

Strukturchemische Untersuchungen von Halogenidaziden des Bariums, Thalliums und Zinks

Vom Prüfungsausschuß des Fachbereichs Chemie der Universität Dortmund zur
Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte

Dissertation

von
Diplom-Chemiker
Harald Balzer
aus Unna

Referent: Prof. Dr. H.-L. Keller
Korreferent: Prof. Dr. H. Jacobs
Tag der mündlichen Prüfung: 01.03.2001

für Petra und Judith

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1995 bis Juni 1999 im Fachbereich Chemie der Universität Dortmund unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.-L. Keller durchgeführt.

Dank

Herrn Prof. Dr. H.-L. Keller danke ich für die interessante Themenstellung sowie die stetige Unterstützung und Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. H. Jacobs danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Ich danke Herrn Dr. S. Kister für die Durchführung der quantenmechanischen Rechnungen.

Den Herren Dr. F. Haarmann und Dr. A. Leineweber gilt mein Dank für die Durchführung der Neutronenbeugungsuntersuchungen.

Frau Dr. D. Berwe und Herrn Dr. J. Majewski danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Allen Mitarbeitern von Herrn Prof. Dr. H.-L. Keller und den Mitarbeitern der gemeinsamen Werkstätten sowie Einrichtungen der Chemie danke ich für ihre Unterstützung.

Vielen Dank, Gudula und Miriam, für eure Liebe und Nachsicht.

1. Einleitung	1
2. Apparative Methoden und Programme	4
3. Gitterenergie und das MAPLE-Konzept	6
4. Präparation der Edukte	10
5. Ionogene Azide und Halogenidazide	13
5.1 Thalliumhalogenidazide Tl_2XN_3 (mit $X = Cl, Br$)	13
5.1.1 Einleitung	13
5.1.2 Motivation	16
5.1.3 Darstellung und Charakterisierung.....	17
5.1.3.1 Tl_2ClN_3	17
5.1.3.2 Tl_2BrN_3	18
5.1.4 Röntgenbeugungsexperimente an Tl_2XN_3 (mit $X = Cl, Br$)	19
5.1.4.1 Röntgenographische Untersuchungen an pulverförmigen Präparaten	19
5.1.4.2 Röntgenographische Untersuchungen von Einkristallen an einem Zählrohrdiffraktometer.....	20
5.1.4.2.1 Strukturbeschreibung und Diskussion.....	24
5.1.4.3 Röntgenographische Untersuchung eines Tl_2ClN_3 -Einkristalls an einem Diffraktometer mit CCD-Detektor.....	26
5.1.4.3.1 Strukturbeschreibung und Diskussion.....	28
5.1.5 Neutronenbeugungsexperiment an Tl_2ClN_3	31
5.1.5.1 Einleitung	31
5.1.5.2 Präparation	31
5.1.5.3 Rietveld-Verfeinerung der Meßergebnisse.....	32
5.1.5.4 Strukturbeschreibung und Diskussion.....	35
5.1.6 Vergleich der Röntgen- und Neutronenbeugungsergebnisse zu Tl_2ClN_3	36
5.1.7 Vergleichende Strukturbetrachtungen zu den Alkalimetall- und Thallium- halogenidaziden.....	38
5.1.8 Ramanspektroskopische Untersuchungen	42

5.1.8.1 Einleitung	42
5.1.8.2 Experimentelle Durchführung.....	46
5.1.8.3 Ergebnisse	46
5.1.9 Gitterenergetische Betrachtungen.....	50
5.2 Untersuchungen an BaClN₃.....	52
5.2.1 Einleitung	52
5.2.2 Motivation.....	58
5.2.3 Darstellung und Charakterisierung	58
5.2.4 Röntgenographische Untersuchungen	59
5.2.5 Strukturbeschreibung	61
5.2.6 Thermoanalytische Untersuchungen	67
5.2.6.1 Einleitung	67
5.2.6.2 Experimentelle Ergebnisse	68
5.2.7 Ramanspektroskopische Untersuchungen an BaClN ₃	73
5.2.8 Gitterenergetische Betrachtungen.....	75
5.3 Untersuchungen an CsBa₂(N₃)₅ und Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O.....	78
5.3.1 Einleitung	78
5.3.2 Motivation.....	80
5.3.3 Darstellung und Charakterisierung.....	81
5.3.4 Einkristallstrukturbestimmung	81
5.3.5 Strukturbeschreibung	85
5.3.5.1 Primärkoordinationen in CsBa ₂ (N ₃) ₅	85
5.3.5.2 Primärkoordinationen in Cs ₂ Ba(N ₃) ₄ · H ₂ O	90
5.3.6 Vergleichende Strukturbetrachtungen von CsBa ₂ (N ₃) ₅ und Cs ₂ Ba(N ₃) ₄ · H ₂ O.....	95
6. Zinkazidhalogenide.....	99
6.1 Einleitung	99
6.2 Motivation	103
6.3 Na₂Zn₄I₅(N₃)₅ · 2 C₆H₁₄O₃	104
6.3.1 Einleitung	104
6.3.2 Darstellung und Charakterisierung.....	104

6.3.3 Röntgenographische Einkristallstrukturanalyse.....	106
6.3.4 Strukturbeschreibung und Diskussion.....	110
6.4 Na((CH₃)₃Si-R)Zn₄I₅(N₃)₅.....	117
6.4.1 Darstellung und Charakterisierung.....	117
6.4.2 Röntgenographische Einkristallstrukturanalyse.....	118
6.4.3 Strukturbeschreibung und Diskussion.....	123
6.5 ((CH₃)₃Si-R)I₃.....	132
6.5.1 Darstellung und Charakterisierung.....	132
6.5.2 Röntgenographische Einkristallstrukturanalyse	133
6.5.3 Strukturbeschreibung und Diskussion.....	135
6.6 Diskussion zur (CH ₃) ₃ SiCN ₄ -Baugruppe	138
7 Solvate der Zinkhalogenide	139
7.1 (ZnBr₂)₂ · C₆H₁₄O₃	139
7.1.2 Präparation	139
7.1.3 Röntgenographische Einkristallstrukturanalyse	139
7.1.4 Strukturbeschreibung.....	142
7.2 ZnBr₂ · C₆H₁₄O₃.....	144
7.2.1 Präparation	144
7.2.2 Röntgenographische Einkristallstrukturanalyse	144
7.2.3 Strukturbeschreibung.....	147
7.3 ZnI₂ · 2 C₄H₁₃N₃.....	149
7.3.1 Präparation	149
7.3.2 Röntgenographische Einkristallstrukturanalyse	149
7.2.3 Strukturbeschreibung.....	152
8. Zusammenfassung und Ausblick.....	155
Literatur.....	159

1. Einleitung [1-4]

Anorganische Azidverbindungen sind in drei Klassen unterteilbar: ionogene, kovalente (oder koordinative) und molekular aufgebaute Spezies. Hierbei variieren das physikalische Verhalten (z.B. thermische Stabilität) und die strukturchemischen Eigenschaften. Die Übergänge zwischen diesen Gruppen sind fließend. Ein Kriterium für die Zuordnung einzelner Azidverbindungen ist die Molekülgeometrie der Anionen. Typische Vertreter ionogen aufgebauter Strukturen sind die Alkalimetallazide. Die N_3^- -Ionen sind in diesen Verbindungen linear aufgebaut mit identischen N-N-Bindungslängen (Molekülsymmetrie $D_{\infty h}$). Der Mittelwert der intramolekularen Stickstoffabstände liegt mit 1,17 Å zwischen den Werten für die N-N-Dreifachbindung in N_2 (1,095 Å) und der N-N-Doppelbindung (1,24 Å) in Azomethan.

Als elongiertes Pseudohalogenid weist das Azidion in dieser Verbindungsklasse eine enge strukturchemische Verwandtschaft zu den entsprechenden Halogeniden auf. So bildet $\beta\text{-NaN}_3$, durch die unidirektionale Orientierung der Azidionen bedingt, eine rhomboedrisch verzerrte Variante vom NaCl-Typ. Durch Ausrichtung der Azidionen innerhalb einer Ebene realisieren die schweren Homologen der Alkalimetalle eine tetragonal verzerrte CsCl-Struktur (Abbildung 1.1).

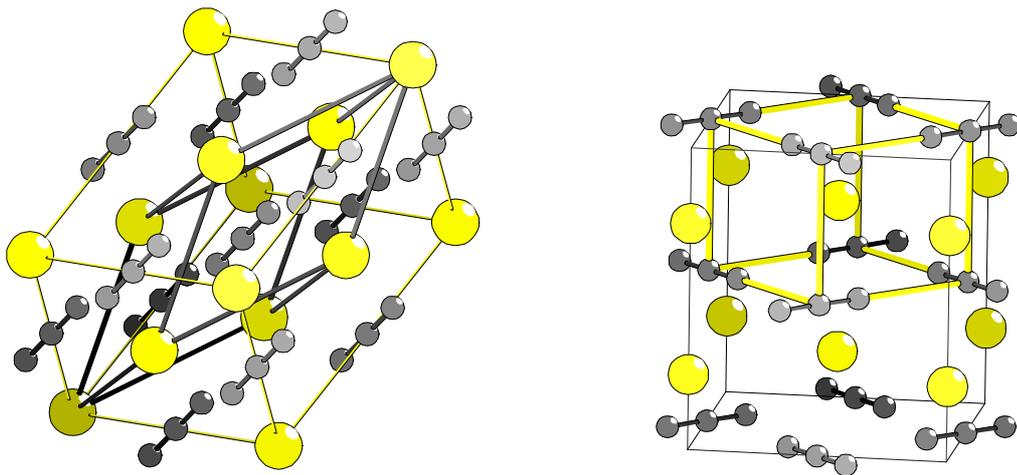


Abbildung 1.1: Die Kristallstrukturen von $\beta\text{-NaN}_3$ (links, mit eingezeichneter rhomboedrischer Elementarzelle) und RbN_3 (rechts, mit eingezeichneter Pseudo-CsCl-Zelle)

Im Falle der kovalenten Azide liegt eine Asymmetrie in den N-N-Bindungsängen vor, und die Bindungswinkel weichen um 1-3° von der Linearität ab. Zu dieser Gruppe sind die Azide der Übergangsmetalle und der schweren Hauptgruppenmetalle zu zählen. Auf Grund kovalenter Bindungsanteile sind die N-N-Bindungen an der dem Metall zugewendeten Seite gegenüber ionogen aufgebauten Strukturen etwas elongiert. Der zweite intramolekulare N-N-Abstand hingegen nähert sich dem Wert einer N-N-Dreifachbindung.

Organische Azide und die Gruppe der Halogenazide besitzen molekular aufgebaute Strukturen. Die Azidgruppen sind nur einseitig koordiniert und bezüglich der intramolekularen Bindungsängen mit den kovalenten Metallaziden vergleichbar. Die Bindungswinkel (bis zu 170°) sind jedoch deutlich stärker deformiert.

Von gemischten Halogenid-Azid-Verbindungen wurde in der Literatur bisher kaum berichtet. Die einzigen strukturell untersuchten ionogenen Verbindungen dieses Typs stellen die Alkalimetallazidhalogenide Rb_2IN_3 , Cs_2BrN_3 und Cs_2IN_3 dar [5] (Abbildung 1.2 a). Die Kristallstruktur dieser isotypen Verbindungen ist von den entsprechenden binären Aziden abzuleiten. Gegenüber diesen ist jede zweite Azidionenschicht in der tetragonalen Ebene durch Halogenidionen ausgetauscht.

Die Azidhalogenide BCl_2N_3 [6], TiCl_3N_3 [7], TaCl_4N_3 [8] und SbCl_4N_3 [9] sind kovalent aufgebaut. Halogenid- und Azidionen erfüllen hier unterschiedliche strukturchemische Funktionen. Während die Halogenidionen terminal in den Koordinationspolyedern um die Kationen angeordnet sind, erfüllen sämtliche Azidionen μ 1-1 Brückenfunktion.

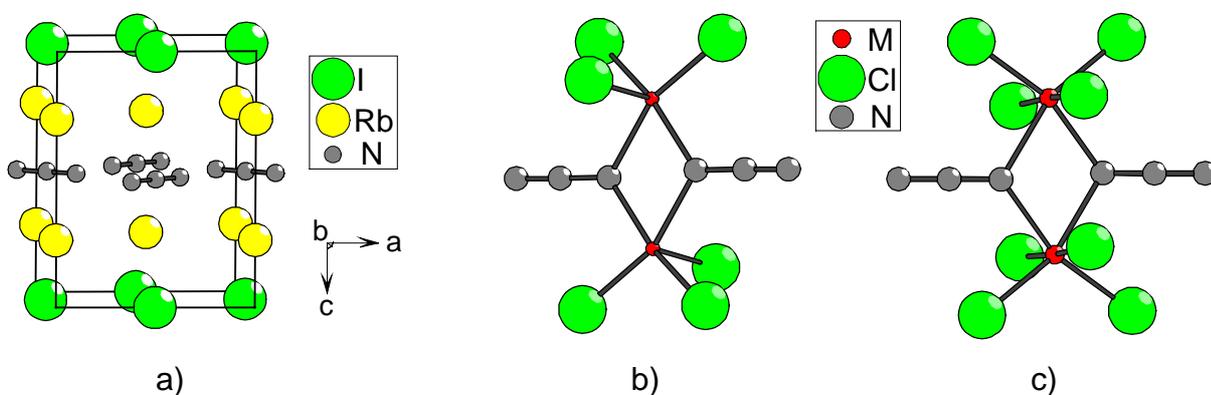


Abbildung 1.2: Inhalt der Elementarzelle von Rb_2IN_3 (a) sowie Anionenpolyederverknüpfung in TiCl_3N_3 (b) und TaCl_4N_3 (c)

Hierdurch werden di- bzw. trimere Einheiten aus kantenverknüpften Polyedern erzeugt, die getrennt im Kristallverband vorliegen, so daß hier der Übergang zu den molekularen Azidverbindungen geschaffen wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmalig Halogenidazide des Bariums, Thalliums und Zinks präpariert und deren Kristallstrukturen ermittelt. Im einzelnen werden die strukturchemischen Möglichkeiten und Variationen zur Realisierung dieser gemischt anionischen Verbindungen aufgezeigt. Durch die Auswahl unterschiedlicher Kationen konnten sowohl Vertreter überwiegend ionogen aufgebauter Azide (Thallium- und Bariumhalogenidazide) als auch Azide mit kovalenten Bindungsanteilen (Zinkhalogenidazide) untersucht und damit ein breites Spektrum dieser Verbindungsklasse bearbeitet werden. Diese Unterteilung findet sich auch in der Gliederung dieser Arbeit wieder. Der Hauptteil ist in zwei Kapitel untergliedert (Kapitel 5 und 6), in denen die Ergebnisse zu den jeweiligen Metallhalogenidaziden vorgestellt werden. Um dem Leser den Einstieg in die einzelnen Kapitel zu erleichtern, sind den entsprechenden Abschnitten Einleitungen vorangestellt, die detailliert in die Strukturchemie der unterschiedlichen Verbindungssysteme einführen. Zur Strukturbestimmung wurde hauptsächlich die Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen eingesetzt. Ergänzt wurde diese Methode durch die Ramanspektroskopie. Hierdurch konnten zusätzlich Hinweise auf die Molekülsymmetrie der Azidionen und die Bindungsverhältnisse in den Verbindungen erhalten werden. In einem Fall (Kapitel 5.1.5) wurde die Neutronenbeugung zur Strukturbestimmung herangezogen.

2. Apparative Methoden und Programme

2.1 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen wurden an Vierkreisdiffraktometern in κ -Geometrie (Firma Nonius) durchgeführt. Hierzu standen im einzelnen zwei Diffraktometer mit Szintillationszählrohr (MACH 3, CAD 4) sowie ein Gerät mit CCD-Flächendetektor zur Verfügung (κ -CCD). Die Datenreduktion der gemessenen Reflexintensitäten der Zählrohrdiffraktometer wurde mit dem Programm XCAD4 [P1] vorgenommen. Die anschließenden Absorptionskorrekturen mittels ψ Scans wurden mit dem Programm XEMP [P2] durchgeführt. Das Programmpaket DENZO-SCALEPACK [P3] diente zur Zellverfeinerung und Datenreduktion der κ -CCD-Daten. Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Reflexintensitäten nur mittels ϕ Scans ermittelt werden. Absorptionskorrekturen waren daher mit den κ -CCD-Daten, auf Grund mangelnder Datenredundanz, nicht sinnvoll möglich. Die Strukturlösungen zu den Einkristalldaten wurden mit dem Programm SHELXS-86 [P4] durchgeführt. Die anschließenden Verfeinerungen der ermittelten Strukturmodelle erfolgte mit dem Programm SHELXL-93 [P5]. Alternativ stand das Programmpaket SHELX97 [P6] zur Verfügung.

Die Messung von Reflexintensitäten an pulverförmigen Präparaten wurde an den Diffraktometern PW1050 (Philips) und D500 (Siemens) durchgeführt. Die graphische Darstellung der Diffraktogramme erfolgte mit dem Programm TOHPG [P7]. Die Indizierung der Diffraktogramme sowie die Bestimmung der Elementarzell-Parameter wurden mit dem Programm ITO [P8] durchgeführt. Zur Darstellung von Strichdiagrammen wurde das Programm LAZY PULVERIX [P9] herangezogen.

2.2 Neutronenbeugung

Das Neutronenbeugungsexperiment an Tl_2ClN_3 wurde an dem hochauflösenden Flugzeitspektrometer ROTAX/ISIS vorgenommen. Die Strukturverfeinerung anhand der ermittelten Daten wurde mit dem Programmpaket GSAS [P10] durchgeführt.

2.3 Ramanspektroskopie

Die Ramanspektren wurden mit einem Spektrometer T6400 (FA. Jobin-Yvon) aufgenommen. Als Anregungsquelle diente ein Argon-Laser der Firma Spectrophysics (Stabbalite 2017) mit einer Wellenlänge von 514,5nm. Die Leistung wurde, in Abhängigkeit von der Färbung der Proben (Absorption) und Fluoreszenzerscheinungen, zwischen 10 und 200mW variiert. Die Spektren wurden mit dem Programm SPECTRAMAX [P11] bearbeitet.

2.4 Thermoanalytische Messungen (DTA/TG)

Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie wurden mit einem Thermoanalyser TA1 der Firma Mettler durchgeführt.

2.5 Elementaranalytik

Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte wurden an einer Apparatur, Elemental Analyser (Fa. Erba), nach der Verbrennung bei $T < 2000^{\circ}\text{C}$ ermittelt. Die Metall- und Halogengehalte wurden halbquantitativ mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) bestimmt. Dazu stand ein Rasterelektronenmikroskop Stereoscan 360 (Fa. Cambridge) mit einem EDX-System Link/AN 1000 zur Verfügung.

3. Gitterenergie und das MAPLE-Konzept

Die Gitterenergie ist eine geeignete Größe, um Aussagen über die Stabilität einer Kristallstruktur treffen zu können. Sie ist aus thermodynamischen Größen (tabelliert oder experimentell ermittelt) mittels eines Born-Haber-Kreisprozesses zu bestimmen. Eine weitere Möglichkeit die Gitterenergie einer Verbindung zu berechnen, ist der elektrostatische Ansatz. Die Gitterenergie ist in drei Anteile zu unterteilen:

$$U_g = \frac{MF f(z_i) N_L e^2}{r_{KA}} + E_{nB} + E_{Korr}$$

Für überwiegend ionogen aufgebaute Strukturen ist sie auf den Coulomb- oder Madelunganteil zu reduzieren (erster Term der Gleichung). Auf dieser Grundlage berechnete Gitterenergien der Alkalimetallhalogenide weichen um 1 % von experimentell ermittelten Werten ab. Die Energiebeiträge E_{nB} (Born'sche Abstoßung der Ionen untereinander) und E_{Korr} (zusätzliche bindende Wechselwirkungen, z. B. kovalente Anteile und Polarisationsanteil aus Ion-Dipol und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) werden hierbei vernachlässigt.

Mit dem MAPLE-Konzept (**M**adelung **P**art of **L**attice **E**nergy) nach Hoppe [10] lässt sich zudem überprüfen, ob die Kristallstruktur einer multinären Verbindung korrekt ist. Für eine ternäre Verbindung (ABX_2) sollte der Coulombanteil der Gitterenergie nicht stärker als 3 % von der Summe der binären Phasen (AX, BX) abweichen.

3.1 Ausweitung des MAPLE-Konzepts auf Strukturen mit komplexen Ionen

Die Berechnung der Gitterenergien von Verbindungen mit komplexen Anionen gestaltet sich aufwendiger. Für Strukturen mit kugelsymmetrischen Ionen werden ganzzahlige Punktladungen verwendet, die sich auf den Schwerpunkten der röntgenographisch oder mittels Neutronenbeugung bestimmten Atomlagen befinden. Komplexe Anionen wie das Azidion lassen sich jedoch nicht durch *eine* Punktladung sinnvoll beschreiben. Zur Lösung des Problems stehen zwei Möglichkeiten zur

Verfügung. Entweder arbeitet man mit einem System von ganzzahligen Punktladungen, wie sie z. B. aus Valenzstrichformeln hervorgehen, oder man rechnet mit „realen“ gebrochenen Punktladungen [11]. Im letztgenannten Fall geht man in der Regel von der Ladungsverteilung freier Ionen in der Gasphase aus. *Neckel* und Mitarbeiter [12] haben mit dieser Methode u. a. Multipolmomente und Gitterenergie der Alkalimetall-Hydrogenfluoride berechnet.

Die Ladungsverteilung innerhalb des Azidions wurde bereits 1950 von *Bonnemay* und *Daudel* [13] genauer analysiert. Mittels MO-Rechnungen unter Berücksichtigung der Valenzelektronen bestimmten sie die Ladung der endständigen Stickstoffatome (N_{End}) zu -0,83 (mit $N_{\text{Mitte}} = -(1 + 2 N_{\text{End}})$). Anschließend wurden die Ergebnisse einer Vielzahl weiterer quantenmechanischer Rechnungen unterschiedlicher Grundlagen veröffentlicht [14, 15, 16, 17]. Die ermittelte Ladung der terminalen N-Atome variiert dabei zwischen -0,51 und -0,92.

Anhand der Abhängigkeit berechneter Gitterenergien von der Ladungsverteilung der Azidionen ermittelten *Dixon et al.* [18] einen Mittelwert von -0,52 für die Ladung der endständigen N-Atome in NaN_3 , KN_3 und RbN_3 .

Campbell und Coogan [19] bestimmten experimentell die Ladung $N_{\text{End}} = -0,86$. Die Autoren führten Festkörper-NMR-Messungen an ^{23}Na -Kernen von NaN_3 durch. Sie berechneten aus der Quadropolaufspaltung die elektrischen Feldgradienten und daraus die Ladungsverteilung des Azidions.

Bei der Beurteilung quantenmechanischer Rechnungen gegenüber gitterenergetischen Betrachtungen ist zu berücksichtigen, daß komplexe Anionen im Kristallverband dem Feld weiterer Ionen ausgesetzt sind. Die an isolierten Ionen ermittelte Ladungsverteilung sollte sich daher im Zustand kondensierter Materie ändern.

Da die hier aufgeführten Literaturangaben zur Ladungsverteilung der Azidionen stark differieren, wurden eigene quantenmechanische Ab-Initio-Rechnungen mit dem Programm GAUSSIAN 94 [P12] nach der Hartree-Fock-Methode durchgeführt. Als Startwert für die Geometrieoptimierung wurde ein intramolekularer N-N-Abstand von 1,18 Å vorgegeben. In Tabelle 3.1 sind die ermittelten Gleichgewichtsabstände und die Mulliken-Ladungen der Stickstoffatome zu den einzelnen Basissätzen aufgeführt.

Tabelle 3.1: Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen

Basissatz:	3-21G	6-31G	6-311G	6-311G (d, f)	6-311G (d, f) MP2
d (N-N) / Å	1,176	1,175	1,174	1,149	1,208
Ladung N _{Mitte}	-0,107	+0,014	+0,046	+0,106	+0,116
Ladung N _{End}	-0,447	-0,507	-0,523	-0,553	-0,558

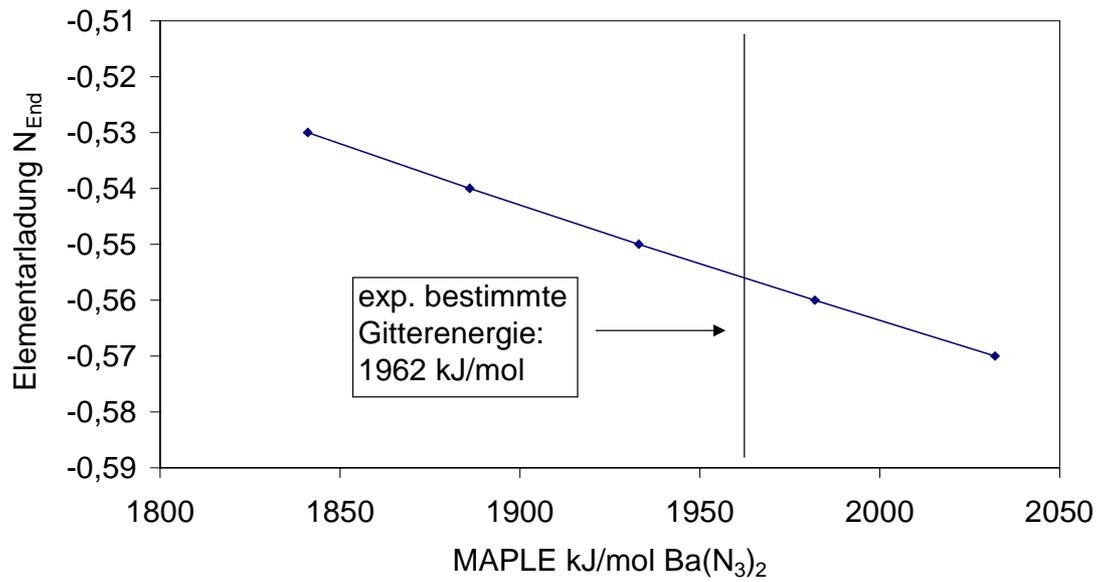
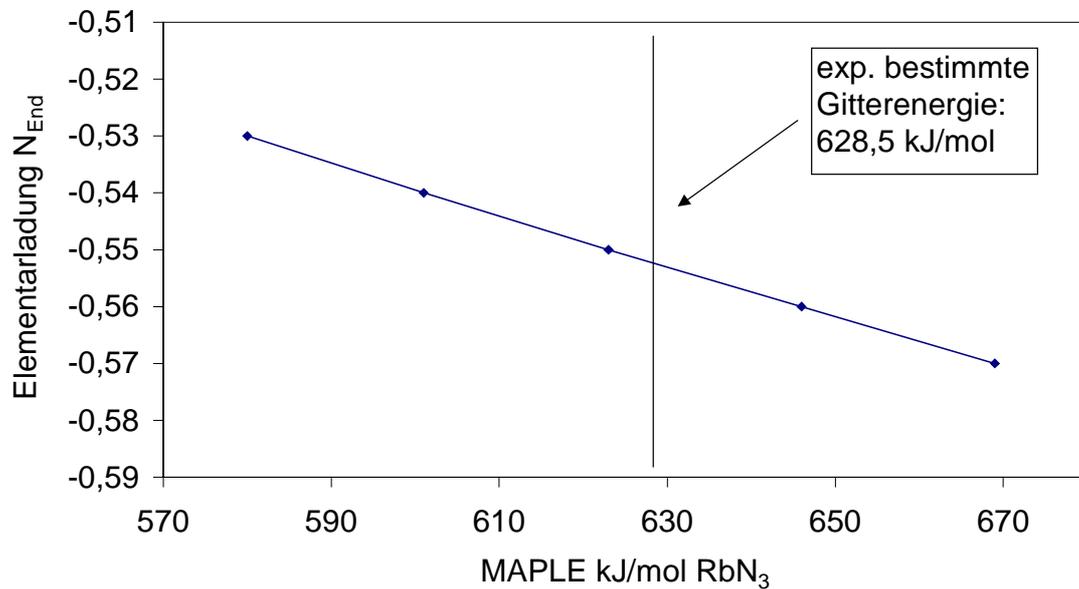
Unter Vernachlässigung des stark abweichenden Ergebnisses zum Basissatz 3-21G ist eine Ladungsvariation am terminalen N-Atom von $-0,507$ bis $-0,558$ zu beobachten.

Mit dem Programm MAPLE [P13] wurden anschließend die Madelunganteile der Gitterenergien von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ und RbN_3 in Abhängigkeit von der Ladungsverteilung innerhalb der Azidionen berechnet. In Anlehnung an die eigenen quantenmechanischen Rechnungen wurde dabei die Ladung N_{End} von $-0,50$ bis $-0,60$ in $0,01$ Schritten und die Ladung N_{Mitte} von 0 bis $0,2$ variiert.

In den Diagrammen 3.1 und 3.2 sind ein Teil der errechneten MAPLE-Werte gegen die Ladung der terminalen N-Atome aufgetragen. Bei einer Ladung von $N_{\text{End}} = -0,55$ befinden sich die errechneten Werte im Bereich der experimentell bestimmten Gitterenergien von RbN_3 [20] und $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ [21].

Die MAPLE-Rechnungen werden im Rahmen dieser Arbeit mit einer Ladungsverteilung von $N_{\text{End}} = -0,55$ und $N_{\text{Mitte}} = +0,1$ durchgeführt.

Auf Grund der Vereinfachungen geben die so erhaltenen Ergebnisse sicherlich nicht die absoluten Werte der Gitterenergien wieder. Tendenzen sollten jedoch für die Bewertung der Halogenidazid-Strukturen zu erkennen sein.

Diagramm 3.1: Auftragung der MAPLE-Werte gegen die Ladung N_{End} für Ba(N₃)₂Diagramm 3.2: Auftragung der MAPLE-Werte gegen die Ladung N_{End} für RbN₃

4. Präparation der Edukte

4.1 Zinkhalogenide

Die Zinkhalogenide sind stark hygroskopisch und werden an Umgebungsluft rasch hydrolysiert. Die Neigung zur Hydrolyse nimmt in der Reihe vom Chlorid zum Iodid ab. Nach den Reinigungs- bzw. Herstellungsprozessen ist es notwendig, die Zinkhalogenide in einem Handschuhkasten unter trockener Argonatmosphäre zu handhaben. Für die Lagerung über mehrere Tage werden die Halogenide in getrockneten Duranglasampullen abgeschmolzen. Kurzzeitiges Lagern ist in Glasgewindegefäßen unter Argon möglich.

Im Falle des Zinkiodids kann ein käufliches Produkt mit geeigneter Ausbeute aufbereitet werden. Dazu wird ZnI_2 24 Stunden bei 100°C im Ölpumpenvakuum behandelt. Anschließend wird das vorgetrocknete Produkt in einer Quarzglasampulle mit Einschnürung unter Vakuum abgeschmolzen. Die Eduktseite wird bei 450°C so in einen Ofen gelegt, daß das andere Ende der Ampulle mit der Einschnürung aus dem Ofen herausragt (Abbildung 4.1).

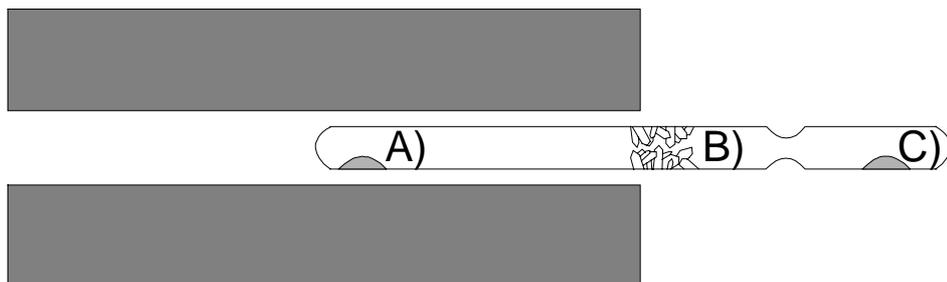


Abbildung 4.1: Reinigung von ZnI_2 (Erläuterungen im Text)

In Position A) befinden sich die Vorlage sowie nach der Wärmebehandlung die schwerflüchtigen Rückstände (überwiegend ZnO). Nach etwa 48 Stunden ist die Gesamtmenge an ZnI_2 an der Ofenöffnung (Zone B)) auskristallisiert. In dem Bereich hinter der Einschnürung (C)) befinden sich leichtflüchtige Rückstände (Wasser, Oxidhalogenide und Iod). Die Ampulle wird dem Ofen entnommen und unter Kühlung

der Zone C) an der Einschnürung abgeschmolzen. Das gereinigte Produkt wird anschließend in einem Handschuhkasten von den ZnO-Rückständen separiert.

Zinkbromid wird aus den Elementen hergestellt. Dazu werden 1,5g Zink in einer Quarzglasampulle vorgelegt und 4g Brom aufkondensiert. Das Reaktionsgefäß wird unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zugeschmolzen und in einen Ofen gebracht. Der Ofen wird bei einer Aufheizrate von ca. 50°C/Tag auf eine Temperatur von 470°C gebracht. Nach einer Haltezeit von drei Tagen wird die Ampulle mit phasenreinem ZnBr_2 entnommen.

Zinkchlorid wird aus elementarem Zink und HCl-Gas präpariert. Dazu muß das Gas in einer speziellen Apparatur (Abbildung 4.2) getrocknet werden.

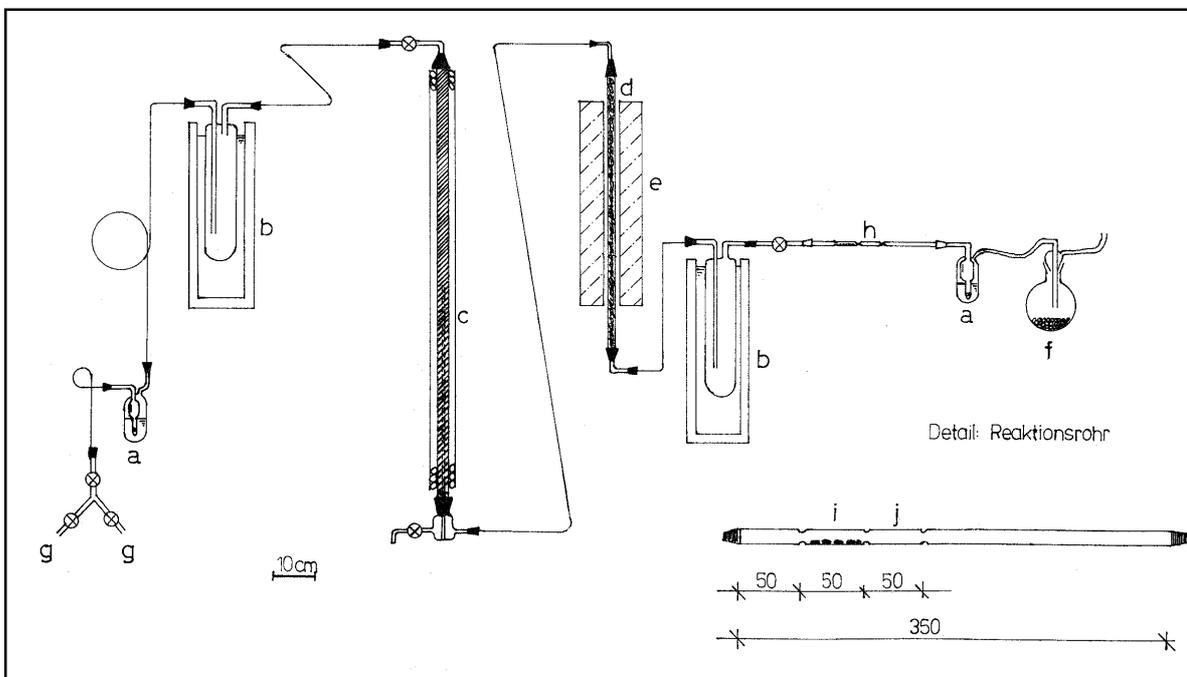


Abbildung 4.2: HCl-Trocknungsanlage zur Chloridherstellung (Erläuterung im Text)

Hinter den Zuleitungen (g) für Argon und HCl befindet sich ein System aus Kühlfallen (b), die mit einer Ethanol-Trockeneismischung beschickt werden, Glasrohr mit Molekularsieb (c) sowie ein auf 600°C beheizter Crack-Ofen (e) zur Beseitigung organischer Rückstände.

Zink wird einem Reaktionsrohr aus Quarzglas (h) vorgelegt. Hierbei hat sich die Temperaturführung mittels Bunsenbrenner als geeignet erwiesen.

Um die Handhabung des sehr hydrolyseempfindlichen Produktes zu erleichtern, ist das Quarzrohr mit mehreren Einschnürungen versehen, an denen mit einem mobilen Brenner abgeschmolzen werden kann.

4.2 Thalliumazid und Alkalimetallazide

Thalliumazid wird aus einer wässrigen Lösung von Tl_2SO_4 mit NaN_3 unter Kühlung im Eisbad gefällt. Das gelbliche nadelförmige Produkt wird abfiltriert und aus siedendem Wasser umkristallisiert. Die nun farblosen nadelförmigen Kristalle werden abfiltriert, 24 Stunden bei $100^\circ C$ im Ölpumpenvakuum getrocknet und unter Lichtausschluß gelagert. Nicht getrocknete oder lichtgeschützte Proben sind nach wenigen Tagen braun verfärbt.

Die Alkalimetallazide KN_3 , RbN_3 und CsN_3 werden aus den entsprechenden Carbonaten und Natriumazid präpariert. Dazu werden jeweils kaltgesättigte, wässrige Lösungen der beiden Verbindungen hergestellt und anschließend äquimolar zusammengeführt. In Exsikkatoren erfolgt, über $CaCl_2$ als Trockenmittel, die langsame Kristallisation der Azide mit den schwereren Homologen der Alkalimetalle. Die Kristalle werden von der Lösung abgetrennt, mit Eiswasser gewaschen und anschließend umkristallisiert.

5.1 Thalliumhalogenidazide Tl_2XN_3 (mit $X = Cl, Br$)

5.1.1 Einleitung: Die Strukturen der Alkalimetallazide, des Thalliumazids und der Halogenidazide der schweren Alkalimetalle

Die schweren Alkalimetallazide von Kalium- bis Cäsiumazid sowie das Thallium(I)azid sind isotyp und werden von *Mueller* [22] beschrieben. Sie kristallisieren in einer tetragonal verzerrten Variante des CsCl-Typs im Raumgruppentyp $I4/mcm$ (KHF_2 -analog).

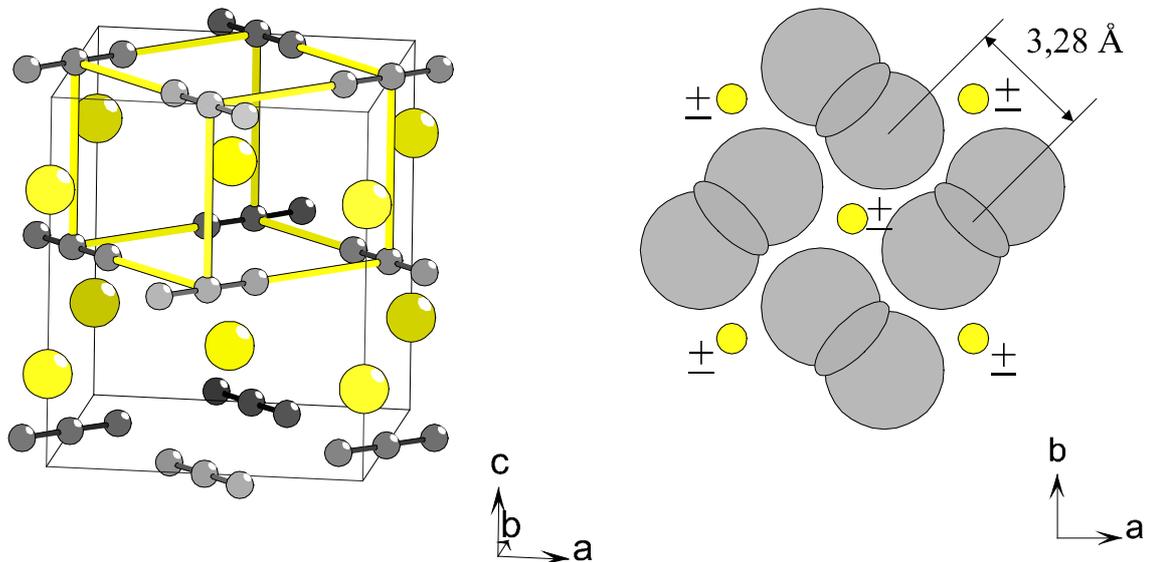


Abbildung 5.1.1: links: der Inhalt der Elementarzelle von RbN_3 , darin markiert:

Pseudo-CsCl-Zelle

rechts: Azidionenschicht als Kalottenmodell, Vorzeichen deuten die Positionen der Metallkationen ober- und unterhalb der Schicht an

Bei den Verbindungen handelt es sich um Schichtenstrukturen, wobei sich in der Stapelfolge entlang der kristallographischen c -Achse Kationen- und Azidionenschichten abwechseln. Die Metallionenschichten sind in Richtung $[0\ 0\ 1]$ deckend übereinander angeordnet, während jede Azidionenschicht sich mit der jeweils übernächsten deckt: Azidionen aufeinanderfolgender Schichten sind um 90°

in der tetragonalen Ebene gegeneinander verdreht, so daß nur die mittleren Stickstoffatome zur Deckung gebracht werden. Die Azidionenachsen sind innerhalb der tetragonalen Ebene so orientiert, daß sie um 90° gegeneinander gedreht sind. Dadurch werden die kürzesten intermolekularen N-N-Abstände zwischen End- und Mittelstickstoffatomen realisiert.

