

# **Neue Verbindungen der Selten-Erd-Carbodiimide**

## **Synthesen und Strukturen**

### **Dissertation**

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Eberhard Karls Universität Tübingen  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von  
Leonid Unverfehrt

Tübingen  
2011

Tag der mündlichen Qualifikation:

11.04.2011

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Hans-Jürgen Meyer

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Eberhard Schweda

## Englischer Abstract

### New compounds of the rare-earth-carbodiimides

#### synthesis and structures

The continuation of the synthesis of new rare-earth carbodiimide compounds was performed with the preparative tool of solid-state metathesis (SSM) reactions by combining rare-earth fluorides with carbodiimide sources like  $\text{Li}_2\text{CN}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CN}_2$ , or  $\text{SrCN}_2$ . This research of SSM has been performed for various molar ratios of reaction partners. The homologous series rare-earth carbodiimides having the formula  $\text{RE}_2(\text{CN}_2)_3$  has been added by the new  $\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$ , and the dimorphic character of  $\text{Tm}_2(\text{CN}_2)_3$  has been explored. The new mixed-valent europium fluoride carbodiimide compound  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  was prepared and its crystal structure was refined by X-ray single-crystal diffraction. The ratio of  $\text{Eu}^{3+}$ - and  $\text{Eu}^{2+}$ -ions in the structure of  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  was confirmed by Mößbauer spectroscopy and by magnetic measurements.

New compounds having the composition of  $\text{LiRE}(\text{CN}_2)_2$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ ) were synthesized by solid-state metathesis reactions and their structures were refined by single-crystal diffraction.

The thermal conversion of  $\text{LiRE}(\text{CN}_2)_2$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}$ ) has lead to the first rare-earth carbodiimide nitrides having the composition  $\text{RE}_3(\text{CN}_2)_2\text{N}$ . The structure was refined by single-crystal X-ray diffraction in space group  $\text{P}2_12_12_1$ .

A novel family of carbodiimide compounds was discovered from SSM reactions containing homoleptic and heteroleptic cyanamidoaluminate ions. The first example of a homoleptic tetracyanamidoaluminate having the composition  $\text{LiM}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$  ( $M = \text{Sr}, \text{Eu}$ ) was characterized by X-ray single-crystal diffraction. The first example of a heteroleptic cyanamidoaluminate having the composition  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3(\text{CN})]$  was synthesized and characterized by X-ray single-crystal diffraction, Raman-, and IR-spectroscopy.

# Neue Verbindungen der Selten-Erd-Carbodiimide

## Synthesen und Strukturen

Die Fortführung der Untersuchungen der Synthese von Selten-Erd-Carbodiimiden durch das präparative Instrument der Festkörpermetathesereaktion führte zu zahlreichen noch unbekanntem Verbindungen der Selten-Erd-Carbodiimiden. Durch die Synthese von  $\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$  konnte die Reihe der Seltenerdcarbodiimide vervollständigt werden, und Untersuchungen über das dimorphe Verhalten von  $\text{Tm}_2(\text{CN}_2)_3$  wurden durchgeführt. Die Synthese und Struktur eines gemischt valenten Europiumfluoridcarbodiimids der Zusammensetzung  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  konnte durch Kristallstrukturanalyse, Mößbauer-Spektroskopie und magnetische Messungen geklärt werden. Neue Verbindungen des Typs  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$  konnten synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden. Die thermischen Zersetzungen von  $\text{LiSE}(\text{CN}_2)_2$  (La, Ce) führten zu den ersten Selten-Erd-Carbodiimid-Nitriden mit der Zusammensetzung  $\text{SE}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  deren Strukturen durch Kristallstrukturanalyse bestimmt werden konnten.

In dieser Arbeit soll auch die neue Verbindungsklasse der homoleptischen Tetracyanamidoaluminate mit der Zusammensetzung  $\text{LiM}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$  ( $\text{M} = \text{Eu}, \text{Sr}$ ) vorgestellt werden. Für die beiden ersten Vertreter  $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$  und  $\text{LiSr}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$  konnten Synthesewege gezeigt und die Struktur aufgeklärt werden. Als erster Vertreter der heteroleptischen Cyanamidoaluminate konnte die Verbindung  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3(\text{CN})]$  synthetisiert werden. Die strukturellen Untersuchungsmethoden waren hier Kristallstrukturanalyse, Raman- und IR-Spektroskopie.



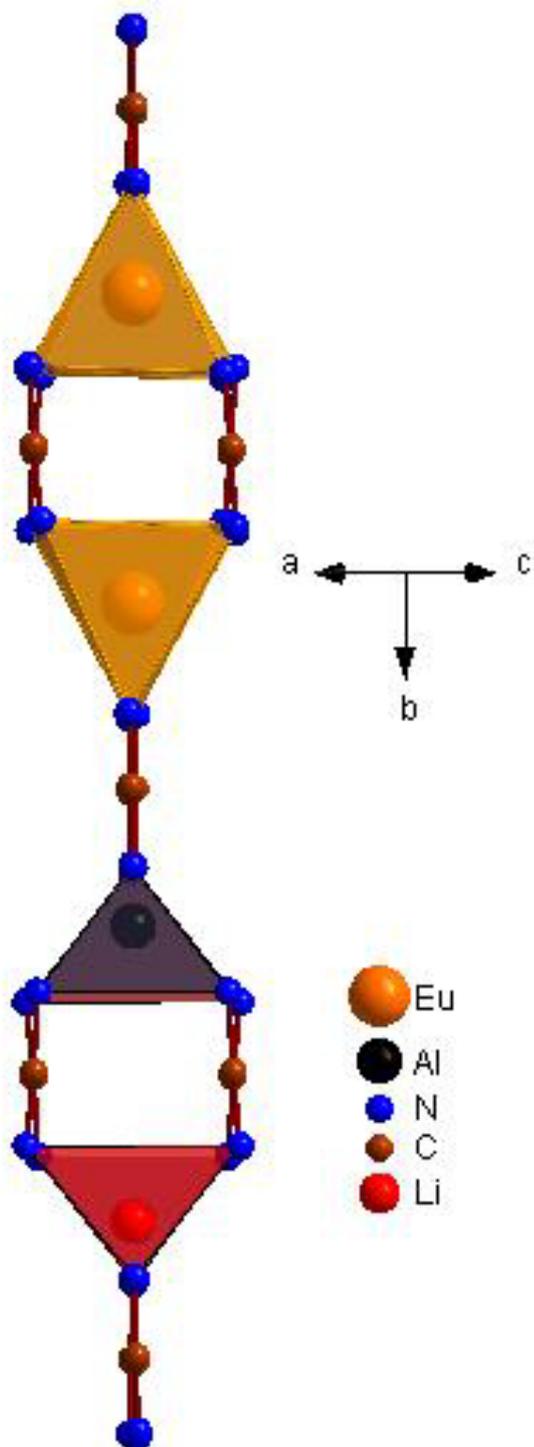
Die vorliegende Arbeit wurde von Juli 2007 bis November 2010 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.-Jürgen Meyer angefertigt.

Meinem Doktorvater

Herrn Prof. Dr. H.-Jürgen Meyer

danke ich sehr herzlich für die Überlassung des Themas dieser Arbeit, die guten und angenehmen Arbeitsbedingungen, die ständige Gesprächsbereitschaft und die bei den durchgeführten Arbeiten gewährten weitreichenden Freiheiten.

Bedanken möchte ich mich bei allen die meine Arbeit unterstützt haben, insbesondere bei Michael Neukirch der mich zusammen mit Katharina Gibson in die Grundtechniken der Festkörperchemie geradezu mütterlich einführte. Ebenso standen mir unsere ehemaligen Mitarbeiterinnen Sonja Tragl und Martina Weisser jederzeit bei wichtigen und unwichtigen Fragen zur Seite. Als Langzeitdauerbetreuer waren immer Jochen Glaser und Markus Ströbele zur Stelle, wenn guter Rat teuer war. Bei Jochen Glaser bedanke ich mich besonders für seine Hilfe bei allen Fragen der Festkörperchemie, und die Anfertigung der magnetischen Messungen. Auch der gründliche und nie enden wollende Einführungskurs in die Einkristallstrukturanalyse von Markus und Jochen wird mir für immer in Erinnerung bleiben. Frau Barbara Saller und Markus Kalmutzki danke ich für die Aufnahme von IR-Spektren, ebenso bei Ines Dreiling, die zusätzlich noch zahlreiche Raman-Spektren für mich anfertigte und bei der Interpretation und Literaturrecherche unentbehrlich war. Bei Herrn Professor Dr. Schweda und seiner Arbeitsgruppe Jens Kaiser und Steffi Meyer bedanke ich mich für zahlreiche hilfreiche Literaturgaben und Tips für meine Arbeit. Herrn H.-J. Kolb und Markus Ströbele danke ich für das Anfertigen der DTA-Untersuchungen. Auch bei Professor Dr. Pöttgen und seinen Mitarbeitern möchte ich mich für die Aufnahme der Mößbauer-Spektren bedanken. Herr Karl-Heinz Ableitner danke ich für rechtzeitig reparierte Pulver und Einkristalldiffraktometer. Ebenso danke ich einigen Praktikanten für fleißiges Präparieren, den Mitarbeitern von den Werkstätten und der Glasbläserei für einige Reparaturen und Einzelanfertigungen. Sollte ich jemand vergessen haben, so soll sie oder er mir bitte verzeihen.





## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
1.1	Entwicklungen auf dem Gebiet der Metall-Carbodiimide bzw. -Cyanamide .....	1
2	Zielsetzungen.....	9
3	Experimenteller Teil.....	10
3.1	Verwendete Chemikalien und Reagenzien.....	10
3.2	Arbeiten unter Schutzgas und präparative Vorgehensweise .....	11
3.3	Analytische Untersuchungsmethoden .....	12
3.3.1	Röntgendiffraktometrie .....	12
3.3.2	Kristallstrukturanalysen .....	12
3.3.3	Mößbauer-Spektroskopie .....	12
3.3.4	Magnetische Messungen .....	13
3.3.5	Differentialthermoanalyse.....	13
3.3.6	IR-Spektroskopie.....	13
3.3.7	Raman-Spektroskopie .....	13
3.4	Verwendete Computerprogramme .....	13
4	Übersicht über ausgewählte Metall-Carbodiimide bzw. Cyanamide.....	14
4.1	Reaktion von $\text{SrCl}_2$ mit $\text{Li}_2\text{CN}_2$ .....	16
4.2	Reaktion von $\text{EuCl}_2$ mit $\text{Li}_2\text{CN}_2$ .....	18
5	Synthese von Selten-Erd-Carbodiimiden, Synthesen von Ausgangsstoffen.....	19
5.1	Synthese von $\text{Li}_2\text{CN}_2$ .....	19
5.2	Synthese von $\text{Na}_2\text{CN}_2$ .....	19
5.3	Synthese der verwendeten Selten-Erd-Trifluoride .....	20
5.4	Synthese von wasserfreiem $\text{CaCl}_2$ .....	20
5.5	Synthesen von $\text{CaCN}_2$ und $\text{SrCN}_2$ durch Festkörpermetathese.....	21
5.5.1	Reaktion von $\text{CaCl}_2$ mit $\text{Li}_2\text{CN}_2$ .....	21
5.5.2	Reaktion von $\text{CaF}_2$ mit $\text{Li}_2\text{CN}_2$ im molaren Verhältnis 1:1 .....	22
5.5.3	Reaktion von $\text{SrF}_2$ mit $\text{Li}_2\text{CN}_2$ im molaren Verhältnis 1:1 .....	23
5.5.4	Synthese von $\text{EuCl}_2$ und $\text{EuCl}_3$ .....	25

5.5.5	Synthese von $\text{EuF}_2$ .....	25
5.5.6	Synthese von Lanthanitrid und Cernitrid .....	25
5.5.7	Synthese von $\text{AlF}_3$ .....	26
5.6	Metathesereaktionen von $\text{SEF}_3$ mit $\text{Li}_2\text{CN}_2$ im molaren Verhältnis 1:1 .....	26
5.7	Reaktion von $\text{LaF}_3$ mit $\text{Na}_2\text{CN}_2$ .....	29
5.8	Festkörpermetathesereaktionen von $\text{SEX}_3$ mit $\text{Li}_2\text{CN}_2$ im molaren Verhältnis 2:3 ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) .....	30
5.8.1	Synthese von Selten-Erd-Carbodiimiden .....	30
5.8.2	Synthese von Europiumcarbodiimid .....	32
5.8.3	Synthese von dimorphem Thuliumcarbodiimid .....	34
6	Ein gemischt valentes Europiumfluoridcarbodiimid $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$ .....	35
6.1	Synthesewege und Pulverdiffraktometrie .....	35
6.1.1	DTA der Reaktion von $\text{EuF}_3$ mit $\text{Li}_2\text{CN}_2$ im molaren Verhältnis 1:1 .....	39
6.2	Kristallstrukturanalyse von $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$ .....	42
6.3	Mößbauer-Spektroskopie von $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$ .....	50
6.4	Magnetische Eigenschaften von $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$ .....	52
6.5	IR-Spektroskopie von $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$ .....	54
7	Verbindungen des Typs $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$ .....	55
7.1	Reaktion von $\text{LaF}_3$ mit $\text{Li}_2\text{CN}_2$ im molaren Verhältnis 1:2 .....	55
7.2	Pulverdiffraktometrie von $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$ .....	56
7.3	Kristallstruktur von $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$ .....	57
7.4	IR-Spektroskopie von $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$ .....	63
7.5	Weitere Verbindungen des Typs $\text{LiSE}(\text{CN}_2)_2$ ( $\text{SE} = \text{Ce}, \text{Pr}$ ) .....	63
8	$\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$ das erste binäre Selten-Erd-Carbodiimidnitrid .....	65
8.1	Synthese von $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$ .....	65
8.2	Kristallstruktur von $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$ .....	65
8.3	Syntheseversuche von $\text{La}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$ und $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$ .....	74
8.4	Pulverdiffraktometrie von $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$ .....	76
8.5	IR-Spektroskopie von $\text{La}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$ .....	77
9	Cyanamidoaluminate und Tetracyanamidoaluminate .....	78

9.1	$\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ ein heteroleptisches Cyanamidoaluminat.....	78
9.1.1	Kristallstruktur von $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ .....	78
9.1.2	Synthese und Pulverdiffraktometrie von $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ .....	87
9.1.3	IR-Spektroskopie von $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ .....	88
9.1.4	Raman-Spektroskopie von $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ .....	89
9.2	Die homoleptischen Tetracyanamidoaluminat	
	$\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$ und $\text{LiSr}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$ .....	91
9.2.1	Die Kristallstruktur von $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$ .....	91
9.2.2	Syntheseweg und Pulverdiffraktometrie von $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$ .....	99
9.2.3	Synthesewege und Pulverdiffraktometrie von $\text{LiSr}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$ .....	100
9.2.4	IR-Spektroskopie von $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$ .....	101
9.2.5	Vergleich der IR-Spektren von $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ und $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$ .....	102
10	Zusammenfassung und Ausblick.....	104
11	Publikationsliste .....	106
12	Literaturverzeichnis .....	106

# 1

## Einleitung

### 1.1 Entwicklungen auf dem Gebiet der Metall-Carbodiimide bzw. -Cyanamide

Schon Anfang des 20. Jahrhunderts waren in der organischen Chemie Verbindungen der beiden Strukturautomere Cyanamid und Carbodiimid bekannt [1]. Während das Cyanamidmolekül gekühlt bei Temperaturen um 0 °C längere Zeit stabil ist, gelang der Nachweis von Carbodiimid nur in Argonmatrix bei 20 K [2]. Ersetzt man im Carbodiimidmolekül die beiden H-Atome durch voluminöse Reste, so resultieren relativ stabile substituierte Carbodiimide. Diese finden in der organischen Synthesechemie vielfältige Anwendungen.



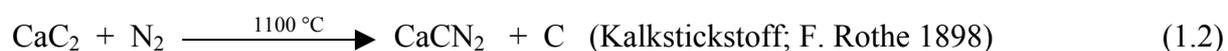
Abb. 1.1: Carbodiimid (links) und Cyanamid (rechts).

Die N — C — N-Einheit in einem mit gleichen Resten disubstituierten Carbodiimid ist linear, weist gleiche C — N-Abstände auf und ist rotationssymmetrisch ( $D_{\infty h}$ ) [3]. In der Kristallstruktur von Cyanamid hingegen zeigt die N — C — N-Einheit eine leichte Abweichung von der Linearität ( $178,11(9)^\circ$ ) und die C — N-Bindungslängen liegen bei C — N(1) = 1,314(1) Å und C — N(2) = 1,152(1) Å [4]. Die  $\text{CN}_2$ -Ionen können mit Metall-Ionen Verbindungen bilden, wodurch neue Strukturen entstehen. Dabei kann man folgende mesomere Grenzstrukturen der  $\text{CN}_2$ -Ionen formulieren:

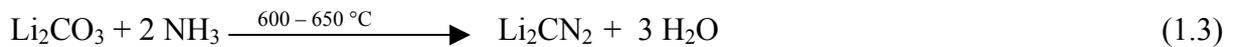


Diese können dann als Metall-Carbodiimide bzw. Metall-Cyanamide unterschieden werden. Der Unterschied zwischen reinem Metall-Carbodiimid zu einem Metall-Cyanamid ist in Strukturen oft fließend [5]. Eine Möglichkeit der Vorhersage, ob ein Metall-Carbodiimid oder ein Metall-Cyanamid vorliegt, bietet das Pearson-Konzept. So bevorzugen harte Metall-Ionen (klein und hochgeladen) die Bildung von Metall-Carbodiimiden, während weiche Metall-Ionen (groß, geringe Ladung und leicht polarisierbar) eher Metall-Cyanamide bilden [6]. Eine Möglichkeit den Nachweis zu führen, ob die  $\text{CN}_2$ -Einheit eher den Charakter eines Carbodiimides oder Cyanamides besitzt, bietet die Infrarotspektroskopie. Nach dem Ausschlussprinzip (Alternativverbot) gilt für die IR- bzw. Raman-Aktivität von Molekülen

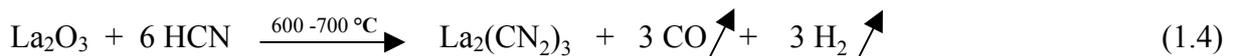
oder Ionen (mindestens dreiatomig) mit einem Inversionszentrum:  $\Delta\mu = 0$ ;  $\Delta\alpha \neq 0$  und  $\Delta\mu \neq 0$ ;  $\Delta\alpha = 0$  (zeitlich veränderbares Dipolmoment  $\Delta\mu$ , zeitlich veränderbare Polarisierbarkeit  $\Delta\alpha$ ). Das bedeutet, wenn eine Schwingung bei Molekülen wie  $\text{CO}_2$  oder dem Carbodiimid-Ion IR-aktiv ist, kann sie nicht gleichzeitig Raman-aktiv sein und umgekehrt [7]. Auf Grund der Auswahlregeln ist die symmetrische Valenzschwingung des Carbodiimid-Ions nicht IR-aktiv dafür aber Raman-aktiv, da es ein Inversionszentrum besitzt und somit kein zeitlich veränderbares Dipolmoment ( $\Delta\mu \neq 0$ ) vorhanden ist. Die in der Infrarotspektroskopie inaktive symmetrische Valenzschwingung bei Carbodiimid-Ionen bzw. das Auftreten einer manchmal oft auch schwächeren Absorptionsbande im Wellenzahlenbereich von  $1152 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{CN}_2$ ) [8] bis zu  $1301 \text{ cm}^{-1}$  [9] bei Cyanamid-Einheiten, ist eine Unterscheidungsmöglichkeit. IR-aktiv sind bei Metall-Cyanamiden bzw. Carbodiimiden die asymmetrische Valenzschwingung bei ca.  $1900$  bis ca.  $2200 \text{ cm}^{-1}$  und die Deformationsschwingung bei ca.  $600$  bis  $700 \text{ cm}^{-1}$ . In der englischsprachigen Literatur hingegen wird nicht unterschieden zwischen Metall-Carbodiimiden und Metall-Cyanamiden. Der in unserer Arbeitsgruppe verwendete Oberbegriff Dinitridocarbonat könnte die Unterschiedlichkeit bei der Bezeichnung einzelner Verbindungen als Cyanamid oder Carbodiimid sinnvoll ersetzen. Allgemein soll im Folgenden in dieser Arbeit Metall-Dinitridocarbonat hier benutzt werden. Im Falle geklärter Strukturen soll die Bezeichnung Metall-Carbodiimid verwendet werden, für Strukturen die eher eine symmetrische  $\text{CN}_2$ -Einheit aufweisen und Metall-Cyanamid für Strukturen die eine deutlich unsymmetrische  $\text{N} - \text{C} - \text{N}$ -Einheit zeigen. Einige Metall-Cyanamide waren schon länger bekannt aber die genaue Strukturaufklärung gelang erst zum Teil Jahrzehnte später. Hier seien als Beispiele Silbercyanamid [10] und Kalkstickstoff ( $\text{CaCN}_2$ ) genannt, dessen Synthese von F. Rothe 1898 erstmalig durchgeführt wurde, aber die genaue Strukturaufklärung gelang erst 2008 [11]. In der Vergangenheit wurden zahlreiche neue Metall-Dinitridocarbonate synthetisiert und deren Strukturen aufgeklärt. Die Synthesemöglichkeiten von Metall-Dinitridocarbonaten sind sehr vielseitig. In diesem Zusammenhang wurden Reaktion von Feststoffen mit Gasen ( $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{N}_2$ ), Festkörperreaktionen, Reaktionen in absolutierten Lösungsmitteln und Festkörpermetathesereaktionen durchgeführt. Einige Beispiele der Vorgehensweise verschiedener Arbeitsgruppen sollen im folgenden einen kleinen Überblick verschaffen. Eine der ältesten bekannten Reaktionen um  $\text{CaCN}_2$  zu präparieren ist die Reaktion von  $\text{CaC}_2$  mit Stickstoff. Das hier erhaltene Calciumcarbodiimid ist mit Kohlenstoff verunreinigt und ist deshalb dunkelgrau gefärbt. Dieses großtechnisch hergestellte Produkt wird unter anderem als Dünger verwendet.



Die Ammonolyse ist eine der älteren Methoden, um Metall-Dinitridcarbonate zu erhalten. Im Falle des Lithiumcarbonats sind einige Reaktionsdurchgänge notwendig, um reines  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  zu präparieren [12].



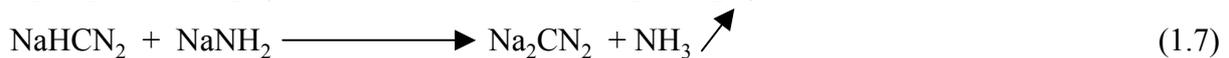
Auch die Reaktion von Carbonaten mit HCN kann möglicherweise zu Metall-Dinitridcarbonaten führen [13].



Eine Alternative hierzu ist die Umsetzung von Metallnitrid mit Melamin [14]. Diese Syntheseroute kann auch dazu dienen Lithiumcarbodiimid herzustellen [15].



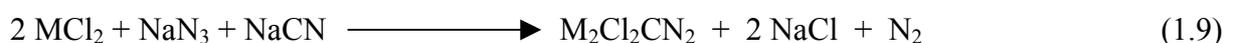
Eine gebräuchliche Methode zur Synthese von Natriumcarbodiimid ist die Umsetzung von Cyanamid mit Natriumethanolat in absolutem Ethanol [16]. Dieser erste Reaktionsschritt führt zu Natriumhydrogencyanamid (1.6). Im zweiten Reaktionsschritt wird Natriumhydrogencyanamid durch Umsetzung von Natriumamid zu Natriumcarbodiimid deprotoniert [17].



Durch Reaktion von Europiumnitrid mit Kohlenstoff und Natriumazid als Stickstoffquelle bei Temperaturen von über 1000 °C konnte das erste binäre Selten-Erd-Carbodiimid hergestellt und strukturell charakterisiert werden [18].



Die von der Arbeitsgruppe Dronskowski bevorzugte Azid-Cyanid-Route ist eine weitere Möglichkeit zur Synthese von  $\text{EuCN}_2$  bei 700 °C. Ebenso konnten durch die Azid-Cyanid-Route bei Temperaturen von 800 °C Verbindungen des Typs  $\text{M}_2\text{Cl}_2\text{CN}_2$  ( $\text{M} = \text{Eu, Sr}$ ) präpariert werden [19].



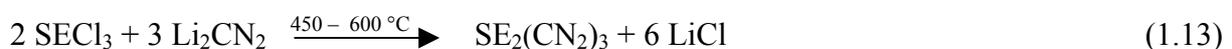
Zahlreiche Verbindungen, wie Selten-Erd-Carbodiimide [20], Selten-Erd-Halogen-Carbodiimide [21], Selten-Erd-Chlorid-Carbodiimid-Nitride [22] aber auch Übergangsmetall-Carbodiimide [23] lassen sich durch Festkörpermetathesen synthetisieren. Die moderaten Heiztemperaturen, die dabei verwendet werden (z.B. 400 – 500 °C) lassen Produkte entstehen, die sich bei den sonst üblichen hohen Temperaturen von 800 – 1000 °C wieder zersetzen. Im folgenden sollen einige Festkörpermetathesereaktionen als Beispiele gezeigt werden, mittels derer verschiedene Metall-Cyanamide erhalten werden konnten. In diesen Reaktionen dient Lithiumcarbodiimid als Carbodiimidionenspender und Lithiumnitrid als Nitridionenspender. So entstand bei der Festkörpermetathesereaktion von wasserfreien Selten-Erd-Chloriden mit Lithiumcarbodiimid im molaren Verhältnis 1:1  $\text{LaClCN}_2$  [21]. Ab ca. 850 °C begann die thermische Konvertierung von  $\text{LaClCN}_2$  in  $\text{La}_2\text{Cl}(\text{CN}_2)_2\text{N}$ .



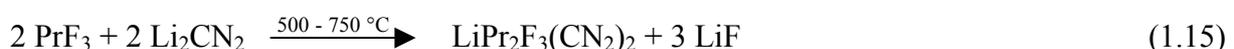
Durch multilaterale Festkörpermetathese entstand schon bei 500 °C  $\text{La}_2\text{ClCN}_2\text{N}$  als Pulver [22].



Die Festkörpermetathese von wasserfreien Selten-Erd-Chloriden mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis 2:3 führte zu einer ganzen Reihe von Selten-Erd-Carbodiimiden mit der Zusammensetzung  $\text{SE}_2(\text{CN}_2)_3$ , die in zwei verschiedenen Strukturtypen kristallisieren. Während die größeren Selten-Erd-Carbodiimide monoklin in der Raumgruppe C2/m (SE = Ce – Er ohne Eu, Pm) kristallisieren, konnte bei den kleineren Selten-Erd-Carbodiimiden festgestellt werden, dass diese rhomboedrisch in der Raumgruppe  $\bar{R}3c$  kristallisieren [20].



Bei der Festkörpermetathesereaktionen von den als reaktionsträge geltenden Selten-Erd-Trifluoriden mit Lithiumcarbodiimid im molaren Verhalten 1:1 entstanden zwei neue Verbindungen. Die Umsetzung von  $\text{LaF}_3$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  führte zu  $\text{LaFCN}_2$ , während die Reaktion mit einigen Selten-Erd-Trifluoriden, die kleiner sind als La (SE = Ce – Nd) zu Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{LiSE}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$  führte (Abschnitt 5.6) [24].



Die Kristallstruktur von  $\text{LaFCN}_2$  zeigt beim Vergleich mit dem natürlich vorkommenden Mineral Bastnäsit ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{FCO}_3$ ) vergleichbare Struktur motive. Wie in Abbildung 1.2 zu erkennen ist, findet man in beiden Strukturen alternierende Schichten aus  $[\text{LaF}]$  bzw.  $[\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}]$  und aus  $[\text{CN}_2]$  bzw.  $[\text{CO}_3]$ .

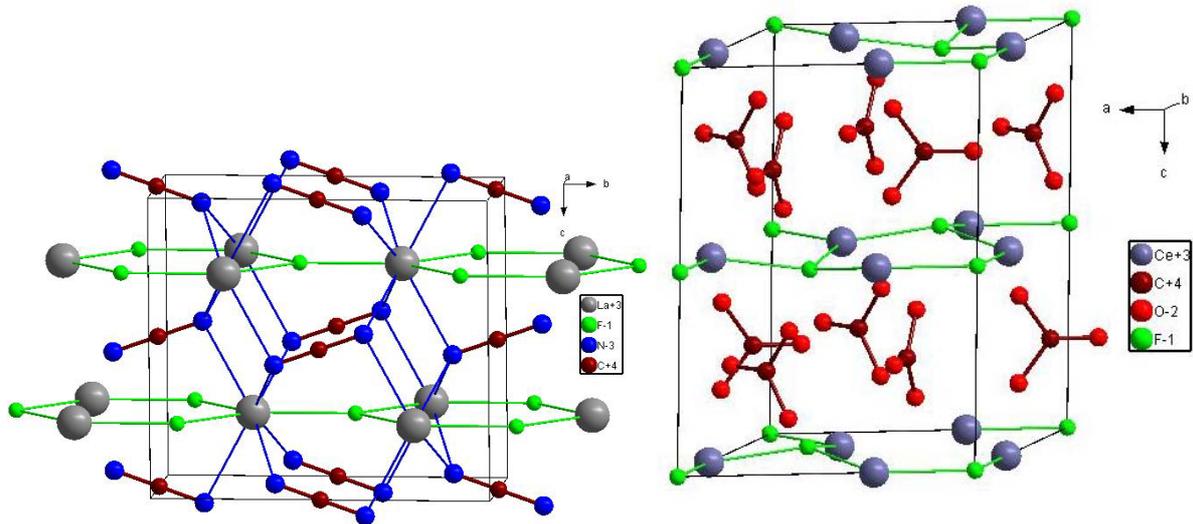


Abb. 1.2: Vergleich der Kristallstruktur von  $\text{LaFCN}_2$  (links); und  $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{FCO}_3$  [25] (rechts)..

Eine Übersicht der überwiegenden Zahl der bis heute bekannten Metall-Dinitridocarbonate und ihre Gitterkonstanten ist in den Tabellen 1.1 bis 1.6 zusammengestellt.

**Tabelle 1.1:** Übersicht bekannter Alkali- bzw. Erdalkali-Carbodiimide.

Substanz	Raumgruppe	Gitterkonstanten	Lit.
$\text{Li}_2\text{CN}_2$	I4/mmm	$a = 3,687(3) \text{ \AA}$ , $c = 8,668(4) \text{ \AA}$ ; $V = 117,9(2) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 2$	[26]
$\text{Na}_2\text{CN}_2$	C2/m	$a = 5,0475(6) \text{ \AA}$ , $b = 5,0010(6) \text{ \AA}$ , $c = 5,5354(5) \text{ \AA}$ , $\beta = 110,083(9)^\circ$ ; $V = 131,23(4) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 2$	[17]
$\text{K}_2\text{CN}_2$	C2/m	$a = 5,7877(1) \text{ \AA}$ , $b = 5,7030(1) \text{ \AA}$ , $c = 5,7857(2) \text{ \AA}$ , $\beta = 109,016(1)^\circ$ ; $V = 180,55(6) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 2$	[27]
$\text{MgCN}_2$	$R\bar{3}m$	$a = 3,2734(1) \text{ \AA}$ , $c = 14,1282(5) \text{ \AA}$ ; $V = 131,10(1) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 3$	[14]
$\text{CaCN}_2$	$R\bar{3}m$	$a = 3,6900(3) \text{ \AA}$ , $c = 14,775(3) \text{ \AA}$ ; $V = 174,23(4) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 3$ ; (160 K)	[11]
$\alpha\text{-SrCN}_2$	Pnma	$a = 12,410(2) \text{ \AA}$ , $b = 3,963(2) \text{ \AA}$ , $c = 5,389(2) \text{ \AA}$ ; $V = 265,1(2) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 4$	[14]
$\beta\text{-SrCN}_2$	$R\bar{3}m$	$a = 3,9732(5) \text{ \AA}$ , $c = 15,028(3) \text{ \AA}$ ; $V = 205,45(5) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 3$	[29]
$\text{BaCN}_2$	$R\bar{3}c$	$a = 15,282(2) \text{ \AA}$ , $c = 7,013(2) \text{ \AA}$ ; $V = 1418,4(5) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 18$	[14]

**Tabelle 1.2:** Übersicht weiterer bekannter Hauptgruppen- Dinitridocarbonate.

Substanz	Raumgruppe	Gitterkonstanten	Lit.
$\text{In}_{2,24}(\text{CN}_2)_3$	$R\bar{3}c$	$a = 6,0609(4) \text{ \AA}$ , $c = 28,844(2) \text{ \AA}$ ; $V = 917,6(1) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 6$	[29]
$\text{NaIn}(\text{CN}_2)_2$	Cmcm	$a = 9,6130(6) \text{ \AA}$ , $b = 7,1684(5) \text{ \AA}$ , $c = 6,0365(4) \text{ \AA}$ ; $V = 415,97(5) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 4$	[29]
$\text{PbCN}_2$	Pnma	$a = 5,5566(4) \text{ \AA}$ , $b = 3,8677(2) \text{ \AA}$ , $c = 11,7350(8) \text{ \AA}$ ; $V = 252,2 \text{ \AA}^3$ ; $Z = 4$	[30]

**Tabelle 1.3:** Übersicht bekannter Übergangsmetall-Dinitridocarbonate.

Substanz	Raumgruppe	Gitterkonstanten	Lit.
$\text{Cr}_2(\text{CN}_2)_3$	$R\bar{3}c$	$a = 5,4751(1) \text{ \AA}$ , $c = 27,9696(3) \text{ \AA}$ ; $V = 726,610(2) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 6$	[31]
$\text{MnCN}_2$	$R\bar{3}m$	$a = 3,3583(4) \text{ \AA}$ , $c = 14,346(2) \text{ \AA}$ ; $V = 140,13 \text{ \AA}^3$ ; $Z = 3$	[23]
$\text{FeCN}_2$	$P6_3/mmc$	$a = 3,2689(2) \text{ \AA}$ , $c = 9,400(1) \text{ \AA}$ ; $V = 87,00(1) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 2$	[32]
$\text{CoCN}_2$	$P6_3/mmc$	$a = 3,2129(4) \text{ \AA}$ , $c = 9,390(2) \text{ \AA}$ ; $V = 83,94 \text{ \AA}^3$ ; $Z = 2$	[33]
$\text{NiCN}_2$	$P6_3/mmc$	$a = 3,1533(8) \text{ \AA}$ , $c = 9,272(3) \text{ \AA}$ ; $V = 79,84(4) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 2$	[33]
$\text{CuCN}_2$	$Cmcm$	$a = 2,9916(5) \text{ \AA}$ , $b = 6,1782(1) \text{ \AA}$ , $c = 9,4003(2) \text{ \AA}$ ; $V = 173,77(0) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 4$	[34]
$\text{Ag}_2\text{CN}_2$	$P2_1/c$	$a = 7,3147(6) \text{ \AA}$ , $b = 6,0096(5) \text{ \AA}$ , $c = 6,6839(6) \text{ \AA}$ , $\beta = 102,29(0)^\circ$ ; $V = 287,1(3) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 4$	[10]
$\text{ZnCN}_2$	$I\bar{4}2d$	$a = 8,8047(2) \text{ \AA}$ , $c = 5,4329(2) \text{ \AA}$ ; $V = 421,17(2) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 8$	[35]
$\text{CdCN}_2$	$R\bar{3}m$	$a = 3,5321(7) \text{ \AA}$ , $c = 14,557(4) \text{ \AA}$ ; $V = 157,28(6) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 3$	[36]
$\text{HgCN}_2$	$Pbca$	$a = 10,4851(1) \text{ \AA}$ , $b = 6,5138(1) \text{ \AA}$ , $c = 6,8928(1) \text{ \AA}$ ; $V = 470,76(1) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 8$	[37]
$\text{HgCN}_2$	$P2_1/a$	$a = 6,8521(4) \text{ \AA}$ , $b = 6,9797(4) \text{ \AA}$ , $c = 5,5516(4) \text{ \AA}$ , $\beta = 113,212(4)^\circ$ ; $V = 244,02 \text{ \AA}^3$ ; $Z = 4$	[38]

**Tabelle 1.4:** Übersicht bekannter Selten-Erd-Carbodiimide.

Substanz	Raumgruppe	Gitterkonstanten	Lit.
$\text{Sm}_2(\text{CN}_2)_3$ <sup>a)</sup>	C2/m	$a = 14,534(2) \text{ \AA}$ , $b = 3,8880(8) \text{ \AA}$ , $c = 5,2691(9) \text{ \AA}$ , $\beta = 95,96(2)^\circ$ ; $V = 296,13 \text{ \AA}^3$ ; $Z = 2$	[20]
$\text{Yb}_2(\text{CN}_2)_3$ <sup>b)</sup>	$R\bar{3}c$	$a = 6,3002(3) \text{ \AA}$ , $c = 29,473(3) \text{ \AA}$ ; $V = 1013,1(1) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 6$	[39]
$\text{Lu}_2(\text{CN}_2)_3$ <sup>b)</sup>	$R\bar{3}c$	$a = 6,2669(9) \text{ \AA}$ , $c = 29,367(6) \text{ \AA}$ ; $V = 998,8(3) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 6$	[40]
$\text{EuCN}_2$ <sup>c)</sup>	Pnma	$a = 12,3241(9) \text{ \AA}$ , $b = 3,9526(3) \text{ \AA}$ , $c = 5,3943(4) \text{ \AA}$ ; $V = 262,77(3) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 4$	[18]

<sup>a)</sup>  $\text{SE}_2(\text{CN}_2)_3$  Verbindungen mit  $\text{SE} = \text{Y, Ce} - \text{Sm}$  und  $\text{Gd} - \text{Er}$  sind isotyp.

<sup>b)</sup>  $\text{SE}_2(\text{CN}_2)_3$  Verbindungen mit  $\text{SE} = \text{Tm} - \text{Lu}$  sind isotyp

<sup>c)</sup>  $\alpha\text{-SrCN}_2$  kristallisiert isotyp zu  $\text{EuCN}_2$ .

**Tabelle 1.5:** Übersicht bekannter Selten-Erd-Halogen-Carbodiimide.

Substanz	Raumgruppe	Gitterkonstanten	Lit.
$\text{Eu}_2\text{Cl}_2\text{CN}_2$	C2/m	$a = 9,620(2) \text{ \AA}$ , $b = 4,2299(7) \text{ \AA}$ , $c = 7,222(1) \text{ \AA}$ , $\beta = 98,002^\circ$ ; $V = 291,0(2) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 2$	[19]
$\text{LaClCN}_2$	P2/m	$a = 5,330(1) \text{ \AA}$ , $b = 4,0305(8) \text{ \AA}$ , $c = 7,544(1) \text{ \AA}$ , $\beta = 100,75(2)^\circ$ ; $V = 159,2(6) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 2$	[21]
$\text{La}_2\text{ClCN}_2\text{N}$	Cmmm	$a = 13,3914(8) \text{ \AA}$ , $b = 9,6345(7) \text{ \AA}$ , $c = 3,9568(2) \text{ \AA}$ ; $V = 510,50(5) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 4$	[22]
$\text{LaFCN}_2$	Cmcm	$a = 3,8772(8) \text{ \AA}$ , $b = 8,693(2) \text{ \AA}$ , $c = 7,803(2) \text{ \AA}$ ; $V = 263,0(1) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 4$	[24]
$\text{LiPr}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$ <sup>a)</sup>	C2/c	$a = 11,562(2) \text{ \AA}$ , $b = 6,563(1) \text{ \AA}$ , $c = 8,471(1) \text{ \AA}$ , $\beta = 115,32(2)^\circ$ ; $V = 581,1(2) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 4$	[24]

<sup>a)</sup>  $\text{LiSE}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$  Verbindungen mit  $\text{SE} = \text{Ce} - \text{Nd}$  sind isotyp.

**Tabelle 1.6:** Sonstige publizierte Selten-Erd-Dinitridocarbonate.

Substanz	Raumgruppe	Gitterkonstanten	Lit.
$\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$	I 4/mmm	$a = 4,0964(2) \text{ \AA}$ , $c = 12,333(1) \text{ \AA}$ ; $V = 206,95(2) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 2$	[41]
$\text{La}_2\text{O}(\text{CN}_2)_2$	C2/c	$a = 13,530(2) \text{ \AA}$ , $b = 6,250(1) \text{ \AA}$ , $c = 6,1017(9) \text{ \AA}$ , $\beta = 104,80(2)^\circ$ ; $V = 498,8(2) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 4$	[42]
$\text{Y}_2\text{O}_2\text{CN}_2$	$\text{P } \bar{3}m1$	$a = 3,7042(1)$ , $c = 8,1806(2)$ ; $V = 97,21(4) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 1$	[43]
$\text{KLa}[\text{Si}(\text{CN}_2)_4]$	$\text{P } 2_1 2_1$	$a = 7,601(1) \text{ \AA}$ , $b = 6,854(1) \text{ \AA}$ , $c = 9,487(2) \text{ \AA}$ ; $V = 494,3(1) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 2$	[44]
$\text{RbLa}[\text{Si}(\text{CN}_2)_4]$	$\text{I } \bar{4}$	$a = 8,556(1) \text{ \AA}$ , $c = 6,852(1) \text{ \AA}$ ; $V = 501,6(1) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 2$	[44]
$\text{Y}_2(\text{SiO}_4)(\text{CN}_2)$	C2/m	$a = 13,014(1) \text{ \AA}$ , $b = 3,7763(1) \text{ \AA}$ , $c = 5,2766(1) \text{ \AA}$ , $\beta = 93,98^\circ$ ; $V = 258,7(1) \text{ \AA}^3$ ; $Z = 2$	[43]

## 2. Zielsetzungen

Wie schon in der Einleitung gezeigt, führten einige Festkörpermetathesereaktionen von Selten-Erd-Halogeniden zu neuen und bisher unbekanntem Strukturen. Festkörpermetathesereaktionen von Selten-Erd-Trifluoriden mit einem Carbodiimid-Ionendonator in verschiedenen molaren Verhältnissen könnten zu weiteren neuen Verbindungen führen. Farblose Wirtsgitter, welche aus Y, La, Gd oder Lu gebildet werden, könnten von technischem Interesse für Leuchtdioden sein. Werden solche Wirtsgitter mit Ce, Eu oder Tb dotiert, so können dotierte Wirtsgitter Lumineszenzeigenschaften zeigen. Vor kurzem Ce-dotiertes  $\text{Y}_2(\text{CN}_2)_3$  als Leuchtstoff in eine Leuchtdiode eingesetzt [45]. Im Rahmen meiner Dissertation sollten die Untersuchungen der Reaktionen der Selten-Erd-Trifluoride mit Lithiumcarbodiimid im molaren Verhältnis 1:1 weiter untersucht werden. Weiterhin sollte angestrebt werden, noch fehlende Verbindungen wie das bisher unbekanntes Lanthancarbodiimid  $\text{La}_2(\text{CN}_2)_3$  durch Metathesereaktionen zu synthetisieren, um dessen Struktur aufzuklären. Dazu sollten Reaktionen von Selten-Erd-Trifluoriden mit Lithiumcarbodiimid im molaren Verhältnis 2:3 durchgeführt werden. Auch sollte die Verwendung von Natriumcarbodiimid oder Silbercyanamid als Carbodiimid-Quelle für

Festkörpermetathesereaktionen mit Selten-Erd-Trifluoriden überprüft werden. Die Reaktionen der Selten-Erd-Trifluoride mit Lithiumcarbodiimid im molaren Verhältnis 1:2 oder auch 1:3, also mit einem Überschuss an Lithiumcarbodiimid, der nicht in die Festkörpermetathesereaktion mit eingeht, wurde auch ein Teil dieser Arbeit. Auch sollte eine geeignete Synthese von Calciumcarbodiimid entwickelt werden. Dieses technische Produkt ist mit Kohlenstoff verunreinigt (Reaktionsgleichung 1.2) und ist deshalb für Festkörpermetathesen ungeeignet. Es scheint als ob die Umsetzung von Calciumnitrid mit Melamin nicht zum gewünschten  $\text{CaCN}_2$  führt, obwohl  $\text{EACN}_2$  (EA = Mg, Sr, Ba) durch diese Methode erhalten werden konnten [14]. Hier sollten Festkörpermetathesereaktionen von Erdalkalifluoriden bzw. Chloriden (EA = Ca, Sr) mit Lithiumcarbodiimid erprobt werden. In späteren Untersuchungen sollten  $\text{EACN}_2$  (EA = Ca, Sr) als Carbodiimidquelle für Festkörpermetathesereaktionen eingesetzt werden.

### **3. Experimenteller Teil**

#### **3.1 Verwendete Chemikalien und Reagenzien**

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Merck, 99,99 %)

$\text{LaCl}_3$  (ABCR, 99,9 %)

$\text{NH}_4\text{Cl}$  (Merck, 99,99 %)

KCl (Merck, 99,5 %)

$\text{La}_2\text{O}_3$  (Merck, 99,99 %)

$\text{Ce}_2\text{O}_3$  (Ventron, 99,99 %)

$\text{Pr}_4\text{O}_{11}$  (Rhône-Poulenc, 99,9 %)

$\text{Nd}_2\text{O}_3$  (Ventron, 99,99 %)

$\text{Sm}_2\text{O}_3$  (Ampere, 99,9 %)

$\text{Eu}_2\text{O}_3$  (Rhône-Poulenc, 99,9 %)

$\text{Gd}_2\text{O}_3$  (Ampere, 99,9 %)

$\text{Tb}_4\text{O}_7$  (Ventron, 99,99 %)

$\text{Dy}_2\text{O}_3$  (Rhône-Poulenc, 99,9 %)

$\text{Ho}_2\text{O}_3$  (Ventron, 99,99 %)

$\text{Er}_2\text{O}_3$  (Ventron, 99,99 %)

$\text{Tm}_2\text{O}_3$  (Ventron, 99,99 %)

Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ventron, 99,99 %)  
Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ventron, 99,99 %)  
Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Rhône-Poulenc, 99,99 %)  
NH<sub>4</sub>F (Merck, 99,99 %)  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> γ-Tonerde (Merck 99,9 %)  
HCl (Merck, 32 %)  
Argon 5.0 (Messer-Griesheim)  
Argon/Wasserstoff 93 % / 7 % (Messer-Griesheim)  
NH<sub>3</sub> (Gerling Holz + Co3.8, 99,98 %)  
LiCl (Merck 99,5 %)  
Li<sub>3</sub>N (Strem, 99,5 %)  
Melamin (Fluka ≥ 99 %)  
Natriumamid (Merck ~ 95 %)  
SrF<sub>2</sub> (Riedel de Haen 99,99 %)  
SrCl<sub>2</sub> (Riedel de Haen 99,99 %)  
La (Strem 99,99 %)  
Ce (Strem 99,99 %)

### **3.2 Arbeiten unter Schutzgas und präparative Vorgehensweise**

Die präparativen Manipulationen mit hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden unter Argon Schutzgasatmosphäre (Argon 5.0) in einem Handschuhkasten (Braun LabMaster 130, Fa. M. Braun GmbH, Garching) durchgeführt. Die Kupferampullen (Reaktionscontainer) wurden aus handelsüblichem Kupferrohr hergestellt, und das Kupferrohr in konzentrierter Salzsäure von anhaftendem Oxid befreit. Nach mehrfachem Waschen mit vollentsalztem Wasser, entfetten mit Aceton und Trocknen am Vakuum, wurden die Kupferampullen an einem Ende zugekniffen und am Vakuum zugeschweißt. Die Länge der Kupferampullen (Wandungsstärke 1 mm) betrug ca. 5 cm (Innendurchmesser 6 mm). Im Allgemeinen betragen die Ansatzgrößen 0,5 – 2 mmol. Die einzelnen Substanzen wurden in einer Achatschale gut vermengt und mit einem Achatpistill gründlich verrieben. Anschließend wurde das Substanzgemisch auf drei oder vier Kupferampullen (ca. 200 mg) und zwei Kieselglasampullen (ca. 100 mg) verteilt. Die Kupferampullen wurden am Vakuum zugeschweißt und anschließend in Kieselglasampullen (Innendurchmesser 14 mm, Außendurchmesser 16 mm) eingeschmolzen. Bei den Reaktionen wurden als Heizquelle

selber gebaute Kieselglasröhrenöfen bzw. Glasröhrenöfen und Simon-Müller-Öfen verwendet. Weitere Heizquellen waren Kastenöfen (Carbolite 1200, 1300) und Klappröhrenöfen (Heraeus). Nach beendeter Reaktion wurden die Kupferampullen oder Kieselglasampullen im Handschuhkasten geöffnet.

