

# In situ-Beobachtungen von Reaktionen des Ammoniaks mit Carbonaten

## Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen  
zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

2001

vorgelegt von

Bernd Wißmann

Tag der mündlichen Prüfung: 26.01.2001

Dekan:	Prof. Dr. H. Probst
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. J. Strähle
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Schweda

Die vorliegende Arbeit wurde von März 1998 bis Dezember 2000 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer

**Herrn Professor Dr. Joachim Strähle**

danke ich sehr herzlich für das Thema dieser Arbeit, seine ständige Gesprächsbereitschaft und die angenehmen Arbeitsbedingungen.

Danken möchte ich außerdem

**Herrn Professor Dr. Eberhard Schweda**

für viele Anregungen.



Ohne Hilfe geht es nicht.....

Sehr herzlich bedanken möchte ich mich bei:

dem ganzen AK Strähle für das angenehme Arbeitsklima,

Dr. U. Reusch für die Einführung in die Rietveldverfeinerung,

Dr. E. Gauch für das Korrekturlesen dieser Arbeit und seine Erläuterungen von  
T<sub>E</sub>X-Anwendungen,

Frau R. Raus für ihre Hilfe im Umgang mit Verwaltungsbehörden,

Herrn W. Bock für die Durchführung der Elementaranalysen,

Herrn D. Leßmann für seine Hilfe beim Kampf gegen widerspenstige Thermoele-  
mente und Platinbleche,

Frau D. Adam für die REM-Aufnahmen,

meinen Eltern und meiner Großmutter H. Dangel für die ständige Unterstützung  
während meiner Ausbildung.



*Für meine Eltern  
und  
für Nicole*



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Allgemeiner Teil</b>	<b>4</b>
2.1. In situ-Röntgenpulverdiffraktometrie . . . . .	4
2.1.1. Untersuchungen mit der HT-Kammer BÜHLER HDK 2.4 . . . . .	6
2.1.2. Die Phasenumwandlung des $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . . . . .	8
Diskussion der Phasenumwandlung . . . . .	9
<b>3. Diskussion und Ergebnisse</b>	<b>12</b>
3.1. In situ-Untersuchung der Reaktion von $\text{Li}_2\text{CO}_3$ mit Ammoniakgas . . .	12
3.2. Darstellung und Struktur von $\beta - \text{SrCN}_2$ . . . . .	14
3.2.1. Strukturbestimmung von $\beta - \text{SrCN}_2$ . . . . .	17
3.2.2. Beschreibung der Struktur von $\beta - \text{SrCN}_2$ . . . . .	17
3.2.3. Die Strukturen der Erdalkalicyanamide . . . . .	22
Diskussion der Strukturen von $\text{SrCN}_2$ . . . . .	23
3.2.4. Reaktionsverhalten des $\text{SrCO}_3$ . . . . .	24
3.2.5. Reaktionen von Magnesium-, Calcium-, und Bariumcarbonat mit Ammoniak . . . . .	28
Calciumcarbonat . . . . .	28
Magnesium- und Bariumcarbonat . . . . .	29
3.2.6. Strukturvergleich von Carbonaten und Cyanamiden der II. Hauptgruppe . . . . .	29
3.2.7. Erklärung des Reaktionsverhaltens der Erdalkalicarbonate . . .	29
3.3. Reaktionen von Seltenerdcarbonaten . . . . .	32

3.3.1.	Umsetzung von Lanthan(III)carbonat - Pentahydrat mit Ammoniak . . . . .	32
	Versuch der Strukturbestimmung von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ . . . . .	32
3.3.2.	Umsetzung von Neodymcarbonat-hydrat mit Ammoniak . . . . .	38
3.3.3.	Umsetzung von Praseodym(III)carbonat-hydrat mit Ammoniak	42
	Weitere bekannte Oxidcyanamide von Seltenen Erden . . . . .	47
3.4.	Reaktionsverhalten weiterer Carbonate . . . . .	48
3.5.	IR - Schwingungen von Cyanamiden . . . . .	49
<b>4.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>52</b>
4.1.	Verwendete Materialien . . . . .	52
4.2.	Synthesen . . . . .	53
4.2.1.	Darstellung von $\text{Li}_2\text{CN}_2$ . . . . .	53
	Darstellung in der HDK2.4 . . . . .	53
	Umsetzung von $\text{Li}_2\text{CO}_3$ mit Ammoniak im Ofen . . . . .	53
4.2.2.	Darstellung von $\beta - \text{SrCN}_2$ . . . . .	53
	Synthese in der HDK2.4 . . . . .	53
	Synthese von $\beta - \text{SrCN}_2$ im Ofen . . . . .	54
	Synthese von $\alpha - \text{SrCN}_2$ . . . . .	54
4.2.3.	Darstellung von $\text{CaCN}_2$ . . . . .	55
4.2.4.	Darstellung von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ . . . . .	55
	Synthese in der HDK2.4 . . . . .	55
	Darstellung von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ im Ofen . . . . .	55
4.2.5.	Darstellung von $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ . . . . .	55
	Synthese in der HDK2.4 . . . . .	55

Synthese von $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ im Ofen . . . . .	56
4.2.6. Darstellung von $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ . . . . .	56
Synthese in der HDK2.4 . . . . .	56
Darstellung von $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ im Ofen . . . . .	57
4.3. Physikalisch - Chemische Untersuchungen . . . . .	58
4.3.1. Röntgenographische Untersuchungen von Pulverproben . . . . .	58
4.3.2. Schwingungsspektren . . . . .	58
4.3.3. Rasterelektronenmikroskop . . . . .	58
4.3.4. Elementaranalysen . . . . .	58
4.4. Verwendete Rechenprogramme . . . . .	58
<b>5. Zusammenfassung</b>	<b>60</b>
<b>6. Anhang</b>	<b>62</b>
6.1. Cyanamidverbindungen . . . . .	62
6.2. Abkürzungsverzeichnis . . . . .	64
6.3. Energieminimierung . . . . .	64
6.3.1. Van der Waals - Kräfte . . . . .	65
6.3.2. Coulombkräfte . . . . .	66
6.3.3. Wasserstoffbrückenbindungen . . . . .	66
6.3.4. Torsionsenergie . . . . .	67
6.3.5. Druck . . . . .	67
6.4. Definition der R- Werte und Temperaturfaktoren . . . . .	67
6.4.1. Rietveldanalysen . . . . .	67
Pseudo-Voigt-Funktion . . . . .	68
Die Halbwertsbreite auf halber Höhe FWHM . . . . .	68
6.5. Beugungsdaten . . . . .	69

$\beta - \text{SrCN}_2$ . . . . .	69
$\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ . . . . .	70
$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ . . . . .	72
$\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ . . . . .	74

# 1. Einleitung

Carbonate sind sehr häufig in der Natur vorkommende Verbindungen. Vor allem Calciumcarbonat findet sich oft in Sedimentablagerungen. Es wird für eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten gebraucht. Die direkte Verwendung erstreckt sich beispielsweise über Putz- und Mauermörtel, Kalkfarben und die Rauchgasentschwefelung. Außerdem dient es als Ausgangsstoff zur Darstellung von Branntkalk, Pigmenten und keramischen Materialien. Ebenso groß ist die Anwendungsbreite von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Es wird in der Waschmittel- und Seifenindustrie, der Papierindustrie, der Textilindustrie, zur Darstellung von Gläsern und für viele weitere Synthesen verwendet.

Für die Weiterverarbeitung von chemischen Verbindungen im Allgemeinen und von Carbonaten im Speziellen, ist die Kenntnis des Reaktionsverhaltens der Substanzen von großer Bedeutung. In der vorliegenden Arbeit stand das Verhalten von verschiedenen Carbonaten bei der Umsetzung mit Ammoniak im Mittelpunkt des Interesses. In bestimmten Fällen entstehen dabei Cyanamide. Diese Cyanamide finden u.a. als Kunstdünger Verwendung, speziell das  $\text{CaCN}_2$  [1]. Die Verwendbarkeit des Calciumcyanamides als Düngemittel wurde 1901 entdeckt. In der Folge entstanden etliche Kalkstickstoff - Fabriken. Es war dies die erste industrielle Verwertung von Luftstickstoff zu Dünge Zwecken.

Heute sind etliche Darstellungsweisen des  $\text{CaCN}_2$  bekannt:



Bekannt ist auch ein Cyanid - Cyanamid - Gleichgewicht bei Bariumcyanamid, welches zwischen 500° C und 1000° C reversibel ist [8]:



Für Calciumcyanamid gilt dies oberhalb von 1160° C [9]. Erst bei dieser hohen Temperatur nimmt die Cyanidkonzentration zu.

Diese Reaktionen lassen sich z. T. auch auf die Darstellung anderer Metallcyanamide übertragen. Daneben sind aber auch noch andere Synthesewege bekannt. So die Darstellung aus Melamin ( $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$ ) und den Metallnitriden [28] oder aus Carbiden mit Ammoniak [24]. Neuerdings [58] wurde Silbercyanamid aus Silbernitrat und Cyanamid in wässriger Ammoniaklösung dargestellt.

Von allen bekannten Cyanamiden wird Kalkstickstoff ( $\text{CaCN}_2$ ) am häufigsten verwendet.

Der Einsatzbereich erstreckt sich neben der bereits erwähnten Funktion als Düngemittel, auch auf die Verwendung als Herbizid und Fungizid.

Außerhalb der Landwirtschaft wird Calciumcyanamid zur Entschwefelung von Roheisen [11], sowie in der chemischen Industrie zur Weiterverarbeitung zu Cyanamid, Melamin, Triazinen, Thioharnstoff und Guanidinen eingesetzt.

Bleicyanamid wird als Rostschuttpigment und in Spiegellacksystemen [12] verwendet. Alkalicyanamide spielen dagegen eher eine untergeordnete Rolle. Sie werden aber gelegentlich in der präparativen Chemie eingesetzt, da sie relativ stabil sind.

Um die idealen Temperaturbereiche für die Synthese von Cyanamiden zu erfassen, gibt es die Möglichkeit, Edukte und Produkte der Reaktion mittels verschiedener spektroskopischer oder röntgenographischer Methoden zu vergleichen. So erkennt man, ob eine Umsetzung stattgefunden hat oder nicht. In der vorliegenden Arbeit wurde dies häufig mittels IR-Spektroskopie gemacht.

Der Nachteil eines solchen Verfahrens ist, daß der eigentliche Reaktionsablauf oft im Verborgenen bleibt. Man hat aber seit einiger Zeit die Möglichkeit solche Reaktionsabläufe mittels sogenannter in situ-Beobachtungen genauer zu verfolgen. Dadurch

lassen sich auch eventuell auftretende Zwischenprodukte erkennen und charakterisieren. Für die Beobachtung der Reaktion von Carbonaten mit Ammoniak wurde hierfür die in situ-Röntgenpulverdiffraktometrie verwendet.

## 2. Allgemeiner Teil

### 2.1. In situ-Röntgenpulverdiffraktometrie

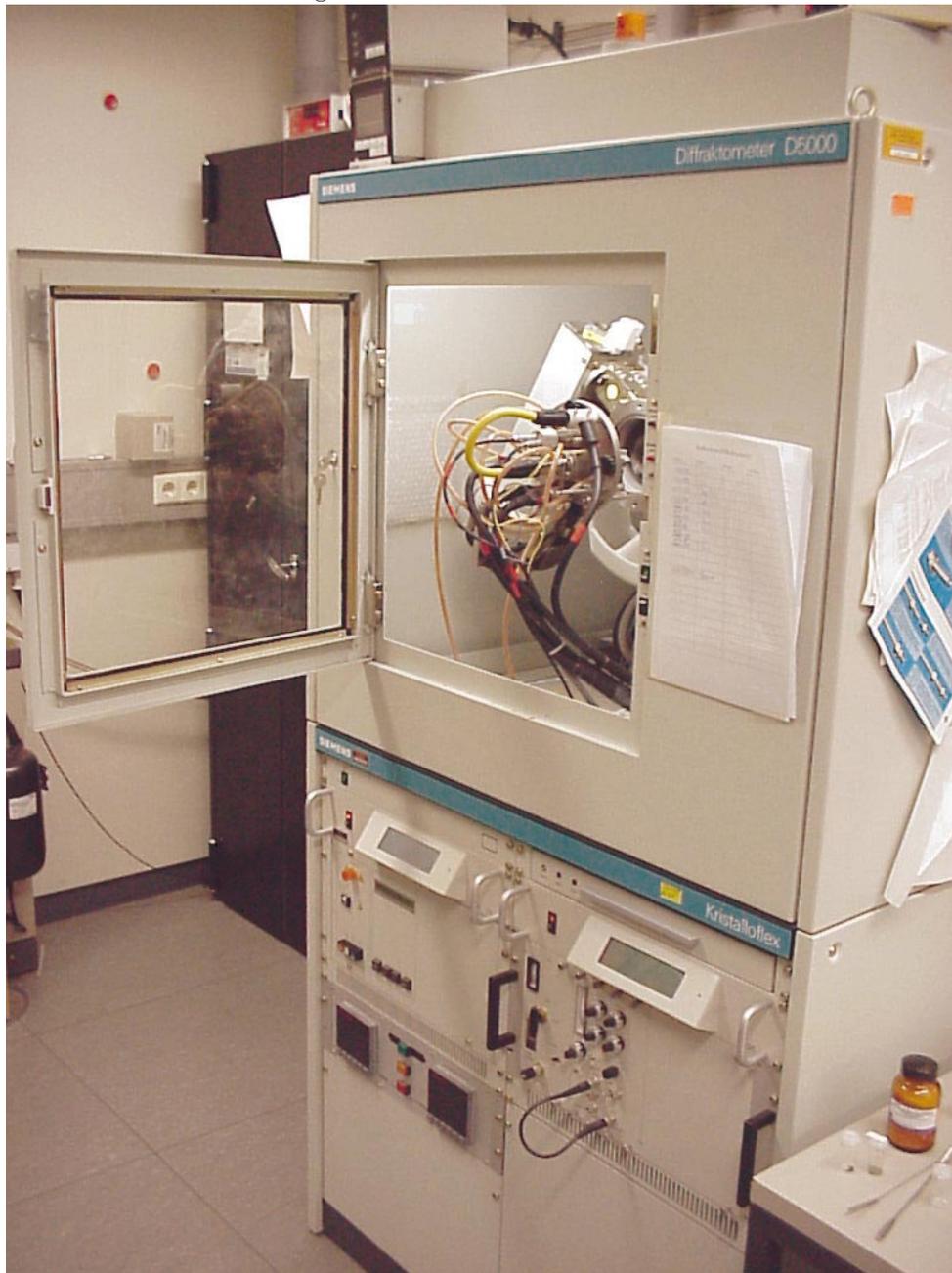
Als in situ-Röntgenpulverdiffraktometrie wird die Untersuchung von Beugungsdiagrammen von kristallinen Pulvern bezeichnet. Die Diagramme werden temperatur-, zeit-, und bei Bedarf auch druckabhängig aufgenommen. Besonders gut können Festkörper-Gas-Reaktionen verfolgt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten von verschiedenen Carbonaten gegenüber Ammoniakgas studiert.

Qualitative in situ Untersuchungen wurden an einem Pulverdiffraktometer D 5000 (Abb. 1) der Firma SIEMENS (heute BRUCKER-AXS) in Bragg-Brentano-Fokussierung durchgeführt. Dabei wird der Röntgenstrahl über eine Divergenzblende auf die Probe geleitet. Dort werden die Strahlen gemäß den Braggschen Reflexionsbedingungen gebeugt. Anschließend gelangen sie durch eine weitere Blende zum Detektor. Hierfür wurde ein ortsempfindlicher Detektor verwendet, durch den es möglich ist die gebeugte Strahlung in einem Winkelbereich von  $6^\circ$  zu registrieren. Dadurch werden relativ kurze Meßzeiten erreicht.

Für die Rietveld-Verfeinerung von  $\text{SrCN}_2$  [15] wurde am D5000 eine Meßanordnung mit Parallelstrahloptik gewählt. Hierbei wurde das vorher erwähnte erste Blendensystem durch einen Göbelspiegel ersetzt. Dieser besteht aus sich abwechselnden Schichten von Nickel und Kohlenstoff. Als Detektor wurde in diesem Fall nicht ein linearer PSD, sondern ein Szintillationszähler verwendet. Dadurch verlängert sich jedoch die Meßdauer.

Durch den Göbelspiegel wird ein sonst fast unvermeidlich auftretender Höhenfehler vermieden. Dieser entsteht durch unterschiedliche Höhen der Proben, durch eine temperaturabhängige Wölbung des Platinbandes und durch eine Volumenänderung der Probe während der Reaktion. Außerdem trägt das im nächsten Abschnitt beschriebene Korundplättchen ebenfalls zum Höhenfehler bei. Dadurch werden die Reflexe der Proben verschoben und machen eine Indizierung unmöglich.

Abbildung 1: Pulverdiffraktometer D 5000 von Siemens



Für den Höhenfehler der Probe gilt:

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

mit :

S = Probenhöhenfehler

R = Goniometerradius

### 2.1.1. Untersuchungen mit der HT-Kammer BÜHLER

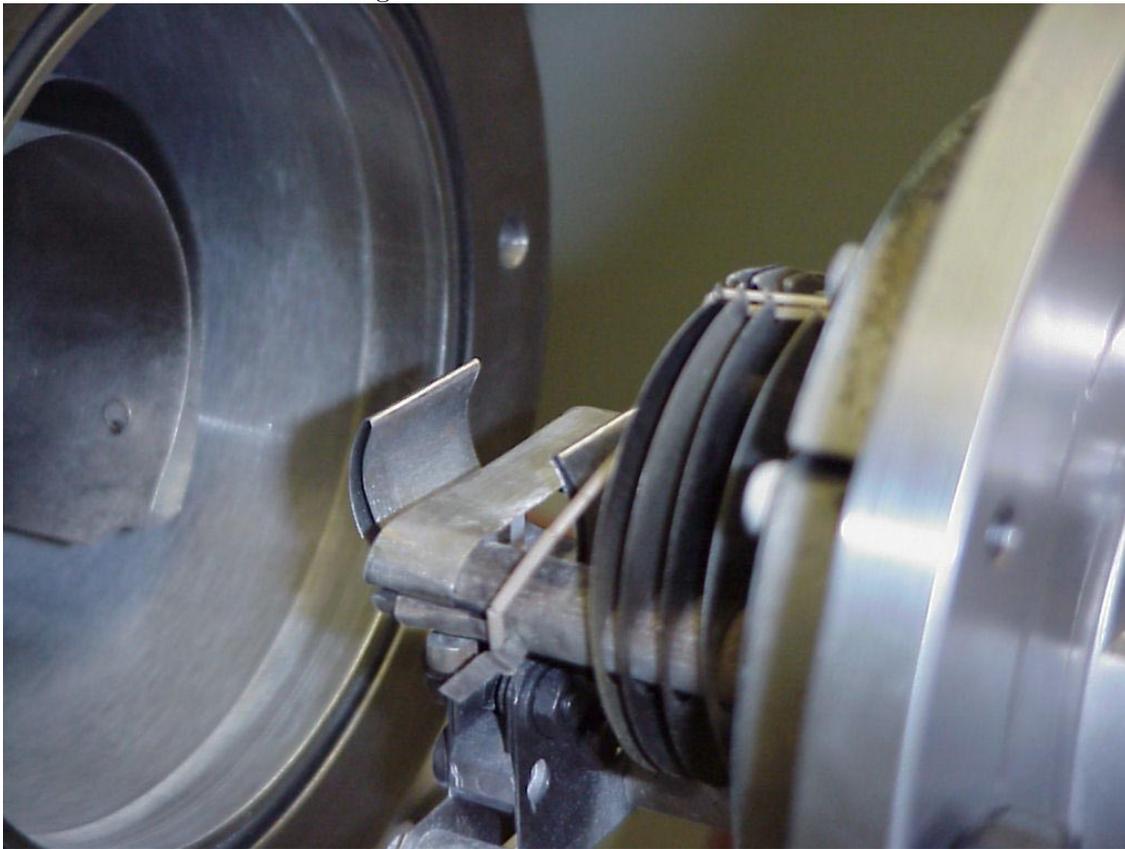
#### HDK 2.4

Die Hochtemperaturkammer HDK 2.4 ist eine Heizkammer, die bis zu einer Heiztemperatur von 2400 ° C betrieben werden kann. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Heizband und die Umgebungsheizung jeweils aus Platinmetall verwendet. Dies beschränkt die Verwendung der HDK 2.4 auf maximal 1600 ° C. Wird mit oxidativen Reaktionsgasen gearbeitet, so reduziert sich die maximal mögliche Betriebstemperatur auf ca. 1300 ° C. Wie in der Abbildung 2 zu sehen ist, wird die Umgebungsheizung als gebogenes Blech um das Platinband herumgeführt. Der Raum direkt über dem Heizband bleibt frei, um eine Beleuchtung der Probe mit dem Röntgenstrahl zu ermöglichen.

Die HDK 2.4 bietet drei verschiedene Heizarten an. Sowohl das Platinband als auch die Umgebungsheizung können unabhängig voneinander einzeln benutzt werden. Bei den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Darstellungen wurden ausschließlich beide Heizungen verwendet. Das Reaktionsgas gelangt dadurch schon vorgewärmt zum Ausgangsprodukt. Auf diese Weise wird eine bessere Anpassung der Reaktion unter die Bedingungen des Heizofens erreicht und die Reproduktion des Syntheseweges im Ofen wird erleichtert.

Um bei höheren Temperaturen eine Reaktion des Platinbandes mit dem Edukt zu vermeiden, wurde bei allen Synthesen stets ein Korundplättchen mit einer Schichtdicke von 0.25 mm als Unterlage verwendet. Dieses verhält sich bei den beschriebenen Reaktionstemperaturen sowohl gegenüber dem Platinband als auch gegenüber den Edukten und Produkten inert.

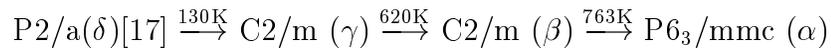
Abbildung 2: HT-Kammer BÜHLER HDK 2.4



Die in situ-Pulverdiffraktometrie eignet sich hervorragend zur Aufklärung von Phasenumwandlungen. Im folgenden Abschnitt soll dies anhand des Natriumcarbonates gezeigt werden.

