verfeinerten Gitterparameter betragen $a = 7,773(2) \text{ \AA}$, $c = 6,028(1) \text{ \AA}$ und $V = 315,4(1) \text{ \AA}^3$.

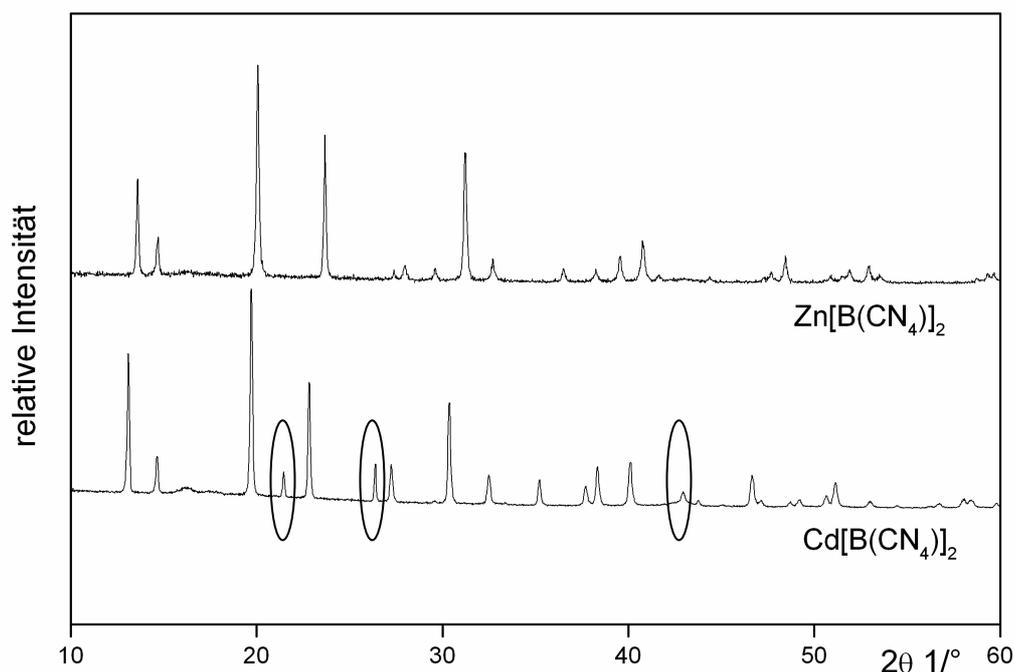


Abbildung 54: Ausschnitt aus den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen von $\text{Cd}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$. Die Kreise markieren die Reflexlagen der zusätzlichen Phase in der Probe der Cadmiumverbindung.

b) Einkristalldiffraktometrie

Die Untersuchung der Kristalle erfolgte bei Raumtemperatur mit einem Stoe IPDS (Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland) Einkristalldiffraktometer mit Mo-K_α -Strahlung. Zur Messung wurden geeignete Einkristalle von $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $\text{Cd}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ausgesucht und auf Glasfäden montiert. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch über die Flächen der Kristalle mit den Programmen X-Red [127] und X-Shape [128] der Firma Stoe (Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland). Die Strukturösungen erfolgten über direkte Methoden mit dem Programm SHELXS [98]. Mit dem Programm SHELXL [98] konnten alle Atome anisotrop verfeinert werden. $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $\text{Cd}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ kristallisieren isotyp zu $\text{Hg}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (No. 164) mit den Gitterparametern $a = 7,5092(9) \text{ \AA}$, $c = 6,0159(6) \text{ \AA}$, $V = 293,78(6) \text{ \AA}^3$ und $Z = 1$ ($\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$) bzw. $a = 7,7665(9) \text{ \AA}$, $c = 6,0160(8) \text{ \AA}$, $V = 314,26(7) \text{ \AA}^3$ und $Z = 1$ ($\text{Cd}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$).

Daten zu den Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 20 zeigt die Atomlagen sowie die äquivalent isotropen Auslenkungsparameter. Anisotrope Auslenkungsparameter listet Tabelle 21 auf. Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel sind Tabelle 22 zu entnehmen.

Tabelle 19: Daten zur Strukturverfeinerung von $\text{Cd}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$. Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

Verbindung	$\text{Cd}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$	$\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$
Molmasse (g/mol)	342,18	295,15
Kristallsystem	trigonal	trigonal
Raumgruppe	$P \bar{3}m1$ (No. 164)	$P \bar{3}m1$ (No. 164)
Gitterparameter		
a (Å)	7,7665(9)	7,5092(9)
c (Å)	6,0160(8)	6,0159(6)
V (Å ³)	314,26(7)	293,78(6)
Z	1	1
Röntgenographische Dichte (g/cm ³)	1,808	1,668
Kristallgröße (mm ³); Farbe	0,20 x 0,18 x 0,10; farblos	0,28 x 0,24 x 0,12; farblos
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	1,732	2,084
Temperatur (K)	293(2)	293(2)
F(000)	162	144
Wellenlänge (Å)	0,71073	0,71073
Gemessener Winkelbereich (°)	4,55 bis 30,27	4,62 bis 32,95
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10, -10 \leq k \leq 11, -8 \leq l \leq 8$	$-11 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 11, -9 \leq l \leq 9$
Reflexe beobachtet / unabhängig	5131 / 377	5217 / 443
Parameter; Einschränkungen	24; 0	24; 0
Goodness-of-fit an F^2	1,347	1,161
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1^a = 0,0178; wR_2^b = 0,0364$	$R_1^a = 0,0299; wR_2^b = 0,0768$
Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0,490 und -0,554	0,430 und -0,354

$$^a) R_1 = \sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right| / \sum_{hkl} |F_o|; \quad ^b) wR_2 = \sum_{hkl} w \left(|F_o|^2 - |F_c|^2 \right)^2 / \left[\sum_{hkl} w(F_o^2) \right]$$

Tabelle 20: Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter (in \AA^2) von $\text{Cd}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

Atom	Wyckoffposition	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Cd	1 <i>b</i>	0	0	$\frac{1}{2}$	0,024(1)
B	6 <i>i</i>	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,1301(4)	0,023(4)
C1	2 <i>d</i>	0,4441(2)	0,2221(1)	0,2193(2)	0,028(3)
C2	6 <i>i</i>	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	-0,1338(5)	0,032(5)
N1	2 <i>d</i>	0,2854(2)	0,1427(1)	0,2826(3)	0,038(3)
N2	2 <i>d</i>	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	-0,3227(5)	0,059(9)
Zn	1 <i>b</i>	0	0	$\frac{1}{2}$	0,023(1)
B	6 <i>i</i>	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,1444(5)	0,022(1)
C1	2 <i>d</i>	0,4361(3)	0,2181(1)	0,2347(3)	0,026(1)
C2	6 <i>i</i>	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	-0,1198(6)	0,030(1)
N1	2 <i>d</i>	0,2719(3)	0,1360(1)	0,3009(3)	0,032(1)
N2	2 <i>d</i>	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	-0,3080(6)	0,050(1)

Tabelle 21: Anisotrope Auslenkungsparameter (in \AA^2) $\text{Cd}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$. Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cd	0,021(1)	0,021(1)	0,030(1)	0	0	0,011(1)
B	0,022(1)	0,022(1)	0,024(1)	0	0	0,011(1)
C1	0,027(1)	0,026(1)	0,030(1)	-0,001(1)	0	0,013(1)
C2	0,034(1)	0,034(1)	0,028(1)	0	0	0,017(1)
N1	0,039(1)	0,027(1)	0,042(1)	-0,006(1)	-0,003(1)	0,014(1)
N2	0,073(2)	0,073(2)	0,030(1)	0	0	0,037(1)
Zn	0,020(1)	0,020(1)	0,028(1)	0	0	0,010(1)
B	0,021(1)	0,021(1)	0,024(1)	0	0	0,010(1)
C1	0,024(1)	0,025(1)	0,028(1)	0	0	0,012(1)
C2	0,031(1)	0,031(1)	0,029(1)	0	0	0,015(1)
N1	0,026(1)	0,030(1)	0,037(1)	0,001(1)	0,002(1)	0,013(1)
N2	0,060(2)	0,060(2)	0,028(1)	0	0	0,030(1)

4.1.3 Struktur

Zn[B(CN)₄]₂ und Cd[B(CN)₄]₂ kristallisieren isotyp zu Hg[B(CN)₄]₂ [78] in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$. Die nahezu tetraedrischen [B(CN)₄]⁻-Ionen sind entlang *c* in Form von Säulen angeordnet (Abbildung 55 rechts). Jeweils ein N-Atom eines Tetraeders weist auf eine Dreiecksfläche des nächsten Tetraeders (Abbildung 55 links). Die Metallionen befinden sich in Kanälen, die von je sechs Tetraedersäulen umgeben werden. Dabei entspricht der Metall—Metall-Abstand genau *c*. Die mittleren Abstände und Winkel ($d_{(B-C)} = 1,593 \text{ \AA}$; $d_{(C-N)} = 1,136 \text{ \AA}$; $\angle_{(C-B-C)} = 109,5^\circ$ für Zn[B(CN)₄]₂ bzw. $d_{(B-C)} = 1,590 \text{ \AA}$; $d_{(C-N)} = 1,134 \text{ \AA}$; $\angle_{(C-B-C)} = 109,5^\circ$ für Cd[B(CN)₄]₂) in den [B(CN)₄]⁻-Ionen stimmen gut mit den in der Literatur [125] angegebenen Werten für Tetracyanoborate mit einwertigen Kationen überein. Weitere interatomare Abstände und Winkel werden in Tabelle 22 angegeben.

Tabelle 22: Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) und Winkel (in °) in den Strukturen von Cd[B(CN)₄]₂ und Zn[B(CN)₄]₂. (Zur Nummerierung der Stickstoffatome vgl. auch Abbildung 56.) Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

Cd[B(CN) ₄] ₂		Zn[B(CN) ₄] ₂	
Cd—N1	2,323(2)	Zn—N1	2,136(2)
C1—N1	1,136(4)	C1—N1	1,139(2)
C2—N2	1,134(2)	C2—N2	1,132(5)
B—C1	1,590(2)	B—C1	1,595(2)
B—C2	1,588(4)	B—C2	1,590(5)
N1a—Cd—N1b	88,60(6)	N1a—Zn—N1b	88,39(7)
N1b—Cd—N1c	91,40(6)	N1b—Zn—N1c	91,61(7)
N1c—Cd—N1d	88,60(6)	N1c—Zn—N1d	88,39(7)
N1a—Cd—N1d	91,40(6)	N1a—Zn—N1d	91,61(7)
N1e—Cd—N1f	180,00(7)	N1e—Zn—N1f	180,00(8)
N1—C1—B	179,9(2)	N1—C1—B	179,5(2)
N2—C2—B	180,0(1)	N2—C2—B	180,00(7)
C1—B—C1	109,2(1)	C1—B—C1	109,0(1)
C2—B—C1	109,7(1)	C2—B—C1	109,9(1)

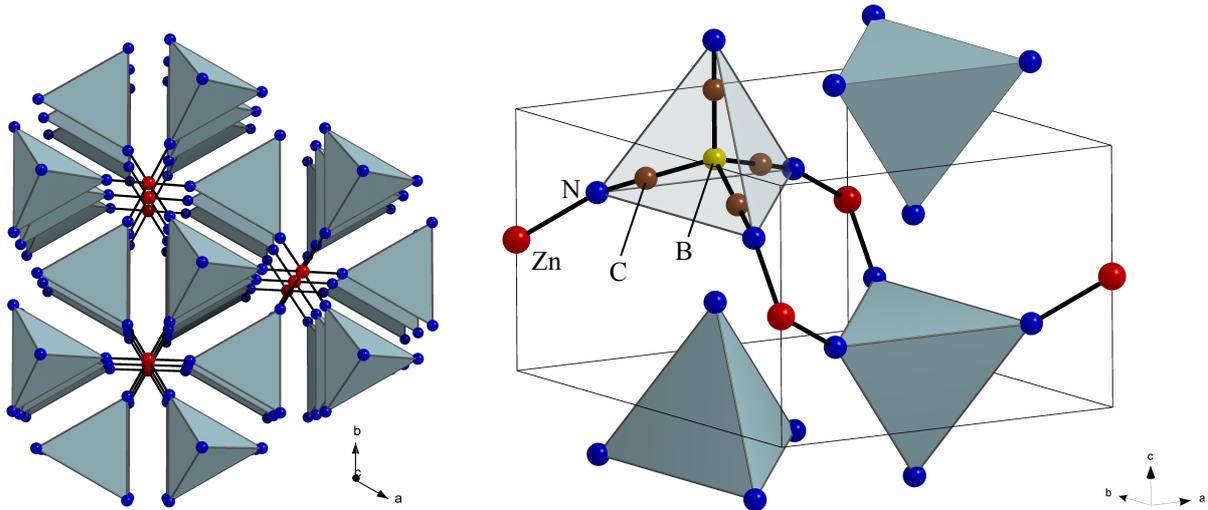


Abbildung 55: *links*: Strukturausschnitt von $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$. Blick in Richtung $[001]$. Je sechs $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Säulen umgeben die in den Zwischenräumen angeordneten Metallionen (rot). *rechts*: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$. Nur drei der vier N-Atome einer $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Einheit sind an die Metallatome koordiniert. Das vierte N-Atom ist auf eine Dreiecksfläche des nächsten Anions gerichtet.

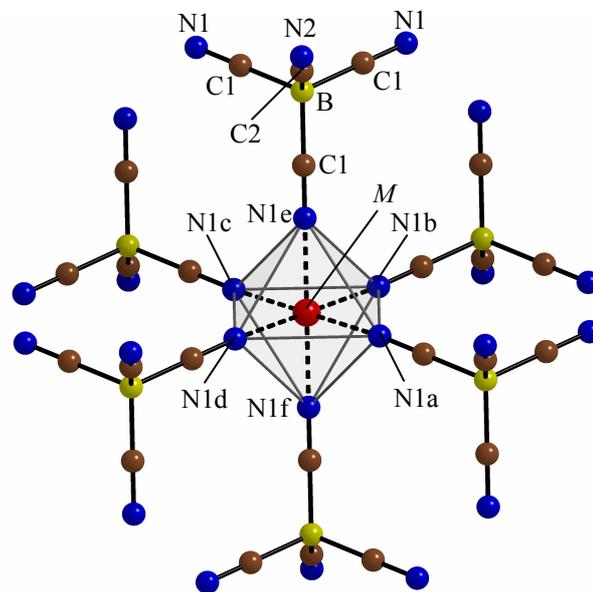


Abbildung 56: Umgebung des Metallions in den Strukturen von Cd- bzw. Zn-Tetracyanoborat.

In den beiden Verbindungen befinden sich die Metallionen auf der Lage $0,0,\frac{1}{2}$ und sind verzerrt oktaedrisch von je einem Stickstoffatom der insgesamt 6 Tetracyanoborationen umgeben (vgl. Abbildung 56). Die Metall—Stickstoffabstände betragen $2,323(2)$ Å in $\text{Cd}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ bzw. $2,136(2)$ Å in $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$, die Stickstoff-Metall-Stickstoff-Winkel sind Tabelle 22 zu entnehmen. Dabei sind nur drei N-Atome der $[\text{B}(\text{CN})_4]$ -Einheiten an Metallionen koordiniert. Somit lassen sich, im Unterschied zu den Tetracyanoboraten mit einwertigen Kationen, bei denen alle vier N-Atome an Metallionen koordiniert sind, zwei Umgebungen für die Stickstoffatome unterscheiden. Dieser Befund wird auch von den Schwingungsspektren bestätigt. Diese weisen für die Streckschwingungen, der an das Metallion koordinierten C-N-Gruppen eine höhere Schwingungsfrequenz auf als für die Schwingung der nicht koordinierten C-N-Gruppe (siehe Abschnitt 4.4).