### **3.3 Analytische Untersuchungsmethoden**

#### **3.3.1 Röntgendiffraktometrie**

Zur Aufnahme der Pulverdiffraktogramme wurden die Proben zwischen Mylarfolien gebracht und dann mit einem StadiP Diffraktometer (Stoe Darmstadt) unter Verwendung von Germanium-monochromatisierter Cu-K $_{\alpha 1}$  Strahlung ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ) aufgenommen. Bei Routinemessungen wurde eine Aufnahme im  $2\theta$ -Bereich von  $10^\circ$  bis  $60^\circ$  durchgeführt. Pulverdiffraktogramme mit höherer Auflösung wurden im  $2\theta$ -Bereich von  $3^\circ - 130^\circ$  in Stufen von  $0,2^\circ$  mit 120 Sekunden Strahlungsdauer pro Stufe wurden angefertigt, wenn eine neue Verbindung vermutet wurde.

#### **3.3.2 Kristallstrukturanalysen**

Luftstabile Einkristalle wurden unter einem Mikroskop herausgesucht und mittels Vakuumfett auf der Spitze eines Glasfadens fixiert. Die Aufnahme eines Intensitätsdatensatzes erfolgte mit einem Röntgen-Einkristalldiffraktometer (STOE IPDS) unter Verwendung von Graphit-monochromatisierter Mo-K $_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ).

#### **3.3.3 $^{151}\text{Eu}$ -Mößbauer Spektroskopie**

Für die Mößbauer spektroskopischen Untersuchungen wurde der 21,53 keV Übergang des  $^{151}\text{Eu}$  Isotops mit einer Aktivität von 130 MBq (2 % der Gesamtaktivität einer  $^{151}\text{Sm}:\text{EuF}_3$ -Quelle) in der gebräuchlichen Übertragungsgeometrie genutzt. Die Messungen wurden in einem kommerziellen Heliumbad-Kryostat durchgeführt. Die Temperatur des Absorbers wurde zwischen 4,2 und 330 K variiert, während die Quelle bei Raumtemperatur gehalten wurde. Die Temperatur wurde durch ein Widerstandsthermometer ( $\pm 0,5 \text{ K}$  Genauigkeit) kontrolliert. Die Proben wurden in kleine PVC - Behälter mit einer Probendicke von ca. 10 mg Eu/cm $^2$  eingefüllt.

### **3.3.4 Magnetische Messungen**

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften wurden die Proben unter Schutzgasatmosphäre in einem Achatmörser verrieben und mit Baumwollwatte in eine Gelatine kapsel eingefüllt. Die Messung erfolgte bei einem Feld von 100 Oe in einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design MPMS) im Temperaturbereich von  $5 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ .

### **3.3.5 Differenzthermoanalyse**

Die thermischen Untersuchungen wie Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) erfolgten unter Argon als Inertgasatmosphäre. Die Ampullen wurden mit 60 bis 100 mg Substanzgemisch befüllt. Die DTA- und TG- Messungen erfolgten in evakuierten Kieselglasampullen bzw. zugekniffenen Kupferampullen die aus tiefgezogenen Kupferstäben gefertigt waren auf den DTA/TG-Geräten Netzsch STA 409 und STA 449 F3 Jupiter, mit einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate von 2 K pro Minute.

### **3.3.6 IR-Spektroskopie**

Die Messungen wurden auf einem Bruker Tensor 27 und einem Vertex 70-FT-IR-Spektrometer durchgeführt in einem Bereich von  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  unter Verwendung von KBr-Presslingen.

### **3.3.7 Ramanspektroskopie**

Raman-Spektren wurden mit einem Horiba Yobin HR 800 Raman Spektrometer unter Anregung eines Nd-YAG-Lasers (250 mW, 5032 nm) bei Raumtemperatur aufgenommen.

## **3.4 Verwendete Computerprogramme**

Für die Indizierung der Pulverdiffraktogramme wurde mit den Algorithmen von Werner oder Visser des Programms STOE WinXPOW gearbeitet [46].

Strukturlösungen erfolgte über Direkte Methoden des Programms ShelxS [47].

Kristallstrukturen und Strukturausschnitte wurden mit dem Programm DIAMOND Version 3.1 gezeichnet. Die IR-Spektren und DTA-Kurven wurden mit Origin 7.0 gezeichnet.

## 4 Übersicht über ausgewählte Metall-Carbodiimide

Der Formeltyp  $SE_2(CN_2)_3$  ist durch zwei verschiedene Kristallstrukturen charakterisiert. In Abbildung 4.1 sind die beiden Kristallstrukturen der Selten-Erd-Carbodiimide gezeigt [20], [39]. Abbildung 4.2 zeigt eine Auftragung der Zellvolumina pro Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle gegen die Ordnungszahl. Entsprechend der Lanthanoidenkontraktion nehmen die Zellvolumina der monoklin kristallisierenden Selten-Erd-Carbodiimide von  $Ce_2(CN_2)_3$  bis hin zu  $Tm_2(CN_2)_3$  ab. Den selben Trend zeigen die rhomboedrisch kristallisierenden Selten-Erd-Carbodiimide  $Tm_2(CN_2)_3$  bis  $Lu_2(CN_2)_3$ .

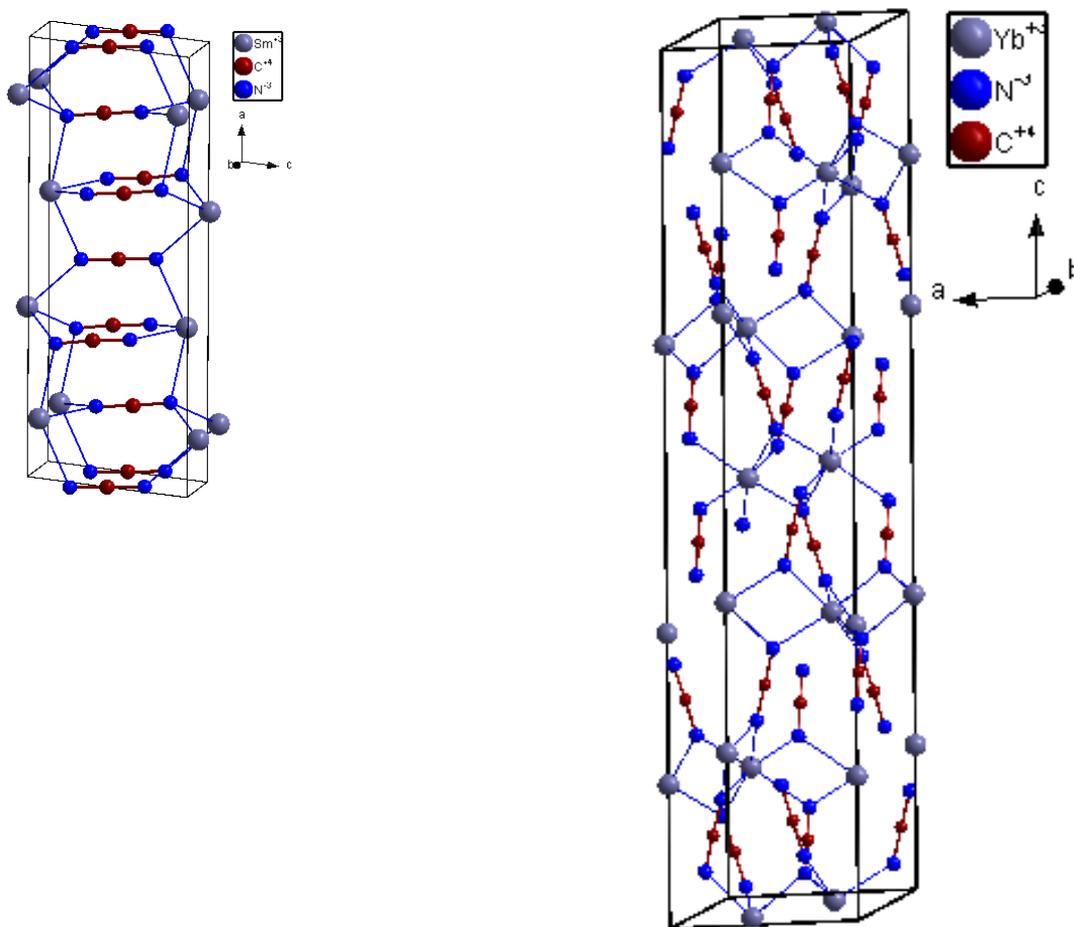
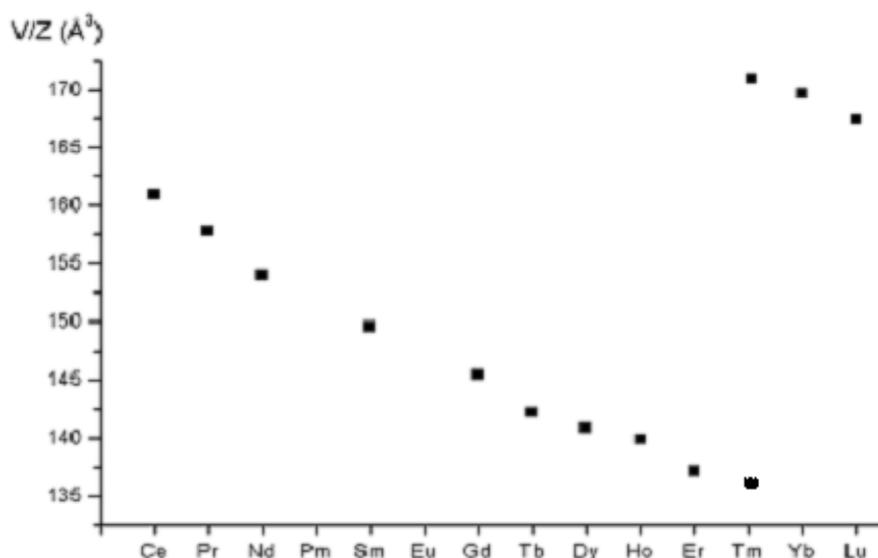


Abb. 4.1: Elementarzelle von  $Sm_2(CN_2)_3$  ( $C2/m$ ) (links). Elementarzelle von  $Yb_2(CN_2)_3$  ( $R\bar{3}m$ ) (rechts).



**Abb. 4.2:** Verlauf des Volumens pro Formeleinheit der Selten-Erd-Carbodiimide. Zellvolumina von  $\text{SE}_2(\text{CN}_2)_3$ -Verbindungen mit monoklin kristallisierenden Verbindungen (SE = Ce – Er, Tm) und rhomboedrisch kristallisierenden Verbindungen (SE = Tm, Yb, Lu).

Durch multilaterale Festkörpermetathesereaktionen konnten Alkali-Selten-Erd-Tetracyanamidosilikate mit der Zusammensetzung  $\text{ASE}[\text{Si}(\text{CN}_2)_4]$  präpariert werden [44]. Die Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{KLa}[\text{Si}(\text{CN}_2)_4]$  (Abbildung 4.3) zum Beispiel wurde durch Festkörpermetathesereaktionen von  $\text{LaCl}_3$  mit  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  und  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis 1:1:4 erhalten. In der Struktur von  $\text{KLa}[\text{Si}(\text{CN}_2)_4]$  sind die Silizium-Atome von vier N-Atomen der  $\text{CN}_2$ -Ionen tetraedrisch umgeben. Die  $[\text{Si}(\text{CN}_2)_4]^{4-}$ -Ionen (Tetracyanamidosilikat-Ionen) sind von sechs Selten-Erd-Atomen umgeben und bilden verzerrte Oktaeder. Die Selten-Erd-Ionen sind von sechs Tetracyanamidosilikat-Ionen koordiniert und bilden ebenso einen verzerrten Oktaeder. Zusammengenommen ergibt diese Anordnung der beiden Struktur motive eine dreidimensionales Netzstruktur, in der die Silizium-Atome und die Selten-Erd-Atome eine Anordnung zeigen, die der NaCl-Struktur sehr ähnlich ist. Die Hälfte, der durch diese Anordnung gebildeten Tetraederlücken werden durch die Alkalimetall-Atome besetzt.

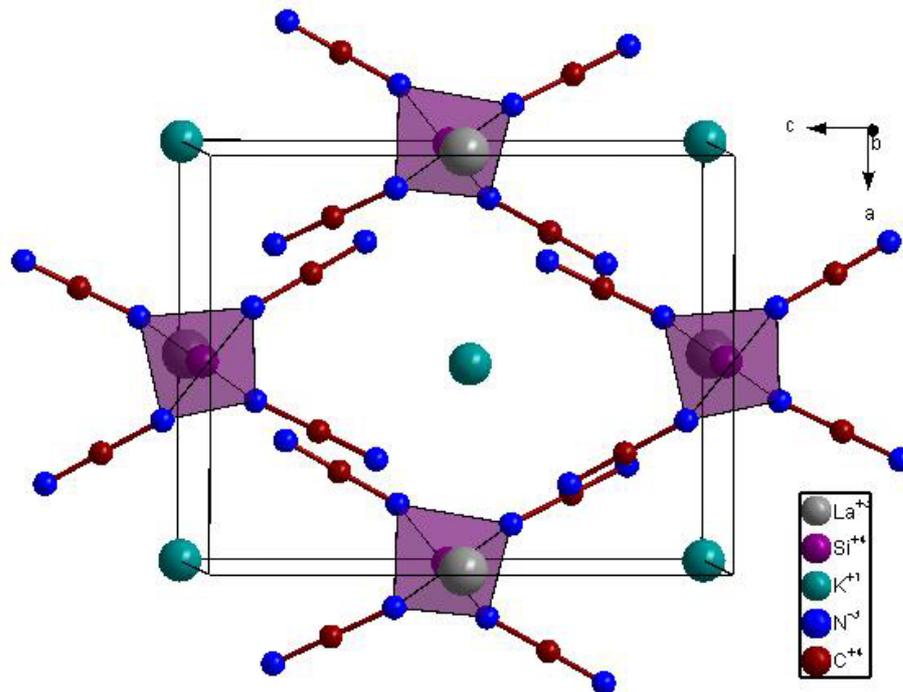
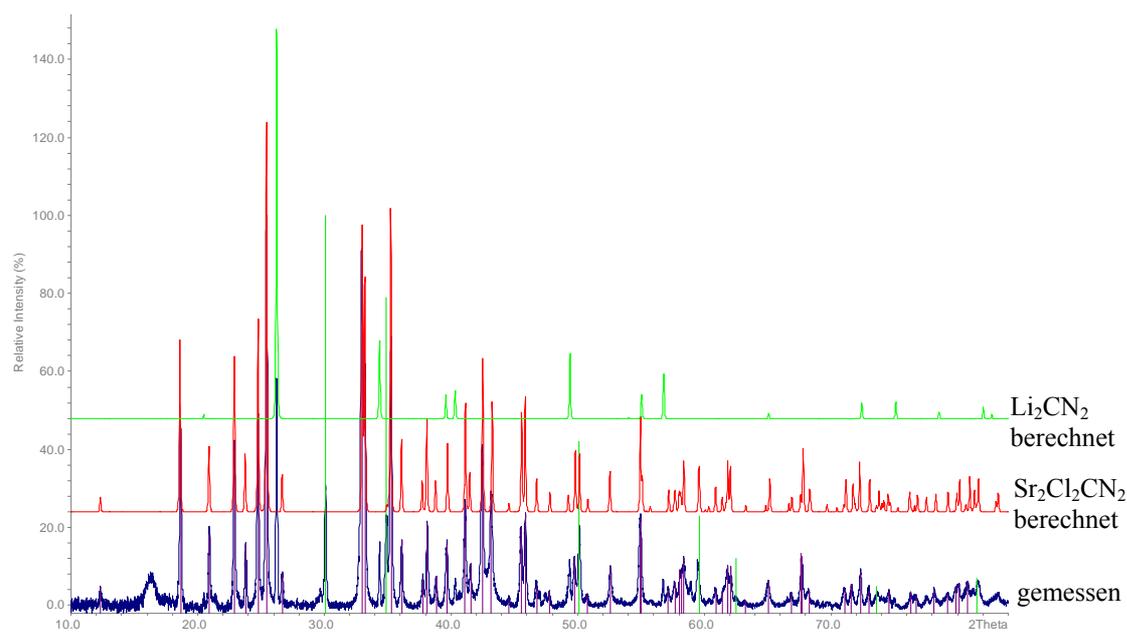


Abb. 4.3: Blick auf die orthorhombische Elementarzelle von  $\text{KLa}[\text{Si}(\text{CN}_2)_4]$  entlang der b-Richtung .

#### 4.1 Reaktion von $\text{SrCl}_2$ mit $\text{Li}_2\text{CN}_2$

In dieser Arbeit sollte durch Festkörpermetathesereaktion von  $\text{SrCl}_2$  bzw.  $\text{EuCl}_2$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis 1:1 (Ansatz: 2 mmol, Gesamtmasse: 0,4249 g)  $\text{SrCN}_2$  bzw.  $\text{EuCN}_2$  (Abschnitt 4.2) präpariert werden. Aber es entstand nicht wie erwartet Strontiumcarbodiimid sondern das Pulverdiffraktogramm der bei 300 °C mit einer Reaktionszeit von 100 Stunden in Kieselglasampullen durchgeführten Reaktion zeigte Reflexe des Eduktes  $\text{SrCl}_2$ , des Metathesesalzes  $\text{LiCl}$  und wie sich später herausstellte Reflexe von  $\text{Sr}_2\text{Cl}_2\text{CN}_2$ . Die Festkörpermetathesereaktion von  $\text{SrCl}_2$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis 1:2 (Ansatz: 2 mmol, Gesamtmasse: 0,5327 g) führte dann zur Bildung von  $\text{Sr}_2\text{Cl}_2\text{CN}_2$  und  $\text{LiCl}$ . Abbildung 4.1.1 zeigt das Pulverdiffraktogramm des bei 300 °C erhaltenen Produktes. Hier sind Reflexe von  $\text{Sr}_2\text{Cl}_2\text{CN}_2$  und  $\text{LiCl}$  zu erkennen aber auch von überschüssigem  $\text{Li}_2\text{CN}_2$ . Das Pulverdiffraktogramm wurde indiziert. Anhand von 57 Reflexen konnte eine C-zentrierte monokline Zelle  $a = 9,617(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,2584(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,267(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97,90(1)^\circ$ ,  $V = 294,84(9) \text{ \AA}^3$  bestimmt werden. Diese stimmten gut mit den Literaturwerten überein [19].



**Abb. 4.1.1:** Berechnete Diffraktogramme von  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  und  $\text{Sr}_2\text{Cl}_2\text{CN}_2$  und Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes gemäß Reaktionsgleichung 4.1.1 (grüne Linien: Pulverdatenbankeintrag-[74-1972] für  $\text{LiCl}$ ; violette Linien: Indizierte Reflexe).

Da die früher durchgeführte Reaktion von  $\text{SrCl}_2$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis 1:1 noch Reflexe des Eduktes  $\text{SrCl}_2$  aufwies, musste ein großer Überschuss von  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  eingesetzt werden, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen. Die Reaktionsgleichung der Festkörpermetathesereaktion von  $\text{SrCl}_2$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis 1:2 lautet:



Die Reaktionsgleichung für die Festkörpermetathesereaktion zur Bildung von  $\text{Sr}_2\text{Cl}_2\text{CN}_2$  lautet:



Der Verbindungstyp  $\text{M}_2\text{Cl}_2\text{CN}_2$  ( $\text{M} = \text{Eu}, \text{Sr}$ ) wurde zuvor über eine Azid-Cyanid-Route (Gleichung 4.1.3) durch Umsetzung von wasserfreien Metalldichloriden mit Natriumazid und Natriumcyanid bei 800 bzw. 880 °C in Tantalampullen hergestellt. Die Struktur konnte durch Einkristallstrukturanalyse geklärt werden. Aufgrund der ähnlichen Ionenradien von  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$  kristallisieren beide Verbindungen isotyp [19].



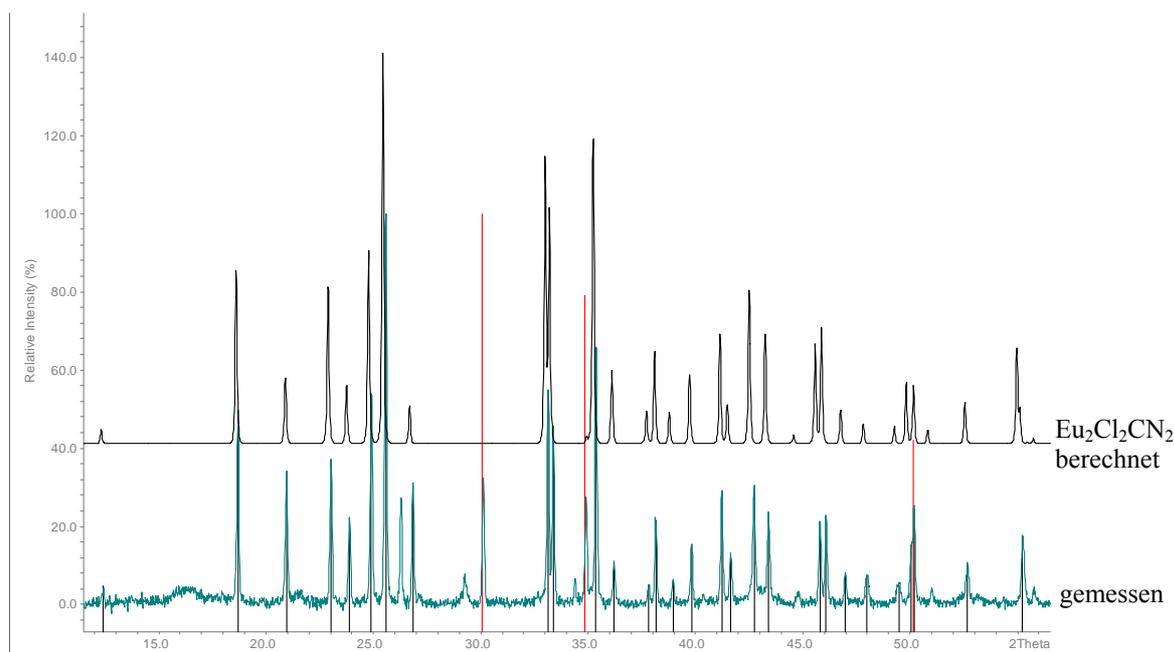
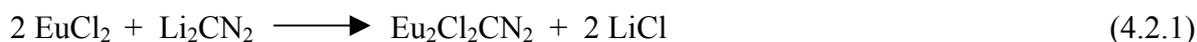
( $\text{M} = \text{Eu}, \text{Sr}$ )

In dieser Festkörpermetathesereaktion zeigten sich deutlich die Vorteile dieses Syntheseweges. So konnten die beiden Verbindungen mit der Zusammensetzung  $\text{M}_2\text{Cl}_2\text{CN}_2$

(M = Eu, Sr) bei wesentlich tieferen Temperaturen präpariert werden als durch die Azid-Cyanid-Route.

## 4.2 Reaktion von $\text{EuCl}_2$ mit $\text{Li}_2\text{CN}_2$

Bei der Reaktion von  $\text{EuCl}_2$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis 1:1 (Ansatz: 2 mmol, Gesamtmasse: 0,5496 g) entstand nicht wie erwartet das isotyp zu  $\alpha\text{-SrCN}_2$  kristallisierende  $\text{EuCN}_2$ . Hier wurden im Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes nach 100 Stunden Reaktionszeit bei 300 °C in Kieselglasampullen noch Reflexe von  $\text{EuCl}_2$  und  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  aber auch von  $\text{Eu}_2\text{Cl}_2\text{CN}_2$  beobachtet. Ab 350 °C war die Umsetzung vollständig. Abbildung 4.2.1 zeigt das Pulverdiffraktogramm des gelben Pulvers das bei 400 °C nach 100 Stunden in einer Kieselglasampulle entstanden war. Aus den zur Indizierung verwendeten 37 Reflexen, konnte eine C-zentrierte monokline Zelle bestimmt werden ( $a = 9,623(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,2372(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,2367(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98,075(7)^\circ$ ,  $V = 292,17(8) \text{ \AA}^3$ ) die mit der bekannten Zelle von  $\text{Eu}_2\text{Cl}_2\text{CN}_2$  (Tabelle 1.5) übereinstimmt. Ebenso wie im Fall der Bildung von  $\text{Sr}_2\text{Cl}_2\text{CN}_2$  lässt sich eine Festkörpermetathesereaktion formulieren:



**Abb. 4.2.1:** Berechnet Diffraktogramm von  $\text{Eu}_2\text{Cl}_2\text{CN}_2$  und gemessenes Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes der Reaktion von  $\text{EuCl}_2$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis 1:1 (rote Linien: Pulverdatenbankeintrag [74-1972] für LiCl; schwarze Linien: Indizierte Reflexe).

Die Synthesen von  $\text{Sr}_2\text{Cl}_2\text{CN}_2$  bzw.  $\text{Eu}_2\text{Cl}_2\text{CN}_2$  gelangen über den Weg der Festkörperpermetathese bei wesentlich geringeren Temperaturen als über die Azid-Cyanid-Route [19].

## **5 Synthese von Selten-Erd-Carbodiimiden**

### **Synthesen von Ausgangsstoffen**

#### **5.1 Synthese von $\text{Li}_2\text{CN}_2$**

Zur Synthese von  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  wurde trockenes Lithiumcarbonat (ca. 2 Gramm) in ein Korundschiffchen gefüllt, im Kieselglasrohr unter striktem Sauerstoffausschluss innerhalb von zwei Stunden auf 600 °C erhitzt und über Nacht in einem Ammoniakstrom (etwa zwei Blasen pro Sekunde) zur Reaktion gebracht. Danach wurde die nur teilweise umgesetzte Substanz zur Reinheitskontrolle im Handschuhkasten zermörsert, ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen und erneut eine Nitridierung gestartet. Dieser Zyklus musste mehrfach wiederholt werden bis röntgenreines Lithiumcarbodiimid entstand [12].

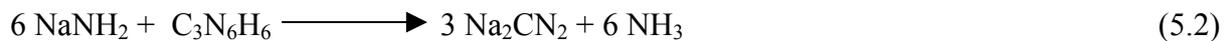


Neben der Nitridierung von Lithiumcarbonat wurde auch die Umsetzung von Lithiumnitrid mit Melamin zur Präparation von Lithiumcarbodiimid verwendet [13].

#### **5.2 Synthese von $\text{Na}_2\text{CN}_2$**

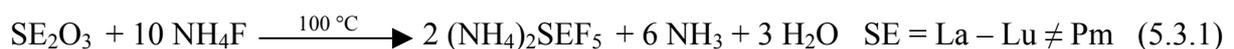
Die Umsetzung von Natriumamid mit Melamin führte zu  $\text{Na}_2\text{CN}_2$ . Dazu wurden 2,4576 g  $\text{NaNH}_2$  (0,0630 Mol) mit 1,2612 g Melamin (0,01 Mol) im Handschuhkasten in einer Achatschale gründlich verrieben. Danach wurde das Gemisch in ein Korundschiffchen überführt und unter Argonatmosphäre im Reaktionsrohr jeweils 2 Stunden bei 50 °C, 100 °C, 150 °C, 200 °C und danach 16 Stunden bei 250 °C belassen. Schon bei Temperaturen von 100 °C war eine Ammoniakentwicklung zu beobachten. Um überschüssiges Melamin zu entfernen und entstandenes Natriumcarbodiimid zu kristallisieren, wurde das Produkt mit einer Heizrate von 5 °C/Minute auf 500 °C erhitzt und anschließend mehrere Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde das farblose Produkt noch auf 600 °C erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde der Ofen abgeschaltet. Zur

Reinheitskontrolle wurde von dem Produkt ein Röntgenpulverdiffraktogramm angefertigt. Es zeigten sich allerdings wenige Fremdreﬂexe geringer Intensität ( $I \leq 5 \%$ ).



### 5.3 Synthese der verwendeten Selten-Erd-Trifluoride

Die Ammoniumfluoridmethode lässt sich hervorragend zur Fluorierung von Selten-Erd-Sesquioxiden verwenden, wobei die luftstabilen und gegen Hydrolyse beständigen Selten-Erd-Trifluoride entstehen. Dazu wurden in einem Korundtiegel das entsprechende Lanthanoidsesquioxid und Ammoniumfluorid im molaren Verhältnis 1:10 (Ansatz: 10 mmol, Gesamtmasse: 6,632 g) innigst vermengt und im Simon-Müller-Ofen bei 100 °C zur Reaktion gebracht. Dabei sublimierte überschüssiges Ammoniumfluorid ab und es entstand ein komplexes Ammoniumsalz.



In einer Zersetzungsreaktion wurden diese Komplexe im Korundtiegel an der Luft im Simon-Müller-Ofen bei 380 °C gespalten, wobei röntgenreine Selten-Erd-Trifluoride entstanden. Diese Reaktion eignete sich auch für die Fluorierung von Cerdioxid, wobei ebenfalls das Trifluorid entsteht [48].



### 5.4 Synthese von wasserfreiem $\text{CaCl}_2$

Wasserfreies  $\text{CaCl}_2$  wurde durch die Reaktion von  $\text{CaCO}_3$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhalten. Dazu wurde  $\text{CaCO}_3$  mit  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$  (Ansatz: 10 mmol, Gesamtmasse: 3,6754 g) im molaren Verhältnis 1:5 innigst vermengt, in ein Korundschiff überführt und anschließend im Reaktionsrohr unter geringem Argonfluss (eine Blase/Sekunde) langsam mit einer Heizrate von 0,2 °C/Min auf 250 °C erhitzt und dann bei dieser Temperatur gehalten. Nach 16 Stunden wurde der Ofen abgeschaltet und nach dem Erkalten überschüssiges  $\text{NH}_4\text{Cl}$  am dynamischen Vakuum durch langsames Erhitzen des Produktes bis auf 350 °C entfernt. Von dem farblosen Produkt wurde zur Reinheitskontrolle eine Pulveraufnahme angefertigt, welche nur die Reflexe von wasserfreiem  $\text{CaCl}_2$  zeigte [49].

## 5.5 Synthesen von $\text{CaCN}_2$ und $\text{SrCN}_2$ durch Festkörpermetathese

Die Suche nach einem anderen Carbodiimidionenspender als  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  für Festkörpermetathesereaktionen mit Selten-Erd-Halogeniden führte dazu die Systeme  $\text{CaCl}_2/\text{Li}_2\text{CN}_2$ ,  $\text{CaF}_2/\text{Li}_2\text{CN}_2$  und  $\text{SrF}_2/\text{Li}_2\text{CN}_2$  näher zu betrachten.

### 5.5.1 Reaktion von $\text{CaCl}_2$ mit $\text{Li}_2\text{CN}_2$

Reaktionen von  $\text{CaCl}_2$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis 1:1 wurden bei 300 bis 500 °C durchgeführt (Ansatz: 3,333 mmol, Gesamtmasse: 0,5496 g). Die in Kieselglas bei 300 °C erhitzten Pulver zeigten nach 100 Stunden noch Eduktreflexe. Bei 400 °C war die Umsetzung vollständig und das entstandene Produkt zeigte sich als farbloses Pulver. Die bei 500 °C erhaltenen Proben waren braune Pulver.

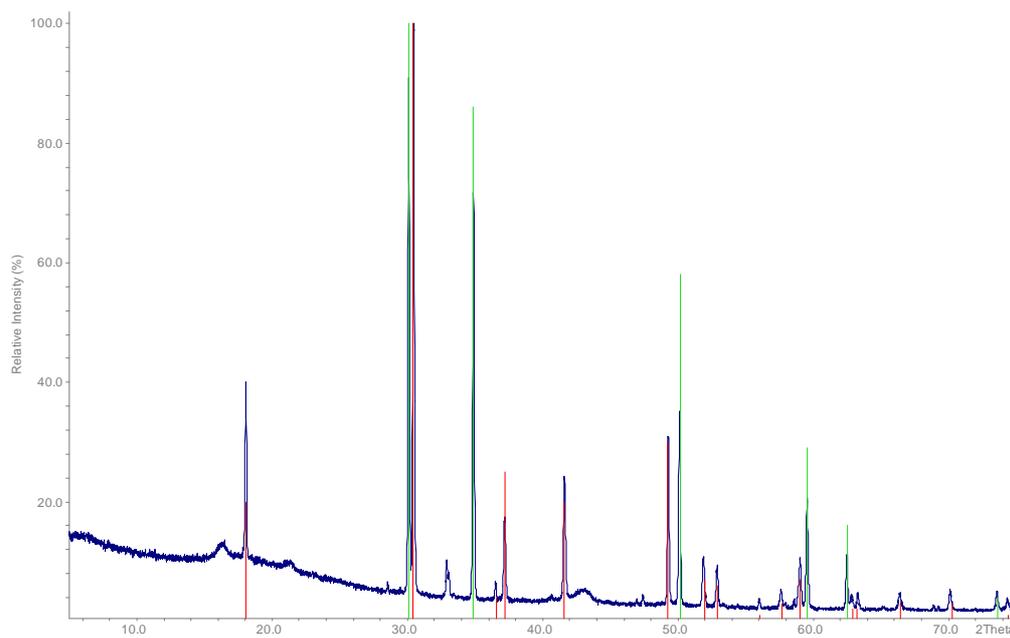
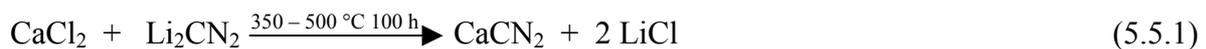


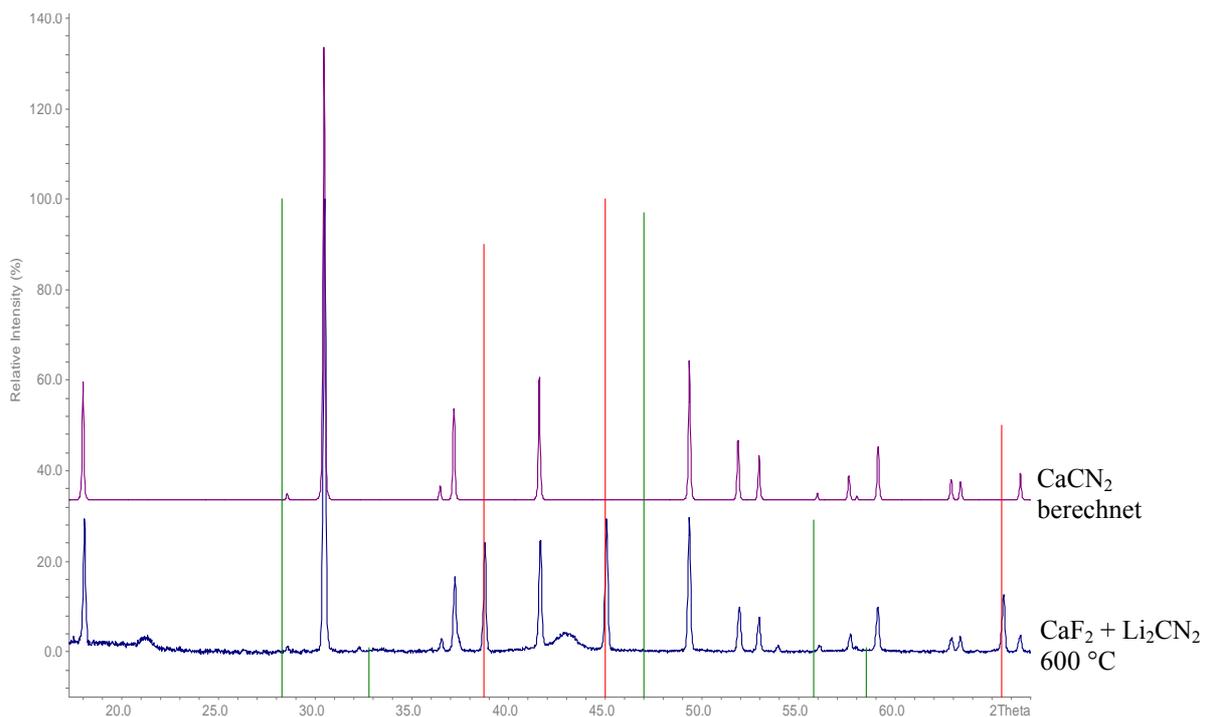
Abb. 5.5.1: Gemessenes Pulverdiffraktogramm des gemäß Reaktionsgleichung (5.5.1) bei 500 °C erhaltenen Reaktionsproduktes (rote Linien: Pulverdatenbankeintrag [32-161] für Calciumcarbodiimid, grüne Linien: [4-664] für LiCl).

In Abbildung 5.5.1 ist das Röntgen-Pulverdiffraktogramm dargestellt. Der Vergleich mit den Pulverdatenbankeinträgen von  $\text{CaCN}_2$  und  $\text{LiCl}$  zeigt, dass das gewünschte Produkt entstanden ist, bis auf mehrere unbekannte Reflexe mit geringer Intensität (z.B. bei ca. 33 °). Hierbei handelt es sich um keines der bekannten Calciumoxidchloride oder um  $\text{Ca}_4\text{N}_2\text{CN}_2$

bzw.  $\text{Ca}_{11}\text{N}_6(\text{CN}_2)_2$ . Einkristalle von  $\text{CaCN}_2$  wurden schon früher durch Festkörpermetathese-reaktion von  $\text{CaCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{CN}_2$  bei  $800\text{ °C}$  präpariert. In der Struktur von  $\text{CaCN}_2$  wechseln sich Schichten aus Metallatomen und  $\text{CN}_2^{2-}$ -Ionen ab [11]. Die Gitterkonstanten sind in Tabelle 1.1 aufgeführt. Das so erhaltene  $\text{CaCN}_2$  sollte in späteren Versuchen zusammen mit  $\text{LiCl}$  zu weiterführenden Metathesereaktionen verwendet werden.

### 5.5.2 Reaktion von $\text{CaF}_2$ mit $\text{Li}_2\text{CN}_2$ im molaren Verhältnis 1:1

Erstaunlich war die Entstehung von Calciumcarbodiimid aus den als sehr stabil geltenden Fluoriden der Erdalkalimetalle (EA = Ca, Sr). Bei der Umsetzung von Calciumfluorid mit Lithiumcarbodiimid (Ansatz: 5 mmol, Gesamtmasse: 0,6599 g) in Kupferampullen bei  $600\text{ °C}$  und einer Reaktionszeit von 50 Stunden entstanden  $\text{CaCN}_2$  und  $\text{LiF}$  in einer Metathesereaktion nach folgender Reaktionsgleichung:



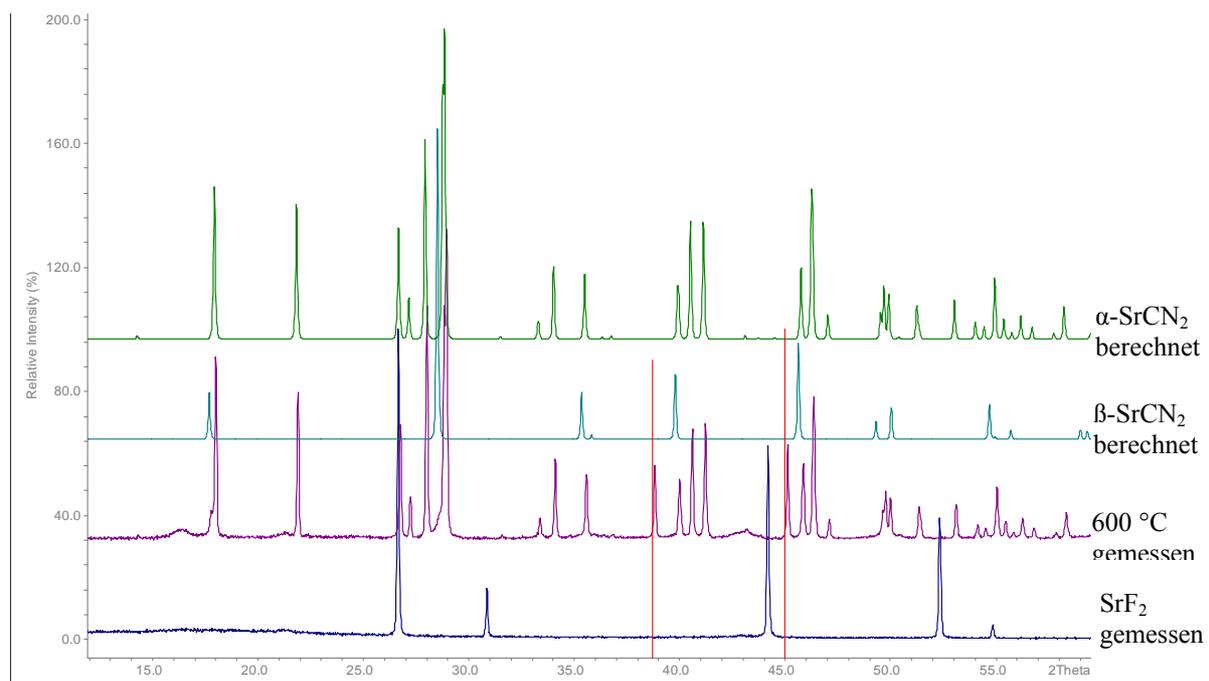
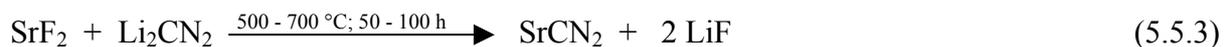
**Abb. 5.5.2:** Berechnetes Diffraktogramm von  $\text{CaCN}_2$  und gemessenes Pulverdiffraktogramm der gemäß Reaktionsgleichung (5.5.2) entstandenen Reaktionsprodukte (rote Linien: Pulverdatenbankeintrag [45-1460] für  $\text{LiF}$ , grüne Linien: [89-4794] für  $\text{CaF}_2$ ).

In Abbildung 5.5.2 ist das Pulverdiffraktogramm des Produktes projiziert. Es ist zu erkennen, dass die Reflexe von  $\text{CaF}_2$  vollständig verschwunden sind, während die Reflexe von  $\text{CaCN}_2$  mit denen des Reaktionsproduktes übereinstimmen. Daraus folgt, dass die Umsetzung

vollständig gelungen ist. Dies ist insofern erstaunlich, da  $\text{CaF}_2$  als sehr stabil gilt. Bei einer Temperatur ab  $700\text{ }^\circ\text{C}$  war die Reaktion unvollständig. Hier waren wieder Reflexe von  $\text{CaF}_2$  zu erkennen. Dies mag eine Folge der Zersetzung von  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  bei den zu hohen Reaktionstemperaturen sein. Vorteil dieser Methode zur Synthese von Calciumcarbodiimid gegenüber der mit  $\text{CaCl}_2$  ist, dass offensichtlich keine Nebenprodukte entstehen.

### 5.5.3 Reaktion von $\text{SrF}_2$ mit $\text{Li}_2\text{CN}_2$ im molaren Verhältnis 1:1

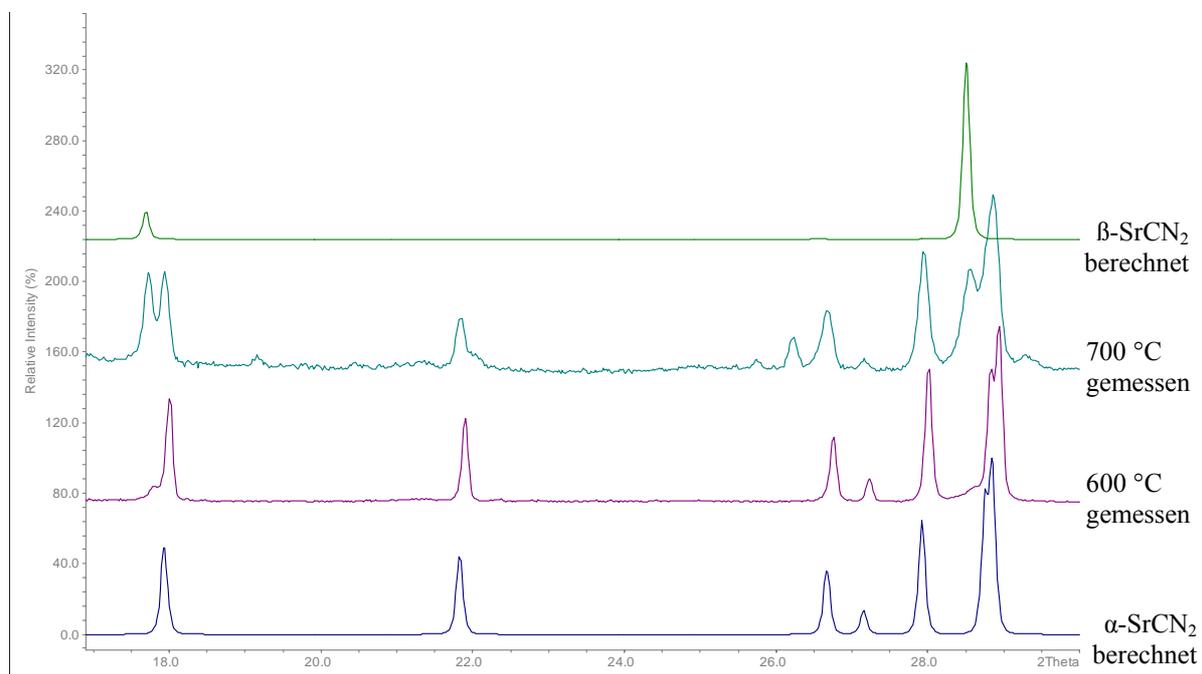
Die Umsetzung von  $\text{SrF}_2$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  (Ansatz: 3,333 mmol, Gesamtmasse: 0,5387 g) beginnt bei ca.  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Nach 200 Stunden Reaktionszeit wurden im Pulverdiffraktogramm neben  $\alpha$ - und  $\beta$ - Strontiumcarbodiimid noch Reflexe der Edukte gefunden. Bei Reaktionstemperaturen ab  $600\text{ }^\circ\text{C}$  und einer Reaktionsdauer von 50 Stunden in Kupferampullen bildeten sich weiße bis hellgraue Pulver, die ab  $650\text{ }^\circ\text{C}$  schmelzen.



**Abb. 5.5.3.1:** Berechnete Diffraktogramme von  $\alpha$ - $\text{SrCN}_2$  und  $\beta$ - $\text{SrCN}_2$  im Vergleich mit einem Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes das gemäß Reaktionsgleichung 5.5.3 entstanden war, zum Vergleich ist ein Pulverdiffraktogramm von  $\text{SrF}_2$  gegeben (rote Linien: Pulverdatenbankeintrag [45-1460] für  $\text{LiF}$ ).