### 2.1.2. Die Phasenumwandlung des $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Von wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sind vier Phasen bekannt [16]:



Mit Hilfe der Reaktionskammer HDK2.4 konnte der Phasenübergang  $\gamma$ - [18] nach  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [21] beobachtet werden. Abbildung 3 zeigt ein kontinuierliches Zusammenlaufen verschiedener Reflexe. Die Substanz wurde zuerst bei Raumtemperatur vermessen. Hierbei handelte es sich noch um das kristallwasserhaltige  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Dieses verliert bis  $104^\circ \text{C}$  alle zehn eingelagerte Wassermoleküle. Die zweite Messung wurde deshalb bei  $150^\circ \text{C}$  gemacht. So wurde eine Reflexveränderung durch  $\text{H}_2\text{O}$  - Abspaltung vermieden. Ab  $150^\circ \text{C}$ , wurde die Substanz kontinuierlich in 20 K Schritten auf 873 K aufgeheizt und danach in ebenfalls 20 K Schritten abgekühlt.

## Diskussion der Phasenumwandlung

Über 763 K existiert die hexagonale Phase des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Diese ist bis zum Schmelzpunkt des Natriumcarbonates (1123 K) stabil. Zwischen 620 und 763 K besteht eine monokline Phase (C2/m). In Tabelle 1 sind die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase [19] einander gegenüber gestellt.

In Abbildung 4 sind die beiden Strukturen miteinander verglichen. Unter 620 K entsteht die  $\gamma$ -Phase mit einer modulierten Struktur [20]. Da das Verhältnis der Translationsperiode von Grund- und Teilstruktur nicht rational ist, hat man es mit einer inkommensurablen Phase zu tun.

Der Kohlenstoff des Carbonations liegt auf der Spiegelebene. Allerdings führt er Translationsbewegungen um seine Ruhelage aus. Dasselbe gilt auf für ein Sauerstoffatom. Die beiden anderen O-Atome liegen außerhalb der Spiegelebene und führen ebenfalls Schwingungen um ihre Ruhelage aus. Dadurch können im Diffraktogramm Satellitenreflexe entstehen und entlang der O-O-Achse eine Elektronendichte vortäuschen, die tatsächlich nicht existent ist.

Tabelle 1: Vergleich von  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$

$\alpha$ - Phase	Wyckoff-Position	$\beta$ - Phase	Wyckoff-Position
Na(1)	0, 0, 0	Na(1)	0, 0, 0
Na(2)	0, 0, 1/2	Na(2)	0, 0, 1/2
Na(3)	2/3, 1/3, 3/4	Na(3)	x, 1/2, z
C	2/3, 1/3, 1/4	C	x, 1/2, z
O	x, -x, 1/4	O(1)	x, y, z
O	x+y, 1/2, 1/4	O(2)	x, 1/2, z

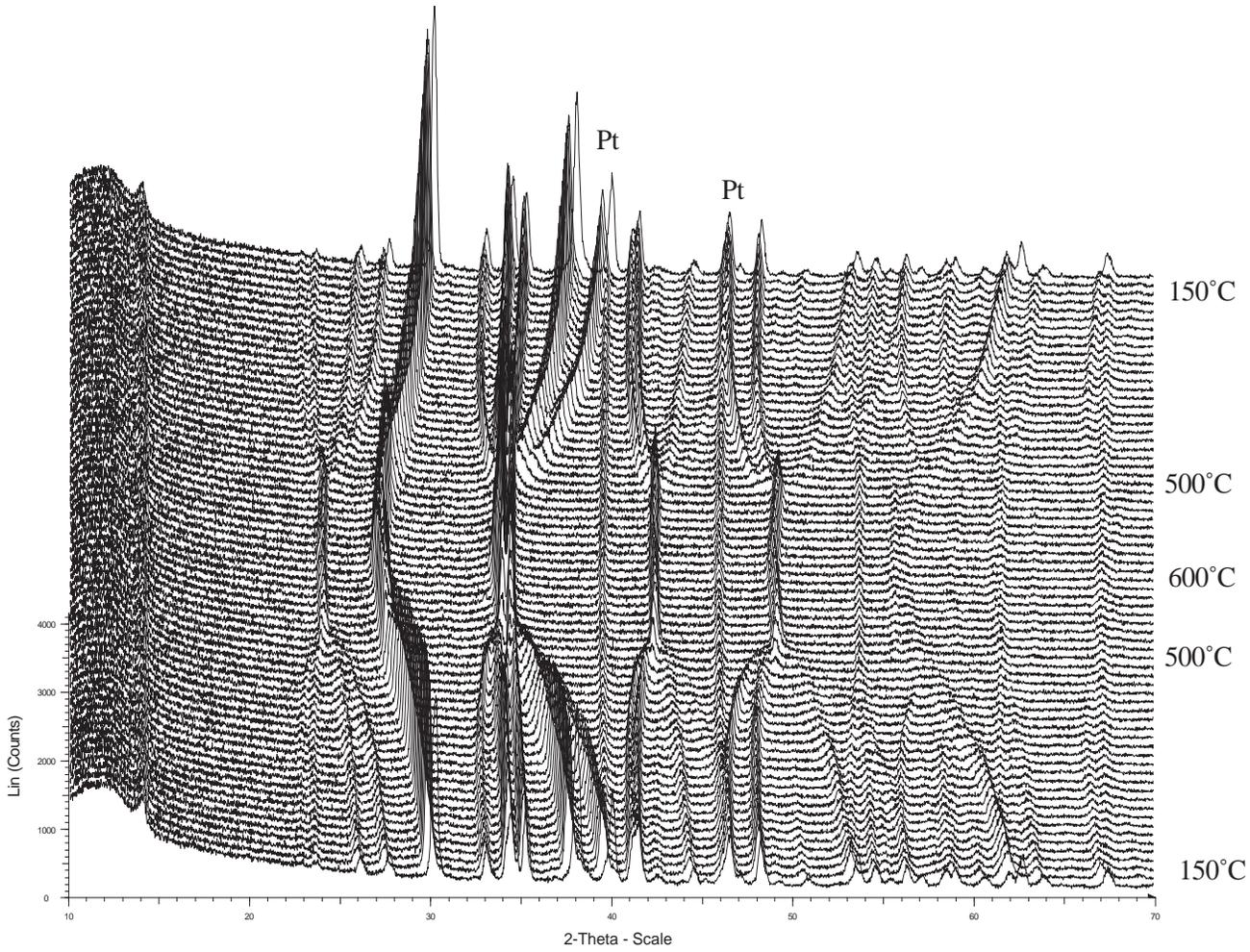
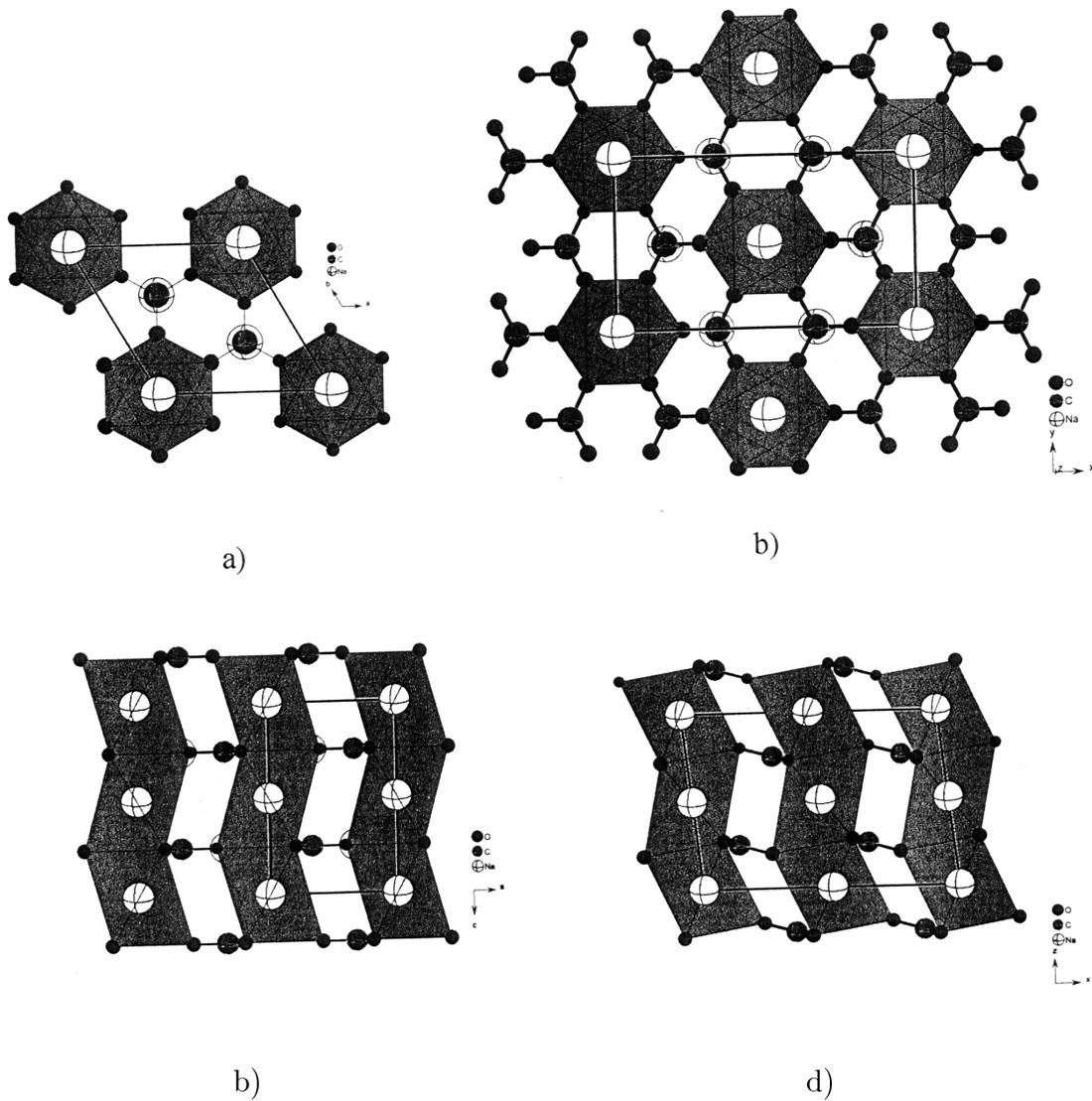


Abbildung 4: Struktur von  $\alpha - \text{Na}_2\text{CO}_3$  (a: entlang [001], c: entlang [010], sowie  $\beta - \text{Na}_2\text{CO}_3$  (b, d)).



# 3. Diskussion und Ergebnisse

## 3.1. In situ-Untersuchung der Reaktion von $\text{Li}_2\text{CO}_3$ mit Ammoniakgas

Lithiumcarbonat [22] reagiert im Bereich von 560 bis 740 °C mit Ammoniakgas zu Lithiumcyanamid [23]. Diese Reaktion lässt sich sowohl in der Reaktionskammer HDK 2.4, als auch im Ofen feststellen:



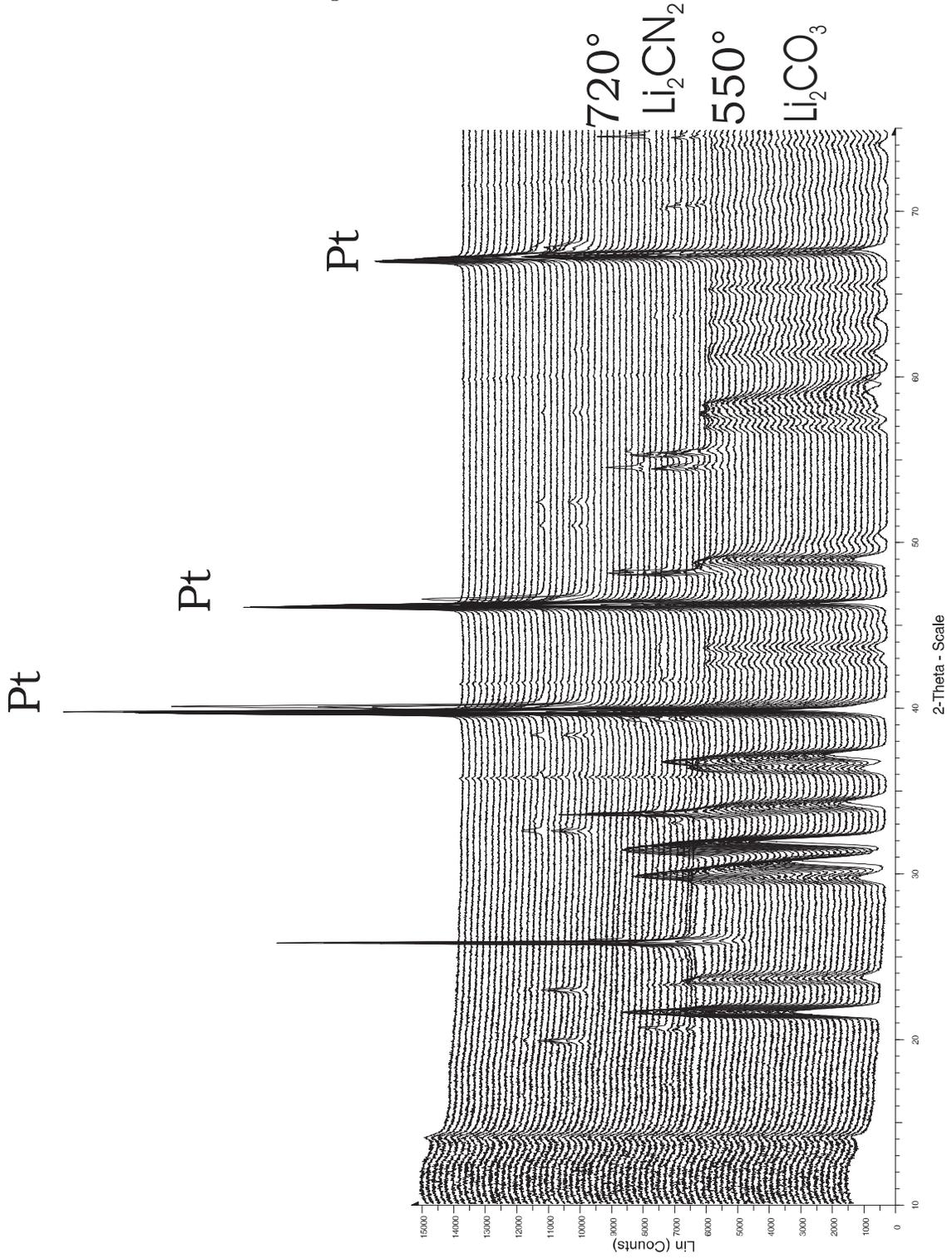
Oberhalb von 740 °C lassen sich, wie in Abbildung 1 zu sehen, keine weiteren Produkte mehr nachweisen. Die Substanz schmilzt entweder oder wird röntgenamorph.

Die Synthese von  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im Ofen erfolgte bei 650°C. Bisher ging man bei der Darstellung des Lithiumcyanamids vor allem von Lithiumcarbid und Lithiumnitrid aus [25].  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $I4/mmm$  (Nr. 139) mit den Gitterkonstanten  $a = 368.7$  pm und  $c = 866.8$  pm (Tabelle 1).

Tabelle 1: Gitterparameter von  $\text{Li}_2\text{CN}_2$

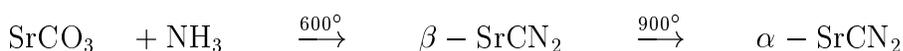
Atom	x	y	z
C	0	0	0
N	0	0	0.1419
Li	0	0.5	0.25

Abbildung 1: Reaktion von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{NH}_3$



### 3.2. Darstellung und Struktur von $\beta$ – SrCN<sub>2</sub>

Um festzustellen, ob die Reaktion des Lithiumcarbonats mit NH<sub>3</sub> sich auch auf andere Carbonate übertragen läßt, wurde Strontiumcarbonat der Fa. Merck mit Ammoniak umgesetzt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels der in situ-Röntgenpulverdiffraktometrie verfolgt. Abbildung 3.2. zeigt die Umsetzung zwischen 400° und 1000 °C, sowie die Abkühlung der Substanz auf 550 °C. Strontiumcarbonat kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnma (62) [26][39] mit den Gitterkonstanten a = 602.0 pm, b = 509.3 pm und c = 837.6 pm. Ab ca. 650 °C entsteht eine Strontiumcyanamidphase, die bisher noch nicht beschrieben wurde. Erst oberhalb von 900° C entsteht die bereits bekannte [28] Modifikation:



Außerdem wurde zur Synthesekontrolle IR-Spektren aufgenommen, sowohl von Produkten aus der HDK 2.4, als auch aus dem Ofen.

Abbildung 3 zeigt die Schwingungen des Strontiumcarbonats im Vergleich zu den Schwingungsbanden des  $\beta$  – SrCN<sub>2</sub>.

Die einzelnen IR-Banden sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Schwingungswellenzahlen von SrCN<sub>2</sub> und SrCO<sub>3</sub>, sowie deren Zuordnung

	$\nu[\text{cm}^{-1}]$	Zuordnung
SrCO <sub>3</sub>	1479.0 sst	$\nu_{\text{as}}\text{CO}$
SrCN <sub>2</sub>	1985.8 sst	$\nu_{\text{as}}\text{CN}$
	676.8 st	$\delta\text{CN}$
	664.6 st	$\delta\text{CN}$

Abbildung 2: Ammonolysereaktion von SrCO<sub>3</sub>

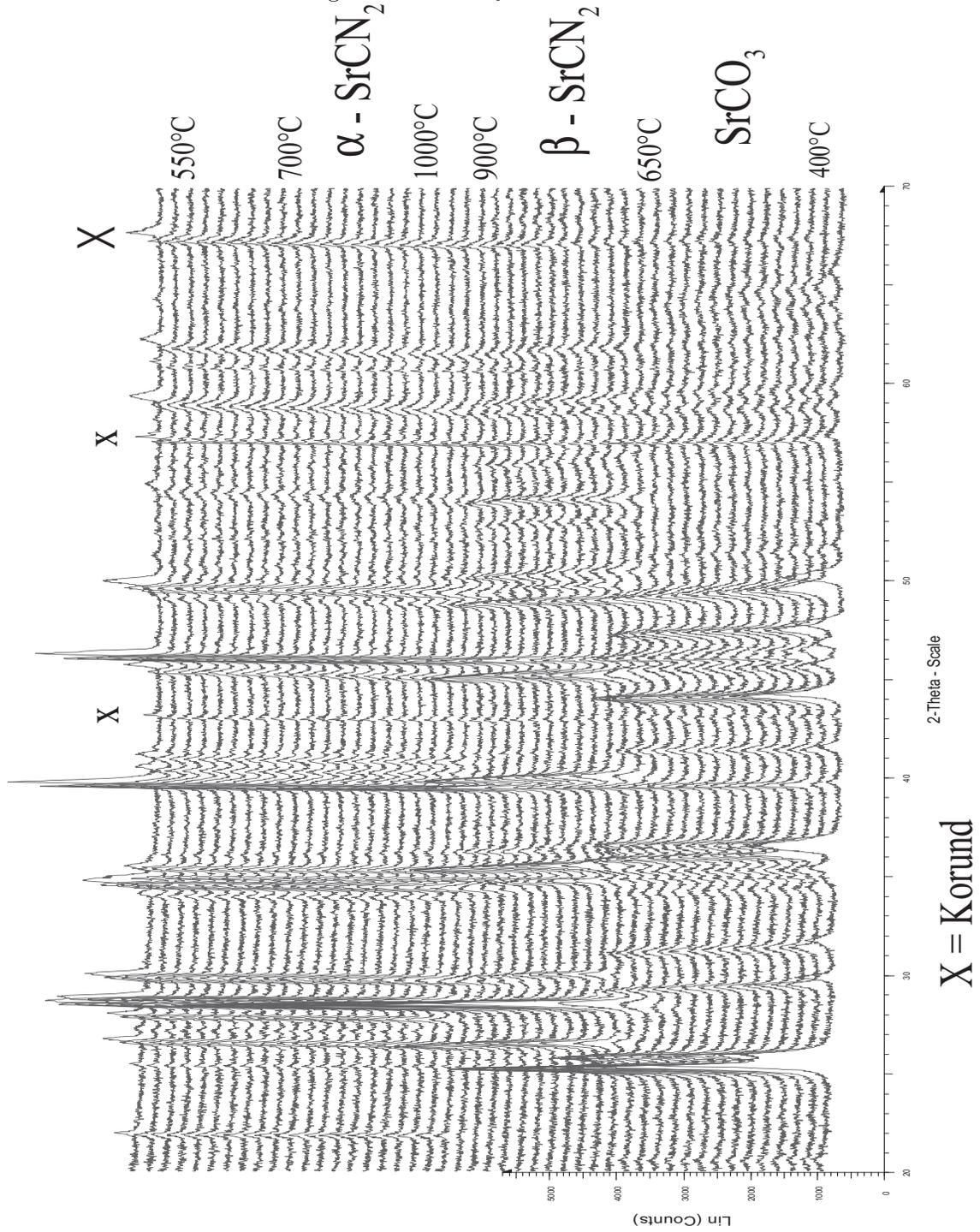
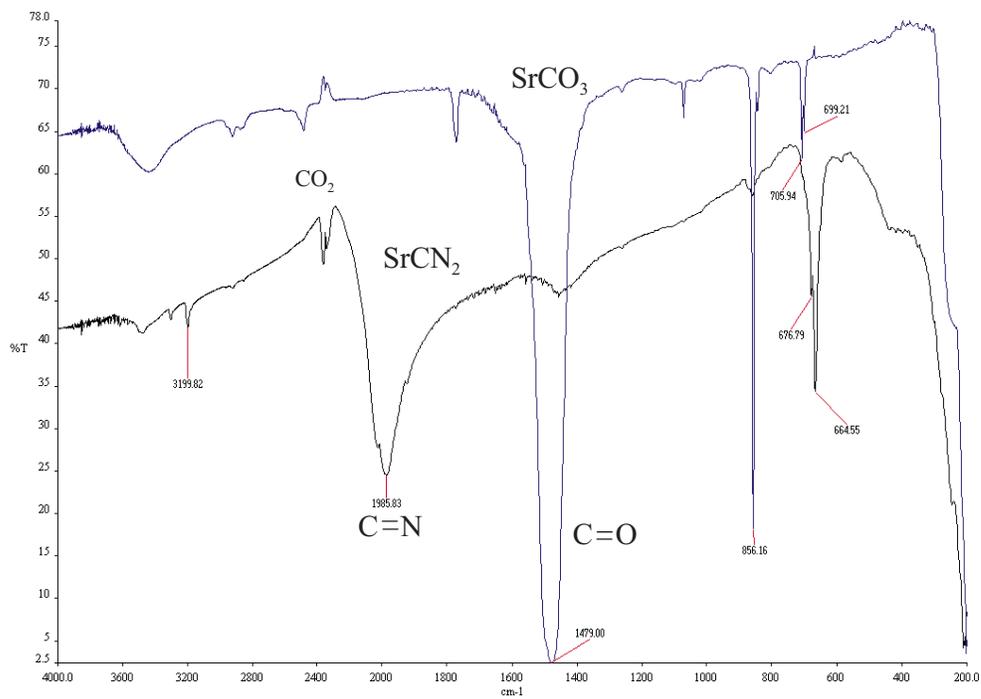


Abbildung 3: IR - Spektren von  $\text{SrCO}_3$  und  $\beta - \text{SrCN}_2$ 

### 3.2.1. Strukturbestimmung von $\beta$ – SrCN<sub>2</sub>

Für die Strukturlösung wurde sowohl das Diagramm der Darstellung des Strontiumcyanamides in der Reaktionskammer HDK 2.4, als auch der Präparation der Verbindung im Ofen in Betracht gezogen. Während bei verschiedenen Darstellungen im Ofen stets kleine Fremdreﬂexe einer unbekanntem Verunreinigung die Indizierung erschwerten, gelang die Strukturbestimmung von SrCN<sub>2</sub> mit dem Diagramm der in der Reaktionskammer erhaltenen Verbindung. Dort mußten zwei Reﬂexe zwischen  $2\Theta = 37.7^\circ$  und  $38.9^\circ$ , sowie zwischen  $42.8^\circ$  und  $43.8^\circ$  von der Verfeinerung ausgeschlossen werden. Die noch vorhandenen Fremdreﬂexe konnten dem Platinband zugeordnet werden und sind bei der Strukturrechnung berücksichtigt, da sie sich mit den Reﬂexen des SrCN<sub>2</sub> teilweise überlagerten. Für die Indizierung der Reﬂexe wurde das Indizierungsprogramm TREOR verwendet. Das gemessene Reﬂexmuster konnte als  $\beta$  – SrCN<sub>2</sub> bestimmt werden, mit den Gitterkonstanten  $a = 397.99(1)$  pm und  $c = 1494.08(7)$  pm. Als Raumgruppe ergab sich  $R\bar{3}m$ . Die Gitterkonstanten und die Proﬁlparameter des Platins wurden mit verfeinert. Die Anpassung des Gesamtproﬁls der beiden Phasen im Beugungswinkelbereich zwischen  $14^\circ$  und  $100^\circ$  ergab eine Anpassung aller Reﬂexe. Das Ergebnis ist in Tabelle 3 und Abbildung 4 zusammengefaßt und dargestellt.