Mueller und Mitarbeiter [23] beobachten für RbN₃ und CsN₃ bei Temperaturen von 315 °C bzw. 151 °C eine Umwandlung in eine kubische Modifikation vom CsCl-Typ. Für die Azidionen wird hier eine statistische Orientierung entlang der drei kristallographischen Achsenrichtungen angenommen.

Mauer, Hubert und Hahn [24] beschreiben die Phasenumwandlung von Thalliumazid bei Temperaturen unterhalb 248 K in eine orthorhombische Modifikation. Da die Untersuchungen an Einkristallen erfolgen, die bei der Umwandlungstemperatur Schaden nehmen, ist eine Kristallstrukturbestimmung nicht möglich.

Peters [25] gelang die Darstellung der Alkalimetallhalogenidazide Rb₂IN₃, Cs₂IN₃ sowie Cs₂BrN₃. Einkristalle der erstgenannten Iodidazide können durch Einengen wässriger und ethanolischer Lösungen erhalten werden, wobei Alkalimetallhalogenid und –azid äquimolar eingesetzt werden. Cs₂BrN₃ fällt bei der Präparation pulverförmig an. Die Strukturen der beiden erstgenannten Halogenidazide können anhand von Einkristallröntgenbeugungsdaten verfeinert werden. Sie kristallisieren in einer tetragonal verzerrten Variante des CsCl-Typs mit schichtförmig separiert angeordneten Anionen. Gegenüber RbN₃ und CsN₃ wird jede zweite Azidionenschicht gegen Halogenidionen ausgetauscht. Die Azidionenschichten der Halogenidazide liegen damit bei einem Blick in [0 0 1] deckend übereinander. Für sämtliche Verbindungen wird aufgrund der Reflexmuster in Guinier-Aufnahmen Isotypie angenommen. Bei den Einkristall-Strukturlösungen treten zwei unterschiedliche Ordnungs-Unordnungs-Phänomene auf:

Die Orientierung der Azidionen in der tetragonalen Ebene wird strukturanalytisch ausschließlich durch den Streuanteil der endständigen Stickstoffatome festgelegt. Diese erfordern für ein geordnetes Modell im Raumgruppentyp P4/mbm (bzw. lageäquivalent im azentrischen Raumgruppentyp P4b2) Reflexe der Klasse $h+k \neq 2n$. Die Orientierung der Azidionen innerhalb der tetragonalen Ebene entspricht der in den binären Aziden der schweren Alkalimetalle. Treten die oben genannten Reflexe nicht auf, läßt sich ein Modell mit einer Orientierungsfehlordnung der Azidionen (Lagesymmetrie 4/mmm) im Raumgruppentyp P4/mmm beschreiben. Die

Elementarzelle für die Lösung im Raumgruppentyp $P4/m\bar{b}m$ besitzt aufgrund des um $\sqrt{2}$ vergrößerten a -Gitterparameters gegenüber $P4/m\bar{m}m$ das doppelte Volumen. *Peters* fand für die Verbindung Rb_2IN_3 schwache Reflexe, die der Bedingung $h + k \neq 2n$, dem geordneten Strukturmodell entsprechend, gehorchen. Für die Verbindung Cs_2IN_3 waren entsprechende Reflexe nicht zu beobachten. Zur Strukturbeschreibung wurde hier das fehlgeordnete Modell im Raumgruppentyp $P4/m\bar{m}m$ gewählt. Abbildung 5.1.2 zeigt die Inhalte der Elementarzellen beider Verbindungen.

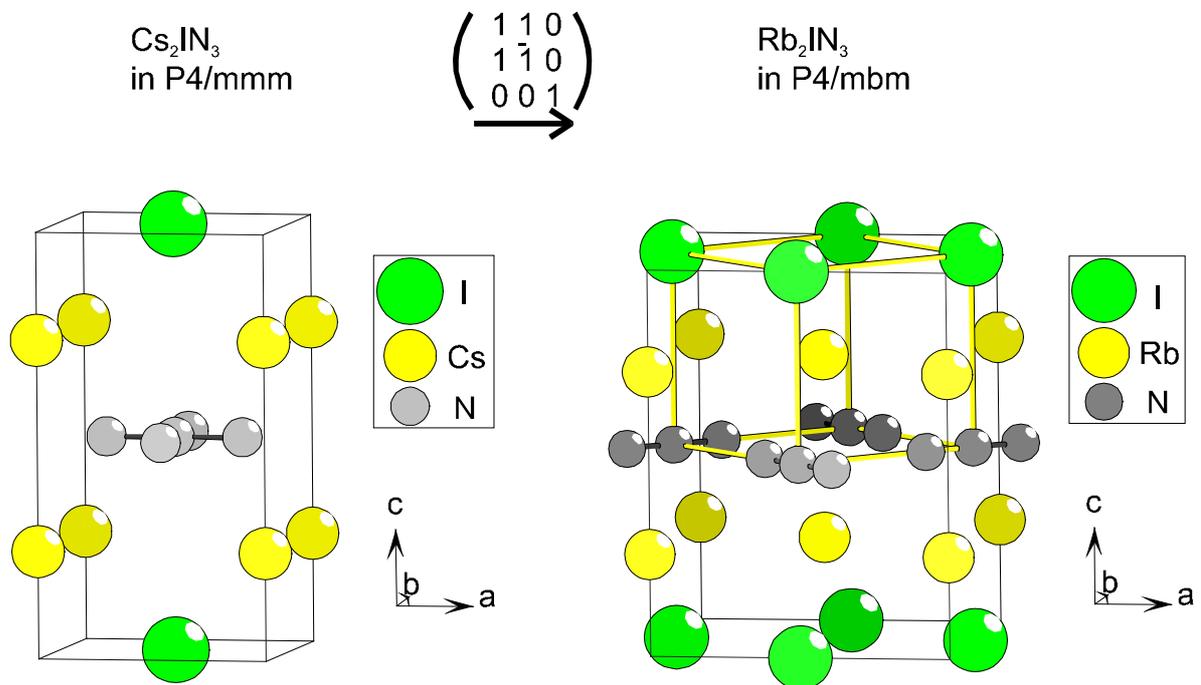


Abbildung 5.1.2: Die Inhalte der Elementarzellen von Cs_2IN_3 und Rb_2IN_3 ,
für Rb_2IN_3 ist die Pseudo-CsCl-Zelle markiert

Als zweites Unordnungsproblem ist bei der Strukturverfeinerung an Cs_2IN_3 zu beobachten, daß etwa 12 % der Azidionen durch Iodidionen substituiert sind. Der einzige Freiheitsgrad, der dem unterschiedlichen Platzbedarf der Anionen dieses Strukturtyps Rechnung trägt, liegt im z -Lageparameter der Metallionen. Die Iodidionen und die mittleren Stickstoffatome der Azide befinden sich mit $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ bzw. $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ auf einzähligen Lagen. Die vierzählige Lage $x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ist nur zur Hälfte

mit endständigen Stickstoffatomen besetzt. Cäsium nimmt schließlich die zweizählige Lage 0, 0, z ein. Für Cs₂IN₃ liegt der z-Parameter mit 0,252 (2) innerhalb der Standardabweichung bei $\frac{1}{4}$, wodurch den unterschiedlichen Anionen dieselben Volumina zur Verfügung stehen. Nach *Biltz* [26] beträgt das Rauminkrement für das Iodidion 56,5 Å³. Für das Azidion errechnet sich für binäre ionogene Azide unter Verwendung der entsprechenden Biltzschen Inkremente der Kationen ein Volumen von 43,2 Å³. Die von Peters ermittelte Cs₂IN₃-Struktur mit nahezu identischen Anionen-Rauminkrementen läßt sich demnach über partielle Substitution der Azidionen durch die voluminöseren Iodidionen stabilisieren.

5.1.2 Motivation

Peters schließt aus seinen Ergebnissen zu den Alkalimetallhalogenidaziden, daß für die Stabilität des auftretenden Strukturtyps zwei Faktoren von Bedeutung sind:

Die Halogenid- und Metallionen müssen aufgrund ihrer Radienverhältnisse eine CsCl-Anordnung und die Größenverhältnisse den Einbau von Azidionen zulassen. Desweiteren zeichnet sich die Atomanordnung entlang [0 0 1] durch attraktive Wechselwirkungen zwischen den mittleren, partiell positiv geladenen Stickstoffatomen und den Halogenidionen aufeinanderfolgender Anionenschichten aus. Es stellt sich nun die Frage, ob Thalliumhalogenidazide isotyp zu den oben beschriebenen Verbindungen kristallisieren, oder ob ein anderer Strukturtyp realisiert wird.

Um eine Voraussage zu den geometrischen Faktoren treffen zu können, ist es sinnvoll, die Radien der entsprechenden Kationen in der Koordinationszahl acht zu betrachten.

Thallium der Oxidationsstufe +1 weist einen effektiven Ionenradius [27] von 159 pm auf und ist mit dem Rubidiumionenradius von 161 pm zu vergleichen. Cäsium ist mit einem Ionenradius von 174 pm bereits wesentlich größer. Wie oben beschrieben, kristallisiert TIN₃ isotyp zu den schweren Alkalimetallaziden. Die Thalliumhalogenide [28] realisieren unter physikalischen Normalbedingungen den CsCl-Strukturtyp. Aus geometrischer Sicht sind also die Voraussetzungen gegeben, daß zumindest Tl₂IN₃ isotyp zu Rb₂IN₃ kristallisiert. Aufgrund erfolgloser Experimente zur Synthese von Halogenidaziden innerhalb der Systeme RbBr-RbN₃ und RbCl-RbN₃ kommt *Peters* zu dem Schluß, daß die Flexibilität dieses Strukturtyps bezüglich der geometrischen

Faktoren nicht ausreicht, um eine entsprechende Atomanordnung auch für die kleineren Halogenide zu realisieren. Daher sollte versucht werden, die Verbindungen Tl₂ClN₃ und Tl₂BrN₃ zu präparieren, um in anschließenden Untersuchungen die Frage nach strukturchemischer Toleranz dieses Strukturtyps zu klären.

5.1.3 Darstellung und Charakterisierung

5.1.3.1 Tl₂ClN₃

Thalliumchlorid und –azid werden äquimolar in siedendem destillierten Wasser gelöst. Durch langsames Abkühlen über vier Stunden fällt Tl₂ClN₃ kristallin in Form tetragonaler dünner Plättchen an. Die Ausbeute beim Abkühlen auf Raumtemperatur beträgt etwa 95 %. Durch Einengen der Lösung ist die Ausbeute zu erhöhen. Das Produkt ist röntgenographisch phasenrein und bleibt zunächst farblos. Feuchte Produkte sind nach etwa sieben Tagen unter Lichteinfluß schwarz verfärbt. Durch Trocknung (24 Stunden im Ölpumpenvakuum bei 25 °C) und anschließende Lagerung unter Argon und Lichtausschluß findet über Wochen keine Veränderung der Produkte statt.

Um die Kristallqualität für die Röntgenstrukturanalyse zu verbessern, werden jeweils geringe äquimolare Mengen an TlCl und TlN₃ (Gesamteinwaage 100 mg) in destilliertem Wasser (50 ml) gelöst. Anschließend können binnen 14 Tagen im Exsikkator mit CaCl₂ als Trockenmittel nur verwachsene Tl₂ClN₃-Kristalle gezüchtet werden. In den elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 5.1.3) sind deutlich der lamellenartige Aufbau der Kristalle und grobe Verwachsungsflächen der Kristallite zu erkennen, so daß eine polysynthetische Verzwilligung nicht auszuschließen ist. Es ist darauf zu achten, daß die Kristallisation unter Lichtausschluß erfolgt. Ist dies nicht der Fall, so tritt bereits nach zwei Tagen eine Braunfärbung der Kristallite auf.

Die EDX-Analyse der Kristalle zeigt ein molares Tl : Cl – Verhältnis von 2,19 (4) : 1,00 (3). Die CHN-Analyse ergibt einen Stickstoffanteil von 8,4 gew.% und stimmt damit gut mit dem theoretischen Wert von 8,6 gew.% überein.

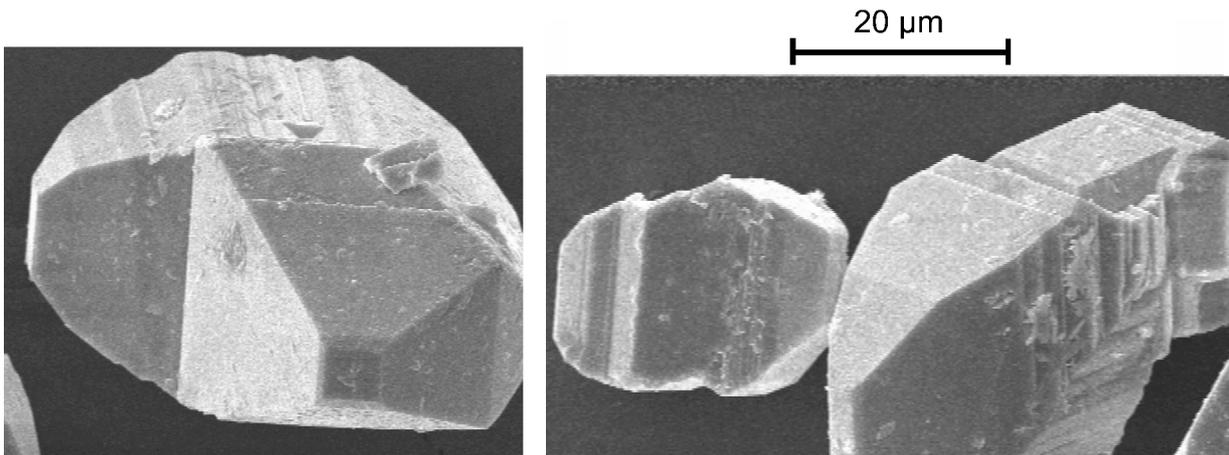


Abbildung 5.1.3: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Ti₂ClN₃- Kristallen

5.1.3.2 Ti₂BrN₃

Die Darstellung des Bromidazids erfolgt analog der im letzten Kapitel beschriebenen Darstellung von Ti₂ClN₃. Die Kristallisation von Ti₂BrN₃ aus TiBr und TiN₃ in destilliertem Wasser gestaltet sich jedoch wesentlich komplizierter als bei der entsprechenden Chloridverbindung. In 100 ml siedendem H₂O lösen sich nur 250 mg TiBr [29]. Desweiteren fällt das gewünschte Produkt nicht phasenrein an. Zunächst fallen Ti₂BrN₃- und TiBr-Kristalle gemeinsam aus. Als letzte Phase kristallisiert TiN₃. Anhand ihrer Kristallform und Farbe sind die drei Phasen voneinander zu unterscheiden. Ti₂BrN₃ kristallisiert in Form brauner, bis dunkelbrauner tetragonaler Plättchen. Die TiBr-Kristalle sind von kuboktaedrischer Gestalt und hellbraun gefärbt. TiN₃ schließlich fällt in Form gelblicher Säulen an, die nach einigen Tagen an Umgebungsluft ebenfalls braun verfärben.

Mittels EDX-Analyse der Kristalle wurde ein molares Ti : Br – Verhältnis von 2,32 (4) : 1,00 (3) bestimmt. Die CHN-Analyse ergibt einen Stickstoffanteil von 7,5 gew.% und stimmt damit gut mit dem theoretischen Wert von 7,9 gew.% überein.

5.1.4 Röntgenbeugungsexperimente an Ti₂XN₃ (mit X = Cl, Br)

5.1.4.1 Röntgenographische Untersuchungen an pulverförmigen Präparaten

Die Verbindungen Ti₂XN₃ (mit X = Cl, Br) sind isotyp zu den von Peters beschriebenen Alkalimetallhalogenidaziden. Ti₂ClN₃ fällt bei der Präparation, wie oben beschrieben, röntgenographisch phasenrein an. Die Pulverdiffraktogramme (Abbildung 5.1.4) zeigen keine Fremdreﬂexe und lassen sich mit der folgenden tetragonalen Metrik indizieren: $a = 4,1369 (9) \text{ \AA}$ und $c = 7,373 (1) \text{ \AA}$. Diese entspricht dem Modell mit Orientierungsfehlordnung der Azidgruppen im Raumgruppentyp P4/mmm. Das Pulverdiffraktogramm von Ti₂ClN₃ in Abbildung 5.1.4 ist mit einem berechneten Strichdiagramm (LAZY PULVERIX [P8]) unterlegt. Als Grundlage zur Berechnung dienten die Ergebnisse der CAD 4 - Einkristalldiffraktometerdaten zu Ti₂ClN₃ (Tabelle 5.1.1). Die Lageparameter wurden in den Raumgruppentyp P4/mbm transformiert. Der aus dem Pulverdiffraktogramm ermittelte a-Gitterparameter wurde zu $5,853 \text{ \AA}$ transformiert und der c-Gitterparameter übernommen. Sämtliche Diffraktogramme zeigen ausgeprägte Textureffekte, die auf die plättchenförmige Gestalt der Kristalle zurückzuführen sind.

Die Ausschnittvergrößerung in Abbildung 5.1.4 zeigt deutlich, daß der Streuanteil der endständigen Azidstickstoffatome nicht ausreicht, um die intensivsten berechneten Reflexe der Ordnungsvariante im Pulverdiffraktogramm zu erkennen. Die übrigen berechneten Reflexe sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in der Vergrößerung nicht mit angegeben.

Aufgrund der geringen Ausbeute an Ti₂BrN₃ (siehe Kapitel 5.1.3) wurden zu dieser Verbindung keine Pulverdiffraktogramme angefertigt.

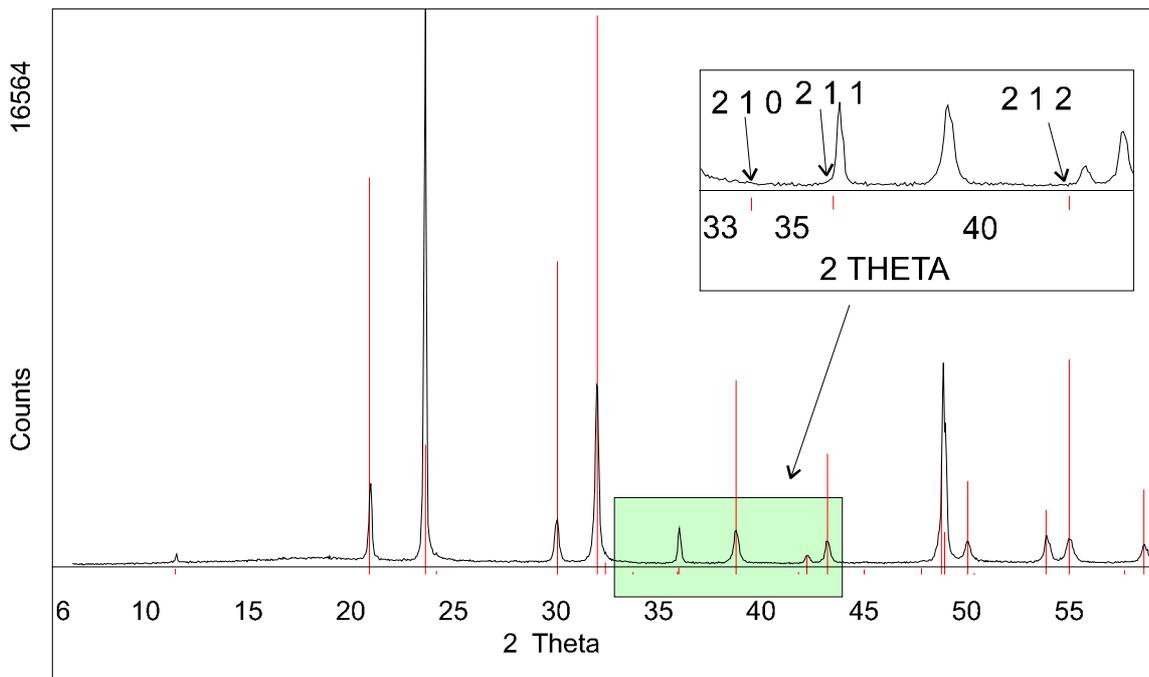


Abbildung 5.1.4: Pulverdiffraktogramm zu Tl₂ClN₃. Das berechnete Strichdiagramm entspricht der geordneten Strukturmodell im Raumgruppentyp P4/mbm

5.1.4.2 Röntgenographische Untersuchungen von Einkristallen an einem Zählrohrdiffraktometer

Von Tl₂ClN₃ und Tl₂BrN₃ werden Datensätze auf einem Zählrohrdiffraktometer (Nonius CAD 4) mit Ag-K α -Strahlung aufgenommen. Wie zuvor beschrieben, sind die über 14 Tage gezüchteten Tl₂ClN₃-Kristalle verwachsen. Unter dem Lichtmikroskop wird ein Exemplar soweit zerteilt, bis ein säulenförmiger Kristall mit glatten, ebenen Flächen entsteht. Die Kristallflächen löschen im polarisiertem Licht periodisch aus. Die erhaltenen Tl₂BrN₃-Kristalle sind wenig verwachsen, aber ausgeprägt plättchenförmig. Auch für diese Kristalle wird periodische Auslöschung polarisierten Lichts beobachtet. Die Abmessungen der für die Röntgenstrukturanalyse verwendeten Kristalle sind Tabelle 5.1.1 zu entnehmen.

Für Tl₂ClN₃ wird die kleine tetragonale Elementarzelle entsprechend der Strukturlösung in P4/mmm indiziert, verfeinert und anschließend mit der Reflexklasse h, k, l ein Achtel des reziproken Raumes vermessen. Auch für die Bromid-Verbindung wurde die kleine tetragonale Elementarzelle nach der Indizierung ermittelt. Durch

Transformation der Elementarzellenparameter und anschließender Verfeinerung wurden auch Reflexe gemessen, die eine anschließende Strukturlösung im Raumgruppentyp P4/mbm ermöglichen sollten. Nach der Datenreduktion war jedoch kein Reflex mit $F_o^2 > 4 \sigma (F_o^2)$ in der Reflexklasse $h + k \neq 2n$ zu beobachten. Die Elementarzellenparameter und der Datensatz wurden daher rücktransformiert und die Struktur ebenfalls im Raumgruppentyp P4/mmm gelöst und verfeinert. Die meßtechnischen Daten und Ergebnisse der Strukturverfeinerungen sind in den Tabellen 5.1.1 bis 5.1.3 wiedergegeben.

Aufgrund der Kristallorientierung und des mangelnden Streuvermögens der Kristalle konnten keine geeigneten Reflexe für eine empirische Absorptionskorrektur gefunden werden. Die für φ -Scans ausgewählten Reflexe erwiesen sich als zu schwach. Die anschließenden Strukturverfeinerungen mit den korrigierten Daten lieferten keine besseren Ergebnisse.

Offensichtlich tritt während der Messungen eine Strahlenschädigung der Kristalle auf: Sie sind nach der Messung (12 – 24 Stunden) dauerhaft schwarz verfärbt. Eine Intensitätsabnahme der Kontrollreflexe während der Messung war jedoch nicht zu beobachten, so daß diesbezüglich keine Korrektur durchgeführt wurde.

Die Besetzungsfaktoren der Anionenlagen werden abschließend mit den übrigen Parametern verfeinert, um einen gegenseitigen Austausch der Halogenid- und Azidionen zu überprüfen. Für die Stickstoffatome ist zu beobachten, daß auf Grund der stärkeren Auslenkung der terminalen N-Atome gegenüber den mittleren Stickstoffatomen der Besetzungsfaktor der endständigen Atome 2-3 % unter Angleichung der Auslenkungsparameter verringert wird. Die Besetzungen der mittleren Stickstoffatomlagen verändern sich im Rahmen der Standardabweichungen nicht gegenüber den Startwerten der Verfeinerungen. Die Besetzungsfaktoren der Halogenidionen verhalten sich ebenfalls stabil. Eine Restelektronendichte $> 0,5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ in Abständen von 1-1,5 Å von den Halogenidionen ist nicht zu erkennen. Damit schließen die röntgenographischen Ergebnisse eine Besetzungsfehlordnung der Anionenlagen aus.

Tabelle 5.1.1:

Kristallographische und meßtechnische Daten für die Strukturbestimmung an Ti₂ClN₃ und Ti₂BrN₃ (CAD 4 – Messungen)

Formel	Ti ₂ ClN ₃	Ti ₂ BrN ₃
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppentyp	P4/ mmm (Nr.123)	
Gitterparameter	a = 4,130 (1) Å, c = 7,363 (2) Å	a = 4,197 (1) Å, c = 7,454 (2) Å
Volumen der EZ	125,59 Å ³	131,30 Å ³
Dichte / g/cm ³ rönt.; gem.	6,43; 6,26	6,71; -
Formeleinheiten / EZ	1	
Kristallform	Säule (0,05; 0,05; 0,2 mm)	Plättchen (0,1; 0,1; 0,005 mm)
Diffraktometer	CAD 4 (Nonius)	
Strahlung	Ag Kα	
Meßbereich (2θ min., max.)	4, 56	4, 50
Reflexbereich h, k, l	6, 6,12 +h, +k, +l	6, 4, 11 +h, ±k, +l; -h, ±k, -l
Linearer	35,17 mm ⁻¹	37,46 mm ⁻¹
Absorptionskoeffizient		
Zahl der gem. Reflexe	394	578
Zahl der unab. Reflexe	224 (171)	176 (111)
Interner R-Wert	6,8 %	12,4 %
Lösungsverfahren	SHELX 97	
Zahl der verfeinerten Parameter	13	
wR ₂ (F _o ²)	16,2 %	5,8 %
R ₁ (F _o >4σ, alle F _o)	6,7; 8,6 %	4,1; 8,2 %
Goof	1,098	0,907
Restelektronendichte max.;min.	5,2e/Å ³ (d (Ti) = 0,9 Å); -4,1e/Å ³	1,6e/Å ³ (d (Ti) = 1,1 Å); -4,1e/Å ³

Tabellen 5.1.2 – 5.1.3

Ergebnisse der Strukturverfeinerungen an Ti₂ClN₃ und Ti₂BrN₃ (CAD 4 – Messungen), mit U₁₂ = U₁₃ = U₂₃ = 0

Atom	Punkt -lage	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U _{eq}
Ti	2g	0	0	0,2358 (2)	0,0361 (7)	U ₁₁	0,020 (8)	0,0334 (6)
Cl	1c	½	½	0	0,029 (3)	U ₁₁	0,038 (5)	0,032 (2)
N(1)	1d	½	½	½	0,023 (9)	U ₁₁	0,01 (1)	0,021 (6)
N(2)	4o	0,213 (8)	½	½	0,01 (1)	0,03 (2)	0,04 (2)	0,029 (7)

Atom	Punkt-lage	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U _{eq}
Tl	2g	0	0	0,2418 (2)	0,0323 (4)	U ₁₁	0,0271 (5)	0,0306 (4)
Br	1c	½	½	0	0,023 (1)	U ₁₁	0,038 (3)	0,028 (1)
N(1)	1d	½	½	½	0,03 (1)	U ₁₁	0,00 (1)	0,021 (9)
N(2)	4o	0,204 (6)	½	½	0,02 (1)	0,03 (1)	0,03 (1)	0,028 (5)

Atomparameter, äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} in Å² ($U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$) und Parameter der anisotropen thermischen Auslenkung U_{ij} in Å² entsprechend $\exp(-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + \dots + 2 U_{12} h k a^* b^*))$ von Tl₂XN₃ (mit X = Cl, Br), die Besetzungsfaktoren der N(2)-Lagen sind auf 0,125 fixiert

Tabelle 5.1.4: Interatomare Abstände in Tl₂ClN₃ und Tl₂BrN₃ in Å (CAD 4)

Abstand		Tl ₂ ClN ₃	Tl ₂ BrN ₃
TI-TI	1X	3,473 (2)	3,605 (3)
	1X	3,890 (2)	3,849 (3)
	4X	4,130 (1)	4,197 (1)
TI-Cl, Br	4X	3,3975 (9)	3,472 (1)
TI-N(1)	4X	3,5089 (9)	3,537 (1)
TI-N(2)	<i>8/2 X</i>	2,970 (9)	2,973 (9)
Cl, Br-N(1)	2X	3,6815 (5)	3,7270 (5)
Cl, Br-N(2)	<i>8/2 X</i>	3,867 (9)	3,929 (7)
	<i>4/2 X</i>	1,18 (3)	1,24 (2)
N(1)-N(2)	<i>4/2 X</i>	2,95 (3)	2,95 (2)
	<i>4/2 X</i>	3,17 (2)	3,20 (1)
	<i>2/2 X</i>	1,68 (4)	1,76 (3)
N(2)-N(2)	<i>1/2 X</i>	1,76 (6)	1,71 (5)

Die Anzahl der Abstände, die durch die Teilbesetzung der Stickstofflage N(2) bedingt sind, und die Abstandsbeträge, die allein durch die Lagefehlordnung der Azidionen verursacht werden, sind kursiv hervorgehoben.

5.1.4.2.1 Strukturbeschreibung und Diskussion

Bei den Strukturmodellen im Raumgruppentyp P4/mmm treten aufgrund der Orientierungsfehlordnung der Azidionen sehr kurze intermolekulare N(2)-N(2)-Abstände unterhalb 2 Å auf (siehe Tabelle 5.1.4). Die Abstände N(2)-Tl sind für beide Verbindungen im Rahmen der Standardabweichungen identisch. Der Betrag ist mit 2,97 (1) Å etwas kleiner als der entsprechende Abstand in TlN₃ mit 3,05 Å. Für Thalliumbromidazid fällt der intramolekulare N(2)-N(1)-Abstand auf. Dieser ist, vermutlich aufgrund mangelnder Datensatzqualität, mit 1,24 (2) Å deutlich elongiert. Eine Verkürzung auf einen für ionogene Azide üblichen Wert von 1,16 bis 1,18 Å [30] hätte eine entsprechende Aufweitung des Tl-N(2)-Abstands und damit eine Annäherung an den Abstandsbetrag in TlN₃ zur Folge. Der Tl-Br-Abstand liegt im Rahmen der Standardabweichung bei dem Wert für Thalliumbromid in der CsCl-Struktur. Der Tl-Cl-Abstand in Tl₂ClN₃ ist gegenüber Thalliumchlorid (ebenfalls in der CsCl-Struktur) um 0,06 Å elongiert.

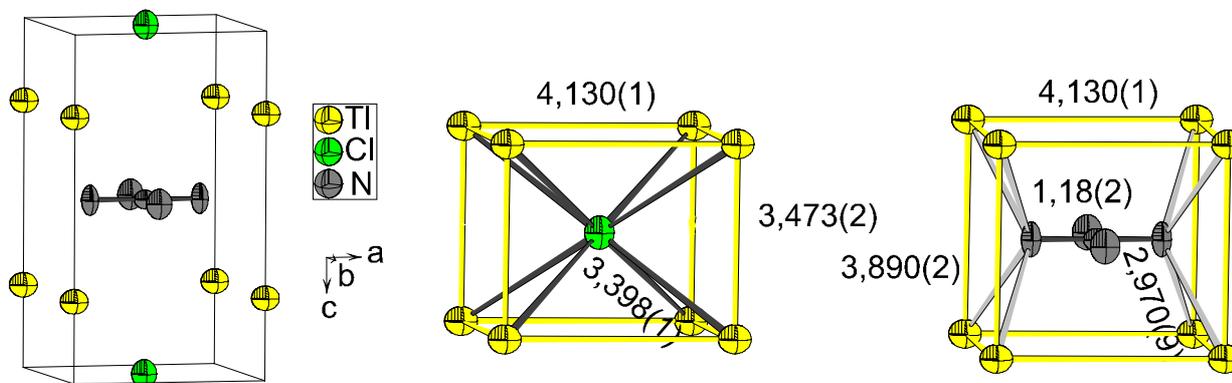


Abbildung 5.1.5: Inhalt der Elementarzelle und Anionenumgebungen von Tl₂ClN₃
Abstände in Å, Standardabweichungen in Klammern

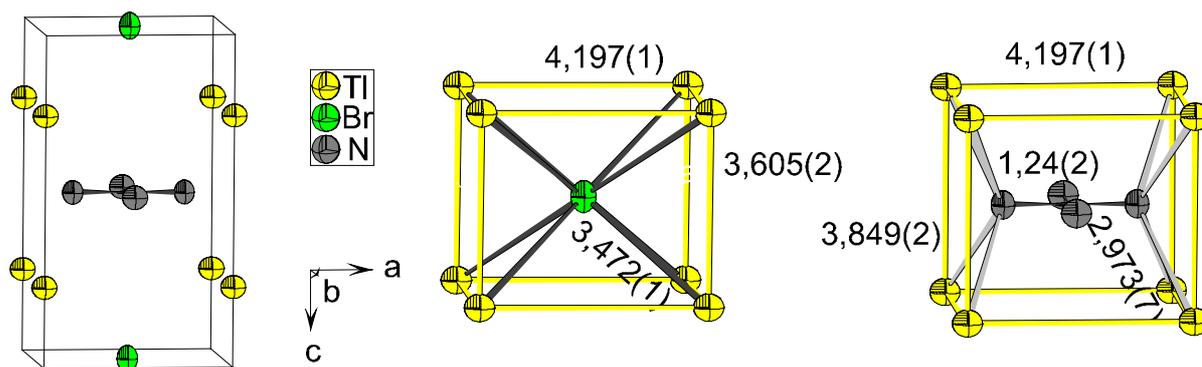


Abbildung 5.1.6: Inhalt der Elementarzelle und Anionenumgebungen von Ti_2BrN_3
 Abstände in Å, Standardabweichungen in Klammern

Für beide Halogenidazide fällt der gegenüber Thalliumazid stark verkürzte intermolekulare N(1)-N(2)-Abstand von 2,95 (3) Å auf, während der entsprechende Abstand in TiN_3 3,23 Å beträgt. Damit liegt hier die dichteste bisher beobachtete Azidionenpackung für die Gruppe der tetragonal kristallisierenden Alkalimetallazide und -halogenidazide vor.

Die kürzesten Ti-Ti-Abstände beider Verbindungen treten innerhalb der Koordinationspolyeder um die Halogenidionen entlang [0 0 1] auf. Der entsprechende Abstand von 3,473 (3) Å in Ti_2ClN_3 ist mit einem Ti-Ti-Abstand in gemischtvalentem Thalliummonosulfid (tetragonaler TlSe-Typ) [31] von 3,401 (1) Å vergleichbar.

Bei der Betrachtung des Schwingungsellipsoides von Stickstoff der Lage N(1) fällt dessen linsenförmige Gestalt auf. Der Grund für diese Anisotropie kann in den starken Korrelationen zwischen den Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter U_{11} und U_{33} des Stickstoffatoms der Lage N(1) und dem Bromidion liegen. Die Korrelationskoeffizienten $U_{11} \text{ N(1)} / U_{11} \text{ Br}$ und $U_{33} \text{ N(1)} / U_{33} \text{ Br}$ nehmen in der Strukturverfeinerung die Werte $-0,784$ und $-0,643$ an. Mit diesen Beträgen können sie sich störend, hinsichtlich der Konvergenz der Verfeinerung bemerkbar machen [32].

5.1.4.3 Röntgenographische Untersuchung eines Tl₂CIN₃-Einkristalls mit einem Diffraktometer mit CCD-Detektor

Ein Einkristalldiffraktometer mit CCD-Detektor (NONIUS κ-CCD-Gerät) könnte das in der Einleitung beschriebene Ordnungs-/Unordnungs-Phänomen lösen helfen.

Es bietet sich hier die Möglichkeit, die Belichtungszeit zu vervielfachen, ohne daß die Strahlenschädigung der Kristalle durch lange Meßzeiten das Ergebnis verfälscht. Bei längeren Belichtungszeiten ist darauf zu achten, daß die intensivsten Reflexe nicht in den Sättigungsbereich des Detektors fallen („Overflow“).

Zur Intensitätsmessung wurde ein Tl₂CIN₃-Kristall, wie in Kapitel 5.1.4.2 beschrieben, präpariert und die Reflexintensitäten gemessen. Nach der Aufnahme von zehn Beugungsbildern mit einer Belichtungszeit von 45 sek./frame und jeweils einer Drehung um 1° in φ-Richtung konnte eine tetragonale Zelle indiziert werden, die einer Lösung mit geordneten Azidionen im Raumgruppentyp P4/mbm entspricht. Es sind insgesamt 57 Reflexe zu beobachten, die der Bedingung $h + k \neq 2n$ gehorchen und eine Intensität von $F_o^2 > 4\sigma F_o^2$ aufweisen. Dies sind die Reflexe 2, 1, l (mit l = 0, 1, 2, 3, 4) und 3, 2, l (mit l = 0, 1), sowie die symmetrieverknüpften Werte.

Den Tabellen 5.1.5 – 5.1.7 sind die meßtechnischen Parameter und die Ergebnisse der Strukturlösungen zu entnehmen.

Aufgrund mangelnder Datenredundanz (φ-Scan) ist das Ergebnis einer Absorptionskorrektur nicht sinnvoll.

Die röntgenographischen Ergebnisse schließen Fehlbesetzungen der Anionenlagen aus.

Tabelle 5.1.5: Kristallographische und meßtechnische Daten für die Strukturbestimmung an Tl₂ClN₃ (κ-CCD – Messung)

Formel	Tl ₂ ClN ₃
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppentyp	P4/mbm (Nr.127)
Gitterparameter	a = 5,857 (1) Å, c = 7,391 (2) Å
Volumen der EZ	253,54 Å ³
Dichte / g/cm ⁻³ rö., gem.	6,37; 6,26
Formeleinheiten / EZ	2
Kristallform	Säule (0,05; 0,05; 0,2 mm)
Diffraktometer	κ-CCD (Nonius)
Strahlung	Mo Kα
Meßbereich (2θmin., max.)	4, 66,05
Scan-Typ, Anzahl Frames	φ-Scan (1° / Frame), 363
Detektorabstand, θ-Offset	25 mm, 10°
Belichtung, Completeness	60 s / Frame, 91,3%
Reflexbereich h, k, l	6, 6, 12
Linearer Absorptionskoeffizient	63,84 mm ⁻¹
Zahl der gem. Reflexe	3194
Zahl der unab. Reflexe	287 (184 > 4σ)
Interner R-Wert	10,1 %
Lösungsverfahren	SHELX 97
Zahl der verf. Parameter	15
wR2(Fo ²)	12,8 %
R1(Fo > 4σ, alle Fo)	4,4; 6,2 %
Goof	1,138
Restelektronendichte max.;min.	3,5e/Å ³ (d (Tl) = 0,6 Å); -2,3e/ Å ³

Tabellen 5.1.6 – 5.1.7: Ergebnisse der Strukturverfeinerung an Tl₂ClN₃ im Raumgruppentyp P4/mbm (κ-CCD – Messung)

Atom	Punktlage	x	y	Z	U _{eq}
Tl	4e	0	0	0,2360 (1)	0,0400 (5)
Cl	2d	0	½	0	0,041 (1)
N(1)	2c	0	½	½	0,028 (4)
N(2)	4h	0,142 (2)	x + ½	½	0,036 (3)

Atom	U ₁₁	U ₃₃	U ₁₂
Tl	0,0415 (5)	0,0371 (6)	0
Cl	0,037 (2)	0,049 (4)	0,000 (3)
N(1)	0,024 (6)	0,03 (1)	0,023 (9)
N(2)	0,027 (4)	0,05 (1)	-0,008 (7)

Atomparameter, äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} in \AA^2 ($U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^*$) und Parameter der anisotropen thermischen Auslenkung U_{ij} in \AA^2 entsprechend $\exp(-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + \dots + 2 U_{12} h k a^* b^*))$ von Ti₂ClN₃ (mit $U_{11} = U_{22}$ und $U_{13} = U_{23} = 0$)

Tabelle 5.1.8: Interatomare Abstände in Ti₂ClN₃ in \AA (CCD – Messung)

Abstand		Abstand		
TI-TI	1X 3,489 (2)	Cl-N(1)	2X 3,6955 (5)	
	1X 3,902 (2)		Cl-N(2)	4X 3,878 (5)
	4X 4,1415 (7)		N(1)-N(2)	2X 1,18 (2)
TI-Cl	4X 3,4087 (6)		2X 2,96 (2)	
TI-N(1)	4X 3,5189 (6)	N(2)-N(2)	4X 3,190 (8)	
TI-N(2)	4X 2,982 (5)			

5.1.4.3.1 Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Strukturlösung von Ti₂ClN₃ im Raumgruppentyp P4/mbm zeigt vergleichbare Abstandsverhältnisse mit der Strukturlösung im Raumgruppentyp P4/mmm auf Grundlage der CAD4-Daten (Kapitel 5.1.4.2). Die oben erwähnten kurzen interatomaren Azidionenabstände, die allein durch die Orientierungsfehlordnung der Azidionen bei der Strukturbeschreibung im Raumgruppentyp P4/mmm auftreten, entfallen hier.

Das Schwingungsellipsoid des mittleren Azidstickstoffatoms der Lage N(1) ist wiederum ausgeprägt linsenförmig. Die geringste Auslenkung ist in Richtung der nächsten Azidionennachbarn zu beobachten. Dies ist zu erwarten, da die Azidionenpackung in Ti₂ClN₃, wie in Kapitel 5.1.4.2.1 beschrieben, wesentlich dichter ist als in Thalliumazid. Das Ausmaß der beobachteten Anisotropie ist jedoch auffällig.