In Abbildung 5.5.3.1 sind die Pulverdiffraktogramme von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strontiumcarbodiimid simuliert aus Einkristalldaten dargestellt. Beim Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms mit den Reflexen von  $\alpha$ - und  $\beta$ - Strontiumcarbodiimid findet man

vollkommene Übereinstimmung der Reflexe. Die Reflexe von  $\text{SrF}_2$  sind vollständig verschwunden. Somit kann auch hier von einer vollständigen Umsetzung der Edukte ausgegangen werden. In Abbildung 5.5.3.2 ist ein Ausschnitt aus den Pulverdiffraktogrammen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strontiumcarbodiimid gezeigt. Vergleicht man die Pulverdiffraktogramme von Produkten, die bei verschiedenen Reaktionstemperaturen entstanden sind, so zeigt sich, dass die Reflexintensitäten von  $\beta$ -Strontiumcarbodiimid bei höheren Temperaturen an Intensität gewinnen (Reflexe bei  $2\Theta = 17$  und  $22^\circ$ ). Die Reflexe geringer Intensität z.B. bei  $26,2^\circ$  stammen von  $\text{Li}_2\text{CN}_2$ , welches im Überschuss zugesetzt wurde. Dies steht im Gegensatz zu Beobachtungen bei der Bildung von  $\text{SrCN}_2$  durch Ammonolyse von  $\text{SrCO}_3$ . Dabei entstand bei  $600^\circ\text{C}$  bevorzugt  $\beta$ -Strontiumcarbodiimid und ab  $900^\circ\text{C}$  bildete sich  $\alpha$ -Strontiumcarbodiimid [50]. Dieses Resultat wurde auch in anderen Arbeiten berichtet [51]. Ein vergleichbares Resultat ergab auch die Phasenumwandlung von rhomboedrisch kristallisierendem Thuliumcarbodiimid hin zu monoklin kristallisierendem Thuliumcarbodiimid mit zunehmender Heiztemperatur (Abschnitt 5.8.3). Häufig jedoch findet man, dass die Hochtemperaturphase eine höhere Symmetrie als die Tieftemperaturphase hat.



**Abb. 5.5.3.2:** Berechnete Diffraktogramme von  $\alpha$ - $\text{SrCN}_2$  und  $\beta$ - $\text{SrCN}_2$  im Vergleich mit Pulverdiffraktogrammen der Reaktionsprodukte die gemäß Reaktionsgleichung 5.5.3 bei  $600^\circ\text{C}$  und  $700^\circ\text{C}$  entstanden waren.

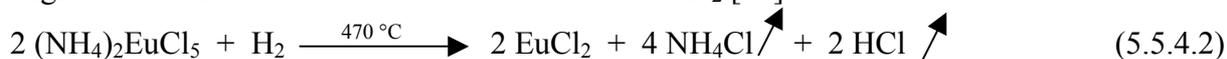
#### 5.5.4

#### Synthese von $\text{EuCl}_2$ und $\text{EuCl}_3$

Die Synthese von  $\text{EuCl}_2$  bzw.  $\text{EuCl}_3$  erfolgte über die Zwischenstufe des komplexen Ammoniumsalzes  $(\text{NH}_4)_3\text{EuCl}_6$ . Dazu wurde die Ammoniumchloridmethode benutzt. Bei der Ammoniumchloridmethode wird das Sesquioxid des Europiums mit 12-fachen molaren Überschuss an Ammoniumchlorid unter Argonatmosphäre bei einer Temperatur von  $200\text{ }^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht (Ansatz: 2 mmol, Gesamtmasse: 1,9877 g).



Im zweiten Reaktionsschritt erfolgte die Zersetzung des komplexen Ammoniumsalzes  $(\text{NH}_4)_3\text{EuCl}_6$  (zur Synthese von  $\text{EuCl}_3$ ) oder die Reduktion mit Wasserstoff (zur Synthese von  $\text{EuCl}_2$ ). Zur Zersetzung und Reduktion des komplexen Ammoniumsalzes wurde im Argon-Wasserstoffstrom (93 % Ar / 7 %  $\text{H}_2$ ) das Edukt im Korundschiffchen in einem Kieselglasrohr unter striktem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss in mehreren Schritten langsam auf  $470\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Zuerst wurde im Argon-Wasserstoffstrom überschüssiges Ammoniumchlorid bei ca.  $100\text{ }^\circ - 120\text{ }^\circ\text{C}$  absublimiert. Bei höheren Temperaturen, ab ca.  $250\text{ }^\circ\text{C}$  begann die Zersetzung des komplexen Ammoniumsalzes unter Ammoniumchloridabspaltung. Nach der vollständigen Entfernung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  durch Sublimation bildete sich nach langsamen Erhitzen auf  $300\text{ }^\circ\text{C}$  gelbes  $\text{EuCl}_3$ . Ab ca.  $470\text{ }^\circ\text{C}$  begann die Reduktion und es bildete sich weißes  $\text{EuCl}_2$  [52].



#### 5.5.5

#### Synthese von $\text{EuF}_2$

Zur Synthese von  $\text{EuF}_2$  wurde  $\text{EuF}_3$  im Argon-Wasserstoffstrom (93 % Ar / 7 %  $\text{H}_2$ ) im Korundschiffchen (Ansatz: 5 mmol, Gesamtmasse: 1,0448 g) in einem Kieselglasrohr bei  $700\text{ }^\circ\text{C}$  ca. 16 Stunden erhitzt. Das entstandene Produkt wurde im Handschuhkasten zerkleinert. Die Reaktion wurde mehrfach wiederholt, bis keine Reflexe von  $\text{EuF}_3$  im Pulverdiffraktogramm mehr zu erkennen waren [53].

#### 5.5.6

#### Synthese von Lanthanitrid und Cernitrid

Zur Synthese von Lanthanitrid und Cernitrid wurde von den Metallen ausgegangen (Ansatz 10 mmol, 1,3891 g La bzw. 1,4012 g Ce), welche in einem Reaktionsrohr im Argon-Wasserstoff-Strom (93 % Ar / 7 %  $\text{H}_2$ ) im Korundschiffchen bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  mehrere Stunden

hydriert wurden. Die entstandenen Hydride wurden im Handschuhkasten zerkleinert. Anschließend wurden die Selten-Erd-Hydride zuerst für drei Stunden bei 800 °C unter einem Ammoniakstrom im Korundschiffchen zur Reaktion gebracht. Das Produkt wurde im Handschuhkasten zerkleinert und ein zweites Mal bei 900 °C nochmals zwei Stunden im Ammoniakstrom umgesetzt. Es entstand schwarzes LaN und goldgelbes CeN [54].

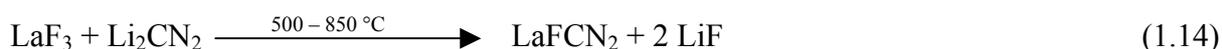
### 5.5.7 Synthese von AlF<sub>3</sub>

Korund kann wie die Selten-Erd-Sesquioxide mit Ammoniumfluorid zu AlF<sub>3</sub> reagieren. Dazu wurde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver mit einem großen Überschuss an NH<sub>4</sub>F (molares Verhältnis 1:15) (Ansatz 10 mmol, Gesamtmasse 6,5757 g) vermengt und im Korund-Tiegel auf 100 °C erhitzt und einen Tag bei dieser Temperatur belassen. Danach wurde weiter auf 150 °C erhitzt und diese Temperatur zwei Tage gehalten. In einem weiteren Schritt wurde auf 450 °C erhitzt bis kein Ammoniumfluorid mehr absublimierte. Es entstand AlF<sub>3</sub> als farbloses Produkt.

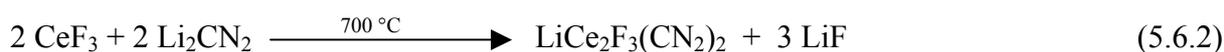
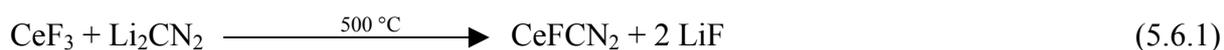
## 5.6 Metathesereaktionen von SEF<sub>3</sub> mit Li<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> im molaren Verhältnis 1:1

### Synthese von CeFCN<sub>2</sub> und LiCe<sub>2</sub>F<sub>3</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (SE = Ce – Gd)

Wie schon unter Abschnitt 1 beschrieben wurde, bildeten sich beim Erhitzen von LaF<sub>3</sub> mit Li<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> (Ansatz: 3,333 mmol, Gesamtmasse; 0,8327 g) ab 500 °C nach 50 Stunden LaFCN<sub>2</sub> und LiF [24].

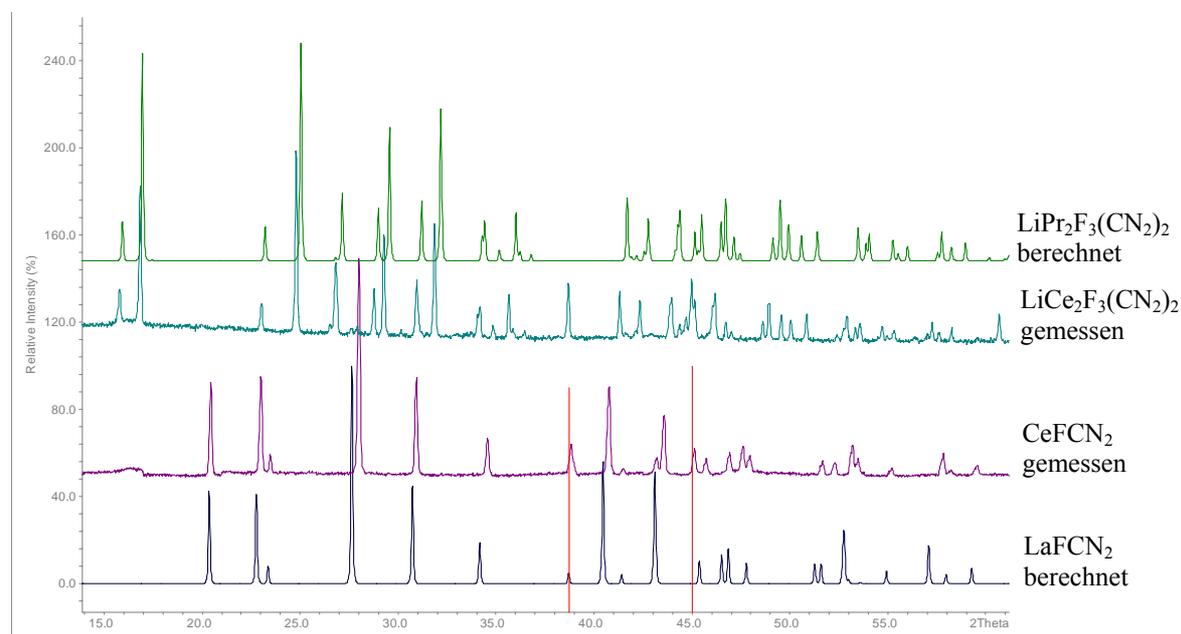


Bei den analog durchgeführten Festkörpermetathesereaktionen von CeF<sub>3</sub> mit Li<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> (Ansatz: 2 mmol, Gesamtmasse: 0,502 g) war bei 500 °C die Bildung von CeFCN<sub>2</sub> und des Metathesesalzes LiF zu beobachten und ab ca. 700 °C erfolgte die Bildung von LiCe<sub>2</sub>F<sub>3</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.



Pulverdiffraktogramme von Produkten deren Reaktionstemperatur bei ca. 600 °C bis 700 °C lagen zeigten Reflexe von CeFCN<sub>2</sub>, LiCe<sub>2</sub>F<sub>3</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und LiF. So könnte man LiCe<sub>2</sub>F<sub>3</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub> als ein Addukt aus 2 CeFCN<sub>2</sub> + LiF betrachten. In Abbildung 5.6.1 sind die Pulverdiffraktogramme der Reaktionsprodukte, die nach Reaktionsgleichung (5.6.2) bei 500 °C und 700 °C entstanden gezeigt. Wie in Abbildung 5.6.1 zu erkennen ist, liegen die Reflexe

des Pulverdiffraktogramms des Produktes der bei 500 °C durchgeführten Reaktion etwas verschoben zu denen des  $\text{LaFCN}_2$ . Das Pulverdiffraktogramm des Produktes, der bei 700 °C durchgeführten Reaktion hingegen, zeigt das Reflexmuster von  $\text{LiPr}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$ .



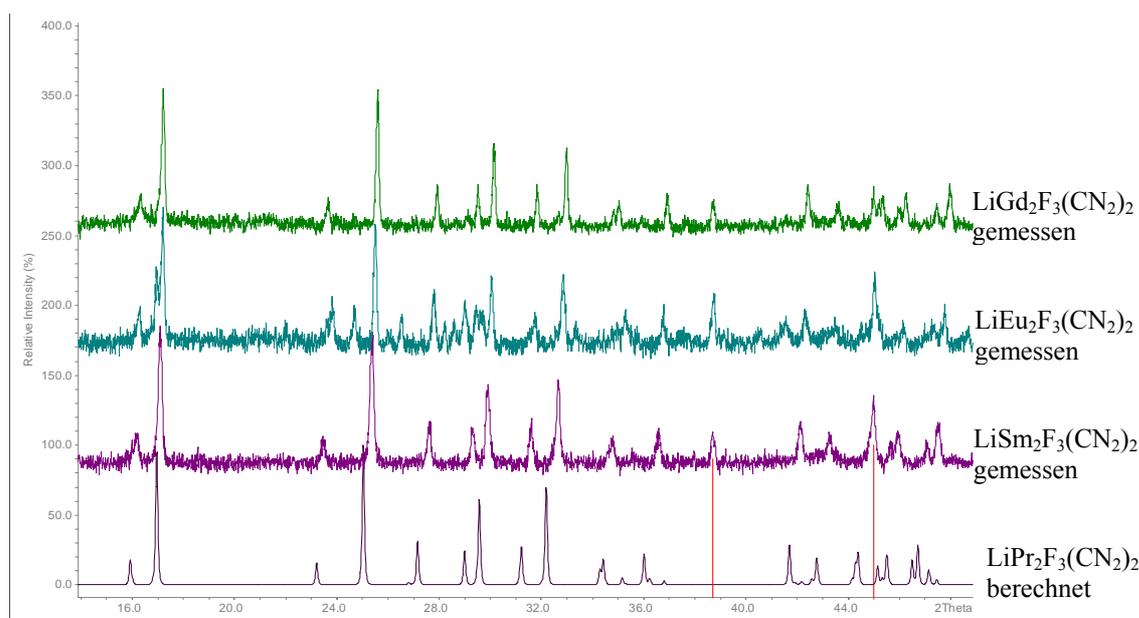
**Abb. 5.6.1:** Berechnete Diffraktogramme von  $\text{LiPr}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$  und  $\text{LaFCN}_2$  im Vergleich mit den Pulverdiffraktogrammen der Reaktionsprodukte gemäß der Reaktionsgleichungen (5.6.1) und (5.6.2) (rote Linien: Pulverdatenbankeintrag [45-1460] für LiF).

Isotyp zur Kristallstruktur von  $\text{LiPr}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$  kristallisierten  $\text{LiCe}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$  und  $\text{LiNd}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$ . In dieser Arbeit konnte festgestellt werden dass auch  $\text{LiSm}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$ ,  $\text{LiEu}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$  und  $\text{LiGd}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$  dieselbe Kristallstruktur besitzen wie  $\text{LiPr}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$ . In Tabelle 5.6 sind die verfeinerten Gitterkonstanten zusammengefasst.

**Tabelle 5.6:** Gitterkonstanten (Å), monokliner Winkel (°), Zellvolumen (Å<sup>3</sup>), und Anzahl der einfach indizierten Reflexe der Verbindungen  $\text{LiSE}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$  (C2/c).

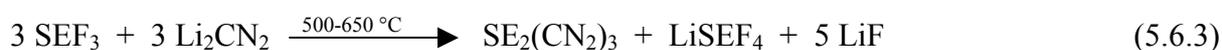
Verbindung	a	b	c	$\beta$	V	indizierte Reflexe
$\text{LiCe}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$	11,663(1)	6,641(1)	8,555(1)	115,434)	598,4(2)	40
$\text{LiPr}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$	11,597(1)	6,583(1)	8,498(1)	115,381(6)	586,1(2)	42
$\text{LiNd}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$	11,553(2)	6,537(1)	8,456(1)	115,330(8)	577,2(2)	47
$\text{LiSm}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$	11,465(3)	6,457(2)	8,382(2)	115,315(1)	560,9(4)	33
$\text{LiEu}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$	11,417(4)	6,422(3)	8,343(3)	115,78(2)	552,7(6)	30
$\text{LiGd}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$	11,401(3)	6,382(2)	8,323(2)	115,401(3)	548,2(3)	30

In Abbildung 5.6.2 sind die Pulverdiffraktogramme von  $\text{LiSE}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$  ( $\text{SE} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Sm}$ ) im Vergleich mit einem simulierten Diffraktogramm von  $\text{LiPr}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$  gezeigt. Die Verschiebung der Reflexe hin zu größeren Winkeln in der Reihe  $\text{LiPr}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$  bis  $\text{LiGd}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$  zeigt die Verringerung der Zellvolumina gemäß der Lanthanoidenkontraktion. Das Pulverdiffraktogramm von  $\text{LiEu}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$  und  $\text{LiF}$  zeigt zusätzliche Reflexe der bis dahin unbekanntenen Verbindung von dreiwertigem Europiumcarbodiimid ( $\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$ ).

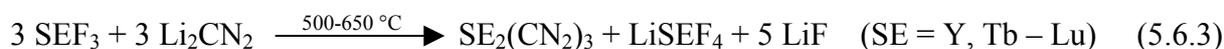
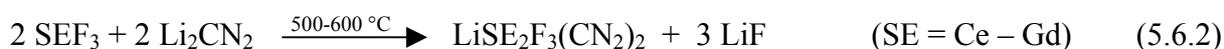
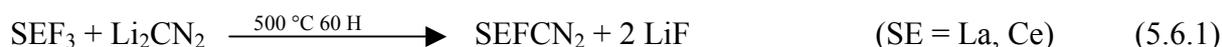


**Abb. 5.6.2:** Berechnetes Diffraktogramm von  $\text{LiPr}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$  im Vergleich mit Pulverdiffraktogrammen der Produkte die gemäß Reaktionsgleichung (5.6.2) entstanden waren (rote Linien: Pulverdatenbankeintrag [45-1460] für  $\text{LiF}$ ).

Festkörpermetathesereaktionen von  $\text{SEF}_3$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  (Ansatz: 2 mmol, Gesamtmasse: ca. 0,5 g) zeigten für  $\text{SE} = \text{Y}, \text{Tb} - \text{Lu}$  einen anderen Reaktionsverlauf. Hier entstanden Selten-Erd-Carbodiimide, Verbindungen mit der Zusammensetzung  $\text{LiSEF}_4$  und als Metathesesalz  $\text{LiF}$ . Gemäß der beobachteten Produkte konnte folgende Reaktionsgleichung formuliert werden:



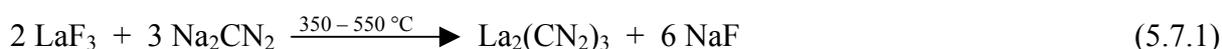
Die Festkörpermetathesereaktion der Selten-Erd-Trifluoride mit Lithiumcarbodiimid im molaren Verhältnis 1:1 konnte also je nach Selten-Erd-Element durch die Reaktionsgleichungen (5.6.1), (5.6.2) und (5.6.3) beschrieben werden:



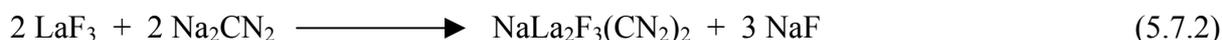
## 5.7

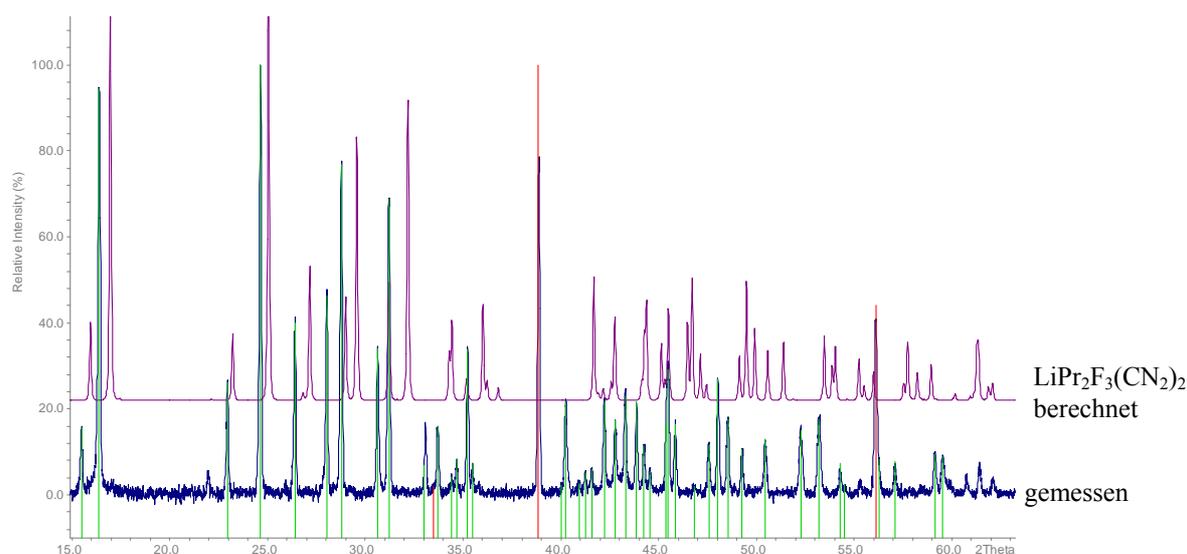
### Reaktion von LaF<sub>3</sub> mit Na<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>

Schon 1948 wurde versucht Lanthancarbodimid (La<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), welches damals als Lanthancyanamid bezeichnet wurde nach Reaktionsgleichung (1.4) durch Umsetzung von La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit HCN bei 800 °C zu präparieren. Die Zusammensetzung des erhaltenen Produktes wurde ausschließlich durch Elementaranalysen bzw. durch Anionennachweis mit chemischen Methoden bestimmt [13]. Um die bisher noch unbekannt Verbindung La<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>3</sub> herzustellen, sollte die Festkörpermetathesereaktion von LaF<sub>3</sub> mit Na<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> im molaren Verhältnis 2:3 (Ansatz: 1 mmol, Gesamtmasse: 6,6498 g) erprobt werden. Die anvisierte Reaktionsgleichung lautete:



Nach einer Reaktionsdauer von 100 Stunden und einer Heiztemperatur von 500 °C in Kieselglasampullen war ein farbloses Pulvergemenge aus NaLa<sub>2</sub>F<sub>3</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und LiF entstanden. NaLa<sub>2</sub>F<sub>3</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub> zeigte ein fast identisches aber verschobenes Reflexmuster wie LiPr<sub>2</sub>F<sub>3</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und kristallisierte isotyp zu LiPr<sub>2</sub>F<sub>3</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Bei dieser Reaktion wurde die wohl stabilere Verbindung NaLa<sub>2</sub>F<sub>3</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub> gebildet. Bei höheren Reaktionstemperaturen verschwanden die Reflexe von NaLa<sub>2</sub>F<sub>3</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und es wurden andere Produkte gebildet. In Abbildung 5.7 ist das Pulverdiffraktogramm der Reaktion von 2 LaF<sub>3</sub> mit 3 Na<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> und eines simulierten Pulverdiffraktogramms von LiPr<sub>2</sub>F<sub>3</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub> gezeigt. Eine Indizierung des Diffraktogramms, eines Kristallpulvers entstanden gemäß Reaktionsgleichung (5.7.2), gelang anhand von 47 Reflexen und zeigte eine monoklin C-zentrierte Zelle (a = 11,981(5) Å, b = 6,750(3) Å, c = 8,583(3) Å; β = 115,40(2) °; V = 627,1(6) Å<sup>3</sup>). Beim Vergleich mit LiPr<sub>2</sub>F<sub>3</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit dem Zellvolumen von 586,1(2) Å<sup>3</sup> lässt sich erkennen, dass Natrium in der Struktur von NaLa<sub>2</sub>F<sub>3</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub> die Zelle aufweitet. Auch die Festkörpermetathesereaktionen von LaF<sub>3</sub> mit Na<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> im molaren Verhältnis 1:2 bzw. 1:3 führten zu NaLa<sub>2</sub>F<sub>3</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und NaF. Die Reaktionsgleichung für diese Festkörpermetathesereaktion muss also lauten:



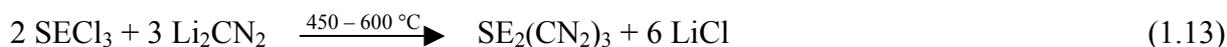


**Abb. 5.7:** Berechnetes Diffraktogramm von  $\text{LiPr}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$  im Vergleich mit einem Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes gemäß Reaktionsgleichung (5.7.1) (rote Linien: Pulverdatenbankeintrag [36-1455] für NaF, grüne Linien: Indizierungslinien von  $\text{NaLa}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$ ).

## 5.8 Festkörpermetathesereaktionen von $\text{SEX}_3$ mit $\text{Li}_2\text{CN}_2$ im molaren Verhältnis 2:3 (X = F, Cl)

### 5.8.1 Synthese von Selten-Erd-Carbodiimiden

Festkörpermetathesereaktionen zur Herstellung von Selten-Erd-Carbodiimiden sind gut bekannt.



Das entstandene LiCl ließ sich durch zweimaliges Waschen mit vollentsalztem Wasser entfernen [20]. Bei den in dieser Arbeit analog mit Selten-Erd-Trifluoriden durchgeführten Reaktionen entstanden Selten-Erd-Carbodiimide, aber auch das bis dahin unbekannte Europiumcarbodiimid mit Europium in der Oxidationsstufe +3 ( $\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$ ). Ebenso konnte monoklin kristallisierendes Thuliumcarbodiimid rein hergestellt und indiziert werden sowie auch das als Tieftemperaturphase rhomboedrisch kristallisierende Thuliumcarbodiimid (Tabelle 5.8.1).

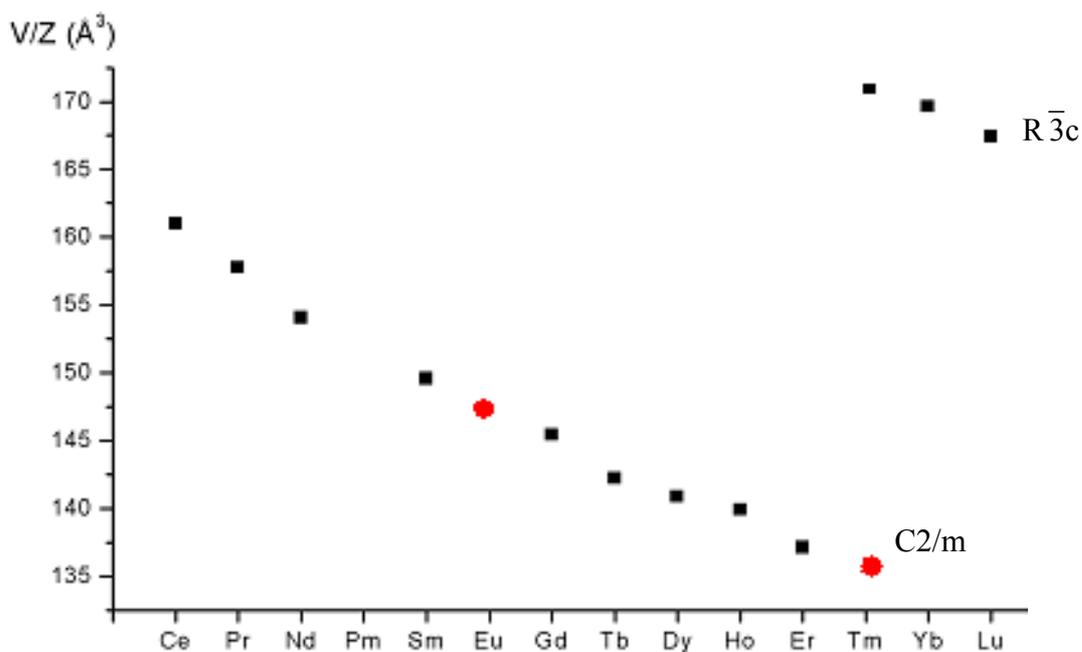


Das entstandene LiF ist in Wasser nur schwerlöslich, deswegen wurde auf das Waschen der Proben verzichtet. Die Zellvolumina dieser neuen Selten-Erd-Carbodiimide fügen sich gut in

die Grafik des abnehmenden Zellvolumens in der Reihe der Selten-Erd-Carbodiimide ein (Abbildung 5.8.1). In Tabelle 5.8.1 sind die Gitterkonstanten der indizierten Selten-Erd-Carbodiimide angegeben.

**Tabelle 5.8.1:** Gitterkonstanten (Å), monokliner Winkel (°), Zellvolumina (Å<sup>3</sup>), und Anzahl der einfach indizierten Reflexe der Verbindungen SE<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

Verbindung	a	b	c	β	V	indiz. Reflexe	V/Z
Raumgruppe C2/m, Z = 2							
Ce <sub>2</sub> (CN <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	15,001(5)	4,038(1)	5,347(2)	96,33(2)	322,0(3)	29	161,0
Pr <sub>2</sub> (CN <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	14,882(6)	3,999(2)	5,332(2)	96,17(2)	315,5(3)	23	157,75
Nd <sub>2</sub> (CN <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	14,726(4)	3,947(1)	5,297(2)	96,04(1)	306,1(2)	29	154,05
Sm <sub>2</sub> (CN <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	14,591(6)	3,901(1)	5,281(2)	95,19(2)	299,1(3)	29	149,55
Eu <sub>2</sub> (CN <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	14,504(2)	3,8708(6)	5,268(1)	95,815(9)	294,2(1)	41	147,1
Gd <sub>2</sub> (CN <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	14,456(6)	3,846(2)	5,257(2)	95,84(3)	290,8(3)	35	145,4
Tb <sub>2</sub> (CN <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	14,337(3)	3,8117(8)	5,231(1)	95,70(1)	284,4(2)	34	142,2
Dy <sub>2</sub> (CN <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	14,291(4)	3,791(1)	5,226(1)	95,743(2)	281,7(2)	28	140,85
Ho <sub>2</sub> (CN <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	14,268(2)	3,776(5)	5,2197(8)	95,714(7)	279,8(1)	53	139,9
Er <sub>2</sub> (CN <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	14,158(1)	3,7431(3)	5,1981(4)	95,599(4)	274,18(6)	57	137,09
Tm <sub>2</sub> (CN <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	14,102(1)	3,7257(3)	5,1878(3)	95,503(4)	271,31(5)	62	135,67
Raumgruppe R $\bar{3}c$ , Z = 3							
Tm <sub>2</sub> (CN <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	6,339(1)		14,752 (2)		513,5 (2)	26	171,33
Yb <sub>2</sub> (CN <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	6,3123(6)		14,7473(9)		508,8(8)	32	169,63
Lu <sub>2</sub> (CN <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	6,278(1)		14,707(2)		502,1(2)	32	167,42



**Abb.5.8.1:** Verlauf des Volumens pro Formeleinheit von Verbindungen des Formeltyps SE<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

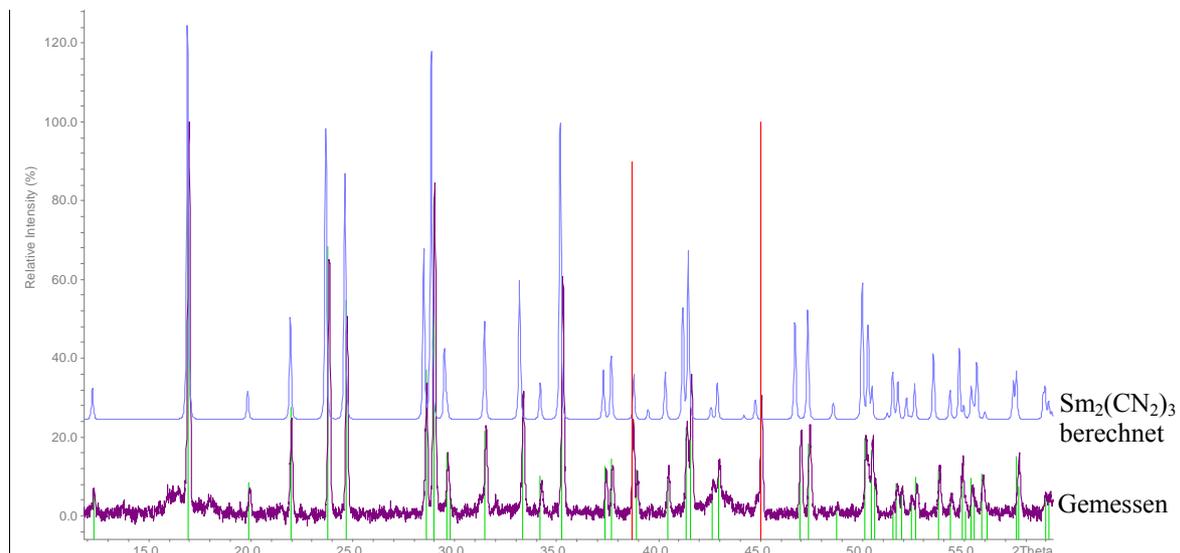
## 5.8.2

### Synthese von Europium(III)carbodiimid

Durch die Festkörpermetathesereaktion von  $\text{EuX}_3$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis 2:3 gelang die Herstellung von  $\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$ . Die mit  $\text{EuF}_3$  entstandenen Pulver (Ansatz: 2 mmol, Gesamtmasse: 1,1593 g) waren abhängig von der Reaktionstemperatur gelborange (450 – 550 °C, 100 Stunden, in Kieselglasampullen) bis hin zu braun (600 – 650 °C, 100 Stunden, in Kupferampullen) gefärbt.  $\text{LiF}$  ist in Wasser nur schwerlöslich, deswegen wurde auf das Waschen der Proben verzichtet. Aber auch die Festkörpermetathesereaktion von  $\text{EuCl}_3$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  (450 – 500 °C, 100 Stunden, in Kieselglasampullen, Ansatz: 1 mmol, Gesamtmasse: 0,6784 g) führte zu Europium(III)carbodiimid.  $\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$  kristallisiert isotyp zu  $\text{Sm}_2(\text{CN}_2)_3$  in der Raumgruppe  $\text{C2/m}$ .



Wie Abbildung 5.8.2.1 zeigt stimmen die Reflexlagen von  $\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$  als Produkt nach Reaktionsgleichung (5.8.2.1) gut mit den für  $\text{Sm}_2(\text{CN}_2)_3$  berechneten Daten überein. Geringe Verschiebungen der Reflexe des Diffraktogramms von  $\text{Sm}_2(\text{CN}_2)_3$  hin zu kleineren Winkeln sind auf den etwas größeren Atomradius von Samarium im Vergleich zu Europium zurückzuführen.

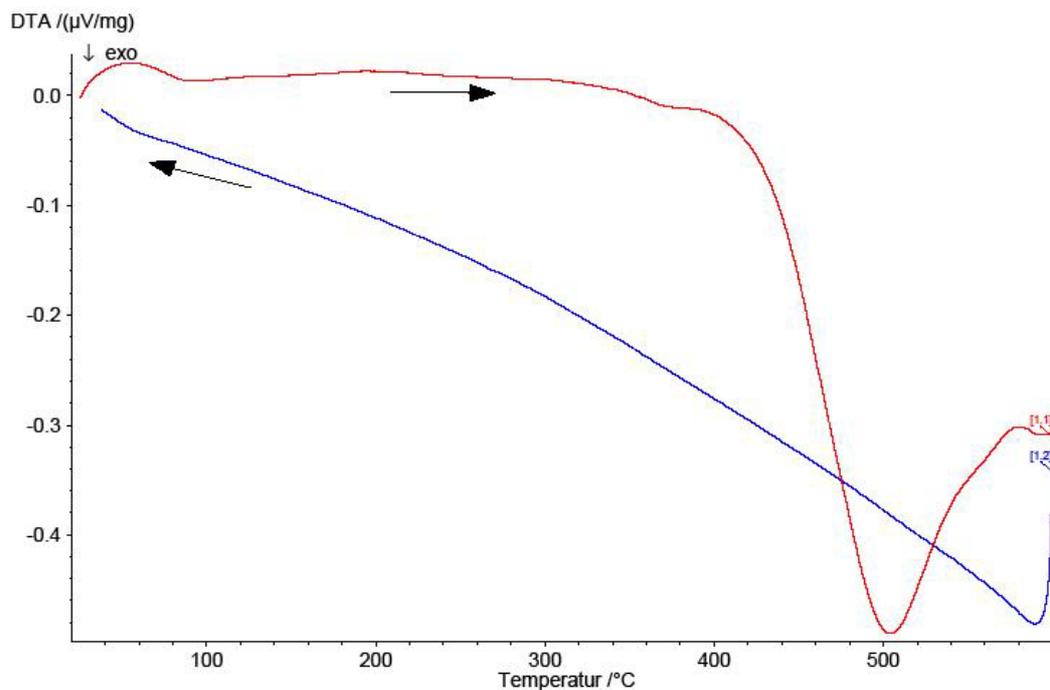


**Abb. 5.8.2.1:** Berechnetes Diffraktogramm von  $\text{Sm}_2(\text{CN}_2)_3$  im Vergleich mit einem Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes entstanden gemäß Reaktionsgleichung (5.8.2.1), (rote Linien: Pulverdateneintrag [45-1460] für  $\text{LiF}$ , grüne Linien: Indizierungslinien von  $\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$ ).

Die monokline Zelle von  $\text{Sm}_2(\text{CN}_2)_3$  ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Das Pulverdiffraktogramm von  $\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$  wurde anhand von 40 Reflexen indiziert. ( $a = 14,4941(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,8660(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 5,2581(5) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 95,777(5)^\circ$ ;  $V = 293,14(7) \text{ \AA}^3$ ).

Die IR-spektroskopische Untersuchung von  $\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$  zeigte dieselbe, für homologe Selten-Erd-Carbodiimide, vierfache Aufspaltung der intensiven Deformations-Schwingung der  $\text{CN}_2$ -Einheiten bei Wellenzahlen von 618, 639, 674 und  $709 \text{ cm}^{-1}$ . Die starke und breite Absorptionsbande bei  $2035 \text{ cm}^{-1}$  ist der asymmetrischen Valenzschwingung der Carbodiimideinheiten in der Struktur von  $\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$  zuzuordnen.

Die DTA der Reaktion von  $\text{EuF}_3$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis 2:3 zeigt einen exothermen Peak bei ca.  $505^\circ\text{C}$ . Bei einer Aufheiz- und Abkühlrate von zwei Kelvin pro Minute wurden 100 mg Reaktionsgemisch im Kupfertiegel zur Reaktion gebracht (Abbildung 5.8.2.2). Von dem entstandenen Produkt wurde eine Pulveraufnahme angefertigt. Diese zeigte die Reflexe von  $\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$  und  $\text{LiF}$ .



**Abb. 5.8.2.2:** DTA der Reaktion von 2  $\text{EuF}_3$  mit 3  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im Cu-DTA-Tiegel im molaren Verhältnis 1:1 (Aufheizkurve (rot), Aufheizrate: 2K/min; Max. Temperatur:  $600^\circ\text{C}$ , Abkühlkurve (blau), Abkühlrate: 2K/min).

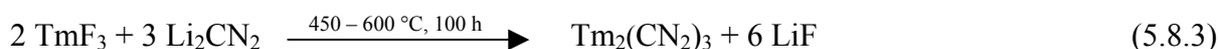
Die thermische Konvertierung von  $\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$  in  $\text{EuCN}_2$  wurde im dynamischem Vakuum untersucht. Bei ca.  $650 - 700^\circ\text{C}$  trat eine Gasentwicklung auf, und das Produkt war dunkel gefärbt. Im Pulverdiffraktogramm waren Reflexe von  $\text{EuCN}_2$  zu erkennen.

### 5.8.3 Synthese von dimorphem Thuliumcarbodiimid

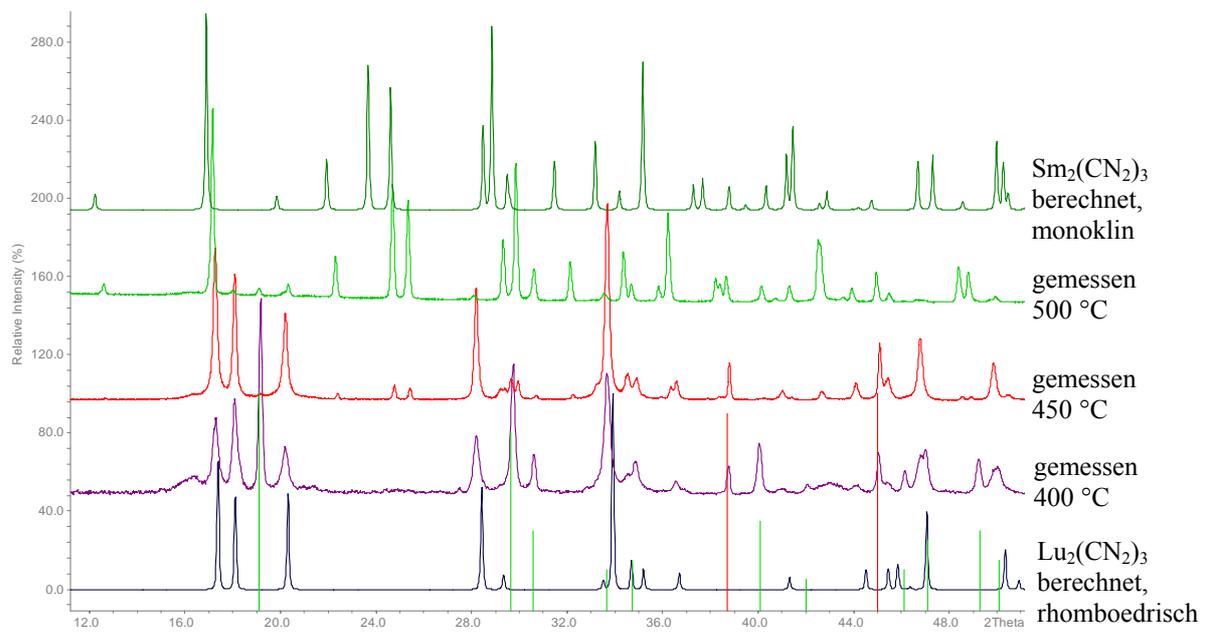
Bei der Umsetzung von wasserfreiem Selten-Erd-Trichloriden mit Lithiumcarbodiimid im molaren Verhältnis 2:3 entstanden durch Festkörpermetathesereaktion Selten-Erd-Carbodiimide und LiCl (Abschnitt 1). Die Reaktion von  $\text{TmCl}_3$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  führte bei 500 °C zur Bildung von rhomboedrisch kristallisierendem  $\text{Tm}_2(\text{CN}_2)_3$  [20].

In dieser Arbeit wurde monoklines  $\text{Tm}_2(\text{CN}_2)_3$  aus 2:3 molaren Ansätzen aus  $\text{TmF}_3$  und  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  (Ansatz: 1 mmol, Gesamtmasse: 0,6136 g) bei 500 – 600 °C synthetisiert. Reaktionen die mit einem Unterschuss  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  durchgeführt wurden ergaben  $\text{LiTmF}_4$  als zusätzliches Nebenprodukt (Reaktion (5.6.3)).

Die Gitterkonstanten der monoklinen Zelle von  $\text{Tm}_2(\text{CN}_2)_3$  sind in Tabelle 5.8.1 angegeben.



Die Festkörpermetathesereaktion von 2  $\text{TmF}_3$  mit 3  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  begann bei ca. 370 °C. Die Reaktion durchgeführt in Kieselglasampullen zeigte nach 100 Stunden Reaktionsdauer noch Reflexe des Eduktes  $\text{TmF}_3$  und von entstandenem  $\text{LiTmF}_4$  sowie von LiF. Wurde die Reaktion bei 400 °C durchgeführt, so waren im Pulverdiffraktogramm die Reflexe des höhersymmetrischen rhomboedrisch kristallisierenden  $\text{Tm}_2(\text{CN}_2)_3$  zu erkennen und Reflexe von  $\text{LiTmF}_4$  sowie von LiF. Die bei 450 °C durchgeführte Reaktion zeigte fast ausschließlich Reflexe von rhomboedrisch und isotyp zu  $\text{Lu}_2(\text{CN}_2)_3$  kristallisierendem  $\text{Tm}_2(\text{CN}_2)_3$  und LiF. Die rhomboedrische Zelle von  $\text{Lu}_2(\text{CN}_2)_3$  ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Aus der Indizierung von 26 unabhängigen Reflexen konnten die Gitterkonstanten einer rhomboedrischen Zelle bestimmt werden. Die Gitterkonstanten sind in Tabelle 5.8.1 angegeben und das Zellvolumen fügt sich gut in die Abbildung 5.8.1 ein. Weiteres Erhitzen auf 500 °C eines rhomboedrisch kristallisierenden Pulvers führte zur Phasenumwandlung hin zu monoklinem  $\text{Tm}_2(\text{CN}_2)_3$ . In Abbildung 5.8.3.1 sind bei dem Pulverdiffraktogramm bei 450 °C Reflexe von monoklinem und rhomboedrischem  $\text{Tm}_2(\text{CN}_2)_3$  zu erkennen. Um den Phasenübergang von rhomboedrisch kristallisierendem  $\text{Tm}_2(\text{CN}_2)_3$  hin zu monoklin kristallisierendem  $\text{Tm}_2(\text{CN}_2)_3$  beobachten zu können, wurde eine DTA angefertigt. Hier waren keine thermischen Effekte messbar. Dies könnte auf die große Verdünnung durch das entstandene Metathesesalz LiF zurückzuführen sein.



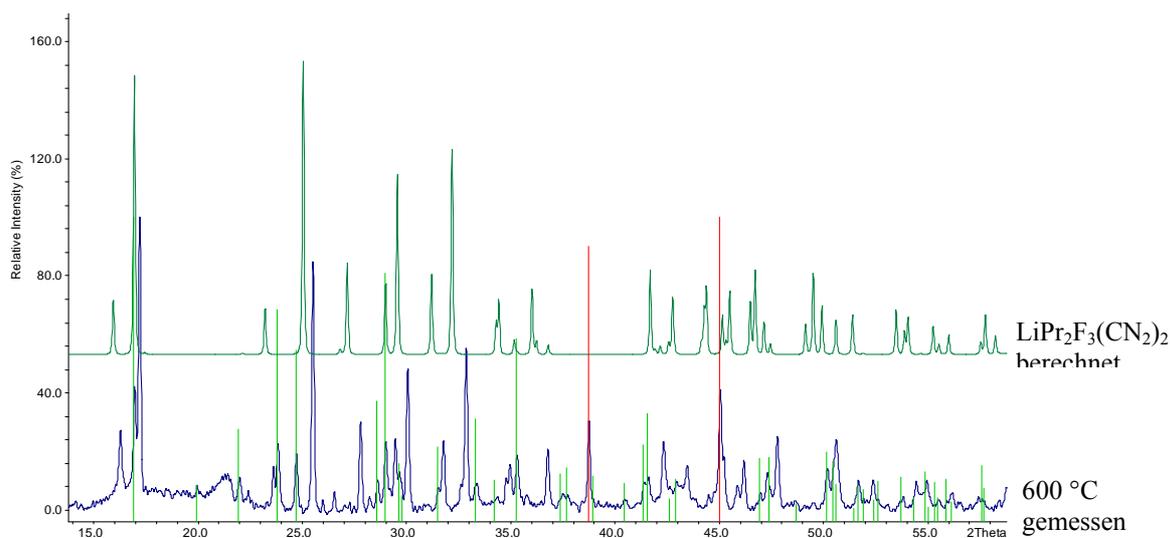
**Abb. 5.8.3.1:** Berechnete Diffraktogramme von Sm<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und Lu<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>3</sub> im Vergleich mit Pulverdiffraktogrammen des Produktes entstanden gemäß Reaktionsgleichung (5.8.3) 500 °C, 100 h; 450 °C, 100 h; 400 °C, 100 h (grüne Linien: Pulverdatenbankeintrag [27-1265] von LiTmF<sub>4</sub>, rote Linien: Pulverdatenbankeintrag [45-1460] von LiF).