### 3.2.2. Beschreibung der Struktur von $\beta$ – SrCN<sub>2</sub>

$\beta$  – SrCN<sub>2</sub> kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe  $R\bar{3}m$  (Nr. 166) mit den Gitterkonstanten  $a = 397.989(13)$  pm und  $c = 1494.073(69)$  pm. Die Verbindung ist isostrukturell zur Hochtemperaturphase des NaN<sub>3</sub> [68] und zum MgCN<sub>2</sub> [28]. Sowohl das Strontium, als auch auch das CN<sub>2</sub><sup>2-</sup> sind von jeweils sechs Gegenionen umgeben. Das Sr<sup>2+</sup>-Ion ist von sechs terminalen Stickstoffatomen oktaedrisch koordiniert. Die Koordination des CN<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Ions kann dagegen als verzerrt oktaedrisch oder als trigonales Antiprisma angesehen werden.

Tabelle 3: Angaben zur Strukturbestimmung von  $\beta$  – SrCN<sub>2</sub>

Molekulargewicht	127.65 g/mol
Meßtemperatur	293 K
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	R $\bar{3}$ m
Gitterkonstanten	a = 397.99(1) pm c = 1494.07(7) pm
Zellvolumen	204.95 · 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Formeleinheiten	3
Dichte (berechnet)	3.18 g/cm <sup>3</sup>
Farbe	weiss
Diffraktometer	Siemens D5000
Strahlung CuK $\alpha$	154.054; 154.439 pm
Meßbereich (2 $\Theta$ )	14 bis 100 °
Schrittweite	0.01°
Strukturaufklärung	Direkte Methoden, Differenzfourier
Verwendete Rechenprogramme	SHEL XS 86, Fullprof 98
Anzahl der verfeinerten Profilpunkte	9001
Anzahl der verfeinerten Phasen	2
Anzahl der verfeinerten Parameter	29
Profilfunktion	pseudo Voigt [37][38]
R <sub>p</sub>	0.143
R <sub>wp</sub>	0.153
R <sub>Bragg</sub>	0.050
Goodness of fit $\chi^2$	4.45
<b>Phase 2 (Pt]</b>	
Raumgruppe	Fm $\bar{3}$ m
Gitterkonstanten	a = 389.47(1)

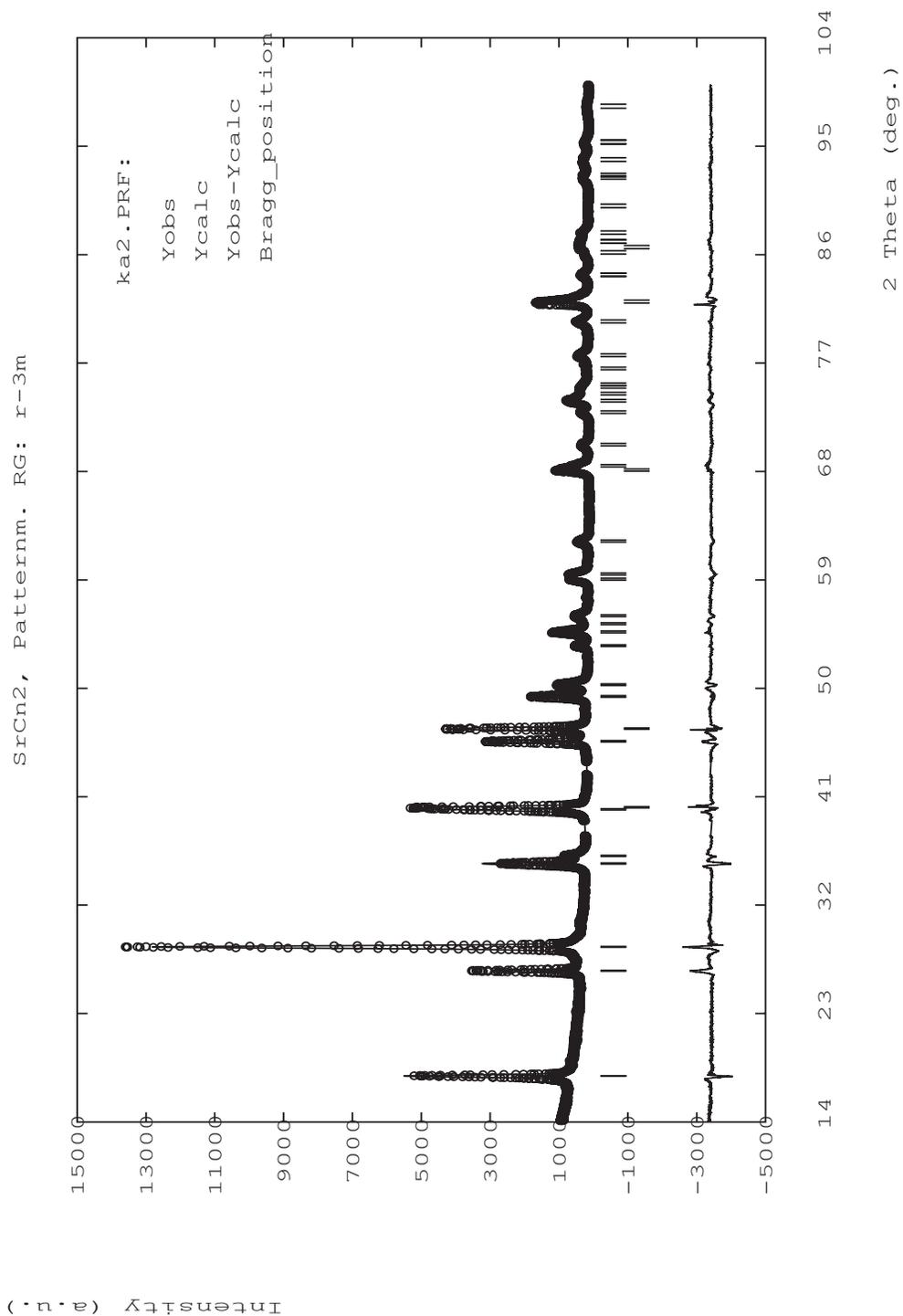


Abbildung 4: Ergebnis der Rietveldverfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogrammes von  $\beta - \text{SrCN}_2$ . Gemessene (+) und berechnete Daten (oben) und Differenz (unten)

Tabelle 4: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren der Atome in  $\beta - \text{SrCN}_2$ 

	x	y	z	B(eq)
Sr	0	0	0	-
N	0	0	0.58282(24)	0.590(100)
C	0	0	0.5	0.388(173)

Tabelle 5: Anisotrope Temperaturparameter  $B_{ij}$  des Strontiums im  $\beta - \text{SrCN}_2$ 

	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{23}$	$B_{13}$	$B_{12}$
Sr	160.3(14.1)	160.3(14.1)	19.5(7)	0	0	160.3(14.1)

Die Länge der C-N-Bindung beträgt 123.74(37) pm. Sie entspricht etwa den Erwartungen für eine C-N-Doppelbindung. Der Strontium-Stickstoff-Abstand liegt bei 261.71(18) pm. Die Bindungswinkel betragen im N-C-N-Ion  $180^\circ$ . Dies würde man durch den Vergleich mit  $\text{MgCN}_2$  auch so erwarten. Tabelle 6 zeigt ausgewählte Strukturelemente.

In Abbildung 5 ist die Elementarzelle von  $\beta - \text{SrCN}_2$  zu sehen.

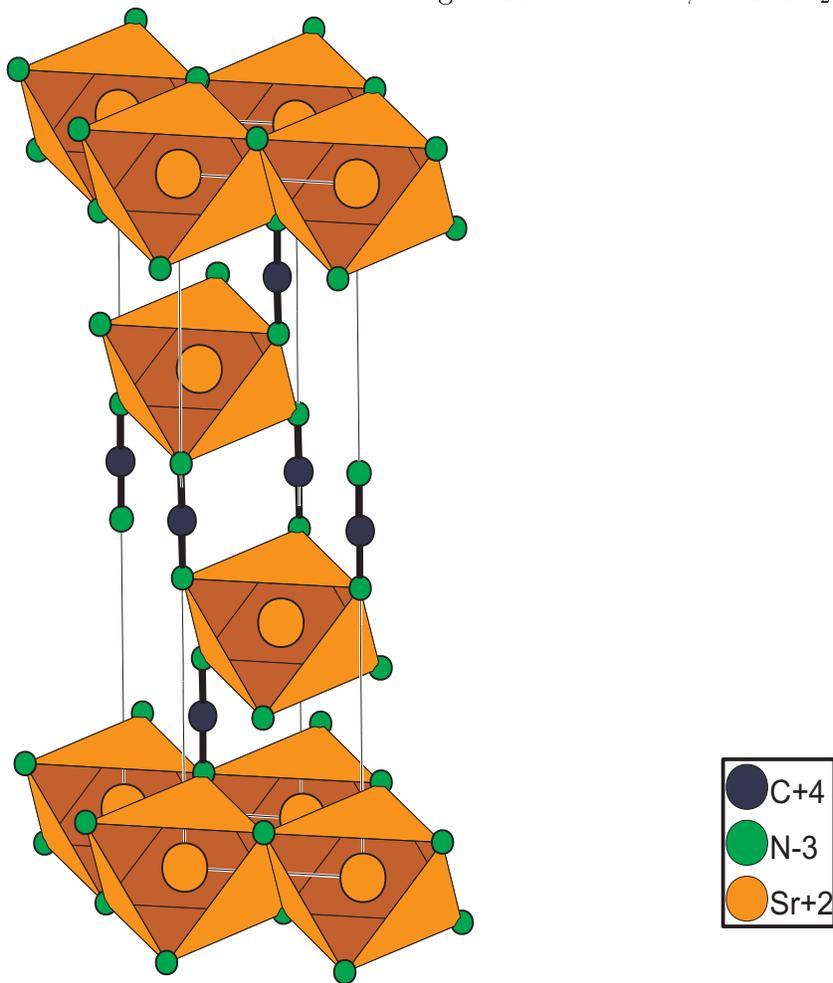
Interessanterweise wurde schon einmal eine hexagonale Struktur des Strontiumcyanamides publiziert [29]. Als Raumgruppe wurde  $P6_3/mmc$  angenommen, mit den kristallographischen Achsen  $a = 1037.9$  pm und  $c = 663.3$  pm. Die Struktur konnte aber damals nicht vollständig gelöst werden.

Der Winkel von  $180^\circ$  ergibt sich durch die Spiegelebene senkrecht zur C=N=C-Achse.

Tabelle 6: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ] im  $\beta - \text{SrCN}_2$ 

Sr - N	261.71(18)	N - C - N	$180^\circ$
Sr - C	338.83(1)		
C - N	123.74(37)		

Abbildung 5: Struktur von  $\beta - \text{SrCN}_2$



### 3.2.3. Die Strukturen der Erdalkalicyanamide

In Tabelle 7 sind die Cyanamide der 2. Hauptgruppe im Vergleich dargestellt.

Somit sind aus der zweiten Hauptgruppe - bis auf die Bariumverbindung - jeweils eine Modifikation der Cyanamide in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  bekannt.

Die drei zuletzt genannten Strukturen sind alle nicht vollständig gelöst, wurden aber der Vollständigkeit wegen mit angegeben.

Tabelle 7: Strukturvergleich der Erdalkalicyanamide

Verbindung	Raumgruppe	Zellkonstanten	Lit.
MgCN <sub>2</sub>	$R\bar{3}m$ (166)	a = 327.3 pm c = 1412.8 pm	[28]
CaCN <sub>2</sub>	$R\bar{3}m$ (166)	a = 367.0 pm c = 1485.0 pm	[69]
$\alpha$ - SrCN <sub>2</sub>	Pnma (62)	a = 1241.0 pm b = 396.3 pm c = 538.9 pm	[28]
$\beta$ - SrCN <sub>2</sub>	$R\bar{3}m$ (166)	a = 398.0 pm c = 1494.0 pm	
BaCN <sub>2</sub>	$R\bar{3}c$ (167)	a = 1528.2 pm c = 701.3	[28]
SrCN <sub>2</sub>	$P6_3/mmc$ (194)	a = 1037.9 pm c = 663.3 pm	[29]
BaCN <sub>2</sub>	Pnma (62) oder Pn2 <sub>1</sub> a (33)	a = 860 pm b = 1019 pm c = 1297 pm	[30]
BaCN <sub>2</sub>	C2ca (41) oder Cmca (64)	a = 1186 pm b = 2054 pm c = 745 pm	[30]

Neben den beschriebenen reinen Cyanamiden der 2. Hauptgruppe existieren auch noch gemischte Cyanamid-Cyanide [31] der Form  $M_2(\text{CN}_2)(\text{CN})_2$  mit  $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ . Beide kristallisieren in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  (Nr. 194). Die Strontiumverbindung kristallisiert mit den Gitterkonstanten  $a = 1035.9$  und  $c = 664.2$  pm. Bei der entsprechenden Bariumverbindung ist die Elementarzelle demgegenüber leicht vergrößert ( $a = 1063.4, c = 698.9$  pm). Außerdem existiert auch noch eine Verbindung  $\text{Ba}_2\text{Na}(\text{CN}_2)(\text{CN})_3$  [32]. Diese kristallisiert in  $Fd\bar{3}m$  mit  $a = 1518.8$  pm.

### Diskussion der Strukturen von SrCN<sub>2</sub>

$\alpha$  – SrCN<sub>2</sub> kristallisiert in der Raumgruppe  $Pnma$ , während  $\beta$  – SrCN<sub>2</sub> in  $R\bar{3}m$  kristallisiert. Dieses Verhalten steht im Widerspruch zu sonstigen Phasenübergängen. Allgemein entsteht bei höherer Temperatur auch die Raumgruppe mit der höheren Symmetrie. Für beide Elementarzellen wurden auch Gitterenergieberechnungen durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, daß  $\alpha$  – SrCN<sub>2</sub> einen um 9.14 kJ/mol geringeren Energieinhalt als die  $\beta$ –Form hat.

Bei 650 °C entsteht zuerst das  $\beta$  - Strontiumcyanamid, welches bei ca. 900 °C in die  $\alpha$  - Form übergeht. Beim Abkühlen von 950 °C auf Raumtemperatur bleibt die  $\alpha$  - Phase bestehen, das heißt der Phasenübergang ist irreversibel.

Eine mögliche Erklärung für die Entstehung der  $\beta$ -Phase wäre eine stark exotherme Reaktion, wodurch eine Phase entstehen könnte, die eigentlich erst bei höheren Temperaturen Bestand hat. Dies beobachtet man zum Beispiel bei der Thermolyse von  $\text{PbF}_4$  [33]. Dort entsteht zunächst beim Erhitzen aus Bleitetrafluorid das  $\beta$  –  $\text{PbF}_2$ , welches erst später bei weiterem Erhitzen als Hochtemperaturmodifikation (Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  [34]) wieder auftritt. Dazwischen existiert das  $\alpha$  –  $\text{PbF}_2$ , welches in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  kristallisiert [35]. Gegen eine Übertragung dieser Vorgänge auf das SrCN<sub>2</sub>-System sprechen allerdings zwei Tatsachen:

- Bis 1100 °C tritt die  $\beta$ -Phase nicht wieder auf.
- Die Reaktion von SrCO<sub>3</sub> mit Ammoniak müßte auch stark exotherm sein. Tatsächlich wird diese Reaktion aber als endotherm [36] beschrieben.

Es wird vermutet, daß die  $\beta$ -Phase eine metastabile Verbindung darstellt, die aufgrund der großen Oberfläche des verwendeten  $\text{SrCO}_3$  entsteht. Darauf wird im nächsten Abschnitt noch näher eingegangen.

### 3.2.4. Reaktionsverhalten des $\text{SrCO}_3$

Das Reaktionsverhalten des  $\text{SrCO}_3$  hängt stark von der Wahl der Ausgangsverbindung ab. Dies wurde bei weiteren Reaktionen zur Synthese von  $\beta - \text{SrCN}_2$  beobachtet. Die Isolierung des  $\beta - \text{SrCN}_2$  gelang nur bei Verwendung von  $\text{SrCO}_3$  der Firma Merck. Wurde hingegen Strontiumcarbonat der Firma Ventron verwendet, so konnte nur die Entstehung des  $\alpha - \text{SrCN}_2$  beobachtet werden. Abbildung 6 zeigt den Reaktionsablauf in der HDK 2.4 bei völlig identischen Reaktionsbedingungen, die auch zur  $\beta$ -Phase führten.

Ein Vergleich der beiden Strontiumcarbonate mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bzw. IR-Spektroskopie lieferte keine Hinweise auf irgendwelche Unterschiede der Substanzen. Bei Raumtemperatur ist nur eine Modifikation von  $\text{SrCO}_3$  bekannt [39] welche in der Raumgruppe  $Pnma$  ( $a = 602.0$  pm,  $b = 509.3$  pm,  $c = 837.6$  pm) kristallisiert. Erst oberhalb von  $912$  °C entsteht eine hexagonale Modifikation [40]. Ein Phasenumwandlung kommt deshalb im Bereich der gewählten Temperaturen ( $600 - 900$  °C) nicht in Frage. Eine Beeinflussung des Reaktionsverhaltens wäre unter Umständen über die Partikelgröße des  $\text{SrCO}_3$  möglich. Aus diesem Grund wurden zwei REM-Aufnahmen angefertigt und miteinander verglichen. Hier unterscheiden sich die beiden Carbonate deutlich voneinander, wie in Abb. 7 und Abb. 8 zu sehen ist.

Während das  $\text{SrCO}_3$  der Fa. Merck gut kristallin, mit großer Oberfläche ist, sieht das Strontiumcarbonat der Fa. Ventron sehr kompakt und nur wenig kristallin aus.