Die Strukturen von $\text{Hg}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$, $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $\text{Cd}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ lassen sich topologisch vom CdI_2 -Typ ableiten, indem die Schwerpunkte der $[\text{B}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Ionen die I-Plätze und die Metallionen die Plätze der Cd^{2+} -Ionen einnehmen. Im rechten Schema von (Abbildung 57) sind statt der Tetracyanoborationen nur die Boratome (Schwerpunkte der $[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Einheiten) gezeichnet. Man erkennt die schichtweise Halbbesetzung der von den hexagonal dichtest gepackten Anionenschichten (A und B) gebildeten Oktaederlücken mit Metallionen. Analog zum CdI_2 -Typ ergibt sich die Schichtfolge $A\gamma B\Box, A, \dots$

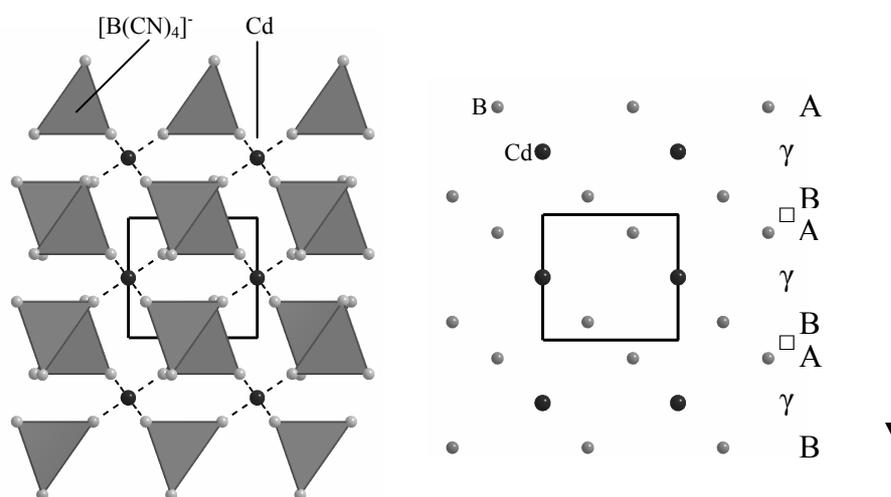
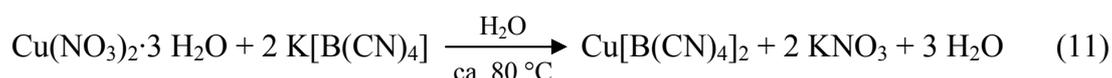


Abbildung 57: Zusammenhang zwischen den Strukturen von trigonalen Übergangsmetall-tetracyanoboraten und CdI_2 am Beispiel von $\text{Cd}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$. Das linke Bild zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Cd}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$. Die Tetracyanoborationen sind als graue Tetraeder eingezeichnet. Die Cadmiumionen werden durch schwarze Kugeln symbolisiert. Im rechten Bild sind nur die Boratome (Schwerpunkte der $[\text{B}(\text{CN})_4]$ -Einheiten) dargestellt. Die schichtweise Besetzung der Hälfte der Oktaederlücken wird durch die Kennzeichnung der Schichten (A, B) und Lücken (γ , \Box) verdeutlicht.

4.2 Cu[B(CN)₄]₂

4.2.1 Synthese

Die Synthese von Cu[B(CN)₄]₂ erfolgte, ausgehend Cu(NO₃)₂·3 H₂O und K[B(CN)₄], als Metathesereaktion in wässriger Lösung. Neben Kupfertetracyanoborat wurde als Coprodukt, analog Gleichung 11 KNO₃ erhalten.



0,0302 g (0,125 mmol) Cu(NO₃)₂·3H₂O (Fluka, p.a.) und 0,0578 g (0,375 mmol) K[B(CN)₄] wurden in je 3 ml ca. 80 °C warmem Wasser gelöst und unter Rühren zusammengegeben (Route 1). Die blaugrüne Lösung von Kupfernitrat zeigte nach Zugabe der K[B(CN)₄]-Lösung eine Farbvertiefung.

Durch Eindampfen der Lösung konnte ein Produktgemisch erhalten werden, dessen Pulverdiffraktogramm die Reflexe von KNO₃, K[B(CN)₄] und Cu[B(CN)₄]₂ zeigte. Aquamarinfarbene, luftstabile Einkristalle des Kupfer(II)tetracyanoborats konnten durch langsames Verdunsten des Wassers bei Raumtemperatur innerhalb von 10 Tagen erhalten werden.

Um das Nebenprodukt KNO₃ leicht von der Kupferverbindung abtrennen zu können, wurde das unterschiedliche Lösungsverhalten der beiden Substanzen ausgenutzt (Route 2). Dazu wurden die Edukte statt in Wasser, in je ca. 3 ml siedendem Methanol (Sdp. 65 °C) gelöst. Nach dem Zusammengeben der beiden Lösungen konnte eine Farbvertiefung beobachtet werden. Während des langsamen Verdunstens des Lösungsmittels bei Raumtemperatur konnte zuerst die Kristallisation von farblosem Kaliumnitrat beobachtet werden. Nach vollständiger Fällung des Nebenproduktes wurde die überstehende blaugrüne Lösung mit einer Pipette abgesaugt und weiter bis zur Bildung von aquamarinfarbenen Kristallen eingengt. Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm zeigte keine Fremdphasenreflexe.

Wie bei der Cd- und der Zn-Verbindung konnte auch für das Cu-Salz der von Oxid und Säure ausgehende Syntheseweg angewendet werden [86, 126].

Dazu wurden in einem Becherglas 50,0 ml einer 0,1 mol · l⁻¹ wässrigen [H₃O][B(CN)₄]-Lösung (5,00 mmol) mit 396 mg (4,99 mmol) CuO (Riedel de-Haën, 98 %) versetzt und so lange bei ca. 50 °C gerührt, bis die überstehende schwach blaue Lösung pH = 6 bis 7 aufwies. Das klare Filtrat wurde langsam in einem Exsikkator bis zur Bildung erster aquamarinblauer Einkristalle eingedampft. Nach dem Eindampfen der gesättigten Lösung (Löslichkeit

3,89 g / 100 g H₂O) im Vakuum verblieb ein hellblauer Rückstand von 0,662 g Cu[B(CN)₄]₂ (90 % Ausbeute).

Die Elementaranalysen für Proben der Verbindung ergaben einen Kohlenstoffgehalt von 32,7(3) %, der Stickstoffgehalt wurde zu 37,4(2) % bestimmt. Eine Berechnung der theoretischen Massenanteile für C₈B₂N₈Cu (M = 293,31 g · mol⁻¹) ergab die folgenden Sollwerte: C = 32,76 %; B = 7,37 %; N = 38,20 %; Cu = 21,67 %, welche in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten sind.

4.2.2 Röntgenographische Untersuchungen

a) Pulverdiffraktometrie

Das Pulverdiffraktogramm der nach Route 3 erhaltenen Kupferverbindung, in einem Winkelbereich von $3^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$ mit einer Messzeit von 10 h aufgenommen, zeigte bei $21,5^\circ$ und $26,5^\circ$ zwei schwache Linien, die nicht zugeordnet werden konnten. Mithilfe des Programmsystems WinXPow konnten die restlichen Reflexe monoklin in der Raumgruppe C2/m (No. 12) mit $a = 13,210(3) \text{ \AA}$, $b = 7,299(2) \text{ \AA}$, $c = 6,030(1) \text{ \AA}$, $\beta = 92,96(2)^\circ$ und $V = 580,6(3) \text{ \AA}^3$ indiziert werden. Abbildung 58 verdeutlicht die gute Übereinstimmung zwischen dem aufgenommenen Pulverdiffraktogramm und einem mit Hilfe der Daten aus der Einkristallstrukturanalyse simulierten Pulverdiffraktogramm.

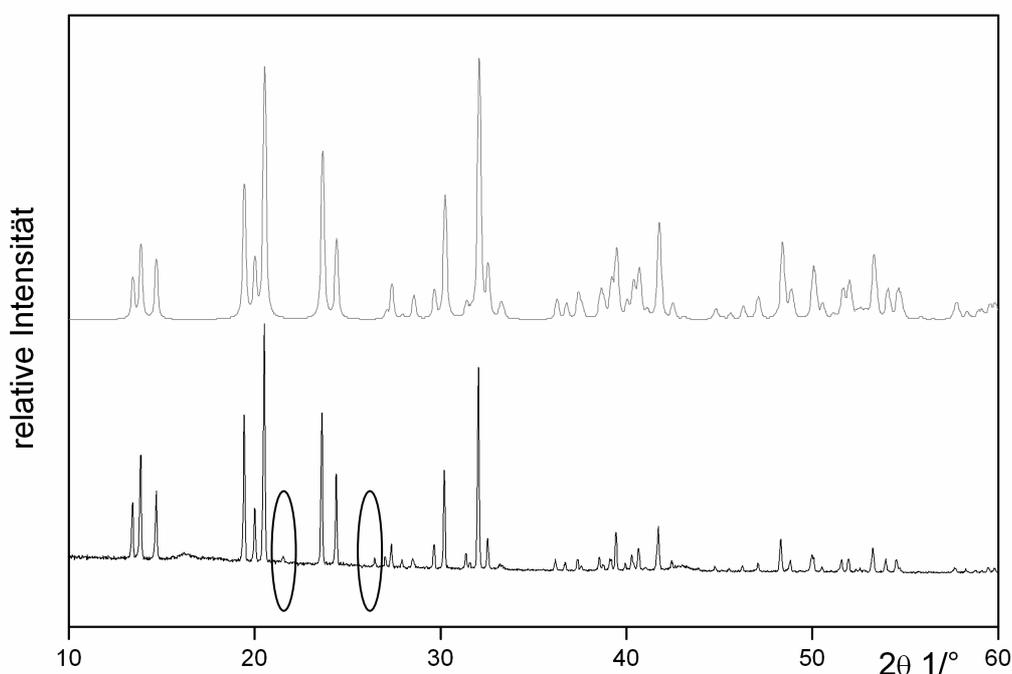


Abbildung 58: Pulveraufnahme von Cu[B(CN)₄]₂. Mit Kreisen sind die beiden Fremdphasenreflexe bei $21,5^\circ$ und $26,5^\circ$ markiert. Durch die graue Linie werden die anhand von Einkristalldaten simulierten Reflexlagen und -intensitäten repräsentiert.

b) Einkristalldiffraktometrie

Die Untersuchung der Kristalle erfolgte bei Raumtemperatur. Dazu wurden geeignete Einkristalle von $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ausgesucht und zur Aufnahme eines Intensitätsdatensatzes auf Glasfäden montiert. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch über die Flächen der Kristalle mit den Programmen X-Red [127] und X-Shape [128] der Firma Stoe (Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland). Eine Indizierung der gemessenen Reflexe ergab eine monokline Zelle mit den Gitterparametern $a = 13,185(3) \text{ \AA}$, $b = 7,2919(9) \text{ \AA}$, $c = 6,029(1) \text{ \AA}$, $\beta = 93,02(2)^\circ$ und $V = 578,9(2) \text{ \AA}^3$. Die Strukturlösung in der Raumgruppe $C2/m$ (No. 12) erfolgte mittels direkter Methoden mit dem Programm SHELX [98]. Die Strukturverfeinerung mit dem Programm SHELXL [98] konvergierte zu $R_1 = 2,26 \%$ und $wR_2 = 6,14 \%$. Alle Atome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Daten der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 23 zusammengefasst. Tabelle 24 zeigt die Atomlagen sowie die äquivalent isotropen Auslenkungsparameter. Anisotrope Auslenkungsparameter werden in Tabelle 25 aufgelistet. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 26 angegeben.

Tabelle 23: Daten zur Strukturverfeinerung von $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$. Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

Summenformel	$\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$
Molmasse (g/mol)	293,32
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$C 2/m$ (No. 12)
Gitterparameter	
a (Å)	13,185(3)
b (Å)	7,2919(9)
c (Å)	6,029(1)
β (°)	93,02(2)
V (Å ³)	578,9(2)
Z	2
Röntgenographische Dichte (g/cm ³)	1,683
Kristallgröße (mm ³); Farbe	0,34 x 0,28 x 0,14; aquamarinblau
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	1,880
Temperatur (K)	293(2)
F(000)	286
Wellenlänge (Å)	0,71073
Gemessener Winkelbereich (°)	3,19 bis 28,05
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17, -9 \leq k \leq 9, -7 \leq l \leq 7$
Reflexe beobachtet / unabhängig	4240 / 734
Variierte Parameter	53
Goodnes-of-fit an F^2	1,150
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1^a = 0,0226; wR_2^b = 0,0614$
Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0,370 und -0,230

$$^a) R_1 = \sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| / \sum_{hkl} |F_o| \right|; \quad ^b) wR_2 = \sum_{hkl} w \left(|F_o|^2 - |F_c|^2 \right)^2 / \left[\sum_{hkl} w (F_o^2) \right]$$

Tabelle 24: Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter (in \AA^2) von $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

Atom	Wyckoffposition	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Cu	$2c$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,021(1)
B	$4i$	0,3345(2)	0	0,1466(3)	0,020(1)
C1	$8j$	0,3902(1)	0,1778(2)	0,2470(2)	0,022(1)
C2	$4i$	0,3387(2)	0	0,1166(3)	0,027(1)
C3	$4i$	0,7199(2)	$\frac{1}{2}$	0,2148(3)	0,024(1)
N1	$8j$	0,57025(9)	0,6967(2)	0,6800(2)	0,025(1)
N2	$4i$	0,3412(2)	0	0,3037(4)	0,049(1)
N3	$4i$	0,6383(2)	$\frac{1}{2}$	0,2645(4)	0,035(1)

Tabelle 25: Anisotrope Auslenkungsparameter (in \AA^2) von $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$. Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cu	0,0228(2)	0,0138(2)	0,0264(2)	0	-0,0045(1)	0
B	0,0204(9)	0,017(1)	0,0209(9)	0	-0,0007(7)	0
C1	0,0224(6)	0,0197(8)	0,0238(6)	0,0012(5)	-0,0004(5)	0,0013(5)
C2	0,033(1)	0,022(1)	0,0253(9)	0	0,0015(7)	0
C3	0,0243(9)	0,020(1)	0,0269(9)	0	0,0002(7)	0
N1	0,0262(6)	0,0198(7)	0,0299(6)	-0,0013(5)	-0,0022(5)	-0,0003(5)
N2	0,072(2)	0,048(2)	0,029(1)	0	0,006(1)	0
N3	0,0271(9)	0,034(1)	0,043(1)	0	0,0050(8)	0

4.2.3 Struktur

In der Struktur von $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ sind die $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Ionen ebenfalls in Form von Säulen entlang c gestapelt. Wie bei der Zn- und der Cd-Verbindung liegen auch die Cu^{2+} -Ionen im Zentrum von Kanälen, die von sechs Anionensäulen gebildet werden (Abbildung 59). Dabei entspricht der Cu—Cu-Abstand mit 6,029(1) \AA dem Gitterparameter c (weitere interatomare Abstände und Winkel sind in Tabelle 26 aufgelistet). Analog zu den trigonal primitiv kristallisierenden Verbindungen zeigt je eines der vier Stickstoffatome der Anionen auf eine Dreiecksfläche des benachbarten Tetraeders. Die restlichen drei Stickstoffatome sind an verschiedene Kupferionen koordiniert, so dass sich für Cu^{2+} eine verzerrt oktaedrische Umgebung ergibt. Ursache der Verzerrung ist der Jahn-Teller-Effekt des Cu^{2+} -Ions wodurch, im Gegensatz zur Zn-Verbindung zwei verschiedene Metall-Stickstoff-Abstände

$d_{(\text{Cu}-\text{N})_{\text{basal}}} = 2,00(1) \text{ \AA}$ und $d_{(\text{Cu}-\text{N})_{\text{apikal}}} = 2,37(2) \text{ \AA}$ auftreten. Es resultiert also eine Streckung entlang der Linie N(3a)—Cu—N(3b) (vgl. Abbildung 60). Diese wird auch durch die Ergebnisse der schwingungsspektroskopischen Untersuchung (Abschnitt 4.4) bestätigt.