## 6 Ein gemischt valentes Europiumfluoridcarbodiimid



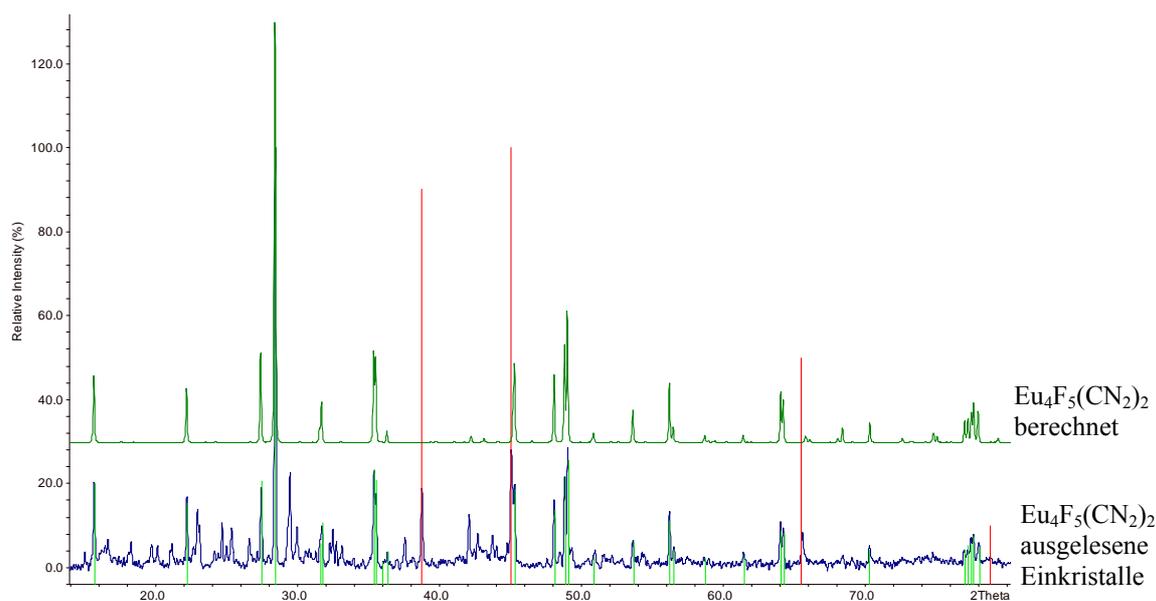
### 6.1 Synthesewege und Pulverdiffraktometrie

Die Reaktion von EuF<sub>3</sub> mit Li<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> im molaren Verhältnis 1:1 (Ansatz: 3,333 mmol, Gesamtmasse: 0,8762 g) bei Heiztemperaturen von 500 – 600 °C führte zu LiEu<sub>2</sub>F<sub>3</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiF und Eu<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>3</sub> als Nebenprodukt. Der ideale Reaktionsverlauf ist in Gleichung (5.6.2) gegeben. Die Ursache für die Bildung von Eu<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ist nicht geklärt (Abschnitt 5.6). Der Vergleich eines simulierten Pulverdiffraktogramms von LiPr<sub>2</sub>F<sub>3</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit einem Pulverdiffraktogramm der Reaktionsprodukte, die gemäß Reaktionsgleichung (5.6.2) nach 100 Stunden bei 600 °C in Kupferampullen entstanden waren, zeigt die Bildung von LiEu<sub>2</sub>F<sub>3</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiF und Eu<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (Abbildung 6.1.1).



**Abb. 6.1.1:** Berechnetes Diffraktogramm von  $\text{LiPr}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$  im Vergleich mit einem Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes gemäß Reaktion (5.6.2) (rote Linien: Pulverdatenbankeintrag [45-1460] für LiF, grüne Linien: Indizierungslinien von  $\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$ ).

Die röntgenographisch abgeschätzte Ausbeute an  $\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$  betrug 20 – 30 %. Als Hauptprodukt entstand  $\text{LiEu}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$ . Die Verschiebung der Reflexe zwischen  $\text{LiEu}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$  und  $\text{LiPr}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$  ist auf die Lanthanoidenkontraktion zurückzuführen. Erhöhte Reaktionstemperaturen (650 – 750 °C) hatten eine thermischen Konvertierung des Reaktionsgemisches bestehend aus  $\text{LiEu}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$ ,  $\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$  und LiF zur Folge. Dies führte zu Gasdruck (Cyanidgeruch) und in einigen Fällen zu Durchbrüchen bei den Kupferampullen. Als Nebenprodukt entstanden rote und luftstabile Kristalle, deren spätere strukturelle Aufklärung die Zusammensetzung  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  bzw.  $\text{Eu}^{3+}\text{Eu}_3^{2+}\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  ergab.  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe  $P\bar{4}2_1c$  mit den Gitterkonstanten  $a = 16,052(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,5150(6) \text{ \AA}$  mit  $V = 1678,8(3) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 8$ . In Abschnitt 6.2 ist die Elementarzelle von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  gezeigt. Große Kristalle erscheinen hydrolysebeständig, sehr fein zu Pulver zerriebene Kristalle zersetzten sich beim Waschen. Die Einkristalldaten der Strukturverfeinerung von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  sind in Tabelle 6.2.1 gezeigt. Abbildung 6.1.2 zeigt ein Pulverdiffraktogramm von ausgelesenen Einkristallen im Vergleich mit einem simulierten Pulverdiffraktogramm von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$ .



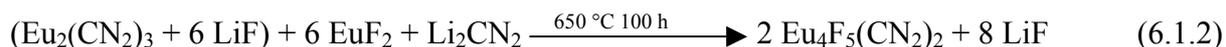
**Abb. 6.1.2:** Vergleich eines berechneten Diffraktogramms von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  mit einem Pulverdiffraktogramm von ausgelesenen roten Einkristallen (rote Linien: Pulverdatenbankeintrag [45-1460] für LiF, grüne Linien: Indizierungslinien von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$ ).

Anhand von 23 Reflexen des Pulverdiffraktogramms ausgelesener Einkristalle von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  konnte eine Indizierung durchgeführt werden. Diese ergab eine tetragonal primitive Zelle mit den Gitterkonstanten  $a = 16,030(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,5085(4) \text{ \AA}$  mit  $V = 1672,4(3) \text{ \AA}^3$ . Nachfolgend konnten drei Synthesewege zur Herstellung von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  gefunden werden (Reaktionsgleichungen 6.1.1, 6.1.2, 6.1.3). Bei allen Präparationen wurden bei Heiztemperaturen oberhalb von  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  Kupferampullen verwendet. Für die Festkörpermetathese wurde eine Einwaage entsprechend Summenformel von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  durchgeführt (Ansatz: 1 mmol, Gesamtmasse: 0,8867 g):



In den Pulverdiffraktogrammen von Reaktionsprodukten die gemäß Reaktion (6.1.1) bei  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Reaktionsdauer von 100 Stunden in Kieselglasampullen durchgeführt wurden, waren nur Reflexe von LiF,  $\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$  und des Eduktes  $\text{EuF}_2$  zu erkennen. Hier hatte sich das gewünschte Produkt  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  noch nicht gebildet. In diesem ersten Reaktionsschritt reagierte  $\text{EuF}_3$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  zu Europiumcarbodiimid.  $\text{EuF}_2$  hatte nicht an der Reaktion teilgenommen. Das gewünschte Produkt  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  bildete sich erst bei Heiztemperaturen von ca.  $630 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die höchste Ausbeute wurde bei ca.  $645 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer Reaktionsdauer von 50 Stunden erzielt. Der Vergleich mit einem simuliertem Diffraktogramm aus Einkristalldaten von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  zeigt eine röntgenographisch abgeschätzte Ausbeute von ca. 80 %

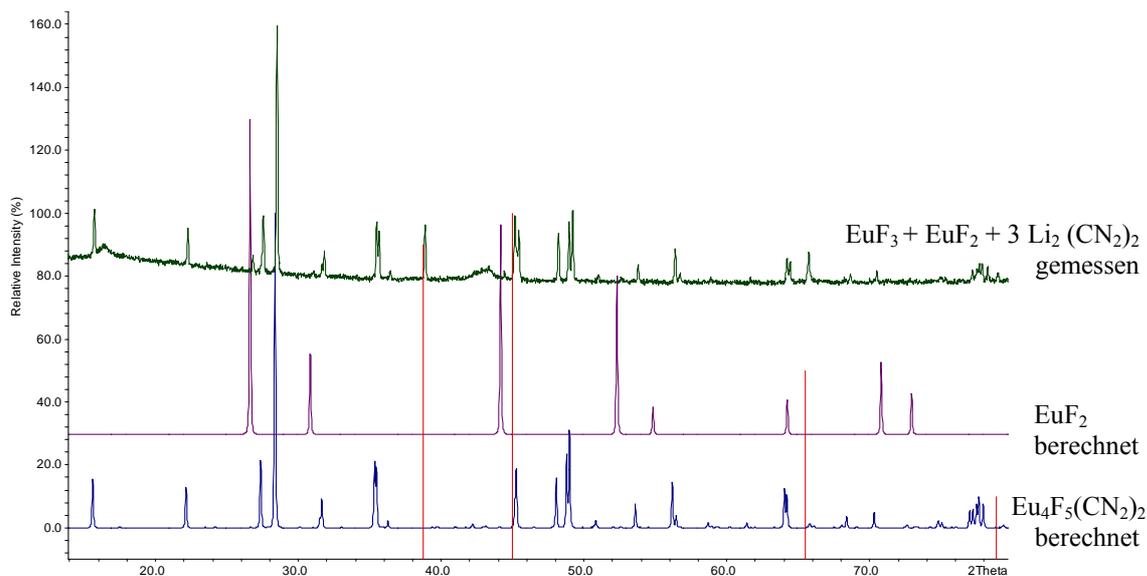
Reaktionsumsatz. Da im ersten Reaktionsschritt bei 550 °C Europiumcarbodiimid (Abschnitt 5.8.2) entstanden war, wurde über eine zweistufige Festkörpermetathesereaktion  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  präpariert. In einem ersten Reaktionsschritt gemäß Reaktionsgleichung 5.8.2.1 wurde  $\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$  hergestellt. Im zweiten Reaktionsschritt wurde das ungewaschene  $\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$  mit  $\text{EuF}_2$  und  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  (Ansatz: 0,5 mmol, Gesamtmasse: 0,8867 g) nach Gleichung (6.1.2) bei Heiztemperaturen von 630 bis 670 °C und Reaktionszeiten von 30 bis 200 Stunden in Kupferampullen umgesetzt.



Bei dieser Umsetzung wurde das Produkt  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  nur mit bis zu 70 % Ausbeute erhalten. Diffraktogramme wiesen neben den Reflexen von  $\text{EuF}_2$  und  $\text{LiF}$  auch Reflexe geringerer Intensität unbekannter thermisch konvertierter Produkte von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  auf. Eine weitere Variante der Festkörpermetathesereaktion (Reaktionsgleichung 6.1.3) zeigte die höchste Ausbeute an  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$ . Ein Überschuss an  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  sollte als reaktives Medium zur Herstellung von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  dienen (Ansatz 1 mmol, Gesamtmasse 0,9406 g). Hier konnten Ausbeuten von 90 % erreicht werden.



In Abbildung 6.1.3 ist ein Pulverdiffraktogramm des Produktes gezeigt, welches nach Reaktionsgleichung (6.1.3) bei 650 °C und 50 Stunden Reaktionszeit in Kupferampullen entstanden war. Beim Vergleich der Reflexlagen und Intensitäten, kann man erkennen, dass ca. 20 %  $\text{EuF}_2$  und eine röntgenographische Ausbeute von 80 % des gewünschten Produktes  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  entstanden waren. Die Reaktionsprodukte, die nach den Reaktionsgleichungen (6.1.1), (6.1.2), (6.1.3) präpariert wurden, erschienen im Tageslicht schwarz. Erst unter dem Lichtmikroskop waren kleine rote Kristalle von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  zu erkennen. Proben die nach kürzeren Reaktionszeiten entstanden waren enthielten noch  $\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$ , ersichtlich an gelbbraunen Pulvern. Die thermische Zersetzung von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  begann ab 650 °C, was an der Bildung von gelben durchsichtigen Kristallen zu erkennen war. Reaktionstemperaturen von 700 °C führten zur vollständigen Zerstörung von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$ . Die Kupferampullen waren aufgebläht von Gasen die bei dieser thermischen Zersetzung entstanden. Dabei wurden gelbe Kristalle mit der vermuteten Zusammensetzung  $\text{EuF}_{2,267}$  gebildet deren Strukturlösung nur ungenügend gelang. Von ähnlichen gemischt valenten Europiumfluoriden wurde auch schon in der Literatur berichtet, so z.B.  $\text{EuF}_{2,25}$  was einer Zusammensetzung  $\text{Eu}_4\text{F}_9$  entsprechen würde ( $\text{Eu}_4\text{F}_9 = \text{Eu}^{3+}\text{Eu}_3^{2+}\text{F}_9$ ) [55].



**Abb. 6.1.3: Berechnete Diffraktogramme von  $\text{EuF}_2$  und  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  im Vergleich mit einem Pulverdiffraktogramm der Produkte entstanden gemäß Reaktionsgleichung (6.1.3), (rote Linien: Pulverdatenbankeintrag [45-1460] für LiF).**

### 6.1.1 DTA der Reaktion von $\text{EuF}_3$ mit $\text{Li}_2\text{CN}_2$ im molaren Verhältnis 1:1

Zur Untersuchung bei welcher Temperatur die reduzierende Wirkung von  $\text{CN}_2^{2-}$ -Ionen auf  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen durch thermische Effekte auftreten, wurden zwei Reaktionen von  $\text{EuF}_3$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis 1:1 bei 600 und 700 °C mit der Differenzthermoanalyse untersucht. Bei Heiztemperaturen von 600 °C erwartete man anhand der Ergebnisse aus den Ampullenreaktionen die Bildung nicht reduzierter Produkte gemäß Reaktionsgleichung (5.6.2). Bei der Reaktion mit einer Heiztemperatur von 700 °C sollten dann Produkte entstehen die  $\text{Eu}^{2+}$  enthalten. Dazu wurde ein Gemisch aus  $\text{EuF}_3$  und  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis 1:1 (Gesamtmenge: 200 mg) innigst in einer Achatschale verrieben und zu gleichen Teilen in zwei aus Kupfer tiefgezogenen DTA Tiegel eingefüllt. Die DTA-Tiegel wurden anschließend zugekniffen und doppelt umgefälzt. Unter Argonfluss wurde eine DTA durchgeführt mit einer Aufheizrate von 2 K pro Minute bis auf 600 °C und mit derselben Rate wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Verlauf der Aufheiz- bzw. Abkühlkurve ist in Abbildung 6.1.1.1 dargestellt. Hier ist ein breiter exothermer Peak bei ca. 520 °C zu erkennen. Das Diffraktogramm des Reaktionsproduktes zeigte sich als gelbes Pulver und enthielt wie erwartet nur die nichtreduzierten Produkte aus Gleichung (5.6.2).

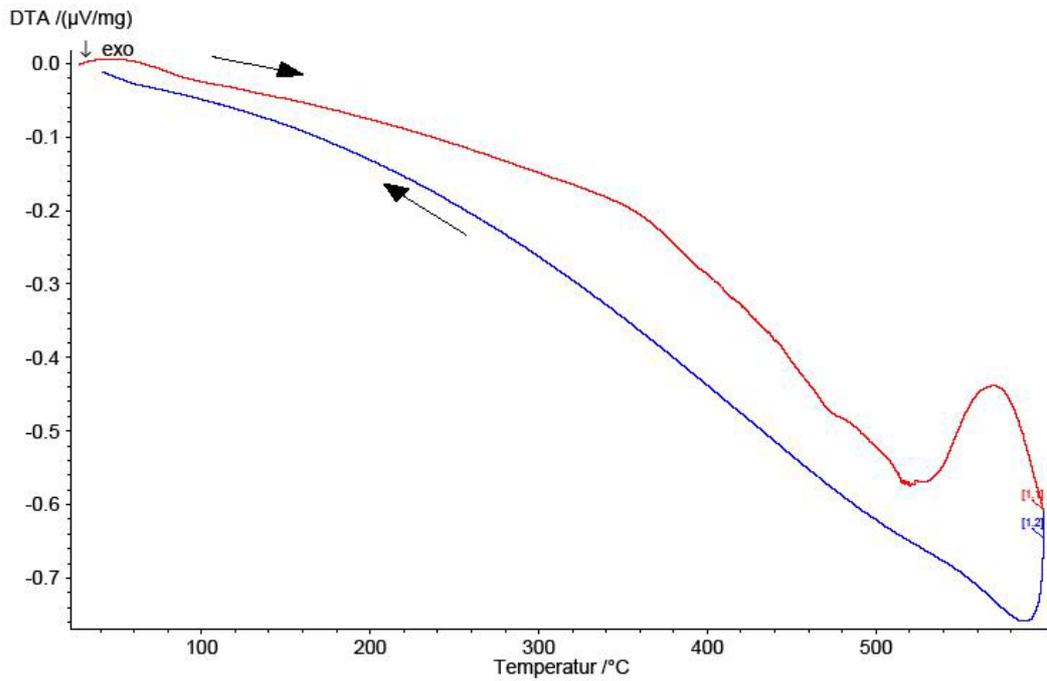


Abb. 6.1.1.1: DTA der Reaktion von  $\text{EuF}_3$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  in Cu-DTA-Tiegel im molaren Verhältnis 1:1 (Aufheizkurve (rot), Aufheizrate: 2K/min, Max. Temperatur: 600 °C, Abkühlkurve (blau), Abkühlrate: 2K/min).

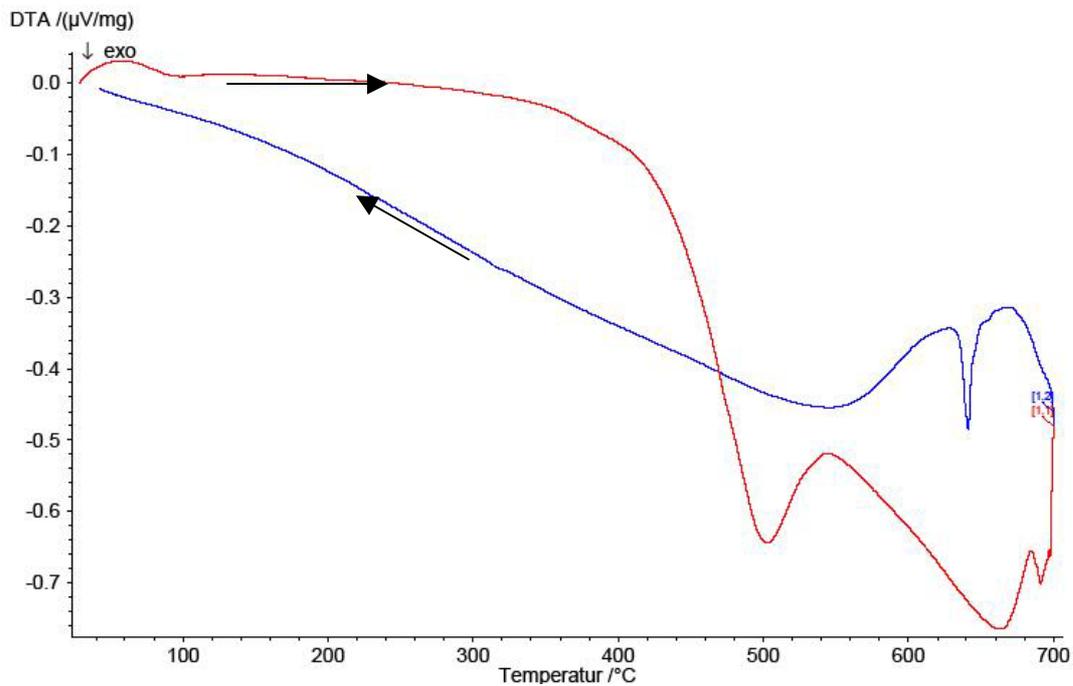
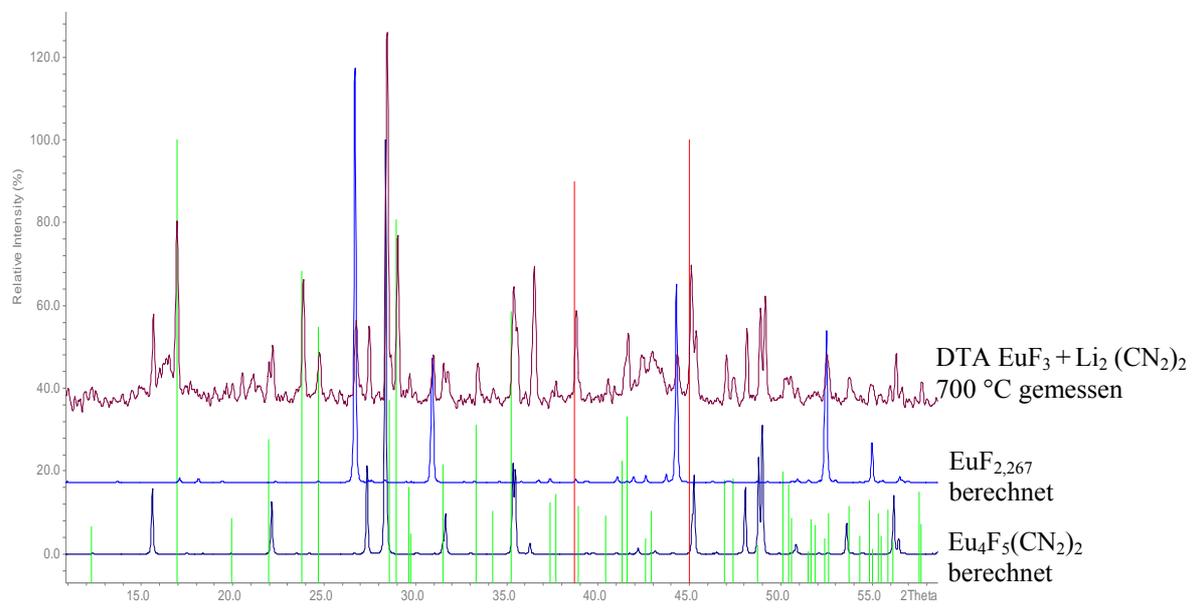


Abb. 6.1.1.2: DTA der Reaktion von  $\text{EuF}_3$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  in Cu-DTA-Tiegel im molaren Verhältnis 1:1 (Aufheizkurve (rot), Aufheizrate: 2K/min, Max. Temperatur: 700 °C, Abkühlkurve (blau), Abkühlrate: 2K/min).

In Abbildung 6.1.1.2 ist die DTA-Kurve der Reaktion dargestellt. In der Aufheizkurve (rot) sind zwei exotherme Effekte zu erkennen. Der erste exotherme Effekt bei 500 °C ist auf die Reaktion von  $\text{EuF}_3$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  zurückzuführen. Hier entstanden bei Reaktionstemperaturen von 500 bis 600 °C  $\text{LiEu}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$  und  $\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$ . Die in Ampullenreaktionen mit Reaktionszeiten von 30 bis 100 Stunden gezeigte reduzierende Wirkung der  $\text{CN}_2$ -Einheiten auf Europium in der Oxidationsstufe +3 tritt hier in Form eines exothermen Peaks bei ca. 662 °C auf. Bei Ampullenreaktionen konnte die Reduktion von  $\text{Eu}^{3+}$  zu  $\text{Eu}^{2+}$  schon ab einer Temperatur von ca. 635 °C beobachtet werden. Angedeutet zeigt sich in der Aufheizkurve auch ein eventuell überlagerter endothermer Effekt (ca. 680 °C), der auf die Bildung einer Schmelze hindeutet. Dies ist in der Abkühlkurve zu erkennen, da hier der entsprechend verschobene exotherme Peak zu sehen ist (ca. 645 °C), der auf die Rekristallisation der Schmelze hindeutet. Möglicherweise bildet das Metathesesalz  $\text{LiF}$  (Smp. 845 °C) ein Eutektikum mit weiteren Produkten. Nach Beendigung der Reaktion war bedingt durch die bei der Reaktion entstehenden Gase der Kupfer-DTA-Tiegel trotz doppelter Umfaltung übergelaufen und etwas oxidiert. Von den gelben, dunkelroten und kristallinen Reaktionsprodukt des DTA Rückstandes der Reaktionen wurde ein Pulverdiffraktogramm angefertigt (Abbildung 6.1.1.3).



**Abb. 6.1.1.3:** Berechnete Diffraktogramme von  $\text{EuF}_{2,267}$  und  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  im Vergleich mit einem Pulverdiffraktogramm des DTA Rückstandes der aus der Reaktion von  $\text{EuF}_3$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  bei 700 °C entstand (rote Linien: Pulverdatenbankeintrag [45-1460] für  $\text{LiF}$ , grüne Linien als Indizierungslinien von  $\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$ ).

Wie aus den Pulverdiffraktogrammen zu erkennen ist, waren bei der Festkörpermetathesereaktion von  $\text{EuF}_3$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis 1:1  $\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$  und  $\text{LiF}$  entstanden, aber auch  $\text{EuF}_{2,267}$  und  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$ , die aus der reduzierenden Wirkung von  $\text{CN}_2$ -Einheiten resultieren.

## 6.2 Kristallstrukturanalyse von $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$

$\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  bildete sich bei (650 – 750 °C). Es entstanden rote Kristalle. In Tabelle 6.2.1 sind die Gitterkonstanten und die Daten der Strukturverfeinerung angegeben. Zur Beschreibung der Kristallstruktur von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  könnte man drei Struktur motive der Anordnung der Europiumatome verwenden. Die a,b-Projektion der tetragonalen Elementarzelle enthält Säulen aus kantenverknüpften Tetraederketten aus Europiumatomen (Abbildung 6.2.1).

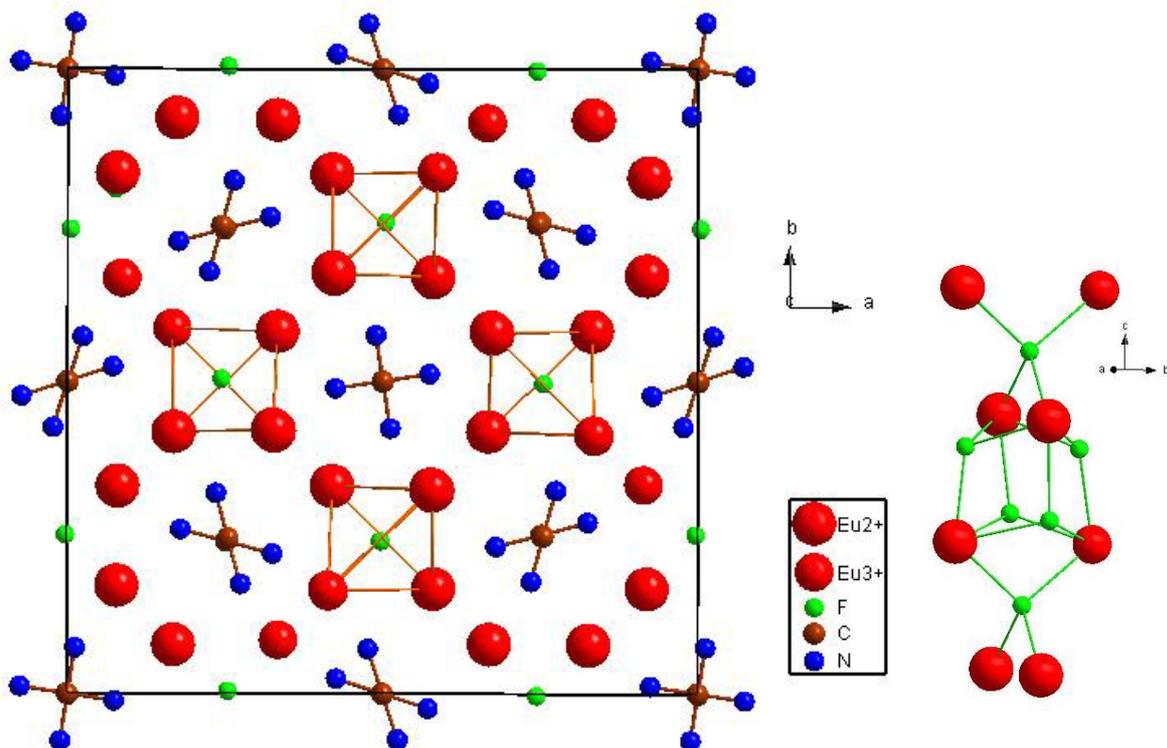


Abb. 6.2.1: Elementarzelle von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$ , Blick entlang der c-Achse (links); kantenverknüpfte Tetraedersäulen aus Europiumatomen (rechts).

Durch die Kombination dieser Tetraederketten aus Europiumatomen lassen sich Säulen aus quadratischen Antiprismen entlang der c-Achse entwickeln. Das Zusammenfügen dieser beiden Struktur motive führt zum Modell von zwei interpenetrierenden hexagonalen Schichten von Europiumatomen, die jeweils einer Schicht der Graphitstruktur entsprechen

(Abbildung 6.2.2 rechts). Die Verbindungslinien zwischen den Europiumatomen repräsentieren keine Eu — Eu-Bindungen, da die Eu — Eu-Abstände mehr als 3,69 Å betragen. Die Carbodiimid-Einheiten befinden sich in den Kanälen der quadratischen Antiprismen, die aus Europiumatomen gebildet werden (Abbildung 6.2.2 links). In der Struktur von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  ist die Ausrichtung der Carbodiimid-Einheiten unterschiedlich. Da die Europiumatome in  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  in zwei verschiedenen Oxidationsstufen  $\text{Eu}^{2+}$  (rote Kugeln) und  $\text{Eu}^{3+}$  (gelbe Kugeln) vorliegen, resultieren unterschiedliche Umgebungen für die N — C — N-Einheiten in den quadratischen Antiprismen.

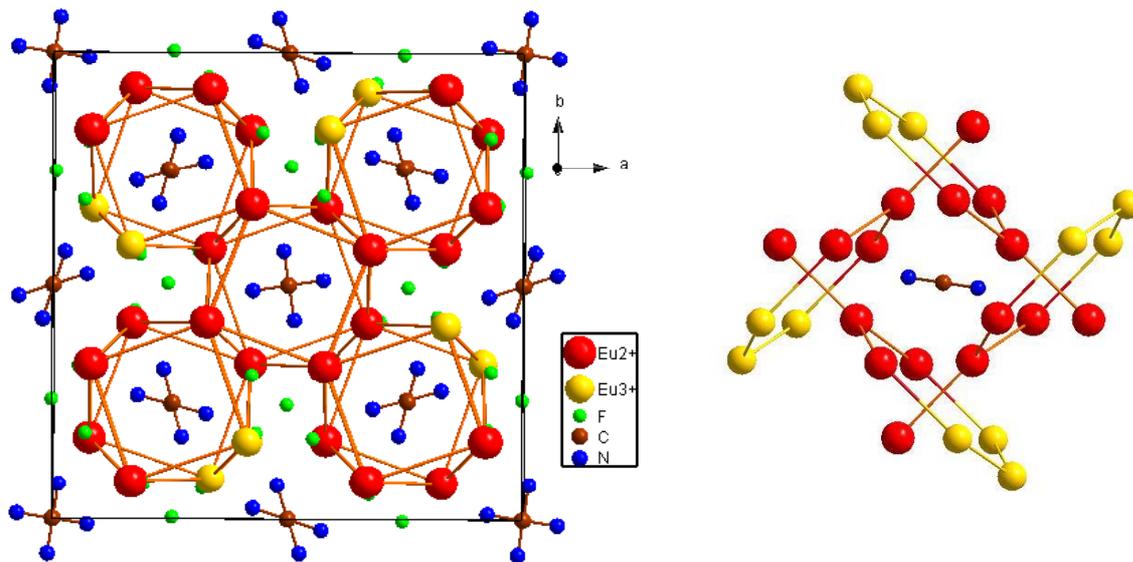


Abb. 6.2.2: Elementarzelle von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  (links) und interpenetrierende Schichten aus Europiumatomen (rechts).

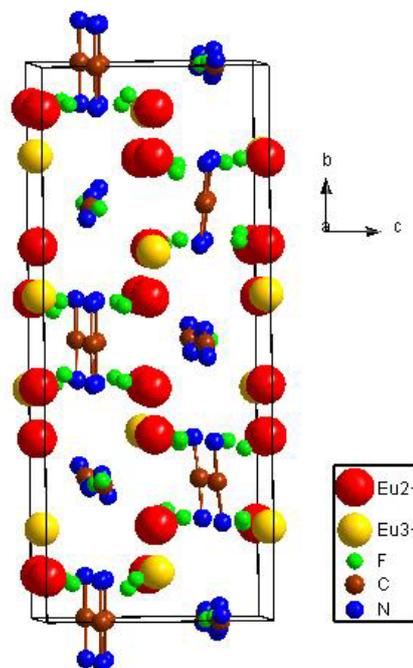


Abb. 6.2.3: Elementarzelle von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$ ; Aufsicht auf die b c-Ebene.

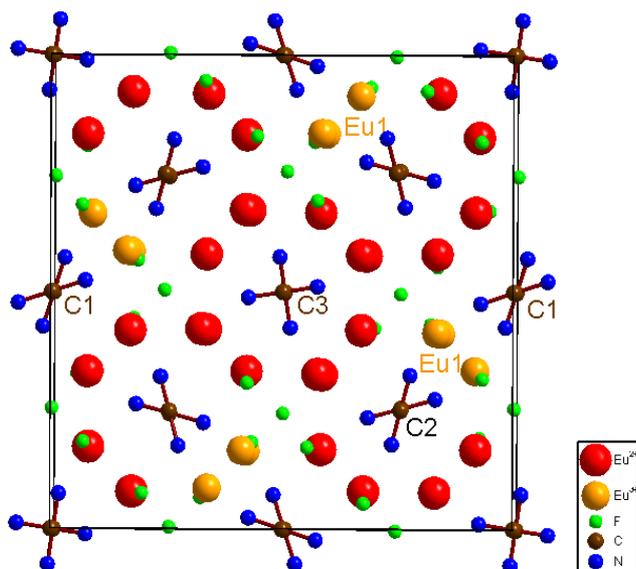


Abb. 6.2.4: Elementarzelle von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN})_2$ ; C1, C2, C3 für die drei kristallographisch verschiedenen Carbodiimideinheiten.

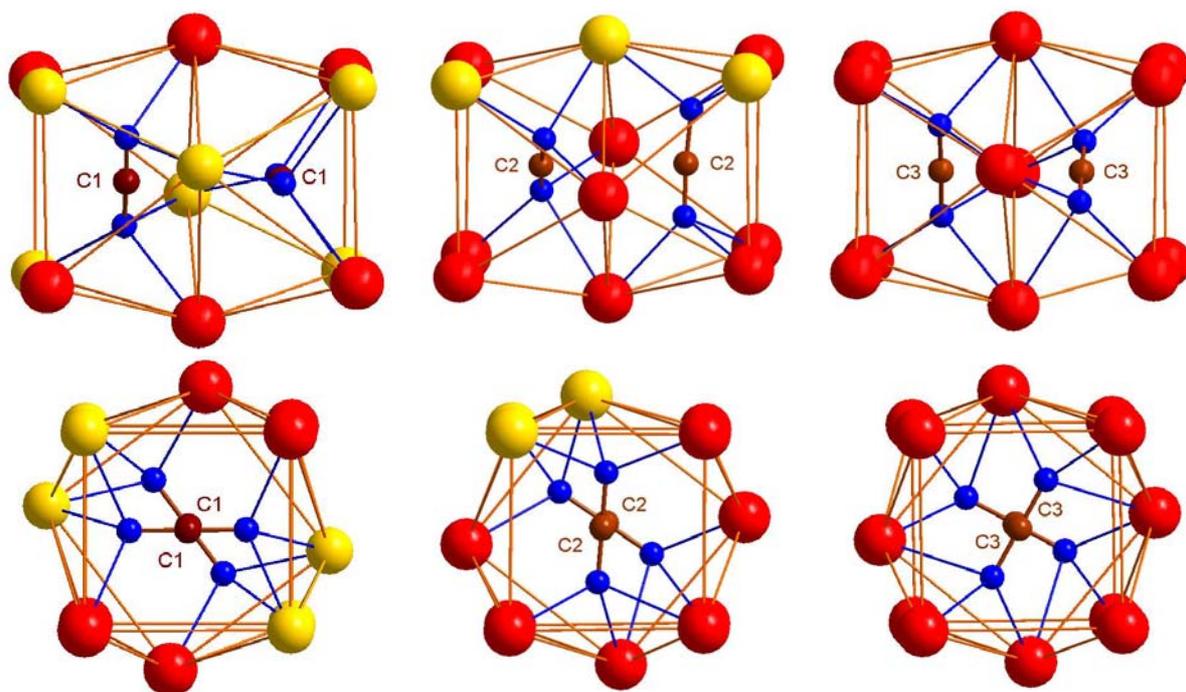


Abb. 6.2.5: Verzerrt quadratisch-antiprismatische Umgebung der N — C — N-Einheiten durch  $\text{Eu}^{3+}$  (gelbe Kugeln) und  $\text{Eu}^{2+}$  (rote Kugeln).

Der Blick durch die Elementarzelle entlang der a-Achse zeigt drei Schichten von Europiumatomen mit den dazwischenliegenden  $\text{CN}_2$ -Einheiten und Fluoratomen (Abbildung 6.2.). In der Kristallstruktur von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN})_2$  befinden sich vier kristallographisch verschiedene Europiumatome und drei kristallographisch verschiedene Carbodiimideinheiten, die als C-Atome C1, C2 und C3 gekennzeichnet sind (Abbildung 6.2.4). Diese befinden sich entlang der c-Achse in den Kanälen aus quadratisch antiprismatisch angeordneten

Europiumatomen. Folgt man dieser Richtung zeigen die Carbodiimid-Einheiten, die zu C3 gehören, eine  $90^\circ$  Rotation um die c-Achse herum. Betrachtet man die Carbodiimid-Einheiten, mit der Bezeichnung C1 bzw. C2, so erkennt man eine ganz andere Rotation. Diese verschiedenen Orientierungen der  $\text{CN}_2$ -Einheiten lässt sich durch unterschiedliche Umgebungen mit Eu-Atomen erklären (Abbildung 6.2.5). Wie in Tabelle 6.2.3 aufgeführt, sind die Eu — F bzw. Eu — N-Abstände von Eu1 deutlich kürzer, als die der anderen Eu-Atome. Deswegen kann man hier eine gemischt valente Verbindung  $\text{Eu}^{3+}\text{Eu}_3^{2+}\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  annehmen. Eu1 repräsentiert  $\text{Eu}^{3+}$  als gelbe Kugeln und Eu2, Eu3, Eu4 zeigen  $\text{Eu}^{2+}$  als rote Kugeln. Die verschiedenen Umgebungen der drei kristallographisch unterschiedlichen  $\text{CN}_2$ -Einheiten gibt eine mögliche Erklärung für deren ungleiche Ausrichtungen. Das N-Atom der Carbodiimideinheit zeigt immer auf drei Eu-Atome, wobei die Bindungsachse der  $\text{CN}_2$ -Einheit bevorzugt in Richtung der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen weist. Abbildung 6.2.5 zeigt die Ausrichtung der  $\text{CN}_2$ -Einheit C1 (links). Hier befinden sich die beiden  $\text{CN}_2$ -Einheiten in einem quadratisch antiprismatischen Käfig, der eine symmetrische Anordnung von  $\text{Eu}^{2+}$  bzw.  $\text{Eu}^{3+}$  aufweist. Die beiden Enden der  $\text{CN}_2$ -Einheiten zeigen dabei in Richtung der höhergeladenen  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen. Deswegen weichen diese vermutlich von der  $90^\circ$  Ausrichtung entlang der c-Achse ab. Man findet auch nur eine leichte Abweichung des N — C — N Bindungswinkels von der Linearität. Der N3 — C1 — N3-Bindungswinkel beträgt  $178,3(4)^\circ$ , was aber als Packungseffekt angesehen werden kann. Da die N3 — C1-Atomabstände  $1,225(9) \text{ \AA}$  betragen liegt eine Carbodiimid-Einheit vor. Die  $\text{CN}_2$ -Einheiten C2 (Abbildung 6.2.5 Mitte) liegen in einem quadratisch-antiprismatischen Käfig, der von einer Seite aus drei  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen besteht. Da hier die  $\text{CN}_2$ -Einheit an einem Ende eine reine  $\text{Eu}^{2+}$ -Umgebung hat und am anderen Ende eine Umgebung aus  $\text{Eu}^{3+}$  aufweist, findet man unterschiedliche Bindungslängen von C2 — N1 und C2 — N4 mit  $1,201(9) \text{ \AA}$  und  $1,233(9) \text{ \AA}$ . Wie erwartet zeigen die längeren C — N-Bindungslängen bedingt durch die höhere Ionenladung und den kleineren Ionenradius von  $\text{Eu}^{3+}$ -in Richtung der  $\text{Eu}^{3+}$ -Umgebung. Trotz der etwas unterschiedlichen C — N-Atomabstände kann man diese  $\text{CN}_2$ -Einheit als Carbodiimid-Einheit ansehen. In einer ausschließlich von  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen gebildeten quadratisch antiprismatischen Umgebung befindet sich die  $\text{CN}_2$ -Einheit C3 (Abbildungen 6.2.5 rechts). Die  $\text{CN}_2$ -Einheit N2 — C3 — N2 zeigt gleiche C3 — N2-Atomabstände von  $1,212(8) \text{ \AA}$  und einen N2 — C3 — N2 Bindungswinkel von  $179,3(7)^\circ$ . Hier liegt also eine Carbodiimid-Einheit vor. Entlang der c-Achse findet man alternierend um  $90^\circ$  gedreht angeordnete Carbodiimideinheiten.

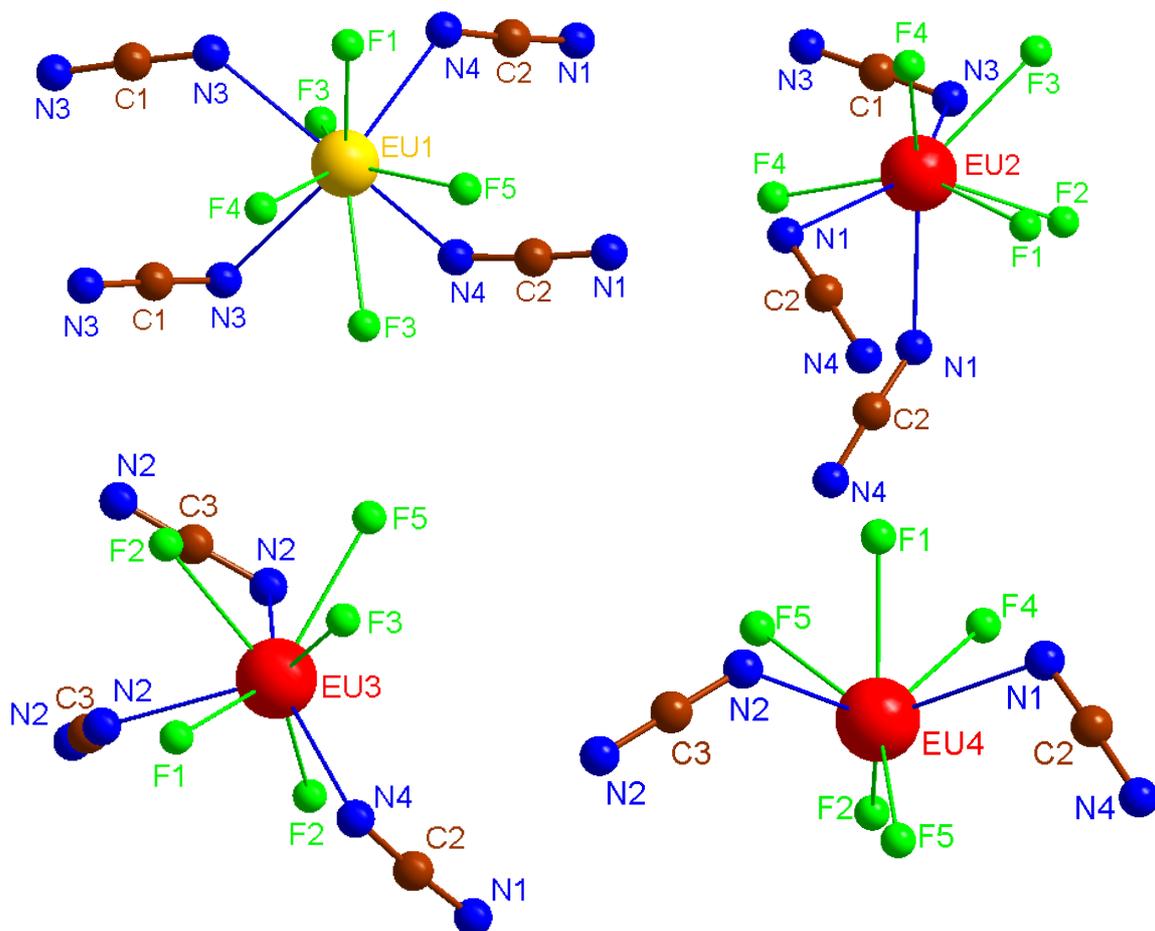


Abb. 6.2.6: Koordinationspolyeder von Europiumatomen in der Struktur von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$ .

Eine genaue Analyse der Koordinationssphäre der vier kristallographisch verschiedenen Eu - Atome in der Struktur von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  unterstützt die Zuweisung auf lokalisierte Atomlagen für zwei und dreiwertiges Europium. Im allgemeinen können zwei und dreiwertige Europium- ionen anhand von niedrigerer Koordinationszahl und kleinerer Bindungslängen bei  $\text{Eu}^{3+}$  unterschieden werden. Man findet  $\text{Eu}^{3+} - \text{F}$  Abstände von 2,359 – 2,477 Å und  $\text{Eu}^{2+} - \text{F}$ - Abstände von 2,448 – 2,605 Å. Die  $\text{Eu}^{3+} - \text{N}(\text{CN})$ -Abstände liegen im Bereich von 2,534 – 2,669 Å, während die  $\text{Eu}^{2+}$ - $\text{N}(\text{CN})$ -Abstände im Bereich von 2,638 – 2,901 Å liegen. In der Struktur von  $\text{Eu}^{3+}\text{Eu}_3^{2+}\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  zeigen die Eu-Atome verzerrte Polyeder mit Koordinationszahlen von Sieben bis Neun. Einige ausgewählte Bindungslängen der vier kristallographisch unterschiedlichen Europiumatome sind in Tabelle 6.2.3 aufgeführt. Abbildung 6.2.6 zeigt vier Koordinationspolyeder von Europium in der Struktur von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$ .

**Tabelle 6.2.1:** Einkristalldaten von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$ .

Summenformel	$\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$
Raumgruppe	$P\bar{4}2_1c$
Gitterkonstanten (Å)	$a = 16,053(1), c = 6,5150(6)$
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	1678,8(2)
Z	8
Molmasse (g/mol)	782,90
Röntgenographische Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	6,195
Absorptionskoeffizient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	29,525
Kristallgröße (mm)	0,12 x 0,16 x 0,2
Einkristalldiffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung $\lambda$ (Å); Monochromator	Mo-K $\alpha$ (0,71073), Graphit
Messtemperatur T(K)	293(2)
F(000)	2696
Messbereich (°)	2,54 – 25,90
Indexbereich	$-19 \leq h \leq 19, -19 \leq k \leq 19, -7 \leq l \leq 8$
Anzahl der gemessenen Reflexe	18038
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1631
R(int)	0,0649
Absorptionskorrektur	numerisch mit X-Red, X-Shape
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate bzgl. $F^2$
Daten, Einschränkungen, Parameter	1631 / 0 / 138
Güte der Verfeinerung bzgl. $F^2$	0,959
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0203, wR_2 = 0,0441$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0275, wR_2 = 0,0459$
Max. und min. Restelektronendichte ( $e \cdot \text{Å}^{-3}$ )	1,012 und -1,299

**Tabelle 6.2.2:** Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^3$ ) in der Struktur von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$ .