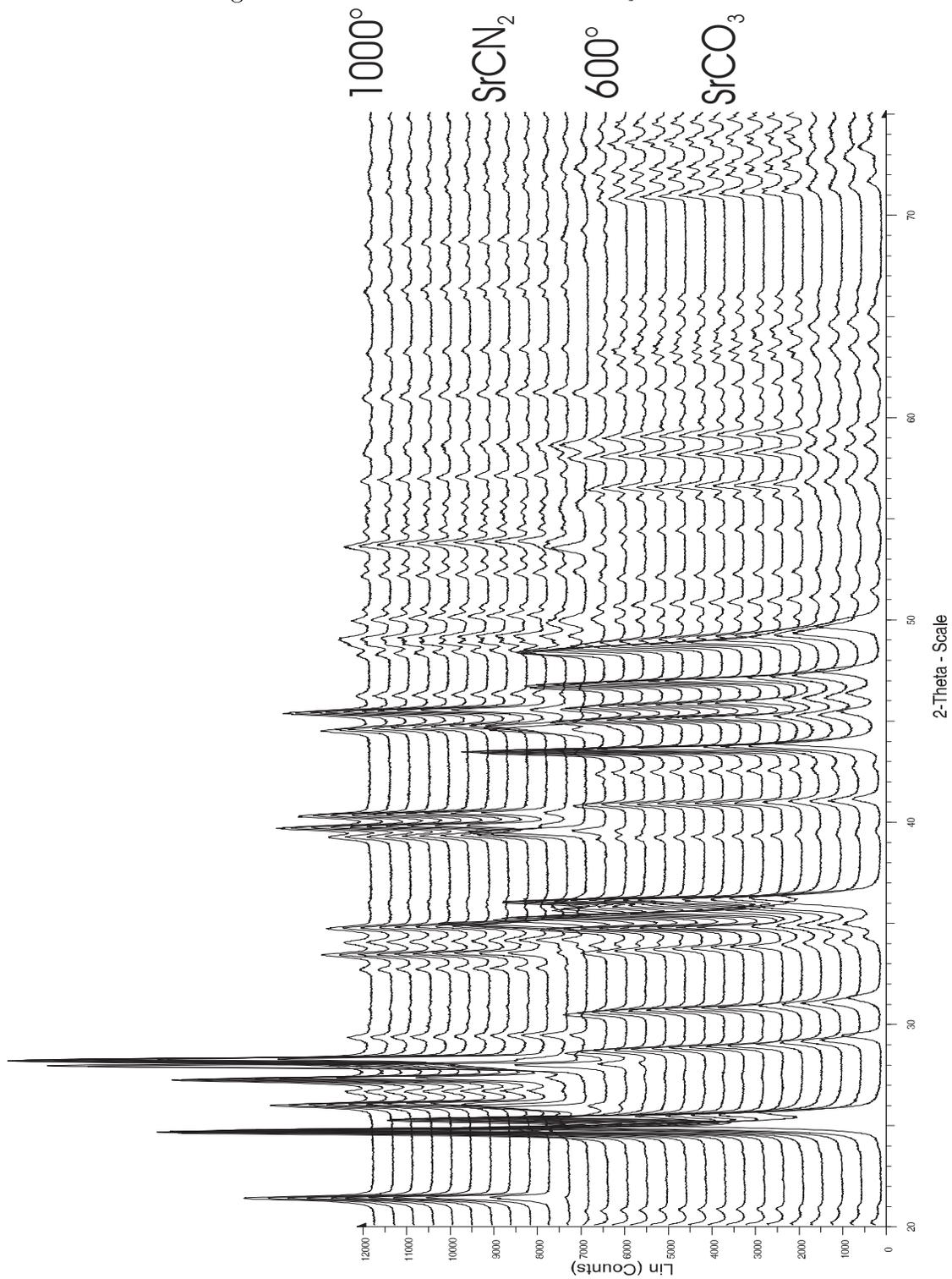
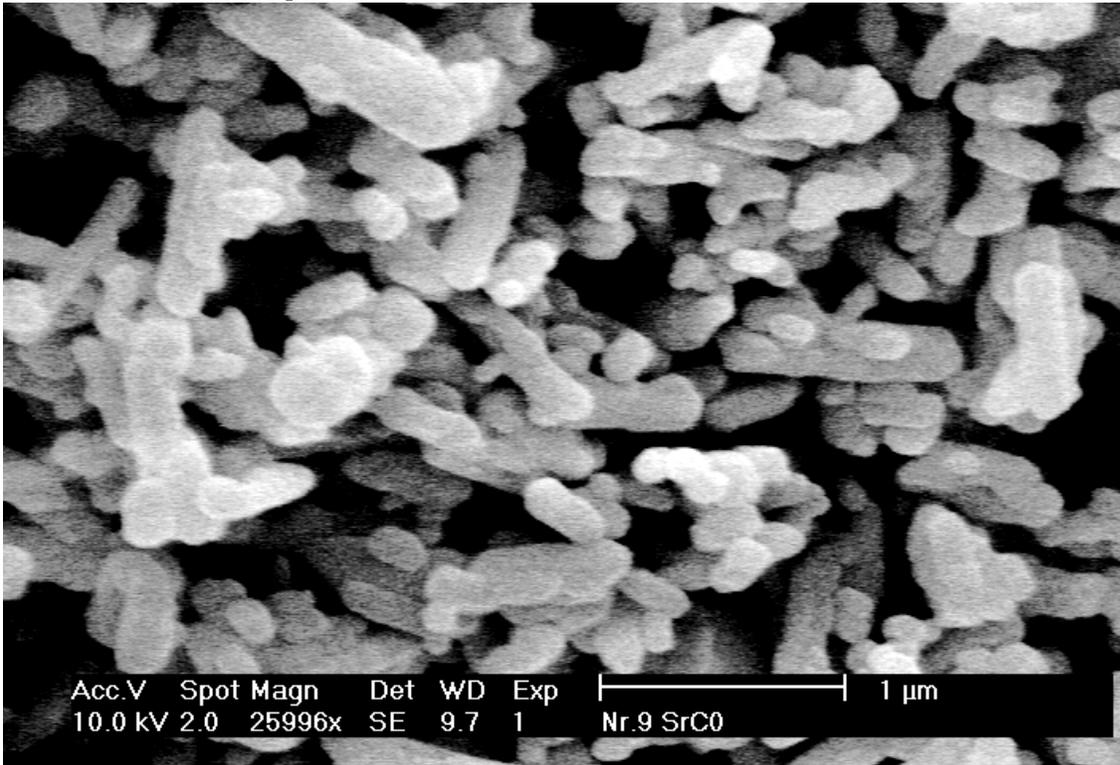
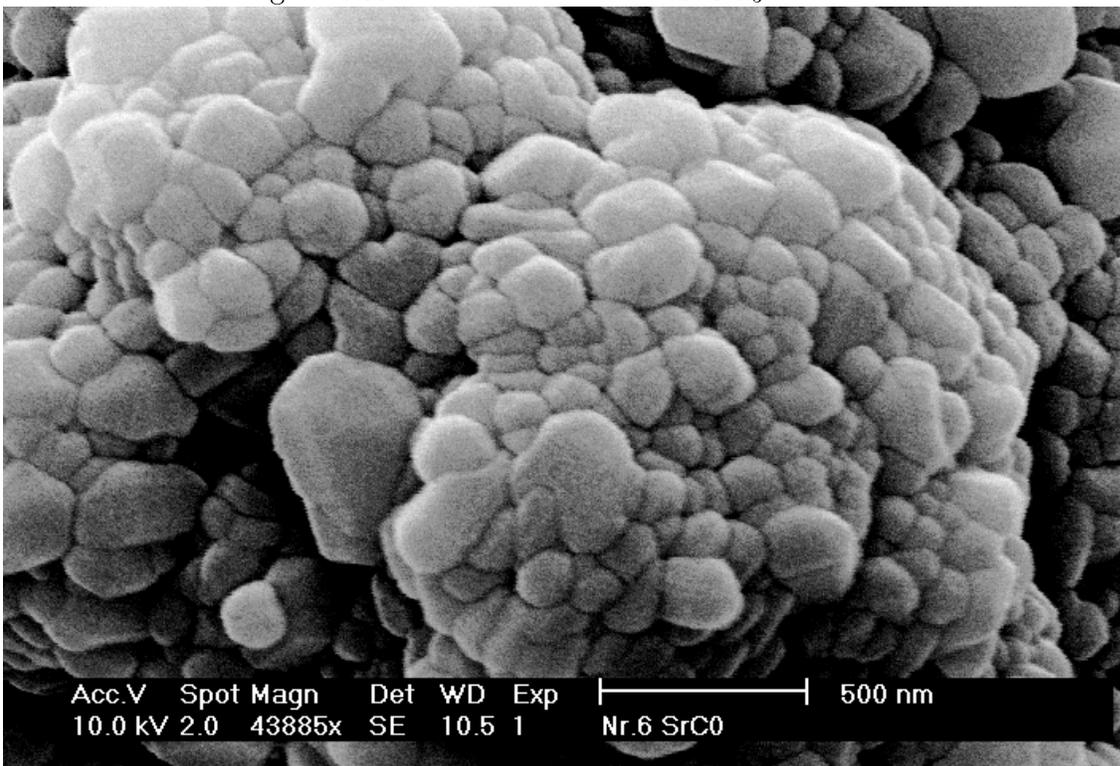
Abbildung 6: Reaktionsverhalten von SrCO<sub>3</sub> der Fa. Ventron

Abbildung 7: Oberflächenstruktur von  $\text{SrCO}_3$  der Fa. MerckAbbildung 8: Oberflächenstruktur von  $\text{SrCO}_3$  der Fa. Ventron

Für  $\text{SrCO}_3$  gibt es zwei verschiedene technische Darstellungsformen [67]:

1. Sodaaufschluß von Strontiumsulfat

2. aus  $\text{SrS}$  mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ :



Die daraus entstehenden Produkte verfügen über unterschiedliche chemische Eigenschaften [67] bezüglich ihrer Reaktivität.

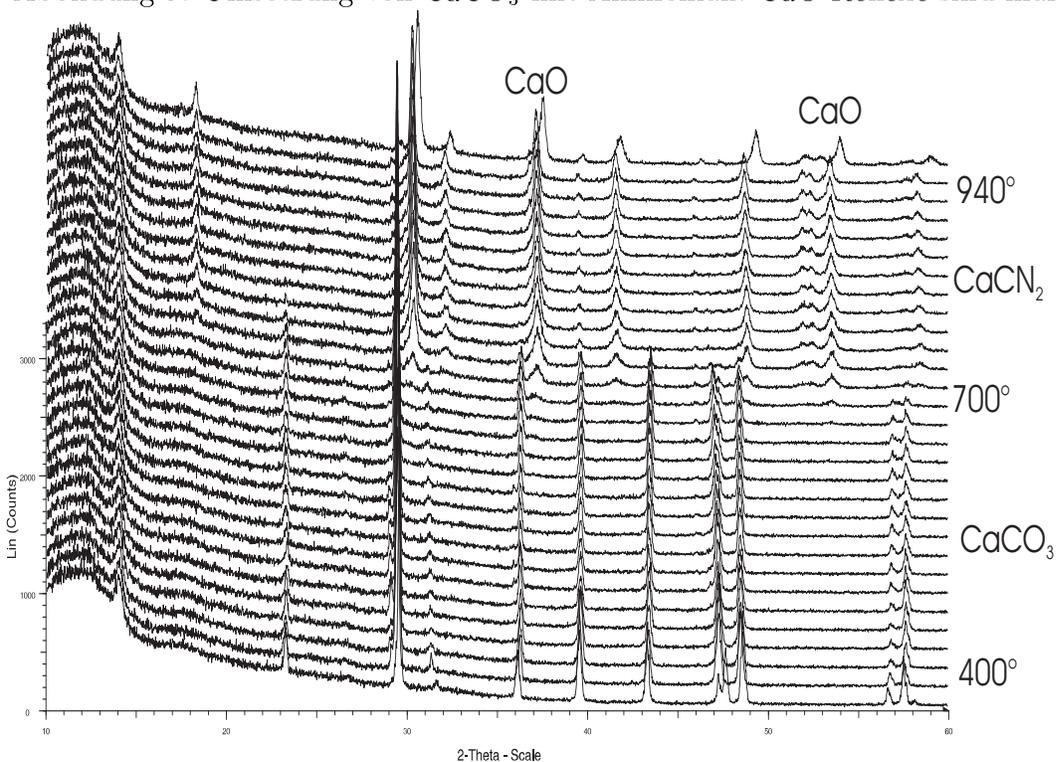
Um den Einfluß der Darstellungsmethode auf das bei der Umsetzung mit Ammoniak entstehende Produkt genauer zu untersuchen, wurde  $\text{SrCO}_3$  aus einer Lösung ausgefällt. Dabei wurde Strontiumnitrat in Wasser gelöst und mit der stöchiometrischen Menge an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  versetzt. Das gefällte  $\text{SrCO}_3$  wurde im Ofen unter Ammoniak auf  $670^\circ\text{C}$  erhitzt. Bei dieser Darstellungsmethode konnte sowohl  $\alpha$ - als auch  $\beta$ - $\text{SrCN}_2$  nachgewiesen werden. Die Beschaffenheit des verwendeten Strontiumcarbonates scheint somit bezüglich der Entstehung von  $\beta - \text{SrCN}_2$  den entscheidenden Einfluß zu haben.

### 3.2.5. Reaktionen von Magnesium-, Calcium-, und Bariumcarbonat mit Ammoniak

#### Calciumcarbonat

Calciumcarbonat reagiert mit Ammoniak ab ca. 720 °C zu Calciumcyanamid. Eine Phasenumwandlung analog  $\text{SrCN}_2$  konnte beim  $\text{CaCN}_2$  nicht beobachtet werden. Allerdings konnte  $\text{CaCN}_2$  aus  $\text{CaCO}_3$  und Ammoniak nie rein synthetisiert werden. Es entstand immer als Nebenprodukt Calciumoxid. Die CaO - Reflexe sind in Abbildung 9 gekennzeichnet. Offensichtlich liegen die erforderliche Reaktionstemperatur sowie die Zersetzungstemperatur von Calciumcarbonat zu nahe beieinander.

Abbildung 9: Umsetzung von  $\text{CaCO}_3$  mit Ammoniak. CaO-Reflexe sind markiert



### Magnesium- und Bariumcarbonat

Magnesiumcarbonat reagiert mit Ammoniak nicht zu dem entsprechenden Cyanamid. Es zersetzt sich zum entsprechenden Oxid MgO. Magnesiumcarbonat stand allerdings nur als basisches Carbonat der Zusammensetzung  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zur Verfügung.

Bariumcarbonat reagiert zu der bereits bekannten Cyanamidverbindung, allerdings wesentlich langsamer, wobei auch hier die Eigenschaften des  $\text{BaCO}_3$  von der Herstellungsweise abhängen könnten.

#### 3.2.6. Strukturvergleich von Carbonaten und Cyanamiden der II. Hauptgruppe

Vergleicht man die Strukturelemente von Carbonaten und Cyanamiden der II. Hauptgruppe so stellt man häufig Übereinstimmungen bezüglich der Raumgruppen fest. Calciumcyanamid und die HT-Modifikation des  $\text{CaCO}_3$  [26] kristallisieren beide in  $R\bar{3}m$ . Auch für das  $\alpha$  – SrCN<sub>2</sub> gibt es eine vergleichbare Struktur, die Tieftemperaturmodifikation des  $\text{SrCO}_3$  [39]. Nur für die Bariumverbindungen scheint diese Analogie nicht zu stimmen. Ein Bariumcyanamid welches in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  kristallisiert, ist zumindest bisher noch nicht bekannt. Allerdings darf zumindest spekuliert werden, ob die in Tabelle 7 angegebene [30], aber nicht vollständig gelöste Struktur des  $\text{BaCN}_2$  in der Raumgruppe Pnma nicht doch existiert. Eine analoge Bariumcarbonatverbindung ist beschrieben [26].

#### 3.2.7. Erklärung des Reaktionsverhaltens der Erdalkalicarbonate

Die entscheidende Rolle für die Entstehung eines Cyanamides ist die Stabilität der einzelnen Carbonate. Dies wird deshalb im Folgenden näher betrachtet:

1. **Basisches Magnesiumcarbonat** ist von allen Erdalkalicarbonaten das Instabilste. Es hat bereits bei 723 °C einen Zersetzungsdruck ( $p(\text{CO}_2)$ ) von 760 Torr [41]. Dies ist für einen brauchbaren Syntheseweg eine zu niedrige Temperatur.
2. **Calciumcarbonat** ist demgegenüber wesentlich beständiger. Es erreicht erst bei 885°C einen Zersetzungsdruck von 760 Torr [42]. Wie Tabelle 8 zeigt, beginnt die  $\text{CO}_2$  - Abspaltung aber wesentlich früher:

**Tabelle 8:** Zersetzungsdruck von  $\text{CaCO}_3$ 

T[°C]	650	700	750	800	850	885	900
$p(\text{CO}_2)$ [Torr]	6	25	85	201	460	760	992

Der Beginn der Zersetzung gemäß  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$  fällt damit in den Temperaturbereich, der auch für die Bildung des Cyanamides interessant ist. Dies erklärt, weshalb bei der Synthese immer CaO als Nebenprodukt anfiel.

3. **Strontiumcarbonat** erreicht erst bei 1289 °C [43] einen Zersetzungsdruck von 760 Torr (eine andere Quelle [44] nennt 1258 °C). Auch die Abspaltung von  $\text{CO}_2$  beginnt erst bei höheren Temperaturen (Tabelle 9):

**Tabelle 9:** Zersetzungsdruck von  $\text{SrCO}_3$ 

T[°C]	700	800	900	1000	1100	1250	1289
$p(\text{CO}_2)$ [Torr]	0.02	0.75	6.65	36.1	134	566	760

Die Entstehung von SrO als Nebenprodukt der Cyanamid-Synthese ist damit nicht möglich.

4. **Bariumcarbonat** ist von allen Erdalkalicarbonaten am stabilsten [45]. Es erreicht erst bei über 1400 °C einen Zersetzungsdruck von 760 Torr. Bei den für  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$  angegebenen Temperaturbereichen für die Umsetzung mit Ammoniak (650 - 700 °C) erwies sich das Bariumcarbonat noch als relativ reaktionsträge. Um eine quantitative Umsetzung zu erreichen mußte die

Reaktionstemperatur auf ca. 800 °C erhöht werden.

**Tabelle 10:** Zersetzungsdruck von BaCO<sub>3</sub>

T[°C]	812	917	1046	1209	1285	1349	1421
p(CO <sub>2</sub> )[Torr]	0.08	0.76	7.6	76	190	380	760

### 3.3. Reaktionen von Seltenerdcarbonaten

Auch manche Carbonate der Seltenen Erden reagieren mit Ammoniak zu Cyanamiden. Als Edukte wurden hier teilweise basische oder hydratisierte Carbonate verwendet. Auf Grund der großen Affinität der Lanthanidenelemente zu Sauerstoff entstanden - im Gegensatz zu den Elementen der II. Hauptgruppe - Oxidcyanamide. Auch scheint die Fähigkeit zur Bildung von  $\text{CN}_2^{2-}$  bei den gewählten Reaktionsbedingungen vom Lanthan zum Luthetium hin abzunehmen. Dies wurde jedoch nur an den im nachfolgenden Abschnitt erwähnten Stichproben und nicht bei allen Seltenen Erden untersucht.

#### 3.3.1. Umsetzung von Lanthan(III)carbonat - Pentahydrat mit Ammoniak

Lanthan(III)carbonat-Pentahydrat reagiert mit Ammoniak ab ca. 600 °C zu Lanthandioxidcyanamid [46]. Als Ausgangsverbindungen wurden Lanthan(III)-oxid, Kohlenstoff und Ammoniak verwendet und die Darstellung bei 1223 K durchgeführt. Mit  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  läßt sich die Reaktion aber auch schon ab 600 °C durchführen (Abbildung 10). Das IR-Spektrum des Produkts zeigt deutlich die charakteristische antisymmetrische Streckschwingung  $\nu_{\text{as}}$  bei  $1950 \text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 11).

#### Versuch der Strukturbestimmung von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$

Vom Reaktionsprodukt wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm angefertigt. Die Indizierung der Reflexe ergab eine tetragonale Zelle als beste Lösung. Ausgehend von den Literaturangaben [46] bezüglich den Gitterkonstanten ( $a = 409.64 \text{ pm}$ ,  $c = 1233.3 \text{ pm}$ ) wurde die Elementarzelle mit dem Programm Fullprof 98 verfeinert. Eine Anpassung der Atomkoordinaten innerhalb der Elementarzelle war im vorliegenden Fall nicht möglich. Das entstandene Produkt erwies sich trotz Tempers und Durchführung der Reaktion in einer Ampulle als zu schlecht kristallin. Die einzelnen Reflexe waren deshalb breiter und in ihrer Intensität nicht stark genug. Trotzdem

Abbildung 10: Umsetzung von Lanthan(III)carbonat - Pentahydrat mit Ammoniak.

x = Korund

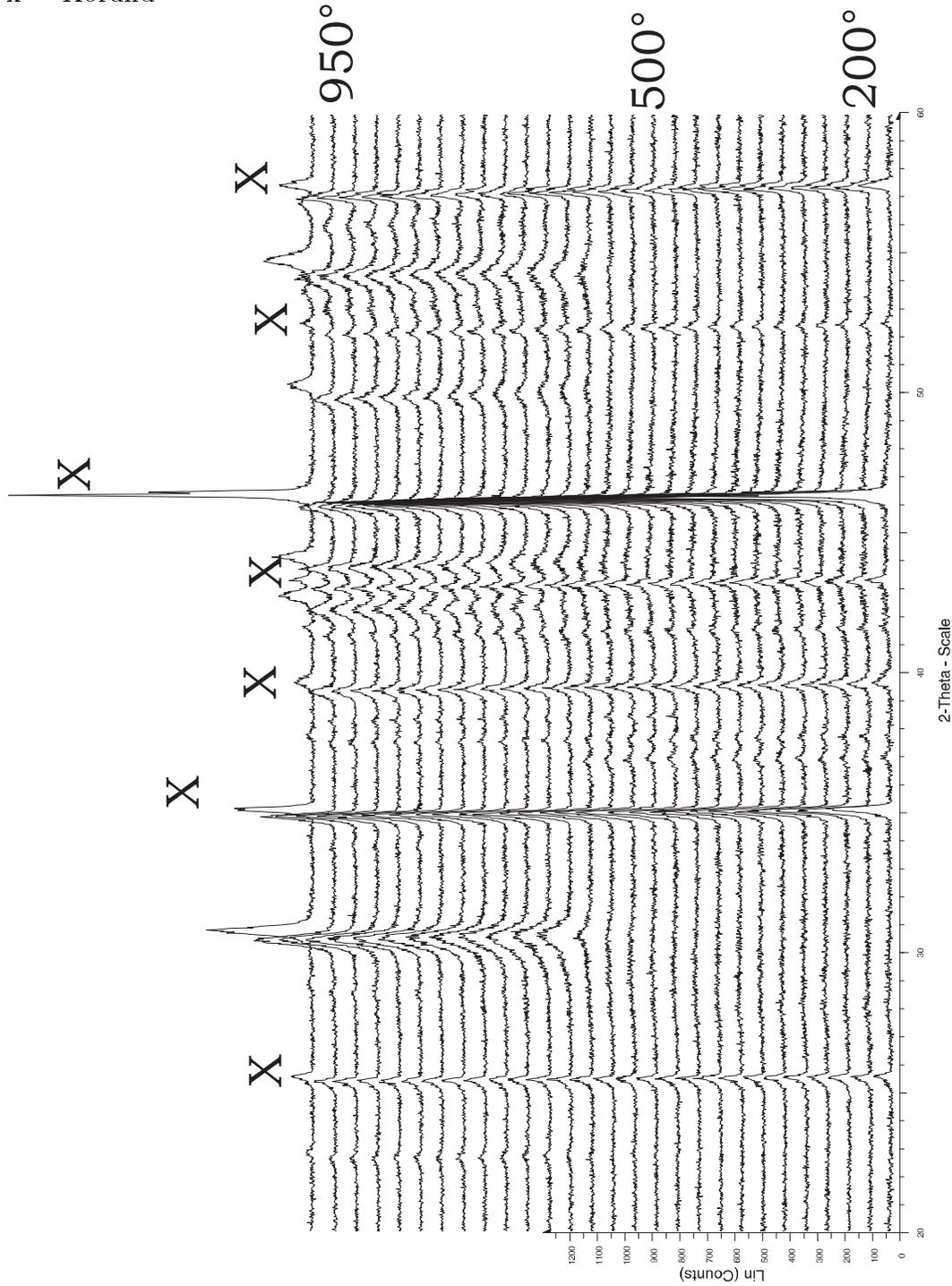
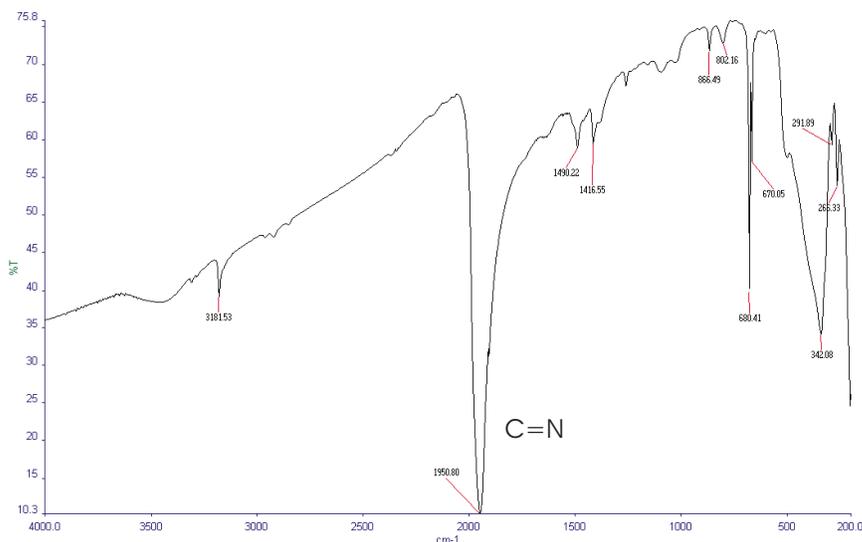


Abbildung 11: IR-Spektrum von  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ 

konnte für die Elementarzelle eine Übereinstimmung des Produktes mit der bekannten Verbindung berechnet werden. Nach Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich ein Profil-R-Wert von  $R_p = 32,2\%$ . Die Daten wurden für einen Meßbereich zwischen  $22^\circ$  und  $110^\circ$  verfeinert. Abbildung 12 zeigt die Profilanpassung an das Diffraktogramm und in Tabelle 8 sind die Daten der Verfeinerung aufgelistet.