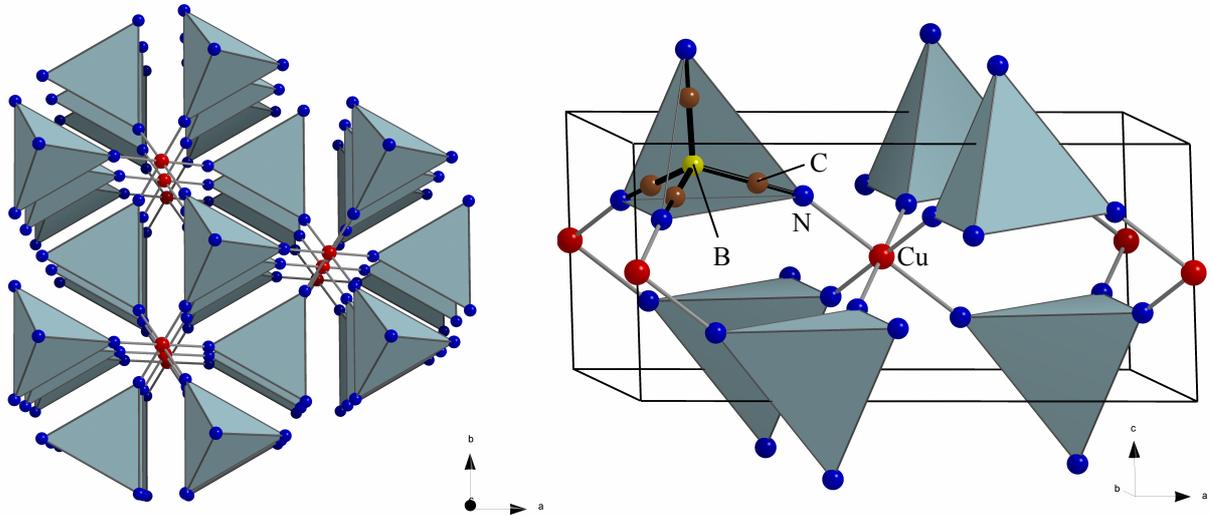


Abbildung 59: *links*: Blick auf die Struktur von $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ aus c -Richtung. In Kanälen die aus je sechs $[\text{B}(\text{CN})_4]$ -Säulen gebildet werden, liegen Ketten aus Cu^{2+} -Ionen. *rechts*: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$. Die monokline Elementarzelle wird durch schwarze Linien verdeutlicht. Man erkennt die Verzerrung des Koordinationspolyeders, aus N-Atomen, um das zentrale Kupferion.

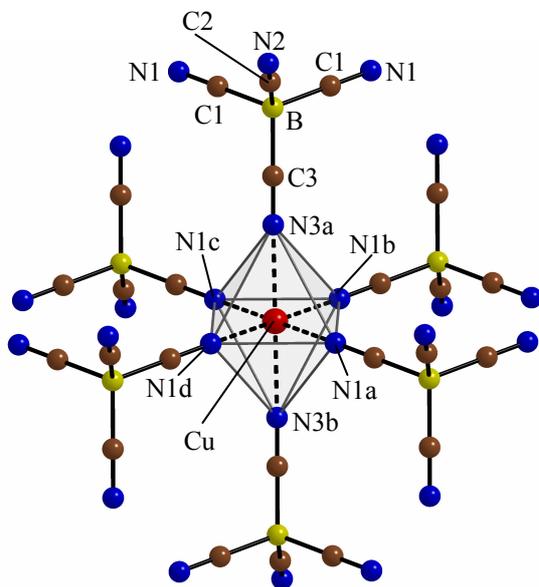


Abbildung 60: Umgebung des Cu^{2+} -Ions in der Struktur von $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$. Die gestrichelten Linien verdeutlichen die unterschiedlichen Abstände zwischen dem Kupferion und den Stickstoffatomen innerhalb des gestreckten Oktaeders.

Tabelle 26: Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) und Winkel (in °) in der Struktur von $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$. Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

Cu—N1	2,00(1)	N1a—Cu—N1b	88,16(5)
Cu—N3	2,37(2)	N1b—Cu—N1c	91,84(5)
		N1a—Cu—N3a	91,37(3)
B—C1	1,594(6)	N1b—Cu—N3a	88,63(3)
B—C2	1,591(3)	N1a—Cu—N1c	180,00(5)
B—C3	1,588(8)	N3a—Cu—N3b	180,00(6)
C1—N1	1,131(4)	C1—B—C1	108,90(7)
C2—N2	1,130(3)	C2—B—C1	109,85(4)
C3—N3	1,132(6)	C3—B—C1	109,12(5)
		C3—B—C2	110,0(2)
N1a—N1b	2,78(3)		
N1b—N1c	2,869(2)	N1—C1—B	179,4(1)
N1a—N3a	3,135(6)	N2—C2—B	179,7(2)
N1a—N3b	3,06(2)	N3—C3—B	179,7(2)
N1b—N3a	3,06(2)		
N1b—N3b	3,135(6)	C1—N1—Cu	169,7(1)
		C3—N3—Cu	158,6(2)
N1a—Cu	2,00(1)		
N1b—Cu	2,00(1)		
N1c—Cu	2,00(1)		
N1d—Cu	2,00(1)		
N3a—Cu	2,37(2)		
N3b—Cu	2,37(2)		

Zwischen den trigonal primitiven Strukturen von Hg-, Cd- und $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und der monoklinen Kristallstruktur von $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ besteht eine enge Verwandtschaft, die nicht nur durch den Vergleich der Anordnung der Ionen in der Struktur, sondern auch aus dem Vergleich der Elementarzellen offenkundig wird. Die monokline ($C2/m$) Kristallstruktur der Kupferverbindung entspricht einer Überstruktur der trigonalen ($P\bar{3}m1$) Struktur die von der Quecksilber-, der Cadmium- bzw. der Zinkverbindung gebildet wird. Gemäß der Transformation $a_{\text{mono}} \approx \sqrt{3} a_{\text{trig}}$, $b_{\text{mono}} \approx b_{\text{trig}}$, $c_{\text{mono}} \approx c_{\text{trig}}$ mit dem resultierenden Winkel $\beta_{\text{mono}} \approx 90^\circ$ kann die monokline Elementarzelle aus der trigonalen Zelle abgeleitet werden kann.

4.2.4 Magnetische Messung

Die Untersuchung der Kupferverbindung erfolgte mit einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design MPMS) an einer Pulverprobe. Dazu wurden 51,2 mg $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und Baumwollwatte in eine Gelatinekapsel gegeben und in einem Temperaturbereich von $5 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ bei einem magnetischen Feld von 500 G untersucht. Die erhaltenen Werte wurden mit Gleichung 15 um die diamagnetischen Anteile von Kapsel und Watte korrigiert (vgl. auch Abschnitt 6.4.1). Mithilfe der korrigierten Werte wurde nach Gleichung 17 (Abschnitt 6.4.1) die Molsuszeptibilität (χ_{mol}) errechnet. Abbildung 61 (links) zeigt den Verlauf der Molsuszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur. Im rechten Diagramm wurde die inverse Molsuszeptibilität ($1/\chi_{\text{mol}}$) gegen die Temperatur aufgetragen.

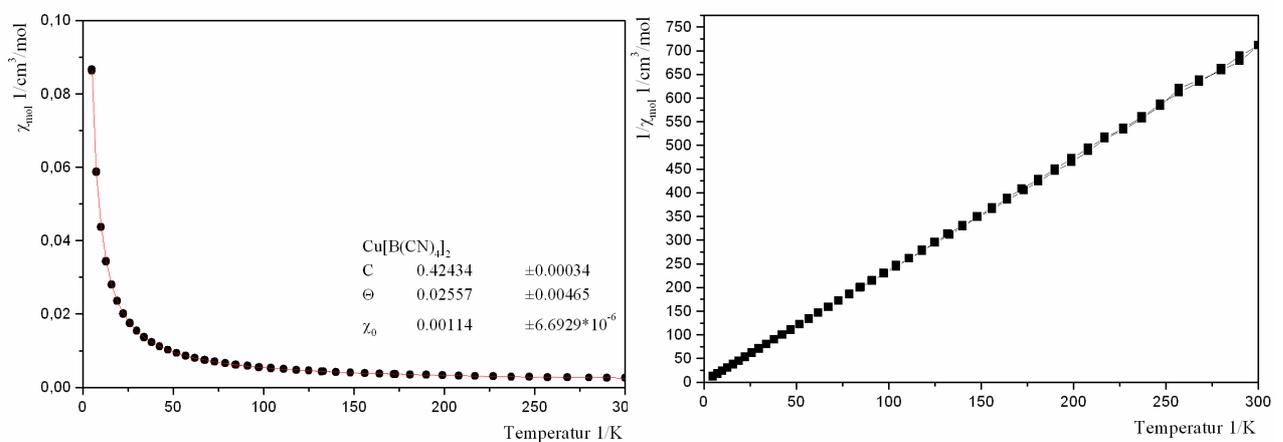


Abbildung 61: Magnetische Messung von $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ bei $H = 500 \text{ G}$. *links*: Auftragung von χ_{mol} gegen T . *rechts*: Auftragung von $1/\chi_{\text{mol}}$ gegen T

Die aus der Auftragung von χ_{mol} gegen die Temperatur erhaltene Messkurve (Abbildung 61) zeigt einen hyperbolischen Verlauf, der durch Gleichung 19 (vgl. auch Abschnitt 6.4.1) angepasst werden kann.

Die variierten Parameter (C , Θ und χ_0) sind in Abbildung 61 angegeben. Da Θ mit nur 0,26 K sehr klein ist und daher in erster Näherung vernachlässigt werden kann, geht Gleichung 19 bei gleichzeitiger Vernachlässigung von χ_0 ins Curiegesetz (vgl. Gleichung 21 in Abschnitt 6.4.1) über. Bei der Auftragung von $1/\chi_{\text{mol}}$ gegen die Temperatur (Abbildung 61 (rechts)) ergibt sich eine Ursprungsgerade, die nach den eben gemachten Vernachlässigungen durch eine Gleichung der Form $\chi_{\text{mol}} = T/C$ beschrieben werden kann. Damit verhält sich $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ also wie ein idealer Paramagnet. Die Messungen zeigen keinerlei Anzeichen für magnetische Kopplungen. Unter Verwendung von Gleichung 22 ergibt sich aus der Messung

($C = 0,42434$) ein magnetisches Moment (μ_{exp}) von $1,84 \mu_{\text{B}}$. Dies entspricht in etwa dem nach der spin-only Formel (Gleichung 25) zu erwartenden Wert von $1,73 \mu_{\text{B}}$ für Cu^{2+} .

4.3 $\text{Mn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4.3.1 Synthese

Die Synthese von $\text{Mn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erfolgte ausgehend von MnCO_3 (Merck, p.a.) und $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ in verdünnter HCl . Nach langsamem Einengen des Lösungsmittels konnte röntgenographisch neben $\text{Mn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ KCl nachgewiesen werden. Auch die Umsetzung von $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Merck, p.a.) mit $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$, nach Gleichung 12, in wässriger Lösung lieferte, nach langsamem Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur, neben KCl und $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$, Kristalle von $\text{Mn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Um größere Mengen von $\text{Mn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ rein darzustellen wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Helge Willner die schon bei der Cd-, Zn- und Cu-Verbindung erfolgreiche Syntheseroute, die von Tetracyanoborsäure und Mn-Metall ausgeht, angewendet.

4.3.2 Röntgenographische Untersuchung

a) Pulverdiffraktometrie

Ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Manganverbindung wurde an einem Schichtpräparat zwischen Mylarfolie in einem Winkelbereich von $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ mit einer Messzeit von 10 h aufgenommen. Mit Hilfe des Programmpakets WinXPow konnte das Diffraktogramm unter Auslassung von drei schwachen Linien ($2\theta = 19,9^\circ$, $30,8^\circ$ und $37,6^\circ$) tetragonal in der Raumgruppe $I\bar{4}2d$ (No. 122) indiziert werden. Die Gitterparameter konnten zu $a = 12,4640(7) \text{ \AA}$, $c = 9,2996(6) \text{ \AA}$ und $V = 1444,7(2) \text{ \AA}^3$ verfeinert werden. Abbildung 62 stellt das gemessene Pulverdiffraktogramm dem mithilfe von Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm gegenüber. Die Diffraktogramme zeigen bezüglich des Reflexmusters und der gefundenen Linienintensitäten große Übereinstimmung.

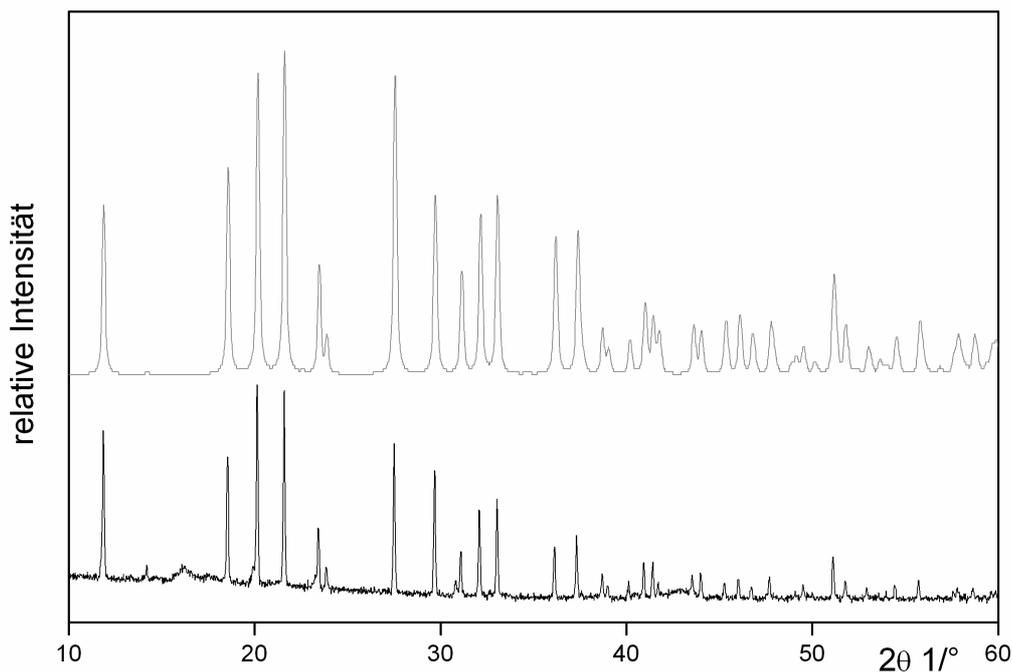


Abbildung 62: Gemessenes (schwarz) und simuliertes (grau) Pulverdiffraktogramm von $\text{Mn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

b) Einkristalldiffraktometrie

Zur Einkristallstrukturbestimmung bei Raumtemperatur wurde ein geeigneter Kristall ausgesucht und auf einen Glasfaden montiert. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm SHELXS [98]. Die Verfeinerung der Struktur mit dem Programm SHELXL [98] konvergierte zu $R_1 = 0,0292$ und $wR_2 = 0,0636$ und lieferte eine tetragonale Zelle ($I \bar{4}2d$ (No. 122) mit $a = 12,453(1) \text{ \AA}$, $c = 9,287(1) \text{ \AA}$, $V = 1440,2(3) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$. Weitere Daten zur Kristallstrukturanalyse sind in Tabelle 27 angegeben. Die Tabelle 28 und Tabelle 29 geben Atomlagen, äquivalent isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter an.

Tabelle 27: Daten zur Strukturverfeinerung von $\text{Mn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

Summenformel	$\text{Mn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Molmasse (g/mol)	320,75
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	$I \bar{4} 2 d$ (No. 122)
Gitterparameter	
a (Å)	12,453(1)
c (Å)	9,287(1)
V (Å ³)	1440,2(3)
Z	4
Röntgenographische Dichte (g/cm ³)	1,479
Kristallgröße (mm ³); Farbe	0,32 x 0,26 x 0,18; farblos
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0,930
Temperatur (K)	293(2)
F(000)	636
Wellenlänge (Å)	0,71073
Gemessener Winkelbereich (°)	$3,27 \leq 2\theta \leq 30,43$
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 17, -13 \leq l \leq 13$
Reflexe beobachtet / unabhängig	14339 / 1091
Variierte Parameter	53
Goodnes-of-Fit an F ²	1,048
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1^a = 0,0292; wR_2^b = 0,0636$
Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0,443 und -0,181

$$^a) R_1 = \sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| / \sum_{hkl} |F_o| \right|; \quad ^b) wR_2 = \sum_{hkl} w \left(|F_o|^2 - |F_c|^2 \right)^2 / \left[\sum_{hkl} w (F_o^2) \right]$$

Tabelle 28: Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) von $\text{Mn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Mn	1/2	1	1/4	0,023(1)
B	0,2875(2)	3/4	0,6250	0,025(1)
C1	0,3594(1)	0,8021(1)	0,7482(2)	0,029(1)
C2	0,2101(1)	0,8406(1)	0,5613(2)	0,028(1)
N1	0,4077(1)	0,8424(1)	0,8369(2)	0,043(1)
N2	0,1499(1)	0,9022(1)	0,5211(2)	0,033(1)
O	1/2	1	0,0199(1)	0,051(1)

Tabelle 29: Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å²) von Mn[B(CN)₄]₂ · 2H₂O. Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn	0,023(1)	0,023(1)	0,022(1)	0	0	0
B	0,023(1)	0,026(1)	0,027(1)	-0,003(1)	0	0
C1	0,028(1)	0,029(1)	0,031(1)	0,002(1)	0,002(1)	-0,004(1)
C2	0,025(1)	0,029(1)	0,030(1)	-0,005(1)	0,002(1)	0,000(1)
N1	0,047(1)	0,044(1)	0,037(1)	-0,002(1)	-0,009(1)	-0,013(1)
N2	0,030(1)	0,032(1)	0,038(1)	-0,004(1)	0,001(1)	0,005(1)
O	0,077(1)	0,055(1)	0,021(1)	0	0	-0,040(1)

4.3.3 Struktur

In der tetragonalen Struktur von Mn[B(CN)₄]₂ · 2H₂O werden die Mn²⁺-Ionen von je vier verzerrt tetraedrischen [B(CN)₄]⁻-Ionen und zwei Wassermolekülen koordiniert, so dass sich für das Metall eine verzerrt oktaedrische Umgebung ergibt (Abbildung 64). Die C—B—C-Winkel innerhalb der [B(CN)₄]⁻-Einheiten variieren zwischen 111,5(2) ° und 105,8(2) ° und unterscheiden sich damit deutlich von den C—B—C Winkeln in den Anionen der Zn- und der Cu-Verbindung (ca. 109 °).