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Eu(1)	0,4136(1)	0,1653(1)	0,0090(1)	0,0092(1)
Eu(2)	0,6683(1)	0,0804(1)	0,0173(1)	0,0104(1)
Eu(3)	0,4200(1)	0,3328(1)	0,5114(1)	0,0108(1)
Eu(4)	0,3266(1)	0,4220(1)	-0,0043(1)	0,0117(1)
F(1)	0,2448(2)	0,5040(3)	-0,2521(4)	0,0139(9)
F(2)	0,3166(3)	0,4302(3)	0,3702(5)	0,0142(7)
F(3)	0,3166(3)	0,0674(3)	0,1344(5)	0,0140(7)
F(4)	0,5545(2)	0,1719(2)	-0,0970(6)	0,016(1)
F(5)	0,4243(3)	0,3078(3)	-0,0936(5)	0,0171(9)
C(1)	1/2	0	0,291(2)	0,020(3)
C(2)	0,2512(4)	0,2450(4)	0,271(2)	0,008(2)
C(3)	1/2	1/2	-0,264(2)	0,023(4)
N(1)	0,2361(4)	0,3210(5)	-0,240(1)	0,024(2)
N(2)	0,4254(5)	0,4885(4)	-0,2626(8)	0,023(2)
N(3)	0,4764(4)	0,0726(4)	0,289(1)	0,021(1)
N(4)	0,3247(4)	0,2249(4)	0,2950(9)	0,021(1)

**Tabelle 6.2.3:** Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel ( $\angle$ , in  $^\circ$ ) in der Struktur von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$ .

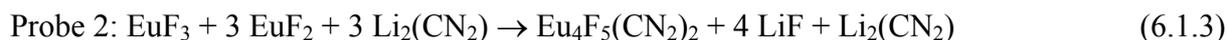
---

Eu(1) — F(1)	2,426(3)		
Eu(1) — F(3)	2,359(4); 2,477(3)		
Eu(1) — F(4)	2,366(4)		
Eu(1) — F(5)	2,389(4)		
Eu(1) — N(3)	2,560(6); 2,699(6)		
Eu(1) — N(4)	2,534(6); 2,629(6)		
Eu(2) — F(1)	2,516(3)		
Eu(2) — F(2)	2,496(5)		
Eu(2) — F(3)	2,504(5)		
Eu(2) — F(4)	2,460(4); 2,548(4)		
Eu(2) — N(1)	2,638(7); 2,894(7)		
Eu(2) — N(3)	2,715(6)		
Eu(3) — F(1)	2,518(3)		
Eu(3) — F(2)	2,458(4); 2,540(5)		
Eu(3) — F(3)	2,536(4)		
Eu(3) — F(5)	2,605(4)		
Eu(3) — N(2)	2,645(6); 2,901(7)		
Eu(3) — N(4)	2,707(6)		
Eu(4) — F(1)	2,462(3)		
Eu(4) — F(2)	2,448(3)		
Eu(4) — F(4)	2,597(4)		
Eu(4) — F(5)	2,481(4); 2,567(4)		
Eu(4) — N(1)	2,662(6)		
Eu(4) — N(2)	2,547(6)		
N(3) — C(1) — N(3)	1,225(9), 1,225(9)	$\angle$ N(3) — C(1) — N(3)	178(1)
N(4) — C(2) — N(1)	1,233(9), 1,201(9)	$\angle$ N(4) — C(6) — N(1)	176(1)
N(2) — C(3) — N(2)	1,212(8), 1,212(8)	$\angle$ N(5) — C(1) — N(4)	179(1)

---

### 6.3 $^{151}\text{Eu}$ -Mößbauer Spektroskopie von $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$

Die Mößbauer-Spektroskopie ist eine wichtige Methode die dazu dienen kann, in Verbindungen verschiedene Oxidationsstufen von bestimmten Elementen, in diesem Fall  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  zu ermitteln [56]. Die frisch hergestellten Proben wurden unter Argon präpariert. Die Herstellung folgender Proben erfolgte gemäß folgender Gleichungen.

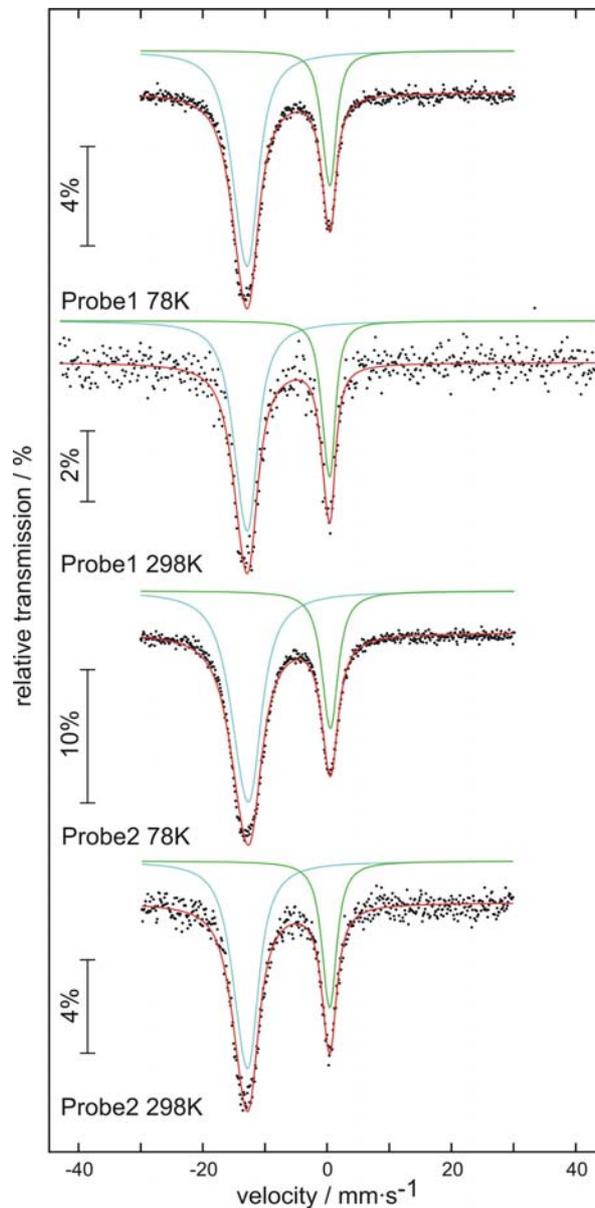


Die Isomerieverschiebung beträgt bei der  $^{151}\text{Eu}$ -Mößbauer-Spektroskopie im allgemeinen für Verbindungen des Europium in der Oxidationsstufe +2 ca.  $-11 - -15 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Dagegen findet man Isomerieverschiebungen ( $\delta$ ) bei Europiumverbindungen in denen Europium in der Oxidationsstufe +3 vorliegt von ca.  $0 - 1,5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  [57]. Bei  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  wurden Werte der Isomerieverschiebung von  $-13,01 - -13,17 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  für  $\text{Eu}^{2+}$  und bei  $\text{Eu}^{3+}$  Isomerieverschiebungen von  $0,21 - 0,45 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  beobachtet. In Tabelle 6.3.1 sind die Anpassungsparameter der beiden Proben von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  bei 78 K bzw. 298 K aufgeführt und in Abbildung 6.3.1 sind die Messkurven der beiden Proben bei 78 K bzw. 298 K gezeigt. In  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  beträgt das Verhältnis  $\text{Eu}^{2+}$  zu  $\text{Eu}^{3+}$  drei zu eins. Das Verhältnis des Gehaltes beider Oxidationsstufen von Europium in der Verbindung ist durch das Verhältnis der Flächen unter den Messkurven von  $\text{Eu}^{2+}$  zu  $\text{Eu}^{3+}$  gegeben. Hier findet man Werte von ca. 2,85 und 3,13 der beiden Proben bei gekühlter Messung und 2,4 bzw. 2,3 der Messungen durchgeführt bei Raumtemperatur (298 K). Dies entspricht in etwa dem erwarteten Wert.

**Tabelle 6.3.1:** Anpassungsparameter von zwei Proben von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  bei 78 K und 298 K.

Probe	Temp. (K)	Element	$\delta_1$ ( $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\Delta E_{Q1}$ ( $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\Gamma$ ( $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Flächenanteil (%)
1	78	Eu(II)	-13,17(1)	4,8(2)	3,79(6)	74(2)
		Eu(III)	0,29(2)	2,7(2)	2,12(7)	26(2)
	298	Eu(II)	-13,12(4)	4,3(6)	3,5(2)	71(2)
		Eu(III)	0,21(5)	2,9(5)	1,8(2)	29(2)
2	78	Eu(II)	-13,01(1)	5,4(2)	4,42(6)	73(2)
		Eu(III)	0,45(1)	2,2(3)	2,75(8)	27(2)
	298	Eu(II)	-13,10(3)	4,7(3)	3,7(1)	70(2)
		Eu(III)	0,35(3)	2,0(6)	2,5(2)	30(2)

Das schlechte Signal-Rauschverhältnis bei höheren Temperaturen ist methodenbedingt. Es ist darauf zurückzuführen, dass bei steigender Temperatur der substanzspezifische Lamb-Mößbauer-Faktor, und damit die Anzahl der  $\gamma$ -Quanten, die ohne Rückstoß emittiert und absorbiert werden, immer kleiner wird. Dadurch nimmt das Signal der Probe ab.



**Abb. 6.3.1: Mößbauer- $^{151}\text{Eu}$ -Spektren zweier Proben von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$ , hergestellt nach den Reaktionsgleichungen (6.1.1) und (6.1.3), gemessen bei 78 K und 298 K.**

Ähnliche Verschiebungen von  $\text{Eu}^{3+}$  und  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen findet man auch in anderen gemischt valenten Europiumverbindungen wie  $\text{Eu}_3\text{S}_4$  [58],  $\text{Eu}_3\text{F}_4\text{S}_4$  [59] und der Zintl-Verbindung  $\text{Eu}_{14}\text{MnSb}_{11}$  [60].

## 6.4 Magnetische Eigenschaften von $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$

$\text{Eu}^{3+}$  besitzt sechs f-Elektronen, womit sich ein  ${}^7\text{F}_0$ -Grundterm ergibt. Die Gesamtspinquantenzahl S beträgt  $S = 6/2$ . Die Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl beträgt  $L = 3$ . Da weniger als Halbbesetzung vorliegt gilt nicht  $J = L + S$ , sondern  $J = L - S$ . Die Spin-Bahnkopplungskonstante J ergibt somit  $J = L - S = 0$

$$\text{Der Landefaktor } g_j = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = 1$$

Somit ergibt das magnetische Dipolmoment  $\mu$  für  $\text{Eu}^{3+}$ :  $\mu^2 = g_j^2 J(J+1) = 0 \mu_B^2$

$$\mu = 0 \mu_B$$

Daraus folgt, dass  $\text{Eu}^{3+}$  nur einen magnetischen Beitrag zum TUP hat und keinen Curie-Paramagnetismus [61]  $\text{Eu}^{2+}$  besitzt sieben f-Elektronen, damit ergibt sich ein  ${}^8\text{S}_{7/2}$ -Grundterm. Die Gesamtspinquantenzahl S beträgt  $S = 7/2$ . Die Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl beträgt  $L = 0$ . Die Spin-Bahnkopplungskonstante J ergibt somit  $J = L+S = 7/2$ .

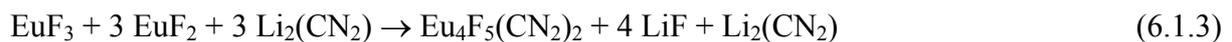
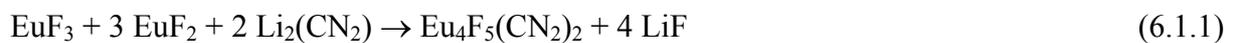
$$\text{Der Landefaktor } g_j = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = 2$$

Somit ergibt das magnetische Dipolmoment  $\mu$  für  $\text{Eu}^{2+}$ :  $\mu^2 = g_j^2 J(J+1) = 63 \mu_B^2$

$$\mu = 7,94 \mu_B$$

Es gilt  $\chi_{\text{mol}} \sim \mu^2$ , da 3  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  angenommen werden ergibt sich für  $\mu^2$  pro Formeleinheit ein Wert von  $3 \times 63 = 189 \mu_B^2$ . Bei 3  $\text{Eu}^{2+}$  pro Formeleinheit erwartet man also einen Wert von  $\mu = \sqrt{189} \mu_B = 13,75 \mu_B$ .

Bei drei  $\text{Eu}^{2+}$  pro Formeleinheit erwartet man einen theoretischen Wert von  $\mu = 13,75 \mu_B$ . Zur Messung der magnetischen Eigenschaften von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  wurden drei Proben verwendet, die durch verschiedene Reaktionen (Gleichungen 6.1.1 - 6.1.3) hergestellt wurden und einen röntgenographischen Phasenbestand von  $> 90$  Masse-% an  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  hatten.



Die Massen der Nebenprodukte wurden zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität entsprechend berücksichtigt. Die Messungen (Zero Field Cooled und Field Cooled) erfolgten in einem SQUID-Magnetometer der Firma Quantum Design in einem magnetischen Feld von 100 Oe im Temperaturbereich von  $5 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ .  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  verhält sich nahezu ideal paramagnetisch und zeigt keinerlei Kopplungen der magnetischen Momente (Abbildung 6.4.1). Die  $1/\chi$  gegen T-Kurven aller Proben verlaufen nahezu linear (Abbildung 6.4.2). Der

Fit der  $\chi(T)$ -Kurven aller drei Proben nach dem Curie-Weiss-Gesetz ergab  $13,3 \mu_B$ ,  $13,2 \mu_B$  und  $12,5 \mu_B$ , jeweils pro Formeleinheit, was sehr gut mit dem erwarteten Wert von  $13,75 \mu_B$  für drei  $\text{Eu}^{2+}$  pro Formeleinheit  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  übereinstimmt.

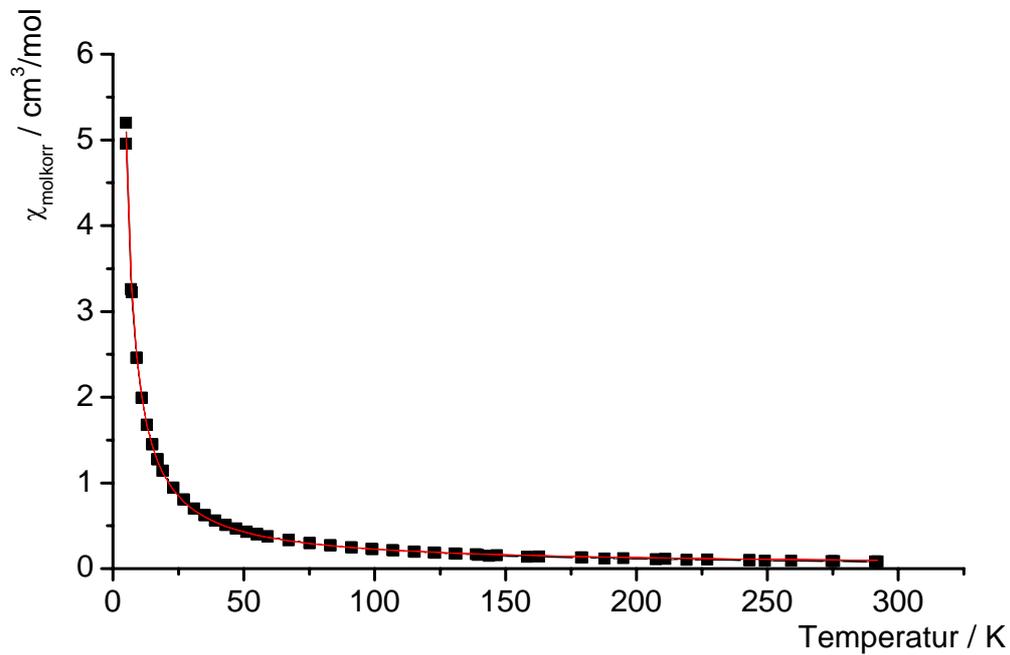


Abb. 6.4.1:  $\chi(T)$ -Kurve (ZFC und FC) von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  gemessen bei 100 Oe.

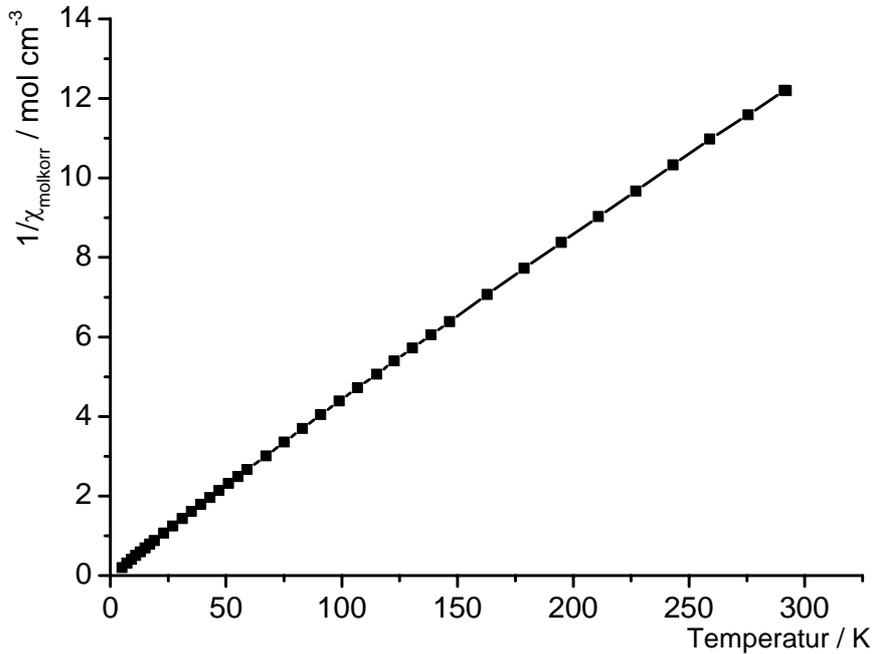


Abb. 6.4.2:  $1/\chi$  gegen T-Kurve von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  gemessen bei 100 Oe.

## 6.5

### IR-Spektroskopie von $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$

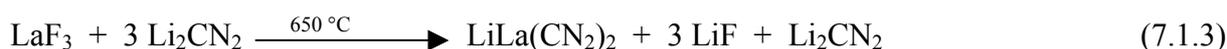
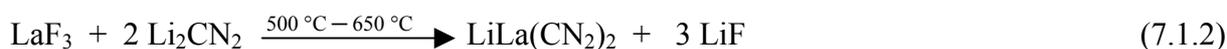
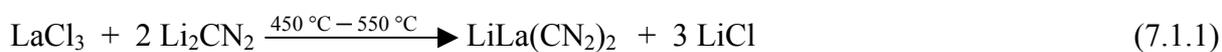
Die Anwesenheit von  $\text{CN}_2^{2-}$ -Ionen zeigt sich im Schwingungsverhalten und erlaubt in der Regel eine Zuordnung von Carbodiimid- und Cyanamid-Ionen. Beim Cyanamid-Ion ist die symmetrische Valenzschwingung IR-aktiv wegen der ungleichen C — N-Abstände. Beim Carbodiimid-Ionen ist die symmetrische Valenzschwingung IR-inaktiv aber dafür Raman-aktiv, wegen der symmetrischen Struktur dieser  $\text{CN}_2^{2-}$ -Ionen. Beim Abweichen von der Carbodiimid-Struktur in die Cyanamid-Struktur wird diese Schwingung als schwache Bande im Infrarotspektrum sichtbar im Bereich von  $1152\text{ cm}^{-1}$  bei  $\text{H}_2\text{CN}_2$  [9] bis  $1296\text{ cm}^{-1}$  in  $\text{LaClCN}_2$  [5]. In Tabelle 6.5.1 sind die Absorptionsbanden von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  angegeben. Bei  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  zeigt die intensive Absorptionsbande der asymmetrischen Valenzschwingung eine geringe Strukturierung in der drei Banden bei Wellenzahlen von 2023 bzw. 1994 und  $1778\text{ cm}^{-1}$ . Die Absorptionsbande bei  $650\text{ cm}^{-1}$  entspricht der Deformationsschwingung der  $\text{CN}_2$ -Einheiten in  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$ . Die drei schwachen Absorptionsbanden im Wellenzahlenbereich von ca.  $1200 - 1300\text{ cm}^{-1}$  können einerseits durch die etwas ungleichen C — N-Abstände der beiden  $\text{CN}_2$ -Einheiten C1 und C2 bedingt sein, können aber auch durch die beginnende Hydrolyse, die zur Amid- und Carbonatbildung begründet werden. In anorganischen Salzen liegen die Absorptionsbanden von Carbonat-Ionen bei  $1410 - 1450\text{ cm}^{-1}$ , aber auch die Carbonylschwingungen von organischen Verbindungen kann bei  $1050 - 1300\text{ cm}^{-1}$  liegen [62].

**Tabelle. 6.5.1:** IR-Schwingungsfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$ .

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2^{2-})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CN}_2^{2-})$	$\delta(\text{CN}_2^{2-})$
$\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$	2023/1994/1778	1288/1248/1193	650

### 7.1 Reaktion von $\text{LaF}_3$ mit $\text{Li}_2\text{CN}_2$ im molaren Verhältnis 1:2

Eine Festkörpermetathesereaktion von  $\text{LaF}_3$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis 1:2 (Ansatz: 3,333 mmol, Gesamtmasse: 1,0124 g) bei 500 °C und 50 Stunden Reaktionszeit in Kieselglasampullen ergab ein farbloses Pulver. Das Produkt der Reaktion von  $\text{LaF}_3$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis 1:3 (Ansatz: 3,333 mmol, Gesamtmasse: 1,1921 g) zeigte ein identisches Diffraktogramm (Abbildung 7.2.1). Als Produkt dieser Reaktion wurden bei 650 °C und 50 Stunden Reaktionszeit in Kupferampullen farblose Einkristalle der Zusammensetzung  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$  erhalten [63]. Da nach Reaktionsgleichung (7.1.2) unter identischen Reaktionsbedingungen nur Pulver und keine Einkristalle erhalten wurden, kann vermutet werden, dass eine Schmelze von überschüssigem  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  die Kristallisation unterstützt hatte. Denkbar wäre auch die Bildung eines Eutektikums aus  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  und  $\text{LiF}$ . Auch die Reaktion (7.1.1) von wasserfreiem  $\text{LaCl}_3$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis 1:2 in Kieselglasampullen zeigte dasselbe Produkt (Ansatz: 2 mmol, Gesamtmasse: 0,7062 g). Jedoch begann bei dieser Reaktion die thermische Konvertierung von  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$  unter Bildung weiterer Produkte.

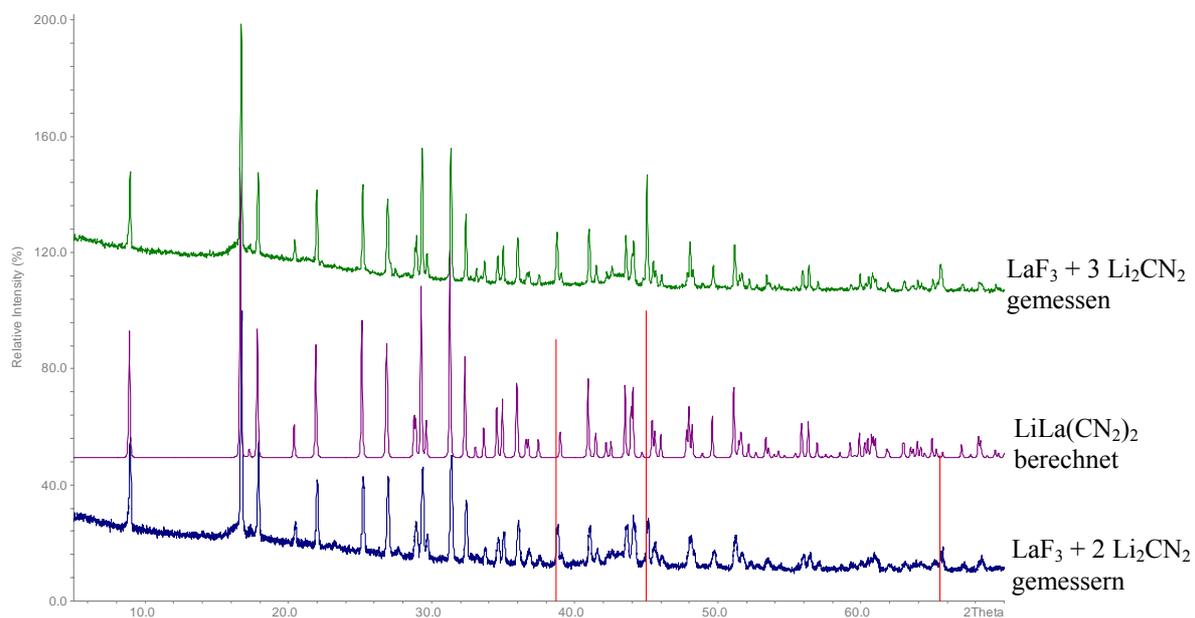


Beim Öffnen der Kieselglasampullen der Reaktionsprodukte die bei 500 °C und 50 Stunden Reaktionszeit entstanden, war Cyanidgeruch wahrnehmbar. Bei Temperaturen von mehr als 600 °C blähten sich die Kupferampullen auf und einige platzten.  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$  zeigte sich über mehrere Wochen hinweg als hydrolysebeständig an Luft. Als Produkt bei der Festkörpermetathesereaktion von  $\text{LaF}_3$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis 2:3 (Ansatz 1 mmol, Gesamtmasse 0,5535 g) entstand bei 500 °C und 100 Stunden Reaktionszeit in Kieselglasampullen statt des erwarteten  $\text{La}_2(\text{CN}_2)_3$  ebenfalls  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$ . Die Produkte, welche bei höheren Heiztemperaturen bis 750 °C in Kupferampullen entstanden, zeigten Reflexe von  $\text{LaFCN}_2$ .

## 7.2

### Pulverdiffraktometrie von $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$

In Abbildung 7.2.1 sind die Pulverdiffraktogramme der Produkte der Reaktionen (7.1.2) und (7.1.3) gezeigt. Auch der Einsatz von mehr  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  führte zu keinem neuen Produkt wie der Vergleich der Reflexmuster der unteren mit der oberen Kurve zeigt. Beide Kurven zeigen dieselben Linien wie das simulierte Diffraktogramm von  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$ . Aus 30 unabhängigen Reflexen des Pulvers konnte eine primitive monokline Zelle mit den Gitterkonstanten  $a = 10,106(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,781(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 5,414(2) \text{ \AA}^3$ ,  $\beta = 101,36(2)^\circ$  mit  $V = 202,9(2) \text{ \AA}^3$  indiziert werden.



**Abb. 7.2.1:** Berechnetes Diffraktogramm von  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$  im Vergleich mit Pulverdiffraktogrammen der Reaktionsprodukte die nach den Reaktionsgleichungen (7.1.2) und (7.1.3) entstanden waren (rote Linien: Pulverdatenbankeintrag [45-1460] für LiF).

## 7.3

Kristallstruktur von  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$ 

Die Kristallstruktur von  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$  wurde anhand von Einkristallen bestimmt (Tabellen 7.3.1 – 7.3.3). In Abbildung 7.3.1 ist die Elementarzelle von  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$  projiziert.

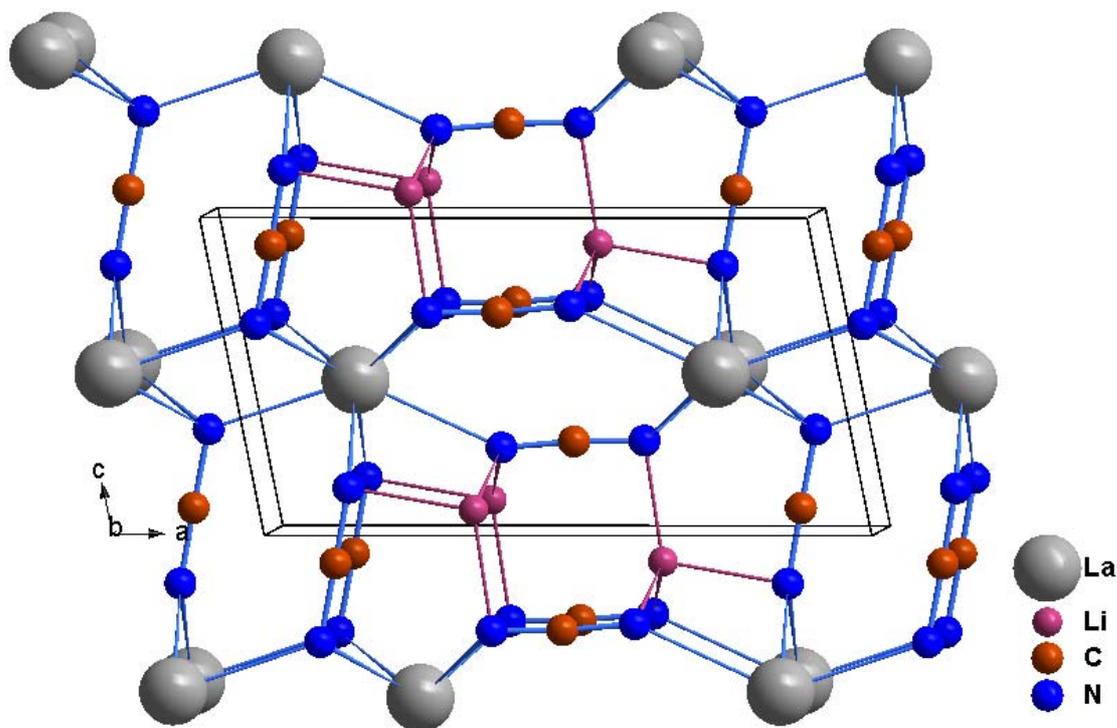


Abb. 7.3.1: Monokline Elementarzelle von  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$ ; Durchsicht entlang der b-Achse.

In der Struktur von  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$  sind Schichten aus Lanthanatomen durch zwei kristallographisch unterschiedliche  $\text{CN}_2$ -Einheiten (C1 und C6) getrennt. Innerhalb dieser  $\text{CN}_2$ -Schichten befinden sich Lithiumatome, die verzerrt tetraedrisch von Stickstoffatomen der beiden verschieden ausgerichteten  $\text{CN}_2$ -Einheiten umgeben sind (Abbildung 7.3.2 rechts). Die Lithium – Stickstoffabstände in dem Li –  $\text{N}_4$ -Tetraeder liegen bei 2,09 – 2,11 Å. Eine Sorte von  $\text{CN}_2$ -Einheiten (C6) ist in Abbildung 7.3.1 als nahezu vertikal verlaufend zu erkennen. Die annähernd horizontal verlaufende Sorte von  $\text{CN}_2$ -Einheiten (C1) verknüpft die Lithiumatome untereinander. In der Struktur von  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$  ist Lanthan verzerrt quadratisch antiprismatisch von N-Atomen der beiden kristallographisch verschiedenen  $\text{CN}_2$ -Einheiten umgeben. Dieses verzerrte Koordinationspolyeder könnte man auch als zweifach überkapptes trigonales Prisma ansehen (Abbildung 7.3.2 links).

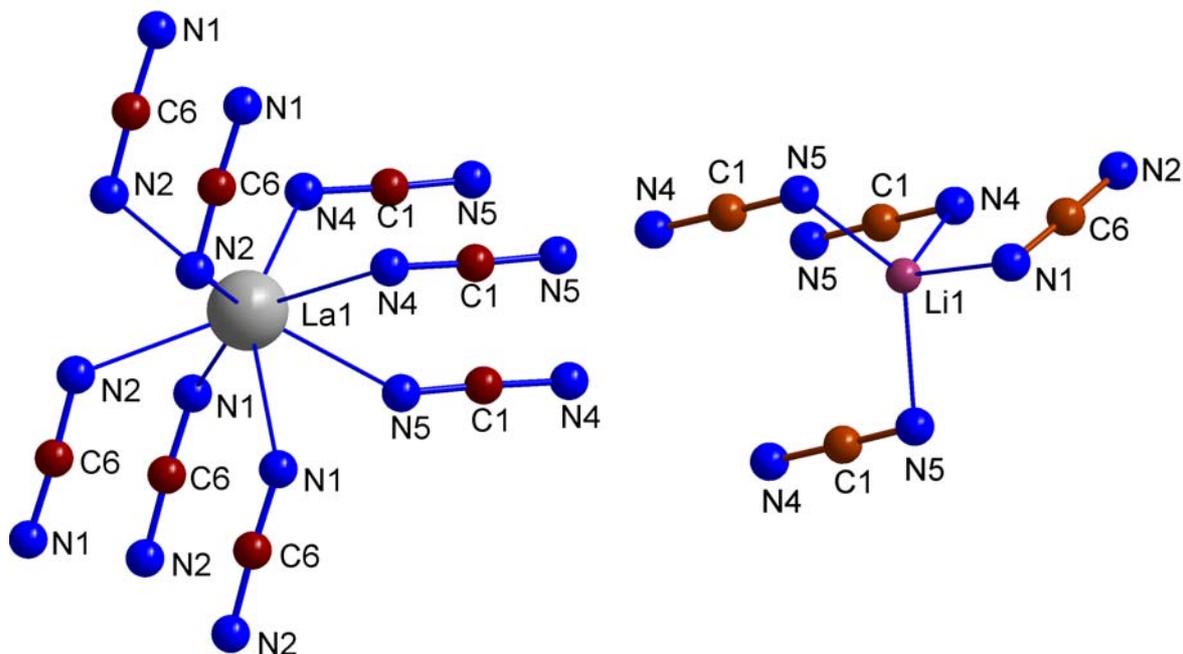


Abb. 7.3.2: Koordinationspolyeder von Lanthan KZ 8 (links) und Lithium KZ 4 (rechts) in der Struktur von  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$ .

In  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$  betragen die Lanthan – Stickstoffabstände  $2,594(3) - 2,681(5)$  Å. Die beiden  $\text{CN}_2$ -Einheiten weichen von der idealen  $D_{\text{oh}}$ -Symmetrie von Carbodiimid-Ionen ab. Die C – N-Abstände der N5 – C1 – N4-Einheit betragen  $1,208(8)$  Å (C1 – N5) und  $1,255(8)$  Å (C1 – N4). Etwas weniger ausgeprägt sind die Unterschiede der Bindungslängen in der N2 – C6 – N1-Einheit, die  $1,238(8)$  Å (C6 – N2) und  $1,220(8)$  Å (C6 – N1) betragen, weshalb hier unter Berücksichtigung der üblichen Fehlerbreiten ( $3\sigma$ -Kriterium) von einer Carbodiimid-Einheit ausgegangen werden kann.

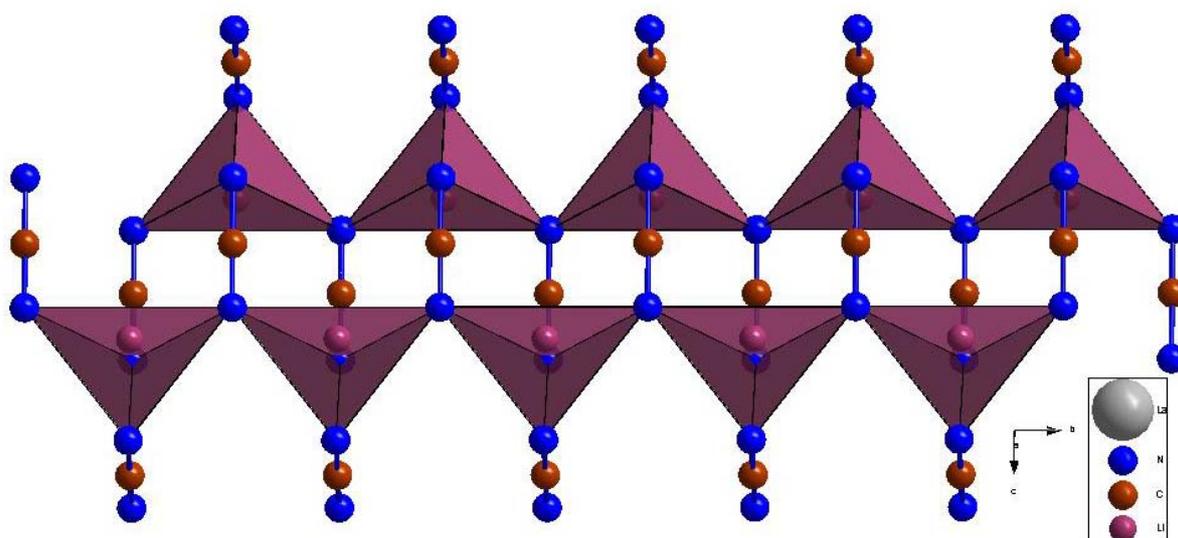


Abb. 7.3.3: Doppelstrang von  $\text{Li}(\text{CN}_2)_4$ -Tetraedern in der Struktur von  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$ , Blick auf die b-c-Ebene.

Die  $\text{Li} - \text{N}_4$ -Tetraeder bilden entlang der b-Achse Stränge, die über Ecken verknüpft sind. In Abbildung 7.3.3 ist die Verknüpfung der Stränge über die beiden Stickstoffatome der Carbodiimid-Einheit (C1) gezeigt. Die Doppelstränge der über Ecken verknüpften  $\text{Li}(\text{CN}_2)_4$ -Tetraeder alternieren mit Schichten aus Lanthanatomen (Abbildung 7.3.4).

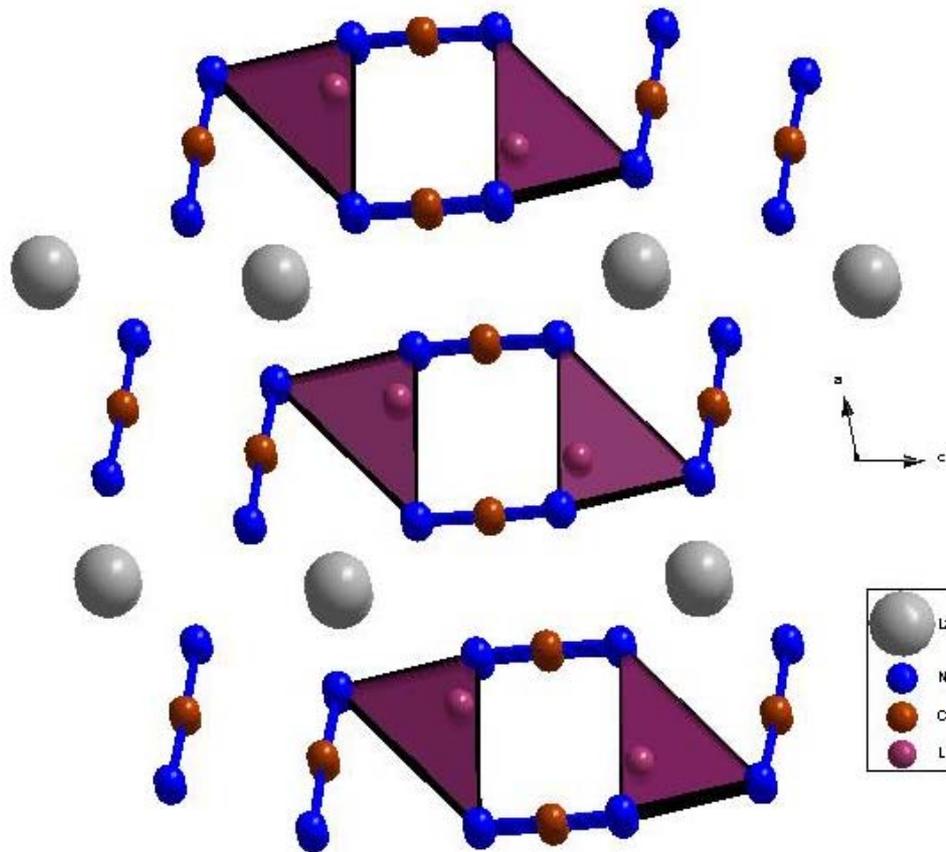


Abb. 7.3.4: Strukturausschnitt von  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$  mit Doppelsträngen aus eckenverknüpften  $\text{Li}(\text{CN}_2)_4$ -Tetraedern; Blick auf die  $a$ ,  $c$ -Ebene.

Tabelle 7.3.2 zeigt Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter und in Tabelle 7.3.3 sind einige ausgewählte Bindungslängen von  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$  dargestellt.

**Tabelle 7.3.1:** Einkristalldaten, Messparameter und Ergebnisse zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$ .

Summenformel	$\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$
Raumgruppe	$P2_1/m$
Gitterkonstanten ( $\text{\AA}$ )	$a = 10,143(1)$ , $b = 3,790(1)$ , $c = 5,431(1)$
Winkel ( $^\circ$ )	$\beta = 101,33$
Zellvolumen ( $\text{\AA}^3$ )	204,74(7)
Z	2
Molmasse (g/mol)	225,91
Röntgenographische Dichte ( $\text{g/cm}^3$ )	3,673
Absorptionskoeffizient $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	10,285
Kristallbeschreibung	farblos, nadelförmig
Kristallgröße ( $\text{mm}^3$ )	0,12 x 0,04 x 0,04
Einkristalldiffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung $\lambda$ ( $\text{\AA}$ ); Monochromator	$\text{Mo-K}_\alpha$ (0,71073); Graphit
Messtemperatur T (K)	210(2)
Messbereich ( $^\circ$ )	3,83 — 25,89
Indexbereich	$-6 \leq h \leq 6$ , $-4 \leq k \leq 4$ , $-12 \leq l \leq 12$
Anzahl der gemessenen Reflexe	2273
Anzahl der unabhängigen Reflexe	434
Absorptionskorrektur	numerisch mit X-Red, X-Shape
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate bzgl. $F^2$
F(000)	200
R(int)	0,0299
Daten / Parameter	434/49
Güte der Verfeinerung bzgl. $F^2$	1,112
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0188$ , $wR2 = 0,0423$
R Werte (für alle Daten)	$R_1 = 0,0199$ , $wR2 = 0,0426$
Restelektronendichte ( $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ )	1,099 and -0,909
CSD-Number	420440

**Tabelle 7.3.2:** Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^3$ ) von  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$ .

		x	y	z	$U_{\text{eq}}$
La(1)	0,9832(1)	1/4	0,1934(1)	0,0102(1)	
N(1)	0,6502(9)	-1/4	0,1585 (5)	0,0131(9)	
C(6)	0,426(1)	-1/4	0,1093(6)	0,014(1)	
N(2)	0,8038(9)	1/4	-0,0658(5)	0,014(1)	
N(5)	0,7576(9)	1/4	0,4048(5)	0,016(1)	
C(2)	0,220(1)	-1/4	0,4741(6)	0,012(1)	
N(4)	0,2071(9)	-1/4	0,3491(5)	0,014(1)	
Li(1)	0,595(2)	-1/4	0,357(1)	0,020(2)	

**Tabelle 7.3.3:** Einige ausgewählte Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ), Winkel ( $\angle$ , in  $^\circ$ ) und Multiplizitäten in der Struktur von  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$ .

La(1) — N(1)	2,594(3) 2x		
La(1) — N(2)	2,614(5) 1x; 2,681(3) 2x		
La(1) — N(4)	2,608(4) 2x		
La(1) — N(5)	2,667(5) 1x		
Li(1) — N(1)	2,10(1) 1x		
Li(1) — N(4)	2,09(1) 1x		
Li(1) — N(5)	2,107(5) 2x		
N(5) — C(1) — N(4)	1,208(8), 1,255(8)	$\angle$ N(5) — C(1) — N(4)	177,5(6)
N(1) — C(6) — N(2)	1,220(8), 1,238(8)	$\angle$ N(1) — C(6) — N(2)	176,8(6)

## 7.4 IR-Spektroskopie von LiLa(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

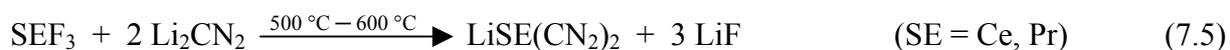
Die intensive Absorptionsbande im Wellenzahlenbereich um 2100 cm<sup>-1</sup> zeigt eine Strukturierung. Die drei sich überlagernden Banden bei 2103, 2010 und 1979 cm<sup>-1</sup> können der asymmetrischen Valenzschwingung der zwei kristallographisch unterscheidbaren Carbodiimideinheit in der Struktur von LiLa(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub> zugeordnet werden. Im typischen Bereich für die symmetrische Valenzschwingung der CN<sub>2</sub>-Einheit ist eine Bande geringerer Intensität bei 1252 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Das Auftreten dieser Schwingungsbande ist mit der Abweichung der CN<sub>2</sub>-Einheiten von der Carbodiimid-Form zu begründen. Die Deformationsschwingung der Carbodiimideinheiten von LiLa(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub> zeigt sich in Form einer starken und aufgespaltenen Absorptionsbande bei Wellenzahlen von 666/652 cm<sup>-1</sup>.

**Tab. 7.4:** IR-Schwingungsfrequenzen (in cm<sup>-1</sup>) von LiLa(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

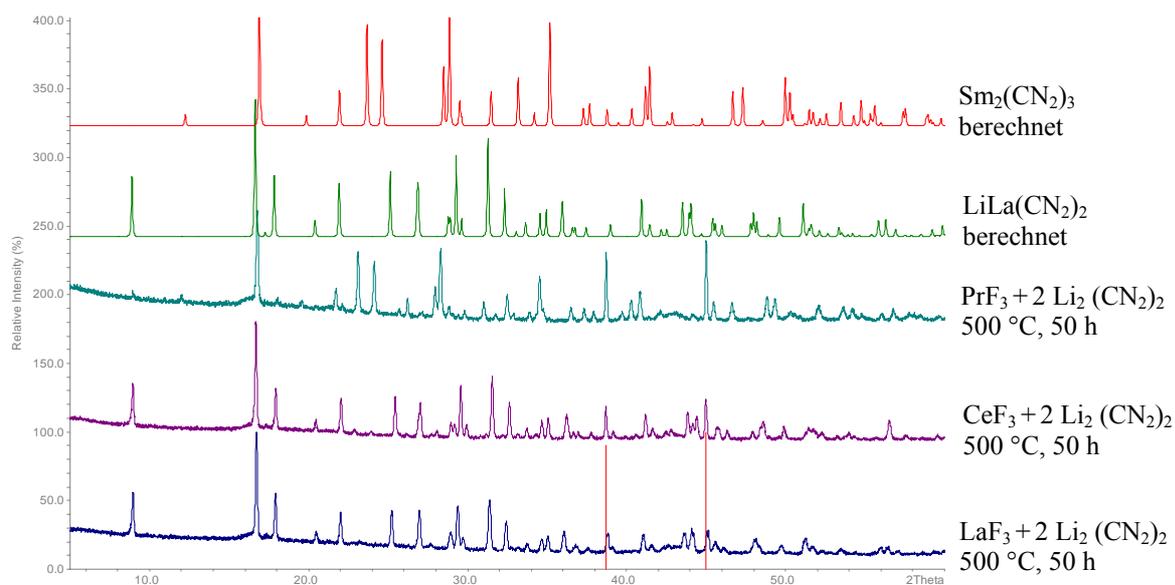
Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2^{2-})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CN}_2^{2-})$	$\delta(\text{CN}_2^{2-})$
LiLa(CN <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2103/2010/1979	1252	666/652

## 7.5 Weitere Verbindungen des Typs LiSE(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (SE = Ce, Pr)

Durch die Festkörpermetathesereaktion von CeF<sub>3</sub> bzw. PrF<sub>3</sub> mit Li<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> im molaren Verhältnis 1:2 konnten die isotyp zu LiLa(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub> kristallisierenden Verbindungen LiCe(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und LiPr(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub> hergestellt werden.