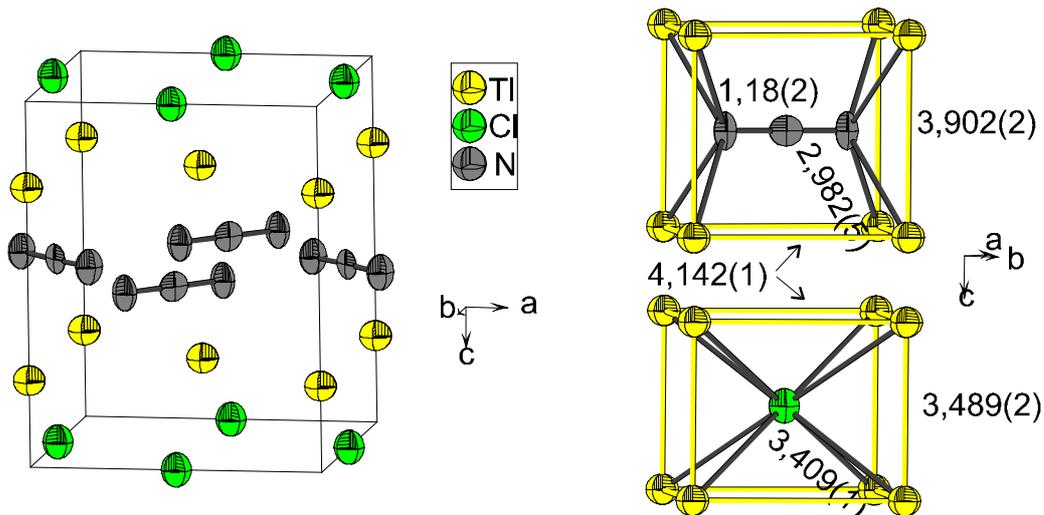


Abbildung 5.1.7: Inhalt der Elementarzelle und Anionenumgebungen von Tl_2ClN_3
 Abstände in Å, Standardabweichungen in Klammern

Das Schwingungsverhalten von Azidgruppen ionogener Azide lässt sich häufig als "rigid-bar angular oscillation" der Azidionenachse beschreiben [33]. Dies bedeutet, daß die zentralen Stickstoffatome wenig ausgelenkt und von nahezu isotroper Gestalt sind. Die terminalen Stickstoffatome sind senkrecht der Azidionenachse wesentlich stärker ausgelenkt. Die Vorzugsrichtung dieser Auslenkung ist mit der Kationenumgebung dahingehend korreliert, daß der größte Betrag in Richtung geringster Restriktionen durch Kationen zu beobachten ist. Die Gestalt des mittleren Stickstoffatoms in Tl_2ClN_3 verstößt also gegen die weitläufigen Beobachtungen, während die endständigen Stickstoffatome diesen entsprechen.

Obwohl die Statistik der normalisierten Struktur Faktoren auf einen zentrosymmetrischen Raumgruppentyp deutet, ist die Struktur lageäquivalent im azentrischen Raumgruppentyp $P4b2$ zu beschreiben. Gegenüber dem Raumgruppentyp $P4/mbm$ gelten hier unterschiedliche Restriktionen bezüglich der Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter. Für die Lagen der Atome Cl und N(1) ist dies jedoch nicht der Fall.

Das Ergebnis der Strukturlösung im Raumgruppentyp $P4b2$ zeigt daher nahezu dasselbe Bild wie die Strukturlösung im zentrosymmetrischen Fall und bringt hinsichtlich der Problemlage N(1) keine Besserung. Hinzu kommt, daß der Flack x – Parameter von 0,42 (17) auf einen Inversionszwilling schließen läßt, dessen gemittelt Bild die unterschiedlichen Restriktionen für die beiden anderen Stickstofflagen gegenüber Raumgruppentyp $P4/mbm$ aufheben würde.

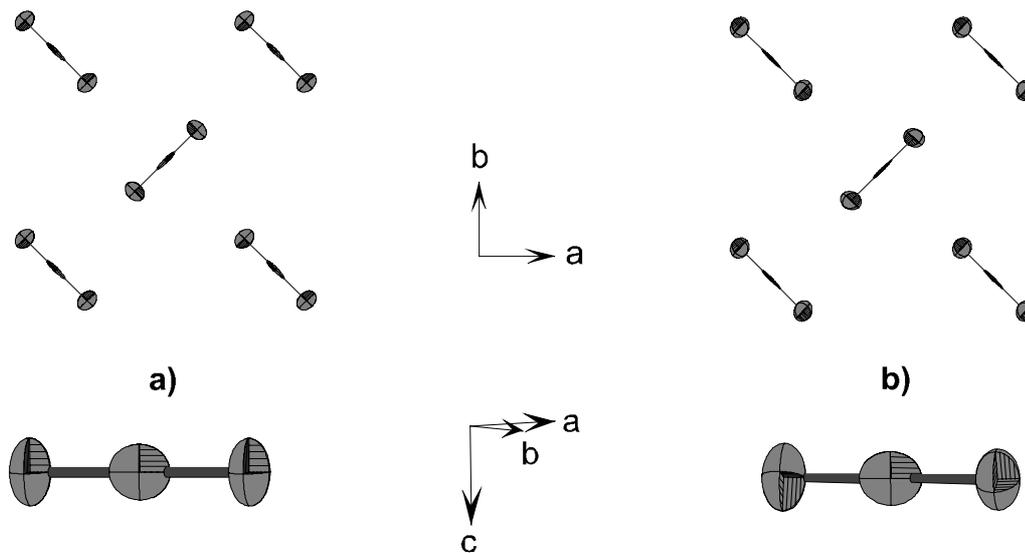


Abbildung 5.1.8: Aufsicht auf die Azidionenschicht der Strukturlösung im Raumgruppentyp a) P4/mbm und b) P4b2

Die Betrachtung der Korrelationskoeffizienten zur Strukturverfeinerung im Raumgruppentyp P4/mbm läßt den Schluß zu, daß das auffällige Schwingungsverhalten des mittleren Azidstickstoffs verbindungsimmanent sein könnte. Ursächlich für die anisotrope Erscheinung dieses Stickstoffatoms ist der große Betrag des U_{12} – Koeffizienten des anisotropen Auslenkungsparameters. Das Programm SHELXL 97 [P5] gibt im Rahmen der „largest correlation matrix elements“ die Korrelation $U_{12} N(1) / U_{11} N(1)$ mit einem Koeffizienten von 0,593 an.

Tatsächlich differieren die Beträge der Koeffizienten U_{11} und U_{12} nur wenig (siehe Tabelle 5.1.7). Berücksichtigt man die geringe Streukraft der Stickstoffatome und die fehlende Absorptionskorrektur bei einem Absorptionskoeffizienten von 63 mm^{-1} so ist ersichtlich, daß eine sinnvolle Verfeinerung der beiden korrelierenden Größen erschwert ist.

5.1.5 Neutronenbeugungsexperiment an Tl₂CIN₃

5.1.5.1 Einleitung

Nach den oben beschriebenen Befunden liegt es nahe, anhand eines Neutronenbeugungsexperiments die Struktur von Tl₂CIN₃ eindeutig zu klären.

Die Strukturfaktoren für Röntgenbeugungsexperimente sind von der Anzahl der Elektronen der betreffenden Atome abhängig, wodurch die oben beschriebenen Probleme auftreten. Die Streulängen der Atome in Tl₂CIN₃ sind dagegen mit 0,879 fm für Thallium, 0,958 fm für Chlor und 0,930 fm für Stickstoff vergleichbar. Ein Neutronenbeugungsexperiment sollte daher, eine geordnete Struktur vorausgesetzt, dem Raumgruppentyp P4/mbm entsprechende Reflexe mit hinreichender Intensität liefern. Hierzu stand Meßzeit an dem hochauflösenden Flugzeitspektrometer ROTAX (ISIS) zur Verfügung.

5.1.5.2 Präparation

6,81 g Thalliumchloridazid werden, wie in Kapitel 5.1.3.1 beschrieben, präpariert und anschließend 24 Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Kristallisation und Trocknung findet unter Lichtausschluß statt, um eine Zersetzung der Kristalle zu unterbinden. Das Produkt wird in kleinen Portionen (jeweils etwa 1 g) fein zermörsert. Das Pulver wird dabei mehrmals umgeschichtet. Das intensive Bearbeiten der Probe ist notwendig, um eine bevorzugte Orientierung der Kristallite, wie sie bei den Röntgenpulveruntersuchungen an flachen Präparaten auftreten, in der Neutronenbeugungsküvette zu vermeiden (siehe Kapitel 5.1.4.1).

Schließlich wird eine Vanadiumküvette mit 8 mm Innendurchmesser bis zu einer Höhe von 40 mm mit dem Produkt befüllt und dieses vorsichtig mit einem Glasstab verdichtet.

5.1.5.3 Rietveld-Verfeinerung der Meßergebnisse

Die Meßergebnisse zeigen deutlich die Reflexe des geordneten Strukturmodells. Die Verfeinerung mit dem Programmpaket GSAS [P9] im Raumgruppentyp P4/mbm liefert Elementarzellenparameter, die unter Berücksichtigung des um $\sqrt{2}$ vergrößerten a-Gitterparameters, den aus Röntgenpulverdiffraktogrammen ermittelten Gitterparametern entsprechen (siehe Kapitel 5.1.4.1).

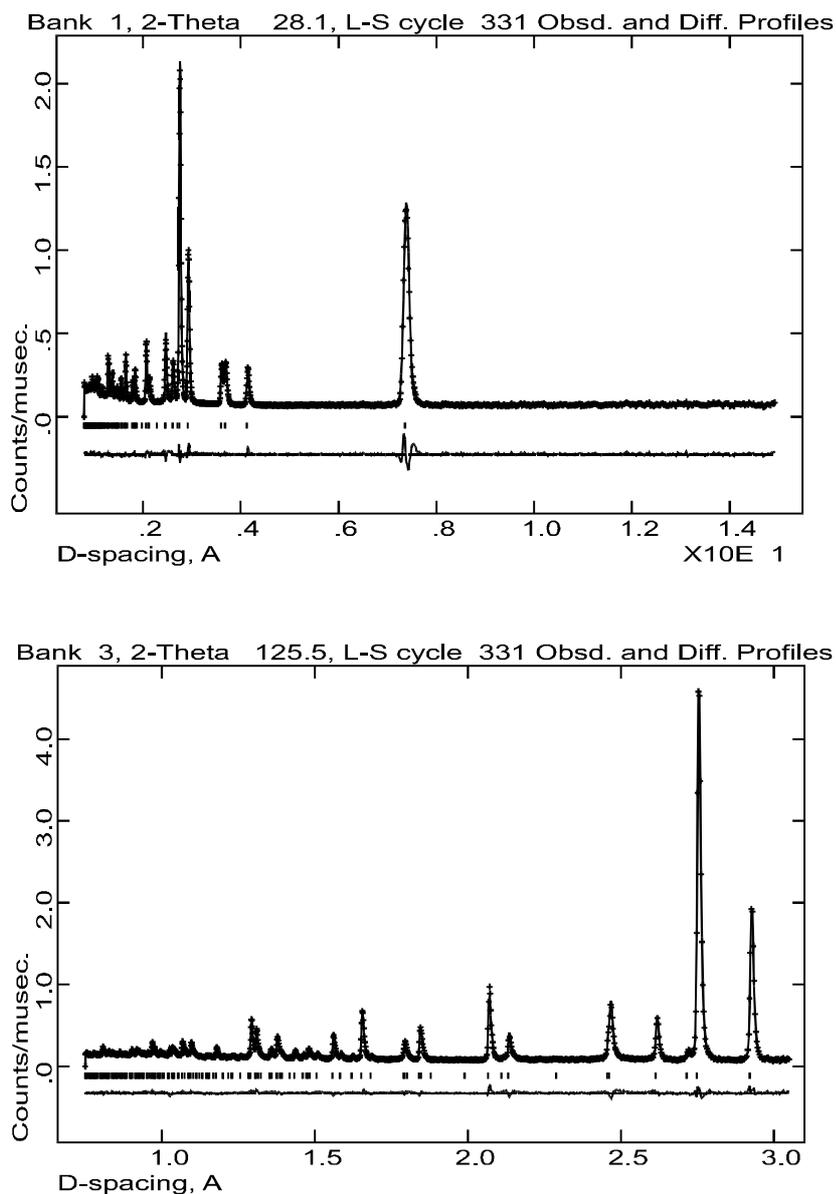


Abbildung 5.1.9: beobachtete und berechnete (Raumgruppentyp P4/mbm) Neutronendiffraktogramme von Ti₂ClN₃ mit Differenzkurve

Als Startwerte der Strukturverfeinerung im Raumgruppentyp P4/mbm dienten die Ergebnisse der Verfeinerung der κ -CCD – Daten. Die Atome wurden, mit Ausnahme des Stickstoffatoms der Lage N(1), mit anisotropen Auslenkungsparametern behandelt. Die Verfeinerung mittels Preferred – Orientation – Parameter verbessert die Anpassung experimenteller und berechneter Daten nicht. Den Tabellen 5.1.9 bis 5.1.11 sind die kristallographischen Daten und Ergebnisse der Strukturverfeinerung im Raumgruppentyp P4/mbm zu entnehmen.

Tabelle 5.1.9: Kristallographische und meßtechnische Daten für die Strukturbestimmung an Ti₂CIN₃ (ROTAX – Messung)

Formel	Ti ₂ CIN ₃	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppentyp	P4/mbm (Nr.127)	
Gitterparameter	a = 5,85107 (7) Å, c = 7,3729 (1) Å	
Volumen der EZ	252,41 Å ³	
Dichte / g/cm ⁻³	6,397 (gemessen: 6,26)	
Formeleinheiten / EZ	2	
Präparatform	Pulver	
Diffraktometer	ROTAX (ISIS)	
Strahlung	Neutronen	
Lösungsverfahren	Rietveld (GSAS [P10])	
Zahl der verf. Parameter	38	
	<u>Bank 1</u>	<u>Bank 3</u>
Zahl der beob. Reflexe	163	192
Zahl der Meßpunkte	1464	1404
d (max.) / Å	7,373	2,926
d (min.) / Å	0,804	0,749
Rp / %	5,15	4,48
wRp / %	5,84	5,73
R(F ²) / %	8,25	8,28

Tabellen 5.1.10 – 5.1.11

Ergebnisse der Strukturverfeinerung an Tl₂ClN₃ (ROTAX – Messung)

Atom	Punktlage	x	y	z	U _{iso} bzw. U _{eq} [*]
Tl	4e	0	0	0,2282 (4)	0,0297*
Cl	2d	0	½	0	0,0232*
N(1)	2c	0	½	½	0,021 (1)
N(2)	4h	0,1393 (3)	x + ½	½	0,0437*

Atom	U ₁₁	U ₃₃	U ₁₂
Tl	0,024 (1)	0,041 (2)	0
Cl	0,014 (1)	0,042 (3)	0,003 (2)
N(2)	0,0174 (9)	0,096 (3)	0,005 (1)

Atomparameter, äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} in Å² (U_{eq} = 1/3 ∑_i ∑_j U_{ij} a_i^{*} a_j^{*} a_i a_j) und Parameter der anisotropen thermischen Auslenkung U_{ij} in Å² entsprechend exp(-2π² (U₁₁ h² a^{*2} + U₂₂ k² b^{*2} + ... + 2 U₁₂ h k a^{*} b^{*})) von Tl₂ClN₃ (mit U₁₁ = U₂₂ und U₁₃ = U₂₃ = 0)

Die Verfeinerung des mittleren Stickstoffatoms der Lage N(1) mit anisotropem Auslenkungsparameter ergibt keine sinnvolle Lösung, da der Koeffizient U₁₂ hierbei negativ wird und einen höheren Betrag als die beiden Koeffizienten U₁₁ und U₂₂ annimmt. Um einen Austausch der Azidionen gegen Chloridionen zu überprüfen, wurden die Besetzungsfaktoren der Stickstoffatome zusammen mit den Lageparametern und den Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter verfeinert. Hierbei ergibt sich für Stickstoff der Lage N (1) (mittleres Azidstickstoffatom) ein Besetzungsfaktor von 1,05 und für das Stickstoffatom der Lage N (2) ein Wert von 0,98. Die anteilige Besetzung der Lage N (1) mit Chloridionen in einem Bereich von 2 - 8 % und gemeinsame Verfeinerung ergibt keine sinnvollen Ergebnisse. Es ist zu vermuten, daß die Differenz in den Besetzungsfaktoren allein durch das unterschiedliche Schwingungsverhalten der Stickstoffatome verursacht wird.

Eine Verfeinerung der Pulverdaten im azentrischen Raumgruppentyp P4b2 ist mit dem Programmpaket GSAS [P10] auf Grund mangelnder Konvergenz nicht möglich.

Tabelle 5.1.12: Interatomare Abstände in Tl_2ClN_3 in Å, Standardabweichung in Klammern (ROTAX – Messung)

Abstand		Abstand	
TI – TI	1X 3,366 (6)	Cl – N (1)	2X 3,68647 (7)
	1X 4,007 (6)	Cl – N (2)	4X 3,8626 (7)
	4X 4,13733 (6)	N (1) – N (2)	2X 1,153 (2)
TI – Cl	4X 3,375 (2)		2X 2,984 (2)
TI – N (1)	4X 3,546 (2)	N (2) – N (2)	4X 3,199 (1)
TI – N (2)	4X 3,022 (2)		

5.1.5.4 Strukturbeschreibung und Diskussion

Die größten Differenzen im Vergleich zur Strukturlösung mittels κ -CCD Daten treten bei den TI-TI-Abständen auf. Durch die Verkleinerung des z-Lageparameters der Thalliumlage von 0,236 (κ -CCD) auf 0,228 (Neutronenbeugung) verringert sich der TI-TI-Abstand innerhalb des Koordinationspolyeders um Chlor (siehe Abbildung 5.1.10) entlang [0 0 1] um 0,123 Å auf 3,366 Å. Durch diese Kontraktion wird das anisotrope Schwingungsverhalten des Chloridions verständlich:

Die größte Auslenkung erfolgt in Richtung der tetragonalen Grundfläche, in der die geringsten Restriktionen durch Thalliumionen auftreten. Der entsprechende TI-TI-Abstand im Koordinationspolyeder um das Azidion ist um 0,105 Å auf 4,007 Å elongiert. Die unterschiedlichen Differenzen in diesen Abständen sind durch die Varianz des c-Gitterparameters bedingt. Der N(1)-N(2)-Abstand (1,153 Å) stimmt im Rahmen der Standardabweichung mit dem von *Choi und Prince* [34] ermittelten Abstand für Thalliumazid überein. Die Autoren führten Neutronenbeugungsexperimente an Einkristallen sämtlicher Alkalimetallazide und des Thalliumazids durch und verfeinerten den intramolekularen Stickstoffabstand in TlN_3 zu 1,159 Å. Die TI-N(2)- und TI-Cl-Abstände liegen mit 3,022 Å und 3,375 Å dichter bei den Literaturwerten zu TlN_3 (3,045 Å) und $TlCl$ (3,327 Å) in der CsCl-Struktur als die aus den Röntgenbeugungsdaten verfeinerten Abstände.

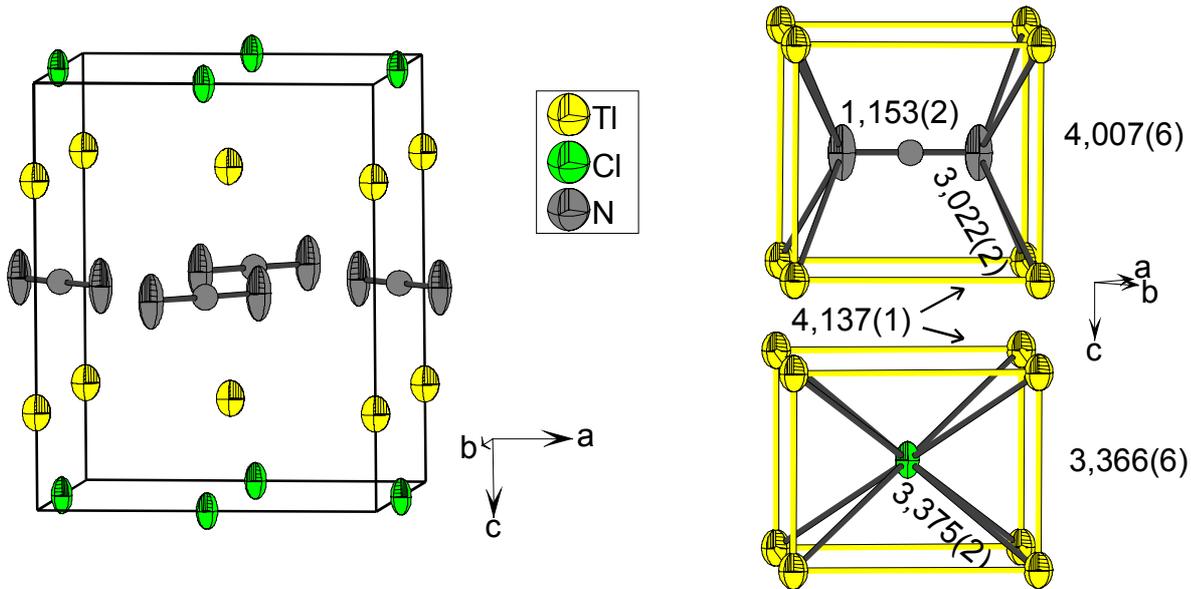


Abbildung 5.1.10: Inhalt der Elementarzelle und Anionenumgebung von Ti₂ClN₃
Abstände in Å, Standardabweichung in Klammern

5.1.6 Vergleich der Röntgen- und Neutronenbeugungsergebnisse zu Ti₂ClN₃

In Tabelle 5.1.13 sind einige Strukturparameter aus sämtlichen an Ti₂ClN₃ durchgeführten Messungen aufgeführt. Während die aus den Pulverdaten (röntgenographisch, sowie mittels Neutronenbeugung) erhaltenen Elementarzellenparameter nahezu identisch sind, zeigen die Gitterparameter der Einkristallstrukturverfeinerungen eine breite Streuung.

Tabelle 5.1.13: Elementarzellenparameter in Å und z-Lageparameter (Ti) zu Ti₂ClN₃, Standardabweichung in Klammern

Gitter- bzw. Lageparameter	PD (rö.)	CAD 4	κ-CCD	PD (ROTAX)
a	4,1369 (9)	4,130 (1)	4,141 (1) • √2	4,1374 (1) • √2
c	7,373 (1)	7,363 (2)	7,391 (2)	7,3729 (1)
c/a _(klein)	1,780	1,783	1,785	1,782
z (Ti)	-	0,2358 (2)	0,2360 (1)	0,2278 (4)

Der variable z-Lageparameter der Kationen in dem hier vorliegenden Strukturtyp ermöglicht den Einbau von Anionen unterschiedlichen Raumbedarfs. Der Thallium-Lageparameter nimmt in Tl_2ClN_3 , im Rahmen der Verfeinerung der Daten beider Einkristallmessungen, nahezu identische Werte an. Der entsprechende Lageparameter aus den Neutronenbeugungsdaten weicht deutlich von den letztgenannten ab, obwohl sich das c/a-Verhältnis nur wenig ändert. Folglich müssen sich die Molvolumina der azidischen und chloridischen Teilstrukturen unterscheiden. Aus Tabelle 5.1.14 ist ersichtlich, daß die Ergebnisse des Neutronenbeugungsexperiments hinsichtlich der Molvolumina der Teilstrukturen von Tl_2ClN_3 die besten Übereinstimmungen mit den Molvolumina der binären Strukturen zeigen.

Tabelle 5.1.14: Molvolumina der Anionen-Teilstrukturen für Tl_2ClN_3 der verschiedenen Messungen

Messung	Teilstruktur	V (binär) / cm^3/mol	V (Tl_2ClN_3) / cm^3/mol *
CAD 4	TICl	34,15	35,67 (+4,5 %)
	TIN ₃	42,68	39,95 (-6,4 %)
κ-CCD	TICl	34,15	36,04 (+5,5 %)
	TIN ₃	42,68	40,31 (-5,6 %)
ROTAX	TICl	34,15	34,69 (+1,5 %)
	TIN ₃	42,68	41,29 (-3,3 %)

*berechnet aus TI-Lage- und Gitterparametern, Abweichungen gegenüber den binären Phasen in Klammern

Obwohl bei der Verfeinerung der Einkristalldaten ein wechselseitiger Austausch von Halogenid- und Azidionen nicht zu beobachten ist, könnte sich hier eine gewisse Phasenbreite in der Besetzung der Anionenpositionen andeuten, wodurch die oben beschriebene Varianz in den Elementarzellenparametern zu erklären wäre. Hinzu kommt die fehlende Absorptionskorrektur der Röntgenbeugungsdaten.

Das Ergebnis des Neutronenbeugungsexperiments an dem pulverförmigen Präparat stellt die beste Lösung dar:

- die Lösung ist über viele Kristallite gemittelt
- Verzwilligungen üben keinen Effekt auf die Ergebnisse aus
- die bevorzugte Orientierung der Kristallite kann nach der Verfeinerung ausgeschlossen werden
- Absorptionseffekte, entsprechend der Röntgenbeugung, treten nicht auf

5.1.7 Vergleichende Strukturbetrachtungen zu den Alkalimetall- und Thalliumhalogenidaziden

Wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben, kommt *Peters* zu dem Schluß, daß für die Existenz des Strukturtyps der Alkalimetallhalogenidazide einige Voraussetzungen gegeben sein müssen. *Peters* vergleicht die gemessenen $a/\sqrt{2}$ -Gitterparameter von M₂XN₃ mit dem Mittelwert aus den a-Gitterparametern der entsprechenden Alkalimetallhalogenide (CsCl-Typ) und den $a/\sqrt{2}$ -Gitterparameter der Alkalimetallazide. Der Autor errechnet für die gemessenen Beträge eine Vergrößerung der kristallographischen a-Achse von 0,9 % für Cs₂IN₃ und 1,6% für Rb₂IN₃. Zu diesen Differenzen gelangt man nur durch den Vergleich der $a/\sqrt{2}$ -Gitterparameter der Azidhalogenide mit denen der Alkalimetallhalogenide. Die Abweichungen vom Mittelwert beider binären Verbindungen sind wesentlich kleiner.

Da die a-Gitterparameter der Alkalimetallhalogenide kleiner sind als die der –azide schließt *Peters* auf Grund seiner Ergebnisse irrtümlich, daß die Struktur der Halogenidazide durch den Platzbedarf der Azidionen in der tetragonalen Ebene gegenüber den Halogenidionen dominiert wird. In das starre Metallazidgerüst müßte demnach eine Halogenidschicht ähnlichen Platzbedarfs eingebaut werden. Eine Verbindungsbildung mit Chloridionen wäre demnach nicht möglich, da diesen Anionen ein zu großes Volumen zur Verfügung stünde.

Im folgenden wird gezeigt, daß die Struktur dieser Halogenidazide vielmehr einen Kompromiß zwischen den Strukturen der Halogenide und Azide darstellt. Dazu werden die Ergebnisse der CAD4-Messung zu Tl₂BrN₃ und die Ergebnisse des Neutronenbeugungsexperiments an Tl₂ClN₃ herangezogen. Für Rubidium- und Cäsiumiodidazid werden, wie von *Peters* beschrieben, die aus Guinier-Aufnahmen erhaltenen Gitterparameter verwendet. Die Größen zu den azidischen und chloridischen Teilstrukturen werden mittels der z-Lageparameter der Metallionen aus den Einkristallstrukturlösungen berechnet.

Bei einem Vergleich der Größe der kristallographischen a-Achsen der vier Halogenidazide stellt sich heraus, daß die Abweichungen gegenüber dem Mittelwert der binären Verbindungen nur 0,3 bis 0,5 % betragen (siehe Tabelle 5.1.15).

Tabelle 5.1.15: Vergleich der a-Gitterparameter der ternären Verbindungen mit den binären Verbindungen

Verbindung	a/Å *	binär	a/Å	$\Delta a/\text{Å}$	Mittelwert (binär a/Å)
Tl_2ClN_3	4,137	TlCl	3,842	0,295	4,117
	(+0,5 %)	TlN ₃	4,390	-0,253	
Tl_2BrN_3	4,197	TlBr	3,984	0,213	4,187
	(+0,3 %)	TlN ₃	4,390	-0,193	
Rb_2IN_3	4,435	RbI	4,365	0,070	4,414
	(+0,5%)	RbN ₃	4,462	-0,027	
Cs_2IN_3	4,609	CsI	4,567	0,042	4,596
	(+0,3%)	CsN ₃	4,625	-0,016	

* Werte in Klammern: Abweichung vom Mittelwert der binären Verbindungen

für MN_3 , Tl_2ClN_3 und Rb_2IN_3 $a/\sqrt{2}$

Es ist also festzustellen, daß innerhalb der tetragonalen Ebene keine Anionenart bevorzugt ist. Bezüglich der c-Gitterparameter ist die Abweichung bei den Thalliumverbindungen auffällig (siehe Tabelle 5.1.16). Die Kontraktion in dieser Richtung könnte durch die erhöhte Ladungsdichte der Chlorid- und Bromidionen (Thalliumverbindungen) gegenüber dem Iodidion (Alkalimetallverbindungen) bedingt sein. Die Kontakte der partiell positiv geladenen mittleren Stickstoffatome zu den kleineren Halogenidionen in [0 0 1] - Richtung sollten einen stärker bindenden Charakter aufweisen als die Kontakte zu den Iodidionen, wodurch die Kontraktion der kristallographischen c-Achse zu erklären wäre.

Tabelle 5.1.16: Vergleich der c-Gitterparameter der Halogenidazide mit den binären Verbindungen

Verbindung	c/Å *	binär	c/Å	Summe (binär c/Å)
Tl_2ClN_3	7,373	TlCl	3,842	7,520
	(-2,0 %)	TlN ₃	3,678	
Tl_2BrN_3	7,454	TlBr	3,984	7,662
	(-2,7 %)	TlN ₃	3,678	
Rb_2IN_3	8,094	RbI	4,365	8,124
	(-0,4 %)	RbN ₃	3,759	
Cs_2IN_3	8,522	CsI	4,567	8,612
	(-1,0 %)	CsN ₃	4,045	

* Werte in Klammern: Abweichung von der Summe der binären Verbindungen

für MN_3 $\frac{1}{2} c$

Es stellt sich die Frage, welche anionische Teilstruktur stärker von dieser Kontraktion betroffen ist. Tabelle 5.1.17 ist zu entnehmen, daß sich die Kontraktion in [0 0 1] - Richtung auf das Molvolumen der azidischen Teilstruktur der Thalliumhalogenidazide auswirkt, während die halogenidischen Teilstrukturen gegenüber den binären Halogeniden etwas an Raum gewinnen.

Tabelle 5.1.17: Molvolumina der Teilstrukturen der Halogenidazide in cm⁻³/mol

Verbindung	Teilstruktur	V (Tl ₂ XN ₃) / cm ⁻³ /mol	V (binär [Lit.]) / cm ⁻³ /mol
Tl ₂ ClN ₃	TlCl	34,69 (+1,5 %)	34,12
	TlN ₃	41,29 (-3,3 %)	42,68
Tl ₂ BrN ₃	TlBr	38,23 (+0,4 %)	38,07
	TlN ₃	40,82 (-4,4 %)	42,68
Rb ₂ I N ₃	RbI	50,42 (+0,7 %)	50,08
	RbN ₃	45,44 (+0,8 %)	45,06
Cs ₂ I N ₃	CsI	54,94 (-4,2 %)	57,35
	CsN ₃	54,06 (+3,8 %)	52,10

In Rubidiumiodidazid sind beide Teilstrukturen gegenüber den binären Verbindungen unerheblich vergrößert. Die Ergebnisse zu Cs₂I N₃ sind mit Vorsicht zu behandeln, da hier die Gitterparameter einer Pulveruntersuchung und der z-Lageparameter der Einkristallstrukturverfeinerung mit partiell durch Iodidionen ersetzte Azidionenlage verwendet wurde (siehe Einleitung). Die Betrachtung der Molvolumina der Halogenidazide (Tabelle 5.1.18) zeigt für Cäsiumiodidazid gegenüber den binären Phasen ein ausgeglichenes Bild. Es ist davon auszugehen, daß der z-Lageparameter des Cäsiums (0,25 im Rahmen der Standardabweichung) bezüglich einer geordneten Struktur fehlerhaft ist. Eine weitere Möglichkeit wäre die Besetzung beider Anionenlagen jeweils zur Hälfte mit Azid- und Iodidionen, wodurch beiden Anionenlagen dieselben Rauminkremente zur Verfügung stünden.

Tabelle 5.1.18: Vergleich der Molvolumina der Halogenidazide in cm⁻³/mol

Verbindung	V (Tl ₂ XN ₃) / cm ⁻³ /mol	V (binär [Lit.]) / cm ⁻³ /mol
Tl ₂ ClN ₃	75,98 (-1,1 %)	76,80
Tl ₂ BrN ₃	79,25 (-1,9 %)	80,75
Rb ₂ I N ₃	95,86 (+0,8 %)	95,14
Cs ₂ I N ₃	109,0 (-0,5 %)	109,5

Die bereits oben beschriebene Kontraktion in den azidischen Teilstrukturen der Thalliumverbindungen ist nicht eindeutig zu begründen. Es kann ausgeschlossen werden, daß diese Volumenreduzierung durch Substitution der Azidionen gegen die kleineren Bromid- bzw. Chloridionen bedingt ist. Die theoretischen Werte ausgetauschter Azidionen, die für die partiellen Molvolumina benötigt würden, läßt sich über folgende Formel errechnen:

$$(1 - X) \cdot V_{\text{TlN}_3} (\text{binär}) + X \cdot V_{\text{TlX}} (\text{binär}) = V_{\text{TlN}_3} (\text{Tl}_2\text{XN}_3)$$

Unter Verwendung der Daten aus Tabelle 5.1.17 errechnet sich für Tl₂ClN₃ ein Austauschgrad von 16,2 %, und für Tl₂BrN₃ beträgt dieser Wert sogar 40,3 %. Die elementaranalytischen (CHN-Analyse, EDX) sowie die Röntgen- und Neutronenbeugungsergebnisse schließen jedoch einen Austausch in diesem Maße aus. Vor allem die Einkristallstrukturlösung zu Tl₂BrN₃ hätte hinsichtlich der unterschiedlichen Atomformfaktoren von Stickstoff und Brom einen eindeutigen Hinweis auf einen derart hohen Substitutionsgrad geben müssen.

Aus den bisherigen Betrachtungen geht hervor, daß in der tetragonalen Ebene keine Anionenart bevorzugt ist. Für Tl₂ClN₃ bedeutet dies gegenüber TlN₃ eine drastische Verkürzung der intermolekularen Azidionenabstände innerhalb dieser Ebene. Betrachtet man die c/a-Verhältnisse der anionischen Teilstrukturen, wird eine Änderung innerhalb der Verbindungsreihe deutlich (Tabelle 5.1.19):

Zunächst dominiert für die Alkalimetallverbindungen die CsCl-Struktur in der halogenidischen Teilstruktur, während die azidische stärker tetragonal verzerrt ist. Über Thalliumbromidazid bis zu Thalliumchloridazid stellt sich dieses Bild um. In Tl₂ClN₃ beträgt das c/a-Verhältnis für die azidische Teilstruktur bereits 0,969. Eine Vergrößerung der kristallographischen c-Achse zur Optimierung des Volumeninkrements dieser Teilstruktur hätte zur Folge, daß das c/a-Verhältnis Werte > 1 annimmt. Eine Orientierung der elongierten Ionen innerhalb der a-b-Ebene wäre somit nicht sinnvoll. Oberhalb eines Grenzwertes des c/a-Verhältnisses sollten die bindenden Wechselwirkungen X-N_{Mitte} nicht mehr ausreichen, um die hier vorliegende Orientierung der Azidionen zu stabilisieren. Wie bei den kubischen Hochtemperaturmodifikationen der Alkalimetallazide (siehe Einleitung) wäre dann eine Ausrichtung der Azidionen in allen drei Raumrichtungen zu erwarten.

Die chloridische Teilstruktur ist voluminöser als in TlCl und unterliegt hinsichtlich der Kontraktion in [0 0 1] - Richtung der Restriktion in den Tl-Tl-Abständen, die entlang dieser Achse nur 3,366 Å betragen. Eine weitere Verkürzung dieser Abstände unter Optimierung des partiellen Molvolumens wäre aus elektrostatischen Gründen ungünstig. Eine Aufweitung hingegen würde ein zu großes Volumeninkrement für das Halogenidion bedeuten.

Tabelle 5.1.19: Vergleich der c/a-Verhältnisse der Teilstrukturen der Halogenidazide

Verbindung	Teilstruktur	c/a gem.	c/a binär
Tl ₂ CIN ₃	TlCl	0,814	1
	TlN ₃	0,969	0,838
Tl ₂ BrN ₃	TlBr	0,859	1
	TlN ₃	0,917	0,838
Rb ₂ IN ₃	RbI	0,961	1
	RbN ₃	0,867	0,843
Cs ₂ IN ₃	CsI	0,935	1
	CsN ₃	0,921	0,875

für MN_3 ($\frac{1}{2}c$)/($a\sqrt{2}$)

5.1.8 Ramanspektroskopische Untersuchungen

5.1.8.1 Einleitung

Die Schwingungsspektren zu den tetragonal kristallisierenden Alkalimetallaziden, Alkalimetallhalogenidaziden und den entsprechenden Thalliumverbindungen gestalten sich relativ einfach. Auf Grund des Alternativverbots bei zentrosymmetrischen Molekülen oder komplexen Ionen, treten Schwingungen entweder nur im Ramanspektrum, oder nur im IR-Spektrum auf. Von den intramolekularen Azidschwingungen sind die asymmetrische Streckschwingung (ν_3) und die zweifach entartete Deformationsschwingung (ν_2) IR-aktiv. Die symmetrische Valenzschwingung (ν_1) sowie der erste Oberton der Deformationsschwingung ($2\nu_2$) sind im Raman-Spektrum sichtbar.

Die Analyse der Aufspaltung einiger Schwingungen ist wesentlich aufwendiger. In der Gruppe dieser Azide ist eine Aufspaltung der symmetrischen Valenzschwingung zu beobachten. Diese entsteht auf Grund von Korrelationswechselwirkungen der beiden Azidionen in den primitiven Elementarzellen. Man findet hierfür den Begriff „Davydov splitting“ [35] oder auch „correlation field splitting“. Diese Aufspaltungen werden bei nicht entarteten Schwingungen beobachtet und durch Korrelationen zwischen der Lagegruppe der entsprechenden Symmetriespezies mit der Faktorgruppe des Kristalls erzeugt. In dem hier vorliegenden Fall handelt es sich um eine $A_{1g} - B_{2g}$ -Aufspaltung (siehe Tabelle 5.1.20). Die experimentellen Ergebnisse deuten auch für polykristallines Material bei Raumtemperatur ein Davydov splitting der symmetrischen Streckschwingung mit einer Differenz von etwa zehn Wellenzahlen an. Dies wurde zuerst von *Bryant* für KN_3 [36] und später auch für CsN_3 [37] beobachtet und diskutiert. Wenig später führten *Hathaway und Temple* [38] polarisierte Raman Messungen an Einkristallen von KN_3 und RbN_3 durch. Sie bestimmen für Kaliumazid eine Aufspaltung von 1 cm^{-1} bei Raumtemperatur und 2 cm^{-1} bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff. Für RbN_3 kann bei den Raumtemperaturmessungen keine Aufspaltung entdeckt werden. Die Tieftemperaturmessungen zeigen ein splitting von 1 cm^{-1} . Die Autoren beobachten für KN_3 bei Raumtemperatur ein sehr schwaches Signal mit einer Abweichung von ebenfalls 10 cm^{-1} von der symmetrischen Streckschwingung. Da dieses Signal jedoch unabhängig von der Polarisation und nur bei Raumtemperatur auftritt, schließen *Hathaway und Temple*, daß es sich hierbei um einen Multiphonon-Prozeß und nicht um die von *Bryant* beschriebene Aufspaltung handelt.

Aus dem Korrelationsdiagramm ist weiterhin die Kristallfeldaufspaltung „crystal field splitting“ zur Deformationsschwingung ersichtlich. Durch die Differenz in der Lagesymmetrie (D_{2h}) und der Kristallsymmetrie (D_{4h}) wird die Entartung dieser Schwingung aufgehoben. Über den Betrag der $E_u - A_{2u}$ -Aufspaltung gibt es in der Literatur stark variierende Angaben von vier [39], über elf [40], bis zu 22 Wellenzahlen [41]. Im Kristallverband sind die Frequenzen der Normalschwingungen der Azidionen gegenüber den freien Ionen auf Grund unterschiedlicher interionischer Abstände und Kräfte verschoben. *Scott* [42] untersuchte diese Verschiebungen an Zink- und Erdalkalimetallwolframaten.