$\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$  kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $I4/mmm$  (Nr. 139) mit  $a = 409,6 \text{ pm}$  und  $c = 1233,3 \text{ pm}$ .

Die Struktur besteht aus  $\text{La}_2\text{O}_2^{2+}$ -Lagen und  $\text{CN}_2^{2-}$ -Ionen dazwischen. Die linearen  $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ -Moleküle besitzen zwei verschiedene Anordnungen. Sie stehen jeweils in senkrechten Positionen zueinander (Abbildung 13).

Tabelle 8: Angaben zur Strukturbestimmung von  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ 

Molekulargewicht	349.9 g/mol
Meßtemperatur	293 K
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I4/ mmm (Nr. 139)
Gitterkonstanten	a = 409.64 pm c = 1233.3 pm
Zellvolumen	$207.0 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	2
Dichte (berechnet)	$5.62 \text{ g/cm}^3$
Farbe	weiss
Diffraktometer	Siemens D5000
Strahlung $\text{CuK}\alpha$	154.054 pm
Meßbereich	22 bis $110^\circ$
Schrittweite	$0.01^\circ$
Strukturaufklärung	Pattern Matching
Verwendete Rechenprogramme	Fullprof 98
Anzahl der verfeinerten Profilpunkte	7801
Anzahl der verfeinerten Phasen	1
Anzahl der verfeinerten Parameter	15
Profilfunktion	pseudo Voigt [37][38]
$R_p$	0.322
$R_{wp}$	0.293
$R_{\text{Bragg}}$	1.915
Goodness of fit $\chi^2$	1.77

Abbildung 12: Profilanpassung des Diffraktogramms von  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$   
 Intensity (a.u.)

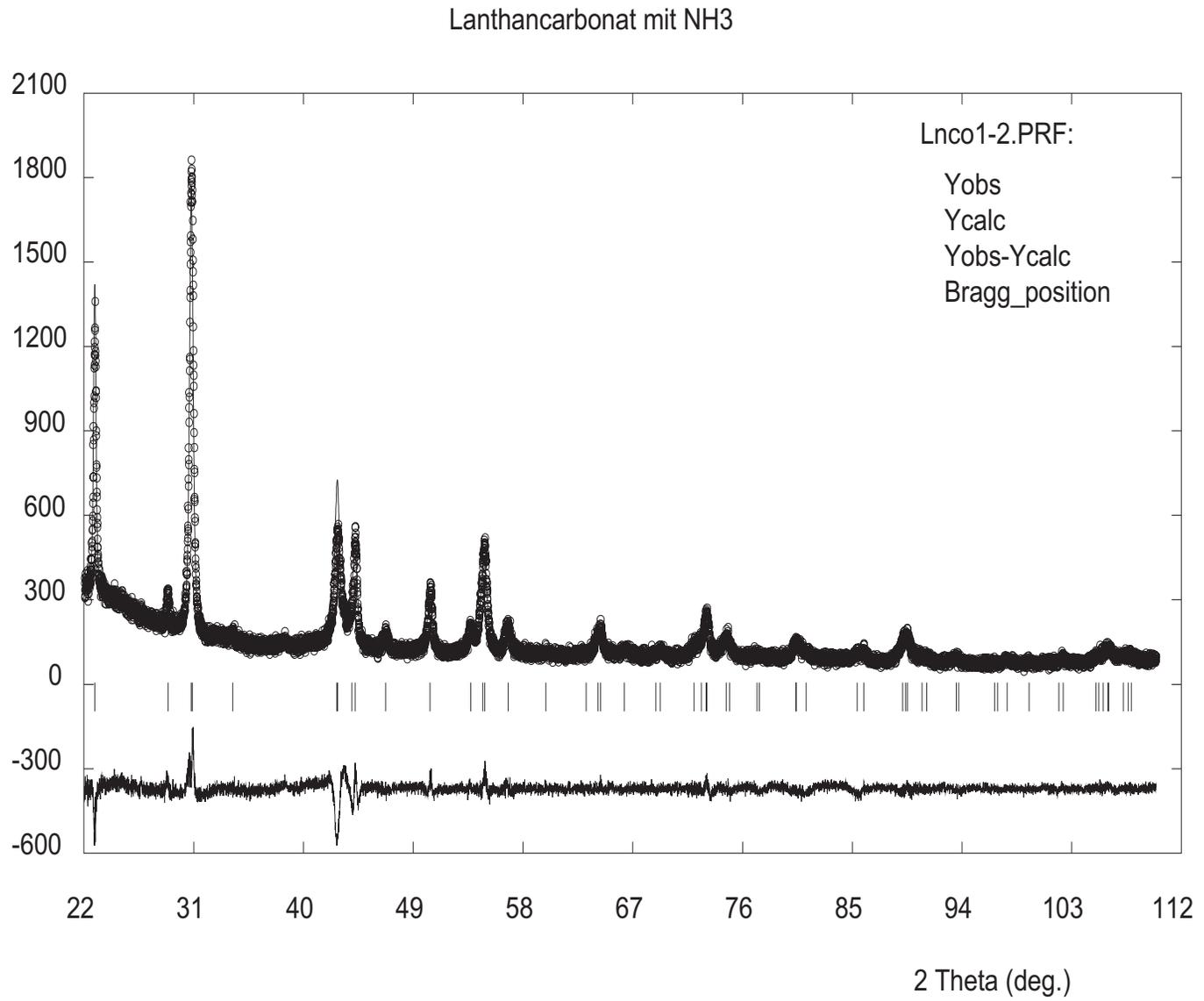
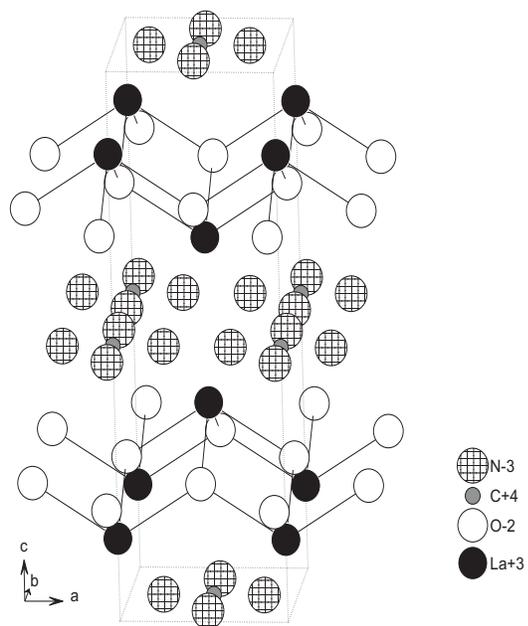


Abbildung 13: Struktur von  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ 

### 3.3.2. Umsetzung von Neodymcarbonat-hydrat mit Ammoniak

Bei der Reaktion von Neodymcarbonathydrat mit Ammoniak, entsteht ebenfalls ein Cyanamid. Dies wird anhand des IR-Spektrums in Abbildung 14 deutlich. In der Reaktionskammer HDK 2.4 konnte der Reaktionsverlauf ebenfalls verfolgt werden. Ein Problem stellte hier die Tatsache dar, daß es sich sowohl beim Edukt, als auch beim Produkt um wenig kristalline Substanzen handelt (Abbildung 15).

Ab ca. 600° C setzt die Reaktion zum Oxidcyanamid ein. Ein Neodymoxidcyanamid ist bereits beschrieben [47]. Zur genauen Strukturbestimmung wurde die Substanz im Röhrenofen nachpräpariert und das entstandene Pulver 84 h im Diffraktometer zwischen 10° und 110° vermessen. Das Diffraktogramm wurde mit der Literaturangabe verglichen, dabei stellte es sich heraus, daß die entstandene Substanz eine andere Struktur aufweisen muß, als die bereits Bekannte. Leider konnte aufgrund der schlecht kristallinen Probe und der daraus resultierenden schwachen Reflexe, die

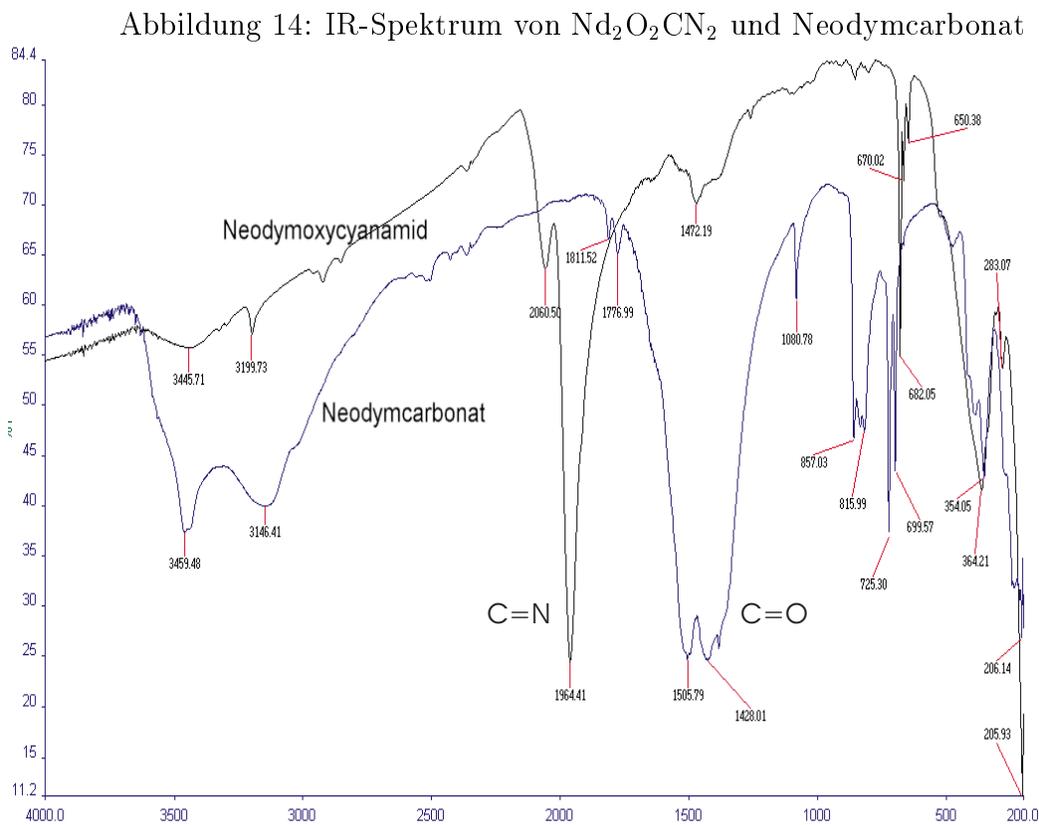
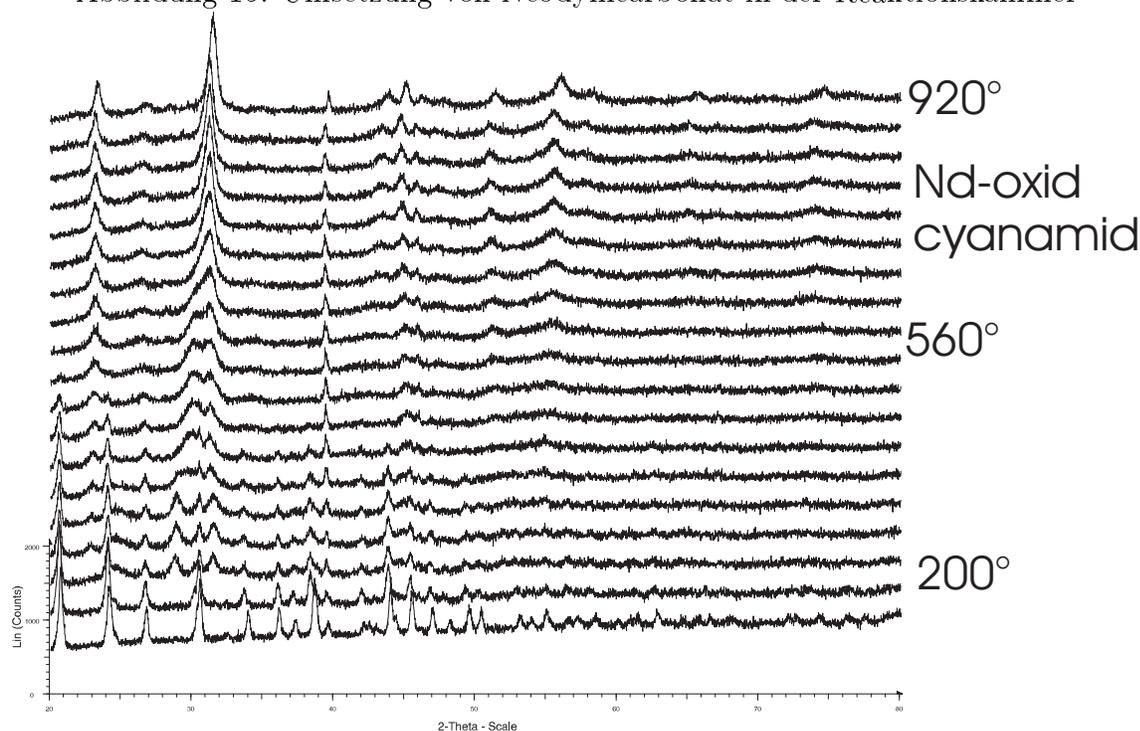


Abbildung 15: Umsetzung von Neodymcarbonat in der Reaktionskammer



ausserdem auch eine große Halbwertsbreite aufwiesen, keine genauere Berechnung der Elementarzelle durchgeführt werden.

Durch Vergleich der Reflexlagen mit der bekannten Struktur des  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$  konnte eine große Übereinstimmung der Reflexlagen festgestellt werden. Deshalb wurde bei der Verfeinerung von der gleichen Raumgruppe ( $I4/mmm$ ) ausgegangen. Mit dem Programm Fullprof 98 wurde dann das Gesamtprofil zwischen  $2\Theta = 22^\circ$  und  $110^\circ$  verfeinert. Der Meßbereich zwischen  $10^\circ$  und  $22^\circ$  wurde ausgeklammert, da dort das Signal-/ Untergrundverhältnis zu schlecht war. Nach Verfeinerung der Gitterkonstanten und der Profilparameter ergab sich ein Profil-R-Wert von 24.3%. Abbildung 16 zeigt das Pulverdiffraktogramm mit der Profilanpassung und in Tabelle 9 sind die Kristalldaten aufgeführt.

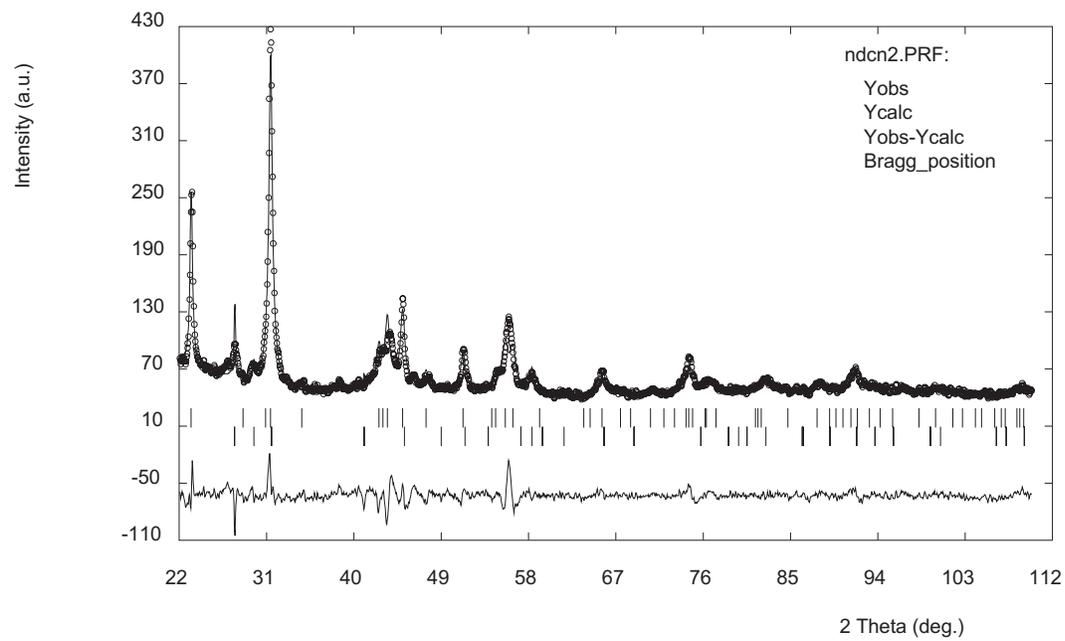
Bei der Profilanpassung mußte als zweite Phase Neodym(III)oxid mit berücksichtigt werden. Es entstand bei sämtlichen Synthesen als Nebenprodukt. Neodym(III)oxid kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{3}m$  [64][65] mit den Gitterkonstanten  $a = 382.72$  pm und  $c = 599.10$  pm.

Die Struktur sollte ähnlich dem  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$  aufgebaut sein.

Tabelle 9: Angaben zur Strukturbestimmung von  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ 

Molekulargewicht	360.5 g/mol
Meßtemperatur	293 K
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I4/mmm (Nr. 139)
Gitterkonstanten	a = 852.87(26) pm c = 321.07(01) pm
Zellvolumen	$233.5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Farbe	hellblau
Diffraktometer	Siemens D5000
Strahlung $\text{CuK}\alpha$	154.054 pm
Meßbereich	22 bis 110 °
Schrittweite	0.01°
Strukturaufklärung	Pattern Matching
Verwendete Rechenprogramme	Fullprof 98
Anzahl der verfeinerten Profilpunkte	7801
Anzahl der verfeinerten Phasen	2
Anzahl der verfeinerten Parameter	15
Profilfunktion	pseudo Voigt [37][38]
$R_p$	24.3
$R_{wp}$	22.4
$R_{\text{Bragg}}$	2.64

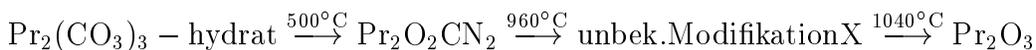
Abbildung 16: Profilanpassung von  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CN}_2$   
Neodymcyanamid



### 3.3.3. Umsetzung von Praseodym(III)carbonat-hydrat mit Ammoniak

Bei der Reaktion von Praseodym(III)carbonat-hydrat mit Ammoniak können in der Reaktionskammer bis 1150° C insgesamt drei Reaktionsprodukte unterschieden werden (Abbildung 17). Das Praseodymcarbonat(III)-hydrat ist bis ca. 500 °C stabil. Aus diesem entsteht dann in einem ersten Schritt ein Oxidcyanamid ( $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ ), wie auch das IR - Spektrum ergab (Abbildung 18). Dieses  $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CN}_2$  kann bis ca. 960 °C nachgewiesen werden.

Oberhalb von 1040 °C entsteht  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Zwischen 960 °C 1040 °C erkennt man aber noch die Reflexe einer anderen Verbindung, die im in situ-Pulverdiffraktogramm mit X gekennzeichnet ist. Diese Phase konnte bisher noch nicht näher charakterisiert werden. Möglicherweise handelt es sich um eine HT-Modifikation des Praseodymoxidcyanamids.