Im Unterschied zu den vorgestellten Zn- und Cu-Verbindungen sind die Anionen bei der Mn-Verbindung nur noch über zwei Stickstoffatome an benachbarte Metallatome koordiniert. Die Stapelung der Anionen zu Säulen entlang *c* folgt nicht mehr dem aus der Zn- und der Cu-Verbindung bekannten Motiv. Die nicht ans Metall koordinierten N-Atome der Anionen zeigen nicht mehr auf die Grundfläche des nächsten [B(CN)₄]-Tetraeders (Abbildung 63). Dadurch verdrehen sich die tetraedrischen Anionen der Säulen gegeneinander.

Immer vier solcher Anionensäulen bilden röhrenförmige Hohlräume, die von Mn²⁺-Ionen besetzt werden. Je zwei Sauerstoffatome der Wassermoleküle liegen zwischen den Mn²⁺-Ionen und separieren diese voneinander, so dass in den Kanälen die Abfolge ...O, Mn, O, O, Mn, O... resultiert. Während der Mn—O-Abstand 2,137(1) Å beträgt, sind zwei Metallionen 9,287(1) Å (≡ *c*) voneinander entfernt. Weitere Abstände und Winkel sind in Tabelle 30 aufgelistet.

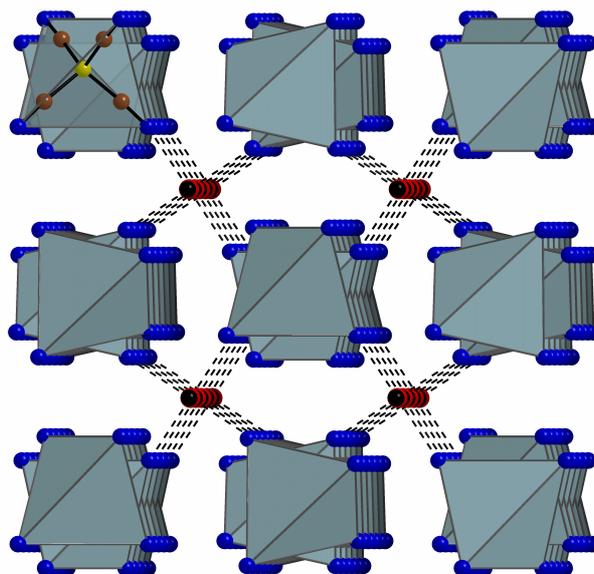


Abbildung 63: Strukturausschnitt von $\text{Mn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus c -Richtung. Blaue Kugeln repräsentieren Stickstoffatome, braune Kohlenstoffatome, gelbe Boratome, schwarze Sauerstoffatome und rote Manganionen. Die Wasserstoffatome des Wassers sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeichnet.

Tabelle 30: Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) und Winkel (in °) in der Struktur von $\text{Mn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

Mn—N2	2,237(1)
Mn—O	2,137(1)
C1—N1	1,137(2)
C2—N2	1,136(2)
C1—B1	1,591(2)
C2—B1	1,597(2)
O—Mn—N2a	95,02(4)
O—Mn—N2b	84,98(4)
N2a—Mn—N2b	90,438(7)
N2—Mn—N2	169,97(7)
O—Mn—O	180,0
N1—C1—B1	177,2(2)
N2—C2—B1	175,6(2)
C1—B1—C1	111,5(2)
C1a—B1—C2a	108,56(7)
C1a—B1—C2b	111,16(8)
C2—B1—C2	105,8(2)

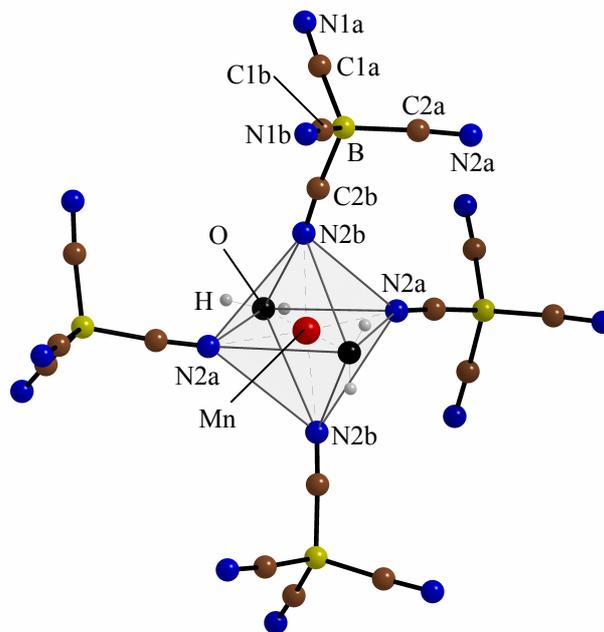


Abbildung 64: Anordnung der $[\text{B}(\text{CN})_4]$ -Einheiten um das Mn^{2+} -Ion in $\text{Mn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4.3.4 Magnetische Messungen

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften wurden 39,1 mg $\text{Mn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Baumwollwatte in eine Gelatinekapsel gegeben und mit einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design MPMS) in einem Temperaturbereich von $5 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ bei einem Feld von 500 G untersucht. Die erhaltenen Messdaten wurden um die diamagnetischen Anteile von Watte und Kapsel korrigiert (siehe Abschnitt 6.4.1) und zur Berechnung von molaren Suszeptibilitäten χ_{mol} (Gleichung 17 (Abschnitt 6.4.1)) verwendet. Eine Auftragung von χ_{mol} gegen die Temperatur (Abbildung 65) zeigt einen hyperbolischen Kurvenverlauf, der sich mit Gleichung 19 (vgl. Abschnitt 6.4.1) anpassen lässt. Die aus der Anpassung resultierenden Parameter C , Θ , χ_0 sind in Abbildung 65 angegeben.

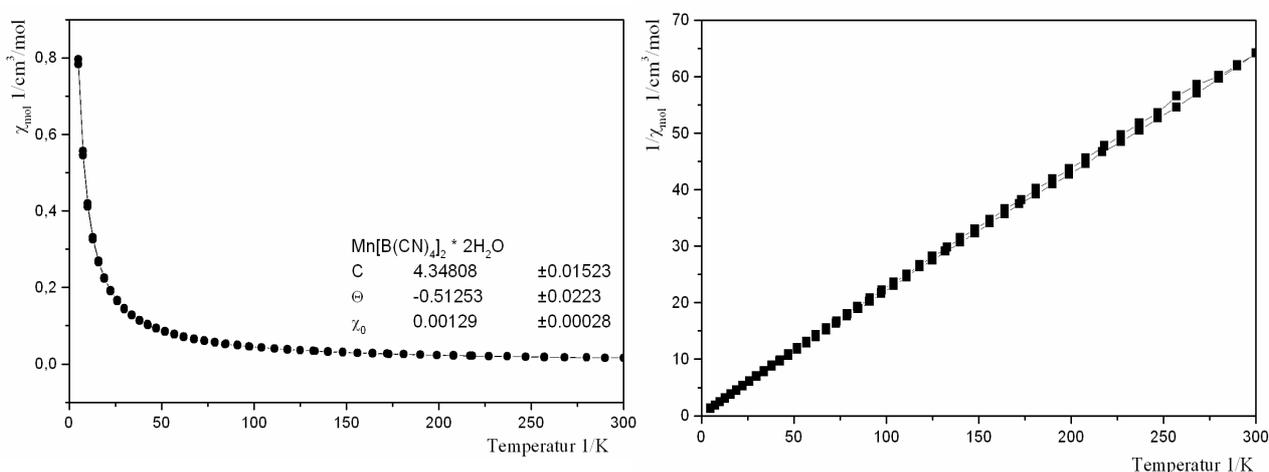


Abbildung 65: Ergebnisse der magnetischen Untersuchung einer Probe von $\text{Mn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei $H = 500 \text{ G}$ in einem Temperaturbereich von $5 - 300 \text{ K}$ *links*: Auftragung von χ_{mol} gegen T . *rechts*: Auftragung von $1/\chi_{\text{mol}}$ gegen T .

Die Auftragung von $1/\chi_{\text{mol}}$ (Abbildung 65 rechts) gegen die Temperatur liefert unter Vernachlässigung der Weiss-Konstante ($\Theta \approx -0,51 \text{ K}$) in erster Näherung eine Ursprungsgerade. Bei $\text{Mn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ handelt es sich also um ein Curie-paramagnetisches Material. Die Berechnung von μ_{exp} nach Gleichung 22 aus $C = 4,35(2) \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mol}$ ergab $5,90 \mu_{\text{B}}$. Dies entspricht in etwa dem nach der spin-only Formel (Gleichung 25) zu erwartenden Wert von $5,92 \mu_{\text{B}}$ für Mn^{2+} .

4.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die Infrarot-Spektren der Zn-, Cd-, Cu- und Mn-Verbindungen wurden mit einem FTIR-Spektrometer Bruker IFS 66v (Bruker Optics GmbH, Ettlingen, Deutschland) mit einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} , in einem Bereich von $4000 - 350\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Es fanden ein DTGS-Detektor sowie ein Ge/KBr-Strahlteiler Verwendung. Für die Spektren wurden die Proben als Nujol-Verreibung zwischen $0,5\text{ mm}$ dicken polierten Kieselglasscheiben montiert, für jede Messung wurden 32 Scans addiert.

Raman-Spektren wurden mit einem Bruker Equinox 55 Raman Spektrometer (Bruker Optics GmbH, Ettlingen, Deutschland) unter Anregung eines Nd-YAG-Lasers (250 mW , 1064 nm) bei Raumtemperatur aufgenommen. Für jedes Spektrum kristalliner Proben in Schmelzpunktkapillaren (2 mm i.D.) wurden im Spektralbereich von $3500 - 50\text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} 512 Scans addiert.

Das Schwingungsspektrum des perfekt tetraedrischen $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ Anions in kubischen Salzen und in Lösung ist bereits früher vollständig analysiert worden [72]. Wegen der geringen Schwingungskopplung zwischen den vier CN-Gruppen fallen die symmetrische und asymmetrische $\nu(\text{CN})$ -Bande zusammen. Eine Ausnahme bildet hierbei allerdings Kupfer-(I)-tetracyanoborat, in dem das Cu^+ -Ion besonders stark an das N-Atom des Anions koordiniert [125]. Die Schwingungsspektren der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Cadmium-(II)-, Zink-(II)-, Kupfer-(II)-, und Mangan-(II)-verbindung sind in Abbildung 66 wiedergegeben. In Tabelle 31 werden die wichtigsten Bandenpositionen den Banden von $\text{Hg}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ [78] gegenübergestellt. Das Aufspaltungsmuster der $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen bestätigt die in den Strukturen gefundene Koordination der Anionen. Die Banden der nicht koordinierten CN-Gruppen treten bei beiden Verbindungen bei 2234 cm^{-1} auf und stimmen gut mit der bei der Hg-Verbindung gefundenen Bandenposition (2233 cm^{-1}) überein. Für die CN-Valenzschwingung einer nicht koordinierten CN-Gruppe im freien Tetracyanoboratanion wäre ein Wert von ca. 2222 cm^{-1} zu erwarten [72]. Bemerkenswert ist, dass die Frequenzen der Valenzschwingungen der an das jeweilige Metall koordinierten CN-Gruppe von der Cu- (2291 cm^{-1}) über die Zn- (2279 cm^{-1}) und die Cd- (2277 cm^{-1}) zur Hg-Verbindung (2264 cm^{-1}) hin abnehmen. Dies kann als Hinweis auf die Abnahme interionischer Wechselwirkungen gedeutet werden. Der gleiche Trend ist für die Reihe Ag-, K-, und $[\text{Bu}_4\text{N}]$ -Tetracyanoborat [72] und für eine Reihe von Acetonitrilkomplexen [129] belegt.

Vergleicht man die IR- und Raman-Spektren von $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ mit denen von Cd- bzw. $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (Abbildung 66), so fällt eine zusätzliche Bande bei 2253 cm^{-1} bzw. 2256 cm^{-1} auf. Diese geht vermutlich auf die beiden unterschiedlichen durch die Jahn-Teller-Verzerrung

bedingten Metall-Stickstoff-Abstände in der Cu-Verbindung zurück. Während in den Raman-Spektren die relativen Bandenintensitäten nahezu der jeweiligen Koordination (2 : 1 : 1 für die Cu- und 3 : 1 für die Zn-Verbindung) entsprechen, weichen die Intensitäten in den IR-Spektren erheblich davon ab. Die unsymmetrische Koordination des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions durch die Kationen hat auch Auswirkungen auf die Gerüstschwingungen. So werden die Banden unterschiedlich verschoben und entartete Banden (z.B. $\nu_{\text{as}} \text{B-C}$) aufgespalten. In Tabelle 31 sind entsprechend nur die mittleren Bandenpositionen der entarteten Gerüstschwingungen aufgelistet. Das Schwingungsspektrum der Manganverbindung unterscheidet sich deutlich von den Spektren der anderen Tetracyanoborate. Die Unterschiede liegen zum einen, an der durch das Kristallwasser bedingten, veränderten elektronischen Situation am Manganion und der Tatsache, dass die Tetracyanoboratanionen nur über zwei ihrer Stickstoffatome mit dem Manganion wechselwirken. Zum anderen weisen die Spektren aber auch noch weitere Banden auf. Diese können als Schwingungsbanden des wasserfreien Mangantetracyanoborats dessen Struktur nicht bekannt ist interpretiert werden. Beim Vergleich der Banden der beiden Manganverbindungen, fällt auf, dass die Schwingungsbanden der wasserhaltigen Verbindung zu niedrigeren Frequenzen verschoben sind. Durch die direkt an die Manganionen koordinierenden Wassermoleküle werden die Metall—Stickstoffbindungen geschwächt wodurch die Schwingungsfrequenzen geringer werden. Die Zuordnung der Banden im Frequenzbereich zwischen 300 und 100 cm^{-1} wird durch Überlagerungen der Schwingungsbanden beider Manganverbindungen unmöglich.