Tabelle 5.1.20: Korrelationsdiagramm zu Aziden des KN₃-Typs (interne Moden) nach [43]

Schwingung	Molekülsymmetrie	Lagesymmetrie	Faktorgruppe
	D _{∞h}	D _{2h}	D _{4h}
v ₂	Σ _u	A _u B _{1u} B _{2u} B _{3u}	B _{1u} A _{2u} , IR, c E _u , IR, b, a
v ₁	Σ _g	2 A _g	A _{1g} , Raman B _{1g} , Raman

Der Autor setzt für diese Verbindungsklasse voraus, daß die unterschiedlichen Kraftkonstanten zu den Fundamentalschwingungen allein auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Wolframationen beruhen. *Scott* begründet dies mittels einer Auftragung der entsprechenden Schwingungsfrequenzen gegen $(d_{x-x})^{-6}$, wobei d_{x-x} dem kürzesten Anion-Anion-Abstand entspricht. Die Abhängigkeit der beiden Größen voneinander ist für die Fundamentalschwingungen nahezu linear. *Iqbal* findet eine vergleichbare Abhängigkeit für die Deformations- und die symmetrische Streckerschwingung der Azide mit tetragonaler und verwandter Struktur (AgN₃). Auf die abweichenden Werte zu Ammonium- und Thalliumazid geht der Autor nicht ein. Für NH₄N₃ sind die Schwingungsfrequenzen gegenüber den Erwartungswerten erhöht und deuten auf die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen. Die entsprechenden Frequenzen zu TIN₃ liegen unterhalb der erwarteten, woraus auf einen erhöhten kovalenten Bindungsanteil zu schließen ist. Von den Gitterschwingungen der schweren Alkalimetallazide sowie TIN₃ sind drei Schwingungen Raman-aktiv. Diese sind in Abbildung 5.1.11 verdeutlicht.

Iqbal [44] findet für die Librationsschwingungen B_{1g} und E_g in der Reihe der Alkalimetallazide und des Thalliumazids den Trend, daß sich diese in den Wellenzahlen mit zunehmender Masse der Kationen immer weiter voneinander entfernen (siehe Tabelle 5.1.21).

Tabelle 5.1.21: Wellenzahlen der Translations- (T) und Librationsschwingungen (R) Raman-aktiver Gitterschwingungen von Kristallen des KN₃-Typs aus [35]

Verbindung	Translation / cm ⁻¹		Libration / cm ⁻¹	
	E _g	B _{1g}	B _{1g}	E _g
KN ₃	102		150	147
RbN ₃	65		140	126
CsN ₃	42		153	108
TlN ₃	36		173	51

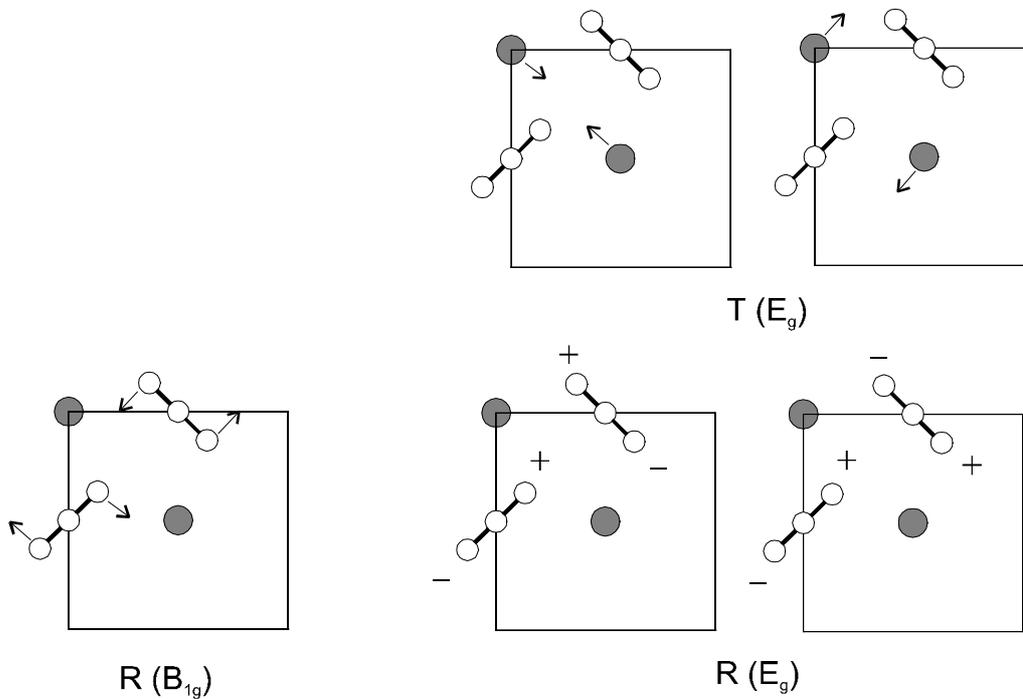


Abbildung 5.1.11: Translations- (T) und Librationsschwingungen (R) Raman-aktiver Gitterschwingungen von Kristallen des KN₃-Typs nach [44]

Der Autor schließt daraus auf einen hohen Ionizitätsgrad für KN₃ und auf einen hohen Kovalenzanteil bei TlN₃. In jedem Fall liegen die Rotationsschwingungen der Azidgruppen innerhalb der tetragonalen Ebene (B_{1g}) bei einem höheren Energiebetrag als die Schwingung entlang der kristallographischen c-Achse (E_g). Hierdurch werden die Ergebnisse der Strukturlösungen („rigid bar“ Modell) bestätigt.

Im folgenden werden die raman-spektroskopischen Ergebnisse zu den Alkalimetallhalogenidaziden mit denen der Alkalimetallazide sowie des TlN₃ und Tl₂ClN₃ verglichen. Da die Literaturdaten zu den Alkalimetallaziden und Thalliumazid große Variationen hinsichtlich der Meßparameter und der Probenform aufweisen, wurden die entsprechenden Spektren erneut mit vergleichbaren Parametern aufgenommen.

5.1.8.2 Experimentelle Durchführung

Zur Messung der Raman Spektren fand polykristallines Material Verwendung. Dazu wurden Einkristalle der Verbindungen KN₃, RbN₃, CsN₃, TlN₃ und Tl₂ClN₃ sehr grob zermörsert. Das Zerteilen der Kristalle ist erforderlich, um Polarisierungseffekte durch eine bevorzugte Packung der zum Teil stark anisotropen Kristallformen auszuschließen. Anschließend wurden gewöhnliche Schmelzpunktbestimmungsröhrchen jeweils von 2 bis zu 10 mm Höhe mit den Substanzen gefüllt und anschließend zugeschmolzen.

Auf sämtliche Proben wurde mit Licht der Wellenlänge 514,5 nm bei Raumtemperatur eingestrahlt. Die Spektren der Alkalimetallazide wurden mit einer Leistung von 100 bis 190 mW bei Integrationszeiten von 15 Sekunden gemessen. Die Spektren der Thalliumverbindungen sind trotz der Farbigkeit der Proben (TlN₃: gelb, Tl₂ClN₃: hellbraun) von guter Qualität. Auf Grund der starken Absorption wurde hier mit einer Leistung < 20 mW und Integrationszeiten von acht Sekunden gearbeitet. Die Aufnahme eines Spektrums von Tl₂BrN₃ (braun) gelang nicht, obwohl die Meßparameter sowie die Wellenlänge des Laserlichtes variiert wurden.

Die Thalliumverbindungen werden von dem Laserlicht geschädigt. Nach der Bestrahlung sind die Substanzen aufgeschmolzen und schwarz gefärbt.

5.1.8.3 Ergebnisse

In den Spektren der binären Azide KN₃ und RbN₃ sind die Banden zu den Librationsschwingungen B_{1g} und E_g nicht separiert. Zu beiden Verbindungen ist jeweils nur ein Maximum eines breiteren Signals zu erkennen (siehe Abbildung 5.1.12).

Für sämtliche Alkalimetallazide sind jeweils vier Signale in der Region der Normalschwingungen zu beobachten (siehe Abbildung 5.1.12). Zwei davon sind den beiden Normalschwingungen zuzuordnen. Das Signal zehn bis zwölf Wellenzahlen oberhalb der symmetrischen Streckschwingung ist nach den obigen Betrachtungen (siehe Kapitel 5.1.8.1) einem Multiphononeneffekt zuzuordnen und nicht der A_{1g} - B_{2g} -Aufspaltung.

Das Signal neun bis elf Wellenzahlen unterhalb der Deformationsschwingung könnte durch die aufgehobene Entartung dieser Schwingung bedingt sein. Alternativ ist wiederum ein Multiphononenprozeß nicht auszuschließen.

Die Thalliumverbindungen zeigen bezüglich der symmetrischen Streckschwingung ein vergleichbares Bild. Eine mögliche Aufspaltung des ersten Obertons der Deformationsschwingung ist auf Grund mangelnder Intensität nicht zu beobachten (siehe Abbildung 5.1.12).

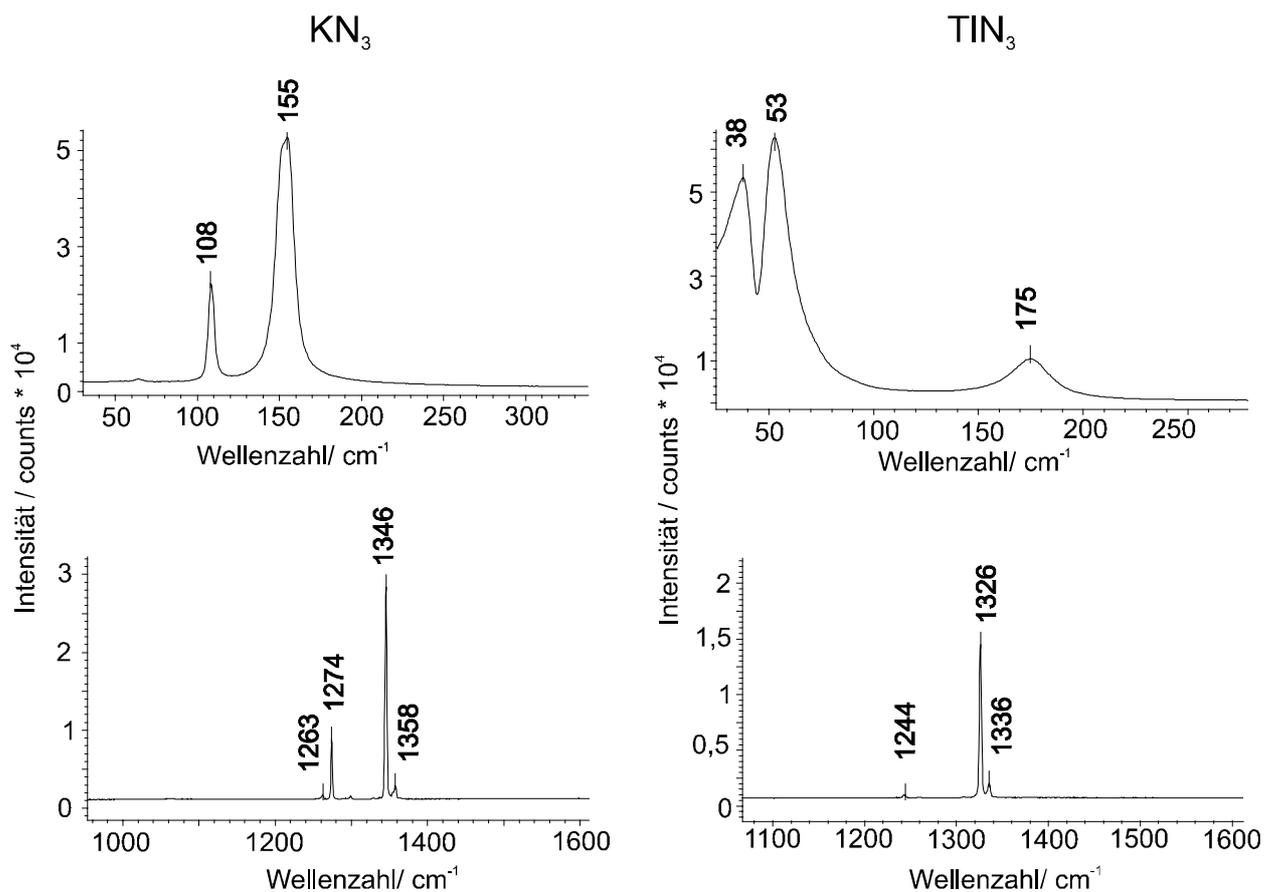


Abbildung 5.1.12: Ausschnitte aus den Raman-Spektren von KN_3 (links) und TIN_3 (rechts)

Bei einem Vergleich der Gitterschwingungen sämtlicher Verbindungen wird die Tendenz deutlich, daß die Metallhalogenidazide dem Trend der entsprechenden binären Azide folgen. Es ist hierbei anzumerken, daß *Peters* den Alkalimetallhalogenidaziden nur jeweils eine Librationsschwingung zuordnen konnte. Es ist zu vermuten, daß auf Grund der Halbwertsbreiten der Banden nur ein Maximum zu erkennen war. Bei Thalliumchloridazid weicht die Energiedifferenz zwischen den Librationsschwingungen kaum von der Differenz in Thalliumazid ab. Somit ändert sich der ionogene bzw. kovalente Charakter der Azide durch den Einbau der Halogenidschichten kaum.

Für die symmetrischen Streckschwingungen (ν_1) der Alkalimetallhalogenidazide sind die Abweichungen der Wellenzahlen gegenüber den binären Verbindungen gering. Dies ist zu erwarten, da sich die Packungsverhältnisse innerhalb der tetragonalen Ebene nur wenig ändern und damit die Wechselwirkung der Anionen untereinander vergleichbar ist. Die entsprechende Wellenzahlendifferenz zu den Thalliumverbindungen ist mit 11 cm^{-1} deutlich größer, wobei die interatomaren Azidionenabstände in Tl₂ClN₃ gegenüber TIN₃ um $0,248 \text{ \AA}$ kontrahiert sind.

Tabelle 5.1.22: Wellenzahlen in cm^{-1} der Raman-aktiven Schwingungen tetragonal kristallisierender Azide und Azidhalogenide

Verbindung	T(E _g), st	R(E _g), sst	R(B _{1g}), m	2 ν_2 , sw	ν_1 , st
KN ₃	108	Σ 155		1274	1346
RbN ₃	72	Σ 135		1269	1340
Rb ₂ IN ₃ *	57	-	142	1270	1338
CsN ₃	42	112	151	1258	1330
Cs ₂ BrN ₃ *	52	134	-	1262	1333
Cs ₂ IN ₃ *	54	127	-	1258	1330
TIN ₃	38	53	175	1244	1326
Tl ₂ ClN ₃	28	44	172	1253	1337

* Werte zu diesen Verbindungen aus [16], relative Intensitäten: sw : schwach, m : mittel, st : stark, sst : sehr stark

Iqbal hat bereits gezeigt, daß die Abhängigkeit der Wellenzahlen einiger Schwingungen der Alkalimetallazide mittels Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, bzw. in Anlehnung an das CO_2 -Molekül, als Quadropol-Quadropol-Wechselwirkungen beschrieben werden können (siehe Einleitung). Obwohl diese Azide überwiegend ionogener Natur und derartige Wechselwirkungen eher von Molekülkristallen zu erwarten sind, lassen sich so die Variationen der Raman-aktiven Fundamentalschwingungen deuten.

In Abbildung 5.1.13 sind die ν_1 -Frequenzen der Metallazide und -azidhalogenide gegen den intermolekularen Azidionenabstand ($d(\text{N(mitte)-N(mitte)})^6$)⁶ aufgetragen. Es wurde nicht der kürzeste N(mitte)-N(end)-Abstand gewählt, da dieser an die intramolekularen N-N-Abstände gebunden ist.

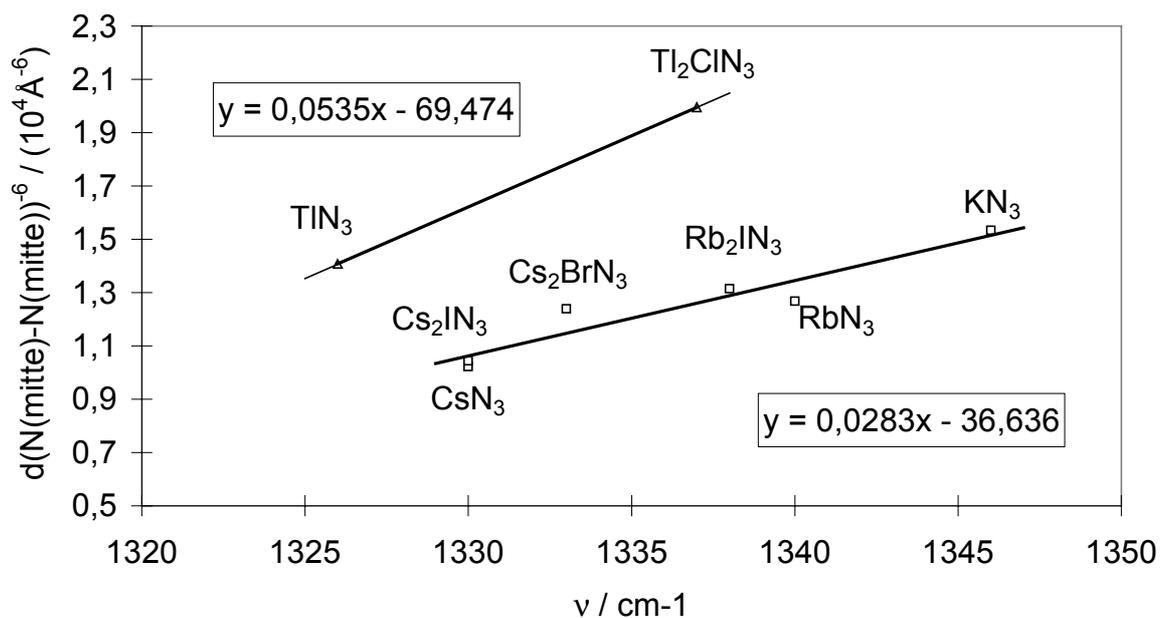


Abbildung 5.1.13: Auftragung der ν_1 – Schwingungswellenzahlen der Azidionen in Metallaziden und -azidhalogeniden gegen den Abstand $(\text{N(mitte)-N(mitte)})^6$

Diese variieren mit der Datensatzqualität (Kristallqualität, Absorption, etc.) und der Strahlungsquelle (Neutronen oder Röntgenstrahlung). Der verwendete N(mitte)-N(mitte)-Abstand ist nur von den Gitterparametern abhängig und somit exakter zu bestimmen. Es wird vereinfachend angenommen, daß die intramolekularen Abstände

in den diskutierten Aziden identische Werte annehmen und somit keinen Einfluß auf die Frequenzen der Normalschwingungen ausüben.

Die Schwingungsfrequenzen zu den Alkalimetallaziden und -azidhalogeniden zeigen eine nahezu lineare Abhängigkeit bezüglich der Multipol-Wechselwirkungen innerhalb der tetragonalen Ebene. Die Anpassung der Daten wird bei der Verwendung von $1/d^2$ -Werten, wie sie für reine Coulomb-Kräfte von Bedeutung sind, schlechter.

Wie bereits beschrieben, fällt Thalliumazid aus dieser Reihe. Die intermolekularen Azidionenabstände liegen zwischen denen von Kalium- und Rubidiumazid. Die ν_1 -Schwingungsfrequenz befindet sich jenseits derer von CsN₃. Die Alkalimetall- und Thalliumverbindungen sind kristallchemisch isotyp. Die Ergebnisse der ramanpektroskopischen Untersuchungen zeigen deutlich, daß die Natur der chemischen Bindung für beide Verbindungen unterschiedlich sein muß (siehe Einleitung).

Eine Beurteilung der Datenanpassung für die Thalliumspezies ist bei zwei Meßpunkten nicht möglich. Auch die Steigungen beider Ausgleichsgeraden sind auf Grund mangelnder Daten nicht vergleichbar. Für sämtliche Verbindungen ist zu erkennen, daß mit steigendem Azidionenabstand die ν_1 -Schwingungsfrequenz kleiner wird.

5.1.9 Gitterenergetische Betrachtungen

Für die Berechnung der Gitterenergien wurden die Neutronenbeugungsdaten von Tl₂ClN₃ herangezogen. Zur Berechnung an Tl₂BrN₃ wurden die kleine Elementarzelle (Raumgruppentyp P4/mmm) sowie die Atomlagen in die Aufstellung der geordneten Strukturvariante (Raumgruppentyp P4/mbm) transformiert, um das Problem teilbesetzter Atomlagen zu umgehen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1.23 zusammengefasst. Die Coulomb-Anteile der Gitterenergien liegen für beide Halogenidazide im Bereich der Summe der binären Verbindungen.

Tabelle 5.1.23: Gitterenergieberechnungen zu Ti_2ClN_3 und Ti_2BrN_3

Verbindung	Atomlage	min. Abstand / Å	MAPLE / kJ/mol	Coulombanteil der Gitterenergie / kJ/mol
Ti_2ClN_3	Ti	3,022	85,95	1351,3
	Cl	3,375	91,33	99 % (Σ Edukte)
	N (1)	1,153	8,94	
	N (2)	1,153	25,32	
Ti_2BrN_3	Ti	2,974	86,23	1348,5
	Br	3,472	86,05	100 % (Σ Edukte)
	N (1)	1,240	7,64	
	N (2)	1,240	27,99	
TiN_3	Ti	3,045	86,52	634,6
	N (1)	1,159	8,41	
	N (2)	1,159	28,33	
TiCl	Ti	3,327	87,90	735,9
	Cl	3,327	87,90	
TiBr	Ti	3,450	84,75	709,6
	Br	3,450	84,75	

Der Beitrag der Halogenidionen zur Gitterenergie steigt für die Halogenidazide gegenüber den binären Halogeniden an, obwohl die entsprechenden Teilstrukturen ein größeres Volumen aufweisen und die Ti-X-Abstände größer sind. Die gegenüber TiN_3 labileren Azidionenlagen werden dadurch energetisch ausgeglichen. Die Berechnungen bestätigen damit die attraktiven Wechselwirkungen $\text{N}_{\text{Mitte}}\text{-X}$.

5.2 Untersuchungen an BaClN₃

5.2.1 Einleitung: Die Kristallstrukturen von Ba(N₃)₂ und BaCl₂ sowie der PbFCI-Typ

Die Kristallstruktur von Ba(N₃)₂ ist in zwei Veröffentlichungen von *Walitzi et al.* [45, 46] beschrieben worden. Von *Choi* [47] wurden Einkristall-Neutronenbeugungsdaten verfeinert. Der von beiden Autoren ermittelte Raumgruppentyp ist identisch, und die Elementarzellenparameter und Atomlagen sind vergleichbar. *Walitzi* und Mitarbeiter [46] verfeinerten Röntgenbeugungsdaten, die mittels einer integrierenden Weissenbergkamera ermittelt wurden. Schwache Reflexe wurden mit Hilfe eines Graukeils geschätzt. Aufgrund der Strahlenschädigung fanden drei unterschiedliche Kristalle Verwendung, wodurch eine Intensitätskorrektur erschwert wurde. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind vermutlich mit größeren Fehlern behaftet (wenn auch in der Literatur nicht angegeben) als die Neutronenbeugungsergebnisse. Zur Strukturbeschreibung werden daher die Ergebnisse von *Choi* herangezogen.

Ba(N₃)₂ kristallisiert monoklin im zentrosymmetrischen Raumgruppentyp P2₁/m mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Es treten zwei kristallchemisch unterschiedliche Azidionen auf:

Ein Azidion (Lagen N(4) bis N(6)) weist fünf nächste kationische Nachbarn auf (Abbildung 5.2.1). Stickstoff der Lage N(4) ist zu zwei und Stickstoff der Lage N(6) ist zu drei Bariumionen koordiniert. *Choi* ermittelte für dieses Azidion einen elongierten N(5)-N(6)-Abstand von 1,178(2) Å und einen verkürzten Abstand von 1,158(2) Å (N(4)-N(5)). Der Winkel N(4)-N(5)-N(6) beträgt 179,1(2)°.

Müller [1] begründet die Asymmetrie der Bindungslängen dieses Azidions mit der anisotropen Bariumionenumgebung der beiden Endstickstoffatome, woraus eine unterschiedliche Ladungsverteilung für diese resultieren könnte.

Diese Argumentation vernachlässigt die elektrostatischen Wechselwirkungen der Komplexanionen untereinander. Unter der Annahme einer partiell positiven Ladung des mittleren Stickstoffatoms (N_{Mitte}) und partiell negativer Ladungen an den Endstickstoffatomen (N_{End}) müssten demnach N_{Mitte}-N_{End}-Kontakte innerhalb der Azidionenpackung bindenden Charakter aufweisen und die Struktur stabilisieren. Im Fall des Ba(N₃)₂ ist zu erkennen, daß die niedrige Kationenladungsdichte um N(4)

durch N_{Mitte}-N_{End}-Kontakte zu zwei weiteren Azidionen (Abbildung 5.2.1) in einem Abstand von 3.061 Å kompensiert werden könnte und die Asymmetrie in den Bindungslängen dieses Azidions nicht mehr zu erklären wäre. Das mittlere Stickstoffatom der Lage N(5) ist wiederum zu zwei Endstickstoffatomen der Lage N(3) in einem Abstand von 3.076 Å koordiniert. Diese beiden oben erwähnten Abstandsbeträge sind die kürzesten innerhalb der Azidionenpackung in Ba(N₃)₂. Die zweite Azidgruppe in Ba(N₃)₂ mit den Stickstofflagen N(1) bis N(3) ist mit Bindungslängen von 1,169(2) Å (N(1)-N(2)) und 1,164(2) Å (N(2)-N(3)) und einem Bindungswinkel von 179,7(2)° im Rahmen der Standardabweichungen linear und symmetrisch. Die hohe Symmetrie dieses Ions wird von Müller wiederum mit der Kationenkoordination begründet: Hier ist jedes Endstickstoffatom von zwei Bariumionen umgeben (Abbildung 5.2.1). Die Bariumatome bilden so die Eckpunkte eines stark verzerrten Tetraeders. Die Verzerrung wird nicht allein durch den Platzbedarf des elongierten Azidions hervorgerufen. Betrachtet man die nächsten anionischen Nachbarn, so finden sich zwei N_{Mitte}-N_{End}-Kontakte von N(3) zu N(5) in einem Abstand von 3,076 Å (Abbildung 5.2.1).

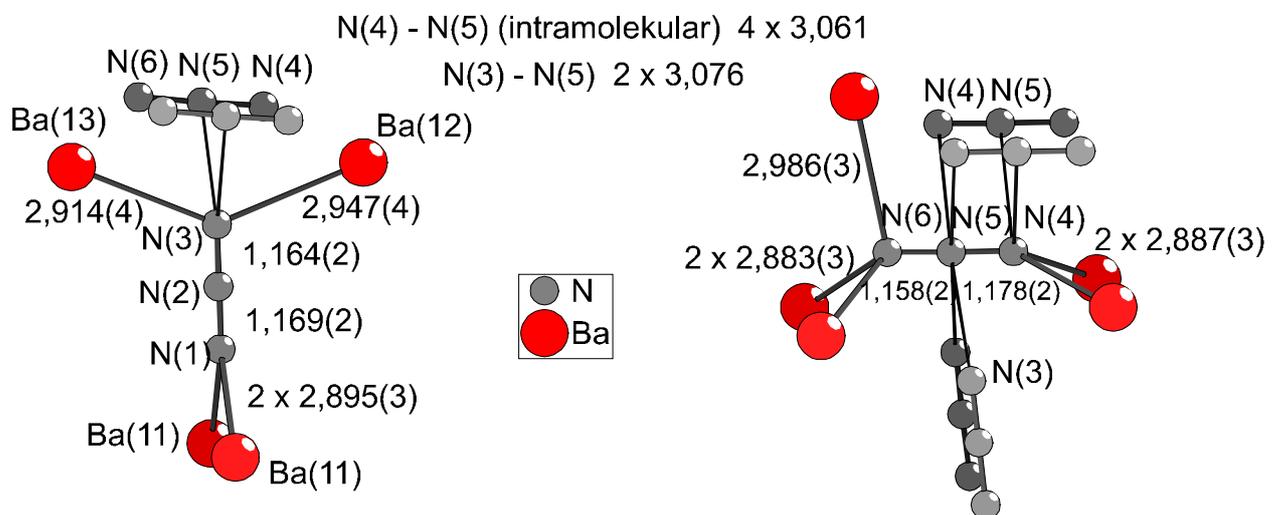


Abbildung 5.2.1: Azidionenumgebung in Ba(N₃)₂, wichtige Abstände sind in Å angegeben mit Standardabweichung (sofern in [47] angegeben) in Klammern

Aufgrund des Platzbedarfs dieser beiden Azidionen, die mit ihren Endstickstoffatomen zu Ba(12) und Ba(13) koordiniert sind, erfolgt eine Weitung des Ba(12)-N(3)-Ba(13)-Winkels auf 135,3°, der Bindungswinkel Ba(11)-N(1)-Ba(11) ist mit 98,6° deutlich kleiner.

Barium ist in seinen Azidverbindungen und auch im Monohydrat Ba(N₃)₂ · H₂O [48] neunfach umgeben. Die Koordination erfolgt über die Endstickstoffatome und ist mit Abstandswerten von 2,883 bis 2,986 Å relativ gleichmäßig. Das Koordinationspolyeder um Barium ist ein trigonales Prisma mit Bekappung der Vierecksflächen.

Die Gesamtstruktur lässt sich wie folgt beschreiben:

Sämtliche Atome befinden sich auf Spiegelebenen mit $y = \frac{1}{4}$ bzw. $\frac{3}{4}$. Die drei bekappenden Azidionen und das Bariumion sind in einer Spiegelebene positioniert. Die Azidionen auf den beiden Prismenflächen sind entlang der kristallographischen b-Achse eine Translationsperiode (4,39 Å) voneinander entfernt. Dies entspricht gleichzeitig dem kürzesten Ba-Ba-Abstand in dieser Verbindung. Durch die 2₁-Symmetrieoperation ist jedes Azidion gleichzeitig bekappend und Bestandteil eines trigonalen Prismas.

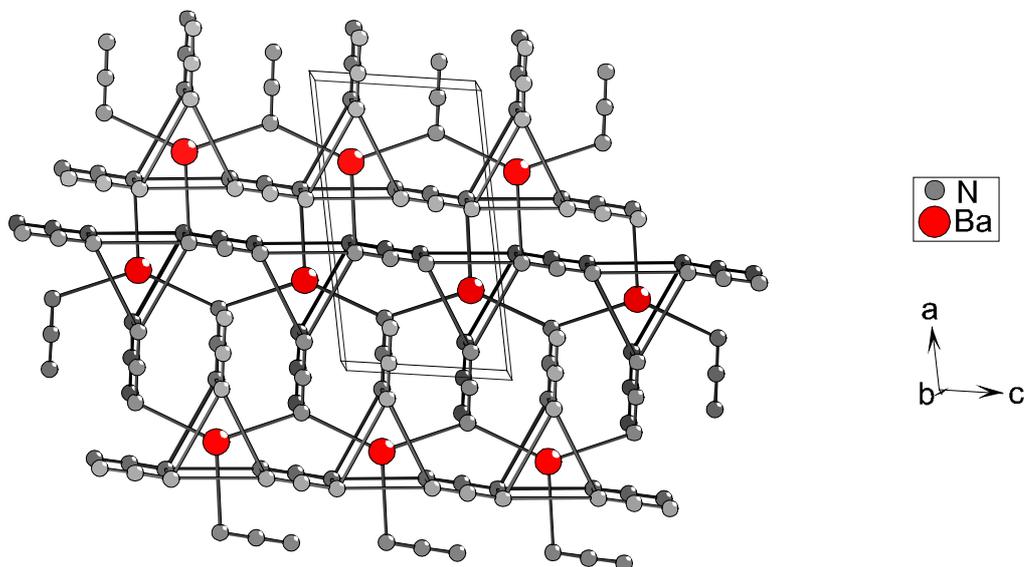


Abbildung 5.2.2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Ba(N₃)₂, Barium in den trigonalen Prismen

Das vierfach von Barium koordinierte Azidion schließt mit der kristallographischen a-Achse einen Winkel von 8° ein. Die Schichtpackung dieses Ions ist in der bc-Ebene etwas gewellt. Das zweite Azidion bildet in derselben Ebene Doppelschichten mit Ausrichtung nahezu parallel [0 0 1]. Der Winkel der Azidionenachse mit der kristallographischen c-Achse beträgt etwa 5°.

Innerhalb dieser Doppelschichten bestehen, wie bereits erwähnt, kurze und damit elektrostatisch günstige N_{Mitte}-N_{End}-Abstände. Bei einem Blick in Richtung [0 1 0] ist zu erkennen, daß durch diese Anordnung ein Versatz der in [1 0 0] aufeinanderfolgenden Prismen erzeugt wird.

Bereits *Walitzi* hat auf die strukturelle Verwandtschaft des Ba(N₃)₂ zum BaCl₂ hingewiesen. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch im Raumgruppentyp Pnma (PbCl₂-Typ [49]).

Barium befindet sich auch hier in trigonalen dreifach bekappten Prismen. Der Ba-Cl-Abstand zu zwei Chloratomen eines Prismas ist um 0,3 Å gegenüber den anderen Ba-Cl-Abständen deutlich elongiert, so daß hier von einer 7 + 2 Koordination zu sprechen ist (Abbildung 5.2.3). In Bariumchlorid finden sich ebenfalls zwei unterschiedliche Anionenlagen. In Abbildung 5.2.3 sind die Koordinationspolyeder um die beiden Chloridionenlagen mit den dazugehörigen Ba-Cl-Abständen aufgeführt. Die Umgebungen der Chloridionen sind regelmäßiger (ein nahezu reguläres Tetraeder und eine tetragonale Pyramide) als die der elongierten Azidionen in Ba(N₃)₂.

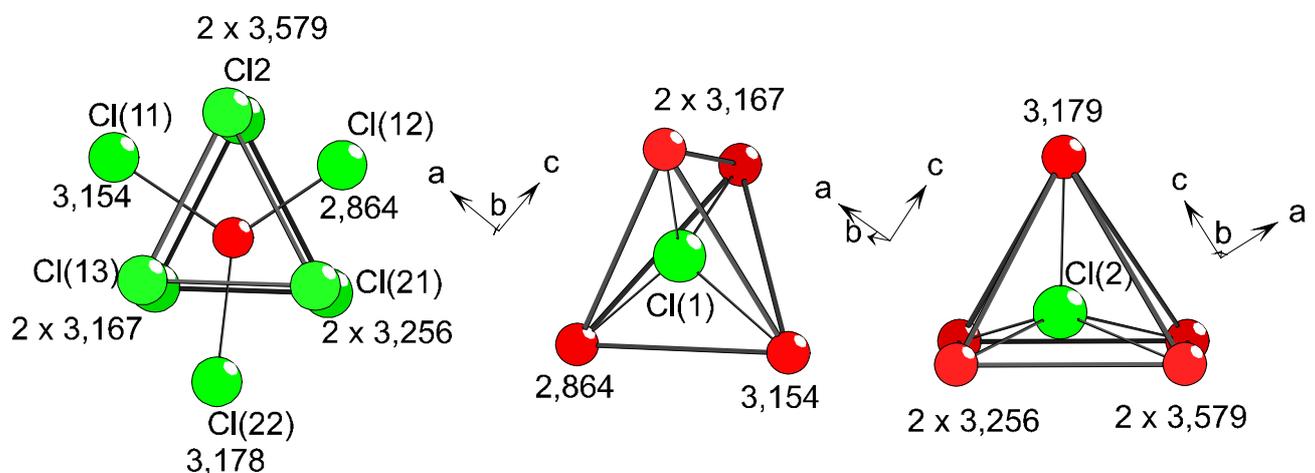


Abbildung 5.2.3: Primärkoordinierungen von Ba, Cl(1) und Cl(2) in BaCl₂

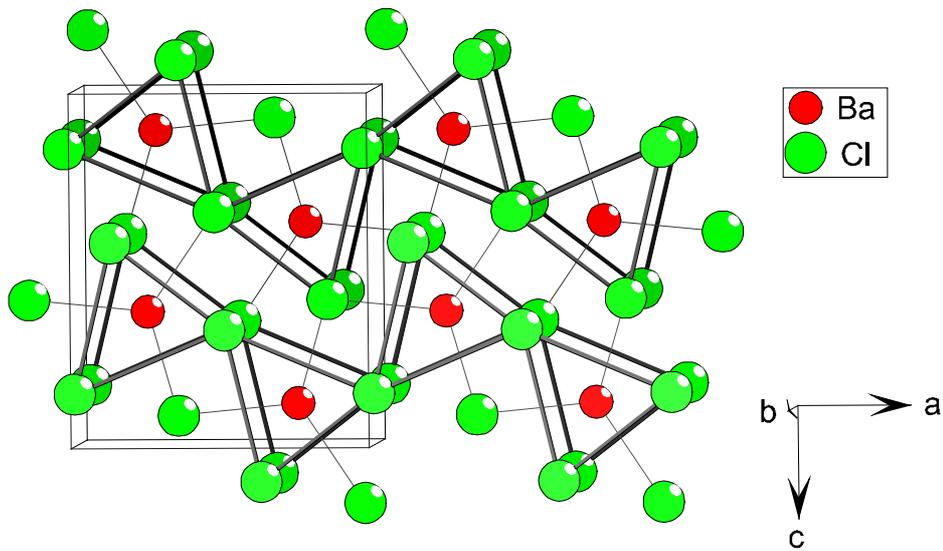


Abbildung 5.2.4: Ausschnitt aus der BaCl₂-Struktur, Barium in den trigonalen Prismen

In BaCl₂ sind jeweils Doppelketten flächenverknüpfter trigonaler Prismen entlang der kristallographischen b-Achse derart miteinander verbunden, daß ein schichtartig separierter Aufbau dieser Prismen, Ba(N₃)₂ entsprechend, nicht zu beobachten ist (Abbildungen 5.2.2 und 5.2.4).

In dieser Hinsicht ist Ba(N₃)₂ eindeutig mit dem Strukturtyp von PbFCl [50] verwandt.

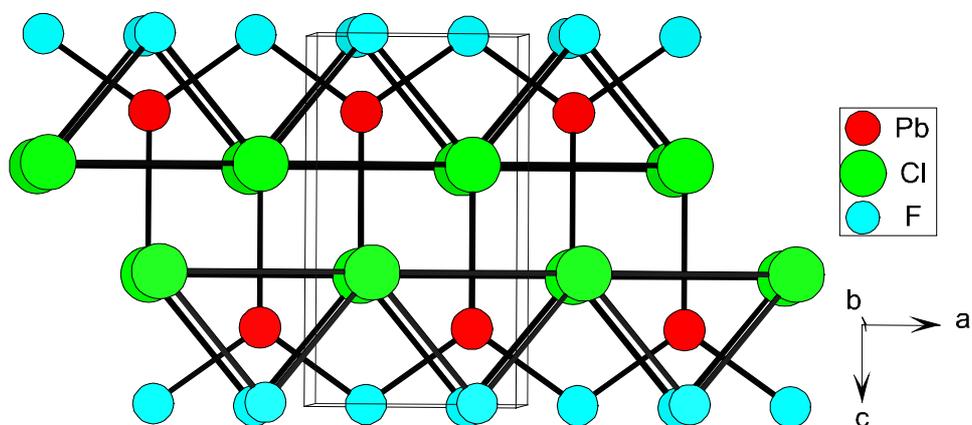


Abbildung 5.2.5: Ausschnitt aus der PbFCl-Struktur, Blei in den trigonalen Prismen

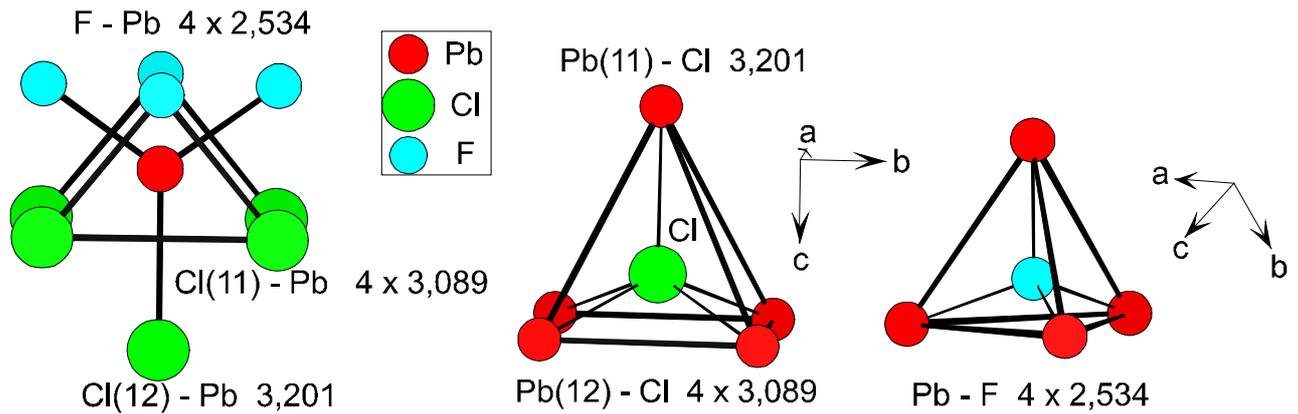


Abbildung 5.2.6: Primärkoordinationen von Pb, Cl und F in PbFCl, Blei - Halogen - Abstände in Å

PbFCl kristallisiert tetragonal im Raumgruppentyp $P4/nmm$. Die Metall- und Halogenidionen sind in Schichten separiert angeordnet mit Stapelfolge entlang $[001]$ (Abbildung 5.2.5).

Blei ist hier neunfach von vier Fluoridionen und fünf Chloridionen koordiniert. Die Abstände zu den Fluoridionen sind mit 2,534 Å gleich. Vier Pb-Cl-Abstände sind mit 3,089 Å ebenfalls identisch. Der Pb-Cl-Abstand zur nächsten Chloridionenschicht ist mit 3,201 Å etwas elongiert, so daß hier eine 8 + 1 Koordination vorliegt. Das Polyeder um Blei ist als reguläres archimedisches Antiprisma mit Bekappung einer Vierecksfläche zu beschreiben (Abbildung 5.2.6). Das Bleiatom ist in diesem Polyeder auf die Fluoridionen zugerückt, um die entsprechend kürzeren Bindungen zu realisieren.