Ausgehend von den Temperaturdaten aus der Reaktionskammer, wurde die Synthese bei 700° C im Ofen durchgeführt. Es wurde anschließend ein Diffraktogramm aufgenommen und eine Strukturanpassung gerechnet. Für die Festlegung der Raumgruppe wurden dieselben Annahmen gemacht, die schon bei der Verbindung  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CN}_2$  beschrieben sind.

Das  $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CN}_2$  kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe I4/mmm (Nr. 139) mit den Gitterkonstanten  $a = 402.6$  pm und  $c = 1209.0$  pm. Das Ergebnis ist in Tabelle 10 dargestellt und die Profilanpassung in Abbildung 18. Auch hier mußte berücksichtigt werden, daß  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  als Nebenprodukt der Synthese entsteht. Entsprechend wurde das Profil zweiphasig verfeinert.

Abbildung 17: Umsetzung von Praseodymcarbonat-hydrat in der Reaktionskammer

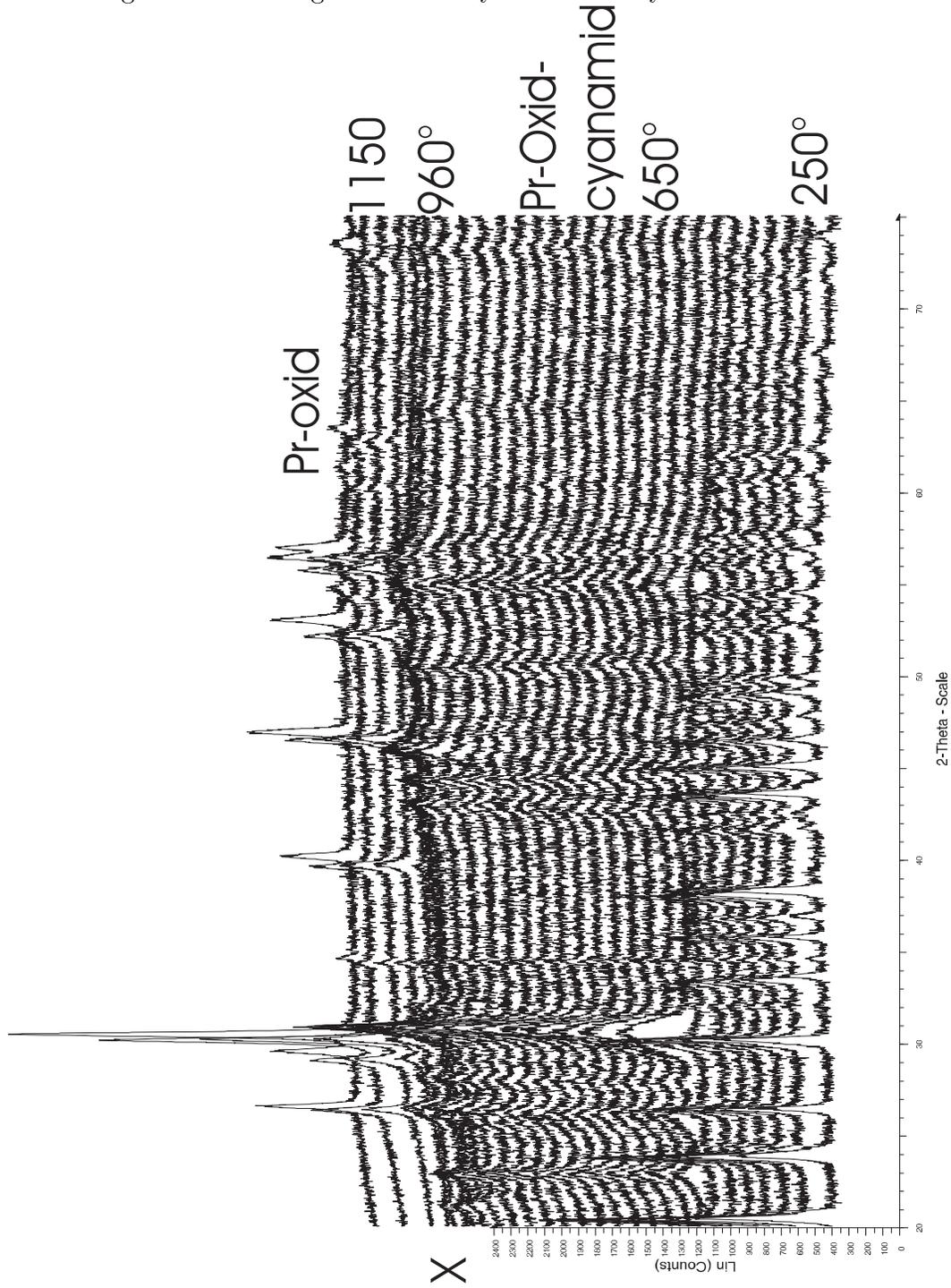
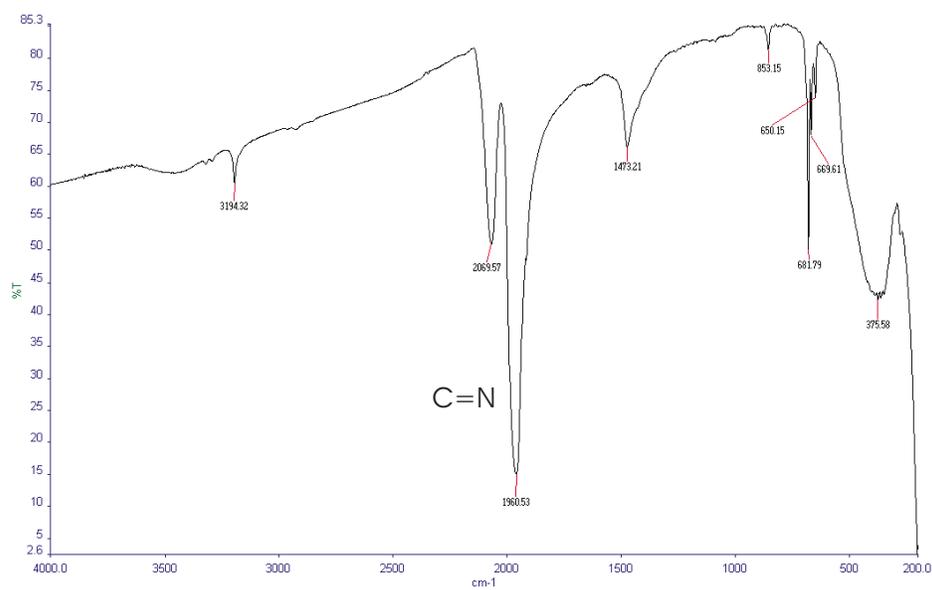
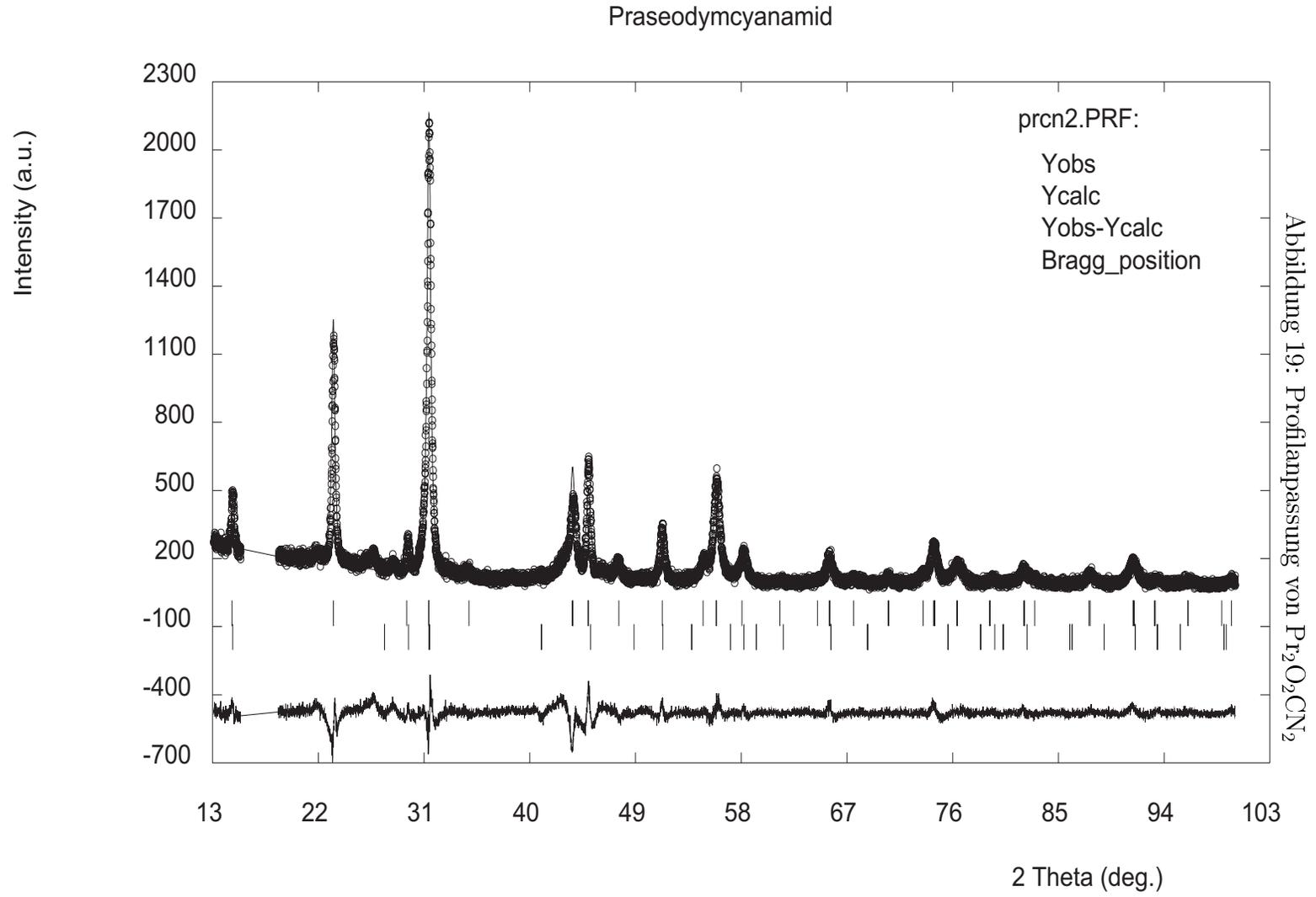


Tabelle 10: Angaben zur Strukturbestimmung von  $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ 

Molekulargewicht	353.85 g/mol
Meßtemperatur	293 K
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I4/mmm (Nr. 139)
Gitterkonstanten	a = 402.6 pm c = 1209.0 pm
Zellvolumen	$195.4 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Farbe	hellgrün
Diffraktometer	Siemens D5000
Strahlung $\text{CuK}\alpha$	154.054 pm
Meßbereich	10 bis 100 °
Schrittweite	0.01°
Strukturaufklärung	Pattern Matching
Verwendete Rechenprogramme	Fullprof 98
Anzahl der verfeinerten Profilpunkte	7801
Anzahl der verfeinerten Phasen	2
Anzahl der verfeinerten Parameter	15
Profilfunktion	pseudo Voigt [37][38]
$R_p$	25.1
$R_{wp}$	25.4
$R_{\text{Bragg}}$	2.52
Goodness of fit $\chi^2$	2.01

Abbildung 18: IR - Spektrum von  $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ 



### Weitere bekannte Oxidcyanamide von Seltenen Erden

Neben den schon erwähnten Oxidcyanamiden der Elemente Lanthan, Neodym und Praseodym existieren noch einige weitere Verbindungen mit der Summenformel  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ ) [46]. Diese kristallisieren alle in der Raumgruppe  $P\bar{3}m$ . Nur die Gitterkonstanten unterscheiden sich etwas voneinander (Tab. 11).

**Tabelle 11:** Gitterkonstanten von  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ )

	Sm	Eu
Gitterkonstanten	a = 382.8 pm	a = 380.5 pm
	c = 826.7 pm	c = 825.2 pm

In der erwähnten Veröffentlichung werden noch zwei weitere Verbindungen beschrieben, nämlich das  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{CN}_2$  und das  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ . Die Gitterdaten sind aber nicht angegeben, da wohl keine zufriedenstellende Verfeinerung erreicht wurde. Für die Cer Verbindung werden sogar zwei Modifikationen angegeben.

### 3.4. Reaktionsverhalten weiterer Carbonate

Die Übergangsmetallcarbonate standen nur als basische Carbonate für die Synthese zur Verfügung. Hier konnte bei keinem die Reaktion zu einem Cyanamid beobachtet werden. Die Zersetzung der Substanzen begann lange bevor sie die für eine Reaktion zu  $\text{CN}_2^-$  erforderliche Temperatur von 500 - 600° C erreicht hatten. Häufig beobachtete man  $\text{CO}_2$ -Abspaltung und damit verbunden eine Oxidbildung. Gelegentlich wurde auch eine Reduktion zum Metall beobachtet (z.B. bei Nickelcarbonat). Verwendet wurden die basischen Übergangsmetallcarbonate von Ni, Co, Zn, Mn, Fe und Cd.

Auch aus Bleicarbonat läßt sich durch Umsetzung mit Ammoniak kein  $\text{PbCN}_2$  synthetisieren. Es erfolgt Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und es entsteht  $\text{PbO}$ .

### 3.5. IR - Schwingungen von Cyanamiden

Anhand von IR-Schwingungen lassen sich die Cyanamide gut vergleichen. Als Vergleichskriterium eignen sich die starken antisymmetrischen Schwingungen ( $\nu_{\text{as}}$ ) der N=C=N-Gruppe besonders gut. Diese liegen im Bereich zwischen  $1900 \text{ cm}^{-1}$  und  $2200 \text{ cm}^{-1}$ . Bei organischen Verbindungen, die über eine N=C=N - Gruppe verfügen liegen die Schwingungen meist etwas höher (zwischen  $2250$  und  $2100 \text{ cm}^{-1}$ ) [66] Tabelle 11 zeigt die Lage der Absorptionsbanden der einzelnen Metallcyanamide.

Bei den Alkali- und Erdalkalimetallcyanamiden läßt sich eine Abnahme der Wellenzahlen von oben nach unten innerhalb der Gruppe feststellen. Durch kleine Kationen wird die N=C=N-Bindung offensichtlich gelockert. Ein Vergleich der C-N Bindungsabstände macht das deutlich. Die Abstände nehmen innerhalb einer Hauptgruppe von oben nach unten ab. Protonierte NCN-Gruppen sind in eine N-C-N-Schwingung und eine HN-C-N-Schwingung aufgespalten.

Betrachtet man die N=C=N-Schwingungen in der II. Hauptgruppe, so fällt auf, dass die Streckschwingung von  $\alpha - \text{SrCN}_2$  aufgespalten ist. Während bei  $\text{MgCN}_2$  das C-Atom auf einer dreizähligen Achse senkrecht zum N=C=N und bei  $\text{BaCN}_2$

Tabelle 11: Übersicht der antisymmetrischen Streckschwingung  $\nu_{\text{as}}$  verschiedener Cyanamide

Verbindung	$\nu_{\text{as}}[\text{cm}^{-1}]$	Verbindung	$\nu_{\text{as}}[\text{cm}^{-1}]$
$\text{Li}_2\text{CN}_2$	2024	$\text{MgCN}_2$	2114
$\text{Na}_2\text{CN}_2$	1970	$\text{CaCN}_2$	2009
$\text{NaHCN}_2$	2160	$\text{SrCN}_2$	1989, 2023
$\text{Na}_4\text{H}_2(\text{CN}_2)_3$	2120	$\text{BaCN}_2$	1947
	1975	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$	1951
$\text{KHCN}_2$	2085	$\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CN}_2$	1961
$\text{K}_5\text{HCN}_2$	2096	$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CN}_2$	1964
	1926	$\text{Ag}_2\text{CN}_2$	1980
$\text{RbHCN}_2$	2081	$\text{Er}_2\text{O}_2\text{CN}_2$	2028
		$\text{Hg}_2\text{CN}_2$	1942, 2036

das C-Atom auf einer zweizähligen Achse sitzt und somit die Bindungslängen im  $\text{N}=\text{C}=\text{N}$  gleich lang sein müssen, ist dies beim  $\alpha - \text{SrCN}_2$  nicht der Fall. Hier liegt das komplette  $\text{CN}_2^{2-}$ -Ion auf einer Spiegelebene. Ein Stickstoffatom geht deshalb nicht aus dem Anderen durch Anwendung einer Symmetrieeoperation hervor. Die Bindungen müssen daher nicht gleich lang sein, wodurch die Aufspaltung resultiert. Die Anordnungen der  $\text{CN}_2^{2-}$ -Ionen in den einzelnen Erdalkalicyanamiden ist in den Abbildungen 19, 20 und 21 dargestellt.

Bei den Verbindungen  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$  mit  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Er}$  beobachtet man eine geringe Zunahme der Wellenzahl vom Lanthan zum Erbium. Dies lässt sich mit der Zunahme der C-N Bindungslänge erklären, wobei hier die Unterschiede wesentlich geringer ausfallen, als bei den Erdalkalimetallcyanamiden [47].

Abbildung 20: Koordination der NCN-Gruppe im  $\text{MgCN}_2$

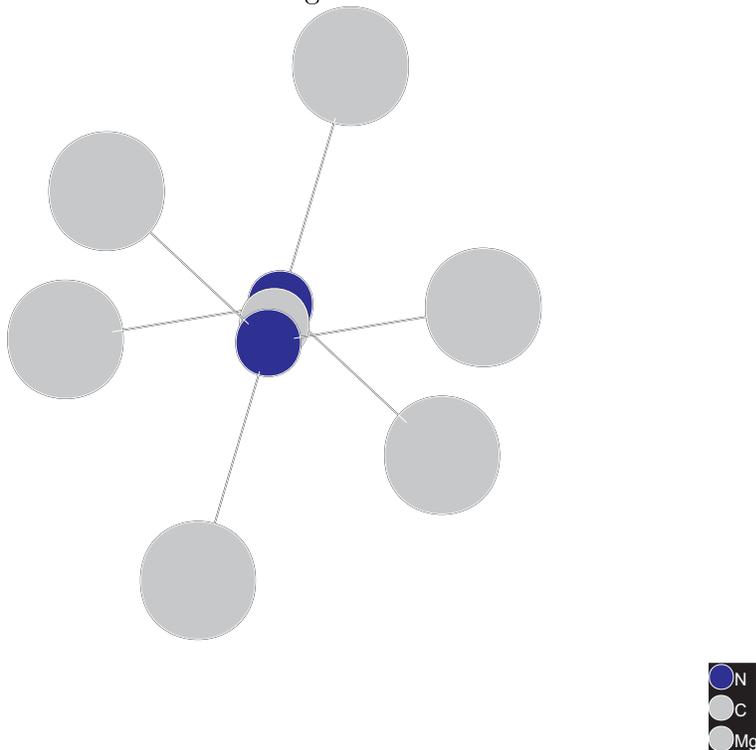
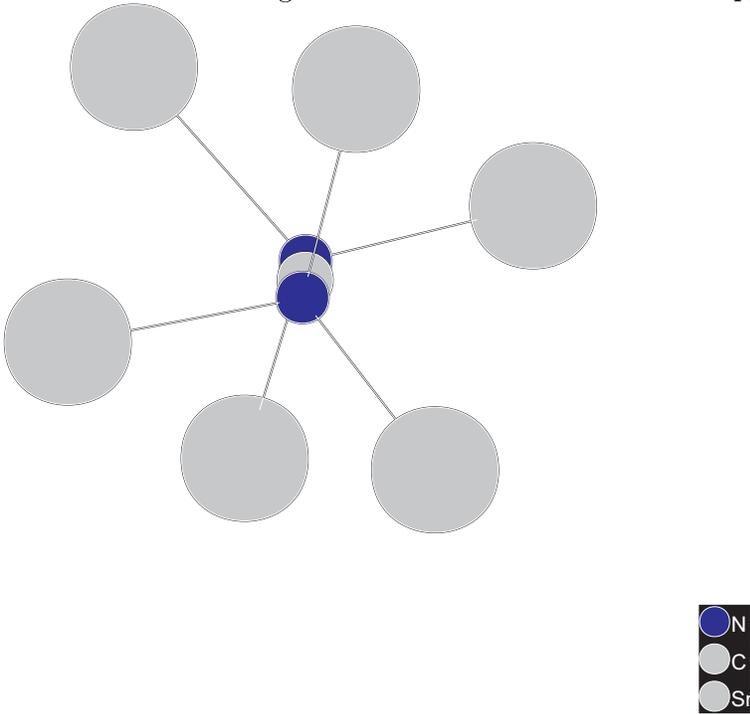
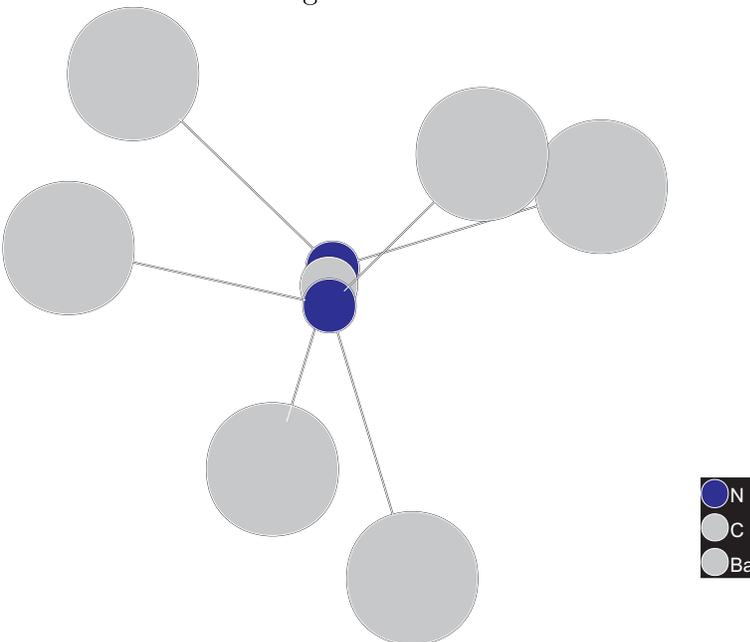


Abbildung 21: Koordination der NCN-Gruppe im  $\alpha$  - SrCN<sub>2</sub>Abbildung 22: Koordination der NCN-Gruppe im BaCN<sub>2</sub>

# 4. Experimenteller Teil

Das  $\text{SrCN}_2$  wurde unter Stickstoff bzw. Argonatmosphäre präpariert bzw aufbewahrt. Die Oxidcyanamide der Seltenen Erden sind weniger luftempfindlich und können auch ohne Schutzgasumgebung gelagert werden.