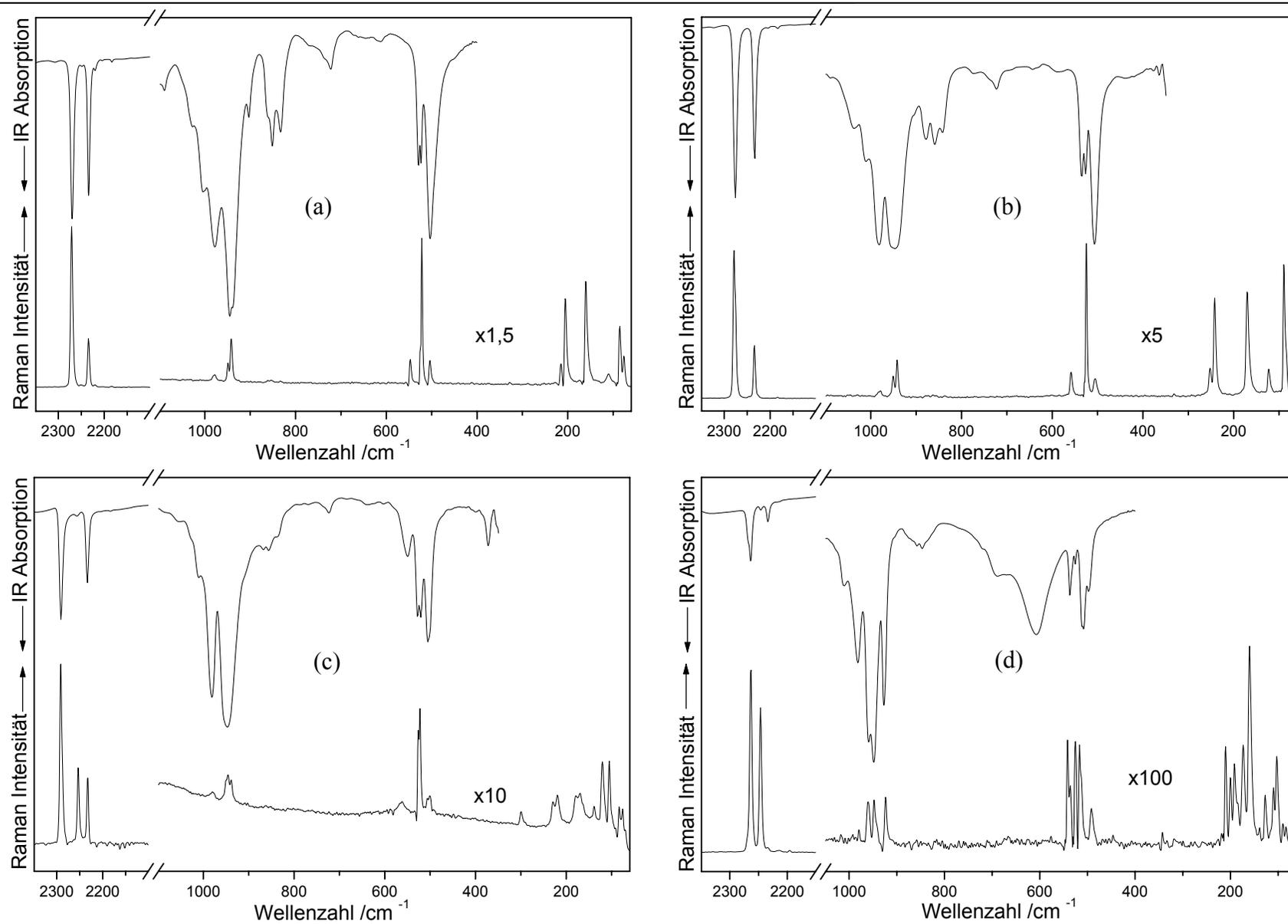


Abbildung 66: IR- und Ramanspektren von Cd- (a), Zn-(b), Cu- (c) und Mn-Tetracyanoboraten (d).

Tabelle 31: Vergleich der Raman- und IR-Schwingungsbanden (in cm^{-1}) der Tetracyanoboratanionen in Verbindungen mit zweiwertigen Kationen.

Hg[B(CN)₄]₂ [78]		Cd[B(CN)₄]₂		Zn[B(CN)₄]₂		Zuordnung	
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR		
2265	2264 (<i>m-w</i>)	2277	2270 (<i>s</i>)	2279	2276 (<i>s</i>)	} ν_{1, ν_6}	ν CN (koordiniert)
2234	2233 (<i>w</i>)	2234	2234 (<i>s</i>)	2234	2234 (<i>m</i>)		ν CN (nicht koordiniert)
976	976 (<i>m</i>)	978	978 (<i>vs</i>)	980	981 (<i>vs</i>)	} ν_7	ν BC (¹⁰ B)
938	942 (<i>vs</i>)	948	944 (<i>vs</i>)	946	948 (<i>vs</i>)		ν BC (¹¹ B)
547	551 (<i>vw</i>)	547		558		ν_3	δ BCN
519	520 (<i>w</i>)	521	523 (<i>s</i>)	525	531 (<i>m</i>)	ν_8	δ BCN
503	501 (<i>m</i>)	503	503 (<i>vs</i>)	505	506 (<i>vs</i>)	ν_2	ν BC
325		328				ν_5	δ BCN
191				257		} ν_{9, ν_4}	δ CBC
		166		170			δ CBC
133				123			δ CBC

Cu[B(CN)₄]₂		Mn[B(CN)₄]₂·2H₂O		Mn[B(CN)₄]₂		Zuordnung	
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR		
2291	2291 (<i>m</i>)	2247	2246 (<i>vw</i>)	2263 (<i>s</i>)	2264 (<i>m</i>)	} ν_{1, ν_6}	ν CN (koordiniert)
2256	2253 (<i>vw</i>)						ν CN (koordiniert)
2234	2233 (<i>m</i>)	2214			2234 (<i>w</i>)	} ν_7	ν CN (nicht koordiniert)
979	981 (<i>s</i>)		959 (<i>s</i>)		982 (<i>m</i>)		ν BC (¹⁰ B)
946	947 (<i>vs</i>)	923		948 (<i>vw</i>)	948 (<i>vs</i>)	} ν_3	ν BC (¹¹ B)
	552 (<i>w</i>)						δ BCN
524	524 (<i>m</i>)	517		525 (<i>w</i>)	526 (<i>vw</i>)	ν_8	δ BCN
506/501	504 (<i>s</i>)	492			508 (<i>s</i>)	ν_2	ν BC
300						ν_5	δ BCN
224						} ν_{9, ν_4}	δ CBC
175							δ CBC
139							δ CBC

5. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Darstellung und Charakterisierung von Verbindungen im System A-B-C-N ($A = EA, M$ oder SE). In diesem System sind Nitridoborate (Anionen aus B und N), Nitridocarbonate (Anionen aus C und N) und Tetracyanoborate (Anionen aus B, C und N) bekannt.

Das Gebiet der Nitridoborate wurde im Rahmen dieser Arbeit um die Verbindungen $YNi(BN)$ und $SE_{(1-x)}Ca_xNi(BN)$ mit $SE = Tm$ ($x = 0,3; 0,5$ und $0,7$) und Yb ($x = 0,5$) erweitert. Neben der röntgenographischen Charakterisierung der, als kristalline Pulver erhaltenen, Produkte stand die Optimierung der von den Metallen und h-BN ausgehenden Synthesen im Mittelpunkt der Untersuchungen. Die Verwendung von Seltenerdmetallpulvern oder Seltenerdmetallhydriden erlaubte eine Steigerung der Nitridoboratausbeute auf ca. 80 %. Die Bildung der als Nebenprodukt anfallenden Seltenerdmetallnitride konnte allerdings nicht verhindert werden. Darüber hinaus wurden die magnetischen Eigenschaften der Verbindung $Tm_{0,5}Ca_{0,5}Ni(BN)$ untersucht.

Bei Syntheseversuchen die auf Verbindungen mit Nitridoborat- und Nitridocarbonationen abzielten, wurden Einkristalle von $Nd_3B_3N_6$ gebildet. Die Strukturlösung widerlegte die von Rogl et al. ([24]) für diese Verbindung vorgeschlagene Raumgruppe $R 3c$ (No. 161).

Auf dem Feld der Nitridocarbonate gelang die erstmalige Darstellung der quasibinären Seltenerdmetallverbindungen $SE_2(CN_2)_3$ mit $SE = Y, Ce - Sm, Gd - Lu$. Die Verbindungen wurden umfassend durch röntgenographische Methoden an Einkristallen und Pulvern, sowie durch Elementaranalysen und schwingungsspektroskopische Untersuchungen charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass in der Reihe der Seltenerdmetallnitridocarbonate zwei verschiedene Strukturen (Typ I für $SE = Y, Ce - Er$ und Typ II für $SE = Tm - Lu$) auftreten. Aus magnetischen Messungen an $Sm_2(CN_2)_3$ ließ sich ableiten, dass die magnetischen Eigenschaften der gefundenen Verbindungen durch die der dreiwertigen Seltenerdmetallkationen geprägt sind. Hinweise für magnetische Kopplungen wurden nicht gefunden. Druckuntersuchungen an $Tm_2(CN_2)_3$ bestätigten die Hypothese, dass es sich bei den beiden Strukturtypen um Hochdruck- (Typ I) und Niederdruckmodifikation handelt. Bei DTA/TG-Untersuchungen zur Luftstabilität der hydrolyseunempfindlichen und erst bei höheren Temperaturen luftempfindlichen Nitridocarbonate zeigte sich, dass die Zersetzung zum Seltenerdmetallsesquioxid über die Zwischenstufe $SE_2O_2(CN_2)$ erfolgt.

Differenzial-thermoanalytische Untersuchungen zur Bildung der Verbindungen aus Seltenerdmetallhalogeniden und Lithiumnitridocarbonat lieferten Hinweise für die Existenz einer Zwischenstufe, die sich aber weder isolieren noch in situ nachweisen ließ. Durch die Zugabe eines Flux von 58,7 mol% LiCl und 41,3 mol% KCl zu den Edukten, konnte die Synthese bezüglich der Umsetzungstemperatur und der Vergrauung der Produkte optimiert werden. Dotierungen der Gadoliniumverbindung mit Tb^{3+} und Ce^{3+} -Ionen waren erfolgreich und eröffnen den Nitridocarbonaten ein Anwendung in der Leuchtstofftechnik. UV-Spektroskopische Untersuchungen bestätigten, dass mit geeigneten Seltenerdmetallionen dotierte Verbindungen Potential als Linien- bzw. Bandenemitter besitzen.

Für die Verbindung $Er_2O_2(CN_2)$ konnten im Rahmen dieser Arbeit durch die Indizierung eines Röntgen-Pulverdiagramms erstmals Gitterparameter angegeben werden. Die Gitterparameter eines als Nebenprodukt erhaltenen, bislang unbekanntes SE-Nitridocarbonatsilikats ($Er_2SiO_4(CN_2)$) konnten ebenfalls aus einem Pulverdiagramm ermittelt werden. Für die Existenz der analogen Holmiumverbindung konnten deutliche Hinweise gefunden werden.

Das Gebiet der Tetracyanoboratchemie konnte um vier neue Verbindungen mit zweiwertigen Übergangsmetallkationen ($M[B(CN)_4]_2$ mit $M = Cu, Zn$ oder Cd ; und $Mn[B(CN)_4]_2 \cdot 2H_2O$) erweitert werden. Die erhaltenen Salze wurden anhand von Röntgen-Einkristalluntersuchungen identifiziert und durch Röntgen-Pulveruntersuchungen, sowie durch Schwingungsspektroskopische Methoden (Raman und IR), Elementaranalysen und magnetische Messungen (Cu- und Mn-Verbindung) weiter charakterisiert.

6. Anhang

6.1 Verwendete Geräte

6.1.1 Röntgen-Pulverdiffraktometer

Die Untersuchung der Ausgangsverbindungen und der Produkte erfolgte mit einem StadiP Röntgen-Pulverdiffraktometer der Firma Stoe (Darmstadt). Zur Monochromatisierung der Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) wurde ein Ge-Monochromator verwendet. Die Proben wurden mit etwas Lithelenfett (Leybold Vakuum GmbH, Köln) zwischen zwei kreisförmigen Blättchen aus Mylarfolie fixiert und auf einem rotierenden Probenträger in Transmission (liegende Geometrie) vermessen. Die gebeugte Strahlung wurde mit einem linearen PSD-Zähler (Öffnungswinkel $2\theta = 6^\circ$) registriert. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte anhand der Lage des 111-Reflex (100 % Reflex) eines Si-Standards bei $2\theta = 28,443^\circ$.

Für Übersichtsmessungen wurden die Proben in einem 2θ -Winkelbereich von $10\text{-}60^\circ$, mit einer Schrittweite von $0,5^\circ$ und einer Belichtungsdauer von 11 sec pro Schritt gemessen (Gesamtdauer ca. 30 min). Für genauere Untersuchungen wurde der Winkelbereich auf $3\text{-}130^\circ$ ausgedehnt und die Belichtungsdauer wurde auf 150-300 sec pro Schritt erhöht (Gesamtdauer ca. 15-20 h).

Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme wurden mit dem Programmsystem WinXPow [96] ausgewertet. Die Indizierung der Diffraktogramme erfolgte mit Hilfe des Werner-, des Visser- oder des Louer-Algorithmus.

6.1.2 Röntgen-Einkristalldiffraktometer

Einkristalle wurden mit einem Stoe IPDS Röntgen-Einkristalldiffraktometer untersucht. Die verwendete Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) wurde mit einem Graphit-Monochromator monochromatisiert. Die Messungen erfolgten in der Regel bei 293 K in einem jeweils angebrachten Winkelbereich. Die gemessenen Einkristalle wurden unter dem Mikroskop ausgesucht und mit Lithilenfett an der Spitze eines Glasfadens montiert.

Die aufgenommenen Intensitätsdaten wurden mit den Programmen XRED [127] und XSHAPE [128] für Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte korrigiert. Die Strukturen wurden mit Hilfe direkter Methoden (SHELXS-97 [98]) gelöst und mit dem Programm SHELXL-97 [98] verfeinert.

6.1.3 IR-Spektrometer

Die IR-Spektren der Nitridocarbonate wurden in einem Wellenlängenbereich von 200-4000 cm^{-1} (Spektrale Auflösung 2 cm^{-1}) mit einem FT-IR-Spektrometer (Spectrum 1000, Perkin-Elmer) aufgezeichnet. Dazu wurden die Proben im Achatmörser mit getrockneten KBr verrieben und anschließend zu Tabletten mit einem Durchmesser von rund 1,3 cm gepresst.

Die IR-Spektroskopische Charakterisierung der Tetracyanoborate in der Arbeitsgruppe von Prof. Helge Willner in Wuppertal erfolgte mit einem FTIR-Spektrometer (Bruker IFS 66v, Bruker Optics GmbH, Ettlingen, Deutschland) mit einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} . Die Spektren wurden in einem Bereich von 4000 - 350 cm^{-1} aufgenommen. Es fanden ein DTGS-Detektor sowie ein Ge/KBr-Strahlteiler Verwendung. Für die Spektren wurden die Proben als Nujol-Verreibung zwischen 0,5 mm dicken polierten Kieselglasscheiben montiert, für jede Messung wurden 32 Scans addiert.

6.1.4 Ramanspektrometer

Raman-Spektren wurden mit einem Bruker Equinox 55 Raman Spektrometer (Bruker Optics GmbH, Ettlingen, Deutschland) unter Anregung eines Nd-YAG-Lasers (250 mW, 1064 nm) bei Raumtemperatur aufgenommen. Für jedes Spektrum kristalliner Proben in Schmelzpunktkapillaren (2 mm i.D.) wurden im Spektralbereich von 3500 - 50 cm^{-1} mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} 512 Scans addiert.

6.1.5 Thermische Analyse

Thermogravimetrische Untersuchungen (TG) und Differenzialthermoanalysen (DTA) an den Nitridocarbonaten wurden mit einem Netzsch STA 409C Thermal Analyser durchgeführt. Dazu wurden die Proben in Korundtiegel gefüllt und an Luft oder unter einer Schutzgasatmosphäre gemessen. Luftempfindliche Proben wurden unter Vakuum in Kieselglastiegel eingeschmolzen und in diesen differenzialthermoanalytisch untersucht. Um Effekte der Reaktionsbehälter auszublenden, wurde jeweils gegen leere Gefäße referenziert.

Die thermischen Untersuchungen an den Tetracyanoboraten erfolgten mittels differentieller Thermo-Analyse (DSC) mit einem Netzsch DSC 204 (NETZSCH Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland). Zur Temperatur- und Empfindlichkeits-Kalibrierung im Temperaturbereich 20 - 600 °C dienten Proben von Naphthalin, Benzoesäure, KNO_3 , AgNO_3 , LiNO_3 und CsCl . 10 bis 15 mg der zu untersuchenden Tetracyanoborate wurden in Aluminium-Tiegelchen

eingewogen und verschlossen. Sie wurden im Temperaturbereich von 20 - 600 °C mit einer Aufheizrate von 10 °C · min⁻¹ untersucht. Während der Messungen wurde der Probenraum mit trockenem Stickstoff 5.0 (AIR LIQUIDE Deutschland GmbH, Düsseldorf, Deutschland) gespült. Die Auswertung der Messkurven erfolgte mit der Software Netzsch Proteus - Thermal Analysis - Version 4.2.1.

6.1.6 Elementaranalyse

Die Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte der Nitridocarbonate wurden mikroanalytisch durch Verbrennungsanalysen mit einem Elemental Analyser (Vario EL III) der Firma Elementar bestimmt. Dazu wurden mit Wasser und Aceton gewaschene Proben eingesetzt. Aus den Ergebnissen von jeweils drei Einzelmessungen an der gleichen Probe wurden die Mittelwerte gebildet.