Fluor ist ideal tetraedrisch von Bleiatomen umgeben. Das Polyeder um Chlor ist eine Pyramide mit tetragonaler Grundfläche, in dem das Chloridion exzentrisch untergebracht ist.

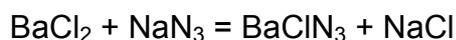
5.2.2 Motivation

In Bariumazid treten zwei kristallchemisch unterschiedliche Azidionen auf. Dies stellt im Bereich der binären Azide der Alkali- und Erdalkalimetalle eine Ausnahme dar. Aufgrund der Lagesymmetrien dieser Azidionen ist eine asymmetrische Varianz der Stickstoffabstände möglich. Im Bereich der ionogenen Azide ist dies nur noch bei dem orthorhombisch kristallisierenden NH₄N₃ [51] zu beobachten, wobei H-Brücken als Grund für die Verzerrung der Azidionen angenommen werden.

Bei einem gemischten Bariumhalogenidazid stellt sich nun die Frage, ob der Strukturtyp gegenüber dem binären Azid erhalten bleibt, oder ob das System auf einen anderen Strukturtyp ausweicht. Naheliegend wäre der PbCl₂-Typ, in dem auch das Bariumchlorid kristallisiert oder der PbFCl-Typ, dessen Verwandtschaft zum Ba(N₃)₂ bereits herausgestellt wurde (Kapitel 5.1.1). Auch für diese Strukturen sind jeweils zwei kristallchemisch unterschiedliche Anionenlagen charakteristisch. Daher wird sich für die gemischte Verbindung die Frage aufwerfen, welche Anionenlage mit Halogenid- und welche mit Azidionen besetzt werden wird.

5.2.3 Darstellung und Charakterisierung

BaClN₃ fällt durch Einengen äquimolarer wässriger Lösungen von BaCl₂ und NaN₃ quantitativ neben NaCl kristallin an:



Bei einer Kristallisationsdauer von zwei bis drei Tagen entstehen stark verwachsene, farblose Kristallaggregate (Abbildung 5.2.7).

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhält man durch vierwöchige Kristallisation dieser Lösungen in einem Exsikkator mit CaCl₂ als Trockenmittel. Da BaClN₃ zuerst anfällt, ist es phasenrein zu isolieren.

Die EDX-Analyse dieser Kristalle ergibt ein molares Ba:Cl-Verhältnis von 1,00 (3):1,06 (1). Die CHN-Analyse ergibt einen Stickstoffanteil von 19,2 (1) gew.% und stimmt damit gut mit dem Erwartungswert von 19,6 gew.% überein.

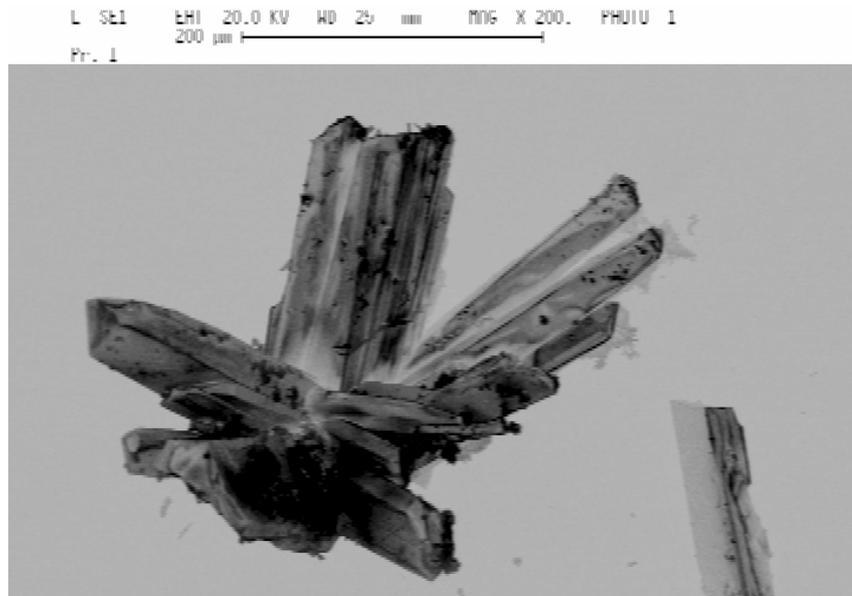


Abbildung 5.2.7: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von BaClN₃-Kristallen

5.2.4 Röntgenographische Untersuchungen

Röntgenstrahlen schädigen die Substanz. Sowohl Einkristalle (Mo-K α -Strahlung) als auch Pulverpräparate (Cu-K α -Strahlung) sind nach der Bestrahlung dauerhaft schwarz-grau gefärbt. Trotz der hohen Kristallinität der Produkte zeigen bereits Pulverdiffraktogramme mit Messzeiten unter 60 Minuten einen hohen Untergrund und große Halbwertsbreiten der Reflexe. Diese Befunde deuten auf röntgenamorphe Abbauprodukte hin, die während der Messungen entstehen.

Einkristalle wurden zur Messung der Reflexintensitäten soweit zerteilt, daß sie in eine Glaskapillare mit 0,3 mm Innendurchmesser gefüllt und darin eingeschmolzen werden konnten. Zur Befestigung wurde ein Paraffin-Toluol-Gemisch verwendet.

Die Ergebnisse einer Einkristallmessung auf einem Zählrohrdiffraktometer (NONIUS MACH 3) waren unbefriedigend. Trotz Absorptions- und Intensitätskorrektur (etwa 20 % Intensitätsverlust während der Messung) zeigten sich hohe Differenzen bei symmetrieverknüpften Reflexen. Die resultierenden strukturchemischen Ergebnisse der Strukturverfeinerung sowie die Gütefaktoren waren nicht akzeptabel.

Anschließend wurden die Reflexintensitäten eines weiteren Kristalls auf einem Diffraktometer mit CCD-Detektor gemessen. Die Belichtungszeit konnte hierbei auf

zwei Stunden reduziert werden (10s/frame). Nach der Messung war dieser Kristall ebenfalls verfärbt. Im Gegensatz zur ersten Messung zeigte dieser Kristall noch deutliche Transparenz. Die Gütefaktoren der Strukturverfeinerung konnten im Vergleich zur ersten Messung halbiert werden. Die Datenkonsistenz verbesserte sich erheblich. In den folgenden Tabellen sind die kristallographischen Daten und Ergebnisse der Strukturverfeinerung zusammengefasst.

Tabelle 5.2.1: Kristallographische und meßtechnische Daten der Strukturbestimmung an BaClN₃

Formel	BaClN ₃
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppentyp	P 2 ₁ /m (Nr.14)
Elementarzellenparameter (Standardabweichung in Klammern)	a = 5,578 (1) Å; b = 4,522 (1) Å; c = 7,811 (1) Å; β = 101,83 (3)
Volumen der EZ	192,8 Å ³
Formeleinheiten / Elementarzelle	2
Kristallform (Dimensionen / mm)	Farbloses Plättchen (0,05; 0,2; 0,3)
Diffraktometer	κ-CCD (NONIUS)
Strahlung	MoKα
Monochromator	Graphit
Meßbereich (2θ min., max.)	4, 61,2
Reflexbereich h, k, l	±7, ±5, ±11
Scan-Typ, θ - Offset, Completeness	φ - Scan, 10°, 78,4%
Linearer Absorptionskoeffizient	10,77 mm ⁻¹
Zahl der gem. Reflexe	2058
Zahl der unab. Reflexe	633
Zahl der unab. Reflexe > 4σ	600
Interner R-Wert	7,3 %
F ₀₀₀	188
Lösungsverfahren	direkte Methoden (SHELX 97)
Zahl der verfeinerten Parameter	32
Reflexe / Parameter	19,8
wR2 (Fo ²)	12,6 %
R1 (Fo > 4σ Fo; alle Fo)	5,0 %; 5,1 %
Goof	1,105
Restelektronendichte max.;min.	2,2 (d (Ba) 0,6 Å) ; -3,2 e/Å ³

Tabelle 5.2.2: Lage- und äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} in \AA^2 ($U_{eq} = 1/3 \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$) von BaClN₃

Atom	x	y	z	U _{eq}
Ba	0,81784 (7)	¼	0,73653 (5)	0,0146 (3)
Cl	0,2627 (4)	¼	0,5526 (3)	0,0175 (5)
N (1)	0,445 (2)	¼	0,144 (1)	0,025 (2)
N (2)	0,654 (1)	¼	0,135 (1)	0,017 (1)
N (3)	0,861 (1)	¼	0,121 (1)	0,020 (2)

Tabelle 5.2.3: Parameter der anisotropen thermischen Auslenkung U_{ij} in \AA^2 entsprechend $\exp(-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + \dots + 2 U_{12} h k a^* b^*))$ von BaClN₃

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ba	0,0125 (4)	0,0140 (4)	0,0169 (4)	0	0,0019 (2)	0
Cl	0,014 (1)	0,019 (1)	0,020 (1)	0	0,0028 (6)	0
N (1)	0,024 (4)	0,017 (4)	0,033 (4)	0	0,007 (3)	0
N (2)	0,023 (4)	0,014 (3)	0,014 (3)	0	0,002 (2)	0
N (3)	0,019 (4)	0,023 (4)	0,019 (3)	0	0,002 (2)	0

5.2.5 Strukturbeschreibung

BaClN₃ kristallisiert ebenfalls im Raumgruppentyp P2₁/m. Die Atome befinden sich, dem binären Azid entsprechend, auf den Positionen x, ¼, z. Die Struktur ist direkt von Ba(N₃)₂ abzuleiten:

In Bariumchloridazid bleibt die von fünf Bariumionen umgebene Azidionenlage erhalten. Das Chloridion übernimmt die Funktion des vierfach von Barium koordinierten Azidions.

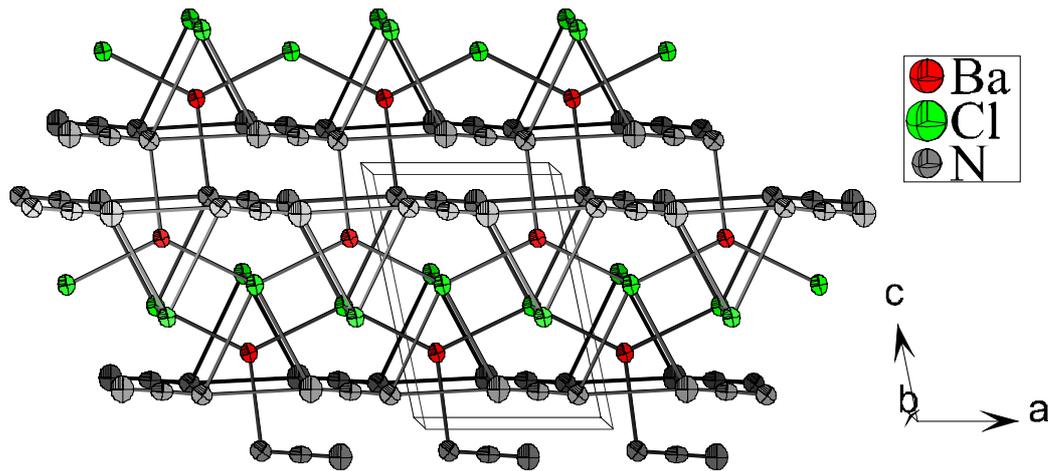


Abbildung 5.2.8: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von BaClN₃, Schwingungsellipsoide mit 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

In Abbildung 5.2.9 b) ist die Umgebung des Azidions in BaClN₃ dargestellt. Eine Bindungsasymmetrie wie in Ba(N₃)₂ beobachtet, ist hier nicht zu erkennen. Im Rahmen der Standardabweichungen sind die Bindungslängen des Azidions gleich, der Bindungswinkel weicht kaum von der Linearität ab.

Die Abstände der Endstickstoffatome zu den Bariumionen sind im Vergleich zum Bariumazid etwas gleichmäßiger (2,948 bis 2,961 Å). Das Azidion bildet hier ebenfalls Doppelschichten aus, wobei kurze N_{End}-N_{Mitte}-Bindungen zwischen benachbarten Azidionen auftreten. Diese liegen in BaClN₃ bei 3,110 Å und sind gegenüber dem entsprechenden Abstand in Bariumazid (3,061 Å) etwas elongiert.

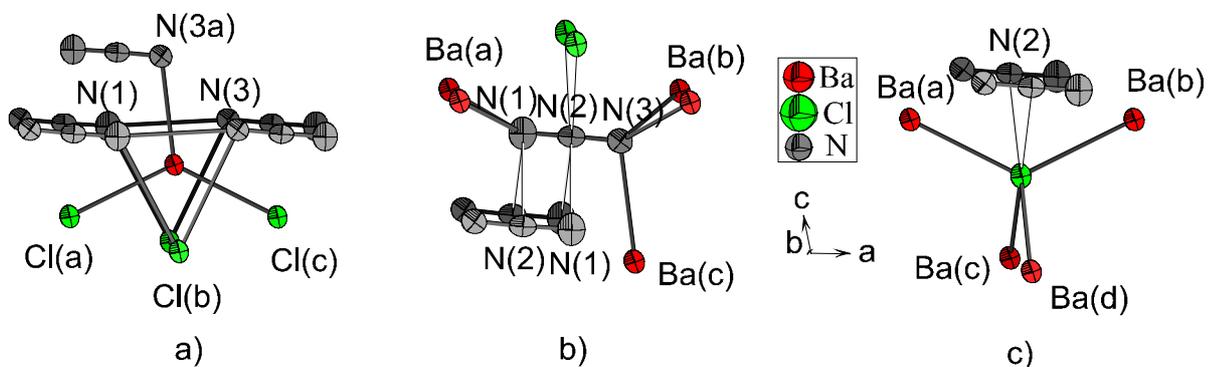


Abbildung 5.2.9: Koordination um a) Ba b) N₃⁻ und c) Cl in BaClN₃

Tabelle 5.2.4: Abstände (Å) und Winkel (°) zu den Primärkoordinationen in BaClN₃

Ba		N(1)-N(2)-N(3)		Cl	
Ba-N(1)	2 · 2,948(6)	N(1)-N(2)	1,18 (1)	Cl-Ba(a)	3,111 (2)
Ba-N(3)	2 · 2,958 (5)	N(2)-N(3)	1,18 (1)	Cl-Ba(b)	3,135 (2)
Ba-N(3a)	2,961 (7)	N(1)-N(2)-N(3)	178,4 (9)	Cl-Ba(c/d)	2 · 3,162 (1)
Ba-Cl(a)	3,111 (2)	N(1)-N(2)	4 · 3,111 (7)	Ba(a)-Cl-Ba(b)	126,5(1)
Ba-Cl(b)	2 · 3,162 (1)	N(2)-Cl	2 · 3,290 (5)	Ba(c)-Cl-Ba(d)	91,3(1)
Ba-Cl(c)	3,135 (2)	N(1)-Ba(a)	2 · 2,948 (6)		
N(3a)-Ba-	109,4 (2)	N(3)-Ba(b)	2 · 2,958 (5)		
Cl(a)					
N(3a)-Ba-	124,1 (2)	N(3)-Ba(c)	2,961 (7)		
Cl(c)					
Cl(a)-Ba-Cl(c)	126,5 (1)	N(2)-N(3)-Ba(b)	2 · 119,6 (3)		
		N(2)-N(3)-Ba(c)	107,4 (2)		
		N(2)-N(1)-Ba(a)	2 · 125,5 (3)		

Aus elektrostatischer Sicht sind kurze Abstände der partiell positiv geladenen Mittelstickstoffatome zu den Chloridionen bevorzugt und werden mit 3,290 Å in dieser Struktur realisiert. Abbildung 5.2.9 c) zeigt die Umgebung des Chloridions. Sie ist mit der des vierfach von Barium koordinierten Azidions in Ba(N₃)₂ nahezu identisch. Der Ba(1c)-Cl-Ba(1d) Winkel beträgt 91,3°. Der Ba(1a)-Cl-Ba(1b) Winkel wird durch die Koordination der Bariumatome zu zwei den Chloridionen benachbarten Azidgruppen auf 126,5(1)° geweitet. Unter Berücksichtigung der Kugelsymmetrie des Chloridions im Gegensatz zum elongierten Azidion sind diese Werte mit denen für Bariumazid vergleichbar.

Durch Transformation der von *Choi* [47] ermittelten Elementarzellenparameter und anschließende Ursprungsverschiebung lassen sich die Gitterparameter und Atomlagen direkt mit denen von BaClN₃ vergleichen.

Tabelle 5.2.5: Vergleich der Gitterparameter von Ba(N₃)₂ und BaClN₃

Parameter	Ba(N ₃) ₂ *	BaClN ₃
a/Å	5,42	5,58
b/Å	4,39	4,52
c/Å	9,59	7,81
β/°	99,8	101,8

*Transformationsmatrix:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Aus Tabelle 5.2.5 geht hervor, daß die kristallographische c-Achse in Bariumchloridazid deutlich (um 19 %) gegenüber Bariumazid kontrahiert ist. Dies ist durch den Ionenaustausch der Azidionenlage, welche entlang dieser Achse orientiert ist, bedingt. Der Platzbedarf des Azidions entlang seiner Bindungsachse läßt sich näherungsweise wie folgt berechnen:

$$r_{N_3} = 2r_{(N\text{-end})} + d_{(N1-N2)} + d_{(N2-N3)} \quad \text{mit } d_{(N_x-N_y)} = \text{intramolekulare N-N-Abstände}$$

$$r_{(N\text{-end})} = \text{Radius der Endstickstoffatome}$$

Der mittlere Abstand der terminalen Stickstoffatome zu den Bariumionen beträgt für das vierfach von Kationen koordinierte Azidion in Ba(N₃)₂ 2,91 Å. Bei einem Ionenradius für neunfach koordiniertes Barium [52] von 1,47 Å ergibt sich der Radius der betreffenden Stickstoffatome zu 1,44 Å. Der Gesamtplatzbedarf des Azidions entlang der Bindungsachse ergibt sich zu:

$$r_{N_3} = 2 \cdot 1,44 \text{ Å} + 1,17 \text{ Å} + 1,16 \text{ Å} = 5,21 \text{ Å}$$

Der mittlere Barium-Chlor-Abstand in BaClN₃ beträgt 3,14 Å. Mit dem oben angegebenen Radius für Barium ergibt sich ein Ionenradius von 1,67 Å für dieses Chloridion.

Die Differenz des Platzbedarfs der beiden Ionen ergibt sich zu 1,87 Å. Berücksichtigt man den Winkel von 8°, der von der betreffenden Azidionenachse mit der kristallographischen c-Achse eingeschlossen wird, reduziert sich dieser Wert auf 1,85 Å und liegt damit in der Größenordnung der Längendifferenz der c-Gitterparameter von Ba(N₃)₂ und BaClN₃ von 1,78 Å.

Die Größenordnung der beiden übrigen Achsen ist für beide Verbindungen vergleichbar. Der bereits erwähnte Versatz der Prismenschichten durch attraktive N_{End}-N_{Mitte}-Kontakte innerhalb der Anionendoppelschichten bleibt in BaClN₃ erhalten. Die monoklinen Winkel beider Strukturen weichen daher kaum voneinander ab.

Tabelle 5.2.6 zeigt einen Vergleich der Atomkoordinaten von Ba(N₃)₂ und BaClN₃. Korrespondierende Lagen beider Verbindungen sind jeweils in einer Zeile nebeneinander angeordnet.

Tabelle 5.2.6: Vergleich der Atomlagen von Ba(N₃)₂ und BaClN₃ (y jeweils ¼)

* Ursprungsverschiebung um 0, ½, ½

Ba(N ₃) ₂ *			BaClN ₃		
Atom	x	z	Atom	x	z
Ba	0,8291 (3)	0,7822 (5)	Ba	0,81784 (7)	0,73653 (5)
N(1)	0,2263 (2)	0,4175 (4)			
N(2)	0,2579 (2)	0,5411 (3)	Cl	0,2627 (4)	0,5526 (3)
N(3)	0,2904 (2)	0,6642 (3)			
N(4)	0,4383 (2)	0,1176 (3)	N(1)	0,445 (2)	0,144 (1)
N(5)	0,6483 (2)	0,1079 (3)	N(2)	0,654 (1)	0,135 (1)
N(6)	0,8611 (2)	0,0961 (3)	N(3)	0,861 (1)	0,121 (1)

Die Frage, warum die vierfach von Barium umgebene Azidionenlage in Ba(N₃)₂ gegen ein Chloridion ausgetauscht wird, läßt sich für die oben beschriebene Struktur durch einfache geometrische Betrachtungen beantworten. Im folgenden wird eine hypothetische BaClN₃-Struktur mit einem Austausch der anderen Azidionenlage gegen Chlor konstruiert und gezeigt, daß bei einem derartigen Austausch die monokline Struktur des BaClN₃ und damit die enge Verwandtschaft zum Ba(N₃)₂ nicht mehr sinnvoll zu verwirklichen ist.

Die durch Chloridionen ersetzte Azidionenlage in Bariumazid ist entlang der kristallographischen c - Achse orientiert, wodurch im Bariumchloridazid eine Kontraktion dieser Achse um 19% hervorgerufen wird (Tabelle 5.2.5).

Wird nun hypothetisch die andere, fünffach von Barium koordinierte Azidionenlage des Bariumazids gegen Chloridionen ersetzt, sollte die kristallographische a-Achse in demselben Maße kontrahiert werden, da die Azidionenachse nahezu parallel zu dieser Achse verläuft.

Die beiden übrigen Achsen (b, c) werden der realen BaClN₃-Struktur entsprechend (hier a und b) um jeweils 3% elongiert und der monokline Winkel mit 99,3° belassen.

Die Gitterparameter für das konstruierte BaClN₃ ergeben sich zu:

$$a = 4,39 \text{ \AA}, b = 4,52 \text{ \AA}, c = 9,88 \text{ \AA} \text{ und } \beta = 99,3^\circ$$

Zunächst werden die Atomlagen nach *Choi* [47] eingesetzt, wobei die Stickstofflagen N(4) und N(6) entfallen und Stickstoff der Lage N(5) durch Chlorid ersetzt wird. Anschließend werden die Lageparameter zur Optimierung der Ba-N-, Ba-Cl- sowie der intramolekularen N-N-Abstände der Azidionen variiert. In Tabelle 5.2.7 sind die fiktiven Atomlagen aufgeführt. Abbildung 5.2.10 zeigt das mit diesen Lagen entstehende Strukturmodell.

Tabelle 5.2.7: Atomlagen der Strukturvariante von BaClN₃

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Ba	0,8285	¼	0,8203	N(1)	0,221	¼	0,375
Cl	0,6515	¼	0,1180	N(2)	0,240	¼	0,496
				N(3)	0,258	¼	0,617

Durch die Verkleinerung der ab-Ebene und Realisierung nahezu äquidistanter Ba-N-Abstände entsteht eine ebene Azidionenschicht. Dabei treten kurze N_{Mitte}-N_{Mitte} bzw. N_{End}-N_{End}-Abstände von 3,10-3,20 Å innerhalb der Schicht auf (Abbildung 5.2.10). Die zuvor beschriebenen, bindenden Kontakte zwischen Chloridionen und mittelständigen Stickstoffatomen sind hier nicht zu beobachten. Die kürzesten N-Cl-Abstände werden mit 3,26-3,43 Å zu den Endstickstoffatomen der Azidionen realisiert. Chlor ist fünffach von Barium in Form einer stark verzerrten tetragonalen Pyramide umgeben (Abbildung 5.2.10).

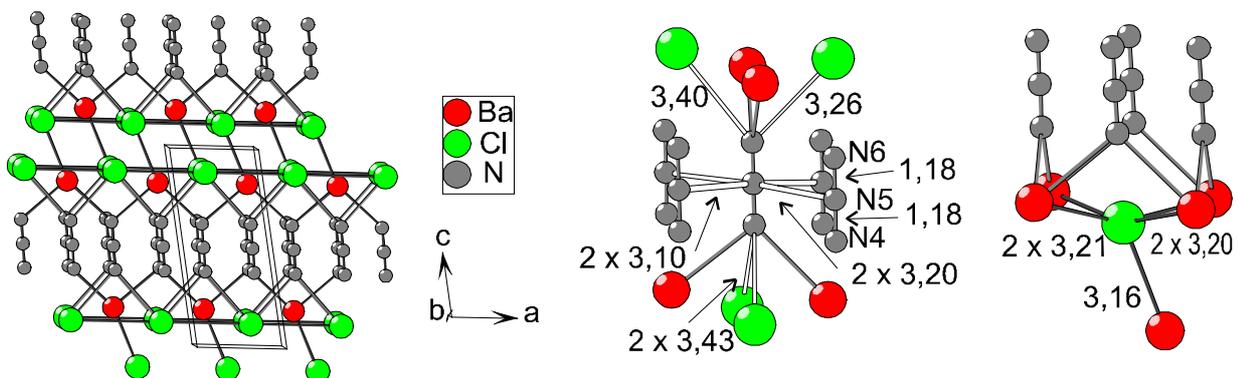


Abbildung 5.2.10: Strukturvariante des BaClN₃ mit Anionenumgebungen, Abstände in Å

Während eine derartige Koordination eines elongierten Azidions unter Berücksichtigung intermolekularer, attraktiver Wechselwirkungen innerhalb der Azidionendoppelschicht sinnvoll ist, sollten kugelsymmetrische Anionen eine weniger verzerrte Packung bilden. Eine ideale Koordination des Chloridions würde zu einem Wegfall des monoklinen Winkels führen, da ein Versatz der Prismenschichten (Bariumazid und reale Struktur des Bariumchloridazids) nicht notwendig wäre. Zusammen mit der ebenen Azidionenschicht und der nahezu tetragonalen ab-Ebene sollte diese Strukturvariante zum PbFCl-Typ tendieren.

5.2.6 Thermoanalytische Untersuchungen

5.2.6.1 Einleitung

Bei der Zersetzung von BaClN₃ besteht die Möglichkeit zur Bildung nitridischer Phasen. Die thermische Zersetzung von Bariumazid wurde von *Torkar* und *Spath* ausführlich an Einkristallen untersucht. Die Autoren beschreiben die Kinetik [53], die optische Kontrolle mittels Lichtmikroskop [54] sowie die Nitridbildung bei der Zersetzung [55]. Das Abbauprodukt des isothermen Zerfalls in einem Temperaturbereich von 120-145°C (in 5°-Schritten) besteht demnach konstant zu 28-30 Mol% aus metallischem Barium und zu 70-72 Mol% aus der Bariumnitridphase Ba₃N₂. Bei pulverförmigen Präparaten fällt bis zu 75 Mol% Ba₃N₂ an. Diese Phase wurde röntgenographisch nach der Debye-Scherrer-Methode identifiziert. Die ermittelten Reflexlagen und Intensitäten stimmen gut mit denen eines aus elementarem Barium und N₂ dargestellten Präparates überein. Eine Sekundärreaktion des gebildeten Bariums mit dem entstehenden Stickstoff schließen die Autoren aus. Die Nitridbildung soll bereits unmittelbar im Anschluß an die Azidzersetzung an der Zerfallsgrenzfläche stattfinden. Das konstante Nitrid : Metall-Verhältnis wird durch die Entstehung einer instabilen Ba₂N₂-Zwischenstufe erklärt:



Okamoto und *Goswami* [56] postulieren das Pernitrid Ba₃N₄, welches durch thermische Zersetzung von Ba(N₃)₂ in organischen Lösungsmitteln wie Dekalin zu erhalten ist. Die Autoren vermuten eine hexagonale Struktur, in der eine

kettenförmige Verknüpfung von je vier Stickstoffatomen zu einem Molekulanion mit sechsfacher Ladung erfolgt. Ba₃N₄ soll sich oberhalb 250°C weiter zu Ba₃N₂ zersetzen. *Ariya* und Mitarbeiter [57] beschreiben als erste die weitere thermische Zersetzung von Ba₃N₂ zum Subnitrid Ba₂N, ohne nähere strukturelle Angaben zu machen. *Künzel* ermittelt die Einkristallstruktur von Ba₂N im Raumgruppentyp R3m als anti-CdCl₂-Struktur. *Künzel* beschreibt auch die bei seiner Art der Präparation (Ba/N₂ unter variierten N₂-Drücken und Temperaturen) auftretende Phasenbreite der Produkte.

Ehrlich und Mitarbeiter [58] führten Untersuchungen im Bereich der Bariumnitridhalogenide durch. Sie beschreiben die Systeme Ba₃N₂/BaX₂ (mit X=Cl, Br, I). Die Präparation gelang durch Azotierung der entsprechenden Ba/BaX₂-Schmelzen in Anwesenheit von N₂. Die Autoren finden anhand von Zustandsdiagrammen neue Verbindungen der Zusammensetzung Ba₂ClN, Ba₂BrN und Ba₆NI₉. Die Reflexlagen in den Debyeogrammen der Produkte differieren eindeutig von denen der Edukte. Indizierungsversuche der Reflexe wurden nicht durchgeführt, sodaß keinerlei strukturelle Angaben gemacht werden können.

Emons et al. [59] bearbeiten neben den bereits oben beschriebenen Systemen die entsprechenden Calcium- und Strontiumphasen. Ergänzend zu den Ergebnissen von *Ehrlich* wird beobachtet, daß die Stickstoffaufnahme bei der Azotierung von Ba/BaX₂-Schmelzen stärker ist als bei den entsprechenden Schmelzen mit metallischem Calcium bzw. Strontium. Die Nitridhalogenid-Bildung verläuft in keinem Fall vollständig.

5.2.6.2 Experimentelle Ergebnisse

Die thermoanalytischen Untersuchungen an BaClN₃ wurden unter Argon durchgeführt, um luft- und feuchtigkeitsempfindliche Produkte zu schützen. Der Massenverlust bei der Zersetzung erfolgt nach DTA/TG-Daten einstufig. Der exotherme Abbau beginnt übereinstimmend für fünf Messungen zwischen 210 bis 220°C und ist zwischen 260 bis 275°C beendet. Damit ist diese Verbindung thermisch stabiler als das binäre Azid. Die DTA/TG-Kurven sind exemplarisch für eine Messung in Abbildung 5.2.11 aufgeführt. Isotherme Untersuchungen bei 350°C in der DTA-Apparatur lassen über acht Stunden keinen weiteren Massenverlust erkennen. Unter der Voraussetzung, daß der Massenverlust allein auf austretendem

Stickstoff beruht, errechnet sich aus fünf Proben eine Zusammensetzung für den Rückstand von BaClN_x mit $0,45 \leq x \leq 0,54$.

Die messtechnischen Parameter sind Tabelle 5.2.8 zu entnehmen.

Tabelle 5.2.8: meßtechnische Daten zur DTA/TG-Untersuchung an BaClN₃

DTA-Meßparameter	
Gerät	Mettler Thermoanalyzer TA1
TG.Bereich	100 mg
DTA-Referenzmaterial	Al ₂ O ₃
DTA-Bereich	20µV
Tiegelmaterial	Al ₂ O ₃
Atmosphäre/Druck	Argon/1 bar
Strömungsgeschwindigkeit	60 ml/min
Thermoelement	PtRh/Pt
Referenztemperatur	25 °C
Temperaturanstieg	4 °C/min
Anzahl der Messungen	5
Einwaagen	40-50 mg

Zur weiteren Untersuchung werden die Abbauprodukte mit Tiegel aus dem Argonstrom entnommen und sofort in mit Argon gespülte Schraubdeckelgefäße überführt. Diese werden anschließend in einen Handschuhkasten (ebenfalls unter Argon-Atmosphäre) geschleust und dort weiterverarbeitet. Der Tiegelinhalt wird in mehrere Segmente geteilt. Hierbei sind optisch zwei Phasen aus dem Produktgemenge zu unterscheiden. Etwa 90% des Produktes sind dunkelgrau gefärbt. Der restliche Anteil zeigt eine rötliche Färbung. Durch Mörsern des gesamten Materials unter Argonatmosphäre findet eine Farbveränderung nach dunkel rotbraun statt. Unter Umgebungsluft bildet sich nach etwa zwei Minuten ein farbloses, röntgenamorphes Pulver. Abbildung 5.2.12 (links oben) zeigt ein Pulverdiffraktogramm eines DTA-Produktes, das unter Schutzgasatmosphäre präpariert wurde.

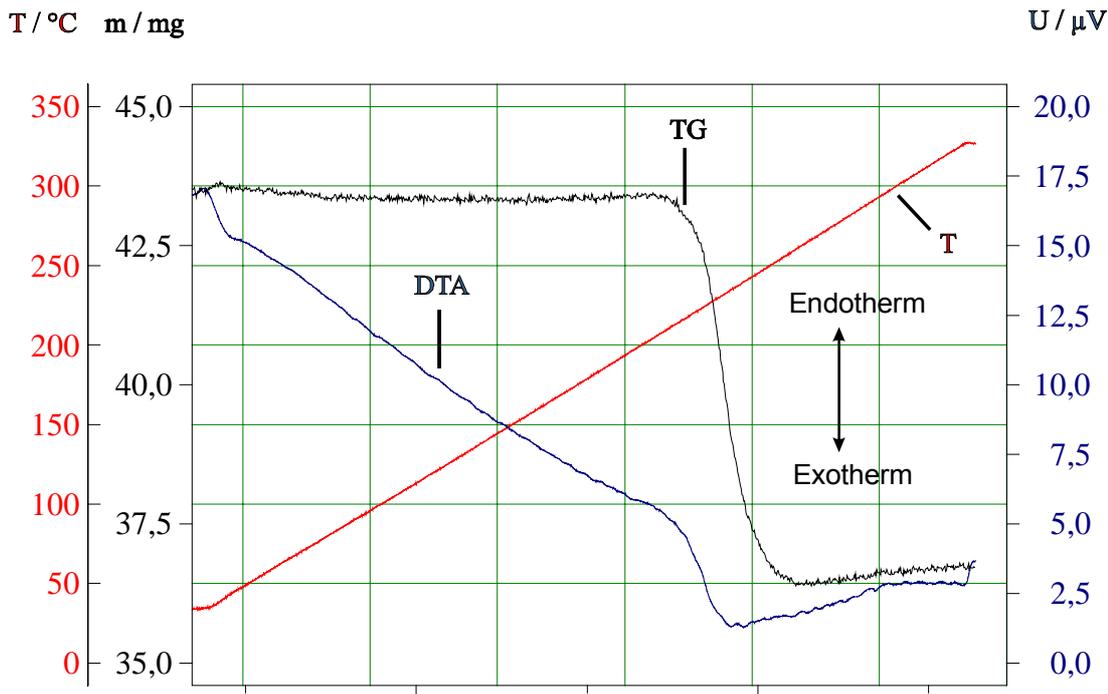


Abbildung 5.2.11: thermoanalytische Ergebnisse der BaClN₃-Zersetzung

Die niedrigen Zählraten und hohen Halbwertsbreiten deuten auf eine geringe Kristallinität der Produkte. Signifikante Übereinstimmungen mit Reflexlagen berechneter Diffraktogramme von Ba(N₃)₂, BaClN₃, elementarem Barium und BaCl₂ sind nicht vorhanden. Zur Verbesserung der Kristallinität wurden jeweils 100-150 mg BaClN₃ in evakuierten Quarzampullen abgeschmolzen und anschließend jeweils 1 Monat bei 240 bzw. 350 °C getempert. Das Ampullenvolumen wurde dabei so gewählt, daß bei vollständiger Azidzerlegung ein Druck < 40 bar in den Ampullen herrscht.

Die nach dem Tempern entstandenen Abbauprodukte sind ebenfalls dunkelgrau und pulverförmig. Zur weiteren Analyse wurden die Ampullen in einen Argonkasten überführt und dort geöffnet. Aufgrund der spontan entweichenden Gasatmosphäre wurden hierbei die Produkte teilweise über den gesamten Argonkasten verteilt. Es hat sich daher als nützlich erwiesen, die Ampullen in kleinen handelsüblichen Gefrierbeuteln zu öffnen. Um Quarzglassplitter im Produktgemenge zu vermeiden, wurden die Ampullen vor dem Einschleusen in den Argonkasten mittels eines Glasschneiders eingeritzt. Die Kerbe wurde anschließend beidseitig von TESA-Film flankiert.

Die CHN-Analyse der DTA-Produkte lieferte einen Stickstoffgehalt von 1,5 gew.%. Der Stickstoffanteil der getemperten Produkte wurde zu 2,2 gew.% (240°C) und 2,3 gew.% (350 °C) bestimmt. Tabelle 5.2.8 fasst die Ergebnisse der TG und CHN-Analyse zusammen.

Tabelle 5.2.8: N-Gehalt der DTA- und Temperprodukte von BaClN₃ (TG, CHN-Analyse)

Produkt	gew.% N		Summenformel BaClN _x
	TG	CHN-Analyse	
DTA	4,0		x = 0,50
DTA		1,5	x = 0,19
Ampulle (240°C)		2,2	x = 0,28
Ampulle (350°C)		2,3	x = 0,29

Auffällig ist die Abweichung des Stickstoffanteils der Abbauprodukte für die unterschiedlichen Analysenmethoden. Da die Produkte zur CHN-Analyse längere Zeit der Atmosphärenluft ausgesetzt sind und hier, wie beobachtet, die weitere Zersetzung stattfindet, ist der geringere Stickstoffanteil für diese Methode zu erklären.

Die CHN-Analyse liefert für die getemperten Produkte einen etwas höheren Stickstoffgehalt als für das DTA-Produkt. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß durch das Abfüllen der Tiegelinhalte in Schraubdeckelgefäße nach der DTA die Substanzen einmal mehr der atmosphärischen Luft ausgesetzt waren als die getemperten Proben. Die Diskrepanz zwischen offenem (DTA) und geschlossenem System (Quarzglasampulle) ist hier von untergeordneter Bedeutung. Eine Nitrierung von möglicherweise entstandenem, röntgenamorphem Barium in den Ampullen ist bei den moderaten Zersetzungstemperaturen unwahrscheinlich.

Von den Produkten der Temperversuche wurden ebenfalls Pulverdiffraktogramme angefertigt. Eine sinnvolle Indizierung sämtlicher Pulverdiffraktogramme war, auch mit Variationen der Reflexanzahl, nicht möglich. Es ist von einem Produktgemenge auszugehen, wobei vermutlich auch röntgenamorphe Phasen anteilig vorhanden sind. Um die Diffraktogramme mit Literaturdaten zu Bariumnitridphasen besser vergleichen zu können, wurden 2θ/I-Strichdiagramme (für Cu-Strahlung) aus angegebenen d-Werten und relativen Intensitäten erstellt. Diese Diagramme sind in Abbildung 5.2.12 zusammen mit den experimentellen Ergebnissen dargestellt.

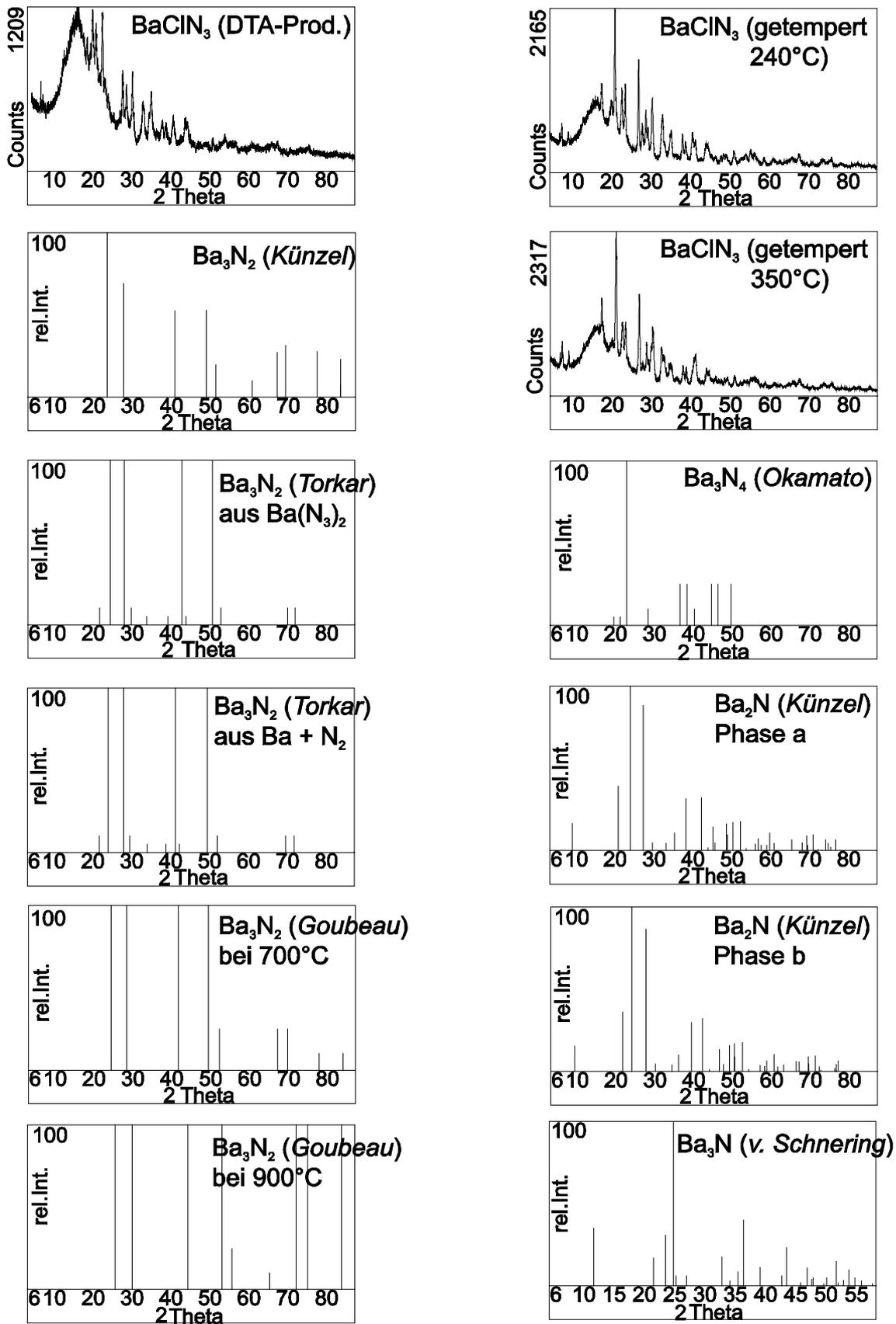


Abbildung 5.2.12: Pulverdiffraktogramme zu Abbauprodukten von BaClN₃ sowie, aus Literaturangaben (siehe Text) berechnete, 2 θ /I-Strichdiagramme von Bariumnitridphasen (Cu-Strahlung)

Es ist deutlich zu erkennen, daß die Reflexlagen aus Literaturwerten nicht mit den experimentellen Befunden zu den Abbauprodukten korrelieren. D-I-Werte zu den oben beschriebenen Bariumnitridhalogeniden sind nicht verfügbar.