Die Synthesen wurden in einem Rohofen RO 7/50 der Firma Heraeus oder in der Reaktionskammer HDK 2.4 durchgeführt.

## 4.1. Verwendete Materialien

- **Korundplättchen** der Firma Ceram Tec AG (96%) mit einer Schichtdicke von 0.25 mm.
- **Ammoniak** der Firma BASF, Reinheit 99.99 %, wurde für die Synthese im Ofen mit Aktivkohle und Kaliumhydroxidtabletten gereinigt.  
Für die Reaktion in der Reaktionskammer wurde das Ammoniak über fünf nacheinander geschaltete Gassäulen geführt. Diese sind in folgender Reihenfolge befüllt:  
Aktivkohle, Kaliumhydroxidtabletten, Molsieb 300 pm, Chromkatalysator und Natriumamid
- **Stickstoff** der Firma MESSER mit der Reinheit 4.6.
- **$\text{SrCO}_3$**  der Firma MERCK (Reinheit 99.9 %).
- **$\text{SrCO}_3$**  der Firma Ventron (Reinheit 99.9 %).
- **$\text{Li}_2\text{CO}_3$**  der Firma Sigma (Reinheit 99 %).
- **$\text{Na}_2\text{CO}_3$**  der Firma Riedel de Häen (Reinheit 99.5 %).
- **Neodymcarbonat – hydrat** der Firma Strem (Reinheit 99.9 %).
- **Lanthan(III)carbonat – Pentahydrat** der Firma Strem (Reinheit 99.9 %).
- **Praseodym(III)carbonat – hydrat** der Firma Strem (Reinheit 99.9 %).

## 4.2. Synthesen

### 4.2.1. Darstellung von $\text{Li}_2\text{CN}_2$

#### Darstellung in der HDK2.4

Lithiumcarbonat wird mit möglichst geringer Schichtdicke auf einem Korundplättchen verteilt. Dieses wird in die Mitte des Platinbandes gelegt. Die Kammer wird evakuiert und mit Stickstoff gespült. Danach wird Ammoniak mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 4 l pro Stunde eingeleitet. Bei Raumtemperatur wird das erste Diffraktogramm aufgenommen. Anschließend wird bei 200 °C die nächste Aufnahme gemacht und von da an in 15 °C Schritten bis 770 °C hochgeheizt. Die Reaktion zum Carbodiimid beginnt bei ca. 530 °C. Oberhalb von ca 750 °C sind keine  $\text{Li}_2\text{CN}_2$ -Reflexe mehr zu beobachten. Die Substanz schmilzt.

#### Umsetzung von $\text{Li}_2\text{CO}_3$ mit Ammoniak im Ofen

Um die beobachtete Reaktion in der Reaktionskammer auf den Ofen zu übertragen, wurden 2 mmol (147 mg) Lithiumcarbonat in ein Porzellanschiffchen abgefüllt. Das Schiffchen wird in ein Quarzrohr gegeben und unter eine Stickstoffatmosphäre gebracht. Anschließend wird Ammoniak durch das Quarzrohr (ca. 2 Blasen pro Sekunde) geleitet. Der Ofen wird nun in 4 h auf 610 °C aufgeheizt, 3 h bei dieser Temperatur belassen und in ca. 7 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Ein Teil des Eduktes bzw. des Produktes sublimiert an das Quarzrohr. Der Rest des Produktes im Porzellanschiffchen ist relativ fest zusammengebacken.

Ausbeute: 29.38 mg  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  (27.2%)

### 4.2.2. Darstellung von $\beta - \text{SrCN}_2$

#### Synthese in der HDK2.4

Ein Spatel  $\text{SrCO}_3$  wird auf einem Korundplättchen dünn verteilt und dieses dann auf das Platinband gelegt. Unter strömendem Ammoniak (4 l / Stunde) wird von

Raumtemperatur auf 400 °C aufgeheizt und von dort in 25 °C Schritten bis 1000 °C. Anschließend erfolgte die Abkühlung wiederum in 25 °C Schritten bis 550 °C und von da direkt auf Raumtemperatur. Von jeder Temperaturstufe wurde ein Diffraktogramm angefertigt. Die Entstehung von  $\beta$  – SrCN<sub>2</sub> erfolgte ab 650 °C. Bis 900 °C konnten die Reflexe des  $\alpha$  – SrCN<sub>2</sub> beobachtet werden. Danach tritt die  $\alpha$  – Phase auf, die auch beim Abkühlen stabil bleibt.

### Synthese von $\beta$ – SrCN<sub>2</sub> im Ofen

1.5 mmol (221 mg) SrCO<sub>3</sub> (Fa. Merck) werden in ein Porzellanschiffchen gegeben und Ammoniak durch das Quarzrohr geleitet. Der Ofen wird in 5 h auf 680 °C aufgeheizt, 10 h bei dieser Temperatur belassen und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält - wie bei allen Cyanamiden der II. Hauptgruppe eine weißes Pulver als Produkt.

Ausbeute: 145 mg  $\beta$  – SrCN<sub>2</sub> (75.7 %).

Ergebnis der Elementaranalyse:

	C	N
berechnet	9.4 %	21.9 %
gefunden	9.3%	20.9%

### Synthese von $\alpha$ – SrCN<sub>2</sub>

$\alpha$  - SrCN<sub>2</sub> entsteht entweder aus Strontiumcarbonat der Fa. Merck bei ca. 900 °C oder bei 650 °C aus SrCO<sub>3</sub> der Fa. Ventron. Die Synthesewege sind ansonsten mit der Darstellung von  $\beta$  – SrCN<sub>2</sub> identisch.

Alternativ kann  $\alpha$  – SrCN<sub>2</sub> auch aus Strontiumoxalat dargestellt werden. Dieses wird hierzu im Ofen in 5 h auf 700 °C unter strömendem NH<sub>3</sub> erhitzt. Die Temperatur wird 10 h gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

### 4.2.3. Darstellung von $\text{CaCN}_2$

In der Reaktionskammer HDK2.4 wird  $\text{CaCO}_3$  dünn auf ein Korundplättchen aufgetragen und dieses in die Mitte des Platinbandes gelegt. Das Edukt wird unter strömendem Ammoniak gehalten (4 l / Stunde). Von Raumtemperatur wird auf 400 °C geheizt und anschließend in 20 °C - Schritten bis 940 °C erhitzt. Danach wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

### 4.2.4. Darstellung von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$

#### Synthese in der HDK2.4

$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wird auf einem Korundplättchen dünn verteilt und dieses auf das Platinband gelegt. Unter strömendem Ammoniak (ca. 4 l pro Stunde) wird von 27 °C auf 200 °C hochgeheizt und anschließend in 30 °C - Schritten bis 950 °C erhitzt. Die Reaktion zum  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$  setzt bei etwa 600 °C ein. Bis 950 °C läßt sich keine Veränderung der Substanz mehr beobachten.

#### Darstellung von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ im Ofen

274 mg (1/2 mmol)  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  werden in einem Porzellanschiffchen im Ammoniakstrom in 4 h auf 680 °C erhitzt. Diese Temperatur wird 4 h beibehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsprodukt ist schwach rosa gefärbt.

Ausbeute: 108.8 mg (0.31 mmol)  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$  (62.4 %).

### 4.2.5. Darstellung von $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CN}_2$

#### Synthese in der HDK2.4

Neodymcarbonat – hydrat wird auf ein Korundplättchen dünn verteilt und dieses auf das Platinband gelegt. Unter strömendem Ammoniak (ca. 4 l pro Stunde) wird von Raumtemperatur auf 200 °C aufgeheizt und weiter in 30 °C - Schritten auf 920

°C. Ab ca. 620 °C setzt die Reaktion zum  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CN}_2$  ein.

### Synthese von $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ im Ofen

200 mg Neodymcarbonat - hydrat werden in einem Porzellanschiffchen im Ammoniakstrom (ca. 2 Blasen pro Sekunde) in 4 h auf 700 °C erhitzt. Die Temperatur wird 4 h beibehalten und auf Raumtemperatur abgekühlt. Es entsteht ein hellblaues Reaktionsprodukt.

Eine genaue Ausbeuteberechnung konnte hier nicht durchgeführt werden und zwar aus folgenden Gründen:

- Die exakte stöchiometrische Zusammensetzung der Ausgangsverbindung war nicht bekannt. Es war nur die Angabe des Herstellers von einem hydratisierten Neodym(III) - carbonat zugänglich.
- Wie im vorherigen Kapitel schon beschrieben entsteht immer auch  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  als Nebenprodukt.

Ergebnis der Elementaranalyse:

	C	N
berechnet	3.3%	7.7%
gefunden	2.8%	6.4%

Es entstehen somit etwa 15 - 20%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  als Nebenprodukt.

### 4.2.6. Darstellung von $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CN}_2$

#### Synthese in der HDK2.4

Praseodym(III)carbonat - hydrat wird auf ein Korundplättchen dünn verteilt und dieses auf das Platinband gelegt. Unter strömendem Ammoniak (ca. 4 l pro Stunde wird von Raumtemperatur auf 250 °C erhitzt, nun in 50 °C Abschnitten auf 550

°C, anschließend in 25 °C Schritten auf 800 °C, in 40 °C Schritten auf 1120 °C und zuletzt auf 1150 °C, bevor wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Zwischen 500 °C und 920 °C entsteht das  $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ . Oberhalb dieser Temperatur entsteht zunächst innerhalb eines relativ kleinen Temperaturintervalls von ca. 100 °C eine noch unbekannte Phase. Anschließend kann ab ca. 1040 °C  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  nachgewiesen werden.

### Darstellung von $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ im Ofen

200 mg Praseodymcarbonat werden in einem Porzellanschiffchen im Ammoniakstrom (ca. 2 Blasen pro Sekunde) in 4 h auf 700 °C erhitzt. Die Temperatur wird 4 h lang konstant gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält eine hellgrüne Verbindung. Eine genaue Ausbeuteberechnung konnte aus den beim  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CN}_2$  schon angegebenen Gründen nicht durchgeführt werden.

Ergebnis der Elementaranalyse:

	C	N
berechnet	3.4%	7.9%
gefunden	3.4%	7.3%

## 4.3. Physikalisch - Chemische Untersuchungen

### 4.3.1. Röntgenographische Untersuchungen von Pulverproben

Die Registrierung der Röntgendiffraktogramme erfolgte bei Raumtemperatur auf einem Diffraktometer D5000 der Fa. Siemens in der  $\theta/2\theta$  Geometrie in Transmission. Ein Primärmonochromator aus Germanium eliminierte den  $\text{CuK}_{\alpha 2}$  - Anteil der verwendeten Röntgenstrahlung. Die fein verriebenen Proben wurden in einer mit Argon gefüllten Glovebox zwischen zwei aluminiumbeschichtete Mylar - Folien eingeschlossen. Zur Abdichtung und Befestigung der Probe diente Schliffett (Lithelen). Der Probenhalter rotierte während der Messung mit 15 Umdrehungen pro Minute.

### 4.3.2. Schwingungsspektren

Die IR - Spektren wurden von KBr - Presslingen mit einem Gitterspektralphotometer der Firma PERKIN ELMER Modell 597 aufgenommen.

### 4.3.3. Rasterelektronenmikroskop

Die REM-Aufnahmen wurden mit dem Gerät XL 30 von Phillips durchgeführt.

### 4.3.4. Elementaranalysen

Stickstoff- und Wasserstoffanalysen wurden durch Verbrennungsanalyse mit einem Gerät der Firma CARLO ERBA, Modell 1104 ausgeführt.

## 4.4. Verwendete Rechenprogramme

- **DICVOL**, Programm zur Indizierung von Pulverdiffraktogrammen, D. Louer und A. Boultif.

- **DIFFRAC AT, EVA**: Version 3.1, kommerzielles Programm zur Auswertung von Diffraktogrammen und zur Profilanalyse, Fa. BRUCKER-AXS.
- **DIFFRAC - BASIC**: Version 4.0, Steuer- und Auswertesoftware der Firma BRUKER-AXS für die Pulverdiffraktometer der Modellreihe D5000.
- **FULLPROF 3.1**, Programm zur Rietveldverfeinerung, J. Rodriguez-Carvajal, Laboratoire Leon Brillouin (1995).
- **GSAS**: Version 1998, Generalized Structure Analysis Software, zur Rietveldverfeinerung bzw. Lösung und Verfeinerung von Einkristallen, A. C. Larson, R. B. Von Dreele, Los Alamos (1994).
- **CERIUS<sup>2</sup>**: Programmpaket zur Visualisierung von Kristallstrukturen und Differenzfourieranalysen in Kombination mit GSAS, Fa. MSI Inc., San Diego.
- **POWDER CELL**, Programm zur Berechnung von Pulverdiffraktogrammen, W. Kraus, G. Nolze.
- **SHELXS86**, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, G. Sheldrick, Universität Göttingen (1996)
- **WININDEX**, Programm zur Indizierung von Pulverdiffraktogrammen.
- **EXPO**, From the Powder Pattern to the Crystal Structure [70].
- **DIAMOND**, Version 2.1 c, Crystal Impact GbR, K. Brandenburg.

## 5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe der in situ-Pulverdiffraktometrie die Reaktionsabläufe bei der Umsetzung von Carbonaten mit Ammoniak verfolgt. Dabei entstehen bei bestimmten Carbonaten Cyanamide. Der Schwerpunkt der Arbeit lag bei den Carbonaten der II. Hauptgruppe und bei einigen Carbonaten der Seltenen Erden.

Während bei der Reaktion von Calciumcarbonat mit Ammoniak das bekannte Calciumcyanamid entsteht, konnte bei der Umsetzung von  $\text{SrCO}_3$  zwischen  $650\text{ }^\circ\text{C}$  und  $900\text{ }^\circ\text{C}$  eine neue Modifikation des Strontiumcyanamids erkannt und charakterisiert werden. Das  $\beta$ - $\text{SrCN}_2$  kristallisiert in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  mit den Gitterkonstanten  $a = 397.99(1)\text{ pm}$  und  $c = 1494.07(7)\text{ pm}$  und liegt somit in einer höher symmetrischen Raumgruppe vor, als das bereits bekannte  $\alpha$ - $\text{SrCN}_2$ , welches ab einer Temperatur von  $900\text{ }^\circ\text{C}$  entsteht.

Es wurde festgestellt, daß die Entstehung der  $\beta$ -Verbindung sehr stark von der Oberfläche des Eduktes abhängt. Durch REM-Aufnahmen konnten die Strukturen der Ausgangsverbindungen unterschieden werden. Das  $\beta$ -Strontiumcyanamid entsteht nur aus  $\text{SrCO}_3$  mit kristalliner Struktur und großer Oberfläche. Aus Strontiumcarbonat mit geringerer Oberfläche entsteht schon bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$  das  $\alpha$ - $\text{SrCN}_2$ .

Ferner konnte aber auch gezeigt werden, daß die Synthese von Cyanamiden aus Carbonaten nicht in allen Fällen gelingt. So konnte beispielsweise bei sämtlichen Carbonaten der Übergangsmetalle kein solcher Reaktionsverlauf beobachtet werden. Hier entstanden entweder Oxide oder die reinen Metalle.

Auch aus Magnesium- und Bleicarbonat konnten nur die Oxide und keine Cyanamide erhalten werden

Bei der Synthese von Seltenerdcyanamiden aus den Carbonaten entstanden aufgrund der großen Affinität der Elemente der Seltenen Erden zu Sauerstoff ausschließlich Oxidcyanamide der Summenformel  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$  mit  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ . Ausgehend von der bereits bekannten Struktur des  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$  konnte durch den Vergleich der Diffraktogramme gezeigt werden, daß auch Neodym- und Praseodymoxycyanamid

mit diesem Kristalltyp ( $I4/mmm$ ) entstehen können.

$Nd_2O_2CN_2$  und  $Pr_2O_2CN_2$  waren bisher nur in der Raumgruppe  $P\bar{3}m$  bekannt. Hier konnten aufgrund wenig kristalliner Proben noch keine Atomlagen verfeinert werden. Die Synthese von kristallinen Proben, die für eine Rietveldrechnung geeignet wären, gelang bisher noch nicht.

# 6. Anhang

## 6.1. Cyanamidverbindungen

Neben den bisher schon erwähnten Cyanamid - Verbindungen existieren noch eine Reihe weiterer  $\text{CN}_2^{2-}$ -Strukturen [50]. Diese sind hier zusammengefaßt.

**Tabelle 6.1:** Strukturen weiterer Cyanamide

Verbindung	Raumgruppe Nummer	Gitterkonstanten [pm]	Literaturangabe
$\text{Na}_2\text{CN}_2$	$P2_12_12_1$ 19	a = 1031 b = 915 c = 720	[51]
$\text{Na}_2\text{CN}_2$	$I4/mmm$ 139	a = 354.4 c = 1149.8	[49][52]
$\text{NaHCN}_2$	$Pbcm$ 57	a = 353.1 b = 1035.8 c = 648.6	[49]
$\text{Na}_4\text{H}_2(\text{CN}_2)_3$	$Im\bar{3}m$ 229	a = 723.0	[49]
$\text{KHCN}_2$	$P2_12_12_1$ 19	a = 708.7 b = 909.0 c = 901.4	[53]
$\text{K}_5\text{H}(\text{CN}_2)_3$	$Im\bar{3}m$ 229	a = 795.7	[54]
$\text{RbHCN}_2$	$P2_12_12_1$ 19	a = 729.9 b = 943.5 c = 942.0	[55]
$\text{In}_{2.24}(\text{CN}_2)_3$	$R\bar{3}c$ 167	a = 606.1 c = 2884.4	[56]

Fortsetzung der Tabelle

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten [pm]	Literaturangabe
NaInCN <sub>2</sub>	Cmcm 63	a = 961.3 b = 716.8 c = 603.6	[56]
CsN(CN <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	C2/c 15	a = 938.5 b = 1270.2 c = 826.1 $\beta = 110.9^\circ$	[57]
AgCN <sub>2</sub>	P2 <sub>1</sub> /c 14	a = 731.5 b = 601.0 c = 668.4 $\beta = 102.3^\circ$	[58]
PbCN <sub>2</sub>	Pna2 <sub>1</sub> 33	a = 555.3 b = 1173.2 c = 386.7	[59]
PbCN <sub>2</sub>	Pnma 62	a = 555.7 b = 386.8 c = 1173.5	[60]
HgCN <sub>2</sub>	Pbca 61	a = 1048.5 b = 651.4 c = 689.3	[61]

In der Literatur werden noch La<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>3</sub> [62] und Ce<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>3</sub> [63] beschrieben. Allerdings werden keine Angaben zur Kristallstruktur gemacht.

## 6.2. Abkürzungsverzeichnis

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Abkürzungen verwendet:

$d_{\text{calc}}$	berechneter Netzebenenabstand
$d_{\text{obs}}$	gemessener Netzebenenabstand
$\delta$	Deformationsschwingung
$\nu_{\text{as}}$	antisymmetrische Valenzschwingung
$\nu_{\text{s}}$	symmetrische Valenzschwingung
DTA	Differenzthermoanalyse
HT	Hochtemperatur
$I_{\text{calc}}$	berechnete Intensität
$I_{\text{obs}}$	gemessene Intensität
IR	Infrarot
PSD	Flächendetektor
sst	sehr stark
st	stark
$\theta_{\text{calc}}$	berechneter Beugungswinkel
$\theta_{\text{obs}}$	gemessener Beugungswinkel
TG	Thermogravimetrie
REM	Rasterelektronenmikroskopie

## 6.3. Energieminimierung

Die Berechnung der Gesamtenergie von Kristallen nach der Kraftfeldmethode führt neben der Abschätzung von Sublimationsenergie und Bildungsenthalpie auch zu Aussagen über die Packung in Molekülkristallen. Die berechnete Gesamtenergie der Kristallstruktur kann auch zur Energieminimierung verwendet werden. Zur Minimierung wird ein modifizierter Newton Algorithmus verwendet [71]. Der Ausdruck für die Gesamtenergie setzt sich zusammen aus [72] :

- Van der Waals - Kräfte

- Coulomb - Kräfte
- Wasserstoffbrückenbindungen
- Torsionsenergie
- externer Druck

### 6.3.1. Van der Waals - Kräfte

Van der Waals - Kräfte (VDW) berücksichtigen die Wechselwirkungen unterschiedlicher molekularer Fragmente, die ein Distanzkriterium erfüllen. Außer Wasserstoffbrücken bestehen zwischen den Fragmenten keine weiteren Bindungen. Die VDW wird nach folgendermassen berechnet [73] :

$$E_{\text{VDW}}(R) = \left[ \left( \frac{R_{ij0}}{R} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_{ij0}}{R} \right)^6 \right]$$

mit:

$E_{\text{VDW}}$ : Van der Waals - Wechselwirkung zwischen Atom i und j

R: Interatomarer Abstand zwischen Atom i und j

$D_{ij0}$ : Lennard Jones Potentialparameter für Atom i und j

$R_{ij0}$  : Lennard Jones Radius für Atom i und j

bzw.

$$E_{\text{VDW}}(R) = AR^{-12} - BR^{-6}$$

A, B: Lennard Jones Koeffizienten

$D_{ij0}$  und  $R_{ij0}$  werden aus den Werten der beiden beteiligten Atome berechnet:

$$D_{ij0} = \sqrt{D_{i0}D_{j0}}$$

$$R_{ij0} = \frac{R_{i0} + R_{j0}}{2}$$

mit

$D_{i0}$ : Lennard Jones Potentialparameter für Element  $i$

$R_{ji0}$ : Lennard Jones Potential für Element  $i$ .

### 6.3.2. Coulombkräfte

Die elektrostatische Wechselwirkung im Kristall wird zwischen allen geladenen Atomen in unterschiedlichen Fragmenten berechnet, wobei die Gesamtladung im Kristall Null ergeben muss. Die Coulombenergie wird nach Ewald berechnet [74]. Die langsam konvergierende Coulombsumme im realen Raum wird in eine modifizierte Summe im realen Raum und eine Summe im reziproken Raum aufgeteilt [75].