Die Elementaranalysen an den Tetracyanoboratverbindungen erfolgten nach den Verbrennungsmethoden der Mikroanalytik mit einem Euro EA 3000 Elemental Analyser (HEKAtech GmbH, Wegberg, Deutschland). Die Fehlergrenzen für die registrierten Elemente betragen H = ± 0,1 %, C = ± 0,3 %, N = ± 0,2 % und S = ± 0,3 %.

6.1.7 SQUID-Magnetometer

Magnetische Messungen wurden mit dem SQUID-Magnetometer MPMS der Firma Quantum Design durchgeführt. Zur Datensammlung wurde das Magnetometer bei konstantem Feld mit variabler Temperatur betrieben. Die Temperaturerhöhung erfolgte in Schritten zwischen 1 und 50 K. Nach jedem Schritt wurde dem System Zeit zur thermischen Äquilibration gegeben, bevor drei Messungen, aus denen ein Mittelwert gebildet wurde, durchgeführt wurden.

Zur Messung wurden rund 50 mg der jeweiligen Proben gemeinsam mit etwas Baumwollwatte in eine Gelatine kapsel gegeben und auf einem Messstab montiert in den Probenraum eingeschleust. Routinemessungen wurden in einem Temperaturbereich von 5 bis 300 K durchgeführt. Die Aufzeichnung der Messpunkte erfolgte dabei sowohl während der Temperaturerhöhung von 5 auf 300 K als auch bei der Temperaturniedrigung von 300 auf 5 K. Üblicherweise betrug die Stärke des Messfeldes 20 Oe. Die aus der Messung erhaltenen Magnetisierungen wurden nach Gleichung 14 und 15 (Abschnitt 6.4.1) um den diamagnetischen Anteil von Watte und Gelatine kapsel korrigiert. Anschließend erfolgte analog Gleichung 16 bzw. 19 (Abschnitt 6.4.1) die Berechnung der Massenssuszeptibilitäten (χ_g) bzw. der molaren Suszeptibilitäten (χ_{mol}).

6.1.8 Fluoreszenzspektrometer

Absorptions- und Emissionsspektren, sowie die Messungen der Abklingzeiten, wurden von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Thomas Jüstel mit einem Fluoreszenzspektrometer (FL 920) der Firma Edinburgh Instruments durchgeführt. Das Gerät war mit einer Xenon short arc display optic lamp (Osram) mit einer Leistung von 450 W ausgestattet. Der Brennstrom der Lampe betrug 24,9 A, die Betriebsspannung 17 V. Zur Erzeugung von Lichtblitzen wurde eine 900 μF μs -Xe-Eximer-Blitzlichtlampe mit einer Zündspannung von 33 kV bei einer Frequenz von 60-80 Hz verwendet. Die Blitzdauer konnte zwischen 1 und 10 μs variiert werden. Die Spaltbreite betrug 1,5 mm.

6.2 Synthese von Ausgangsverbindungen

6.2.1 Trocknung von h-BN

Um anhaftenden Sauerstoff und Feuchtigkeit zu entfernen, wurde das hexagonale Bornitrid (ABCR, high purity) vor der Benutzung für ca. 1 Woche bei 1000 °C am dynamischen Vakuum erhitzt.

6.2.2 Li_3BN_2

Die Darstellung von Li_3BN_2 aus entgastem hexagonalem Bornitrid (ABCR, high purity) und Lithiumnitrid (Strem, 99,5 %) erfolgte in Kupferampullen bei 775 °C. Die Reaktionsdauer betrug ca. 60 h. Typischerweise wurden 33,5 mmol BN (0,8322 g) und eine äquimolare Menge Li_3N (1,1702 g) eingesetzt. Als Produkt wurde ein weißes, kristallines Pulver erhalten, das röntgenographisch untersucht wurde.

6.2.3 SECl_3

Die Synthesen von wasserfreien Seltenerdmetalltrichloriden gingen vom entsprechenden Seltenerdmetallsesquioxid und NH_4Cl (Merck, p.a.) aus. Dabei wurden die Seltenerdmetalloxide zuerst in heißer HCl gelöst und nach Zugabe von einem Überschuss an NH_4Cl durch Eindampfen der Lösung zu $(\text{NH}_4)_2\text{SECl}_5$ (La-Tb) bzw. $(\text{NH}_4)_3\text{SECl}_6$ (Dy-Lu) umgesetzt [130]. Die Vollständigkeit der Umsetzungen wurde röntgenographisch überwacht. Die Zersetzung, der als Zwischenprodukte erhaltenen Verbindungen, erfolgte in einer Vakuumapparatur ($p \leq 1 \cdot 10^{-3}$ mbar) bei Temperaturen um 200 °C. Im Anschluss an diesen Schritt wurde das ans kältere Ende der Apparatur sublimierte Ammoniumchlorid entfernt. Die am heißen Ende der Apparatur verbliebenen Trichloride wurden bei Temperaturen, die 50-80 °C unter dem jeweiligen Schmelzpunkt lagen, bei Drücken unter $1 \cdot 10^{-3}$ mbar sublimiert.

6.2.4 $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$

$\text{Li}_2(\text{CN}_2)$ wurde in einem Röhrenofen aus $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ (Alfa, ultrapure) im Ammoniakstrom (GHC Gerling, 99,98 %) hergestellt. Dazu wurde ca. 1 g $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ in ein Silberschiffchen gegeben und im Ofen platziert. Nachdem der Ofen mit Argon und anschließend mit Ammoniak gespült wurde, erfolgte eine schrittweise Temperaturerhöhung bis auf 650 °C. Nach ca. 12 h wurde der Ofen ausgeschaltet, um die Umsetzung röntgenographisch zu kontrollieren. Waren im Pulverdiffraktogramm des zusammengesinterten Produkts noch Linien des Edukts zu erkennen, so wurde die Probe verrieben und erneut für ca. 12 h bei 650 °C im Ammoniakstrom umgesetzt. Aufgrund der Empfindlichkeit von $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$ gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff erfolgten alle Manipulationen in einem Handschuhkasten (MBraun, Labmaster) unter einer Inertgasatmosphäre aus Argon. Abbildung 67 zeigt ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm ($10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$) von $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$, das als Edukt eingesetzt wurde.

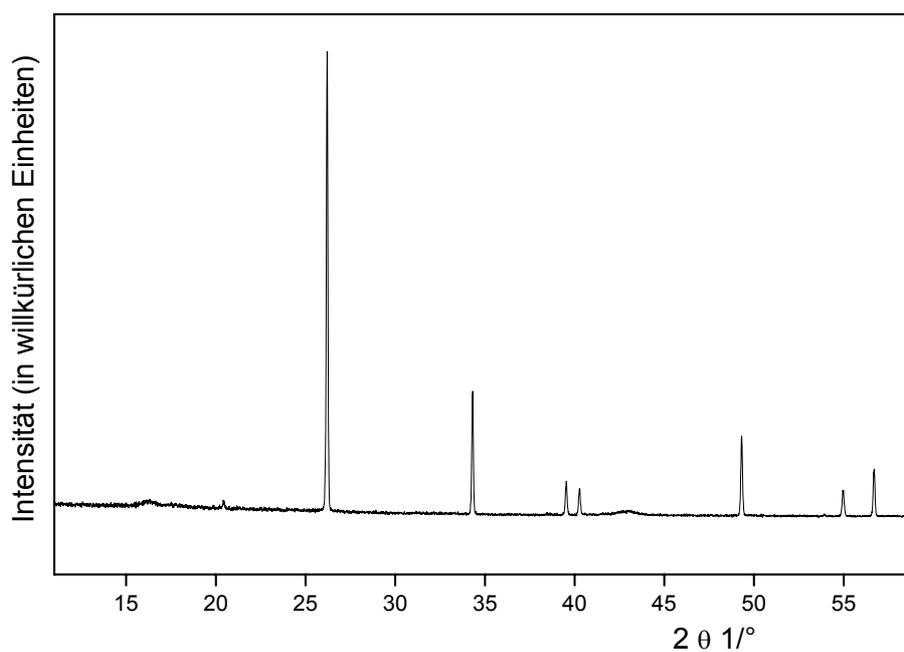


Abbildung 67: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_2(\text{CN}_2)$.

6.3 Liste der verwendeten Chemikalien

Tabelle 32: Angaben zu den eingesetzten Chemikalien.

Substanz	Reinheit	Hersteller
BN	high purity	ABCR
Ca	99,99 %	Strem
CeCl ₃	99,9 %	ABCR
DyCl ₃	99,9 %	Strem
ErCl ₃	99,9 %	ABCR
EuCl ₃	99,9 %	ABCR
GdCl ₃	99,9 %	ABCR / Strem
H ₂ SO ₄	Technisch	Merck
HF	40,0 %	Alfa Aesar
HNO ₃	Technisch	Acros
HoCl ₃	99,9 %	Aldrich
KBr	99,9 %	Aldrich
KCl	99,5 %	Merck
LaCl ₃	99,9 %	ABCR
Li ₂ CO ₃	p.a.	Merck
Li ₃ N	99,5 %	Strem
LiCl	99,5 %	Merck
LuCl ₃	99,9 %	ABCR
Nb-Rohr	-	Plansee
NdCl ₃	99,9 %	ABCR
NH ₃	99,98 %	GHC Gerling
NH ₄ Br	p.a.	Merck
NH ₄ Cl	p.a.	Merck
Ni	99,9 %	Strem
NiCl ₂	98 %; zweifach sublimiert	Strem
PrCl ₃	99,9 %	Strem
SmCl ₃	99,9 %	ABCR
Ta-Rohr	-	Plansee
TbCl ₃	99,9 %	ABCR
Tm	99,0 %	Heraeus
TmCl ₃	99,9 %	ABCR
Y	99,9 %	Fluka
Y ₂ O ₃	99,9 %	Rhône-Poulenc
Yb	99,9 %	Strem
YCl ₃	99,9 %	ABCR

6.4 Formelverzeichnis

6.4.1 Magnetische Messungen

Nach Gleichung 13 setzt sich die gemessene Magnetisierung (M_{gem}) aus zwei Anteilen zusammen:

$$M_{\text{gem}} = M_{\text{Probe}} + M_{\text{Kapsel}} \quad (13)$$

Dabei steht M_{Kapsel} für den Beitrag von Gelatinekapsel und Watte zur Gesamtmagnetisierung. M_{Probe} steht für den auf die Probe zurückzuführenden Anteil an der Magnetisierung. Mit Kenntnis der Massensuszeptibilität von Kapsel und Watte ($\chi_g \approx -3 \cdot 10^{-7}$ emu/g), der Masse von Kapsel und Watte (m_{Kapsel}) und der Stärke des angelegten Magnetfeldes (H), lässt sich nach Gleichung 14 M_{Kapsel} berechnen.

$$M_{\text{Kapsel}} = \chi_{g,\text{Kapsel}} \cdot m_{\text{Kapsel}} \cdot H \quad (14)$$

$$M_{\text{Probe}} \text{ ergibt sich also zu: } M_{\text{Probe}} = M_{\text{gem}} - M_{\text{Kapsel}} \quad (15)$$

Damit lässt sich nach Gleichung 16 die Massensuszeptibilität ($\chi_{g,\text{Probe}}$) berechnen:

$$\chi_{g,\text{Probe}} = \frac{M_{\text{Probe}}}{H \cdot m_{\text{Probe}}} \quad (16)$$

Dabei steht H für die Stärke des angelegten Magnetfeldes und m_{Probe} für die eingewogene Probenmasse.

Die Molsuszeptibilität (χ_{mol}) der Probe errechnet sich nach Gleichung 17 aus dem mit Gleichung 15 berechneten Wert für M_{Probe} .

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{M_{\text{Probe}} \cdot G_{\text{Probe}}}{H \cdot m_{\text{Probe}}} \quad (17)$$

Hierbei stehen G_{Probe} für die Molmasse der Probe, H für die Stärke des angelegten Magnetfeldes und m_{Probe} für die eingewogene Probenmasse.

Die so erhaltenen Werte für χ_{mol} lassen sich nach Gleichung 18 in einen temperaturabhängigen (χ_{para}) und einen temperaturunabhängigen (χ_0) Anteil zerlegen.

$$\chi_{\text{mol}} = \chi_{\text{mol,para}} + \chi_{\text{mol,0}} \quad (18)$$

Zur Bestimmung des temperaturabhängigen Anteils ($\chi_{\text{mol,para}}$) gibt es zwei Wege:

- 1.) Mit Hilfe von Inkrementtabellen [111] lassen sich für eine bestimmte Verbindung die Werte für χ_0 bestimmen. Durch Subtraktion von χ_0 von χ_{mol} erhält man dann $\chi_{\text{mol,para}}$.
- 2.) Es ist aber auch möglich χ_{mol} gegen die Temperatur aufzutragen und die erhaltenen Kurven mit der in Gleichung 19 angegebenen Funktion anzupassen.

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{C}{T - \Theta} + \chi_0 \quad (19)$$

Dabei repräsentiert C die Curie-Konstante, Θ die Weiss-Konstante, χ_0 alle temperaturunabhängigen Anteile der Molsuszeptibilität und T die Temperatur. Aus dem Vergleich mit Gleichung 18 erkennt man sofort, dass Gleichung 20 gelten muss:

$$\chi_{\text{mol,para}} = \frac{C}{T - \Theta} \quad (20)$$

Dies ist das Curie-Weiss'sche Gesetz, dass bei kleinen Werten für θ in das Curiesche Gesetz (Gleichung 21) übergeht.

$$\chi_{\text{mol,para}} = \frac{C}{T} \quad (21)$$

Da für die Curiekonstante auch Gleichung 22 gilt, lässt sich das experimentelle magnetische Moment einer Probe μ_{exp} bestimmen:

$$C = \frac{N_A \cdot \mu^2}{3k} \quad (22)$$

oder nach μ_{exp} aufgelöst: $\mu_{\text{exp}} = 2,83\sqrt{C}$ (mit $\sqrt{\frac{3k}{N_A}} \approx 2,83$)

Dabei steht N_A für die Avogadrozahl und k für die Boltzmannkonstante. C kann direkt aus der Kurvenanpassung (Gleichung 19) erhalten werden. Alternativ ist für Materialien, die Curie-

Weiss-Verhalten zeigen, die Berechnung von μ_{exp} (in Einheiten von μ_B) bei gleichzeitiger Kenntnis der Weisskonstante (Θ) aus $\chi_{\text{mol,para}}$ anhand von Gleichung 23a bzw. 23b möglich.

$$\mu_{\text{exp}} = 2,83 \cdot \sqrt{\chi_{\text{mol,para}} \cdot (T - \Theta)} \mu_B \quad (23a)$$

Für curie-paramagnetische Materialien gilt $\Theta = 0$ und Gleichung 23 vereinfacht sich zu:

$$\mu_{\text{exp}} = 2,83 \cdot \sqrt{\chi_{\text{mol,para}} \cdot T} \mu_B \quad (23b)$$

Anhand von Gleichung 24 ist es möglich theoretische Werte für das magnetische Moment von Seltenerdmetallverbindungen zu bestimmen:

$$\mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (24)$$

Dabei entspricht g_J dem Landéschen g -Faktor ($g_J \approx 2$) und J repräsentiert die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses aus Spin- und Bahndrehimpuls der enthaltenen Seltenerdmetallionen.

Gleichung 25 (spin-only-Formel) gestattet die näherungsweise Berechnung der magnetischen Momente von Übergangsmetallionen:

$$\mu_J = g_J \sqrt{S(S+1)} \mu_B \quad (25)$$

Dabei entspricht g_J dem Landéschen g -Faktor ($g_J \approx 2$) und S repräsentiert den Gesamtspin der enthaltenen Ionen.

6.4.2 Lumineszenz

Die Lebensdauer von angeregten elektronischen Zuständen wird von einem Zeitgesetz 1. Ordnung wiedergegeben. Demnach können die Elektronenübergänge vom angeregten Zustand in den Grundzustand mit Gleichung 26 beschrieben werden.

$$n(t) = n_0 e^{-t/\tau} \quad (26)$$

Dabei entspricht n_0 der Anzahl der Elektronen im angeregten Zustand und τ der Halbwertszeit. τ kann nach Gleichung 27 berechnet werden:

$$\tau = \frac{-\ln \frac{n(t)}{n_0}}{t} \quad (27)$$

Da Gleichung 26 nur zur Bestimmung der Abklingzeit eines Prozesses verwendet werden kann, muss bei Messungen an realen Proben, in denen mehrere Prozesse gleichzeitig stattfinden können (bei denen auch Verunreinigungen mit anderen Luminophoren nicht ausgeschlossen werden können) Gleichung 28 verwendet werden:

$$n(t) = (a + b_1)e^{-t\tau_1} + b_2e^{-t\tau_2} + b_3e^{-t\tau_3} + \dots \quad (28)$$

Dabei sind die Parameter a und b_x die Gewichtungsfaktoren mit denen die Abklingzeiten τ_x in die Abklingkurve eingehen.