Es ist zusammenzufassen, daß bekannte Bariumnitridphasen allenfalls röntgenamorph bei der BaClN₃-Zersetzung anfallen. Elementares Barium, BaCl₂ oder Reste azidischer Phasen sind röntgenographisch ebenfalls nicht detektierbar. Eine Indizierung der Diffraktogramme ist nicht möglich. Die optischen Befunde deuten auf ein mehrphasiges Produktgemenge. Die DTA/TG und CHN-Analysen weisen eindeutig auf einen Restgehalt an Stickstoff nach der BaClN₃-Zersetzung. Die Produktzusammensetzung konnte röntgenographisch nicht ermittelt werden.

5.2.7 Ramanspektroskopische Untersuchungen an BaClN₃

Die Azidionen in Ba(N₃)₂ und BaClN₃ sind nicht exakt zentrosymmetrisch (D_{∞h}). Damit ist das Alternativverbot nicht mehr gültig, und das Erscheinen der asymmetrischen Streckschwingungen und der Deformationsschwingungen der betreffenden Ionen sollte auch im Raman-Spektrum zu beobachten sein. Die Abbildungen 5.2.13 und 5.2.14 zeigen deutlich die entsprechenden Schwingungen in den Ramanspektren des binären Azids und Bariumchloridazids.

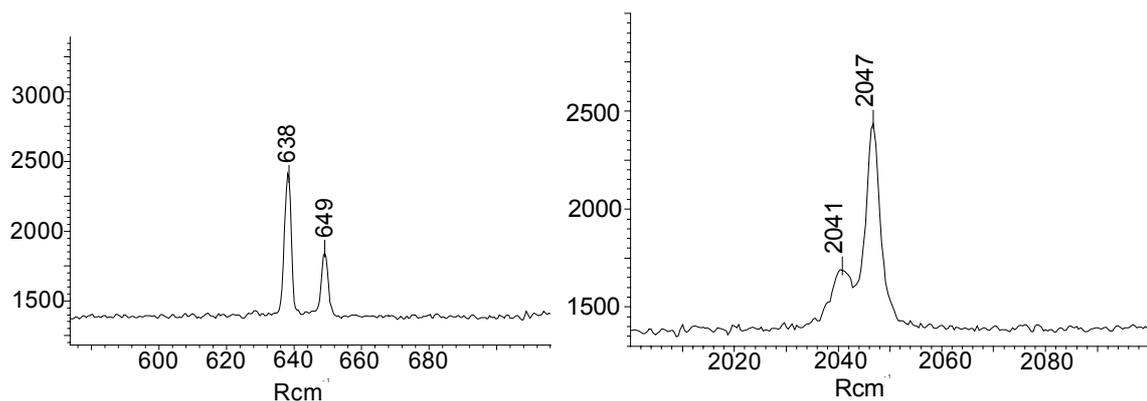


Abbildung 5.2.13: Ausschnitte aus dem Ramanspektrum von BaClN₃: Deformationsschwingung (ν₁, links) und asymmetrische Streckschwingung (ν₃, rechts) der Azidionen

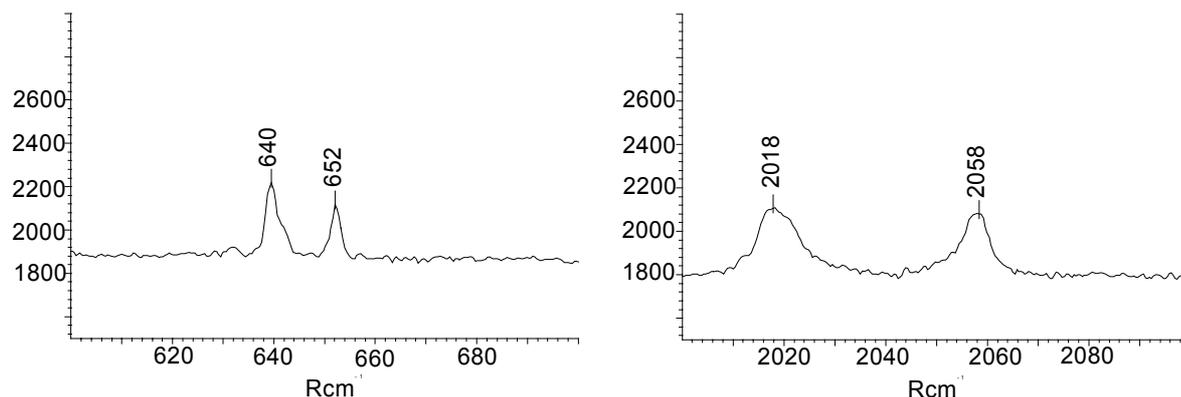


Abbildung 5.2.14: Ausschnitte aus dem Ramanspektrum von Ba(N₃)₂: Deformationsschwingung (ν_1 , links) und asymmetrische Streckerschwingung (ν_3 , rechts) der Azidionen

Wie zu erwarten, sind die Lagen der asymmetrischen Streckerschwingung der Azidionen in Ba(N₃)₂ deutlich voneinander getrennt. In der Kristallstruktur von BaClN₃ liegt nur eine Azidionenlage vor, wodurch das Signal der ν_3 -Schwingung nur wenig aufgespalten ist. Für die symmetrische Streckerschwingung ist im Falle des Chloridazids ebenfalls nur ein einziges Signal zu beobachten. Da die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, sind die Aufspaltungen der ν_2 - und ν_3 -Fundamentalschwingungen für BaClN₃ nicht zu deuten.

Tabelle 5.2.9 enthält die Auflistung der beobachteten Schwingungsfrequenzen zu Ba(N₃)₂ und BaClN₃. Für den Gitterschwingungsbereich wurde keine Zuordnung der Frequenzen durchgeführt

Tabelle 5.2.9: Wellenzahlen in cm⁻¹ der Raman-aktiven Schwingungen von Ba(N₃)₂ und BaClN₃

Verbindung	Gitterschwingungen	ν_2 , ssw	$2 \nu_2$, sw	ν_1 , st	ν_3 , ssw
BaClN ₃	64, 71, 115, 152, 167, 185, 198	638, 649	1262	1354	2041, 2047
Ba(N ₃) ₂	43, 55, 113, 128, 154, 207	640, 652	1254, 1266	1349, 1364	2018, 2058

relative Intensitäten: ssw : Sehr schwach, sw : schwach, m : mittel, st : stark, sst : sehr stark

Iqbal und Mitarbeiter [60] veröffentlichten polarisierte Einkristallmessungen an Bariumazid. Die Autoren beschreiben sowohl IR- als auch Raman-Untersuchungen

und kommen zu dem Schluß, daß die Faktorgruppe nicht eindeutig zuzuordnen ist. Sie wägen zwischen den beiden Gruppen C_{2h} und C_s mit unterschiedlichen Restriktionen bezüglich der Aktivitäten der Fundamentalschwingungen ab. Aufgrund der Beobachtung der symmetrischen Streckschwingung im IR-Spektrum sei auf die letztere Faktorgruppe zu schließen. Das Fehlen der asymmetrischen Streckschwingung und der Deformationsschwingung im Ramanspektrum favorisiert wiederum eine Betrachtung in C_{2h} . Tabelle 5.2.10 zeigt die entsprechenden Korrelationsdiagramme.

Tabelle 5.2.10: Korrelations-Diagramm zu $Ba(N_3)_2$ nach *Iqbal* [61]

Freies Ion	Faktorgruppe 1	Asymmetrisches Ion	Faktorgruppe 2
$D_{\infty h}$	C_{2h}	$C_{\infty v}$	C_s
$\nu_1(2) \Sigma_g^+$	$A_g(6)$	$\Sigma^+(4), \nu_1, \nu_3$	$A^-(6)$
$\nu_2(4) \Pi_u$	$B_g(2)$	Π	$A^{--}(2)$
$\nu_3(2) \Sigma_u^+$	$A_u(2)$		
	$B_u(6)$		

Iqbal et al. kommen zu dem Ergebnis, daß ein möglicher Symmetrieabbau bezüglich des Raumgruppentyps nicht auszuschließen ist.

Diese Betrachtungen vernachlässigen jedoch die tatsächliche Symmetrie der Azidionen. Neben einer Bindungsasymmetrie, die allein zur Symmetrie $C_{\infty v}$ führt, liegen hier nichtlineare Azidionen vor. Die Symmetrie wird also zu C_s abgebaut. Die Ergebnisse der ramanspektroskopischen Untersuchungen an $Ba(N_3)_2$ und $BaClN_3$ deuten dies an und lassen hier einen Lagegruppeneffekt der Azidionen (C_s -Symmetrie) vermuten.

5.2.8 Gitterenergetische Betrachtungen

In Tabelle 5.2.8 sind die Ergebnisse der MAPLE-Rechnungen zu $BaClN_3$ und der in Kapitel 5.2.5 beschriebenen hypothetischen Struktur durch Ersatz der fünffach zu Barium koordinierten Azidionenlage aufgeführt.

Die Summe der Coulomb-Anteile der Gitterenergien der binären Phasen ($\frac{1}{2} U_G \text{Ba(N}_3)_2 + \frac{1}{2} U_G \text{BaCl}_2$) beträgt 2069,0 kJ/mol, und entspricht exakt dem Wert von BaClN₃.

Die Strukturvariante, bei der die vierfach von Barium umgebene Azidionenlage erhalten bleibt, ist mit 1888,6 kJ/mol energetisch deutlich ungünstiger. Auffallend ist hierbei die drastische Änderung der MAPLE-Werte der terminalen N-Atome. Der Energiebeitrag der Lagen N(1) und N(3) ist gegenüber den entsprechenden N(1)- und N(3)-Lagen in Ba(N₃)₂ um 71 bzw. 72 % reduziert. Das Chloridion besetzt zwar seine Lage mit 128 kJ/mol stabiler als in BaCl₂, der Energiegewinn reicht jedoch nicht aus, um die Energieverluste bei den Stickstofflagen auszugleichen.

Tabelle 5.2.11: Gitterenergieberechnungen zu BaClN₃

Verbindung	Atomlage	Min. Abstand / Å	MAPLE / kJ/mol	Coulombanteil der Gitterenergie / kJ/mol
BaClN ₃	Ba	2,948	1412,8	2069,0
	Cl	3,112	367,8	100 % (\sum Edukte)
	N(1)	1,182	108,5	
	N(2)	1,182	36,7	
	N(3)	1,182	143,2	
BaClN ₃ (hypothetische Struktur)	Ba	2,961	1234,6	1888,6
	<i>Cl</i>	3,135	537,5	91 % (\sum Edukte)
	N(1)	1,185	30,9	
	N(2)	1,185	57,5	
	N(3)	1,185	28,1	
Ba(N ₃) ₂	Ba	2,884	1359,4	1933,72
	N(1)	1,168	105,1	
	N(2)	1,164	40,6	
	N(3)	1,164	100,3	
	N(4)	1,158	131,6	
	N(5)	1,158	33,4	
	N(6)	1,178	163,2	
BaCl ₂	Ba	2,864	1443,5	2204,27
	Cl(1)	2,864	399,4	
	Cl(2)	3,180	361,3	

Fünffach von Kationen umgebene Anionenlagen sind kursiv hervorgehoben

Die einzelnen MAPLE-Werte zu den Atomlagen der realen BaClN₃-Struktur zeigen im Vergleich zu den binären Phasen ein ausgeglichenes Bild. Der Coulomb-Anteil der Gitterenergie der Azidionenlage entspricht nahezu dem Mittelwert beider Anionenlagen in Ba(N₃)₂ (288 kJ/mol für BaClN₃ und 287 kJ/mol für Ba(N₃)₂). Der Energiebeitrag des Chloridions ist dem der fünffach von Barium umgebenen Cl(2)-Lage in BaCl₂ vergleichbar.

Die gitterenergetischen Betrachtungen bestätigen damit die Ergebnisse der Strukturverfeinerung. Die strukturchemischen Bedenken bezüglich der Strukturvariante (Kapitel 5.2.5) werden durch die MAPLE-Ergebnisse gestützt:

Ein Austausch der anderen Azidionenlage gegen Chloridionen ist unter Erhalt des Strukturtyps nicht möglich.

5.3 Untersuchungen an CsBa₂(N₃)₅ und Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O

5.3.1 Einleitung: Bariumazidhydrat und komplexe Erdalkalimetallazidhydrate

Die Struktur von Ba(N₃)₂ · H₂O wird von *Walitzi und Krischner* [61] beschrieben. Abbildung 5.3.1 zeigt, daß die Primärkoordinationen um die Azidionen denen in Ba(N₃)₂ ähneln. Im Vergleich zum fünffach von Barium umgebenen Azidion im binären Azid sind hier um das entsprechende Azidion zwei Bariumionen durch H₂O-Moleküle ersetzt. Das zweite Azidion ist analog Ba(N₃)₂ an vier Metallionen gebunden. Das Wassermolekül ist verzerrt tetraedrisch von zwei Bariumatomen und den terminalen N-Atomen zweier Azidionen umgeben.

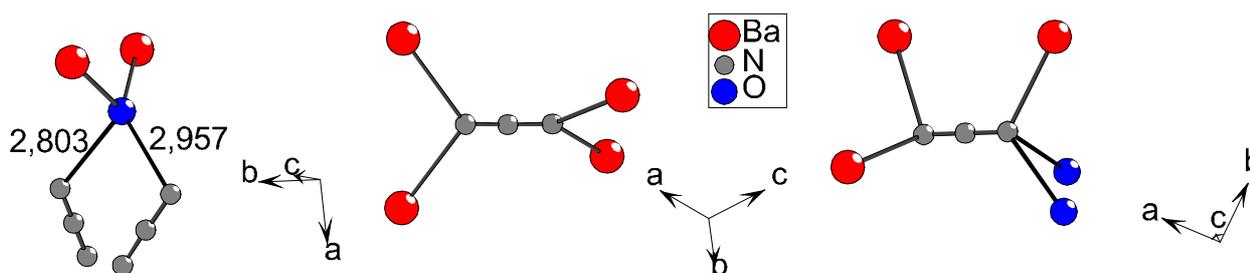


Abbildung 5.3.1: H₂O- und N₃⁻-Umgebung in Ba(N₃)₂ · H₂O, N-O-Abstände in Å

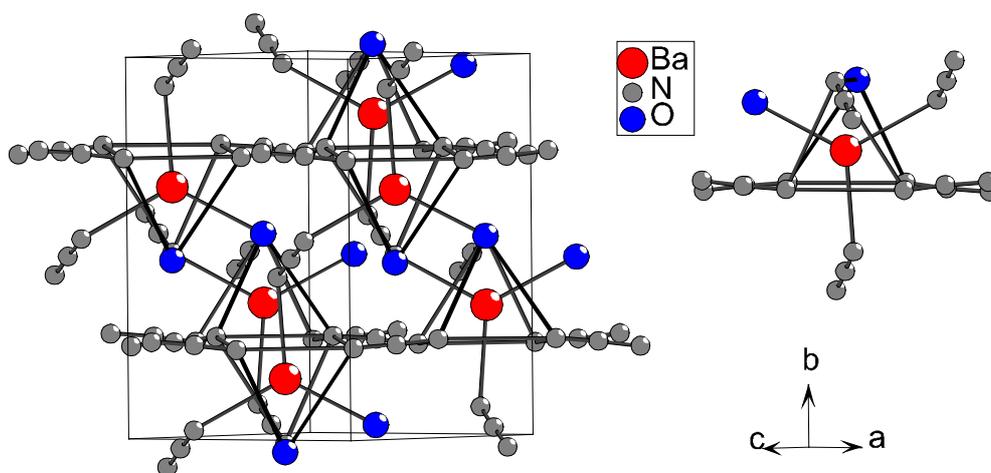


Abbildung 5.3.2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Ba(N₃)₂ · H₂O und Ba-Umgebung

Barium ist an sieben Azidionen und zwei H₂O-Moleküle gebunden, die in Form eines dreifach bekappten trigonalen Prismas um Barium angeordnet sind. Abbildung 5.3.2 zeigt einen Ausschnitt der Ba(N₃)₂·H₂O-Struktur, aus dem die nahe Verwandtschaft zu Ba(N₃)₂ hervorgeht. Hier findet sich, entsprechend in Ba(N₃)₂, eine Bifunktionalität einiger Azidionen (Teil eines Prismas und bekappende Funktion). In der a-c-Ebene sind die verbrückenden Anionen zwischen den Prismen um Barium zu erkennen. Ein Unterschied zur Ba(N₃)₂-Struktur besteht in der Verknüpfung der Prismen.

Entlang [1 0 1] sind diese nicht über trigonale Flächen verbunden, sondern auf Grund alternierender Orientierung kantenverknüpft.

Die Autoren konnten die H-Lagen aus den Einkristall-Röntgenbeugungsdaten nicht ermitteln. Daher werden im folgenden die H₂O-Umgebungen einiger binärer und ternärer Strukturen von Azidhydraten des Calciums und Mg(H₂O)₆(N₃)₂ [62] vorgestellt, in denen die entsprechenden Wasserstoffpositionen bekannt sind.

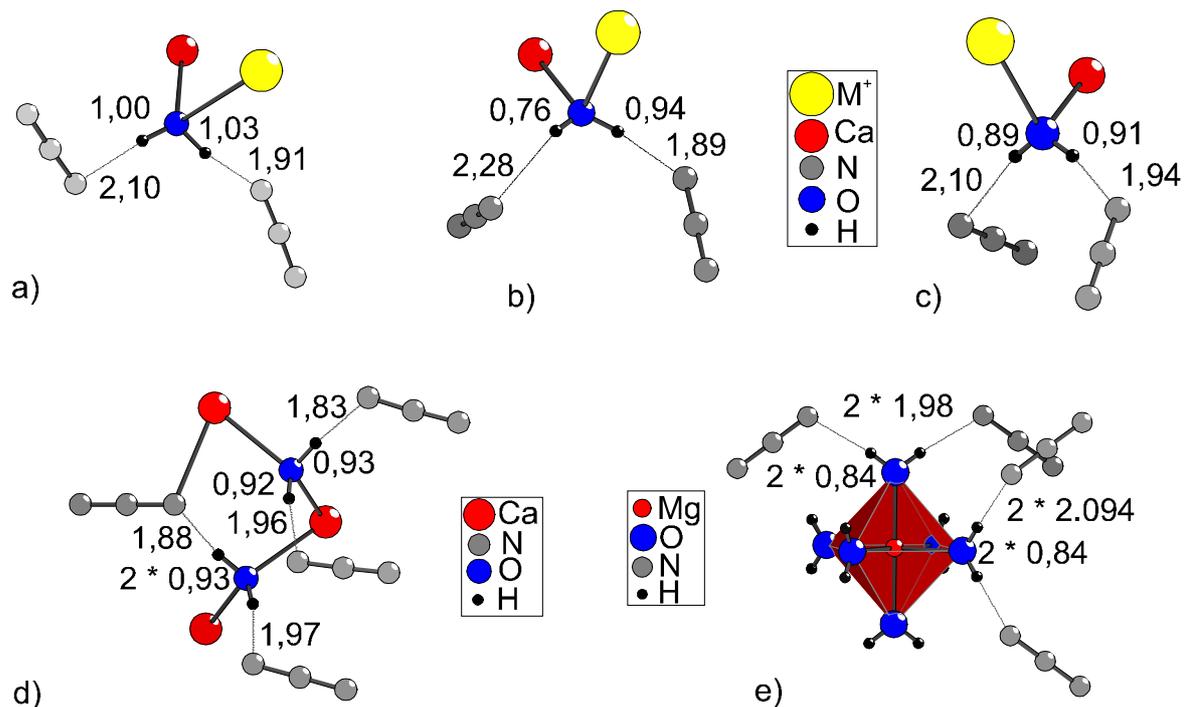


Abbildung 5.3.3: Koordinationsphären um H₂O in: a) CsCa(N₃)₃ · H₂O [63] b) K₂Ca(N₃)₄ · 4 H₂O [64] c) Rb₂Ca(N₃)₄ · 4 H₂O [65] d) Ca(N₃)₂ · 2 H₂O [66] e) Mg(H₂O)₆(N₃)₂, O-H- und N-H-Abstände in Å

Abbildung 5.3.3 zeigt, daß die H₂O-Moleküle in den Calciumverbindungen verzerrt tetraedrisch zwei Metallionen und den Endatomen zweier Azidionen benachbart sind. Eine Ausnahme bildet die Struktur des Mg(H₂O)₆(N₃)₂.

In erster Koordinationssphäre um Magnesium befinden sich sechs H₂O-Moleküle. Die Azidionen sind damit ausschließlich über Wasserstoffbrücken gebunden. Sauerstoff ist dreifach von einem Magnesium und zwei Azidionen umgeben. Der Abstand der Wasserstoffatome zu den nächsten Azidionen beträgt im Mittel (aus 14 Abständen) 1,99 Å. Aus Tabelle 5.3.1 geht hervor, daß die hier aufgezeigten Azidhydrate nahezu lineare O-H-N-Brücken bilden.

Tabelle 5.3.1: Ausgewählte Winkel zu verschiedenen Azidhydraten

Verbindung	H-O-H / °	N-O-N / °	O-H-N / °
Ca(N ₃) ₂ · 2 H ₂ O	110, 112	103, 105	166, 2 · 169, 173
CsCa(N ₃) ₃ · H ₂ O	102	102	159, 171
K ₂ Ca(N ₃) ₄ · 4 H ₂ O	120	102	157, 172
Rb ₂ Ca(N ₃) ₄ · 4 H ₂ O	115	102	165, 168
Mg(H ₂ O) ₆ (N ₃) ₂	103, 105	95, 116	2 · 171, 2 · 172

5.3.2 Motivation

In Zusammenhang mit Untersuchungen an Metallhalogenidaziden zur Systematisierung der kristallchemischen Funktion der Azidionen in diesen gemischten Spezies ist auch das Azidhydrat Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O von Interesse.

Bei der Betrachtung der Primärkoordinationen zu dieser Verbindung wird die strukturchemische Verwandtschaft zu CsBa₂(N₃)₅ deutlich. Anhand der Summenformel ist bereits ersichtlich, daß bei dem Übergang von CsBa₂(N₃)₅ zum Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O ein Bariumion gegen Cäsium ersetzt wird. Im Gegensatz zu den bisherigen Betrachtungen zu den Halogenidaziden wird hier zum Ladungsausgleich ein Azidion gegen ein neutrales Wassermolekül ausgetauscht.

Der Strukturaufbau ist für beide Verbindungen trotz vergleichbarer Umgebungspolyeder der einzelnen Ionen unterschiedlich. Mit der Strukturvariation geht ein Symmetrieabbau vom Raumgruppentyp Pnma (CsBa₂(N₃)₅) zu P2₁/c (Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O) einher.

Krischner und Saracoglu [67] konnten die Einkristallstruktur von CsBa₂(N₃)₅ bestimmen. Die Stickstoffatome konnten jedoch nicht anisotrop verfeinert werden. Desweiteren tritt bei einem Azidion mit intramolekularen Stickstoffabständen von

1,177 Å und 1,231 Å (berechnet nach den angegebenen Lage- und Gitterparametern) eine hohe Bindungsasymmetrie auf. Ein weiteres Azidion zeigt mit einem Bindungswinkel von 175,5° bereits eine deutliche Abweichung von der Linearität. Diese für ionogen aufgebaute Azidverbindungen ungewöhnliche Variabilität legt es nahe, die Struktur des ternären Azids erneut röntgenographisch zu untersuchen, um diese anschließend mit dem Hydrat zu vergleichen.

5.3.3 Darstellung und Charakterisierung

Bei Temperaturen unterhalb 18°C fallen aus wässrigen Lösungen von BaClN₃ und CsN₃, bei einem vier- und höher-molaren CsN₃-Überschuß zunächst CsBa₂(N₃)₅ und anschließend Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O aus. Das langsame Einengen dieser Lösungen über CaCl₂ im Exsikkator liefert für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle beider Verbindungen. Einige Kristalle wurden mittels EDX analysiert und zeigten ein molares Cs : Ba – Verhältnis von 1,00 (5) : 2,09 (5) für CsBa₂(N₃)₅ und 1,70 (3) : 1,00 (4) für Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O.

5.3.4 Einkristallstrukturbestimmung

Zur Kristallstrukturuntersuchung wurden jeweils ein säulenförmiger Kristall der beiden Verbindungen isoliert und mit Hilfe einer Paraffin-Toluol-Mischung in Glaskapillaren (0,3 mm) befestigt.

Die Intensitätsmessung an einem CsBa₂(N₃)₅-Einkristall erfolgte mit einem MACH 3-Diffraktometer. Die Verfeinerung der Elementarzellenparameter ergab folgende orthorhombische Metrik:

$$a = 12,895 (2) \text{ \AA}, b = 10,947 (1) \text{ \AA}, c = 8,840 (1) \text{ \AA}$$

Neben den Elementarzellenparametern konnte auch der von *Krischner* und *Saracoglu* angegebene Raumgruppentyp Pnma bestätigt werden. Die Atomlagen der Metallatome wurden mittels direkter Methoden (SHELX 97) aufgefunden. Die Stickstoff-Lagen ergaben sich aus einer Differenzfourier-Synthese. Sämtliche Atome konnten mittels Full-Matrix-Least-Squares-Rechnungen mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden.

Tabelle 5.3.2: Kristallographische und meßtechnische Daten der Strukturbestimmung an CsBa₂(N₃)₅ und Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O.

Formel	CsBa ₂ (N ₃) ₅	Cs ₂ Ba(N ₃) ₄ · H ₂ O
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppentyp	Pnma (Nr. 62)	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Gitterparameter	a = 12,895 (1) Å, b = 10,947 (2) Å c = 8,840 (2) Å	a = 11,362 (2) Å, c = 14,779 (2) Å c = 7,209 (1) Å β = 91,48 (3) °
Volumen der EZ	1247,87 Å ³	1210,12 Å ³
Dichte / g/cm ⁻³ rö.	3,288	3,235
Formeleinheiten / EZ	4	4
Kristallform	Säule (0,6; 0,3; 0,3 mm)	Säule (0,4; 0,2; 0,2 mm)
Diffraktometer	MACH 3 (NONIUS)	κ-CCD (NONIUS)
Strahlung		Mo Kα
Meßbereich / ° (2θ min.; max.)	6; 69,92	4; 54,14
Scan-Typ, θ-Offset,	ω/2θ	φ-Scan, -,
Completeness		91,3 %
Reflexbereich h, k, l	20, 17, 14 +h, +k, +l; -h, -k, -l	14, 18, 8 ±h, ±k, ±l
Linearer	9,16 mm ⁻¹	9,22 mm ⁻¹
Absorptionskoeffizient		
Absorptionskorrektur	ψ - Scans	-
Extinktionskoeffizient	-	0,0010
Zahl der gem. Reflexe	6225	9711
Zahl der unab. Reflexe (Zahl mit F _o > 4 σ F _o)	2863 (2410)	2614 (1799)
Interner R-Wert	9,8 %	4,9 %
Lösungsverfahren		SHELX 97
Zahl der verfeinerten Parameter	91	154
Reflexe/Parameter	31,5	17,0
wR2(Fo ²)	9,9 %	5,0 %
R1(Fo > 4σ Fo; alle Fo)	4,8; 5,8 %	2,6; 5,4 %
Goof	1,014	0,877
Restelektronendichte max.;min.	3,9 e/Å ³ (d (Ba) = 1,5 Å); -7,0 e/Å ³	0,7 e/Å ³ (d (Cs) = 0,6 Å); -4,1 e/Å ³

Die Lageparameter der Atome zeigen weitgehende Übereinstimmungen mit den Ergebnissen von *Krischner* und *Saracoglu*.

Die Intensitätsmessung am Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O -Einkristall erfolgte an einem κ-CCD Gerät (Nonius). Bie dieser Messung ergeben sich die folgenden Gitterparameter:

$$a = 11,362(2) \text{ \AA}, b = 14,779(2) \text{ \AA}, c = 7,209(1) \text{ \AA}, \beta = 91,48(3)^\circ$$

Bei der Bestimmung der Atomlagen wurde wie bei der vorherigen Verbindung vorgegangen. Nachdem sämtliche Atome anisotrop verfeinert waren, konnten auch die Wasserstofflagen aus einer Differenzfourier-Synthese ermittelt und stabil verfeinert werden. Die Verfeinerung eines Extinktionskoeffizienten ist notwendig, da der intensivste Reflex (4 0 0 bei 14,4° 2θ) den höchsten (F_o²-F_c²)/esd - Betrag von 7,8 aufweist. Weitere meßtechnische Parameter sind Tabelle 6.3.2 zu entnehmen. Die Lageparameter sowie Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 6.3.3 bis 6.3.6 zu finden.

Tabelle 5.3.3: Lage- und äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} in Å² (U_{eq} = 1/3 Σ_j U_{ij} a_i* a_j* a_i a_j) von CsBa₂(N₃)₅

Atom	Punktlage	x	y	z	Ueq
Ba	8 d	0,17709 (1)	0,01095 (2)	0,05371 (2)	0,01500 (7)
Cs	4 c	0,01549 (3)	¼	0,60730 (4)	0,02943 (9)
N (11)	8 d	0,4766 (3)	0,0040 (3)	0,3173 (4)	0,0263 (6)
N (12)	8 d	0,4355 (2)	0,0374 (3)	0,2068 (3)	0,0232 (5)
N (13)	8 d	0,3929 (3)	0,0680 (6)	0,0963 (5)	0,049 (1)
N (21)	8 d	0,7508 (3)	0,6428 (3)	0,2124 (4)	0,0296 (7)
N (22)	4 c	0,2500 (3)	¼	0,7889 (4)	0,0184 (6)
N (31)	8 d	0,7080 (4)	0,1430 (3)	0,1564 (4)	0,0336 (7)
N (32)	4 c	0,7086 (4)	¼	0,1578 (5)	0,0223 (7)
N (41)	4 c	0,4075 (4)	¼	0,5379 (6)	0,0268 (9)
N (42)	4 c	0,4960 (3)	¼	0,5029 (5)	0,0185 (7)
N (43)	4 c	0,5848 (4)	¼	0,4705 (6)	0,0255 (8)

Tabelle 5.3.4: Parameter der anisotropen thermischen Auslenkung U_{ij} in \AA^2 entsprechend $\exp(-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + \dots + 2 U_{12} h k a^* b^*))$ von CsBa₂(N₃)₅

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba	0,0132 (1)	0,0149 (1)	0,0170 (1)	0,0015 (1)	-0,0003 (1)	0,0006 (1)
Cs	0,0283 (2)	0,0295 (2)	0,0306 (2)	0	-0,0042 (1)	0
N (11)	0,019 (1)	0,032 (2)	0,028 (1)	0,002 (1)	-0,004 (1)	-0,003 (1)
N (12)	0,015 (1)	0,031 (1)	0,024 (1)	0,002 (1)	0,002 (1)	-0,007 (1)
N (13)	0,027 (2)	0,082 (4)	0,037 (2)	0,026 (2)	-0,007 (1)	-0,012 (2)
N (21)	0,039 (2)	0,017 (1)	0,033 (1)	0,002 (1)	0,015 (1)	0,002 (1)
N (22)	0,023 (2)	0,018 (2)	0,014 (1)	0	0,002 (1)	0
N (31)	0,047 (2)	0,017 (1)	0,037 (2)	0,001 (1)	0,015 (2)	0,003 (1)
N (32)	0,027 (2)	0,019 (2)	0,021 (2)	0	0,005 (1)	0
N (41)	0,018 (2)	0,026 (2)	0,036 (2)	0	0,003 (2)	0
N (42)	0,020 (2)	0,013 (1)	0,023 (2)	0	-0,002 (1)	0
N (43)	0,020 (2)	0,020 (2)	0,037 (2)	0	0,005 (2)	0

Tabelle 5.3.5: Lage- und äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} in \AA^2 ($U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$) von Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ba	0,48535 (3)	0,15216 (2)	0,11338 (4)	0,0260 (1)
Cs (1)	0,75371(3)	0,44156 (2)	0,06534 (4)	0,0401 (1)
Cs (2)	0,00954 (3)	0,14297 (3)	0,12810 (5)	0,0360 (2)
N (1)	0,8361 (5)	0,2436 (4)	0,8593 (7)	0,034 (3)
N (2)	0,7349 (5)	0,2599 (3)	0,3498 (5)	0,035 (4)
N (3)	0,6328 (5)	0,2373 (3)	0,8398 (6)	0,039 (3)
N (4)	0,5035 (4)	0,9592 (3)	0,2085 (6)	0,049 (3)
N (5)	0,4733 (4)	0,4217 (3)	0,1507 (6)	0,031 (3)
N (6)	0,4535 (5)	0,1161 (3)	0,5108 (6)	0,072 (4)
N (7)	0,2600 (4)	0,0602 (3)	0,0581 (6)	0,037 (3)
N (8)	0,7335 (4)	0,4937 (3)	0,5338 (6)	0,023 (3)
N (9)	0,7277 (4)	0,0732 (3)	0,1244 (6)	0,054 (4)
N (10)	0,9751 (5)	0,9432 (4)	0,2959 (8)	0,052 (4)
N (11)	0,9135 (5)	0,6091 (4)	0,8643 (6)	0,040 (3)
N (12)	0,1511 (5)	0,3391 (3)	0,0668 (7)	0,054 (4)
O	0,3284 (4)	0,2412 (3)	0,8259 (6)	0,038 (3)
H (1)	0,287 (5)	0,214 (4)	0,783 (7)	0,02 (2)
H (2)	0,274 (6)	0,276 (4)	0,886 (8)	0,07 (2)

Tabelle 5.3.6: Parameter der anisotropen thermischen Auslenkung U_{ij} in Å² entsprechend $\exp(-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + \dots + 2 U_{12} h k a^* b^*))$ von Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba	0,0290 (2)	0,0283 (2)	0,0206 (2)	-0,0021 (1)	-0,0007 (1)	-0,0002 (2)
Cs (1)	0,0396 (2)	0,0433 (2)	0,0374 (2)	-0,0050 (2)	0,0024 (1)	-0,0016 (2)
Cs (2)	0,0360 (2)	0,0430 (2)	0,0438 (2)	0,0005 (2)	0,0015 (2)	0,0069 (2)
N (1)	0,034 (3)	0,062 (4)	0,076 (4)	0,032 (3)	0,002 (2)	0,003 (3)
N (2)	0,035 (4)	0,031 (3)	0,029 (2)	-0,008 (2)	0,002 (2)	-0,002 (2)
N (3)	0,039 (3)	0,051 (3)	0,046 (3)	0,020 (2)	-0,004 (2)	-0,006 (3)
N (4)	0,049 (3)	0,034 (3)	0,026 (2)	0,003 (2)	0,002 (2)	0,006 (2)
N (5)	0,031 (3)	0,031 (3)	0,029 (3)	0,004 (2)	0,004 (2)	-0,004 (2)
N (6)	0,072 (4)	0,055 (3)	0,030 (3)	0,008 (2)	0,001 (2)	0,017 (3)
N (7)	0,037 (3)	0,042 (3)	0,044 (3)	-0,009 (2)	0,002 (2)	0,003 (2)
N (8)	0,023 (3)	0,038 (3)	0,033 (3)	-0,014 (2)	-0,002 (2)	0,002 (2)
N (9)	0,054 (4)	0,037 (3)	0,043 (3)	-0,011 (2)	-0,002 (2)	-0,003 (2)
N (10)	0,052 (4)	0,067 (4)	0,060 (3)	0,007 (3)	0,004 (3)	-0,013 (3)
N (11)	0,040 (3)	0,043 (3)	0,036 (3)	0,011 (2)	-0,005 (2)	-0,008 (2)
N (12)	0,054 (4)	0,061 (4)	0,065 (4)	-0,005 (3)	0,008 (3)	0,012 (3)
O	0,038 (3)	0,037 (3)	0,043 (2)	-0,004 (2)	0,001 (2)	-0,006 (2)

5.3.5 Strukturbeschreibung

5.3.5.1 Primärkoordinationen in CsBa₂(N₃)₅

Barium besetzt in der Struktur eine achtzählige Lage und ist von neun Azidionen koordiniert. Wie in Ba(N₃)₂ ist das Koordinationspolyeder um Barium als trigonales Prisma mit jeweiliger Bekappung der Vierecksflächen zu beschreiben (siehe Abbildung 5.3.4). Das Polyeder ist hier jedoch etwas stärker verzerrt. Die aus Ba(N₃)₂ bekannten Vorzugsrichtungen der Azidionenachsen sind hier auf Grund vielfältiger Orientierungen aufgehoben. Die kürzesten Ba-N-Abstände betragen zwischen 2,826 und 3,061 Å und sind mit denen in Bariumazid vergleichbar.

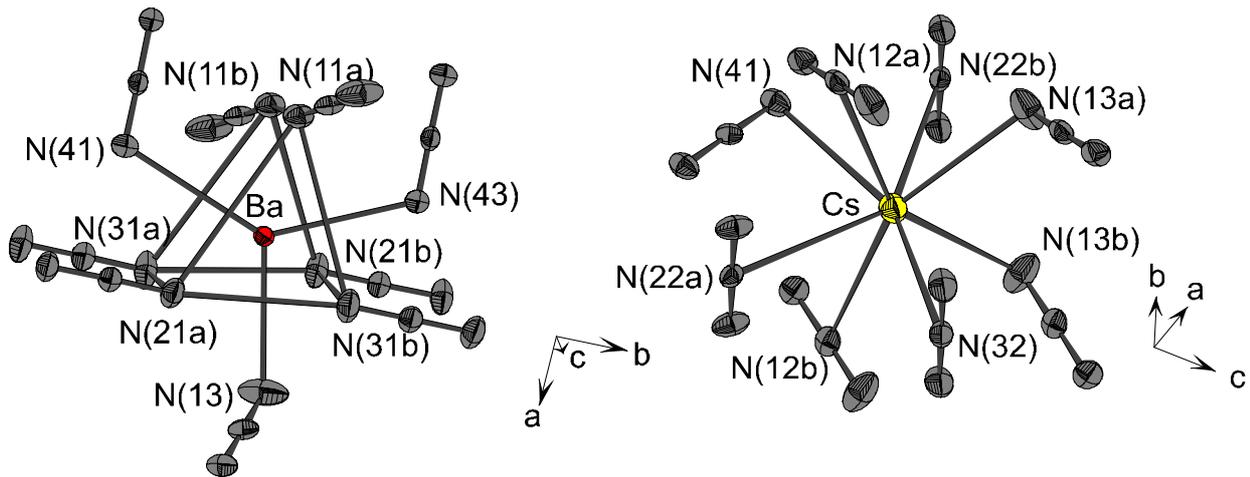


Abbildung 5.3.4: Umgebungen von Ba und Cs in CsBa₂(N₃)₅, es sind nur die jeweils kürzesten Metall-Stickstoff-Kontakte der Kationen zu den einzelnen Azidionen als Bindungen dargestellt

Cäsium besetzt eine vierzählige spezielle Lage und ist entgegen den Beschreibungen von *Krischner* et al. nicht von sieben, sondern von acht Azidionen umgeben (siehe Abbildung 5.3.4). Der kürzeste Abstand zum achten Azidion beträgt bereits 3,544 (4) Å (Cs-N(22b)). Hierbei handelt es sich um einen Kontakt zu einem mittelständigen Stickstoffatom (N_{Mitte}). Diese Abstände sind im Mittel gegenüber den Kontakten zu endständigen Stickstoffatomen (N_{End}) elongiert. Unter Einbeziehung dieses Azidions in die Koordinationssphäre ist ein verzerrtes archimedisches Antiprisma zu erkennen. Die beiden Vierecksflächen werden von N(12a)-N(13a)-N(32)-N(22a) und N(41)-N(22b)-N(13b)-N(12b) aufgespannt. Drei Azidionen sind mit ihren endständigen Atomen zu Cäsium orientiert, während die übrigen mit den mittelständigen Atomen den Cäsiumionen benachbart sind. Dieses stellt für ternäre Cäsiumazide keinen Einzelfall dar und wurde von *Krischner, Maier und Baumgartner* auch in CsSr(N₃)₃ [68] und Cs₂Sr(N₃)₄ [69] beobachtet. Cäsium weist kürzeste Abstände von 3,116 bis 3,544 Å zu den einzelnen Azidionen auf und ist damit deutlich flexibler als Barium.