In Abbildung 7.5 sind die Pulverdiffraktogramme der Produkte der Reaktionen von SEF<sub>3</sub> + 2 Li<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> für SE = La, Ce und Pr im Vergleich zu simulierten Diffraktogrammen von LiLa(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und Sm<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>3</sub> gezeigt. Im Falle der Reaktion von PrF<sub>3</sub> mit Li<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> im molaren Verhältnis 1:2 entstand als Hauptphase Pr<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und nur ein geringer Anteil von LiPr(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Erst durch die Umsetzung von PrF<sub>3</sub> mit Li<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> im molaren Verhältnis 1:3 wurde die Bildung von Pr<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>3</sub> zurückgedrängt und es entstand ein höherer Anteil von LiPr(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, so dass eine Indizierung möglich wurde.



**Abb. 40:** Berechnete Diffraktogramme von  $\text{Sm}_2(\text{CN}_2)_3$  und  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$  im Vergleich mit Pulverdiffraktogrammen der Produkte die nach Reaktionsgleichung (7.5) entstanden (rote Linien: Pulverdatenbankeintrag [45, 1460] für LiF).

**Tabelle 7.5:** Gitterkonstanten ( $\text{\AA}$ ), monokline Winkel ( $^\circ$ ), Zellvolumina ( $\text{\AA}^3$ ) und Anzahl der einfach indizierten Reflexe der Verbindungen  $\text{LiSE}(\text{CN}_2)_2$  mit  $\text{SE} = \text{La}, \text{Ce}$  und  $\text{Pr}$  ( $\text{P2}_1/\text{m}$ ).

Verbindung	a	b	c	$\beta$	V	indizierte Reflexe
$\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$	10,106(4)	3,781(2)	5,414(2)	101,36(2)	202,9(2)	30
$\text{LiCe}(\text{CN}_2)_2$	10,088(2)	3,7450(8)	5,419(1)	101,21(1)	200,8(1)	33
$\text{LiPr}(\text{CN}_2)_2$	10,0759(8)	3,7160 (3)	5,4236(4)	101,129(4)	199,25(4)	58

Erwartungsgemäß findet man auch hier entsprechend der Lanthanoidenkontraktion eine Verkleinerung der Zellvolumina in der Reihe von  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$  bis  $\text{LiPr}(\text{CN}_2)_2$ .

## 8 $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$ das erste binäre Selten-Erd-Carbodiimidnitrid

### 8.1 Synthese von $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$

Die Herstellung von  $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  erfolgte über eine thermische Zersetzung von  $\text{LiCe}(\text{CN}_2)_2$  bei 650 °C. Die Herstellung der Verbindung erfolgte in zwei Stufen. Zuerst wurde  $\text{LiCe}(\text{CN}_2)_2$  (bei 500 °C, 100 Stunden) in Kieselglasampullen hergestellt. Im zweiten Schritt wurde das Reaktionsprodukt aus  $\text{LiCe}(\text{CN}_2)_2$  und LiF (ca. 150 mg) in einer Kupferampulle über zwei Wochen bei 550°C und 100 Stunden bei 650 °C thermisch behandelt. Als Produkt entstanden transparente, orangefarbene Kristalle von  $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  [65].

### 8.2 Kristallstruktur von $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$

Die Kristallstruktur von  $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  wurde anhand von orangefarbenen, stäbchenförmigen Einkristallen bestimmt (Tabelle 8.2.1 - 8.2.4). Röntgenographische Untersuchungen von grünen Kristallplättchen, die in geringer Zahl im Reaktionsprodukt zu finden waren, ergaben  $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CN}_2)_2$  ( $a = 13,384(4)$  Å,  $b = 6,199(1)$  Å,  $c = 6,061(2)$  Å,  $\beta = 104,66(3)$  °,  $V = 486,1(3)$  Å<sup>3</sup> und  $Z = 4$ ).  $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CN}_2)_2$  (C2/c) kristallisiert isotyp zu  $\text{La}_2\text{O}(\text{CN}_2)_2$  [42]. In Abbildung 8.2.1 ist ein Blick durch die orthorhombische Elementarzelle von  $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  entlang der a-Achse gezeigt. In der Struktur von  $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  befinden sich sechs kristallographisch verschiedene Ce-Atome, sechs kristallographisch verschiedene  $\text{CN}_2$ -Einheiten und zwei kristallographisch unabhängige Nitridionen. Die Ce — Ce-Abstände in  $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  betragen 3,8350(8) - 4,0226(8) Å. In der Elementarzelle von  $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  sind vertikal verlaufende Schichten von Metallatomen zu erkennen, die durch  $\text{CN}_2$ -Einheiten und N-Atome getrennt sind. Die Umgebung der sechs verschiedenen Carbodiimid-Einheiten in der Struktur von  $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  besteht aus sechs Ce-Atomen. Deren Anordnung kann man als mehr oder weniger verzerrte trigonale Prismen bzw. Antiprismen beschreiben. In Abbildung 8.2.2 ist die Koordinationsumgebung der  $\text{CN}_2$ -Einheiten gezeigt. Alle  $\text{CN}_2$ -Einheiten sind etwas unsymmetrisch mit C — N-Abständen von 1,21(1) — 1,25(1) Å und nahezu linear in einem N — C — N-Winkelbereich von ca. 178 (1) — 179(1) ° (Tabelle 8.2.4).

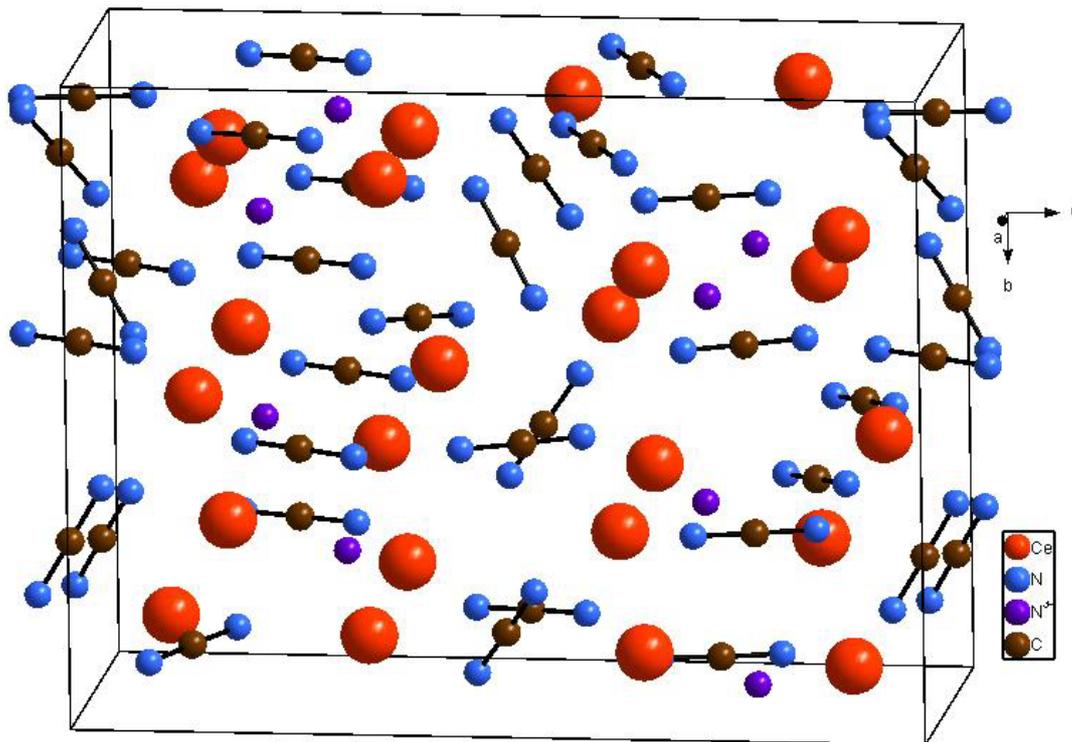


Abb. 8.2.1: Blick entlang der a-Achse von  $Ce_3(CN_2)_3N$ .

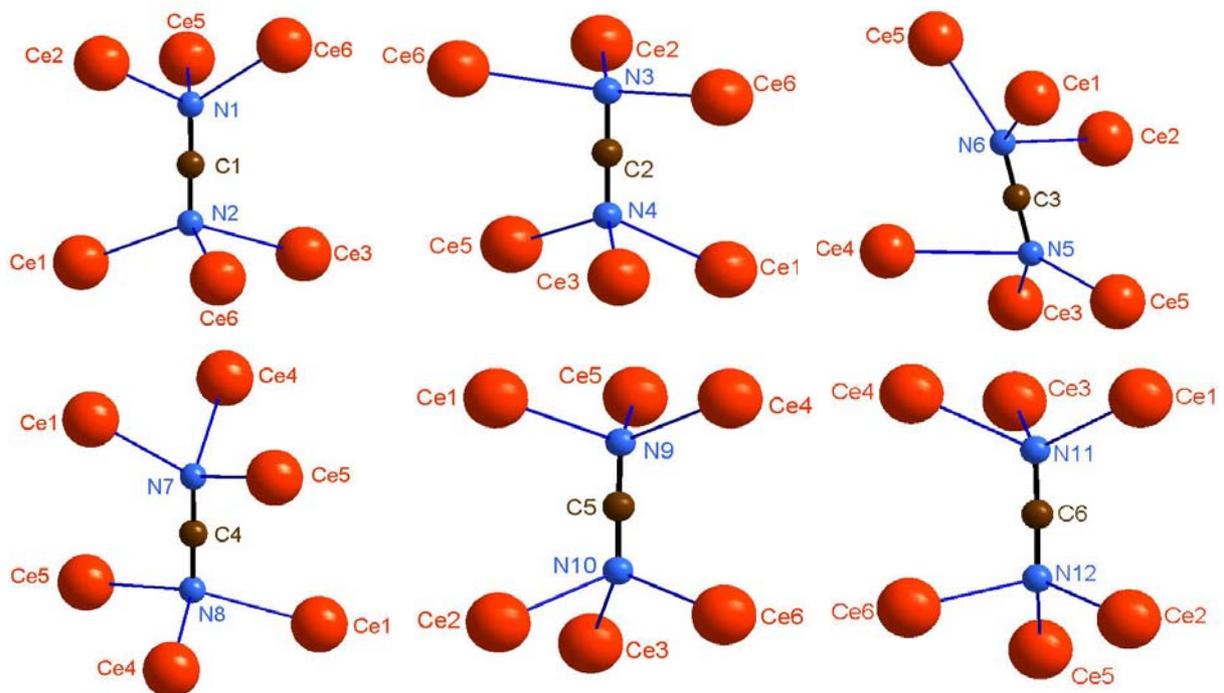


Abb. 8.2.2: Koordinationspolyeder von Carbodiimideinheiten in der Struktur von  $Ce_3(CN_3)_3N$ .

Die sechs kristallographisch unterschiedlichen Ce-Atome und ihre Umgebung sind in Abbildung 8.2.3 dargestellt. Wegen der starken Verzerrung der Koordinationsumgebung der Ceratome in der Struktur von  $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  wird hier auf eine Definition der geometrischen Form verzichtet. Die Ceratome zeigen eine Koordinationszahl von sechs bis acht mit Stickstoffatomen von Nitridionen und der Carbodiimid-Einheiten. Ce5 ist als einziges Ceratom ausschließlich von Carbodiimid-Einheiten umgeben.

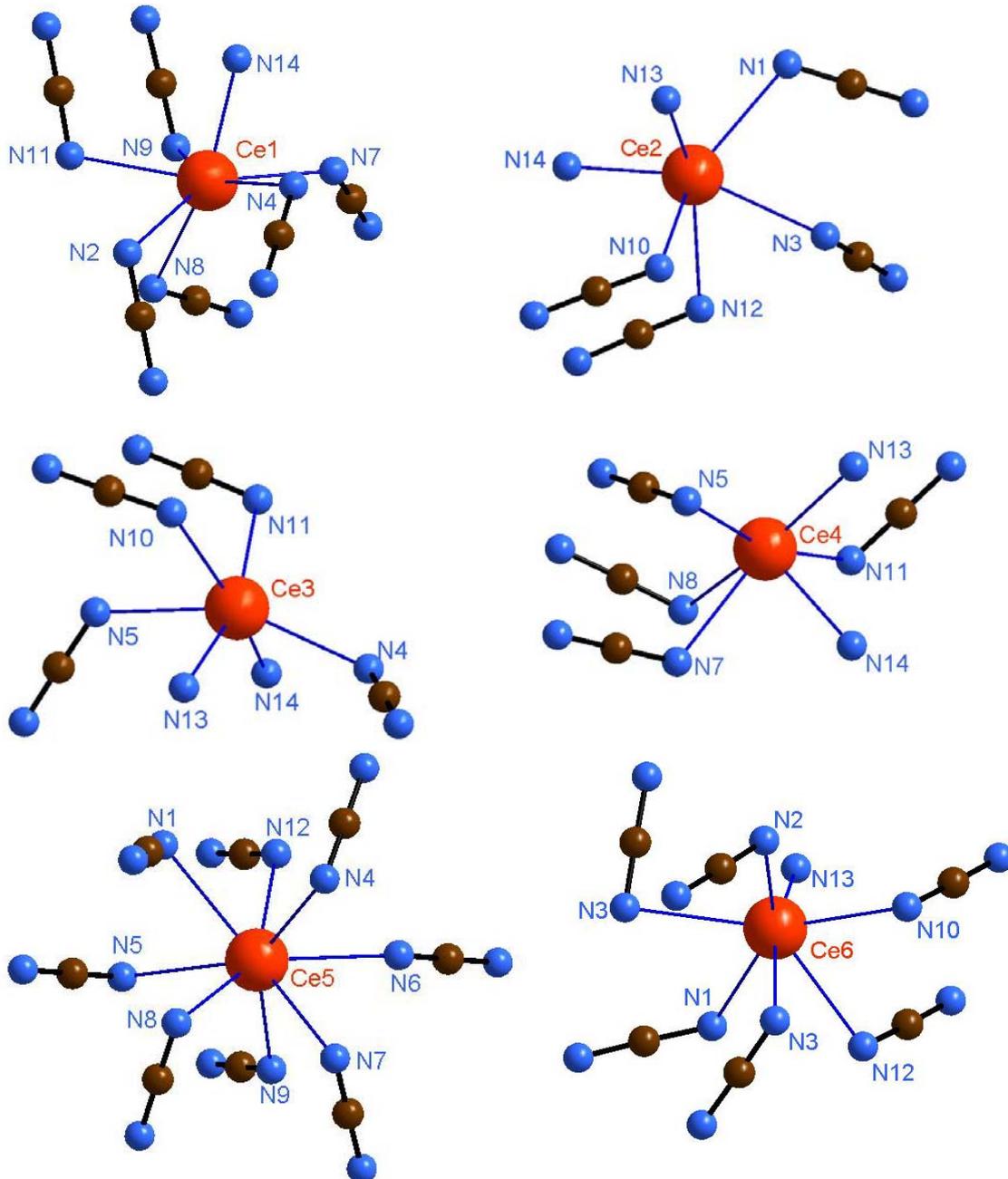
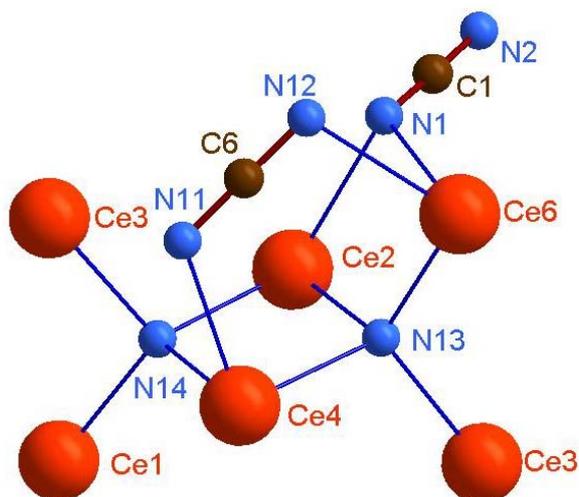


Abb. 8.2.3: Koordinationspolyeder der sechs kristallographisch verschiedenen Ceratome in der Struktur von  $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$ .

Die Ce — N(Nitrid)-Abstände sind gegenüber den Ce — N(Carbodiimid)-Abständen deutlich verkürzt. So liegen die Ce — N(Nitrid)-Abstände im Bereich von 2,295(7) — 2,473(8) Å während die Ce — N(Carbodiimid)-Abstände im Bereich von 2,503(8) — 3,026(9) Å zu finden sind. Abbildung 8.2.4 zeigt einen Strukturausschnitt der verzerrt tetraedrischen Koordinationsumgebung von Nitrid-Stickstoffatomen in der Struktur von  $\text{Ce}_3(\text{CN}_3)_3\text{N}$ . Ebenfalls zu erkennen sind die verschiedenen Verknüpfungen der beiden Carbodiimideinheiten. Hier können die beiden endständigen N-Atome einer  $\text{CN}_2$ -Einheit oder ein N-Atom einer  $\text{CN}_2$ -Einheit zwei Ceratome verbrücken.



**Abb. 8.2.4: Strukturausschnitt aus  $\text{Ce}_3(\text{CN}_3)_3\text{N}$ . Zwei kantenverknüpfte  $\text{Ce}_4\text{N}$ -Tetraeder mit verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten von Carbodiimid-Einheiten.**

Die kanten- und spitzenverknüpften  $\text{Ce}_4\text{N}$ -Tetraeder bilden entlang der b-Achse Ketten. In Abbildung 8.2.5 ist die Elementarzelle von  $\text{Ce}_3(\text{CN}_3)_3\text{N}$  mit Ketten aus  $\text{Ce}_4\text{N}$ -Tetraedern dargestellt. Analog zur thermischen Konvertierung von  $\text{LiCe}(\text{CN}_2)_2$  führte die Zersetzung von  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$  zu  $\text{La}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$ , welches isotyp zu  $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  kristallisierte. Farblose stäbchenförmige Kristalle von  $\text{La}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  konnten für die Einkristallstrukturanalyse ausgewählt werden. Die Daten der Strukturverfeinerung von  $\text{La}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  und  $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  sind in Tabelle 8.2.1 gezeigt.

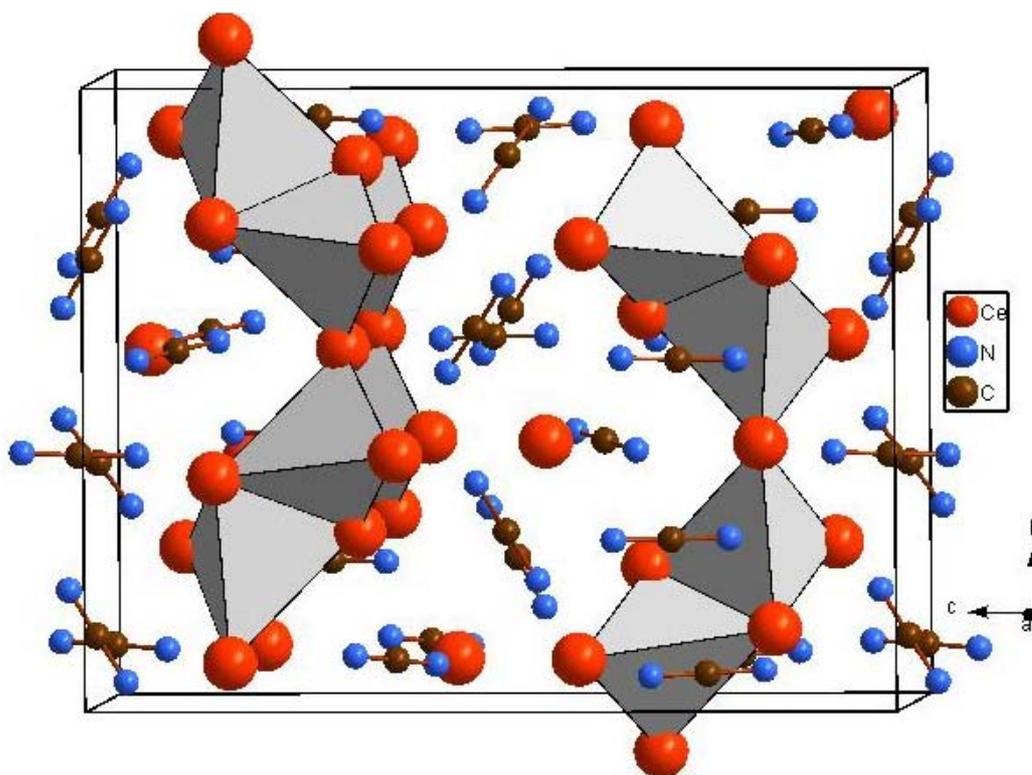


Abb. 8.2.5: Elementarzelle von  $\text{Ce}_3(\text{CN}_3)_3\text{N}$  mit Ketten aus kanten- und spitzenverknüpften  $\text{Ce}_4\text{N}$ -Tetraedern entlang der b-Achse.

Tabelle 8.2.1. Einkristalldaten, Messparameter und Ergebnisse zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{SE}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  (SE = La, Ce).

Summenformel	$\text{La}_3(\text{CN}_2)_2\text{N}$	$\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_2\text{N}$
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	$P 2_1 2_1 2_1$	
Gitterkonstanten (Å)	$a = 6,780(1)$ $b = 13,239(1)$ $c = 17,073(2)$	$a = 6,7297(9)$ $b = 13,098(2)$ $c = 16,977(3)$
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1532,4(3)	1496,4(4)
Z	8	8
Molmasse (g/mol)	550,83	586,46
F(000)	1904	2056
Röntgenographische Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	4,775	5,206
Absorptionskoeffizient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	16,378	17,929
Kristallbeschreibung	farblose Stäbchen	orange Stäbchen
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0,2 x 0,08 x 0,08	0,24 x 0,05 x 0,05

Einkristalldiffraktometer		Stoe IPDS
Strahlung $\lambda$ (Å)		Mo-K $\alpha$ (0,71073)
Monochromator		Graphit
Messtemperatur T (K)		293(2)
Messbereich (°)	2,39 – 26,00	2,40 – 25,83
Indexbereich	-8 ≤ h ≤ 8, -16 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 20	-8 ≤ h ≤ 8, -16 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 20
Anzahl der gemessenen Reflexe	14472	16256
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2993	2870
Absorptionskorrektur	numerisch mit X-Red, X-Shape	
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate bzgl. F <sup>2</sup>	
R(int)	0,0633	0,0584
Daten / Parameter	2993/236	2870/236
Güte der Verfeinerung bzgl. F <sup>2</sup>	1,024	1,003
Absolute Strukturparameter	0,40(4)	0,24(4)
R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0,0229 wR <sub>2</sub> = 0,0496	R <sub>1</sub> = 0,0228 wR <sub>2</sub> = 0,0523
R-Werte (für alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0,0252 wR <sub>2</sub> = 0,049	R <sub>1</sub> = 0,0252 wR <sub>2</sub> = 0,0528
Restelektronendichte /e · Å <sup>-3</sup>	1,388 und -0,780	1,685 und -0,962
CSD-Number	-	420507

---

**Tabelle 8.2.2:** Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^3$ ) von  $\text{La}_3(\text{CN}_2)_2\text{N}$ .

	x	y	z	U(eq)
La(1)	0,8369(1)	0,0798(1)	0,3989(1)	0,0010(1)
La(2)	0,6172(1)	0,1204(1)	0,1663(1)	0,0010(1)
La(3)	0,4004(1)	-0,813(1)	0,3181(1)	0,0010(1)
La(4)	0,3581(1)	0,2149(1)	0,3329(1)	0,0010(1)
La(5)	0,4144(1)	0,697(1)	0,5666(1)	0,0010(1)
La(6)	0,1320(1)	0,2460(1)	0,1096(1)	0,0010(1)
N(1)	0,3290(9)	0,930(5)	0,0568(4)	0,0012(1)
C(1)	-0,112(1)	0,4106(7)	0,0107(4)	0,0009(2)
N(2)	-0,0526(9)	0,4138(6)	0,0789(4)	0,0015(2)
N(3)	0,295(1)	0,3111(6)	-0,0286(5)	0,0017(2)
C(2)	0,365(1)	0,3824(7)	0,0087(5)	0,0013(2)
N(4)	0,433(1)	0,4525(6)	0,0469(5)	0,0015(2)
N(5)	0,416(1)	-0,904(6)	0,1626(4)	0,0020(2)
C(3)	0,56(1)	-0,815(7)	0,1184(5)	0,0013(2)
N(6)	0,701(1)	-0,0713(7)	0,0761(5)	0,0024(2)
N(7)	0,581(1)	0,1996(6)	0,4610(5)	0,0014(2)
C(4)	0,124(1)	0,2229(7)	0,5041(5)	0,0014(2)
N(8)	0,166(1)	0,1457(6)	0,4692(4)	0,0012(1)
N(9)	-0,031(1)	0,2731(6)	0,3492(5)	0,0016(2)
C(5)	-0,09(1)	0,2736(6)	0,2809(5)	0,0013(2)
N(10)	-0,1425(9)	0,02731(6)	0,2123(4)	0,0013(2)
N(11)	0,1244(9)	0,0621(6)	0,2959(4)	0,0013(2)
C(6)	0,06(1)	0,0638(6)	0,2299(5)	0,0011(2)
N(12)	0,5070(9)	-0,0669(6)	0,6625(4)	0,0015(2)
N(13)	0,397(1)	0,2619(6)	0,1949(4)	0,0015(2)
N(14)	0,5827(9)	0,0794(6)	0,3011(4)	0,0012(1)

**Tabelle 8.2.3:** Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^3$ ) von  $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_2\text{N}$ .

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ce(1)	0,8365(1)	0,0791(1)	0,3986(1)	0,0138(1)
Ce(2)	0,6181(1)	0,1212(1)	0,1663(1)	0,0136(1)
Ce(3)	0,4035(1)	-0,0815(1)	0,3169(1)	0,0139(1)
Ce(4)	0,3583(1)	0,2139(1)	0,3328(1)	0,1381(1)
Ce(5)	0,4149(1)	0,0691(1)	0,5663(1)	0,0137(1)
Ce(6)	0,1319(1)(1)	0,2459(1)	0,1101(1)	0,0138(1)
N(1)	0,328(1)	0,0934(6)	0,0578(4)	0,016(2)
C(1)	-0,109(1)	0,4096(7)	0,0107(5)	0,015(2)
N(2)	-0,048(1)	0,4150(7)	0,0777(4)	0,018(2)
N(3)	0,296(1)	0,3098(6)	-0,0278(4)	0,016(1)
C(2)	0,365(1)	0,3815(7)	0,0093(5)	0,017(2)
N(4)	0,435(9)	0,4531(6)	0,0480(4)	0,018(2)
N(5)	0,414(1)	-0,0927(7)	0,1631(4)	0,022(2)
C(3)	0,560(1)	-0,0819(7)	0,1184(5)	0,017(2)
N(6)	0,705(1)	-0,0706(8)	0,0759(5)	0,028((2)
N(7)	0,580(1)	0,1992(6)	0,4597(4)	0,018(2)
C(4)	0,122(1)	0,2219(7)	0,5040(5)	0,015(2)
N(8)	0,165(1)	0,1433(6)	0,4693(4)	0,017(2)
N(9)	-0,029(1)	0,2743(7)	0,3490(5)	0,021(2)
C(5)	-0,88(1)	0,2740(7)	0,2804(5)	0,018(2)
N(10)	-0,145(1)	0,2747(6)	0,2115(4)	0,016(2)
N(11)	0,125(1)	0,0611(6)	0,2979(4)	0,017(2)
C(6)	0,057(1)	0,0632(6)	0,2306(5)	0,011(2)
N(12)	0,506(1)	-0,0673(7)	0,6631(4)	0,018(2)
N(13)	0,394(1)	0,2617(6)	0,1956(4)	0,018(2)
N(14)	0,584(1)	0,0790(7)	0,3006(4)	0,018(2)

**Tabelle 8.2.4:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (<, in °) in der Struktur von  $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_2\text{N}$ .

---

Ce(1) — Ce(4)	3,8350(8)		
Ce(1) — Ce(3)	3,8543(8);		
Ce(1) — Ce(5)	4,0226(8)		
Ce(2) — Ce(4)	3,9067(9)		
Ce(2) — Ce(6)	3,9405(8)		
Ce(3) — Ce(4)	3,8898(9)		
Ce(3) — Ce(2)	3,9067(9)		
Ce(2) — N(13)	2,430(8)		
Ce(3) — N(13)	2,473(8)		
Ce(4) — N(13)	2,425(7)		
Ce(6) — N(13)	2,295(7)		
Ce(1) — N(14)	2,380(7)		
Ce(2) — N(14)	2,358(7)		
Ce(3) — N(14)	2,442(8)		
Ce(4) — N(14)	2,391(8)		
Ce — N (NCN)	2,503(8)-302,6(9)		
N(1) — C(1) — N(2)	1,24(1), 1,21 (1)	< N(1) — C(1) — N(2)	178(1)
N(3) — C(2) — N(4)	1,22(1), 1,24(1)	< N(3) — C(2) — N(4)	178,9(9)
N(5) — C(3) — N(6)	1,25(1), 1,22(1)	< N(5) — C(3) — N(6)	179(1)
N(7) — C(4) — N(8)	1,24(1), 1,22(1)	< N(7) — C(4) — N(8)	178,8(9)
N(9) — C(5) — N(10)	1,23 (1), 1,23(1)	< N(9) — C(5) — N(10)	179(1)
N(11) — C(6) — N(12)	1,23(1), 1,22(1)	< N(11) — C(6) — N(12)	178(1)

---

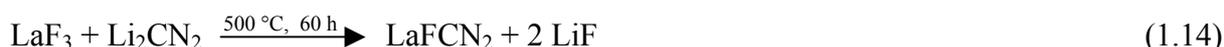
### 8.3 Syntheseveruche von $\text{La}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$ und $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$

Wie schon erwähnt, entstanden die beiden Verbindungen  $\text{La}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  und  $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  durch thermische Konvertierung von  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$  bzw.  $\text{LiCe}(\text{CN}_2)_2$ . Es sollte auch hier versucht werden,  $\text{La}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  und  $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  durch multilaterale Festkörpermetathesereaktionen nach Gleichung 8.3.1 bzw. 8.3.2 bei niedrigeren Temperaturen (450 – 650 °C) darzustellen.



(SE = La, Ce); (X = F, Cl)

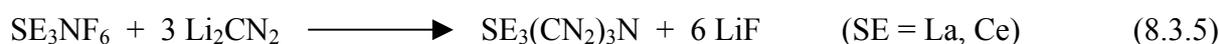
Hier entstanden jedoch andere Produkte, so dass in diesem Fall andere Synthesewege gesucht werden mussten. Zur Synthese von  $\text{La}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  konnte der Weg über eine zweistufige Festkörpermetathesereaktion erfolgreich beschrritten werden. Im ersten Reaktionsschritt wurde  $\text{LaFCN}_2$  nach Gleichung (1.14) hergestellt (Ansatz: 3,333 mmol, Gesamtmasse: 0,8327 g).



In einem zweiten Reaktionsschritt wurde das Produktgemisch aus  $\text{LaFCN}_2$  und 2 LiF mit  $\text{Li}_3\text{N}$  im molaren Verhältnis 3:1 umgesetzt (Ansatz: 1 mmol, Gesamtmasse: 0,7842 g):



Diese zweite Stufe der Festkörpermetathesereaktion wurde bei 700 °C über 100 Stunden Reaktionszeit in Kupferampullen durchgeführt. Offensichtlich bedarf es bei der Umsetzung des sehr stabilen  $\text{LaFCN}_2$  mit  $\text{Li}_3\text{N}$  höheren Temperaturen. Dieser Reaktionsweg war im Fall der Synthese von  $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  nicht begehbar, da wie schon in Reaktionsgleichung (5.6.2) beschrieben ab 600 °C die Bildung von  $\text{LiCe}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$  bevorzugt wird, so dass hier bei der Umsetzung mit  $\text{Li}_3\text{N}$  andere Produkte entstehen. Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von  $\text{SE}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  (SE = La, Ce) bietet die Umsetzung von Selten-Erd-Nitridfluoriden der Zusammensetzung  $\text{SE}_3\text{NF}_6$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis 1:3. Der erste Schritt ist hier die Festkörperreaktion von  $\text{SEF}_3$  mit  $\text{SEN}$  bei 900 °C in Pt-Ampullen mit einer Reaktionsdauer von einer Woche nach Gleichung (8.3.4) [66] [67]. In diesem Fall wurden Kupferampullen verwendet (Ansatz: 2 mmol, Gesamtmasse: 1,0894 g für SE = La und 1,0967 g für SE = Ce).



Der zweite Schritt ist dann eine Festkörpermetathesereaktion von  $\text{SE}_3\text{NF}_6$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  (Gleichung 8.3.5). Diese Umsetzung wurde bei 650 °C und einer Reaktionszeit von 50 Stunden in Cu-Ampullen durchgeführt (Ansatz: 1 mmol, Gesamtmasse: 0,7064 g für SE = La

und 0,7101 g für SE = Ce). Im Fall von  $\text{La}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  entstand ein farbloses Pulver.  $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  hingegen zeigte sich als gelboranges Pulver. Lanthannitridfluorid ließ sich auch durch Festkörpermetathesereaktion von  $\text{LaF}_3$  mit  $\text{Li}_3\text{N}$  bei niedrigeren Temperaturen von 650 °C und 50 Stunden Reaktionszeit in Cu-Ampullen gewinnen. Erwartet wurde eigentlich, dass ein Reaktion von  $\text{LaF}_3$  mit  $\text{Li}_3\text{N}$  im molaren Verhältnis 3:1 zum gewünschten Produkt führt. Aber die Umsetzung war nicht vollständig. Trotz eines Überschusses von ca. 10 % bei der Einwaage von  $\text{Li}_3\text{N}$  blieb nicht umgesetztes  $\text{LaF}_3$  übrig. Erst die Umsetzung von  $\text{LaF}_3$  mit  $\text{Li}_3\text{N}$  im molaren Verhältnis 2:1 (Ansatz: 2 mmol, Gesamtmasse: 0,8533 g) führte zum gewünschten Produkt jedoch mit der vermuteten Zusammensetzung  $\text{La}_2\text{NF}_3$  (Gleichung 8.3.6). Dies wurde auch schon 1971 von Tanguy festgestellt. Diese Verbindung bildet eine Fluoritstruktur in der Stickstoffatome die Fluoratome von den kubisch primitiven Gitterplätzen verdrängen und Fluoratome dafür die unbesetzten Würfellücken besetzen. Dadurch ergibt sich eine Phasenbreite die sich durch die Zusammensetzung  $\text{SE}_x\text{F}_{3-3x}$  (SE = Ce, Pr) beschreiben lässt [64], [65].

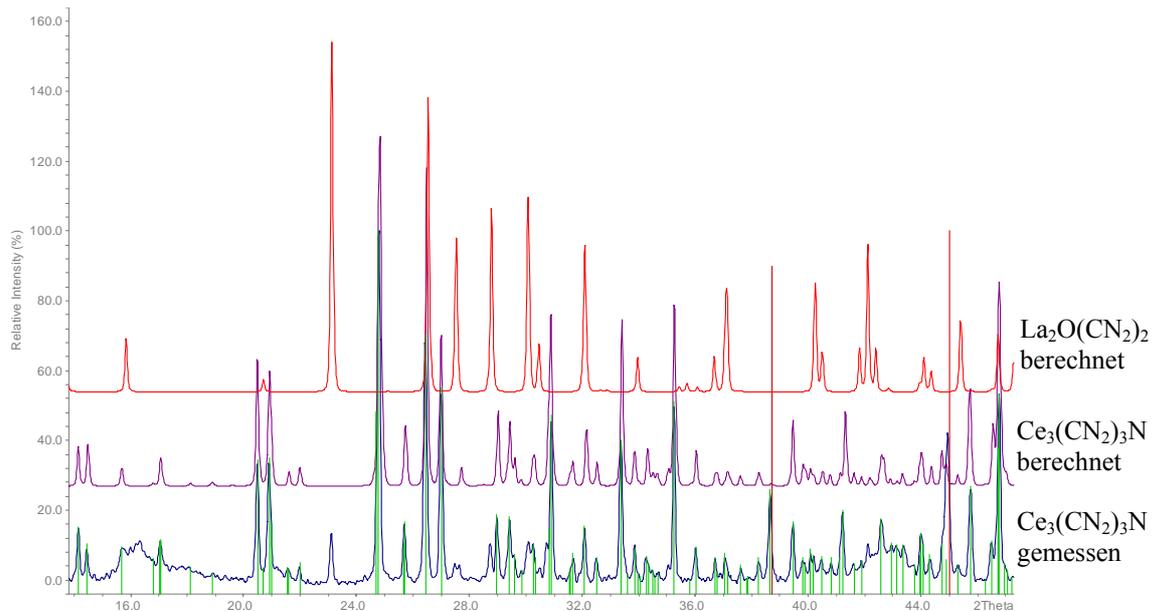


Aber auch die Umsetzung der Metatheseprodukte mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  aus Gleichung (8.3.6) im molaren Verhältnis 1:3 führte zu  $\text{La}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  (Ansatz: 2 mmol, Gesamtmasse: 1,1767 g). Durch Sauerstoffeinschleppung aus einer unbekanntem Quelle konnte  $\text{La}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  nur mit einer Ausbeute von ca. 60 % (röntgenographisch abgeschätzt) erhalten werden. Als Nebenprodukt bildete sich  $\text{La}_2\text{O}(\text{CN}_2)_2$ . Die Reaktionen von  $\text{La}_3\text{NF}_6$  mit 3  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  nach Reaktionsgleichung (8.3.6) zeigte vergleichbare Ausbeuten von  $\text{La}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$ , aber als Nebenprodukt entstand  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ . Mit 27 einfach indizierten Reflexen konnte eine Indizierung von  $\text{La}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  durchgeführt werden. Die Gitterkonstanten sind  $a = 13,228(9) \text{ \AA}$ ;  $b = 17,06(1) \text{ \AA}$ ;  $c = 6,755(5) \text{ \AA}$ . Die Gitterkonstanten stimmen gut mit denen die aus Einkristallmessungen ermittelt wurden überein (Tabelle 8.2.1).

## 8.4

### Pulverdiffraktometrie von $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_2\text{N}$

Abbildung 8.4 zeigt den Ausschnitt eines Pulverdiffraktogramms von ausgelesenen Einkristallen von  $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_2\text{N}$  im Vergleich mit einem Pulverdiffraktogramm berechnet aus Einkristalldaten von  $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_2\text{N}$ . Bis auf wenige Reflexe von anhaftendem  $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CN}_2)_2$  und LiF ist hier eine gute Übereinstimmung festzustellen.



**Abb. 8.4:** Berchnete Diffraktogramme von  $\text{La}_2\text{O}(\text{CN}_2)_2$  und von  $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_2\text{N}$  im Vergleich mit einem Pulverdiffraktogramm von ausgelesenen Einkristallen von  $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_2\text{N}$  (rote Linien: Pulverdatenbankeintrag [45-1460] für LiF; grüne Linien: Indizierungslinien von  $\text{Ce}_2(\text{CN}_2)_3\text{N}$ ).

Die Elementarzelle von  $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_2\text{N}$  konnte mit 77 einfach indizierten Reflexen indiziert werden. Die Gitterkonstanten sind  $a = 13,110(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 16,987(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,726(1) \text{ \AA}$ . Auch hier sind die Gitterkonstanten vergleichbar mit denen der Einkristalldaten von  $\text{Ce}_3(\text{CN}_2)_2\text{N}$  (Tabelle 8.2.1).

## 8.5 IR-Spektroskopie von $\text{La}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$

Das IR-Spektrum von  $\text{La}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  zeigt die Absorptionsbanden der asymmetrischen Valenzschwingung bei den Wellenzahlen  $1951\text{ cm}^{-1}$  und  $2050\text{ cm}^{-1}$ . Bei  $1193\text{ cm}^{-1}$  und  $1302\text{ cm}^{-1}$  liegen die Schwingungsbanden der symmetrischen Valenzschwingung aber mit geringerer Intensität, da die Carbodiimid-Einheiten auch nur gering von der idealen Symmetrie abweichen. Möglicherweise sind die Banden bei  $1193\text{ cm}^{-1}$  und  $1302\text{ cm}^{-1}$  auch der Carbonat-Bildung durch beginnende Hydrolyse zuzuordnen. Die Banden bei  $639$ ,  $660$  und  $679\text{ cm}^{-1}$  entsprechen den Deformationsschwingungen der  $\text{CN}_2$ -Einheiten.

**Tabelle 8.5:** IR-Schwingungsfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) von  $\text{La}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$ .

Verbindung	$\nu_{\text{as}} (\text{CN}_2^{2-})$	$\nu_{\text{s}} (\text{CN}_2^{2-})$	$\delta (\text{CN}_2^{2-})$
$\text{La}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$	2050/1951	1302/1193	679/660/639

## 9 Cyanamidoaluminate und Tetracyanamidoaluminate

Komplexe Verbindungen mit Cyanamidoliganden sind bisher nur aus Verbindungen mit Tetracyanamidosilikaten bekannt. Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuchsserien haben zur Synthese und Charakterisierung von homoleptischen Tetracyanamidoaluminaten und einem heteroleptischen Cyanamidoaluminat geführt, deren Struktur und Synthesen im Folgenden vorgestellt werden.

### 9.1 $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ ein heteroleptisches Cyanamidoaluminat

#### 9.1.1 Kristallstruktur von $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$

$\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$  bildet durchsichtige, gelbe Kristalle die orthorhombisch kristallisieren. Die Strukturlösung erfolgte in der Raumgruppe Pnma. In Tabelle 9.1.1.2 sind die Daten zur Strukturverfeinerung gegeben. In Abbildung 9.1.1.1 ist die Elementarzelle von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$  mit Blick in Richtung der b-Achse gezeigt. Die roten Oktaeder symbolisieren die  $[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]^{6-}$ -Anionen. Das Aluminiumatom ist in der Struktur von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$  umgeben von zwei Fluoratomen, einer Cyanideinheit und drei Cyanamideinheiten und bildet so das Zentrum eines verzerrten Oktaeders (Abbildung 9.1.1.2). Die Al — N-Abstände der zwei kristallographisch unterschiedlichen  $\text{CN}_2$ -Einheiten liegen bei 1,949(4) Å (N3 — CN) und 1,926(5) Å (N5 — CN). Zum Vergleich von Al — N-Abständen könnte auch  $\text{Li}_3\text{AlN}_2$  herangezogen werden, aber für  $\text{Li}_3\text{AlN}_2$  liegen nur sehr ungenaue Daten vor, da die Struktur aus Pulverdaten verfeinert wurde und auch keine Standardabweichungen vorliegen [66]. Der Al — (CN)-Abstand mit der Cyanidgruppe in  $[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]^{6-}$  beträgt 2,038(6) Å. Interessant erscheint ein Vergleich mit der Struktur von  $\text{Al}(\text{CN})_3$  in der die CN-Liganden fehlgeordnet sind woraus ein gemittelter Al — CN-Abstand von 2,020(2) Å resultiert [67]. In Tabelle 9.1.1.1 ist eine tabellarische Gegenüberstellung einiger Al — N-Abstände und C — N-Cyanid-Abstände zum Vergleich des Al — N- und C — N-Cyanid-Abstandes in  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$  gezeigt.

In der Struktur von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$  ist nur zweiwertiges Europium zu finden. Die drei  $\text{CN}_2$ -Einheiten im  $[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ -Oktaeder sind facial angeordnet.

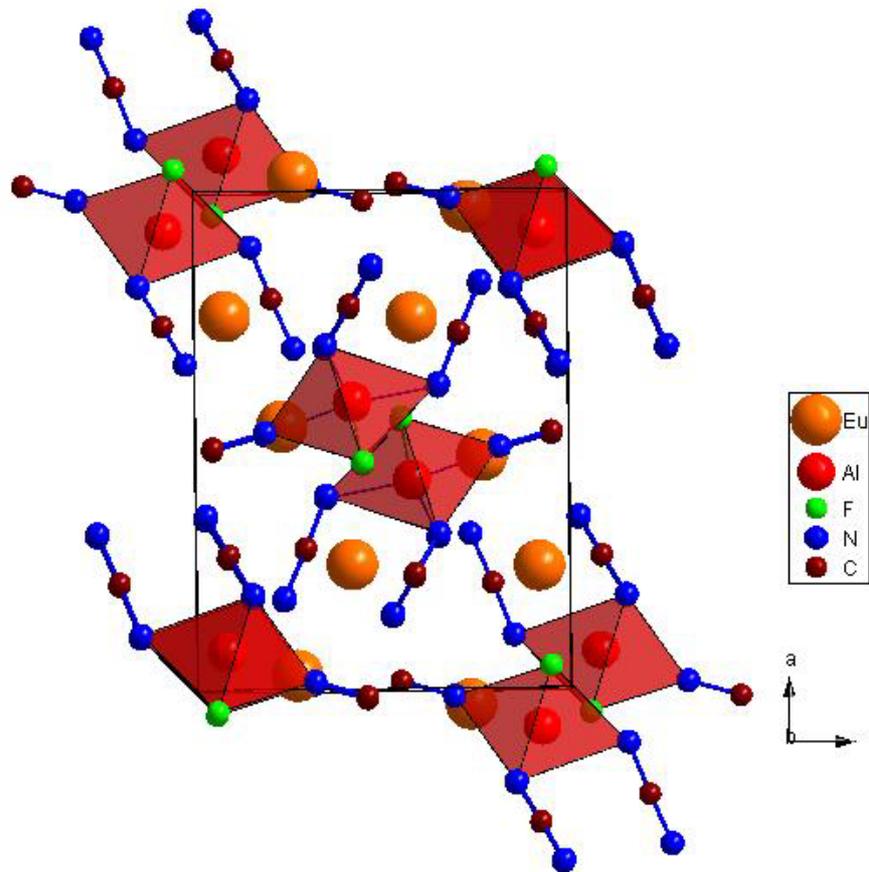


Abb. 9.1.1.1: Blick durch die orthorhombische Elementarzelle von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$  entlang der b-Achse mit  $[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ -Oktaedern.

In der Struktur von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$  befinden sich zwei kristallographisch verschiedene Europiumatome. Eu1 ist in Form eines verzerrten einfach überkappten trigonalen Prismas von fünf  $\text{CN}_2$ -Einheiten und von zwei Fluoratomen umgeben. Die Koordinationssphäre von Eu2 wird aus einer Cyanid-Gruppe, fünf Carbodiimid-Einheiten und zwei Fluoratomen gebildet. Der aus der Koordinationszahl Acht resultierende Koordinationpolyeder stellt ein verzerrtes quadratisches Antiprisma dar.

Die verschiedenen Umgebungen von Eu1 bzw. Eu 2 sind in Abbildung 9.1.1.3 gezeigt.

Die Orientierung der CN-Einheit bezüglich des Aluminiumatoms konnte bei der Verfeinerung nicht eindeutig geklärt werden, deswegen kann man von einer Fehlordnung bezüglich der C- und N-Atome der Cyanid-Gruppe ausgegangen werden. Im Folgenden wird das N4-Atom so dargestellt, dass es auf das Aluminiumatom weist (Abbildung 9.1.1.2), während das C3-Atom in einen kleinen Hohlraum der Struktur weist (Abbildung 9.1.1.6).