6.5 Abkürzungsverzeichnis

g_J	Landéscher g -Faktor
Θ	Weisskonstante
χ	Suszeptibilität
ν	Valenzschwingung
δ	Deformationsschwingung
θ	Reflexionswinkel Theta
\angle	Winkel
χ_0	temperaturunabhängiger Anteil an χ
χ_g	Grammsuszeptibilität
Å	Ångström
as	asymmetrisch
beo.	beobachtet
ber.	berechnet
bzw.	beziehungsweise

C	Curiekonstante
DSC	Dye sensitised Solar Cell
DTA	Differenzial-Thermoanalyse
DTGS	deutერიertes Triglycinsulfat
<i>EA</i>	Erdalkalimetall
emu	electromagnetic unit
et al.	et alii
FTIR	Fourier Transformations-IR-Spektroskopie
g	Gramm
G	Molmasse
H	Magnetfeldstärke
h	Stunde
Hz	Hertz cm^{-1}
IR	Infrarot
J	Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses
M	Magnetisierung
<i>M</i>	Übergangsmetall
m	Probenmasse
<i>m</i>	middle
ml	Milliliter
mm	Millimeter
mmol	Millimol
mol	Mol
mono.	monoklin
N_A	Avogadrosche Zahl
Nd-YAG	Neodym-Yttrium-Aluminium-Granat
Oe	Ørsted
p.a.	pro analysi
para.	paramagnetisch
PSD	position sensitive detector
r	Radius
S	Gesamtspin
<i>s</i>	strong
Sdp.	Siedepunkt

<i>SE</i>	Seltenerdmetall
Smp.	Schmelzpunkt
T	Temperatur
TG	Thermogravimetrie
trig.	trigonal
U_{eq}	äquivalent isotroper Auslenkungsparameter
vgl.	vergleiche
<i>vs</i>	very strong
<i>vw</i>	very weak
<i>w</i>	weak
Z	Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
μ	magnetisches Moment

Anmerkungen zur Struktur von $\text{Lu}_2(\text{CN}_2)_3$

Erst kürzlich wurde von Reckeweg et al. [131] für die Verbindung $\text{Yb}_2(\text{CN}_2)_3$ ein von der in dieser Arbeit postulierter Struktur abweichender Strukturvorschlag veröffentlicht. Die Autoren geben eine ebenfalls trigonale Zelle (Raumgruppe $R \bar{3}c$ statt $R 32$) an deren Volumen durch die Verdopplung der c -Kante doppelt so groß ist, wie das der ursprünglich gefundenen Elementarzelle. Um zu überprüfen, ob die von Reckeweg angegebene Elementarzelle auch für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen mit kleineren Seltenerdmetallkationen gilt, wurden die Pulverdiagramme der drei im Strukturtyp II kristallisierenden Verbindungen erneut kritisch ausgewertet. Dazu wurden die Pulverdiagramme der Verbindung $\text{Yb}_2(\text{CN}_2)_3$ in den beiden Raumgruppen $R 32$ und $R \bar{3}c$ simuliert. Abbildung 68 zeigt einen Ausschnitt aus den beiden Pulverdiagrammen und gibt die jeweils zur Simulation verwendeten Strukturmodelle an.

Da sich die beiden Diagramme nur durch eine geringe Anzahl sehr schwacher Reflexe unterscheiden, ist es für die weitere Betrachtung sinnvoll, zuerst nur den stärksten Reflex bei $2\theta \approx 29,7^\circ$ (* in Abbildung 68) zu beachten. Der Ausschnitt in Abbildung 68 hebt den Winkelbereich ($28^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$) hervor, in dem der Unterschied zwischen den beiden simulierten Diagrammen am deutlichsten zu sehen ist. Die gemessenen Pulverdiagramme der Verbindungen $\text{SE}_2(\text{CN}_2)_3$ (mit $\text{SE} = \text{Tm}, \text{Yb}$ und Lu) wurden mit den in beiden Raumgruppen simulierten Diagrammen verglichen. Da der stärkste Reflex, der in allen drei Proben als Nebenprodukt enthaltenen Seltenerdmetalloxide bei etwa 30° liegt und somit mit der bei Berücksichtigung der Raumgruppe $R \bar{3}c$ zusätzlich auftretenden Linie überlagert ist, bleibt es anhand der Röntgen-Pulverdiagramme schwer zu entscheiden, ob die von Reckeweg vorgeschlagene Raumgruppe ($R \bar{3}c$) die Strukturen besser beschreibt als die Raumgruppe $R 32$. Die im Pulverdiagramm der Lutetiumverbindung (vgl. Abbildung 69) auftretende Schulter im Reflex bei 30° muss aber als Indiz für die Raumgruppe $R \bar{3}c$ gewertet werden.

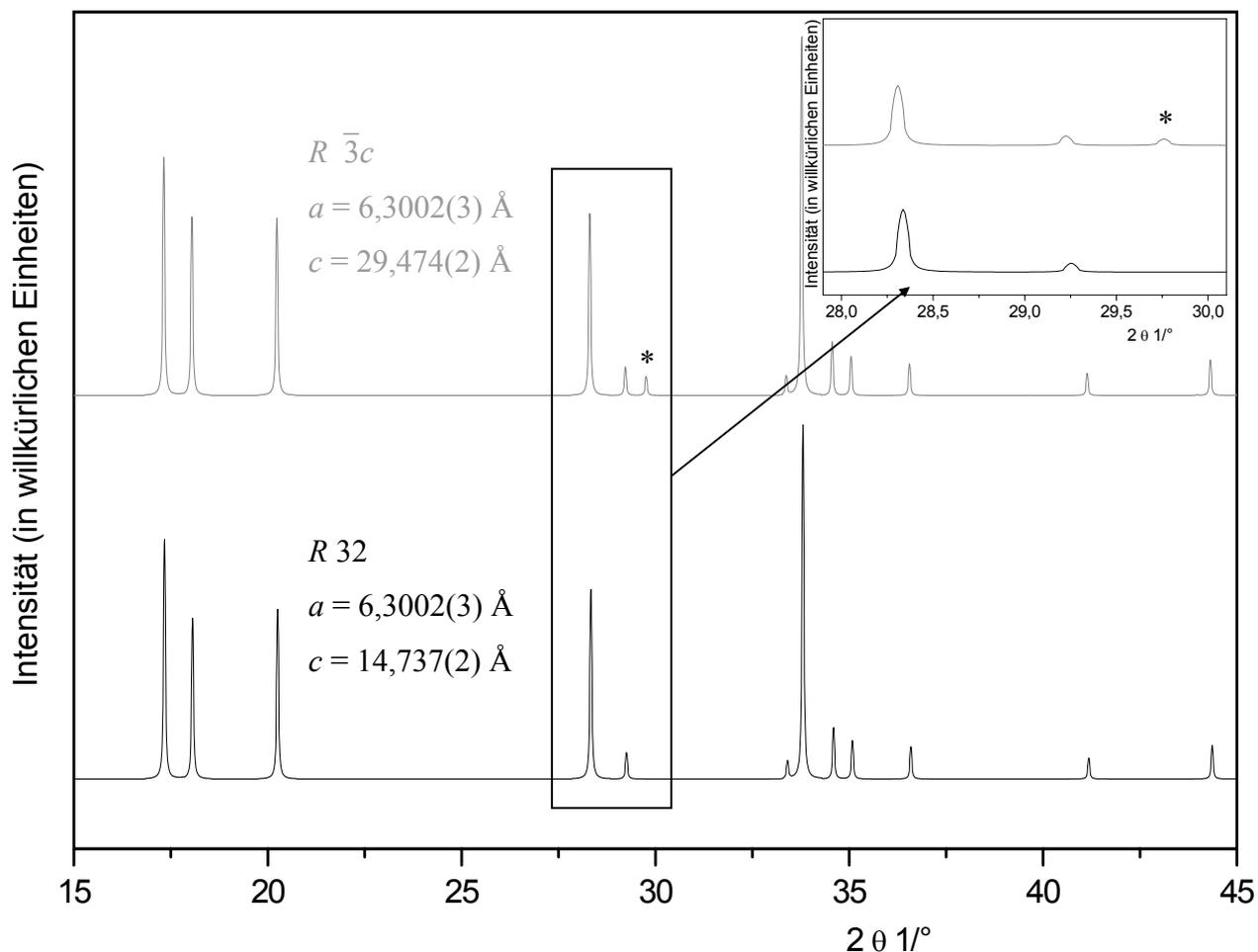


Abbildung 68: Ausschnitt aus den simulierten Pulverdiagrammen von $\text{Yb}_2(\text{CN}_2)_3$. In *schwarz* ist das aus der Raumgruppe $R\bar{3}c$ und in *grau* das aus $R32$ resultierende Diagramm eingezeichnet. Die jeweils zugrunde liegenden Elementarzellen sind ebenfalls in den entsprechenden Farben angegeben. Der Ausschnitt zeigt den Winkelbereich $28^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$. Der Stern markiert den (119)-Reflex, der in der Raumgruppe $R32$ ausgelöscht ist.

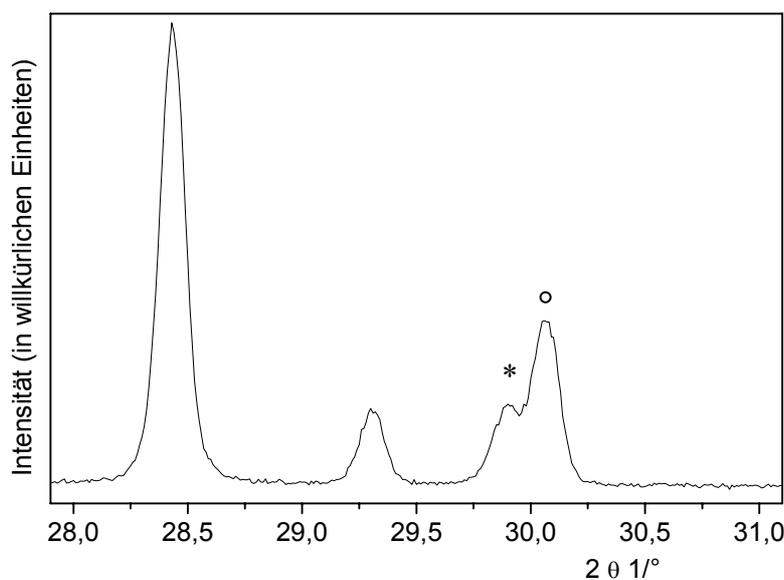


Abbildung 69: Ausschnitt aus dem Pulverdiagramm von $\text{Lu}_2(\text{CN}_2)_3$. Mit einem Kreis ist der 100 % Reflex von Lu_2O_3 , mit einem Stern der bei Annahme der Raumgruppe $R\bar{3}c$ zusätzlich auftretende (119)-Reflex von $\text{Lu}_2(\text{CN}_2)_3$ markiert.

Da eine erneute, kritische Überprüfung der aus den Einkristalluntersuchungen erhaltenen Ergebnisse weitere Indizien für die Richtigkeit der von Reckeweg angegebenen Raumgruppe lieferte, wurde versucht, die Struktur von $\text{Lu}_2(\text{CN}_2)_3$ in der Raumgruppe $R \bar{3}c$ zu bestimmen. Im Gegensatz zur Strukturbestimmung in der Raumgruppe $R 32$ musste keine Zwillingsmatrix verwendet werden. Tabelle 33 stellt ausgewählte Daten der am gleichen Intensitätsdatensatz durchgeführten Einkristallstrukturanalysen gegenüber. Dabei fällt auf, dass sich die Lösung in der Raumgruppe $R \bar{3}c$ durch eine deutlich geringere Restelektronendichte von der mit der Raumgruppe $R 32$ erreichten Lösung abhebt. Dies und die etwas besseren Güteparameter legen den Schluss nahe, dass die Strukturen der Nitridocarbonate mit $SE = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ korrekter mit der Raumgruppe $R \bar{3}c$ beschrieben werden. Die Tabelle 34 und 35 stellen die aus den beiden Strukturanalysen erhaltenen Atomkoordinaten und einige ausgewählte interatomare Abstände und Winkel gegenüber. Beim Vergleich der Abstände und Winkel fällt auf, dass die mit den verschiedenen Raumgruppen erhaltenen Werte im Rahmen der Standardabweichung in etwa gleich bleiben. Dies überrascht nicht, da auch die Umgebungen für die Lu^{3+} - und $(\text{CN}_2)^{2-}$ -Ionen in beiden Strukturvorschlägen identisch sind.

Abschließend wurden die Pulverdiagramme der im Typ II kristallisierenden Seltenerdmetallnitridocarbonate erneut indiziert. Eine Verfeinerung der erhaltenen Werte in der Raumgruppe $R \bar{3}c$ lieferte die in Tabelle 36 angegebenen Gitterparameter für die Tm-, Yb- und Lutetiumverbindung. Ein Vergleich der von Reckeweg rechnerisch für die drei Verbindungen erhaltenen c -Parameter (Tm: 29,532 Å, Yb: 29,446 Å und Lu: 29,416 Å) mit den aus den Indizierungen ermittelten Werten, zeigt sehr gute Übereinstimmung und unterstreicht die Richtigkeit der von Reckeweg vorgeschlagenen Struktur.

Tabelle 33: Ausgewählte Daten zu den Einkristallstrukturbestimmungen an einem Kristall von $\text{Lu}_2(\text{CN}_2)_3$ in den Raumgruppen $R\ 32$ und $R\ \bar{3}c$. Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

$\text{Lu}_2(\text{CN}_2)_3$	$R\ 32$	$R\ \bar{3}c$
Gitterparameter		
a (Å)	6,269(1)	6,267(1)
c (Å)	14,638(3)	29,367(6)
V (Å ³)	498,3(2)	998,8(3)
Z	3	6
Röntgenographische Dichte (ber.) (g/cm ³)	4,699	4,689
F(000)	606	1212
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8, -8 \leq k \leq 8, -20 \leq l \leq 20$	$-8 \leq h \leq 8, -8 \leq k \leq 8, -41 \leq l \leq 41$
Reflexe beobachtet / unabhängig	2842 / 346	4918 / 343
Varierte Parameter / Einschränkungen	19 / 0	19 / 0
Goodness-of-fit an F^2	1,293	1,057
R-Werte (sämtliche Daten) ^{a),b)}	$R_1 = 0,0216, wR_2 = 0,0481$	$R_1 = 0,0246, wR_2 = 0,0307$
Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	1,056 und -8,831	0,760 und -2,006

$$^a) R_1 = \sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| / \sum_{hkl} |F_o| \right|; \quad ^b) wR_2 = \sum_{hkl} w \left(|F_o|^2 - |F_c|^2 \right)^2 / \left[\sum_{hkl} w (F_o^2) \right]$$

Tabelle 34: Gegenüberstellung der aus den beiden Strukturlösungen und -verfeinerungen in den Raumgruppen $R\ 32$ und $R\ \bar{3}c$ resultierenden Atomlagen und äquivalent isotropen Auslenkungsparameter von $\text{Lu}_2(\text{CN}_2)_3$. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

Atom	Wyckoff-Position	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
$R\ 32$					
Lu	6c	0	0	0,1716(1)	0,0080(1)
C	9d	0,369(2)	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,013(2)
N	18f	0,338(1)	0,264(1)	0,255(5)	0,018(1)
$R\ \bar{3}c$					
Lu	12c	0	0	0,1642(1)	0,0014(1)
C	18e	0,29425(1)	0	$\frac{1}{4}$	0,0021(1)
N	36f	0,596(7)	0,0035(7)	0,0442(1)	0,0019(1)

Tabelle 35: Gegenüberstellung der aus den beiden Strukturlösungen in den Raumgruppen $R\ 32$ und $R\ \bar{3}c$ resultierenden interatomaren Abstände (in Å) und Winkel (in °) in der Struktur von $\text{Lu}_2(\text{CN}_2)_3$. Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