Die Abstandswerte zu beiden Kationenumgebungen sind Tabelle 5.3.7 zu entnehmen.

Tabelle 5.3.7 : Abstände in Å und zu den Umgebungen von Ba und Cs in CsBa₂(N₃)₅, Standardabweichungen in Klammern

Ba -	Ba -	Cs -	Cs -
N(11a) 2,826 (3)	N(21b) 2,912 (3)	N(13) 2 * 3,116 (4)	N(41) 3,432 (5)
N(21a) 2,830 (3)	N(31a) 2,913 (4)	N(12) 2 * 3,327 (4)	N(42) 3,455 (4)
N(13) 2,877 (4)	N(31b) 2,969 (4)	N(11) 3,345 (4)	N(22b) 3,544 (4)
N(43) 2,883 (2)	N(41) 3,061 (2)	N(32) 3,419 (5)	N(31) 3,601 (5)
N(11b) 2,885 (4)		N(22a) 3,424 (4)	

Für die Abbildungen der Azidionenumgebungen wurden zunächst die Metallionennachbarn ermittelt. Anschließend wurden mit diesen Polyeder mit Kantenlängen kleiner 6 Å gezeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in den Abbildungen nicht sämtliche N-N-Bindungen unter 3,5 Å gezeichnet, sondern nur die kürzesten Abstände zu den einzelnen Anionen. In der Struktur von CsBa₂(N₃)₅ befinden sich zehn Stickstofflagen, die jeweils zur Hälfte acht- (8d-Lagen) und vierzählig (4c-Lagen) sind. Diese bilden vier kristallographisch unterschiedliche Azidionen. Jeweils ein Azidion wird mit drei Stickstoffatomen auf achtzähligen Lagen (N(11)-N(12)-N(13)) und drei Stickstoffatomen auf vierzähligen Lagen (N(41)-N(42)-N(43)) aufgebaut. In den beiden übrigen Ionen befindet sich ein Atom vierzähliger Lage in der Mitte. Die beiden endständigen Atome, die von einer durch das zentrale N-Atom verlaufenden Spiegelebene ineinander überführt werden, liegen auf einer achtzähligen Lage. Auf Grund der unterschiedlichen Zähligkeiten der Lagen wurde die Notation N (XY) gewählt (mit X = Nummer des Azidions und Y = unterschiedliche kristallographische Lagen).

Die intramolekularen Abstände der vier Azidionen variieren von 1,170 bis 1,183 Å. Die Differenz der Abstände in den einzelnen Anionen beträgt maximal 0,003 Å. Eine Bindungsasymmetrie ist daher im Rahmen der Standardabweichungen auszuschließen. Mit Bindungswinkeln von 178,3 bis 178,9 ° weichen die Azidionen kaum von der Linearität ab.

Das Kationenpolyeder des ersten Azidions hat die Form einer tetragonalen Pyramide und wird von drei Barium- und zwei Cäsiumionen gebildet. Ein Cäsiumion besetzt die Pyramidenspitze und das zweite eine Ecke der Grundfläche, die durch unterschiedliche Abstandsverhältnisse (Ba-N und Cs-N) verzerrt ist. Die terminalen Stickstoffatome sind jeweils drei Azidionen mit einem Abstand bis 3,5 Å benachbart,

das mittlere Atom nur einem Azidion. Die kürzesten Abstände von 3,163 (4) und 3,174 (3) Å entstehen durch elektrostatisch bevorzugte N_{Mitte}-N_{End}-Kontakte.

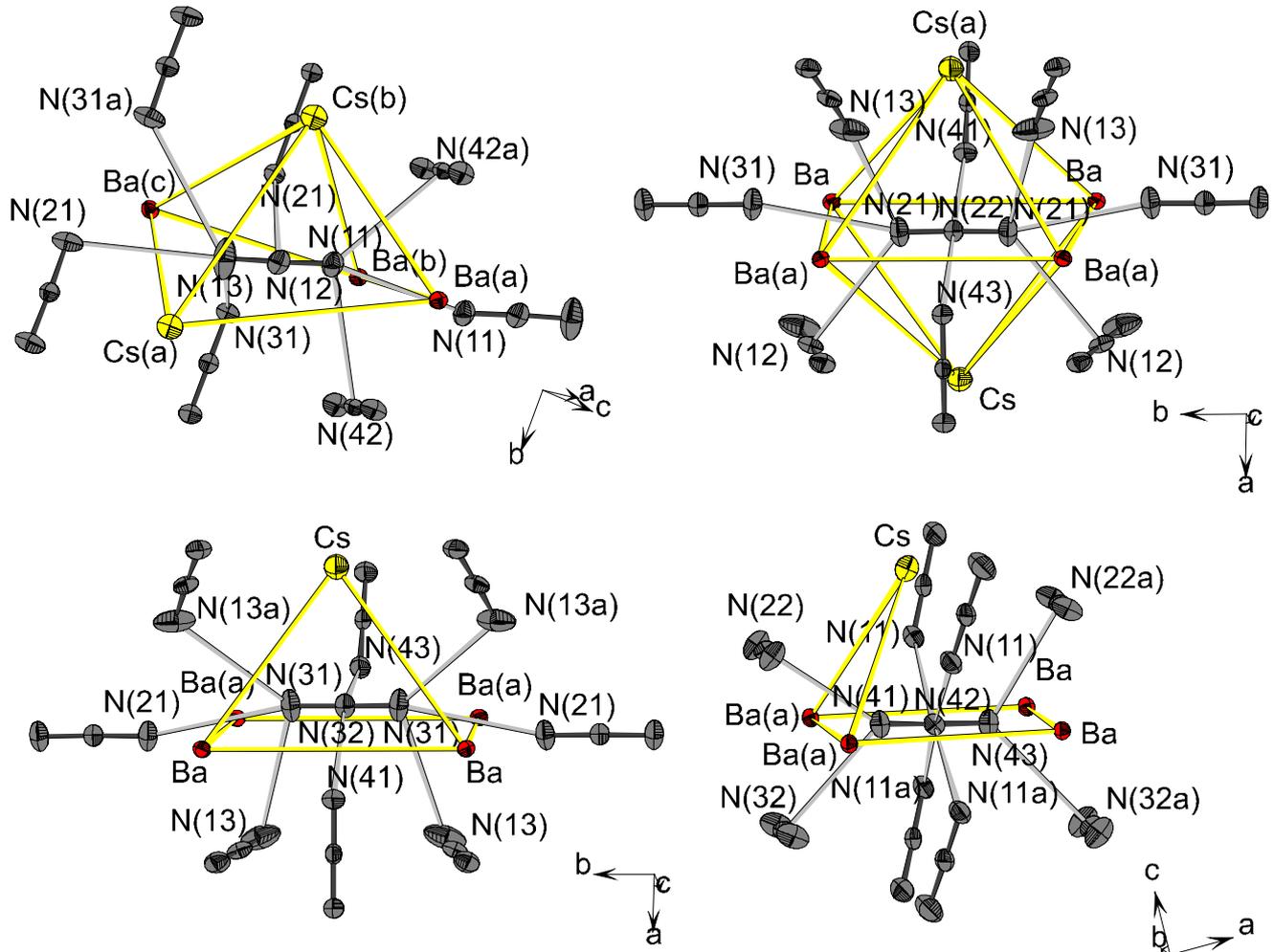


Abbildung 5.3.5: Azidionenumgebungen in CsBa₂(N₃)₅

Das Azidion N(21)-N(22)-N(21) ist oktaedrisch von vier Barium- und zwei Cäsiumionen umgeben. Eine Verzerrung des Polyeders tritt zum einen durch das elongierte Azidion und zum anderen durch die unterschiedliche Atombesetzung der Oktaederkanten auf. Die Polyederkanten parallel zur Azidionenachse sind gegenüber den Kanten senkrecht dazu elongiert. In Abbildung 5.3.5 ist deutlich die Spiegelebene senkrecht durch das Azidion zu erkennen. N(22), die daran gebundenen Azidionen und die Cäsiumionen befinden sich auf der Spiegelebene.

Die terminalen Stickstoffatome sind jeweils drei Azidionen benachbart, während das mittlere zwei nächste Anionennachbarn aufweist. Die kürzesten Abstände werden wiederum durch die vier N_{Mitte}-N_{End}-Kontakte mit 3,008 (6) bis 3,174 (5) Å realisiert.

Tabelle 5.3.8: Intramolekulare Azidionenabstände (Å) und Winkel (°) sowie bindende Abstände zu Metallionen und ausgewählte N-N-Abstände benachbarter Azidionen bis 3,5 Å, Standardabweichung in Klammern

N (11) – N (12) – N (13)					
Winkel 178,3 (5)°			N – N intermolekular:		
N(11)-N(12)	1,170 (4)		N(11)-N(42)	3,163 (4)	
N(12)-N(13)	1,169 (5)		N(11)-N(42a)	3,222 (4)	
N(11)-Ba (a)	2,826 (3)		N(11)-N(11)	3,287 (7)	
N(11)-Ba (b)	2,885 (4)		N(12)-N(21)	3,174 (5)	
N(11)-Cs	3,345 (4)		N(13)-N(31)	3,337 (7)	
N(12)-Cs	3,327 (4)		N(13)-N (21)	3,400 (6)	
N(13)-Ba	2,877 (4)		N(13)-N (31a)	3,468 (7)	
N(13)-Cs	3,116 (4)				

N (21) – N (22) – N (21)		N (31) – N (32) – N (31)		N (41) – N (42) – N (43)	
Winkel 178,5 (5)°		Winkel 178,6 (6)°		Winkel 178,9 (5)°	
N(21)-N(22)		N(31)-N(32)		N(41)-N(42)	
	2 · 1,174 (3)		2 · 1,171 (4)	N(42)-N(43)	1,183 (6)
N(21)-Ba	2,830 (3)	N(31)-Ba	2,913 (4)	N(41)-Ba	2 · 3,061 (2)
N(21)-Ba (a)	2,912 (3)	N(31)-Ba(a)	2,969 (4)	N(41)-Cs	3,432 (5)
N(22)-Cs	3,424 (4)	N(32)-Cs	3,419 (5)	N(42)-Cs(a)	3,455 (4)
N(22)-Cs (a)	3,544 (4)			N(43)-Ba	2 · 2,883 (2)
N – N – Abstände intermolekular:					
N(21)-N(12)	3,174 (5)	N(31)-N(21)	3,215 (5)	N(41)-N(22)	3,008 (6)
N(21)-N(31)	3,215 (5)	N(31)-N(13)	3,337 (7)	N(41)-N(32)	3,094 (7)
N(21)-N(13)	3,400 (6)	N(31)-N(13a)	3,468 (7)	N(42)-N(11)	2 · 3,163 (4)
N(22)-N(41)	3,008 (6)	N(32)-N(41)	3,094 (7)	N(42)-N(11a)	2 · 3,222 (4)
N(22)-N(43)	3,011 (6)	N(32)-N(43)	3,193 (6)	N(43)-N(22a)	3,011 (6)
				N(43)-N(32a)	3,193 (6)

Die beiden übrigen Azidionen sind jeweils fünffach durch Metallionen (ein Cäsium und vier Bariumionen) koordiniert und zeigen damit eine Verwandtschaft zu Ba(N₃)₂ und BaClN₃. In diesen Strukturen ist ein endständiges Stickstoffatom von drei und das andere von zwei Bariumionen umgeben. Im Gegensatz dazu finden wir hier jeweils eine zweifach - Koordination der endständigen Atome durch Bariumionen. Das Cäsiumion ist in Richtung der mittleren Stickstoffatome verschoben.

Die Anionenumgebung des dritten Azidions ist der des zweiten ähnlich. Auch hier liegt eine Spiegelebene senkrecht zur Azidionenachse vor, auf der sich die Atome der Lage N(32), die dazu benachbarten Azidionen und das Cäsiumion befinden. Im Unterschied zum zweiten Azidion sind hier nur zwei intermolekulare N_{Mitte}-N_{End}-Bindungen vorhanden, die auch hier kürzer sind als die übrigen N_{End}-N_{End}-Kontakte.

Im Fall des Azidions N(41)-N(42)-N(43) verläuft eine Spiegelebene durch die drei Stickstoffatome. Das Cäsiumion und die vier mittleren Atome der N(41) und N(43) benachbarten Anionen befinden sich ebenfalls auf dieser Spiegelebene. N(42) ist zu vier weiteren Azidionen koordiniert. Die kürzesten interatomaren Abstände werden allein durch N_{Mitte}-N_{End}-Bindungen erzeugt.

6.3.5.2 Primärkoordinationen in Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O

In Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O treten zwei Cäsiumlagen auf. Beide Cäsiumatome sind von acht Azidionen koordiniert. Cäsium der Lage Cs(1) weist zu vier endständigen Atomen der Anionen den kürzesten Abstand auf, während die übrigen Azidionen über die mittleren Stickstoffatome gebunden sind. Die Variation in den betreffenden Abständen ist mit 3,192 – 3,415 Å relativ gering. Die Koordinationssphäre ist derart verzerrt, daß ein sinnvolles Polyeder nicht zu beschreiben ist.

Die Koordination um Cäsium der Lage Cs(2) erfolgt ausschließlich über die terminalen Atome der Azidionen. Wie in CsBa₂(N₃)₅ ist hier ein verzerrtes archimedisches Antiprisma zu erkennen. Die Vierecksflächen werden von N(12)-N(1a)-N(1)-N(12a) und N(7)-N(10a)-N(9)-N(10) aufgespannt (siehe Abbildung 5.3.6). Das Cs-N Abstandsintervall von 3,105 – 3,521 Å ist, verglichen mit der Cs(1)-Lage, wesentlich größer und liegt in dem Bereich für die Cäsiumkoordination in Cs₂Ba(N₃)₅, obwohl hier nur endständige Atome beteiligt sind.

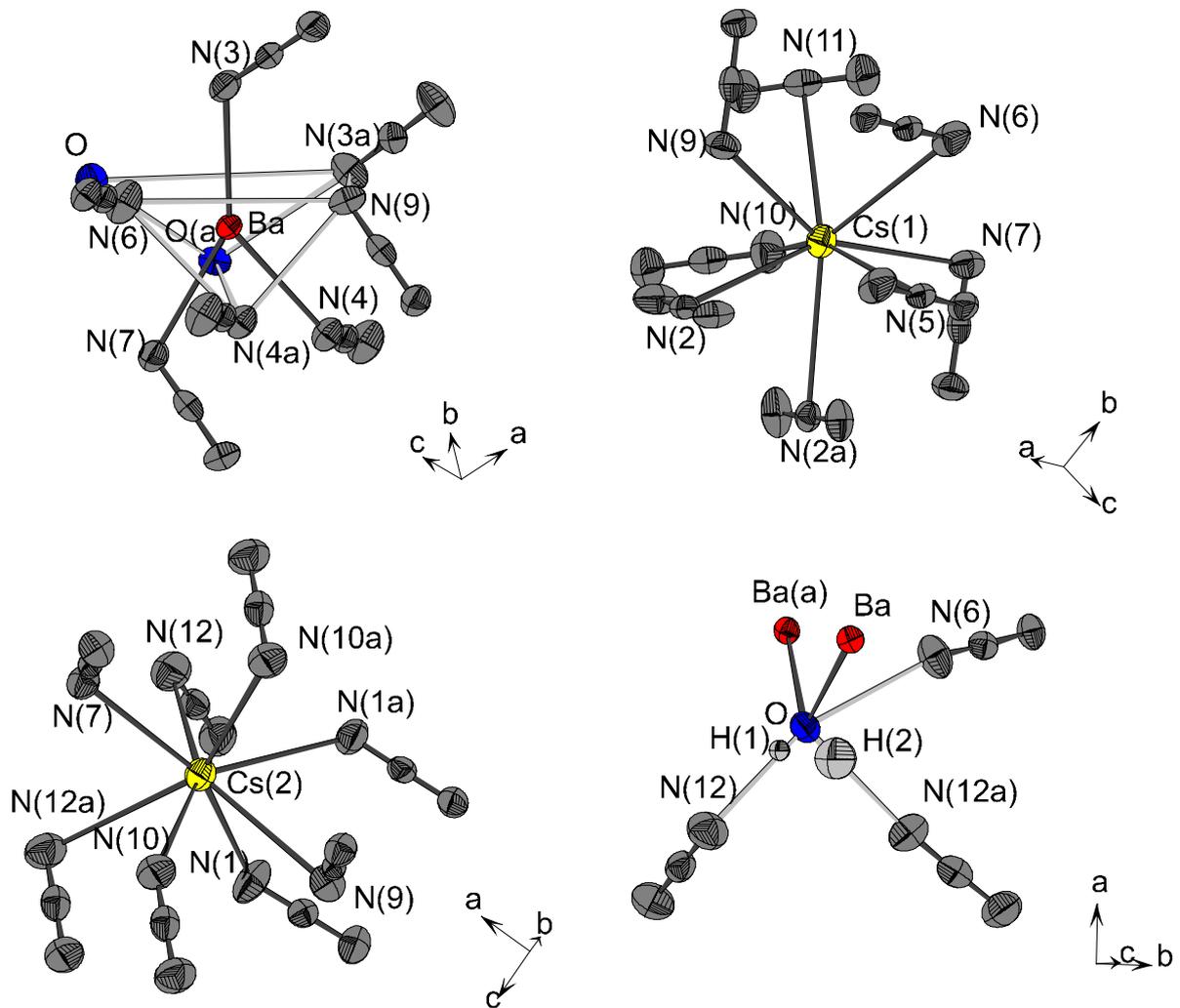


Abbildung 5.3.6: Umgebungen von Ba, Cs(1), Cs(2) und H₂O in Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O

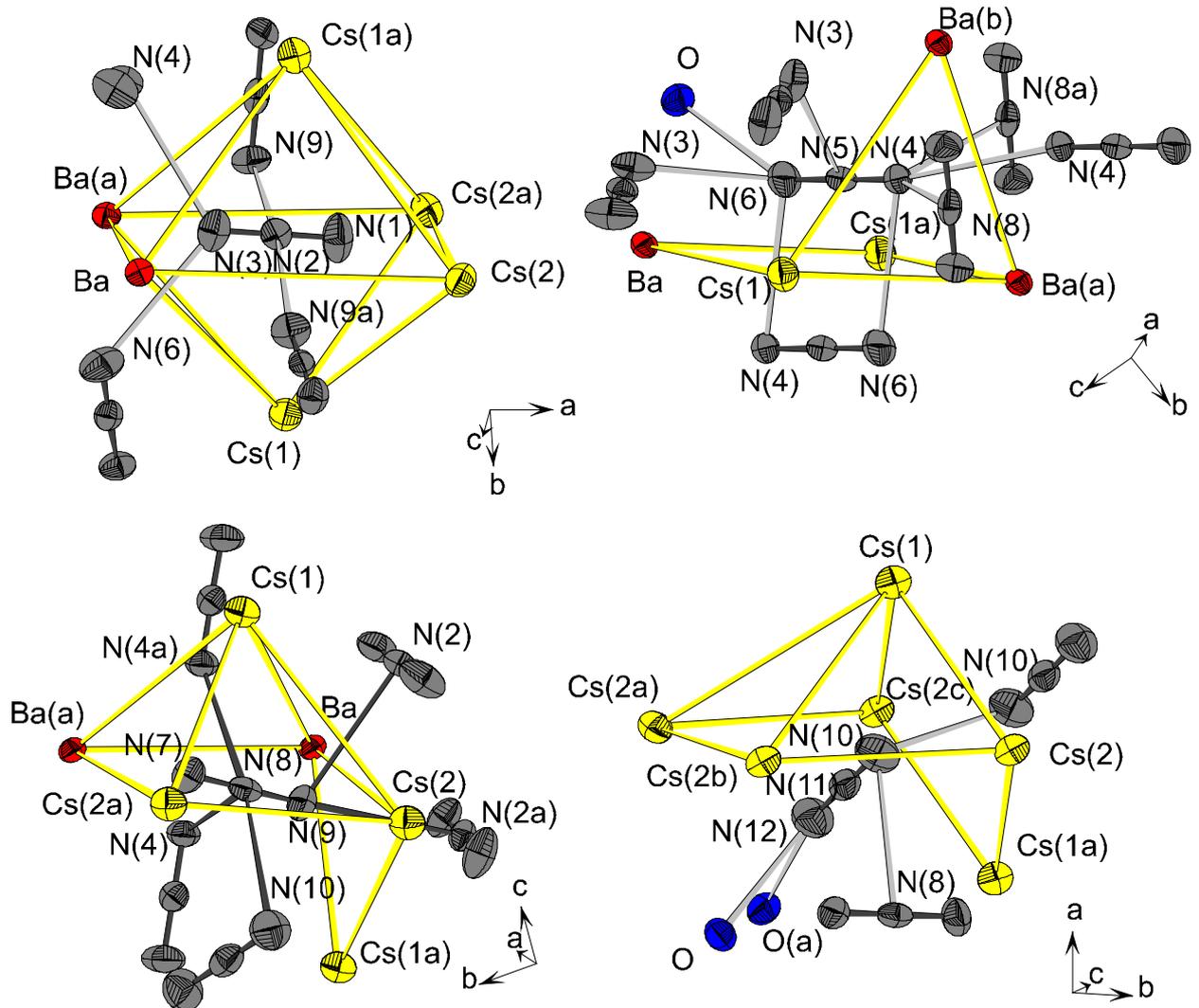
Barium ist, Ba(N₃)₂ · 2 H₂O entsprechend, neunfach von sieben Azidionen und zwei Wassermolekülen umgeben. Wie für Bariumazidverbindungen üblich, ist das Anionenpolyeder als trigonales Antiprisma mit Bekappung der Vierecksflächen zu beschreiben. Das Polyeder ist im Vergleich zu Ba(N₃)₂ · 2 H₂O deutlich stärker verzerrt. In diesem Fall werden die drei bekappenden Positionen von Azidionen eingenommen. Die Wassermoleküle befinden sich auf den Eckpunkten einer Dreiecksfläche des Prismas. Die Koordination durch Azidionen erfolgt wiederum ausschließlich über die terminalen Stickstoffatome. Das Abstandsintervall liegt mit 2,829 – 2,990 Å in dem für Bariumazidverbindungen üblichen Bereich. Die beiden unterschiedlichen Ba-O-Abstände liegen mit 2,855 und 3,002 Å in dem Bereich der Ba-N-Kontakte.

Tabelle 5.3.9: Abstände in Å und Winkel in ° zu den Nachbaratomen von Ba, Cs(1), Cs(2) und H₂O in Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O, Standardabweichungen in Klammern

Ba-		Cs(1)-		Cs(2)-		O-	
N(3)	2,829 (5)	N(9)	3,192 (5)	N(1)	3,105 (5)	H(1)	0,683 (5)
N(4)	2,850 (4)	N(10)	3,215 (6)	N(1a)	3,107 (5)	H(2)	0,919 (6)
O	2,855 (4)	N(7)	3,238 (5)	N(7)	3,150 (5)	N(6)	2,854 (7)
N(3a)	2,907 (5)	N(5)	3,274 (4)	N(10)	3,219 (6)	Ba	2,855 (4)
N(7)	2,918 (5)	N(2)	3,363 (4)	N(10a)	3,320 (6)	N(12)	2,960 (7)
N(4a)	2,939 (4)	N(2a)	3,388 (4)	N(12)	3,350 (6)	Ba(a)	3,002 (4)
N(6)	2,945 (5)	N(4)	3,393 (5)	N(9)	3,363 (5)	N(12a)	3,057 (7)
N(9)	2,990 (5)	N(11)	3,415 (5)	N(12a)	3,521 (5)	H(1)-N(12)	2,30 (5)
O(a)	3,002 (4)	N(1)	3,423 (6)	N(11)	3,712 (5)	H(2)-N(12a)	2,15 (6)
		N(8)	3,478 (4)	N(11)	3,767 (5)	O-H(1)-N(12)	161 (6)
		N(6)	3,525 (6)	N(11)	3,774 (5)	O-H(2)-N(12a)	169 (5)
		N(6)	3,528 (5)	N(8)	3,778 (4)	H(1)-O-H (2)	94 (7)
						Ba(a)-O-H(1)	117 (4)
						Ba(a)-O-H(2)	108 (4)
						Ba-O-H(1)	121 (4)
						Ba-O-H(2)	112 (4)
						Ba(a)-O-Ba	104,1 (1)

Das Wassermolekül ist von zwei Barium- und von den terminalen Atomen dreier Azidionen umgeben. Die beiden Bariumatome und die Stickstoffatome der Lagen N(12) und N(12a) bilden ein verzerrtes Tetraeder. Die Bindungswinkel O-H(x)-N(y) liegen oberhalb 160°. Die Koordinationssphäre um Sauerstoff ist um ein weiteres Azidion erweitert. Stickstoff der Lage N(6) ist einem weiteren Azidion zugehörig und in einem Abstand von 2,854 Å an Sauerstoff gebunden. Dieser ist damit deutlich kürzer als die Abstände N(12)-O und N(12a)-O. Aus geometrischer Sicht ist die vorliegende Orientierung des H₂O-Moleküls die sinnvollste Alternative.

Die intramolekularen Atomabstände der Azidionen variieren von 1,157 bis 1,188 Å (Tabelle 5.3.10). Die Differenz der intramolekularen Stickstoffabstände in den einzelnen Ionen beträgt maximal 0,017 Å. Sämtliche Azidionen sind mit Bindungswinkeln zwischen 178,1 und 179,4 ° nahezu linear.

Abbildung 5.3.7: Azidionenumgebungen in Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O

Das Azidion der Stickstofflagen N(1)-N(2)-N(3) (Abbildung 5.3.7) ist ähnlich der zweiten Azidionenlage in CsBa₂(N₃)₅ verzerrt oktaedrisch von Kationen koordiniert und befindet sich in einer Ebene, die von jeweils zwei Barium- und zwei Cäsiumionen der Lage Cs(2) aufgespannt wird. Die beiden anderen Polyederkanten sind durch Cäsium der Lage Cs(1) besetzt. In einem Abstand bis 3,5 Å sind die drei Stickstoffatome zu jeweils zwei weiteren Anionen benachbart. Stickstoff der Lage N(2) realisiert hierbei zwei N_{Mitte}-N_{End}-Kontakte. N(1) weist zu denselben Atomen die kürzesten Abstände auf. Hierbei treten N_{End}-N_{End}-Bindungen auf, die deutlich gegenüber den erstgenannten elongiert sind (Tabelle 5.3.10). Das dritte Atom N(3) weist ein mittel- und ein endständiges Stickstoffatom als nächste Nachbarn auf.

Tabelle 5.3.10: Intramolekulare Azidionenabstände (Å) und Winkel (°) sowie bindende Abstände zu Metallionen und ausgewählte N-N-Abstände benachbarter Azidionen bis 3,5 Å

N (1) – N (2) – N (3)					
Winkel 179,4 (6)			Intermolekular:		
N(1)-N(2)	1,151 (7)		N(1)-N(9a)	3,406 (7)	
N(2)-N(3)	1,161 (7)		N(1)-N(9)	3,410 (7)	
N(1)-Cs(2)	3,105 (5)		N(2)-N(9)	3,165 (6)	
N(1)-Cs(2a)	3,107 (5)		N(2)-N(9a)	3,202 (6)	
N(2)-Cs(1)	3,363 (4)		N(3)-N(6)	3,240 (8)	
N(2)-Cs(1a)	3,388 (4)		N(3)-N(4)	3,305 (7)	
N(3)-Ba	2,829 (5)				
N(3)-Ba(a)	2,907 (5)				

N (4) – N (5) – N (6)		N (7) – N (8) – N (9)		N (10) – N (11) – N (12)	
Winkel 178,1 (6)		Winkel 179,3 (5)		Winkel 178,5 (6)	
N(4)-N(5)	1,181 (6)	N(7)-N(8)	1,188 (6)	N(10)-N(11)	1,162 (7)
N(5)-N(6)	1,169 (6)	N(7)-N(8)	1,188 (6)	N(11)-N(12)	1,179 (7)
N(4)-Ba(b)	2,850 (4)	N(7)-Ba(a)	2,918 (5)	N(10)-Cs(1)	3,215 (6)
N(4)-Ba(a)	2,939 (4)	N(7)-Cs(2a)	3,150 (5)	N(10)-Cs(2)	3,219 (6)
N(5)-Cs(1)	3,274 (4)	N(7)-Cs(1)	3,238 (5)	N(10)-Cs(2b)	3,320 (6)
N(5)-Cs(1a)	3,600 (4)	N(8)-Cs(1)	3,478 (4)	N(11)-Cs(1a)	3,415 (5)
N(6)-Ba	2,945 (5)	N(9)-Ba	2,990 (5)	N(12)-Cs(2a)	3,359 (6)
N(6)-Cs(1)	3,525 (6)	N(9)-Cs(1a)	3,192 (5)	N(12)-Cs(2c)	3,521 (5)
		N(9)-Cs(2)	3,363 (5)	N(12)-Cs(1a)	3,555 (6)

N – N – Abstände intermolekular:					
N(4)-N(4)	3,238 (8)	N(8)-N(4)	3,012 (6)	N(10)-N(8)	3,422 (7)
N(4)-N(6)	3,242 (6)	N(8)-N(4a)	3,212 (6)	N(10)-N(10)	3,42 (1)
N(5)-N(3)	3,245 (7)	N(9)-N(2a)	3,203 (6)	N(12)-O	2,969 (7)
N(6)-O	2,854 (7)			N(12)-O(a)	3,057 (7)
N(6)-N(3)	3,240 (8)				

Wie bereits in der Kristallstruktur von CsBa₂(N₃)₅ beobachtet, sind die übrigen Azidionen auch in dieser Struktur zum Teil in Form stark verzerrter Polyeder von

Cäsium und Barium umgeben (Abbildung 5.3.7). Der Mittelwert intermolekularer N_{End}-N_{End}-Abstände liegt mit 3,300 Å über dem Mittelwert der N_{Mitte}-N_{End}-Kontakte von 3,210 Å.

5.3.6 Vergleichende Strukturbetrachtungen von CsBa₂(N₃)₅ und Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O

Im Folgenden wird der Strukturaufbau beider Verbindungen dargestellt und untereinander verglichen. Dazu ist es sinnvoll, das beiden Strukturen gemeinsame Kationenoktaeder um die Azidionen N(21)-N(22)-N(21) (CsBa₂(N₃)₅) und N(1)-N(2)-N(3) (Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O) zu verwenden (Abbildungen 5.3.5 und 5.3.7). Beide Strukturen können mit Hilfe unterschiedlicher Verknüpfung dieser Strukturelemente beschrieben werden.

In CsBa₂(N₃)₅ sind die Oktaeder über sämtliche Ecken miteinander verknüpft ([Cs_{2/2}Ba_{4/2}N₃]⁴⁺) und bilden eine verzerrte Variante des Motivs eines anti ReO₃-Typs [70] (siehe Abbildung 5.3.8, links). In Analogie zur anti ZrI₃-Struktur [71] sind die Oktaeder in Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O über gegenüberliegende Flächen ([Cs_{4/2}Ba_{2/2}N₃]³⁺) zu Strängen verbunden (siehe Abbildung 5.3.8, rechts), die in Blickrichtung [0 0 1] eine verzerrt hexagonale Stabpackung bilden (Abbildung 5.3.9, rechts).

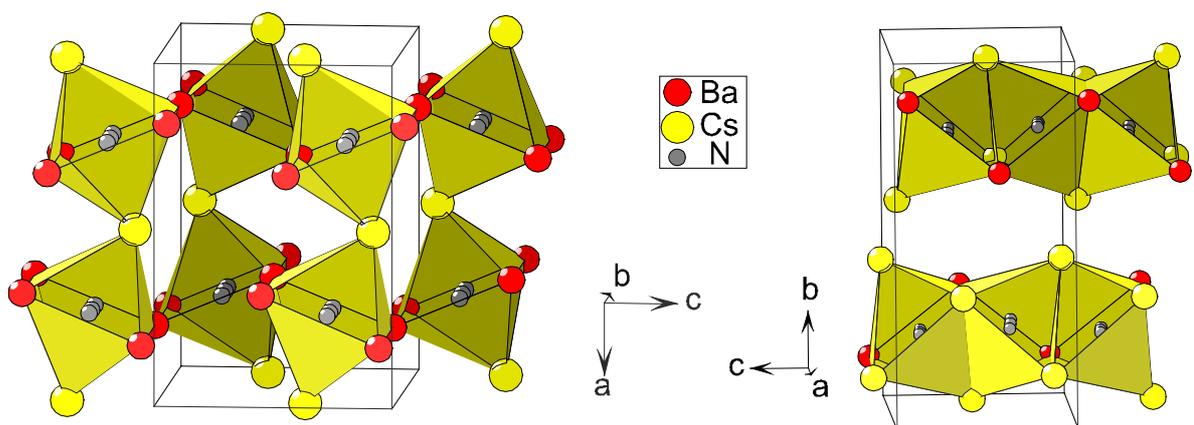


Abbildung 5.3.8: Verknüpfung der Kationenoktaeder in CsBa₂(N₃)₅ (links) und Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O (rechts)

In den Lücken zwischen den Oktaedern in CsBa₂(N₃)₅ sind Azidonen der Lage 3 (N(31)-N(32)-N(31)) in den Flächen positioniert, die von vier gemeinsamen Ecken benachbarter Oktaeder in der b-c-Ebene aufgespannt werden (siehe Abbildung 5.3.9, links). In der Kristallstruktur von Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O wird eine vergleichbare Funktion durch die Wassermoleküle erfüllt. Diese sind zwischen zwei in [1 0 0]-Richtung benachbarte Kationenstränge so angeordnet, daß die Sauerstoffatome die Ba-Ba-Kanten der Polyeder koordinieren. Der Abstand zur Cs-Cs-Kante des benachbarten Stranges ist deutlich elongiert (siehe Abbildung 5.3.9, rechts).

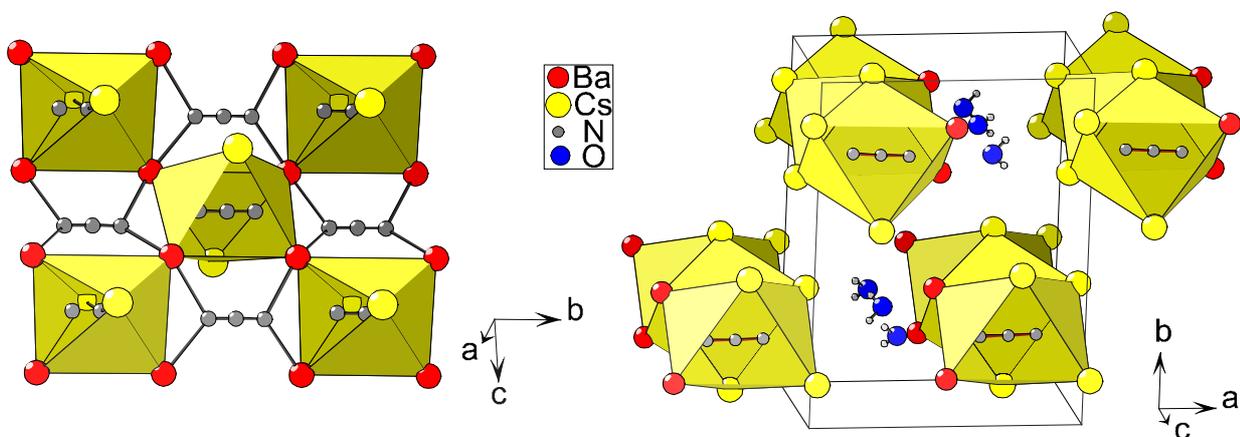


Abbildung 5.3.9: Auffüllen der Lücken in CsBa₂(N₃)₅ innerhalb der Kationenoktaederschicht durch weitere Azidonen in der bc-Ebene (links), Positionierung der H₂O-Moleküle zwischen den Strängen der Kationenoktaeder in Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O (rechts)

Um den weiteren Aufbau zu verstehen, kann für CsBa₂(N₃)₅ die Primärkoordination mit nächsten Anionennachbarn um das zweite Azidion herangezogen werden (siehe Abbildung 5.3.10, links). Die beiden Azidonen der Lagen 3 besetzen die oben beschriebenen Positionen. Die sechs weiteren Anionen (vier der Lage 1 und zwei der Lage 4) sind jeweils Bestandteil der Umgebung eines weiteren Azidions der Lage 2. Es errechnet sich also für die verbleibenden Anionen außerhalb des Kationenpolyeders eine Negativladung von -4 (-1 für Lage 3, -6/2 für die übrigen

Lagen), womit die Ladung der kationischen Teilstruktur mit den Azidionen der Lage 2 ausgeglichen ist.

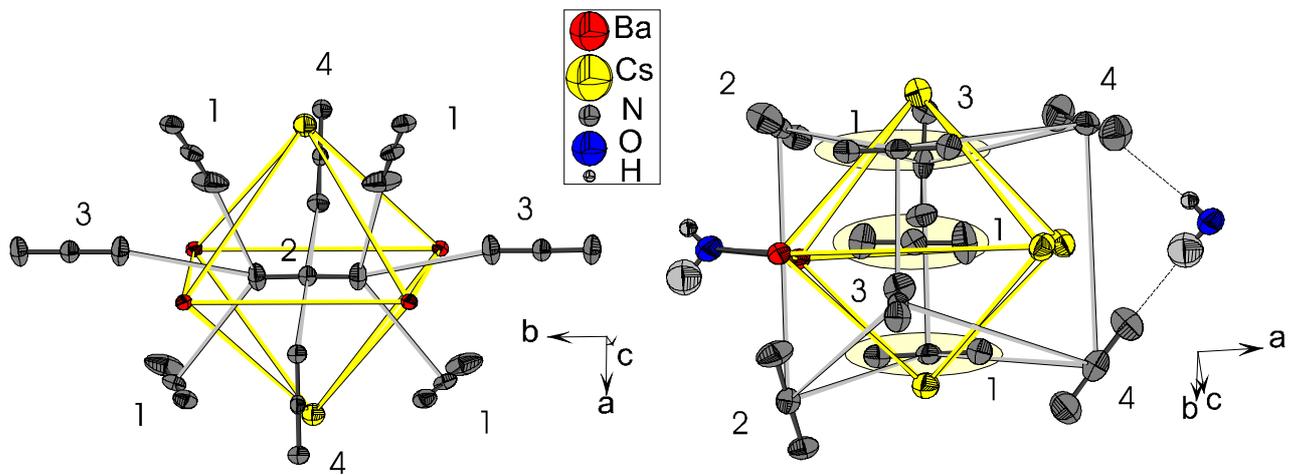


Abbildung 5.3.10: Nächste Azidionennachbarn um N(21)-N(22)-N(21) in CsBa₂(N₃)₅ (links), erweiterte Koordinationssphäre um N(1)-N(2)-N(3) in Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O (rechts)

Im Falle von Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O ist es sinnvoll, die Koordinationssphäre um das betreffende Azidion zu erweitern. Abbildung 5.3.10 (rechts) zeigt, daß hierdurch jede Oktaederfläche von einem Azidion bekappt wird. Da die Azidionen nicht zentral über den Flächenmitten angeordnet sind, entsteht ein stark verzerrter Anionenkubus um das Kationenoktaeder. Die Zuordnung der einzelnen Azidionen zu verschiedenen Polyeder ist etwas aufwendiger zu beschreiben, da sich, auf Grund der Flächenverknüpfung der Kationenpolyeder, die umgebenden Anionenkuben durchdringen. Die Azidionen der Lage 1 sind in Abbildung 5.3.10 farbig unterlegt. Jedes Anion dieser Lage zentriert ein Kationenpolyeder und ist zugleich Bestandteil der Azidionenkuben um die beiden benachbarten Oktaeder. Die übrigen Azidionen sind jeweils den Sphären zweier benachbarter Oktaeder zugehörig. In Abbildung 5.3.11 sind die verzerrten Anionenkuben dreier benachbarter Kationenoktaeder farbig dargestellt. Die vier negativen Ladungen der Azidionen (-3/3 Azidionen der Lage 1 und -6/2 Azidionen der Lagen 2, 3, 4) werden durch die Ladung des Kationenpolyeders ([Cs_{4/2}Ba_{2/2}]⁴⁺) ausgeglichen. Abbildung 5.3.12 zeigt abschließend die Inhalte der Elementarzellen beider Verbindungen.