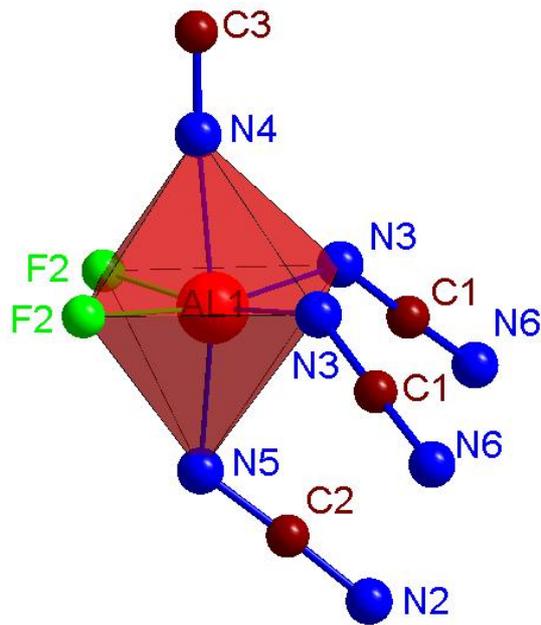


Abb. 9.1.1.2: Verzerrt oktaedrische Umgebung von Al im  $[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]^{6-}$ -Ion.

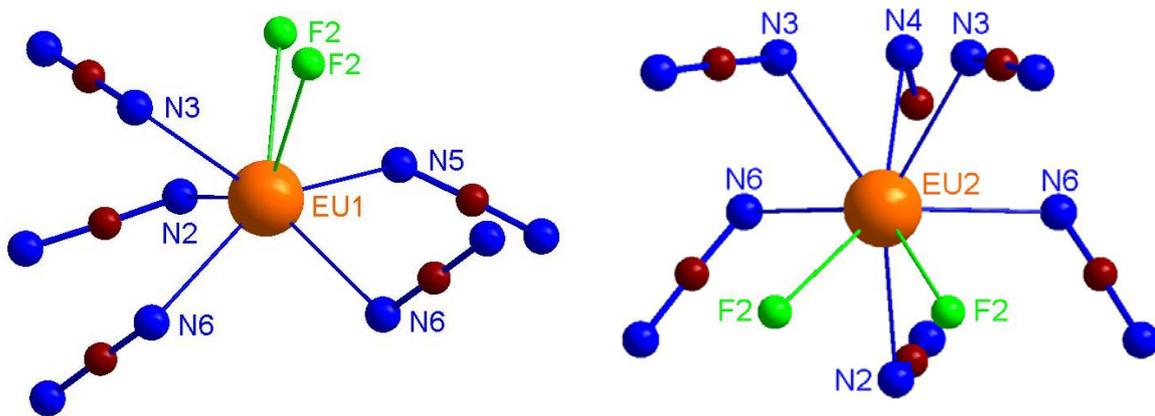


Abb. 9.1.1.3: Koordinationspolyeder von Europium in der Struktur von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ .

Die Verknüpfung der beiden kristallographisch unterschiedlichen Europiumatome über die  $[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ -Einheit ist in Abbildung 9.1.1.4 zu sehen. So verbinden endständige N-Atome der gemeinsamen  $\text{CN}_2$ -Einheiten aber auch innere N-Atome der  $\text{CN}_2$ -Einheiten die beiden verschiedenen Europiumkoordinationspolyeder. An der Verknüpfung der Koordinationspolyeder sind auch die Fluoratome beteiligt. Das N4-Atom der Cyanid-Einheit verknüpft die  $[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ -Einheit mit Eu2.

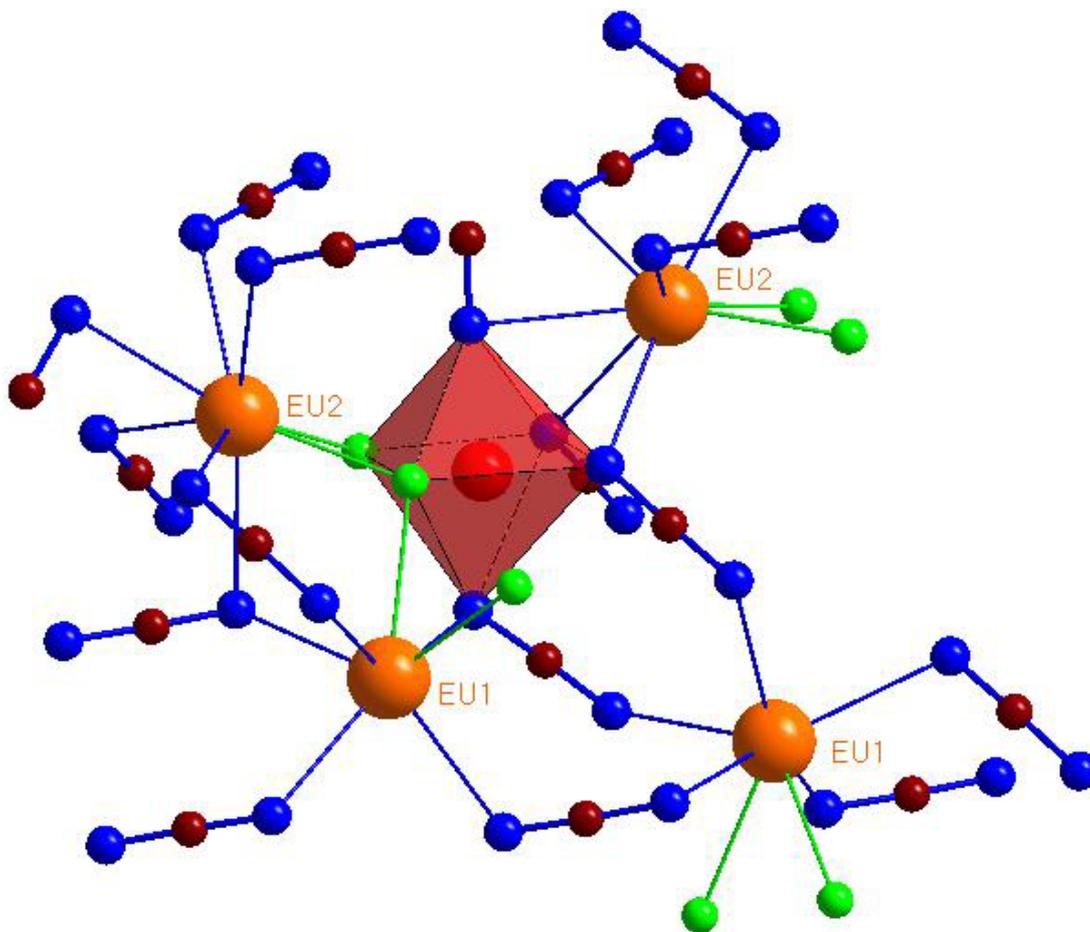


Abb. 9.1.1.4: Verknüpfung der kristallographisch unterschiedlichen Europiumatome über ein  $[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ -Oktaeder in der Struktur von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ .

Die Cyanid-Einheit ragt mit dem Kohlenstoffatom C3 in einen kleinen Hohlraum der Struktur. Da der Abstand zum nächsten Eu-Atom mit ca.  $3,003 \text{ \AA}$  zu groß ist, kann dieses Kohlenstoffatom kaum an gerichteten Bindungen zu Metallatomen beteiligt sein. Die beiden kristallographisch verschiedenen  $\text{CN}_2$ -Einheiten sind von fünf Europiumatomen und einem Aluminiumatom in Form eines verzerrten trigonalen Antiprismas umgeben (Abbildung 9.1.1.5) und weichen mit  $177,7(5)^\circ$  etwas ab von der Linearität für die  $\text{CN}_2$ -Einheit  $\text{N3} - \text{C1} - \text{N6}$  und mit  $178,1(7)^\circ$  für die  $\text{CN}_2$ -Einheit  $\text{N2} - \text{C2} - \text{N5}$ .

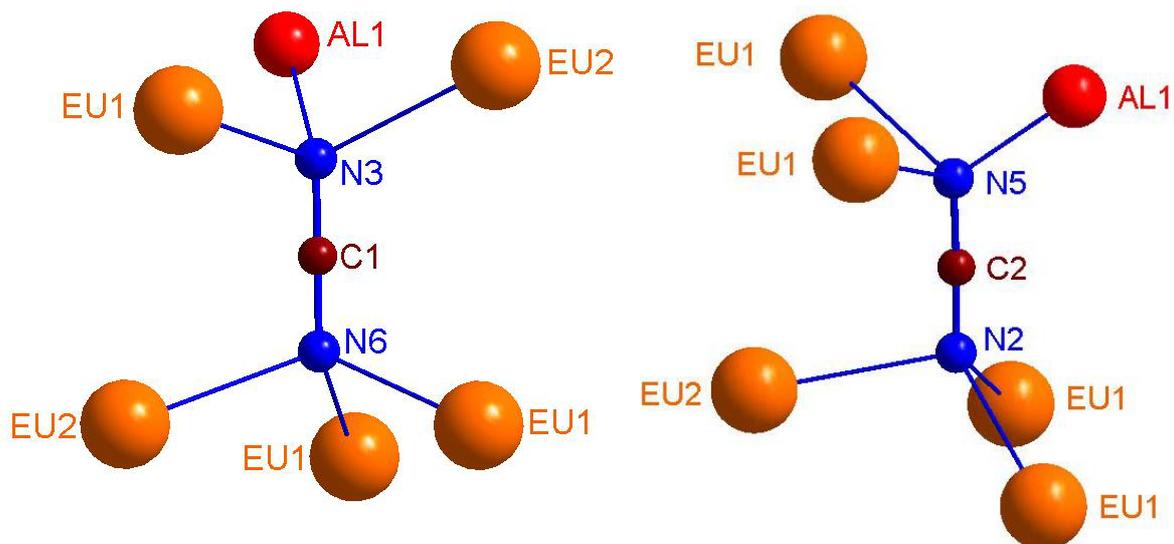


Abb. 9.1.1.5: Koordinationspolyeder der zwei kristallographisch verschiedenen Cyanamideinheiten in der Struktur von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ .

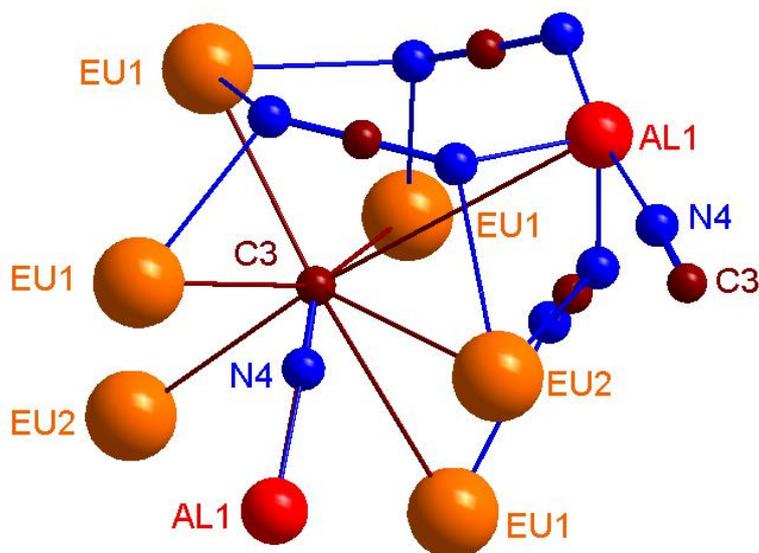


Abb. 9.1.1.6: Erweiterte Koordinationssphäre des Kohlenstoffatoms C3 der Cyanidgruppe in der Struktur von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ .

Die C — N-Abstände liegen für C1 — N3 bei 1,237(6) Å und C1 — N6 bei 1,210(6) Å. Diese CN<sub>2</sub>-Einheit kann als Carbodiimid-Einheit angesehen werden. Bei der CN<sub>2</sub>-Einheit N2 — C2 — N5 differieren die C — N-Abstände etwas mehr mit einem C — N-Abstand von 1,199(9) Å bei C2 — N2 und 1,247(8) Å bei C2 — N4. Die CN<sub>2</sub>-Einheit N2 — C2 — N5 zeigt deutlich unterschiedliche C — N-Abstände, deshalb kann man diese CN<sub>2</sub>-Einheit als Cyanamid-Einheit bezeichnen. Die beiden verlängerten C — N-Abstände der beiden CN<sub>2</sub>-Einheiten weisen dabei in Richtung des Aluminiumoktaeders. Eine Erklärungsmöglichkeit

dafür wäre die höhere Ionenladung von Aluminium. Erweitert man die Koordinationssphäre des Kohlenstoffatoms C3 der Cyanidgruppe auf ca. 3 – 4,5 Å so lässt sich die Umgebung der Cyanid-Einheit zeigen (Abbildung 9.1.1.6). Hier liegen die Eu1 — C3-Abstände zwischen ca. 3,02 - 3,498 Å und die Eu2 — C3-Abstände zwischen ca. 3,003 – 3,971 Å. Der Al4 — N4 — C3 Abstand beträgt 3,2453(3) Å und weicht mit 176,3(6) ° etwas von der Linearität ab. Der Abstand zum nächsten Aluminiumatom liegt bei ca. 4,502 Å. Im Rahmen der Strukturlösung war keine weitere Elektronendichte zu finden, die einen Hinweis auf ein weiteres N-Atom in diesem Hohlraum geben konnte, so dass hier von einer Cyanid-Gruppe ausgegangen werden musste. Der C3 — N4-Abstand dieser Cyanid-Gruppe liegt bei 1,21(1) Å und der Al4 — N4-Abstand liegt bei 2,038(6) Å. Der C — N-Abstand der Cyanid-Gruppe in Al(CN)<sub>3</sub> ist jedoch mit 1,163(3) Å [67] etwas kürzer als der C — N-Abstand in Eu<sub>3</sub>[AlF<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CN] (Tabelle 9.1.1.1). Betrachtet man jedoch den C — N-Abstand der Cyanid-Gruppe in der Struktur von AgCN so findet man hier C — N-Abstände von 1,112 – 1,257 Å in drei verschiedenen Strukturlösungen in der Raumgruppe R $\bar{3}m$  [68] – [70]. Dies wäre vergleichbar mit dem C — N-Abstand in der Struktur von Eu<sub>3</sub>[AlF<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CN]. Die Auswahl ob das N-Atom oder das C-Atom am Aluminium koordiniert, kann mit Röntgenstrukturanalyse nicht eindeutig geklärt werden, deswegen kann hier von einer Fehlordnung ausgegangen werden. In Tabelle 9.1.1.4 sind einige ausgewählte Atomabstände zusammengefasst und in Tabelle 9.1.1.3 sind die Atompositionen und isotropen Auslenkungsparameter von Eu<sub>3</sub>[AlF<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CN] gezeigt.

**Tabelle 9.1.1.1:** Al — N-Abstände und C — N-Abstände in Verbindungen mit Cyanid-Ionen.

Verbindung	Al — N-Abstand (Å)	C — N-Abstand (Cyanid) (Å)	
AlN	1,889 bis 1,903	-	[71]
Li <sub>3</sub> AlN <sub>2</sub>	1,88	-	[66]
Al(CN) <sub>3</sub>	2,020(2)	1,163(3)	[67]
Eu <sub>3</sub> [AlF <sub>2</sub> (CN <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CN]	1,949(4) und 1,926(5)	2,038(6)	

**Tabelle 9.1.1.2:** Einkristalldaten, Messparameter und Ergebnisse zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ .

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma
Gitterkonstanten ( $\text{\AA}$ )	a = 11,052(1) b = 10,160(2) c = 8,209(1)
Volumen ( $\text{\AA}^3$ )	921,3(2)
Z	4
Molmasse (g/mol)	666,97
Röntgenographische Dichte ( $\text{g/cm}^3$ )	4,809
Absorptionskoeffizient $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	20,282
F(000)	1172
Kristallgröße ( $\text{mm}^3$ )	0,12 x 0,12 x 0,14
Kristallbeschreibung	gelb, transparent
Einkristalldiffraktometer	Stoe IPDS
Monochromator	Graphit
Strahlung $\lambda$ ( $\text{\AA}$ )	0,71073
Messtemperatur (K)	293(2)
Messbereich ( $^\circ$ )	3,09 – 25,02
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13, -12 \leq k \leq 12, -9 \leq l \leq 9$
Anzahl der gemessenen Reflexe	8703
Anzahl der unabhängigen Reflexe	857
R(int)	0,0529
Absorptionskorrektur	numerisch mit X-Red, X-Shape
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate bzgl. $F^2$
Vollständigkeit bis $2\Theta = 25,02^\circ$	99,5 %
Daten / Beschränkungen / Parameter	857 / 0 / 88
Güte der Verfeinerung bzgl. $F^2$	1,047
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0172, wR_2 = 0,0387$
R-Werte (für alle Daten)	$R_1 = 0,0201, wR_2 = 0,0396$
Restelektronendichte ( $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ )	0,804 und -0,841

**Tabelle 9.1.1.3:** Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^3$ ) von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ .

	x	y	z	U(eq)
Eu(1)	0,5293(1)	0,5557(1)	0,2322(1)	0,0013(1)
Eu(2)	0,7541(1)	1/4	0,0824(1)	0,0012(1)
Al(1)	0,4228(2)	3/4	0,5795(2)	0,0011(1)
F(2)	0,5458(2)	0,6247(2)	0,5522(3)	0,0015(1)
N(2)	0,6854(5)	3/4	0,2652(6)	0,0016(1)
N(3)	0,6880(3)	0,3878(3)	0,3497(4)	0,0013(1)
N(4)	0,4856(5)	3/4	0,8129(7)	0,0017(1)
N(5)	0,3898(5)	3/4	0,3492(6)	0,0014(1)
N(6)	0,3466(3)	0,5226(3)	0,0257(5)	0,0016(1)
C(1)	0,2683(4)	0,4544(4)	0,0851(5)	0,0011(1)
C(2)	0,7849(6)	3/4	0,2068(8)	0,0013(1)
C(3)	0,5162(8)	3/4	0,9543(12)	0,0038(2)

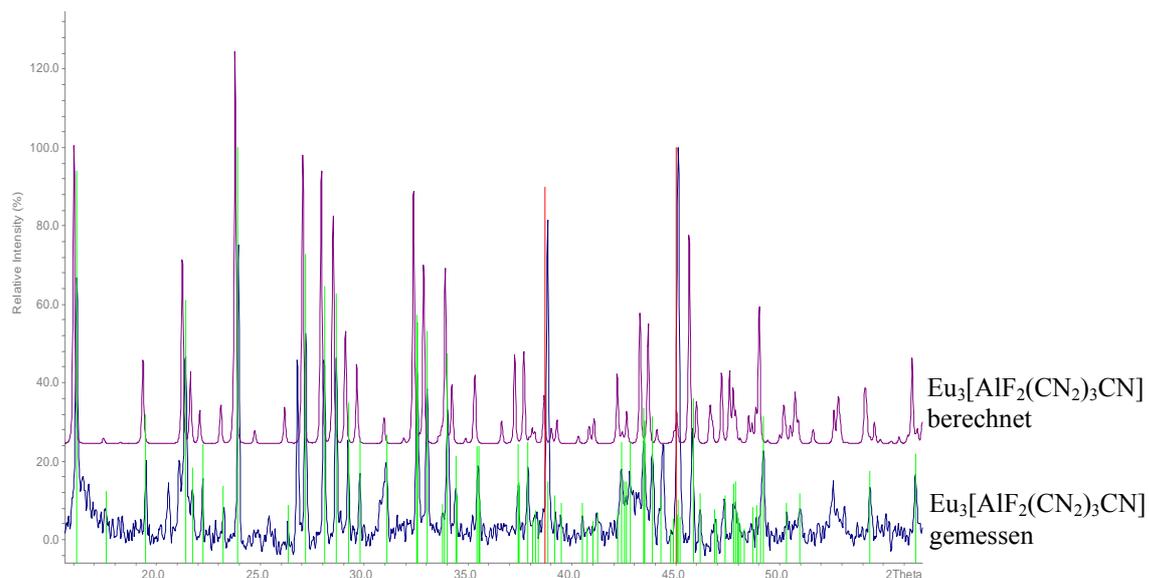
**Tabelle 9.1.1.4:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel ( $\sphericalangle$ , in  $^\circ$ ) in der Struktur von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ .

Eu(1) — N(2)	2,635(4)	Eu(2) — N(2)	2,688(5)
Eu(1) — N(3)	2,629(4)	Eu(2) — N(3)	2,703(4)
Eu(1) — N(4)	3,1307(10)	Eu(2) — N(4)	2,786(6)
Eu(1) — N(5)	2,682(4)		
Eu(1) — N(6)	2,645(4)	Eu(2) — N(6)	2,713(4)
Eu(1) — N(6)	2,658(4)		
Eu(1) — C(3)	3,020(8)		
Eu(2) — C(3)	3,003(9)	Eu(2) — C(3)	3,003(9)
Eu(1) — F(2)	2,679(3)	Eu(2) — F(2)	2,564(2)
Eu(1) — F(2)	2,725(3)		
Al(1) — N(4)	2,038(6)		
Al(1) — N(3)	1,949(4)		
Al(1) — N(5)	1,926(5)		
Al(1) — F(2)	1,876(3)		
N(4) — C(3)	1,21(1)		
N(6) — C(1) — N(3)	1,210(6); 1,237(6)	$\sphericalangle$ N(6) — C(1) — N(3):	177,7(5)
N(2) — C(2) — N(5)	1,199(9); 1,247(8)	$\sphericalangle$ N(2) — C(2) — N(5):	178,1(7)
C(3) — N(4) — Al(4)	1,21(1); 2,038(6)	$\sphericalangle$ C(3) — N(4) — Al(4):	176,3(6)
F(2) — Al(1) — F(2)	1,876(3); 1,876(3)	$\sphericalangle$ F(2) — Al(1) — F(2):	85,5(2)
F(2) — Al(1) — N(5)	1,876(3); 1,926(5)	$\sphericalangle$ F(2) — Al(1) — N(5):	91,1(2)
F(2) — Al(1) — N(3)	1,876(3); 1,949(4)	$\sphericalangle$ F(2) — Al(1) — N(3):	168,2(2)
N(5) — Al(1) — N(4)	1,926(5); 2,038(4)	$\sphericalangle$ N(5) — Al(1) — N(4):	171,0(2)

## 9.1.2

### Synthese und Pulverdiffraktometrie von $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$

Die Synthese von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$  erfolgte aus einem 1:2:1:4 molaren Gemenge aus  $\text{EuF}_3$ ,  $\text{EuF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$  und  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  (Ansatz: 1 mmol, Gesamtmasse: 0,8885 g). Das Gemenge wurde über 50 Stunden bei 650 °C in Kupferampullen erhitzt. Als Produkt wurde eine gelblich kristalline Verbindung erhalten deren Pulverdiffraktogramm in Abbildung 9.1.2 gezeigt ist. Der Vergleich mit dem aus der Kristallstruktur simulierten Diffraktogramm von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$  zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Indizierung des Pulverdiffraktogramms anhand von 51 Reflexen ergab eine primitive orthorhombische Elementarzelle mit den Gitterkonstanten  $a = 10,137(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,026(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,195(2) \text{ \AA}$  und einem Zellvolumen von  $916,1(5) \text{ \AA}^3$ . Diese Gitterkonstanten stimmten gut mit den Einkristalldaten von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$  überein (Tabelle 24). Das Entstehen von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$  ist vermutlich auf die ab ca. 650 °C einsetzende reduktive Wirkung von  $\text{CN}_2^{2-}$ -Ionen auf  $\text{Eu}^{3+}$  zurückzuführen.



**Abb. 9.1.2:** Berechnetes Diffraktogramm von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$  im Vergleich mit einem Pulverdiffraktogramm der Produkte der Reaktion eines 1:2:1:4 molaren Gemenge aus  $\text{EuF}_3$ ,  $\text{EuF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$  und  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  (rote Linien: Pulverdatenbankeintrag [45-1460] für LiF; grüne Linien: Indizierungslinien von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ ).

### 9.1.3

### IR-Spektroskopie von $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$

Die für Selten-Erd-Carbodiimide und Cyanamide typische breite und intensive Absorptionsbande ist hier in Form eines Doppelpeaks bei Wellenzahlen von 2033 und 2090  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Die Aufspaltung der Bande könnte von den beiden kristallographisch unterschiedlichen  $\text{CN}_2$ -Einheiten herrühren. Die für Cyanid Gruppen in Metallaten typische Valenzschwingung liegt bei 2080 – 2175  $\text{cm}^{-1}$  [72] und ist somit überlagert von der breiten Bande der asymmetrischen Valenzschwingung der  $\text{CN}_2$ -Einheiten. Eine wenig intensive und vierfach aufgespaltene Bande im Bereich von ca. 1220 – 1320  $\text{cm}^{-1}$  könnte der symmetrischen Valenzschwingung von Cyanamid-Einheiten zugeordnet werden, da die Carbodiimideinheiten in  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$  etwas asymmetrisch sind. Die Aluminium-Stickstoffschwingungen zeigen sich hier als sehr intensive und relativ schmale Banden bei 651 und 702  $\text{cm}^{-1}$  [73]. Die Deformationsschwingung der  $\text{CN}_2$ -Einheiten ist überlagert durch die Al-N-Bande bei 651  $\text{cm}^{-1}$ . Jedoch weist diese Bande zwei Schultern bei 613 und 633  $\text{cm}^{-1}$  auf, die den Deformationsschwingungen der  $\text{CN}_2$ -Einheiten zugeordnet werden könnten (siehe Tabelle 9.1.3).

**Tabelle 9.1.3:** IR-Schwingungsfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ .

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2^{2-})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CN}_2^{2-})$	$\delta(\text{CN}_2^{2-})$	Al-N-Schw.
$\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$	2090/2033	1319/1298/1255/1224	633/613	702/561

Abbildung 9.1.3 zeigt das Infrarotspektrum von ungewaschenem  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ .

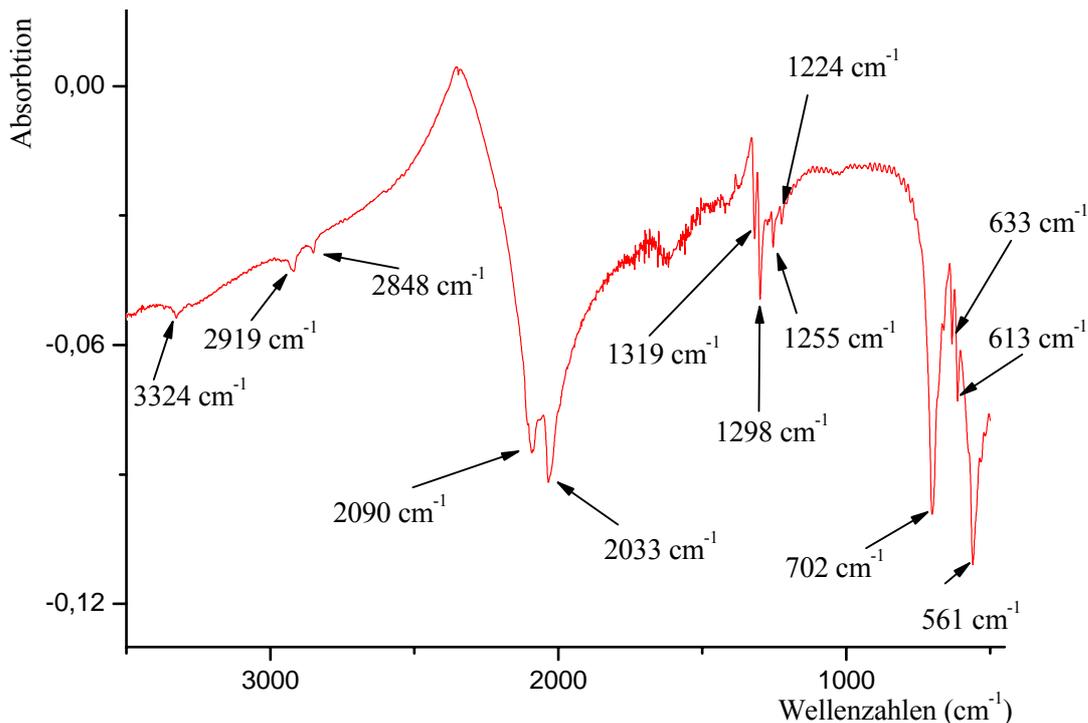


Abb. 9.1.3: Infrarot-Spektrum von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$  (KBr-Pressling).

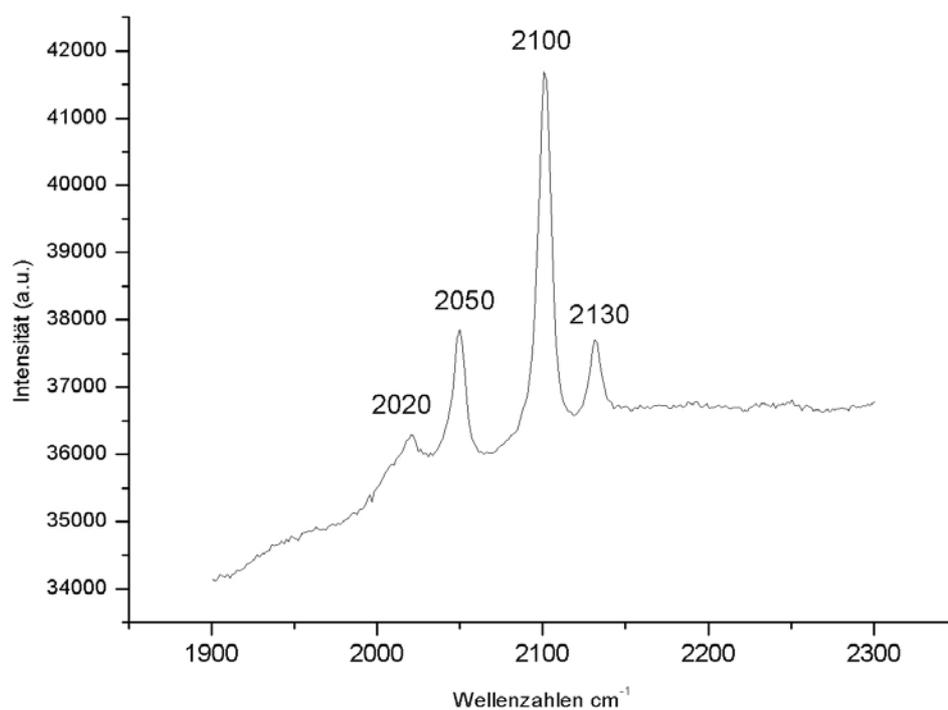
#### 9.1.4 Raman-Spektroskopie von $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$

Der Nachweis der Cyanid-Gruppe in der Struktur von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$  gelingt durch die Raman-Spektroskopie. Wie schon unter Kapitel 9.1.3 beschrieben, überlagern sich Schwingungsbanden der symmetrischen Valenzschwingung der Cyanid-Gruppe und der asymmetrischen Valenzschwingung der  $\text{CN}_2$ -Einheiten. Da die asymmetrische Valenzschwingung der  $\text{CN}_2$ -Einheiten Raman-inaktiv ist, aber die symmetrische Valenzschwingung der Cyanid-Gruppe Raman-aktiv ist, kann hier eine Unterscheidung vorgenommen werden. So gelang auch die Unterscheidung von Cyanid und Cyanamid in der Struktur von  $\text{Ba}_2(\text{CN}_2)(\text{CN})_2$  [74]. Das Raman-Spektrum von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$  (Abbildung 9.1.4) zeigt im Wellenzahlenbereich von  $2019 - 2131 \text{ cm}^{-1}$  vier Absorptionsbanden unterschiedlicher Intensität. Die intensivste Bande liegt bei  $2100 \text{ cm}^{-1}$ . Vergleicht man diese gemessenen Werte mit der symmetrischen Valenzschwingung von aliphatischen Cyanid-Gruppen (RA  $2234 - 2246 \text{ cm}^{-1}$ ) und an Aromaten gebundenen Cyanid-Gruppen ( $2234 - 2219 \text{ cm}^{-1}$ ) [75], so liegt hier eine relativ große Verschiebung hin zu geringeren Wellenzahlen bei  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ . Aber in Alkalicyaniden (Na – Cs) findet man Absorptionslinien der symmetrischen Valenzschwingung im Wellenzahlenbereich von  $2021 - 2089 \text{ cm}^{-1}$  [76]. In komplexen Cyaniden wie rotem ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) oder gelbem Blutlaugensalz ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )

findet man ähnlich wie bei der Valenzschwingung der Cyanid-Gruppe in  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$  aufgespaltene Banden im Bereich von  $2048 - 2133 \text{ cm}^{-1}$  [77].

**Tabelle 9.1.4:** Raman-Schwingungsfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ .

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2^{2-})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CN})$
$\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$	-	2020/2050/2100/2130



**Abb. 9.1.4:** Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ .

## 9.2 Die homoleptischen Tetracyanamidoaluminat

### $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$ bzw. $\text{LiSr}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$

#### 9.2.1 Die Kristallstruktur von $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$

Bei der Reaktion eines 1:2:1:4 molaren Gemisches aus  $\text{EuF}_3$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$  und  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  (Ansatz: 1 mmol, Gesamtmasse: 0,7598 g) wurden nach 50 Stunden bei 650 °C in Kupferampullen transparente orange Kristalle als Nebenprodukt gebildet. Die Strukturverfeinerung erfolgte in der Raumgruppe  $C2/c$  und ergab eine Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$ . In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten von  $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$ . Die Elementarzelle ist in Abbildung 9.2.1.1 dargestellt. Die weiteren Parameter der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 9.2.1.2 gegeben.

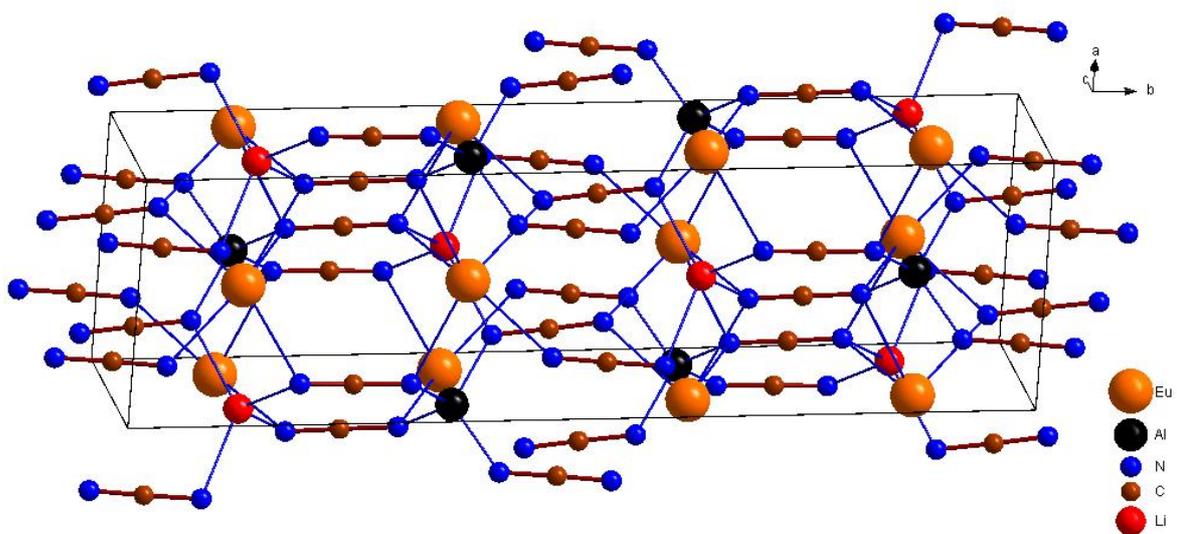


Abb. 9.2.1.1: Kristallstruktur von  $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$  mit Blick entlang der c-Achse.

Wie in Abbildung 9.2.1.1 zu erkennen ist verbinden Schichten von  $\text{CN}_2$ -Einheiten, die leicht gekippt zur b-Achse verlaufen, Metallschichten bestehend aus Europiumatomen, Aluminiumatomen und Lithiumatomen. Lithium- und Aluminiumatome sind von  $\text{CN}_2$ -Einheiten tetraedrisch umgeben. Die Unterscheidung ob in einem Tetraeder Lithium oder Aluminium eingebaut ist, gelang sowohl durch die Verfeinerung der Atome als auch anhand des Vergleichs der Metall-Stickstoffabstände in  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{AlN}$  bzw.  $\text{Li}_3\text{AlN}_2$ . In allen drei Verbindungen sind die Metallatome tetraedrisch von N-Atomen umgeben. In Tabelle 9.2.1.1

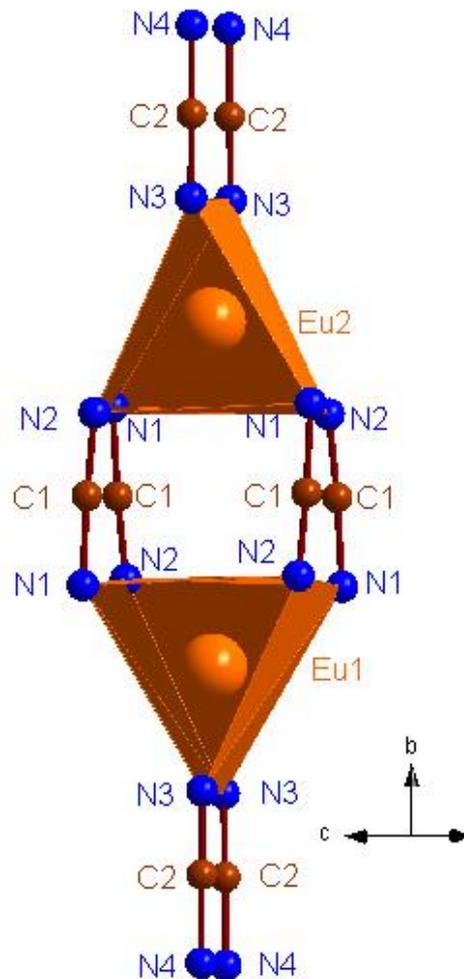
ist eine tabellarische Gegenüberstellung der verschiedenen Lithium- bzw. Aluminium-Stickstoff-Abstände angegeben.

**Tabelle 9.2.1.1:** Gegenüberstellung einiger Lithium- bzw. Aluminium-Stickstoff-Abstände zum Vergleich der Lithium bzw. Aluminium-Stickstoffabstandes in  $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$ .

Verbindung	Li — N-Abstand (Å)	Al — N-Abstand (Å)	[LIT]
$\alpha\text{-Li}_3\text{N}$	1,9406(2), 2,1199(1)		[78]
$\beta\text{-Li}_3\text{N}$	2,0902(2), 2,3441(1)		[78]
AlN		1,889 bis 1,903	[71]
$\text{Li}_3\text{AlN}_2$	2,15	1,88	[66]
$\text{Li}_2\text{CN}_2$	2,068(1)		[26]
$\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$	2,06(2), 2,26(1)	1,822(6), 1,841(5)	

In  $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$  betragen die Li — N-Abstand 1,9406(2) und 2,1199(1) Å während in  $\beta\text{-Li}_3\text{N}$  Li — N-Abstände von 2,0902(2) Å und 2,3441(1) Å vorliegen [78]. In der Struktur von Aluminiumnitrid findet man hingegen kürzere Al — N-Abstände. Diese liegen bei 1,889 — 1,903 Å [71]. Den direkten Vergleich zur Analyse von Li — N- bzw. Al — N-Abständen kann anhand der ternären Verbindung  $\text{Li}_3\text{AlN}_2$  durchgeführt werden. Zum Vergleich von Al — N-Abständen könnte auch  $\text{Li}_3\text{AlN}_2$  herangezogen werden, aber für  $\text{Li}_3\text{AlN}_2$  liegen nur sehr ungenaue Daten vor, da die Struktur aus Pulverdaten verfeinert wurde und auch keine Standardabweichungen vorliegen. In  $\text{Li}_3\text{AlN}_2$  sind  $\text{LiN}_4$ -Tetraeder über gemeinsame N-Atome mit  $\text{AlN}_4$ -Tetraedern verknüpft. Hier findet man ebenso längere Li — N-Abstände von 2,15 Å, während die kürzeren Al — N-Abstände bei 1,88 Å liegen [66]. In  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  ist Lithium tetraedrisch von Carbodiimideinheiten umgeben. Hier beträgt der Li — N-Abstand 2,068(1) Å [26]. In der  $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$ -Struktur von findet man bei den  $\text{Li}(\text{CN}_2)_4$ - bzw.  $\text{Al}(\text{CN}_2)_4$ -Tetraedern diese unterschiedlichen Li- bzw. Al — N-Stickstoffabstände. So findet man zwei verschiedene Li — N-Abstände von 2,06(2) und 2,26(1) Å in den  $\text{Li}(\text{CN}_2)_4$ -Tetraedern, während in den  $\text{Al}(\text{CN}_2)_4$ -Tetraedern ebenfalls zwei verschiedene aber verkürzte Al — N-Abstände von 1,822(6) und 1,841(5) Å vorliegen. In Tabelle 9.2.1.4 sind ausgewählte Bindungslängen gezeigt. In der Struktur von  $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$  befinden sich zwei kristallographisch unterschiedliche Europiumatome. Beide Eu-Atome sind trigonalprismatisch von zwei kristallographisch verschiedenen  $\text{CN}_2$ -Einheiten umgeben und scheinen auf den ersten Blick eine identische Umgebung zu haben. Tatsächlich unterscheiden sich aber

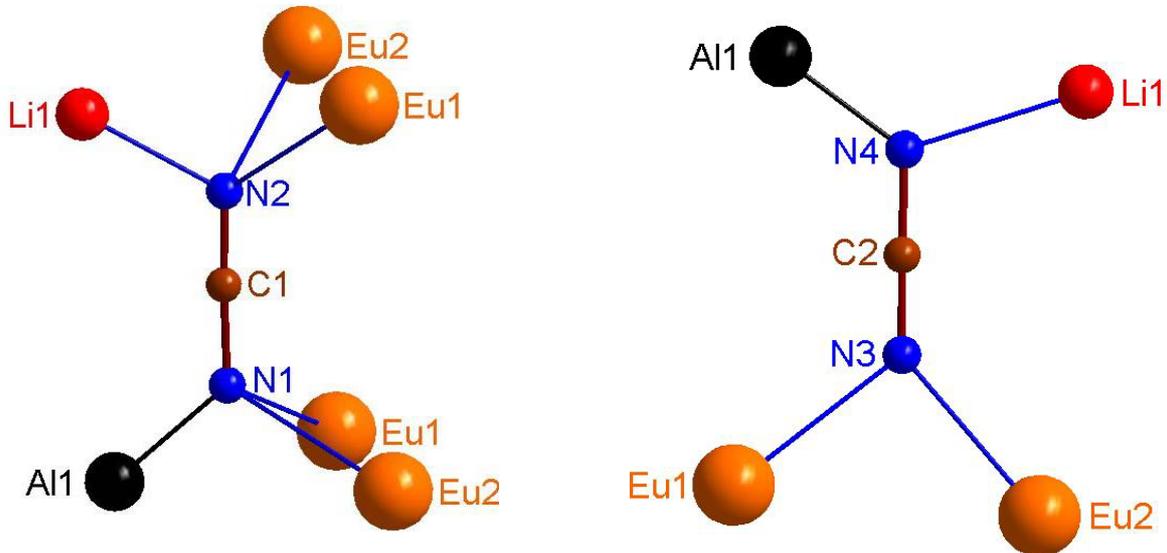
die Eu1 — N bzw. Eu2 — N Abstände etwas voneinander. Die Eu — Eu- bzw. Eu — Al und Eu — Li-Abstände betragen ca. 3,6 Å (Tabelle 9.2.1.2). Diese fast identischen Koordinationspolyeder von Eu1 bzw. Eu2 sind paarweise über vier kristallographisch gleiche CN<sub>2</sub>-Einheiten verknüpft (Abbildung 9.2.1.2).



**Abb. 9.2.1.2:** Verknüpfung der Eu1- und Eu2-Koordinationspolyeder in der Struktur von LiEu<sub>2</sub>[Al(CN<sub>2</sub>)<sub>4</sub>].

Entlang der [101]-Richtung ziehen sich Ketten aus eckenverknüpften Li- bzw. Al(CN<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Tetraeder, welche in Richtung der b-Achse ebenso wie die Eu-Koordinationspolyeder über vier kristallographisch gleiche CN<sub>2</sub>-Einheiten kantenverknüpft sind (Abbildung 9.2.1.4). In der Struktur von LiEu<sub>2</sub>[Al(CN<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] befinden sich zwei kristallographisch unterschiedliche CN<sub>2</sub>-Einheiten N1 — C1 — N2 und N3 — C2 — N4. Die CN<sub>2</sub>-Einheit N1 — C1 — N2 besitzt eine verzerrt trigonal-prismatische Umgebung (KZ 6) bestehend aus vier Eu-, einem Li- und einem Al-Atom. Die CN<sub>2</sub>-Einheit N3 — C2 — N4 hingegen zeigt eine verzerrt quadratisch planare Umgebung bestehend aus zwei Eu-, einem Li- und einem Al-Atom

(Abbildung 9.2.1.3). Man findet in der  $\text{CN}_2$ -Einheit  $\text{N1} - \text{C1} - \text{N2}$  einen Winkel von  $177,5(6)^\circ$ . Der  $\text{C1} - \text{N1}$ -Abstand beträgt  $1,26(1) \text{ \AA}$  während der  $\text{C1} - \text{N2}$ -Abstand mit  $1,18(1) \text{ \AA}$  deutlich kürzer ist.



**Abb. 9.2.1.3: Koordinationsumgebung der beiden kristallographisch unterschiedlichen  $\text{CN}_2$ -Einheiten.**

Ähnlich unterschiedliche  $\text{C} - \text{N}$ -Abstände findet man bei der  $\text{CN}_2$ -Einheit  $\text{N3} - \text{C2} - \text{N4}$ . Der  $\text{N} - \text{C} - \text{N}$ -Winkel liegt hier bei  $178,8(8)^\circ$  und man findet einen  $\text{N3} - \text{C2}$ -Abstand von  $1,192(8) \text{ \AA}$  und einen wesentlich längeren  $\text{C2} - \text{N4}$ -Abstand von  $1,258(8) \text{ \AA}$ . Aus diesen gravierenden unterschiedlichen  $\text{C} - \text{N}$ -Abständen der beiden  $\text{CN}_2$ -Einheiten kann man in diesem Fall die  $\text{CN}_2$ -Einheiten in der Struktur von  $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$  als Cyanamidgruppen bezeichnen. Verknüpft werden  $\text{Al}(\text{CN}_2)_4$ -Tetraeder und  $\text{Li}(\text{CN}_2)_4$ -Tetraeder über die Cyanamideinheit  $\text{N1} - \text{C1} - \text{N2}$ . Dabei zeigt der verkürzte  $\text{C1} - \text{N2}$ -Abstand auf die Lithiumatome, während der verlängerte  $\text{C1} - \text{N1}$ -Abstand auf die Aluminiumatome weist. Diese Tatsache konnte auch an der Koordinationsumgebung von Aluminium in  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$  gezeigt werden. In Abbildung 9.2.1.4 ist die Verknüpfung der  $\text{Al}(\text{CN}_2)_4$ - und der  $\text{Li}(\text{CN}_2)_4$ -Tetraeder über die Cyanamideinheit  $\text{N1} - \text{C1} - \text{N2}$  gezeigt. Die Verbindung der Koordinationspolyeder aller Metallatome ist in Abbildung 9.2.1.5 (links) dargestellt. Hier sind die Struktur motive entlang der b-Achse gezeigt.