	$R\ 32$		$R\ \bar{3}c$	
Lu—N	2,282(7)	3x	2,279(4)	3x
Lu—N	2,325(6)	3x	2,330(3)	3x
C—N	1,216(7)	1x	1,211(3)	1x
N—C—N	178,0(3)		179,9(7)	

Tabelle 36: Aus der Indizierung von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen erhaltene Gitterparameter (a , c , in Å; V in Å³) für die Verbindungen $SE_2(\text{CN}_2)_3$ mit $SE = \text{Tm}$, Yb und Lu . Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

SE	a	c	V	Indizierte Linien
Tm	6,3392(7)	29,530(2)	1027,7(2)	29
Yb	6,294(2)	29,446(6)	1010,2(6)	21
Lu	6,271(2)	29,403(7)	1001,2(6)	14

7. Literaturverzeichnis

- [1] J. Goubeau, W. Anselment, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 310, 248.
- [2] T. Sato, T. Endo, S. Kashima, O. Fukunaga, M. Iwata, *J. Mater. Sci.* **1983**, 18, 3054.
- [3] L. Vel, G. Demazeau, *Solid State Comm.* **1991**, 79, 1.
- [4] H. Yamane, S. Kikkawa, H. Horiuci, M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* **1986**, 65, 6.
- [5] H. Yamane, S. Kikkawa, M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* **1987**, 71, 1.
- [6] J. Evers, M. Münsterkötter, G. Oehlinger, K. Polborn, B. Sendlinger, *J. Less-Common Met.* **1990**, 162, L17.
- [7] H. Hiraguchi, H. Hashizume, S. Sasaki, S. Nakano, O. Fukunaga, *Acta Crystallogr. B* **1993**, 49, 478.
- [8] H. Womelsdorf, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 262.
- [9] M. Somer, U. Herterich, J. Curda, W. Carrillo-Cabrera, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 18.
- [10] M. Somer, U. Herterich, J. Curda, W. Carrillo-Cabrera, A. Zürn, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 625.
- [11] M. Häberlen, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2169.
- [12] M. Wörle, H. Meyer zu Altenschildesche, R. Nesper, *J. Alloys Compds.* **1998**, 264, 107.
- [13] F. E. Rohrer, R. Nesper, *J. Solid State Chem.* **1998**, 135, 194.
- [14] O. Reckeweg, F. J. DiSalvo, M. Somer, *J. Alloys Compds.* **2003**, 361, 102.
- [15] M. Häberlen, J. Glaser, H.-J. Meyer, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 1478.
- [16] J. Curda, U. Herterich, K. Peters, M. Somer, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 618.
- [17] M. Neukirch, B. Blaschkowski, M. Häberlen, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1799.
- [18] M. Neukirch, Diplomarbeit, Eberhard-Karls-Universität, Tübingen, **2002**.
- [19] B. Blaschkowski, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität, Tübingen, **2003**.
- [20] B. Blaschkowski, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1249.
- [21] R. J. Cava, H. W. Zandbergen, B. Batlogg, H. Eisaki, H. Takagi, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., E. M. Gyorgy, S. Uchida, *Nature* **1994**, 372, 245.

- [22] R. J. Cava, H. Takagi, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., T. Siegrist, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. J. Felder, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, S. Uchida, *Nature* **1994**, 367, 252.
- [23] B. Blaschkowski, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 129.
- [24] P. Rogl, H. Klesnar, *J. Solid State Chem.* **1992**, 98, 99.
- [25] M. Orth, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 551.
- [26] O. Reckweg, H.-J. Meyer, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1714.
- [27] O. Reckweg, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 866.
- [28] B. Blaschkowski, H. Jing, H.-J. Meyer, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3468.
- [29] J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1920**, 115, 203.
- [30] R. Masthoff, *Z. für Chem.* **1963**, 3, 269.
- [31] J. Kapp, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2247.
- [32] H. H. Franck, C. Freitag, *Angew. Chem.* **1926**, 39, 1430.
- [33] N. Wiberg, *Holleman-Wiberg Lehrbuch der Anorg. Chemie, Vol. 91-100*, de Gruyter, Berlin, New York, **1985**.
- [34] S. J. Hibble, A. C. Hannon, S. M. Cheyne, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4724.
- [35] M. A. El-Hinnawi, L. Peter, B. Meyer, *J. Raman Spectroscopy* **1985**, 16, 272.
- [36] G. A. Bowmaker, B. J. Kennedy, J. C. Reid, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3968.
- [37] B. I. Swanson, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 283.
- [38] F. P. Bowden, H. M. Montagu-Pollock, *Nature* **1961**, 191, 556.
- [39] M. G. Down, M. J. Haley, P. Hubberstey, R. J. Pulham, A. E. Thunder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 10, 1407.
- [40] A. Harper, P. Hubberstey, *J. Chem. Res. (S)* **1989**, 7, 194.
- [41] M. Becker, J. Nuss, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2505.
- [42] M. Becker, M. Jansen, *Sol. State Sciences* **2000**, 2, 711.
- [43] K. M. Adams, M. J. Cooper, M. J. Sole, *Acta Crystallogr. C* **1964**, 17, 1449.
- [44] U. Berger, W. Schnick, *J. Alloys Compds.* **1994**, 206, 179.
- [45] U. Dehlinger, *Z. Kristallogr.* **1927**, 65, 286.
- [46] M. A. Bredig, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 1730.
- [47] Y. Yamamoto, K. Kinoshita, K. Tamaru, T. Yamanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1958**, 31, 501.
- [48] W. Liao, R. Dronskowski, *Acta Crystallogr. E* **2004**, 60, 124.
- [49] N. A. Sokolov, A. M. Pavlov, V. S. Golov, Y. I. Dergunov, *Trudy Khim. i Khim. Tekhnol.* **1973**, 2, 24.

- [50] R. Riedel, A. Greiner, G. Mieke, W. Dreßler, H. Fueß, J. Bill, F. Aldinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 603.
- [51] R. Dronskowski, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 1245.
- [52] X. Liu, R. Dronskowski, *Z. Naturforsch. B* **2002**, *57*, 1108.
- [53] X. Liu, P. Müller, P. Kroll, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4259.
- [54] S. K. Deb, A. D. Yoffe, *Trans. Faraday Soc.* **1958**, *55*, 106.
- [55] M. Becker, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1639.
- [56] M. Becker, M. Jansen, *Acta Crystallogr. C* **2001**, *57*, 347.
- [57] M. Becker, J. Nuss, M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* **2000**, *55*, 383.
- [58] G. Baldinozzi, B. Malinowska, M. Rakib, G. Durand, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 268.
- [59] X. Liu, M. Krott, P. Müller, C. Hu, H. Lueken, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3001.
- [60] M. Krott, X. Liu, B. P. T. Fokwa, M. Speldrich, H. Lueken, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2204.
- [61] M. Launay, R. Dronskowski, *Z. Naturforsch. B* **2005**, *60*, 437.
- [62] H. Hartmann, W. Eckelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1948**, *257*, 183.
- [63] H. Hartmann, G. Dobek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, *271*, 138.
- [64] O. Reckweg, F. J. DiSalvo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 177.
- [65] Y. Hashimoto, M. Takahashi, S. Kikkawa, F. Kanamaru, *Chem. Lett.* **1994**, *10*, 1963.
- [66] Y. Hashimoto, M. Takahashi, S. Kikkawa, F. Kanamaru, *J. Solid State Chem.* **1995**, *114*, 592.
- [67] Y. Hashimoto, M. Takahashi, S. Kikkawa, F. Kanamaru, *J. Solid State Chem.* **1996**, *125*, 37.
- [68] R. Srinivasan, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 719.
- [69] R. Srinivasan, J. Glaser, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 479.
- [70] R. Srinivasan, M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3406.
- [71] E. Bessler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *430*, 38.
- [72] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 560.
- [73] D. Williams, B. Pleune, J. Kouvetakis, M. D. Williams, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7735.
- [74] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1229.
- [75] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4696.

- [76] A. Terheiden, E. Bernhardt, H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 799.
- [77] M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15385.
- [78] M. Berkei, E. Bernhardt, M. Schürmann, M. Mehring, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1734.
- [79] B. H. Hamilton, C. J. Ziegler, *Chem. Commun.* **2002**, *8*, 842.
- [80] M. L. Kuhlman, H. Yao, T. B. Rauchfuss, *Chem. Commun.* **2004**, *12*, 1370.
- [81] D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7732.
- [82] N. V. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, G. Bissky, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 1150.
- [83] U. Welz-Biermann, N. V. Ignat'ev, A. Kucheryna, G. Bissky, H. Willner, WO 2004/072089 A1, **2004**.
- [84] M. Neukirch, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2007**, in Vorbereitung.
- [85] M. Neukirch, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8188.
- [86] M. Neukirch, S. Tragl, H.-J. Meyer, T. Küppers, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 939.
- [87] W. Carrillo-Cabrera, M. Somer, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2001**, *216*, 43.
- [88] H. Jing, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1548.
- [89] H. Jing, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 514.
- [90] H. Jing, J. Pickardt, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2070.
- [91] H. Jing, O. Reckeweg, B. Blaschkowski, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 774.
- [92] J. Gaudé, P. L'Haridon, J. Guyader, J. Lang, *J. Solid State Chem.* **1985**, *59*, 143.
- [93] M. Orth, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2791.
- [94] H. W. Zandbergen, J. Jansen, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., *Nature* **1994**, *372*, 759.
- [95] Q. Huang, B. C. Chakoumakos, A. Santoro, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., *Physica C* **1995**, *244*, 101.
- [96] WinXPow, Version 1.10, Stoe&Cie. GmbH, Darmstadt, **2001**, *Diffraction Software*.

- [97] K. Gibson, M. Ströbele, B. Blaschkowski, J. Glaser, M. Weisser, R. Srinivasan, H.-J. Kolb, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1863.
- [98] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, Göttingen, **1997**, *Program Package for Crystal Structure Determination*.
- [99] O. Reckeweg, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **2003**, 58, 1097.
- [100] U. Berger, W. Milius, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 2075.
- [101] G. Erlwein, *Angew. Chem.* **1903**, 16, 533.
- [102] N. G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* **1962**, 16, 2263.
- [103] B. Jürgens, E. Irran, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 72.
- [104] J. Sindlinger, *Wissenschaftliche Arbeit*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Tübingen, **2006**.
- [105] E. Säilynoja, M. Lastusaari, J. Hölsää, P. Porcher, *J. Lumin.* **1997**, 72-74, 201.
- [106] J. Hölsää, R.-J. Lamminmäki, M. Lastusaari, E. Säilynoja, P. Porcher, P. Deren, W. Strek, *Spectrochim. Acta A* **1998**, 54, 2065.
- [107] M. Takahashi, Y. Hashimoto, S. Kikkawa, H. Kobayashi, *Zairyo* **2000**, 49, 1230.
- [108] R. Srinivasan, *Dissertation*, Eberhard-Karls-Universität, Tübingen, **2004**.
- [109] E. Korin, L. Soifer, *J. of Thermal Analysis* **1997**, 50, 347.
- [110] L. Denner, P. Luger, J. Buschmann, *Acta Crystallogr. C* **1988**, 44, 1979.
- [111] H. Luecken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, **1999**.
- [112] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie, Vol. 2*, de Gruyter, Berlin, **2003**.
- [113] H. P. Beck, *Z. Naturforsch. B* **1976**, 31, 1562.
- [114] H. P. Beck, *Z. Naturforsch. B* **1977**, 32, 1015.
- [115] D. Schiffbauer, *Dissertation*, Universität zu Köln, Köln, **2003**.
- [116] P. Dorenbos, *J. Lumin.* **2000**, 91, 91.
- [117] P. Dorenbos, *J. Lumin.* **2000**, 91, 155.
- [118] P. Dorenbos, *Phys. Rev. B.* **2000**, 62, 15640.
- [119] E. v. d. Kolk, *Dissertation*, Technische Universität Delft, Delft, **2001**.
- [120] E. v. d. Kolk, P. Dorenbos, A. P. Vink, R. C. Perego, C. W. E. v. Eijk, *Phys. Rev. B.* **2001**, 64, 195129.
- [121] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1994**.
- [122] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Wiley Interscience, New York, **1968**.

- [123] K. Riwozki, H. Meyssamy, H. Schnablegger, A. Kornowski, M. Haase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 573.
- [124] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 677.
- [125] T. Küppers, E. Bernhardt, H. Willner, H. W. Rohm, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1015.
- [126] T. Küppers, Dissertation, Bergische Universität, Wuppertal, **2007**.
- [127] XRED, Version 1.19, Stoe&Cie. GmbH, Darmstadt, **1999**, *data reduction programme*.
- [128] XSHAPE, Version 1.05, Stoe&Cie. GmbH, Darmstadt, **1999**, *crystal optimisation for numerical absorption correction*.
- [129] B. von Ahsen, B. Bley, S. Proemmel, R. Wartchow, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 275.
- [130] G. Meyer, L. R. Morss, *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*, Kluwer Academic Publishers, Hannover, Argonne, **1990**.
- [131] O. Reckeweg, T. Schleid, F. J. DiSalvo, *Z. Naturforsch. B* **2007**, *62*, 658.

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, M. Brendle, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, D. Krug, N. Kuhn, E. Lindner, H. A. Mayer, M. E. Maier, H. J. Meyer, G. Markl, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, H. Pommer, G. Reinhard, M. Satir, V. Schurig, E. Schweda, F. F. Seelig, J. Strähle, W. Voelter, U. Weimar, K.-P. Zeller, C. Ziegler, Th. Ziegler.

Publikationen und Tagungsbeiträge

Posterpräsentationen

- 2000** VDI Statusseminar Supraleitung und Tieftemperaturtechnik in Garmisch-Partenkirchen
B. Sailer, M. Neukirch, H.-J. Meyer: **Einfluss von Precursoren auf die Eigenschaften von (Bi,Pb)-2223-Bandleitern.**
- 2005** Jahrestagung der DGK Köln
M. Neukirch, S. Tragl, H.-J. Meyer: **Synthese und Struktur von $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$.**
- 2006** Jahrestagung der DGK in Freiburg i. Br.
M. Neukirch, S. Tragl, H.-J. Meyer: **$\text{Sm}_2(\text{CN}_2)_3$ and $\text{Dy}_2(\text{CN}_2)_3$: The first rare earth carbodiimides with trivalent cations.**

Vorträge

- 2003** Borchemietagung Steinhagen: **Nitridoborate mit BN^{n-} -Anionen.**
- 2005** Borchemietagung Würzburg: **$\text{M}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ Tetracyanoborate mit zweiwertigen Kationen (M = Zn, Cu und Mn).**

Publikationen

- 2006** **$\text{M}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$: 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.
- 2006** **Rare-Earth Nickel Nitridoborates with (BN) Anions: Characterized $\text{SENi}(\text{BN})$ and Anticipated $\text{SEM}(\text{BN})$ Compounds**
M. Neukirch, B. Blaschkowski, M. Häberlen, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1799.

2006 Syntheses and Structural Properties of Rare Earth Carbodiimides

M. Neukirch, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8188.

2007 Crystal structure of Nd₃B₃N₆ in Vorbereitung

M. Neukirch, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Krist. New Crystal Structures*, in Vorbereitung.

2007 Effect of Alkaline Cation Type and Preparation Method on the Formation of MLaW₂O₈:Eu (M = Li, Na, K, Rb, Cs)

H. Bettentrup, J. Plewa, D. Uhlich, T. Jüstel, M. Neukirch, H.-J. Meyer, *J. Eu. Ceramic Soc.*, eingereicht.

Lebenslauf

Name: Michael Neukirch
Geburtsdatum: 6. Oktober 1975
Geburtsort: Wittlich (Rheinland-Pfalz)
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung:

1982 – 1986 Grundschule Salmtal
1986 – 1988 Hauptschule Salmtal
1988 – 1992 Kurfürst Balduin Realschule Wittlich
1992 – 1995 Peter-Wust-Gymnasium Wittlich
Juni 1995: Allgemeine Hochschulreife

Studium an der Eberhard-Karls-Universität:

Oktober 1996 – Juli 2002: Studium der Chemie
September 1998: Vordiplom
Januar – Juli 2002: Anfertigung der Diplomarbeit mit dem Thema *Untersuchungen im System SE-Ni-B-N* am Institut für Anorganische Chemie
Juli 2002: Abschluss des Diploms

Promotion:

seit Oktober 2002: Anfertigung einer Dissertation mit dem Titel *Nitridoborate und Nitridocarbonate der Seltenerdmetalle* am Institut für Anorganische Chemie

Tübingen, den 14.12.2007