### 6.3.3. Wasserstoffbrückenbindungen

Wasserstoffbrückenbindungen werden anhand zweier verschiedener [76] Potentiale berücksichtigt. Ein winkelabhängiges Potential der Form:

$$E_{hb}(R, \theta_{(AHD)}) = D_0 \left[ 5 \left( \frac{r_0}{R} \right)^{12} - 6 \left( \frac{R_0}{R} \right)^{10} \right] \cos^4 \theta_{(AHD)}$$

mit

$R$ : Entfernung zwischen Donor-, und Akzeptoratom

$\theta_{AHD}$  : Winkel zwischen Donor- Wasserstoff- und Akzeptoratom

$D_0$  : Potentialminimum

$R_0$  : Radius im Minimum

und ein winkelunabhängiges Potential der Form

$$E_{hb}(R) = D_0 \left[ 5 \left( \frac{r_0}{R} \right)^{12} - 6 \left( \frac{r_0}{R} \right)^{10} \right]$$

### 6.3.4. Torsionsenergie

Zusätzliche Freiheitsgrade (ausser Translation und Rotation) werden durch die Torsion des Molekülfragmentes beschrieben. Der Torsionswinkel wird durch vier Atome festgelegt und das Potential in Form einer Fourier - Serie beschrieben [76]:

$$E_{\text{torsion}}(\theta_r) = C_1 \cos(\theta_r - \theta_0) + C_2 \cos 2(\theta_r - \theta_0) + C_3 \cos 3(\theta_r - \theta_0) + \dots$$

mit

$C_1, C_2, C_3$ : Konstanten

$\theta_r$ : Torsionswinkel

$\theta_0$ : Referenztorsionswinkel

$E_{\text{torsion}}$ : Torsionsenergie als Funktion des Torsionswinkels.

### 6.3.5. Druck

Die hydrostatische Energie wird berechnet nach:

$$E_{hyd} = pV$$

mit

p: Druck [kbar]

V: Zellvolumen

## 6.4. Definition der R- Werte und Temperaturfaktoren

### 6.4.1. Rietveldanalysen

- Profil R - Wert:

$$R_p = \sqrt{\frac{\sum_i \omega_i (y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}})^2}{\sum_i \omega_i y_{\text{obs}}^2}}$$

- Gewichteter Profil R-Wert:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N |y_i^{obs} - y_i^{back} - y_i^{calc}|}{\sum_{i=1}^N |y_i^{obs} - y_i^{back}|}}$$

- Erwarteter R - Wert:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum i \omega_i y_{obs}}}$$

- Güte der Anpassung:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}, \quad \chi^2 = S^2$$

- Bragg R - Wert:

$$R_{Bragg} = \frac{\sum k |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum k I_{obs}}$$

### Pseudo-Voigt-Funktion

Die Pseudo-Voigt-Funktion besteht aus einer Mischung einer Gauss- und einer Lorenz - Funktion. Der Mischungsparameter  $\eta$  gibt die Anteile der beiden Funktionen an.

- Die Gauss - Funktion:

$$I_{i,k} = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H_k} \exp \left[ \frac{-4\ln 2}{H_k} \cdot (2\Theta_i - 2\Theta_k)^2 \right]$$

- Die Lorenz - Funktion:

$$I_{i,k} = \frac{2\sqrt{4}}{\pi \cdot H_k} \cdot \frac{1}{1 + \frac{4\sqrt{4}}{H_k^2} \cdot (2\Theta_i - 2\Theta_c)^2}$$

- Mischungsparameter  $\eta$ :

$$I_{i,k} = \eta L_{i,k} + (1 - \eta) G_{i,k}$$

### Die Halbwertsbreite auf halber Höhe FWHM

$$(FWHM)_{Gauss} = u \tan^2 \theta + v \tan \theta + w$$

## 6.5. Beugungsdaten

$\beta - \text{SrCN}_2$

**Tabelle 6.2:** Reflexliste von  $\beta - \text{SrCN}_2$

H	K	L	$2\theta$	$I_{\text{calc}}$	$I_{\text{obs}}$
0	0	3	17.795	964.9	943.0
1	0	1	26.518	528.6	581.1
0	1	2	28.497	2677.9	2774.7
1	0	4	35.407	706.9	681.7
0	0	6	36.038	135.4	143.5
0	1	5	39.896	739.1	763.1
1	1	0	45.547	767.2	753.5
1	1	3	49.271	506.4	496.9
1	0	7	50.236	315.7	337.9
0	2	1	53.497	118.0	115.8
2	0	2	54.608	315.1	334.3
0	0	9	55.291	41.7	45.5
0	1	8	55.952	166.4	175.5
0	2	4	58.977	175.5	168.0
1	1	6	59.406	234.4	211.5
2	0	5	62.125	165.7	139.4
1	0	10	68.376	120.1	141.8
0	2	7	70.126	119.7	110.0
2	1	1	72.816	94.4	93.9
1	2	2	73.770	268.7	269.1
1	1	9	74.917	64.8	75.8
0	1	11	75.115	27.4	33.4
0	0	12	76.438	30.2	41.6
2	1	4	77.543	145.4	181.0

Fortsetzung der Tabelle

H	K	L	$2\theta$	$I_{\text{calc}}$	$I_{\text{obs}}$
1	2	5	80.336	167.6	169.4
0	3	0	84.204	55.3	56.4
3	0	0	84.204	47.5	48.4
0	2	10	86.053	69.7	66.3
0	3	3	86.954	43.5	48.6
2	1	7	87.691	121.6	119.2
1	0	13	89.902	13.7	10.9
1	2	8	92.261	88.1	91.4
2	0	11	92.453	16.8	17.6
1	1	12	93.737	122.8	125.4
0	3	6	95.186	37.0	36.6
3	0	6	95.186	32.4	32.0
0	1	14	98.154	39.9	49.3

**La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>****Tabelle 6.3:** Reflexliste von La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>

H	K	L	$2\theta$	$I_{\text{calc}}$	$I_{\text{obs}}$
1	0	1	22.877	347.1	361.2
0	0	4	28.897	29.7	30.1
1	0	3	30.786	570.0	582.5
1	1	0	30.880	163.3	164.9
1	1	2	34.197	5.0	5.0
1	0	5	42.729	133.5	133.2
1	1	4	42.800	243.3	243.4
0	0	6	43.958	54.4	54.2
2	0	0	44.235	193.1	194.2
2	0	2	46.737	44.6	44.5

Fortsetzung der Tabelle

H	K	L	$2\theta$	$I_{\text{calc}}$	$I_{\text{obs}}$
2	1	1	50.371	131.0	133.2
2	0	4	53.703	51.2	50.7
1	1	6	54.684	105.8	109.5
2	1	3	54.861	171.2	177.2
1	0	7	56.784	69.8	70.5
0	0	8	59.871	4.0	3.8
2	1	5	63.189	1.1	1.0
2	0	6	64.130	42.6	43.6
2	2	0	64.344	41.3	42.6
2	2	2	66.307	25.9	25.7
1	1	8	68.888	3.7	3.6
3	0	1	69.249	19.6	19.4
2	2	4	72.034	35.7	35.3
1	0	9	72.616	10.2	10.4
3	0	3	73.020	75.6	78.1
3	0	1	73.070	49.3	50.7
2	1	7	74.676	73.4	73.6
3	1	2	74.925	11.5	11.5
0	0	10	77.185	7.4	7.2
2	0	8	77.383	25.0	23.9
3	0	5	80.356	25.8	25.1
3	1	4	80.404	54.4	52.8
2	2	6	81.210	52.7	51.1
1	1	10	85.409	63.5	61.6
3	2	1	85.941	29.0	27.9
2	1	9	89.126	59.4	59.7
3	1	6	89.367	48.6	49.3
3	2	3	89.511	48.1	49.0

Fortsetzung der Tabelle

H	K	L	$2\theta$	$I_{\text{calc}}$	$I_{\text{obs}}$
1	0	11	90.716	14.0	13.6
3	0	7	91.102	25.7	24.9
2	0	10	93.538	39.0	38.5
2	2	8	93.732	4.6	4.6
3	2	5	96.660	9.9	9.7
0	0	12	96.927	0	0
4	0	4	97.705	26.6	26.8
4	0	2	99.509	14.5	14.4
3	1	8	101.937	12.4	12.7
4	1	1	102.283	19.1	19.7
4	0	4	104.986	6.9	7.2
1	1	12	105.211	4.3	4.6
3	0	9	105.561	10.6	11.6
4	1	3	105.961	49.6	55.5
3	3	0	106.012	11.7	13.2
2	1	11	107.219	10.0	11.3
3	2	7	107.623	12.8	14.5
3	3	2	107.876	11.8	13.5

 $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ **Tabelle 6.4:** Reflexliste von  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ 

H	K	L	$2\theta$	$I_{\text{calc}}$	$I_{\text{obs}}$
1	0	1	23.208	93.2	99.1
0	0	4	28.575	0.0	0.0
1	0	3	30.887	0.0	0.0
1	1	0	31.418	248.6	254.8
1	1	2	34.620	0.0	0.0

Fortsetzung der Tabelle

H	K	L	$2\theta$	$I_{\text{calc}}$	$I_{\text{obs}}$
1	0	5	42.577	41.7	43.3
1	1	4	42.981	1.6	1.6
0	0	6	43.454	72.1	73.7
2	0	0	45.026	86.5	88.4
2	0	2	47.443	25.1	25.7
2	1	1	51.254	49.6	50.9
2	0	4	54.199	1.9	1.9
1	1	6	54.597	13.3	13.7
2	1	3	55.601	62.2	64.9
1	0	7	56.382	53.4	53.7
0	0	8	59.152	3.2	3.2
2	1	5	63.695	0.0	0.0
2	0	6	64.360	0.0	0.0
2	2	0	65.571	22.9	23.5
2	2	2	67.474	3.9	4.0
1	1	8	68.522	0.0	0.0
3	0	1	70.571	4.7	4.8
1	0	9	71.939	0.0	0.0
2	2	4	73.037	0.0	0.0
3	0	3	74.232	0.7	0.7
3	1	0	74.517	36.9	38.8
2	1	7	74.904	17.5	17.2
0	0	10	76.191	0.0	0.0
3	1	2	76.320	10.3	10.9
2	0	8	77.318	11.9	12.1
3	0	5	81.377	0.5	0.5
3	1	4	81.654	1.4	1.4
2	2	6	81.982	5.1	5.3

Fortsetzung der Tabelle

H	K	L	$2\theta$	$I_{\text{calc}}$	$I_{\text{obs}}$
1	1	10	84.717	4.8	4.9
3	2	1	87.740	14.3	14.7
2	1	9	89.037	3.4	3.5
1	0	11	89.684	0.0	0.0
3	1	6	90.408	0.0	0.0
3	2	3	91.231	0.0	0.0
3	0	7	91.879	48.6	50.1
2	0	10	93.126	1.6	1.6
2	2	8	94.225	1.5	1.5
0	0	12	95.526	7.6	7.9
3	2	5	98.238	0.3	0.2
4	0	0	99.955	5.8	6.1
4	0	2	101.732	0.0	0.0
3	1	8	102.726	0.0	0.0
1	1	12	104.058	0.0	0.0
4	1	1	104.702	0.0	0.0
3	0	9	106.046	0.0	0.0
2	1	11	106.721	0.0	0.0
4	0	4	197.139	0.0	0.0
4	1	3	108.343	0.0	0.0
3	0	3	108.632	0.0	0.0
3	2	7	109.026	0.0	0.0

 $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ Tabelle 6.5: Reflexliste von  $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ 

H	K	L	$2\theta$	$I_{\text{calc}}$	$I_{\text{obs}}$
0	0	2	14.641	48.1	52.5

Fortsetzung der Tabelle

H	K	L	$2\theta$	$I_{\text{calc}}$	$I_{\text{obs}}$
1	0	1	23.268	440.2	449.9
0	0	4	29.528	22.7	22.9
1	0	3	31.381	178.9	182.8
1	1	0	31.397	753.8	768.7
1	1	2	34.805	8.6	8.8
1	0	5	43.627	44.8	46.0
1	1	4	43.640	323.2	330.6
0	0	6	44.947	10.1	10.2
2	0	0	44.996	300.2	307.4
2	0	2	47.571	94.0	96.3
2	1	1	51.258	165.5	169.6
2	0	4	54.742	70.7	72.5
1	1	6	55.858	0.1	0.1
2	1	3	55.883	430.4	440.9
1	0	7	58.061	9.3	9.6
0	0	8	61.285	15.3	15.7
2	1	5	64.469	13.1	13.4
2	0	6	65.468	57.8	59.7
2	2	0	65.525	30.0	30.9
2	2	2	67.553	31.2	32.0
1	1	8	70.486	1.0	1.0
3	0	1	70.551	44.4	45.6
2	2	4	73.476	32.7	33.6
1	0	9	74.381	22.2	22.9
3	0	3	74.453	172.1	176.3
3	1	0	74.462	7.3	7.5
2	1	7	76.340	0.1	0.1
3	1	2	76.384	130.0	133.3

Fortsetzung der Tabelle

H	K	L	$2\theta$	$I_{\text{calc}}$	$I_{\text{obs}}$
0	0	10	79.151	0.0	0.0
2	0	8	79.187	0.7	0.7
3	0	5	82.060	17.6	18.1
3	1	4	82.068	51.6	53.0
2	2	6	82.989	35.4	36.4
1	1	10	87.606	4.2	4.3
3	2	1	87.701	78.0	80.5
2	1	9	91.353	0.0	0.0
3	1	6	91.369	52.1	54.4
3	2	3	91.422	109.8	114,4
1	0	11	93.180	27.5	28.9
3	0	7	93.250	0.3	0.4
2	0	10	96.006	2.2	2.4
2	2	8	96.041	32.3	35.0
3	2	5	98.900	0.0	0.0
0	0	12	99.728	0.0	0.0

# Literaturverzeichnis

- [1] Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, **1998**.
- [2] H. H. Frank, H. Heimann, Z. Elektrochem., 33, 469, **1927**.
- [3] K. Heilmann, Z. VDI, Beih. Verfahrenstechnik Nr. 4, 103, **1939**.
- [4] H. Röck, Chem.-Ztg. Chem. App. 88, 191, 271, **1964**.
- [5] A. A. Primenova et al., Tr. Tashk. Politekh. Inst., 107, 49, **1973**.
- [6] V. G. Golov et al., Tr. N.-I i Proekt. In-Ta Azot. Prom.-Sti i Produktov Organ. Sinteza, 28, 49, **1974**.
- [7] A. A. Primenova, Tr. Tashk. Politekh. Inst., 107, 49, **1973**.
- [8] H. H. Franck, R. Neubner, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., 40, 693, **1934**.
- [9] G. Pedersen, H. H. Franck, Z. anorg. allg. Chem., 237, 1, **1938**.
- [10] M. Becker, J. Nuss, M. Jansen, Z. Naturforsch. 55b, 383, **2000**.
- [11] H. P. Schulz, Stahl Eisen, 89, 249, **1969**.
- [12] Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 9, Verlag Chemie Weinheim, **1975**.
- [13] H. M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr., 2, 65, **1969**.
- [14] A. Kern, Dissertation, Heidelberger Geowissenschaftliche Abhandlung, 89, **1998**.
- [15] H. M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr., 2, 65, **1969**.
- [16] M. J. Harris, E. K. H. Salje, J. Phys. Condens. Matter, 7, 4395, **1992**.
- [17] C. J. de Pater, R. B. Bates, J. Chem. Phys. B 19, 5735, **1979**.
- [18] G. C. Dumbledam, P. M. de Wolf, Acta Cryst., B25, 2665, **1969**.

- [19] C. Feldmann, J. Jansen, *Z. Kristallog.*, 215, 343, **2000**.
- [20] H. Meekes, Th. Rasing, P. Wyder, *Phys. Rev. B*, 34, 4240, **1986**.
- [21] I. P. Swainson, M. T. Dove, M. J. Harris, *J. Phys. Condens. Matter*, 7, 4395, **1995**.
- [22] J. Zemann, *Acta Cryst.*, 10, 664, **1957**.
- [23] A. Perret, *Bl. Soc. ind. Mulhouse*, 99, 10, **1933**.
- [24] A. Perret, J. Riethmann, *Helv. chim. Acta*, 26, 740, **1943**.
- [25] M. G. Down, M. J. Haley, P. Hubberstey, R. J. Pulham, A. E. Thunder, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1407, **1978**.
- [26] J. J. Lander, *J. Chem. Phys.*, 17, 892, **1949**.
- [27] W. Pannhorst, J. Löhn, *Z. Kristallogr.*, 131, 455, **1970**.
- [28] U. Berger und W. Schnick, *J. Alloys Comp.*, 206, 179, **1994**.
- [29] K. G. Strid, N. G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.*, 20, 1064, **1966**.
- [30] K. G. Strid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 360, 205, **1968**.
- [31] U. Berger, W. Milius, W. Schnick, *Z. anorg. allg. Chem.*, 621, 2075, **1995**.
- [32] U. Berger, W. Schnick, *Z. Naturforsch.*, 51 b, 1, **1995**.
- [33] U. Reusch, Dissertation, Universität Tübingen, **1999**.
- [34] Y. Ito, K. Koto, *Solid State Ionics*, 9, 527, **1983**.
- [35] P. Boldrini, B. Loopstra, *Acta Cryst.*, 22, 744, **1967**.
- [36] H. H. Franck, H. Bank, *Z. anorg. Chem.*, 215, 415, **1933**.
- [37] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Cryst.*, 15, 615, **1987**.
- [38] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, *J. Appl. Cryst.*, 27, 892, **1994**.
- [39] W. Pannhorst, J. Löhn, *Z. Kristallogr.*, 131, 455, **1970**.

- [40] K. O. Stromme, *Acta Chem. Scand.*, A 29, 105, **1975**.
- [41] W. A. Roth, *Angew. Chem.*, 45, 763, **1932**.
- [42] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie 4. Band, Urban und Schwarzenberg, München-Berlin, 837, **1953**.
- [43] W. Dutoit, *J. Chim. phys.*, 24, 110, **1927**.
- [44] E. O. Jones, M. L. Becker, *J. chem. Soc.*, 2669, **1927**.
- [45] K. K. Kelley, C. T. Anderson, *Bl. Bur. Mines.*, 384, 46, **1935**.
- [46] Y. Hashimoto, M. Takahashi, S. Kikkawa, F. Kanamaru, *J. Solid State Chem.*, 114, 592, **1995**.
- [47] Y. Hashimoto, M. Takahashi, S. Kikkawa, F. Kanamaru, *J. Solid State Chem.*, 125, 37, **1996**.
- [48] J. O. Sawyer, P. Caro, L. Eyring, *Monat. Chem.*, 102, 333, **1971**.
- [49] A. Harper, P. Hubberstey, *J. Chem. Res. (S)*, 7, 194, **1989**.
- [50] O. Reckeweg, Dissertation, Universität Tübingen, **1998**.
- [51] K. M. Adams, M. J. Cooper, M. J. Sole, *Acta Cryst.*, 17, 1449, **1964**.
- [52] A. Harper, P. Hubberstey, *J. Chem. Res. (L)*, 7, 1452, **1989**.
- [53] W. Schnick, H. Huppertz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 62, 1703, **1995**.
- [54] M. Becker, M. Jansen, A. Lieb, W. Millius, W. Schnick, *Z. anorg. allg. Chem.*, 624, 113, **1998**.
- [55] M. Becker, M. Jansen, *Z. Naturforsch.*, 54 b, 1375, **1999**.
- [56] R. Dronskowski, *Z. Naturforsch.*, 50 b, 1245, **1995**.
- [57] P. Starynowicz, *Acta Cryst.*, C 47, 2198, **1991**.
- [58] M. Becker, J. Nuss, M. Janssen, *Z. Naturforsch.*, 55 b, 383, **2000**.

- [59] M. J. Cooper, *Acta Cryst.*, 17,1452, **1964**.
- [60] X. Liu, A. Decker, D. Schmitz, R. Dronskowski, *Z. anorg. allg. Chem.*, 626, 103, **2000**.
- [61] M. Becker, M. Jansen, *Z. anorg. allg. Chem.*, 626, 1639, **2000**.
- [62] H. Hartmann, W. Eckelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 257, 183, **1948**.
- [63] H. Hartmann, G. Dobeck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 271, 138, **1953**.
- [64] M. E. Kamwaya, O. Oster, H. Bradaczek, *Acta Cryst.*, B 38, 344, **1982**.
- [65] J. X. Boucherle, J. Schweizer, *Acta Cryst.*, B 31, 2745, **1975**.
- [66] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, Georg Thieme Verlag Stuttgart · New York **1981**.
- [67] Ullmann, *Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 22, 288, **1982**.
- [68] G. E. Pringle, D. E. Noakes, *Acta Crystallogr.*, B 24, 262, **1968**.
- [69] M. A. Bredig, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1730, **1942**.
- [70] A. Altomare, M. C. Burla, B. Carrozzini, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, Universität Bari.
- [71] P.E. Gill, W. Murray, Wright, M. H., *Practical Optimization*, Academic Press, London, 4, **1981**.
- [72] C. Giacovazzo, G. Gilli, *Fundamentals of Crystallography*, IUCr Texts on Crystallography 2, 1. Auflage., Oxford Univ. Press, 480, **1995**.
- [73] A. J. Pertsin, A. I. Kitaigorodsky, *The Atom - Atom Potential Methode*, Springer Verlag, Berlin **1987**.
- [74] P. P. Ewald, *Ann. Phys.*, 64, 253, **1921**.
- [75] N. Karasawa, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.*, 93, 7320, **1989**.
- [76] S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.*, 94, 8897, **1990**.

Meine akademischen Lehrer waren:

E. Bayer, H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel, G. Häfelinger, H. Hagenmaier,  
M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack, W. Koch, P. Krauß, D. Krug,  
E. Lindner, I.-P. Lorenz, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug,  
H. Pauschmann, G. Pausewang, B. Rieger, A. Rieker, W. Rundel, V. Schurig,  
F. Seelig, B. Speiser, Ha. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, M. Wolff, K.P. Zeller.