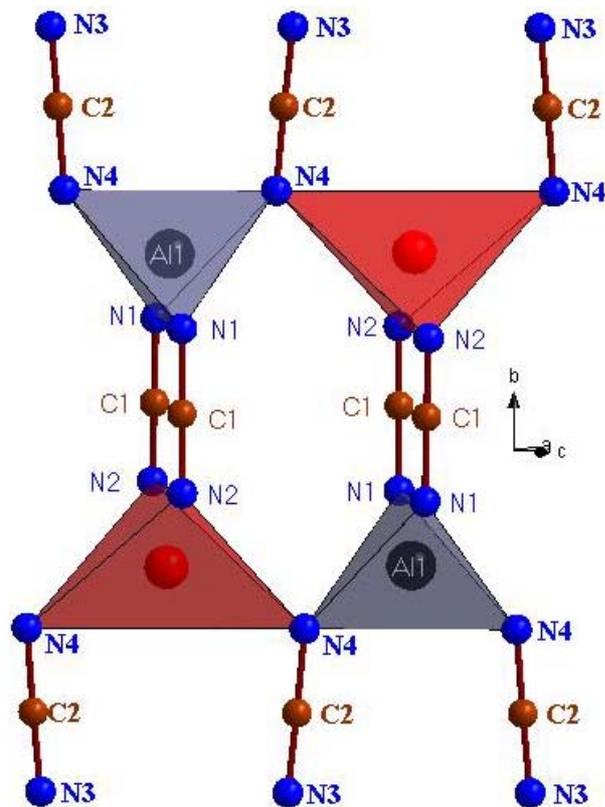


Abb. 9.2.1.4: Verknüpfung der  $\text{Li}(\text{CN}_2)_4$ - (rot) bzw.  $\text{Al}(\text{CN}_2)_4$ -Tetraeder (schwarz) in der Struktur von  $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$ , Aufsicht auf die  $(-101)$ -Ebene.

Das Bindeglied zwischen den Europiumatomen und den  $\text{Al}(\text{CN}_2)_4$ - bzw. der  $\text{Li}(\text{CN}_2)_4$ -Tetraedern ist hier die Cyanamideinheit  $\text{N}_3 - \text{C}_2 - \text{N}_4$ . Dreht man diese Abbildung um  $90^\circ$  mit der b-Achse als Drehachse so erhält man die in Abbildung 9.2.1.5 (rechts) gezeigte Ansicht auf die Verknüpfung der  $\text{Al}(\text{CN}_2)_4$ - und der  $\text{Li}(\text{CN}_2)_4$ -Tetraeder. Eine Gesamtansicht der Metallschichten in der abwechselnd trigonale Prismen der Europiumatome und  $\text{Al}(\text{CN}_2)_4$ - bzw. der  $\text{Li}(\text{CN}_2)_4$ -Tetraedern getrennt durch Schichten von Cyanamideinheit  $\text{N}_3 - \text{C}_2 - \text{N}_4$  zu erkennen sind, ist in Abbildung 9.2.1.6 gegeben. Entlang der  $[101]$ -Richtung befinden sich Stränge von eckenverknüpften Tetraedern die abwechselnd mit Li bzw. Al besetzt sind. Innerhalb der Metallschichten befinden sich Stränge der trigonal-prismatischen Umgebung von Europium in  $[101]$ -Richtung, die über Ecken mit den Li- bzw. -Al-Tetraedern verknüpft sind. Die so gebildeten Schichten aus Metall-Cyanamid-Koordinationspolyedern sind über die Cyanamideinheit  $\text{N}_3 - \text{C}_2 - \text{N}_4$  in Richtung der b-Achse verbunden.

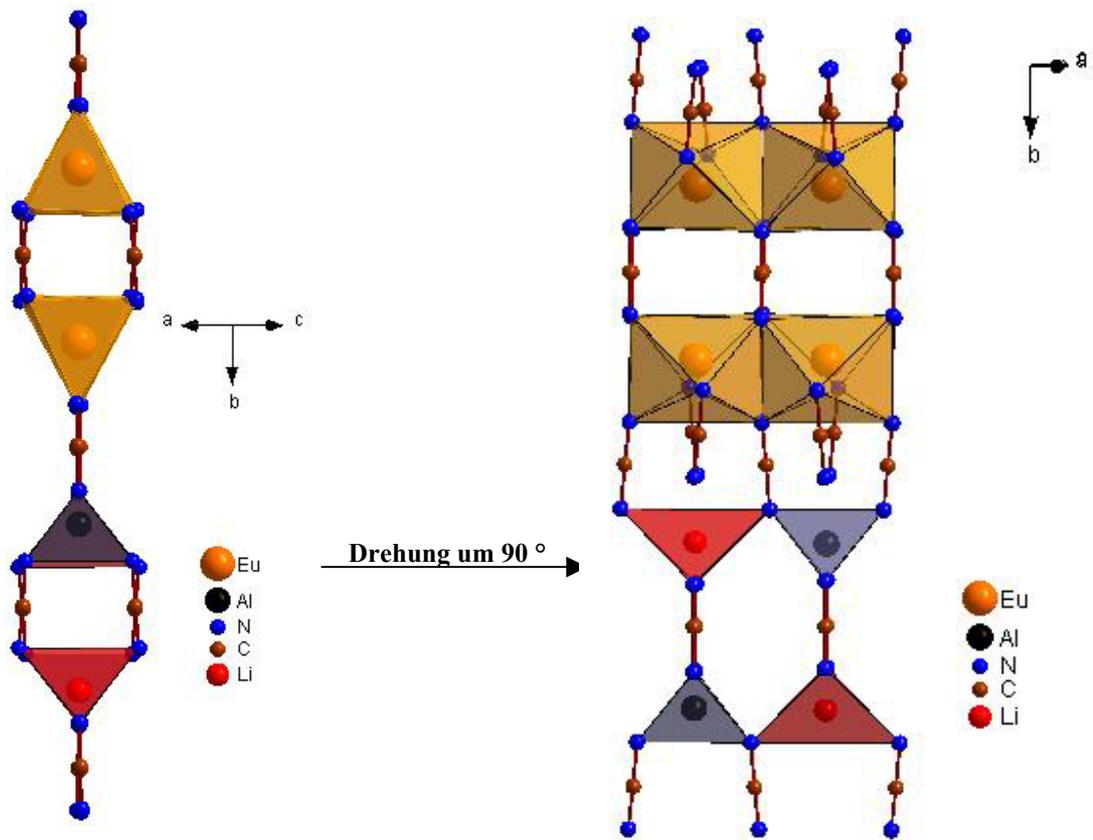


Abb. 9.2.1.5: Verknüpfung der verschiedenen Metallkoordinationspolyeder in  $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$  entlang der  $[101]$ -Richtung (links). Strukturausschnitt um  $90^\circ$  gedreht; Blick entlang der  $[-101]$ -Richtung (rechts).

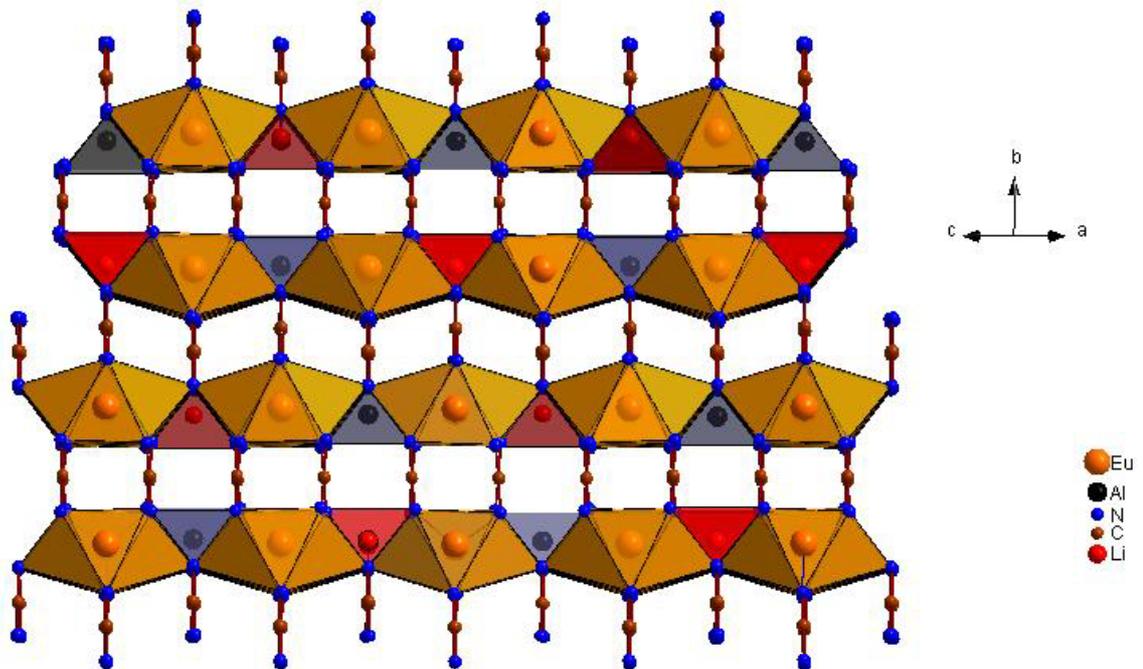


Abb. 9.2.1.6: Strukturausschnitt von  $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$ ; Aufsicht auf die  $(101)$ -Ebene.

**Tabelle 9.2.1.2:** Einkristalldaten, Messparameter und Ergebnisse zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$ .

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterkonstanten (Å)	$a = 7,224(2)$ , $b = 19,804(4)$ , $c = 7,226(2)$ $\beta = 119,47(3)^\circ$
Volumen (Å <sup>3</sup> )	900,0(4)
Z	4
Molmasse (g/mol)	497,96
Röntgenographische Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	3,675
Absorptionskoeffizient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	13,882
F(000)	888
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0,14 x 0,1 x 0,06
Kristallbeschreibung	orange, transparent
Einkristalldiffraktometer	Stoe IPDS
Monochromator	Graphit
Strahlung $\lambda$ (Å)	0,71073
Messtemperatur (K)	293(2)
Messbereich (°)	3,42 – 24,98
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8$ , $-23 \leq k \leq 23$ , $-8 \leq l \leq 8$
Anzahl der gemessenen Reflexe	4415
Anzahl der unabhängigen Reflexe	789
R(int)	0,0340
Absorptionskorrektur	numerisch mit X-Red, X-Shape
Vollständigkeit bis $2\Theta = 24,98^\circ$	98,6 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate bzgl. $F^2$
Daten / Beschränkungen / Parameter	789 / 12 / 75
Güte der Verfeinerung bzgl. $F^2$	0,981
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0220$ , $wR_2 = 0,0519$
R Werte (für alle Daten)	$R_1 = 0,0349$ , $wR_2 = 0,0543$
Restelektronendichte /e · Å <sup>-3</sup>	0,966 und -0,707

**Tabelle 9.2.1.3:** Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^3$ ) von  $\text{LiEu}_2\text{Al}(\text{CN}_2)_4$ .

	x	y	z	U(eq)
Eu(1)	0	0,3733(1)	3/4	0,0019(1)
Eu(2)	-1/2	0,3743(1)	1/4	0,0018(1)
Al(1)	0	0,3670(2)	1/4	0,0007(1)
N(1)	0,1199(9)	0,3147(3)	1,1294(9)	0,0012(1)
C(1)	0,1250(8)	0,2508(4)	1,1239(8)	0,0010(1)
N(2)	0,3663(9)	0,3087(3)	0,8855(9)	0,0013(1)
N(3)	-0,747(1)	0,4620(2)	-0,007(1)	0,0019(1)
C(2)	-0,766(1)	0,5219(3)	-0,022(1)	0,0014(1)
N(4)	-0,7820(9)	0,4148(3)	0,4654(9)	0,0019(1)
Li(1)	-1/2	0,369(1)	3/4	0,0021(4)

**Tabelle 9.2.1.4:** Ausgewählte Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ), Winkel ( $\angle$ , in  $^\circ$ ) und Multiplizitäten in der Struktur von  $\text{LiEu}_2\text{Al}(\text{CN}_2)_4$ .

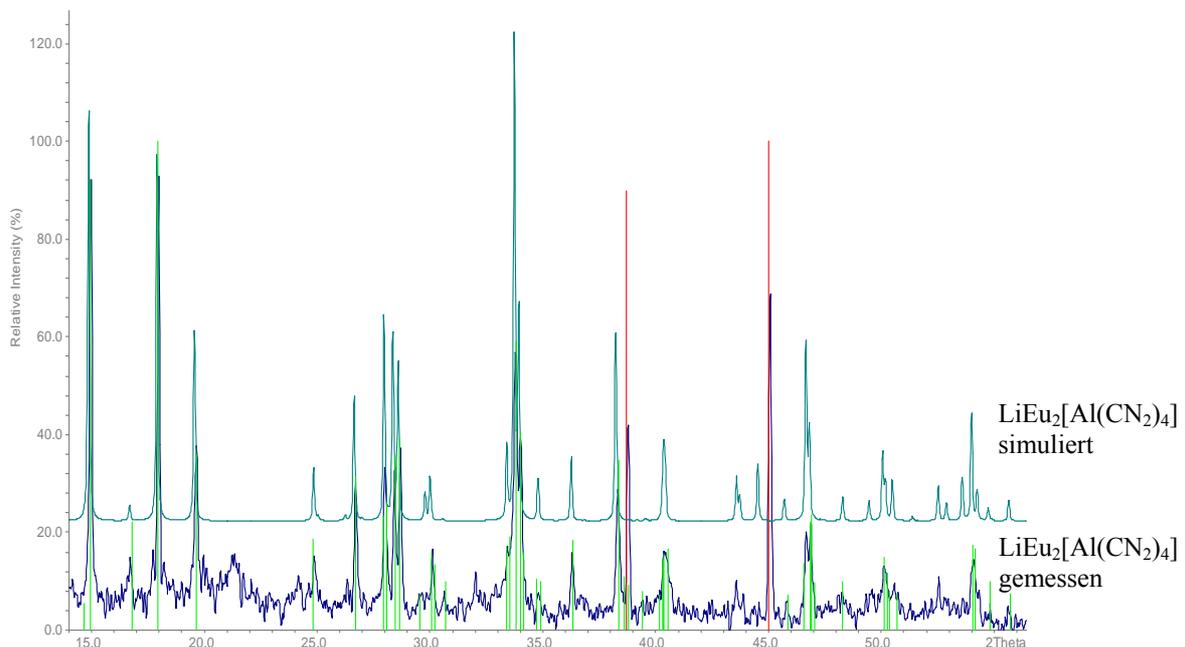
Eu(1)-Eu(2)	3,642(2)	Al(1)-N(1)	1,822(6) 2x
Eu(1)-Li(1)	3,613(1)	Al(1)-N(4)	1,841(5) 2x
Eu(2)-Li(1)	3,615(1)	Li(1)-N(2)	2,06(2) 2x
Eu(1)-Al(1)	3,615(1)	Li(1)-N(4)	2,26(1) 2x
Eu(2)-Al(1)	3,615(1)		
		C(1)-N(1)	1,27(1) 1x
Eu(1)-N(1)	2,697(6) 2x	C(1)-N(2)	1,18(1) 1x
Eu(1)-N(2)	2,655(6) 2x	C(2)-N(3)	1,192(8) 1x
Eu(1)-N(3)	2,524(6) 2x	C(2)-N(4)	1,258(8) 1x
Eu(2)-N(1)	2,709(6) 2x		
Eu(2)-N(2)	2,656(6) 2x	$\angle$ N(2)C(1)N(1)	177,5(6)
Eu(2)-N(3)	2,526(5) 2x	$\angle$ N(3)C(2)N(4)	178,8(8)

## 9.2.2 Syntheseweg und Pulverdiffraktometrie von $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$

Durch Festkörpermetathesereaktion von  $\text{EuF}_2$  mit  $\text{AlF}_3$  und  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis 2:1:4 konnte bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$  nach 50 Stunden Reaktionszeit in Kupferampullen (Reaktionsgleichung 9.2.2) ein orangerotes grobkristallines Pulver mit Einkristallen erhalten werden (Ansatz: 1 mmol, Gesamtmasse: 0,6795 g).



Das Pulverdiffraktogramm dieser Probe ist in Abbildung 9.2.2 dargestellt. Zum Vergleich ist ein theoretisches Diffraktogramm simuliert aus Einkristalldaten von  $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$  gezeigt. Der Vergleich zwischen theoretischem Diffraktogramm und dem des Reaktionsproduktes zeigt eine gute Übereinstimmung der Reflexe bis auf wenige Fremdreflexe geringer Intensität. So gelang auch eine Indizierung anhand von 41 einfach indizierten Linien in der Raumgruppe  $C2/c$ . Die berechneten Gitterkonstanten mit  $a = 7,257(2)\text{ \AA}$ ;  $b = 19,772(4)\text{ \AA}$ ;  $c = 7,120(2)\text{ \AA}$ ;  $\beta = 119,00(1)\text{ }^\circ$  und das Zellvolumen von  $893,6(5)\text{ \AA}^3$  sind gut vergleichbar mit den Gitterkonstanten der Einkristallstrukturanalyse (Tabelle 9.2.1.1).



**Abb. 9.2.2:** Simuliertes Diffraktogramm von  $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$  im Vergleich mit einem Pulverdiffraktogramm des Produktes das gemäß Reaktionsgleichung (9.2.2) entstanden war (rote Linien: Pulverdatenbankeintrag [45-1460] für LiF; grüne Linien: Indizierungslinien von  $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$ ).

### 9.2.3 Syntheseweg und Pulverdiffraktometrie von $\text{LiSr}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$

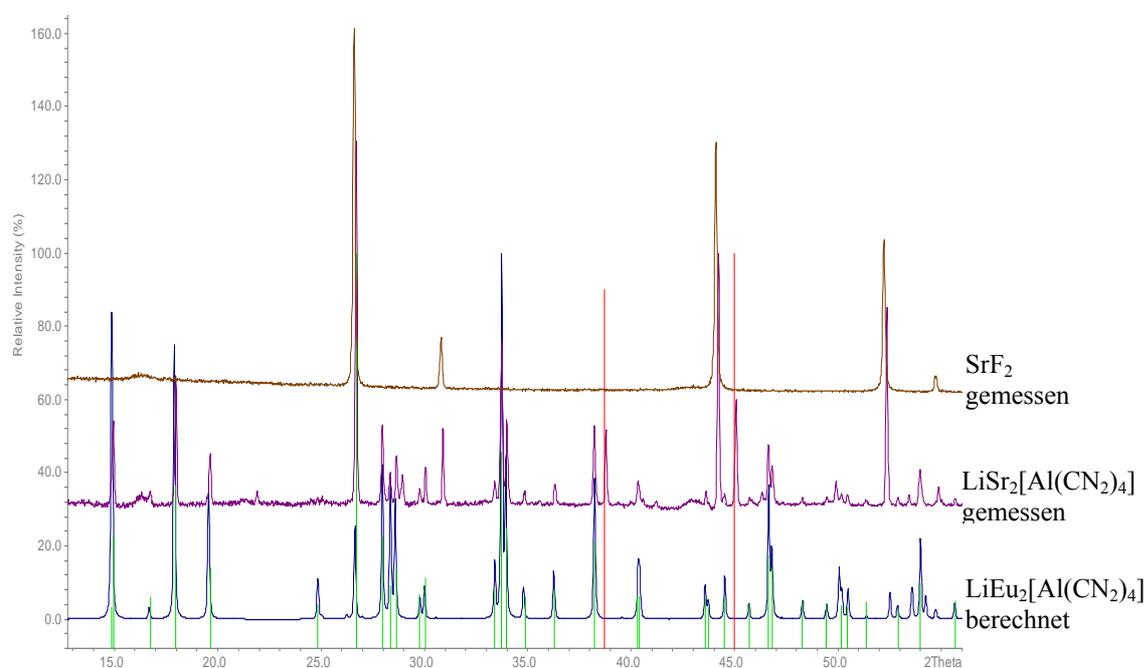
Ziel der folgenden Synthese war die Verbindung  $\text{LiSr}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$ , die isotyp zu  $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$  kristallisieren sollte. Interessant wäre auch die Bildung einer lithiumfreien Strontiumverbindung gewesen, die das komplexe Tetracyanamidoaluminatanion enthalten sollte. Deswegen wurde von Strontiumcarbodiimid und nicht wie in den bisherigen Synthesen von  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  als Carbodiimidquelle für die Festkörpermetathese ausgegangen. Strontiumcarbodiimid wurde durch Festkörpermetathesereaktion nach Gleichung (5.5.3) erhalten und enthielt aber noch  $\text{LiF}$ .



Das Gemisch aus  $\text{SrCN}_2$  und  $\text{LiF}$  wurde mit  $\text{AlF}_3$  nach Gleichung (9.2.3) in Kupferampullen bei Temperaturen von 600 bzw. 650 °C und einer Reaktionszeit von 50 Stunden im Simon-Müller Ofen umgesetzt (Ansatz: 1 mmol, Gesamtmasse: 0,7941 g).



Es wurden hellgraue kristalline Pulver erhalten. Abbildung 9.2.3 zeigt die Pulverdiffraktogramme von am Vakuum getrocknetem  $\text{SrF}_2$ , das Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes, welches bei 600 °C entstanden war und das aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm von  $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$ .



**Abb. 9.2.3: Berechnetes Diffraktogramm von  $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$  im Vergleich mit Pulverdiffraktogrammen von  $\text{SrF}_2$  und des Reaktionsproduktes nach Reaktionsgleichung (9.2.3) (rote Linien: Pulverdatenbankeintrag [45-1460] für  $\text{LiF}$ ; grüne Linien: Indizierungslinien von  $\text{LiSr}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$ ).**

Der Vergleich der Reflexe zeigt, dass SrF<sub>2</sub> als Metathesesalz entstanden war. Wenige Reflexe geringer Intensität zeigen nicht umgesetztes SrCN<sub>2</sub> an. Wie bei der isotyp kristallisierenden Verbindung LiEu<sub>2</sub>[Al(CN<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] gelang eine Indizierung mit 24 Reflexen in der Raumgruppe C2/c. Die Gitterkonstanten sind a = 7,239(1) Å, b = 19.822(3) Å, c = 7,236(3) Å, β = 119,36(1) ° mit ein Zellvolumen von V = 905,0(5) Å<sup>3</sup>. So kann davon ausgegangen werden, dass Gleichung 9.2.3 gültig ist und offenbar tatsächlich Li-Ionen aus LiF zur Bildung von LiSr<sub>2</sub>[Al(CN<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] ausgebaut wurden. In Tabelle 9.2.3 sind die Gitterkonstanten aus der Einkristallstrukturanalyse von LiEu<sub>2</sub>[Al(CN<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] mit den Gitterkonstanten der Indizierungen von LiEu<sub>2</sub>[Al(CN<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] und LiSr<sub>2</sub>[Al(CN<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] gegenübergestellt. Hier sind nur geringe Abweichungen in den Zellgrößen von LiEu<sub>2</sub>[Al(CN<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] und LiSr<sub>2</sub>[Al(CN<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] zu erkennen, was bei den annähernd gleichen Ionenradien von Eu<sup>2+</sup> (1,17 Å) bzw. Sr<sup>2+</sup> (1,18 Å) [79] zu erwarten war.

**Tab. 9.2.3:** Gitterkonstanten (Å), monokliner Winkel (°), Zellvolumen (Å<sup>3</sup>) und Anzahl der einfach indizierten Reflexe der Verbindungen LiM<sub>2</sub>[Al(CN<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (M = Eu, Sr) im Vergleich mit Einkristall-Gitterkonstanten von LiEu<sub>2</sub>[Al(CN<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (C2/c).

Verbindung	a	b	c	β	V	Zahl indizierter Reflexe
<i>LiEu<sub>2</sub>[Al(CN<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]</i>	7,224(2)	19,804(1)	7,226(2)	119,47(3)	900,0(4)	<i>Einkristall</i>
LiEu <sub>2</sub> [Al(CN <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]	7,257(2)	19,772(4)	7,120(2)	119,00(1)	893,6(5)	41
LiSr <sub>2</sub> [Al(CN <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]	7,239(1)	19.822(3)	7,236(3)	119,36(1)	905,0(5)	24

#### 9.2.4 IR-Spektroskopie von LiEu<sub>2</sub>[Al(CN<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]

Das Infrarotspektrum von LiEu<sub>2</sub>[Al(CN<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (Abbildung 9.2.4) zeigt eine aufgespaltene, intensive und breite Absorptionsbande bei Wellenzahlen von 2086 und 2035 cm<sup>-1</sup>, die der asymmetrischen Valenzschwingung von CN<sub>2</sub>-Einheiten zugeordnet werden kann. Im Bereich 1223 – 1318 cm<sup>-1</sup> sind vier dicht beieinanderliegende Schwingungsbanden der symmetrischen Valenzschwingung mittlerer Intensität zu erkennen. Die intensiven Absorptionsbanden bei 560 und 700 cm<sup>-1</sup> entsprechen dem Absorptionsbereich von Aluminium-Stickstoff-Schwingungen [73], wobei hier die Deformationsschwingung der Cyanamid-Einheiten überlagert werden. Dies ist zu erkennen an den Schultern bei 615 bzw. 634 cm<sup>-1</sup> (Tabelle 9.2.4).

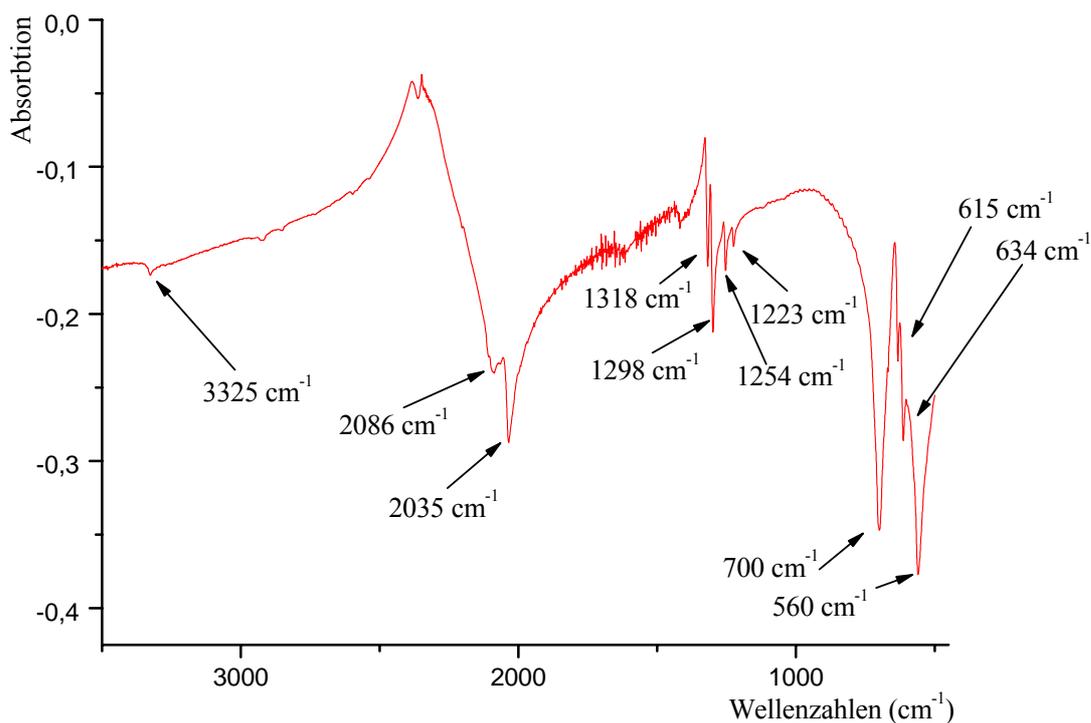


Abb. 9.2.4: Infrarotspektrum von  $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$  (KBr-Pressling).

Tabelle 9.2.4: IR-Schwingungsfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) von  $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$ .

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2^{2-})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CN}_2^{2-})$	$\delta(\text{CN}_2^{2-})$	Al-N-Schw.
$\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$	2086/2035	1318/1298/1254/1223	634/615	700/560

### 9.2.5 Vergleich der IR-Spektren von $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$ und $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$

Der Vergleich der beiden IR-Spektren von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$  und  $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$  zeigt, dass die Lage der Banden und auch die Intensitäten nahezu identisch sind (Tabelle 9.2.5). Nur ein signifikanter Unterschied ist in Abbildung 9.2.5 zu erkennen. Die Absorptionsbande von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$  (obere Kurve) bei  $2090 \text{ cm}^{-1}$  ist im Verhältnis zur benachbarten Absorptionsbande bei  $2033 \text{ cm}^{-1}$  intensiver als die entsprechende Bande des Infrarot-Spektrums von  $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$ . Möglicherweise ist die Überlagerung der Absorptionsbande der Cyanid-Valenzschwingung ein Grund dafür.

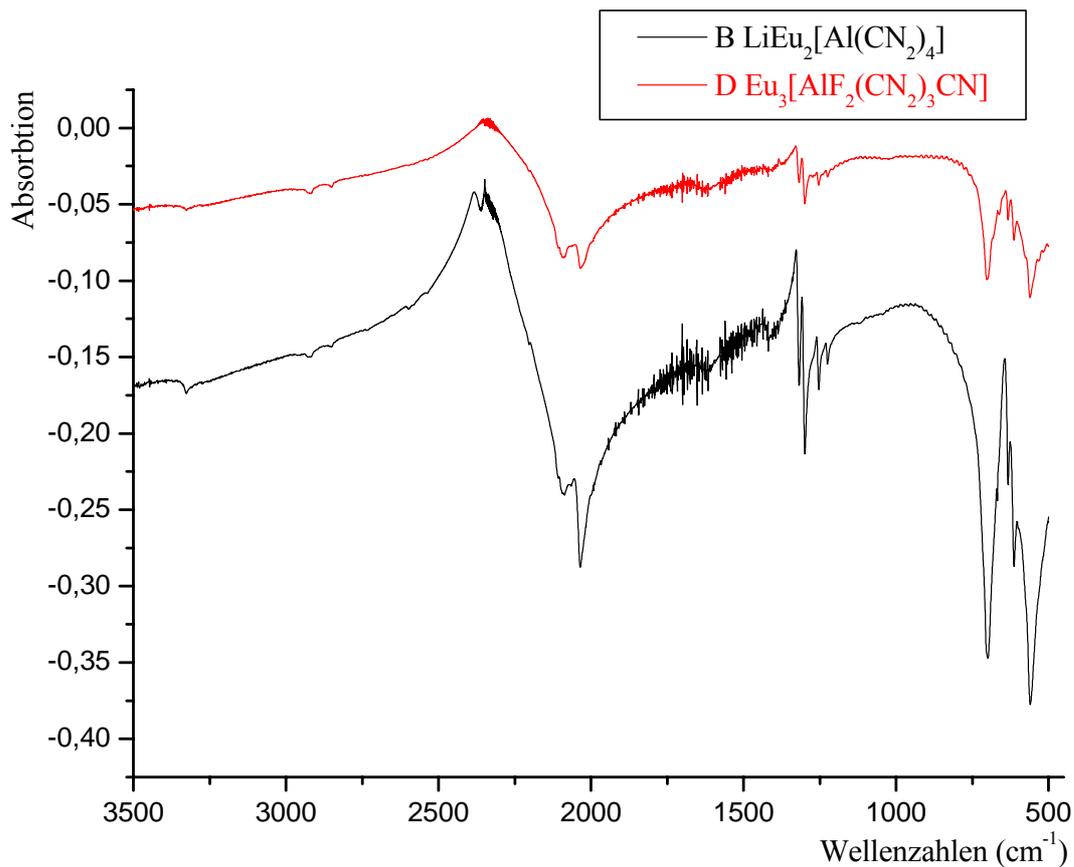


Abb.9.2.5: Vergleich der IR-Spektren von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$  (obere Kurve) und  $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$  (untere Kurve).

Tabelle 9.2.5: Vergleich der IR-Schwingungsfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) von  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$  und  $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$ .

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2^{2-})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CN}_2^{2-})$	$\delta(\text{CN}_2^{2-})$	Al-N-Schw.
$\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$	2090/2033	1319/1298/1255/1224	633/613	702/561
$\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$	2086/2035	1318/1298/1254/1223	634/615	700/560

Im Rahmen dieser Arbeit konnten durch das präparative Instrument der Festkörpermetathese Erdalkalicarbodimide (EA = Ca, Sr) aus den Erdalkalihalogeniden ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ) hergestellt werden, allerdings als Gemisch mit dem jeweiligen Metathesesalz  $\text{LiCl}$  oder  $\text{LiF}$  (Abschnitte 5.5). Dies war überraschend, da zumindest die Erdalkalifluoride als sehr stabil gelten. In späteren Versuchen konnte gezeigt werden, dass  $\text{CaCN}_2$  bzw.  $\text{SrCN}_2$  trotz Anwesenheit der jeweiligen Metathesesalze als Carbodiimid-Ionen-Spender ebenso eignen wie Lithiumcarbodiimid (Abschnitt 9.2.2). Die Fortführung der 1:1 molaren Reaktion von Selten-Erd-Trifluoriden mit Lithiumcarbodiimid ergab einige isotyp zu  $\text{LiPr}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$  kristallisierende Verbindungen  $\text{LiSE}_2\text{F}_3(\text{CN}_2)_2$  (SE = Sm, Eu und Gd). Auch konnten Reaktionsprodukte aufgeklärt werden für die analoge Reaktion der kleineren Selten-Erd-Trifluoride mit Lithiumcarbodiimid (Abschnitt 5.6). Ebenso überraschend war die Bildung von zwei Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{M}_2\text{Cl}_2\text{CN}_2$  (M = Sr, Eu) bei niedrigen Heiztemperaturen von 300 bzw. 400 °C (Abschnitte 4.1 und 4.2). Bisher war deren Präparation nur bekannt über die Azid-Cyanid-Route bei Temperaturen von 800 bzw. 880 °C [19]. Anknüpfend an die Festkörpermetathesereaktionen zur Präparation von Selten-Erd-Carbodiimiden ist es gelungen, mit der Präparation von  $\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$  die Lücke in der Reihe  $\text{SE}_2(\text{CN}_2)_3$  (SE = Ce – Lu) zu schließen. Auch wurde das dimorphe Verhalten von  $\text{Tm}_2(\text{CN}_2)_3$  aufgeklärt (Abschnitt 5.8). Die Klärung der Kristallstruktur der gemischtvalenten Verbindung  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  führte zu Untersuchungen der reduzierenden Wirkung von  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  auf  $\text{EuF}_3$  mittels Differenzthermoanalyse und Pulverdiffraktometrie. Mehrere Synthesewege durch Festkörpermetathesereaktionen die zu  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  führen, wurden gefunden. Durch Mößbauer-Spektroskopie konnte die Gemischtvalenz von  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  nachgewiesen werden (Abschnitt 6). Die 1:2 molare Reaktion von  $\text{LaF}_3$  und  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  führte zu einer neuen Verbindung der Zusammensetzung  $\text{LiLa}(\text{CN}_2)_2$ . Hier konnte die Struktur geklärt werden, und weitere Verbindungen des Typs  $\text{LiSE}(\text{CN}_2)_2$  (SE = Ce, Pr) konnten identifiziert werden (Abschnitt 7). Die thermische Zersetzung von  $\text{LiSE}(\text{CN}_2)_2$  (La, Ce) führte zu Einkristallen deren Messung die ersten binären Selten-Erd-Carbodiimidnitride der Zusammensetzung  $\text{SE}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  (La, Ce) ergaben. Hier wurden verschiedene Reaktionswege zur Synthese von  $\text{SE}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  (La, Ce) erschlossen. Eine unbekannt Sauerstoffquelle führte zur Verunreinigung der Reaktionspulver (Abschnitt 8). Die Präparationen mit  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{EuF}_2$ ,  $\text{EuF}_3$  und Lithiumcarbodiimid führte zu der neuen Verbindungsklasse der Cyanamidoaluminate. Es konnte eine Kristallstruktur geklärt werden, welche ein heteroleptisches Cyanamidoaluminat

mit der Zusammensetzung  $\text{Eu}_3[\text{AlF}_2(\text{CN}_2)_3\text{CN}]$  ergab. Hier konnte der Nachweis der Cyanid-Gruppe durch Raman-Spektroskopie erbracht werden. Die Orientierung der CN-Einheit bezüglich Aluminium konnte bei der Verfeinerung nicht eindeutig geklärt werden. Die Synthese gelang aufgrund der reduzierenden Wirkung von  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  auf  $\text{EuF}_3$  im Rahmen einer Metathesereaktion (Abschnitt 9.1). Anhand der Messung von Einkristallen konnte erstmalig ein homoleptisches Tetracyanamidoaluminat mit der Zusammensetzung  $\text{LiEu}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$  gefunden und die Struktur geklärt werden. Durch Festkörpermetathesereaktion wurde ein nahezu phasenreines Produkt erhalten. Auch konnte durch Einsatz von  $\text{SrCN}_2$  als Carbodiimidspender die isotyp kristallisierende Verbindung  $\text{LiSr}_2[\text{Al}(\text{CN}_2)_4]$  hergestellt werden (Abschnitt 9.2).

Im Verlauf dieser Arbeit war es nicht gelungen die noch unbekannt Verbindung  $\text{La}_2(\text{CN}_2)_3$  durch Festkörpermetathesereaktionen aus  $\text{LaF}_3$  und  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  bzw.  $\text{Na}_2\text{CN}_2$  zu erhalten. Hier bildeten sich andere neue Verbindungen. Der Einsatz anderer Carbodiimidquellen könnte hier entweder zu  $\text{La}_2(\text{CN}_2)_3$  oder anderen neuen Strukturen führen.

Die reduzierende Wirkung von  $\text{CN}_2$ -Einheiten könnte dazu genutzt werden Elemente in Verbindungen zu reduzieren, um so neue gemischt valente Verbindungen gezielt zu synthetisieren.

Interessant wäre die Synthese der reinen Verbindung  $\text{La}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$ . Möglicherweise bildet  $\text{La}_3(\text{CN}_2)_3\text{N}$  ein Wirtsgitter, welches nach Dotierung mit Cer, Europium oder Terbium technisch interessante Lumineszenzeigenschaften aufweist.

Die neuen Substanzklassen der heteroleptischen Cyanamidoaluminat und der homoleptischen Tetracyanamidoaluminat bieten die Grundlage zu umfangreichen Untersuchungen in denen durch Einsatz anderer Carbodiimidquellen für Metathesereaktionen zahlreiche neue Strukturen und auch dotierbare farblose Wirtsgitter erwartet werden können.

## 11

## Publikationsliste

- 1) Crystal Structures, Phase-Transition and Photoluminescence of Rare Earth Carbodiimides  
J. Glaser, L. Unverfehrt, L. Bettentrup, H. Heymann, G. Huppertz, T. Jüstel, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10455.
- 2) The Versatility of Solid State Metathesis Reactions From Rare Earth Fluorides to Carbodiimides  
L. Unverfehrt, J. Glaser, M. Ströbele, S. Tragl, K. Gibson, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 479.
- 3) The Many Faces of Rare Earth Carbodiimide Compounds  
L. Unverfehrt, J. Glaser, M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1957.
- 4) Refined Crystal Structure and Idealized Structure of Mixed-Valent  $\text{Eu}_4\text{F}_5(\text{CN}_2)_2$  Transition Possible  
L. Unverfehrt, M. Ströbele, J. Glaser, T. Langer, R. D. Hoffmann, R. Pöttgen, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 6010.
- 5) Solid state synthesis of homoleptic tetracyanamidoaluminates  
L. Unverfehrt, M. Kalmutzki, M. Ströbele und H.-J. Meyer, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 9921.

## 12

## Literaturverzeichnis

- [1] O. Diels, *Einführung in die organische Chemie*, Verlagsbuchhandlung J. J. Weber, Leipzig **1925**, 5. Auflage, 149.
- [2] S. T. King, J. H. Strobe, *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 1289.
- [3] M. Krott, X. Liu, B. P. T. Fokwa, M. Speldrich, H. Lueken, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2204.
- [4] L. Denner, P. Luger, J. Buschmann, *Acta Cryst.* **1988**, C44, 1979.
- [5] R. Srinivasan, *Dissertation* Eberhard-Karls-Universität Tübingen **2004**.
- [6] R. G. Pearson, *Chemical Hardness*, Wiley-VCH, Weinheim, New York **1997**.
- [7] U. Kunze, I.-P. Lorenz, *Gruppentheorie und Molekülsymmetrie, Skriptum zur Vorlesung* **1984**, 54.
- [8] H. J. Verweel, J. M. Bijvoet, *Z. Kristallogr.* **1938**, 100, 210.

- [9] O. Reckeweg, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **2003**, B 58, 1097.
- [10] M. Becker, J. Nuss, M. Jansen, *Z. Naturforsch.*, **2000**, B 55, 383.
- [11] O. Reckeweg, F. J. DiSalvo, *Z. Naturforsch.* **2008**, B 63, 530.
- [12] A. Perret, *Bl. Soc. Ind Mulhouse* **1933**, 99, 10.
- [13] H. Hartmann, W. Eckelmann, *Z. anorg. Chem.* **1948**, 257, 183.
- [14] U. Berger, W. Schnick, *J. Alloys Comp.* **1994**, 206, 179.
- [15] J. Glaser, L. Bettentrup, T. Jüstel, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 2954.
- [16] A. Harper, P. Hubberstey, *J. Chem. Res. (S)* **1989**, 194.
- [17] M. Becker, J. Nuss, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2505.
- [18] O. Reckeweg, F. J. DiSalvo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 177.
- [19] W. Liao, R. Dronskowski, *Z. für Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 496.
- [20] M. Neukirch, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8188.
- [21] R. Srinivasan, J. Glaser, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 479.
- [22] R. Srinivasan, M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3406.
- [23] X. Liu, M. Krott, P. Mueller, C. Hu, H. Lueken, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 3001.
- [24] L. Unverfehrt, J. Glaser, M. Ströbele, S. Tragl, K. Gibson, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 479.
- [25] Y. Ni, J. M. Hughes, A.N. Mariano, *Am. Mineralogist* **1993**, 78, 415.
- [26] M. G. Down., M. J. Haley; P. Hubberstey, R. J. Pulham, A. E. Thunder, *Inorg. Chem.* **1978**, 1978, 1407.
- [27] M. Becker, M. Jansen, *Solid State Sciences* **2000**, 2, 711.
- [28] W. Liao, R. Dronskowski, *Acta Crystallogr. E, Structure Reports Online* **2000**, 60, i124.
- [29] R. Dronskowski, *Z. für Naturforsch.*, **1995**, B 50, 1245.
- [30] X. Liu, A. Decker, D. Schmitz, R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 103.
- [31] X. Tang, H. Xiang, X. Liu, M. Speldrich, R. Dronskowski, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 4846.
- [32] X. Liu, L. Stork, M. Speldrich, H. Lueken, R. Dronskowski, *Chemistry - A European Journal* **2009**, 15, 1558.
- [33] M. Krott, X. Liu, B. P. T. Fokwa, M. Speldrich, H. Lueken, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2204.
- [34] X. Liu, M. A. Wankeu, H. Lueken, R. Dronskowski, *Z. Naturf.*, **2005**, B 60, 593.
- [35] M. Becker, M. Jansen, *Acta Crystallogr.* **2001**, 57, 347.
- [36] G. Baldinozzi, B. Malinowska, M. Rakib, G. Durand, *J. Mat. Chem.* **2002**, 12, 268.

- [37] M. Becker, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1639.
- [38] X. Liu, P. Müller, P. Kroll, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4259.
- [39] O. Reckeweg, T. Schleid, F. J. DiSalvo, *Z. Naturforsch.*, **2007**, B 62, 658.
- [40] J. Glaser, L. Unverfehrt, L. Bettentrup, H. Heymann, G. Huppertz, T. Jüstel, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10455.
- [41] Y. Hashimoto, M. Takahashi, S. Kikkawa, F. Kanamaru, *J. Solid State Chem.* **1995**, 114, 592.
- [42] R. Srinivasan, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 719.
- [43] J. Sindlinger, *Wissenschaftliche Arbeit*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen **2006**.
- [44] J. Glaser, H.-J. Meyer, *Angew. Chem.* **2008**, 47, 7547.
- [45] Y.-C. Wu, T.-N. Chen, C.-H. Chiu, C.-N. Mo, *J. Elektrochem. Soc.* **2010**, 157, 342.
- [46] *WinXPOW, Diffraktometersoftware, Version 1.2*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, 2001.
- [47] G. M. Sheldrick: *SHELX-97: Programmpaket zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen*, Göttingen, 1997.
- [48] K. Rajeshwar, E. A. Secco, *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 2620.
- [49] A. Nägele, K. Gibson, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1.
- [50] B. Wissmann, *Dissertation* Eberhard-Karls-Universität Tübingen **2001**.
- [51] M. Krings, M. Wessel, W. Wilsmann, P. Müller, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 2267.
- [52] G. Meyer, *Inorg. Synth.* **1989**, 25, 146,
- [53] W. Klemm, W. Döll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, 241, 233.
- [54] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie 2. Bd.*, **1978**, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1073, S. 1105.
- [55] B. Tanguy, J. Portier, M. Vlasse, M. Pouchard, *Bull. Soc.Chim.* **1972**, 3, 946.
- [56] W. Göpel, C. Ziegler, *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft Stuttgart Leipzig **1994**, 482.
- [57] S. Hüfner, P. Kienle, D. Quitmann, P. Brix, *Z. Physik* **1965**, 187, 67.
- [58] J. Röhler, G. Kaindl, *Solid State Comm.* **1980**, 36, 1055.
- [59] H. Grossholz, I. Hartenbach, G. Kotzyba, R. Pöttgen, H. Trill, B. D. Mosel, T. Schleid, *J. Solid State Chem.* **2009**, 112, 3071.
- [60] R. P. Hermann, F. Grandjean, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7005.
- [61] H. Lueken, *Magnetochemie, Teubner Studienbücher Chemie* **1999**, S. 38, 153, 273.
- [62] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, 2. Auflage* **1984**.

- [63] L. Unverfehrt, J. Glaser, M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1957.
- [64] B. Tanguy, M. Pezat, J. Portier, P. Hagenmüller, *Mat. Res. Bull.* **1971**, 6, 57.
- [65] T. Vogt, E. Schweda, J. P. Laval, B. Frit, *J. Solid State Chem.* **1989**, 83, 324.
- [66] R. Juza, F. Hund, *Z. anorg. Chem.* **1948**, 257, 13.
- [67] D. Williams, B. Pleune, K. Leinenweber, J. Kouvetakis, *J. Solid State Chem.* 2001, 159, 244.
- [68] O. Reckeweg, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57, 895.
- [69] G. A. Bowmaker, B. J. Kennedy, J. C. Reid, *Inorg: Chem.* **1998**, 37, 3968.
- [70] S. J. Hibble, S. M. Cheyne, A. C. Hannon, S. G. Eversfield, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1042.
- [71] H. Schulz, K. H. Thiemann, *Solid State Comm.* **1977**, 23, 815.
- [72] V. Urban, *Dissertation*, FU Berlin **2000**.
- [73] H. D. Lutz, N. Lange, H. Jacobs, B. Nöcker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 613, 83.
- [74] U. Berger, W. Milius, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 2075.
- [75] T. Visser, J. H. van der Maas, *J. Raman Spectroscopy* **1978**, 7, 278.
- [76] D. Durand, L. C. Scavarda do Carmo, F. Lüty, *Phys. Rev. B* **1989**, 39, 6096.
- [77] R. L. Frost, A. W. Musumeci, J. Boucaid, M. O. Adebajo, W. N. Martens, J. T. Kloprogge, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 1940.
- [78] A. Huq, J. W. Richardson, E. R. Maxey, D. Chandra, C. Wenming, *J. Alloys Compd.* **2007**, 436, 256.
- [79] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, A 32, 751.



Meine akademischen Lehrer waren:

E. Bayer, M. Brendle, H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel, G. Häfeling, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack, D. Krug, E. Lindner, I.-P. Lorenz, H. J. Meyer, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, V. Schurig, E. Schweda, F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, C. Ziegler