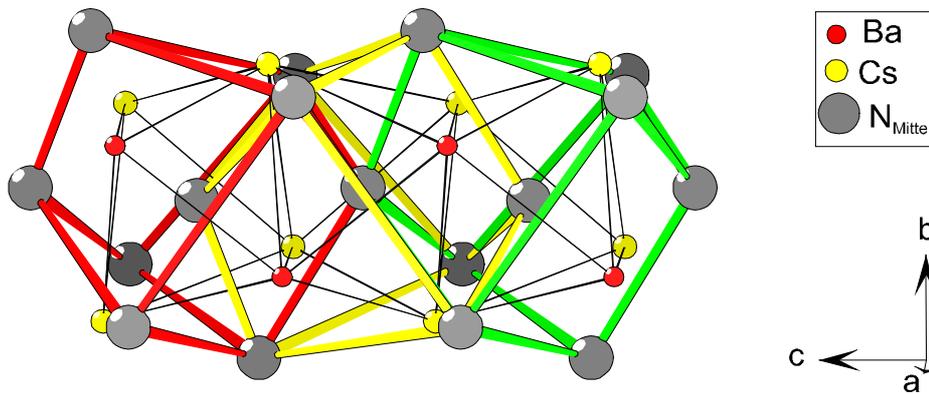


Abbildung 5.3.11: Anionenokuben um drei benachbarte Kationenoktaeder in Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O, die mittleren N-Atome der Azidionen sind vergrößert dargestellt

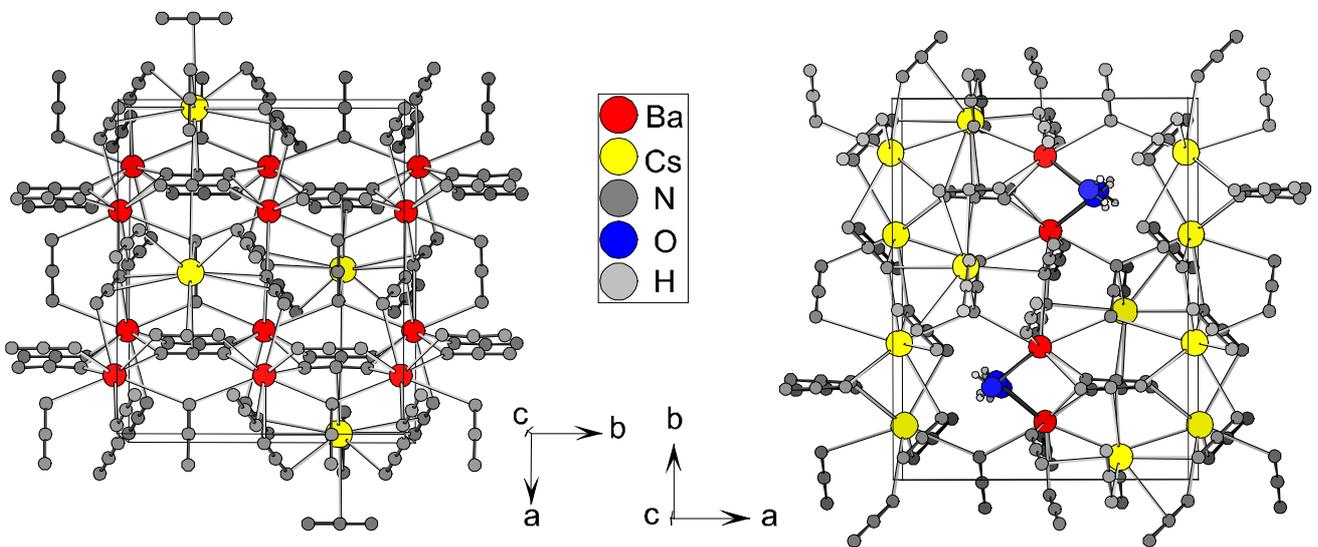


Abbildung 5.3.12: Inhalte der Elementarzellen von CsBa₂(N₃)₅ (links) und Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O (rechts)

6. Zinkazidhalogenide

6.1 Zinkhalogenide und Zinkazidverbindungen

Die tetragonal im Raumgruppentyp $I4_1/acd$ kristallisierenden Zinkhalogenide (mit Ausnahme von ZnF_2) weisen eine räumliche Netzstruktur auf. Zink ist vierfach von Halogenidionen umgeben. Jeweils vier Anionen-Tetraeder sind über sechs Ecken zu adamantanartigen Einheiten verknüpft. Untereinander sind diese $[Zn_4X_{10}]^{2-}$ -Gruppen über die vier äußeren Ecken zu einem „supertetrahedralen“ dreidimensionalen Netzwerk verbunden (Abbildung 6.1). Zwei dieser Netzwerke durchdringen sich derart, daß eine verzerrt hexagonal-dichte Packung der Halogenidionen entsteht.

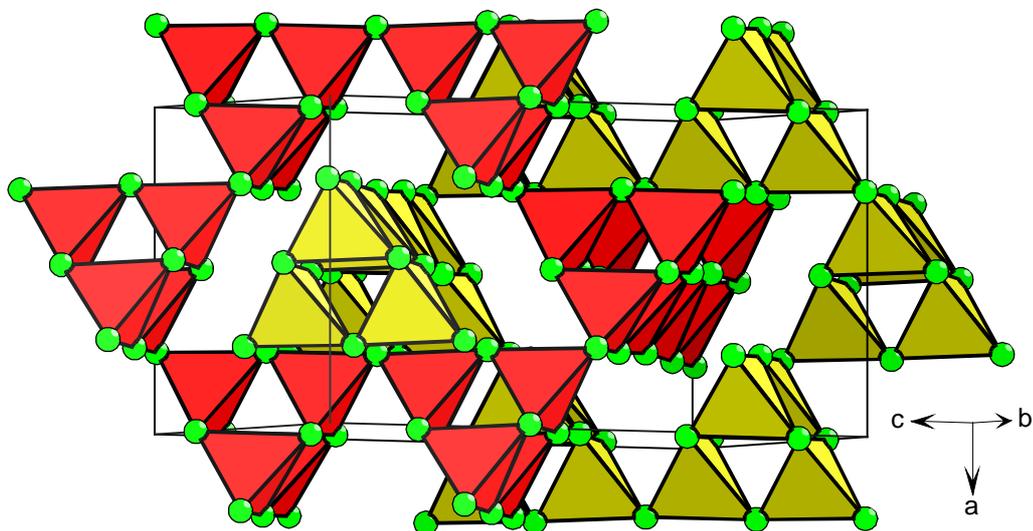


Abbildung 6.1: Interpenetrierende Teilstrukturen in ZnI_2 (Darstellung der Iod-Tetraeder um Zink)

Auf dem Gebiet der Zinkazidverbindungen wurden von *Krischner*, *Mautner* und *Torkar* umfangreiche Arbeiten vorgestellt. Die Darstellung dieser Azide [72] erfolgte durch Säure-Base-Reaktionen basischer Verbindungen wie z.B. Carbonate des Zinks und anderer Metalle mit HN_3 . Als Lösungsmittel wurden Wasser, Ammoniak oder Pyridin und seine Derivate eingesetzt. Hierdurch entstand eine Vielzahl ternärer Azide und unterschiedlicher Solvate des Zinkazids.

Die Kristallstruktur von $Zn(N_3)_2$ konnte bisher nicht ermittelt werden. Im Zusammenhang mit Beobachtungen bei der Zersetzung von $Cs_2Zn(N_3)_4$ und $K_2Zn(N_3)_4$ [73] wird jedoch von der Bildung binären Zinkazids berichtet.

Mautner und *Krischner* beschreiben die Kristallstruktur von $\text{Zn}(\text{N}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ [74], welches zuvor irrtümlich als Trihydrat bezeichnet wurde [75], im Raumgruppentyp $P2/n$. In diesem Hydrat ist Zink sechsfach verzerrt oktaedrisch von vier Azidionen und zwei Wassermolekülen umgeben.

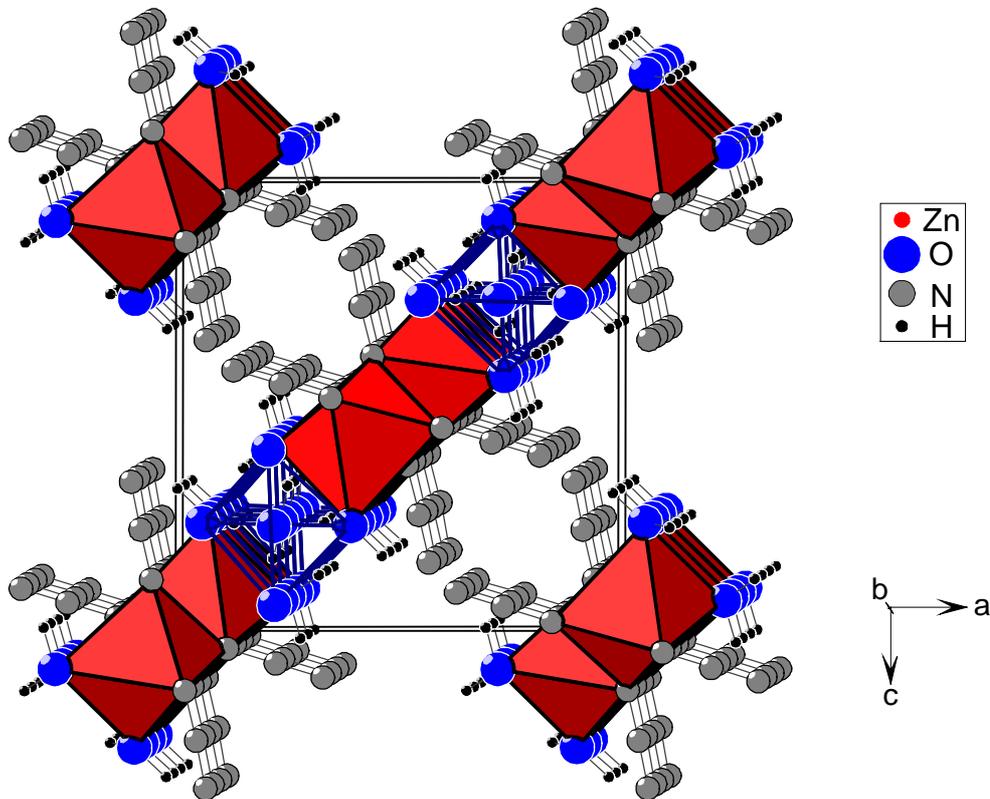


Abbildung 6.2: Darstellung der zu Strängen verknüpften Oktaeder um Zink in der $\text{Zn}(\text{N}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ -Struktur

Die Polyeder um Zink sind über transständige Kanten in Richtung der kristallographischen b -Achse zu Strängen verknüpft, zwischen denen weitere Wassermoleküle eingelagert sind (Abbildung 6.2). Die Polyederverknüpfung wird allein durch μ -(1, 1)-verbrückende Azidionen realisiert.

Jeweils vier der Zink benachbarten Wassermoleküle bilden verzerrte Tetraeder, die von eingelagerten H_2O -Molekülen zentriert werden und parallel zu den Oktaederketten um Zink übereinander angeordnet sind (Abbildung 6.3).

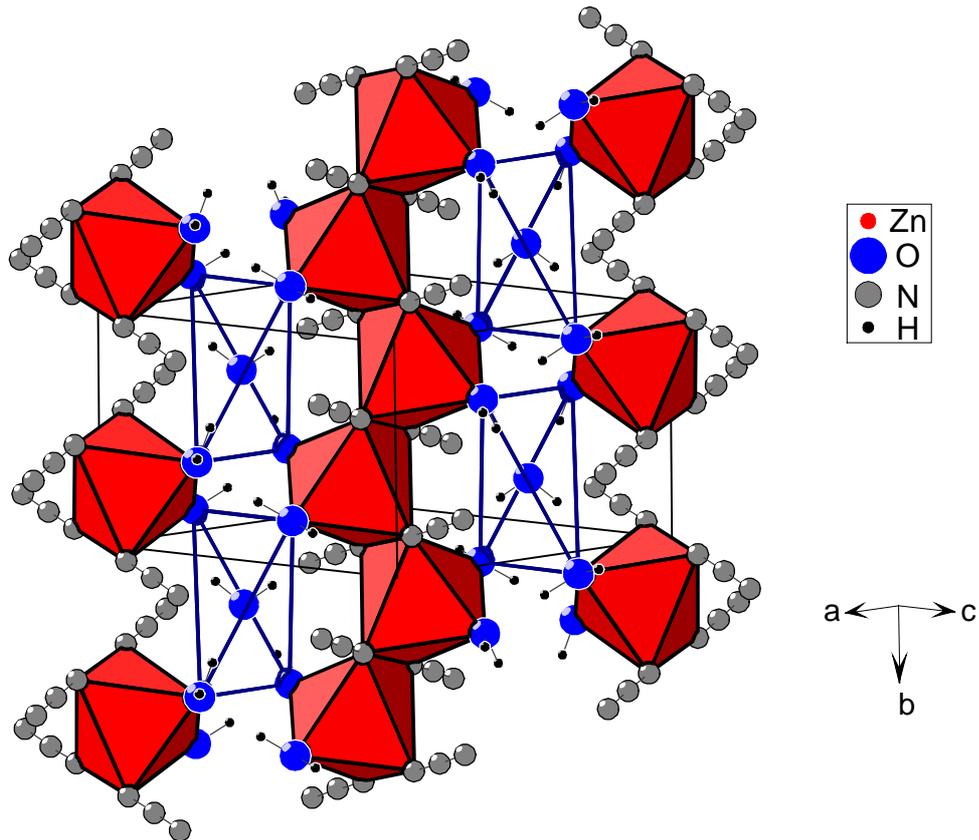


Abbildung 6.3: Umgebung der eingelagerten Wassermoleküle zwischen den Polyederketten um Zink in der $\text{Zn}(\text{N}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ -Struktur

Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Azidionen sind vergleichbar koordiniert. Ein Endatom ist von zwei Zinkatomen umgeben. Das andere ist einem Wasserstoffatom in einem Abstand von 1,90 Å bzw. 2,00 Å unmittelbar benachbart. In der Gruppe der ternären Zinkazide der Zusammensetzung $\text{M}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$ (mit $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$) [76, 77, 78] ist Zink verzerrt tetraedrisch von Azidionen umgeben. Die Polyeder liegen isoliert vor. Während die Verbindungen mit den schweren Alkalimetallen und Thallium isotyp im Raumgruppentyp $\text{Pca}2_1$ kristallisieren, liegt $\text{K}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$ im Raumgruppentyp Pbca vor. Abbildung 6.3.3 zeigt eine Gegenüberstellung der Elementarzelleninhalte von $\text{K}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$ und $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$. Die Azidionen in $\text{K}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$ sind fast parallel zur kristallographischen c -Achse angeordnet. Die Orientierung der Anionen in den homologen Verbindungen ist hingegen dreidimensional. Kalium mit dem kleinsten Ionenradius ist von acht Azidgruppen umgeben. Rubidium, Cäsium und Thallium weisen jeweils neun nächste Nachbarn auf.

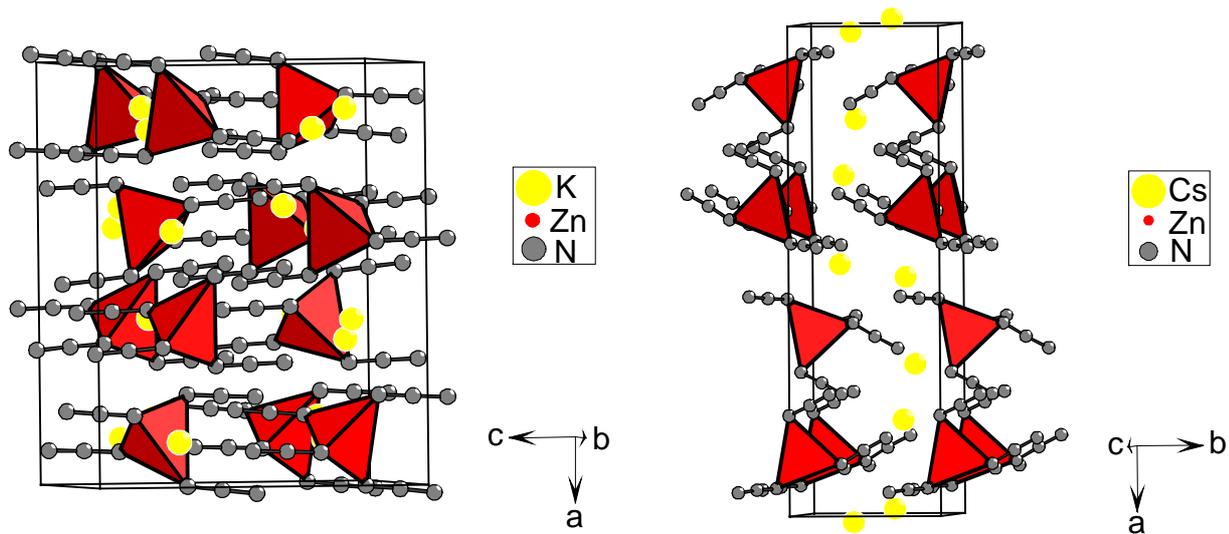


Abbildung 6.4: Inhalte der Elementarzellen von $K_2Zn(N_3)_4$ (links) und $Cs_2Zn(N_3)_4$ (rechts)

In $Zn(N_3)_2(NH_3)_2$ [79] und der entsprechenden Pyridinverbindung [80] ist ebenfalls eine Vierfachkoordination um Zink zu beobachten.

Die Koordinationszahl fünf wurde für Zink in Verbindungen des Zinkazids mit substituierten Pyridinen nachgewiesen [81-83]. Die Koordinationspolyeder in Form von trigonalen Bipyramiden enthalten vier Endstickstoffatome der Azidgruppen und ein N-Atom der Pyridinmoleküle. Die Verknüpfung der Polyeder zu Ketten wird über gegenüberliegende Kanten durch μ -(1,1)-verbrückende Azidstickstoffatome realisiert. Charakteristisch für Zinkazidverbindungen sind kovalente Bindungsanteile zwischen Kationen und Azidionen und eine daraus resultierende Bindungsasymmetrie der Letztgenannten. Die intramolekularen N-N-Abstände betragen im Mittel für die oben aufgeführten Verbindungen [84] 1,20 Å an der dem Zink zugewandten Seite und 1,15 Å für die nicht an Zink gebundenen Stickstoffatome. Die Zn-N-Abstände für vierfache Koordination liegen im Mittel bei 1,99 Å. Für höherkoordinierte Azide steigen die Bindungsabstände auf 2,10 Å (fünffach) bzw. 2,15 Å (sechsfach koordiniert).

Es ist zusammenzufassen, daß die Azidionen in den bisher bekannten Strukturen mit tetraedrisch umgebenem Zink keine Brückenfunktion erfüllen. Bei einer Ausweitung der Koordination treten überwiegend μ (1, 1)-verbrückende Azidionen auf. Die Bindung einer Azidgruppe mit beiden Endatomen zu Zink wurde bisher nicht beobachtet.

6.2 Motivation

Die obigen Strukturbetrachtungen werfen die Frage auf, ob bei gemischten Zinkazidhalogeniden die Kondensation von tetrahedralen Strukturen möglich ist. Es ist hierbei zu klären, welche Anionenart verbrückende Funktionen erfüllen kann. Bei variabler Anionenzusammensetzung und unter Einsatz großvolumiger Kationen sind dimere oder polymere Strukturen bis hin zu dreidimensional kondensierten Aggregaten, abgeleitet von den Strukturen der Zinkhalogenide, denkbar.

Bisher wurden gemischte Zinkazidhalogenide nur einmal in der Literatur erwähnt. 1927 beschreibt *Vournazos* [85] die Synthese von Verbindungen der Zusammensetzung NaZnX_2N_3 (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) erhalten aus den Zinkhalogeniden und NaN_3 in Aceton bzw. Methanol. Aufgrund mikroskopischer Homogenität und chemischer Analysen der Produkte setzt der Autor die Umsetzung der Edukte voraus. Eine strukturchemische Analytik wurde nicht durchgeführt.

Ausgehend von den präparativen Beschreibungen in der oben genannten Veröffentlichung wurden im Rahmen einer Diplomarbeit [86] eine Reihe von Versuchen zur Darstellung von Zinkhalogenidaziden durchgeführt.

Die Syntheseveruche in den Lösungsmitteln Methanol und Aceton führten nicht zu den gewünschten Umsetzungen. Hierbei wurden überwiegend Alkalimetall-Halogenozinkate und/oder die Edukte röntgenographisch nachgewiesen.

In Anlehnung an die präparative organische Chemie und Arbeiten auf dem Gebiet der Bor- und Aluminiumazidhalogenide wurde anschließend $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ als Azidierungsreagenz zugesetzt.

Die Darstellung von Azidhalogeniden des Zinks aus den Zinkhalogeniden, einigen Alkalimetallaziden sowie $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ führte in einem Fall zum Ziel: Aus einer Umsetzung von NaN_3 mit ZnI_2 gelang die Darstellung des ersten, zunächst fälschlicherweise als Hydrat bezeichneten Zinkazidhalogenids der Zusammensetzung $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5$ [86]. Obwohl die Struktur hinsichtlich der Solvatmoleküle korrigiert werden muß (siehe folgendes Kapitel), scheint sich die prinzipielle Eignung des Trimethylsilylazids als Azidierungsreagenz für die Zinkhalogenide zu bestätigen. Strukturchemisch liegt hier erstmalig eine Zinkazidverbindung vor, in der Zink tetraedrisch koordiniert ist und die Azidionen gleichzeitig μ -(1, 1)-verbrückende Funktion erfüllen.

6.3 $\text{Na}_2\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$

6.3.1 Einleitung

Wie bereits im vorigen Kapitel erwähnt, wurde die Struktur dieser Verbindung hinsichtlich der Solvatmoleküle falsch interpretiert. Zunächst wurde von der Reinheit des verwendeten Trimethylsilylazids ausgegangen. Spätere ^1H -NMR-Untersuchungen zeigten jedoch herstellungsbedingte Lösungsmittelrückstände von Diethylenglykol-dimethylether.

Die erste röntgenographische Einkristallstrukturanalyse des Azidiodids mit einem konventionellen Zählrohrdiffraktometer (NONIUS CAD 4) ohne Tieftemperatureinrichtung lieferte einen qualitativ nicht befriedigenden Datensatz. Das Hauptproblem während der Messung lag in der raschen Kristallzersetzung. Nach der Messung von 9544 Reflexen (Bereich: +h +k +l) sanken die Intensitäten der ausgewählten Kontrollreflexe auf 15 % der Anfangsintensitäten. Die Struktur konnte schließlich zu Gütefaktoren von R ($F_o > 4 \sigma F_o$) = 18,2 % und $wR (F_o^2) = 56,6$ % verfeinert werden. Zunächst wurden lediglich die sechs zu Natrium koordinierten Sauerstoffatome zweier Ethermoleküle detektiert. Signifikante Restelektronendichten, die auf die fehlenden C-Atome der Moleküle deuteten, wurden nicht beobachtet.

Unter Annahme solvensfreier Edukte wurde daher auf das Vorliegen von sechs Wassermolekülen geschlossen, die durch das hygroskopische Zinkiodid während der Herstellung in die Verbindung eingebaut wurden.

6.3.2 Darstellung und Charakterisierung

ZnI_2 und NaN_3 werden in Stoffmengenverhältnissen von 2:1 zusammen in einem Handschuhkasten fein zermörsert und anschließend in ein Glasgefäß mit Young-Hahn überführt. Die Gesamteinwaage beträgt jeweils ca. 500 mg. An einer Vakuumapparatur werden zunächst 1 ml Diethylenglykol-dimethylether und danach 3 ml Trimethylsilylazid aufkondensiert. Dazu werden die gesamte Apparatur evakuiert und die flüssigen Reagentien zunächst in flüssigem N_2 eingefroren. Anschließend wird das Reaktionsgefäß in flüssigen Stickstoff gebracht und die Kühlung an den ausgefrorenen Reagentien entfernt.

Schließlich wird das Reaktionsgefäß mit Argon belüftet und die Kühlung entfernt.

Bereits nach zwei Tagen unter Raumtemperatur ist deutliches Kristallwachstum auf den pulverförmigen Edukten zu erkennen. Nach etwa sieben Tagen ist die Reaktion beendet, wobei säulenförmige Kristalle mit einer tetragonalen Grundfläche von bis zu 1 mm^2 und einer Länge bis zu 8 mm gebildet werden.

Die flüssigen Reaktanden werden wiederum unter Vakuum abdestilliert. Die Hydrolyseneigung des Produktes ist mit der des Zinkiodids vergleichbar, so daß die Handhabung außerhalb eines Handschuhkastens nicht möglich ist.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes (Lösungsmittel Dimethylsulfoxid-D6) zeigt ein Singulett-Signal bei 3,34 ppm (terminale CH_3 -Gruppen) und den Schwerpunkt eines Multipletts bei 3,53 ppm (CH_2 -Gruppen). Diese Werte stimmen gut mit den Literaturdaten [87] zu Diethylenglykol-dimethylether von 3,31 ppm (Singulett) und 3,49 ppm (Multiplett) überein.

Eine Aussage über die quantitative Elementverteilung mittels EDX-Analyse ist auf Grund von Linienüberlagerungen (Na und Zn) nicht möglich.

Die Zuordnung der Schwingungsbanden des Raman-Spektrums von kristallinem $\text{Na}_2\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ ist in Abbildung 6.5 aufgeführt.

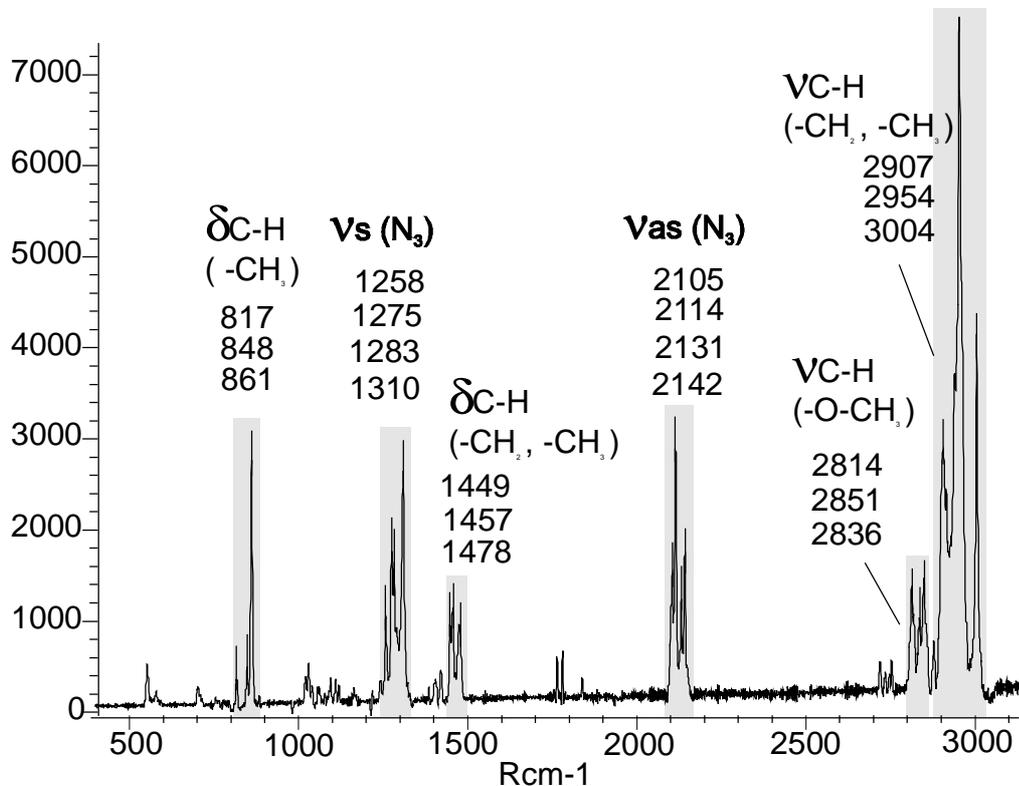


Abbildung 6.5: Ramanspektrum und Zuordnung der Schwingungsbanden von $\text{Na}_2\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$

Die Beobachtung der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingung der Azidionen deutet auf das Vorliegen von nicht zentrosymmetrischen Anionen, wie sie auch bei den bisher bekannten Zinkaziden auftreten.

6.3.4 Röntgenographische Einkristallstrukturanalyse

Für die röntgenographische Analyse wird ein säulenförmiger Einkristall im Handschuhkasten unter Argonatmosphäre in eine Glaskapillare mit 0,3 mm Innendurchmesser gebracht. Der Kristall wird in einem Schraubdeckelgefäß unter Argon ausgeschleust und die Kapillare anschließend mit einer widerstandsbeheizten Drahtschlinge zugeschmolzen.

Die Reflexintensitäten wurden innerhalb von drei Stunden an einem Einkristalldiffraktometer mit CCD-Detektor (Nonius) aufgenommen. Um die Kristallzersetzung und die thermische Bewegung der Azidionen und Solvatmoleküle in Grenzen zu halten, wird der Kristall während der Messung auf 153 K gekühlt.

Im äußeren Bereich des Detektors (maximal $30,5^\circ$ in θ) nehmen die Reflexe deutlich an Breite zu. Die internen R-Werte für die Datensegmente im Bereich von 25° bis $30,5^\circ$ in θ steigen sprunghaft auf 25 % ($25,3$ - $26,7^\circ$ θ) bis zu 58 % ($29,1$ - $30,5^\circ$ θ) an. Der ursprüngliche Datenbereich wurde daher nachträglich auf maximal 25° in θ gekürzt.

Tabelle 6.3.1 zeigt die kristallographischen Daten und Parameter der Messung. Die Lageparameter sowie die Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 6.3.2 und 6.3.3 aufgeführt.

Tabelle 6.3.1: Kristallographische und meßtechnische Daten der Strukturbestimmung an $\text{Na}_2\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$

Formel	$\text{Na}_2\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbcm (Nr.57)
Elementarzellenparameter	$a = 8,182(1)\text{Å}$, $b = 21,891(1)\text{Å}$, $c = 21,762(1)\text{Å}$
Formeleinheiten / Elementarzelle	4
Volumen der EZ	3898 Å^3
Kristallform	Farblose Säule (0,3; 0,3; 0,5 mm)
Diffraktometer	Nonius κ -CCD
Strahlung	MoK α
Monochromator	Graphit
Verwendeter Meßbereich (2θ min.; max.)	4; 49,69
Meßtemperatur	-120°C
Reflexbereich h, k, l	± 9 , ± 25 , ± 25
Scan-Typ; Detektorabstand; θ -Offset;	ϕ -Scan; 35mm; 15°;
Completeness	88,5 %
linearer Absorptionskoeffizient	$6,46 \text{ mm}^{-1}$
Zahl der gem. Reflexe	24097
Zahl der unabhängigen Reflexe (Zahl mit $F_o > 4 \sigma F_o$)	3403 (2306)
Interner R-Wert	10,0 %
F_{000}	2528
Strukturlösung/ -verfeinerung	SHELXS 86/ SHELXL 93
Zahl der verfeinerten Parameter	202
Reflexe / Parameter	12,4
wR2 (F_o^2)	9,9 %
R1 ($F_o > 4 \sigma F_o$; alle F_o)	3,9 % ; 6,94 %
Goof	0,984
Restelektronendichte max.	$1,84 \text{ e/Å}^3$ (d (l) = $1,2 \text{ Å}$)

Tabelle 6.3.2: Lage- und äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} in \AA^2 ($U_{\text{eq}} = 1/3 \sum \sum U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$) von $\text{Na}_2\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$

Atom	x	y	z	Ueq
I (1)	0,2812 (1)	0,56151 (4)	¼	0,0367 (2)
I (2)	0,0,8050 (1)	0,29759 (4)	¼	0,0374 (2)
I (3)	0,31163 (9)	0,35563 (3)	¼	0,0298 (2)
I (4)	0,84717 (7)	0,56691 (3)	0,42947 (3)	0,0384 (2)
Zn (1)	0,0023 (2)	0,38672 (6)	¼	0,0274 (3)
Zn (2)	0,4496 (2)	0,46568 (6)	¼	0,0260 (3)
Zn (3)	0,8096 (1)	0,50755 (4)	0,33101 (4)	0,0258 (2)
Na	0,6388 (4)	0,6608 (1)	0,5206 (2)	0,0334 (8)
N (1a)	0,794 (1)	0,5525 (5)	¼	0,041 (3)
N (1b)	0,7991 (8)	0,6032 (3)	¼	0,003 (2)
N (1c)	0,823 (2)	0,6536 (7)	¼	0,090 (5)
N (2a)	0,9820 (8)	0,4421 (3)	0,3244 (3)	0,028 (2)
N (2b)	0,0965 (9)	0,4441 (3)	0,3596 (3)	0,029 (2)
N (2c)	0,2071 (9)	0,4449 (3)	0,3934 (4)	0,040 (2)
N (3a)	0,6023 (8)	0,4573 (3)	0,3242 (3)	0,028 (2)
N (3b)	0,5737 (8)	0,4171 (3)	0,3613 (3)	0,029 (2)
N (3c)	0,5483 (8)	0,3800 (3)	0,3968 (4)	0,038 (2)
O (1)	0,4109 (7)	0,6326 (3)	0,4597 (3)	0,042 (2)
O (2)	0,6025 (7)	0,7627 (2)	0,5688 (3)	0,036 (1)
O (3)	0,8881 (7)	0,6916 (3)	0,5685 (3)	0,040 (2)
C (1)	0,363 (1)	0,5690 (4)	0,4569 (5)	0,054 (3)
C (2)	0,393 (1)	0,6619 (4)	0,4016 (5)	0,051 (3)
C (3)	0,436 (1)	0,7711 (4)	0,5895 (5)	0,046 (3)
C (4)	0,723 (1)	0,7653 (4)	0,6185 (4)	0,043 (2)
C (5)	0,886 (1)	0,7523 (4)	0,5937 (5)	0,042 (2)
C (6)	0,052 (1)	0,6674 (4)	0,5580 (5)	0,045 (3)

Tabelle 6.3.3: Parameter der anisotropen thermischen Auslenkung U_{ij} in \AA^2 entsprechend $\exp(-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + \dots + 2 U_{12} h k a^* b^*))$ von $\text{Na}_2\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
I (1)	0,0448 (5)	0,0268 (4)	0,0385 (5)	0	0	0,0047 (4)
I (2)	0,0447 (5)	0,0325 (5)	0,0348 (5)	0	0	-0,0101 (4)
I (3)	0,0336 (5)	0,0242 (4)	0,0316 (5)	0	0	-0,0005 (4)
I (4)	0,0418 (4)	0,0352 (4)	0,0383 (4)	-0,0153 (3)	-0,0035 (3)	0,0050 (3)
Zn (1)	0,0357 (8)	0,0236 (7)	0,0228 (8)	0	0	-0,0001 (6)
Zn (2)	0,0308 (8)	0,0235 (7)	0,0238 (8)	0	0	-0,0005 (6)
Zn (3)	0,0287 (5)	0,0240 (5)	0,0246 (5)	-0,0001 (4)	-0,0010 (4)	-0,0010 (4)
Na	0,035 (2)	0,031 (2)	0,034 (2)	-0,006 (2)	0,004 (2)	-0,006 (2)
N (2a)	0,034 (4)	0,028 (4)	0,020 (4)	-0,001 (3)	-0,006 (3)	0,003 (3)
N (2b)	0,034 (4)	0,022 (4)	0,030 (4)	-0,001 (3)	0,006 (4)	-0,001 (3)
N (2c)	0,040 (5)	0,040 (5)	0,041 (5)	-0,007 (4)	-0,005 (4)	0,004 (4)
N (3a)	0,024 (4)	0,026 (4)	0,032 (4)	-0,000 (3)	-0,003 (3)	-0,003 (3)
N (3b)	0,025 (4)	0,034 (4)	0,030 (4)	-0,001 (4)	-0,009 (3)	-0,004 (4)
N (3c)	0,035 (5)	0,038 (5)	0,040 (5)	0,011 (4)	-0,007 (4)	-0,004 (4)
O (1)	0,053 (4)	0,030 (4)	0,036 (4)	-0,000 (3)	-0,005 (3)	-0,007 (3)
O (2)	0,036 (4)	0,041 (4)	0,050 (4)	-0,013 (3)	0,001 (3)	-0,007 (3)
O (3)	0,049 (4)	0,021 (3)	0,038 (4)	-0,006 (3)	0,003 (3)	-0,005 (3)
C (1)	0,045 (6)	0,033 (6)	0,082 (8)	-0,008 (6)	-0,014 (6)	-0,017 (5)
C (2)	0,058 (7)	0,043 (6)	0,053 (7)	-0,003 (5)	-0,029 (6)	0,003 (5)
C (3)	0,034 (5)	0,030 (5)	0,075 (8)	-0,003 (5)	0,029 (5)	0,001 (5)
C (4)	0,072 (7)	0,029 (5)	0,028 (5)	-0,006 (4)	-0,008 (5)	0,007 (5)
C (5)	0,052 (6)	0,021 (4)	0,053 (6)	-0,013 (5)	-0,022 (5)	0,002 (4)
C (6)	0,029 (5)	0,046 (6)	0,058 (7)	0,002 (5)	-0,009 (5)	0,004 (5)

Stickstoffatome, die ein Azidion bilden, sind mit derselben Zahl versehen. N-Atome mit dem Index „a“ sind direkt an Zink gebunden. Die mittleren Lagen sind mit „b“ gekennzeichnet.

Die Verfeinerung von Stickstoff der Lage N (1b) mit anisotropen Temperaturkoeffizienten ergibt eine negative Hauptachse des Schwingungsellipsoiden. Die beiden Endstickstoffatome sind hingegen wesentlich stärker ausgelenkt, als die entsprechenden Atome der übrigen Azidionenlagen (Tabelle 6.3.2). Dieses Verhalten der Azidgruppe legt die Vermutung einer

Unterbesetzung der Lagen N (1a) und N (1c) nahe. Die minimale thermische Auslenkung des mittleren N-Atoms deutet auf die partielle Belegung dieser Lage mit einem schwereren Element. Als alternatives Element für diesen Austausch steht das Iod-Anion zur Verfügung. Die Lage N (1b) wurde mit Iod besetzt und der Besetzungsfaktor mit einem fixierten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{iso}}=0,04$) auf 0,07 verfeinert. Die gleichzeitige Verfeinerung der Besetzungsfaktoren aller drei Lagen ist aufgrund hoher Korrelationen zusammen mit den Temperaturkoeffizienten nicht sinnvoll.

Gegenüber den übrigen Azidionen beinhaltet die betreffende Azidionenlage als Symmetrieelement eine Spiegelebene. Die auffälligen Auslenkungsparameter könnten daher auf eine nicht erkannte Durchbrechung der Symmetrie durch die leicht streuenden Stickstoffatome weisen. Um zu hohe Symmetriestreiktionen auszuschließen, wurden sämtliche Atomlagen in eine Aufstellung entsprechend dem Raumgruppentyp $Pca2_1$ transformiert. Die anschließende Strukturverfeinerung brachte keine besseren Ergebnisse.

Nach diesen Ergebnissen ist davon auszugehen, daß die betreffende Azidionenlage nur teilbesetzt und zu einem geringen Anteil gegen Iod ausgetauscht ist. Daß eine derartige Fehlordnung strukturell möglich ist, wird mittels Abstands- und Umgebungsbetrachtungen im folgenden Kapitel aufgezeigt.

6.3.4 Strukturbeschreibung

$\text{Na}_2\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ kristallisiert im Raumgruppentyp $Pbcm$. Unsere zuvor ermittelten Ergebnisse wurden diesbezüglich bestätigt.

Zink ist in der Struktur verzerrt tetraedrisch von Iodid- und Azidionen umgeben. Es treten zwei kristallchemisch unterschiedliche Zinkumgebungen auf:

Zinkatome der Lagen Zn(1) und Zn(2) sind von jeweils zwei Azid- und Iodidionen koordiniert. Zink der dritten Lage (Zn(3)) ist drei Azidionen und einem Iodatombenachbart. Die Zn-N-Abstände liegen mit 2,02 bis 2,05 Å nur unwesentlich oberhalb des Mittelwertes für tetraedrisch koordinierte Zinkazidverbindungen von 1,99 Å (siehe Kapitel 6.1).

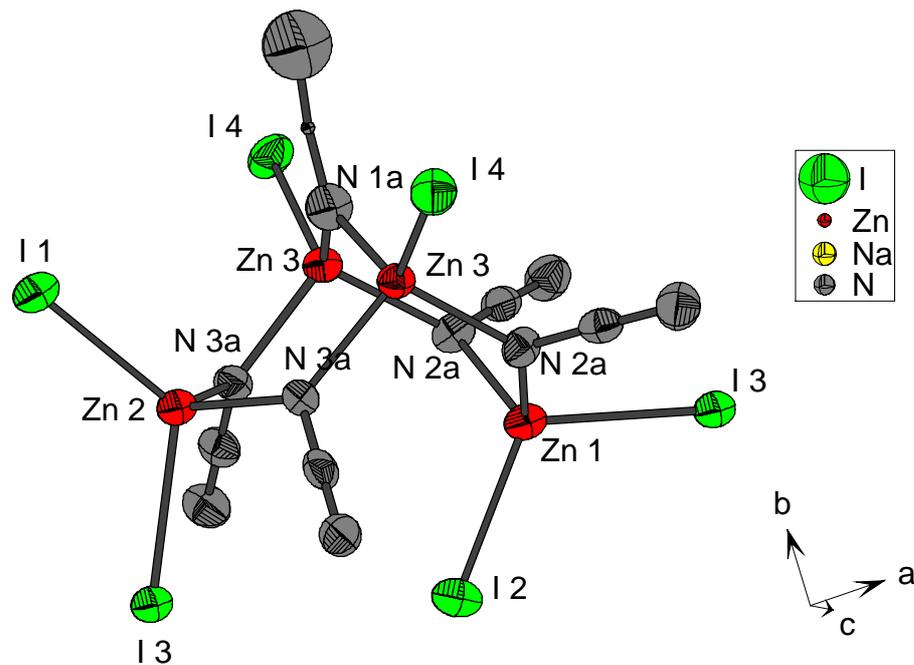


Abbildung 6.6: $Zn_4I_6(N_3)_5^-$ -Strukturelement mit einer Spiegelebene durch I(1) bis I(3), Zn(1), Zn(2) sowie N(1a) bis N(1c)

Vier Anionentetraeder (zwei um Zn(3), je ein Tetraeder um Zn(1) und Zn(2)) sind derart miteinander eckenverknüpft, daß ein arachnotetrahedrales Strukturelement entsteht (Abbildung 6.6). Die Verknüpfung wird ausschließlich durch $\mu(1,1)$ -Brücken sämtlicher Azidionen bewirkt. Die beiden intramolekularen N-N-Abstände sind, wie bei anderen Zinkaziden, nicht gleich. Die N-N-Abstände der dem Zink zugewendeten Seite sind deutlich elongiert.

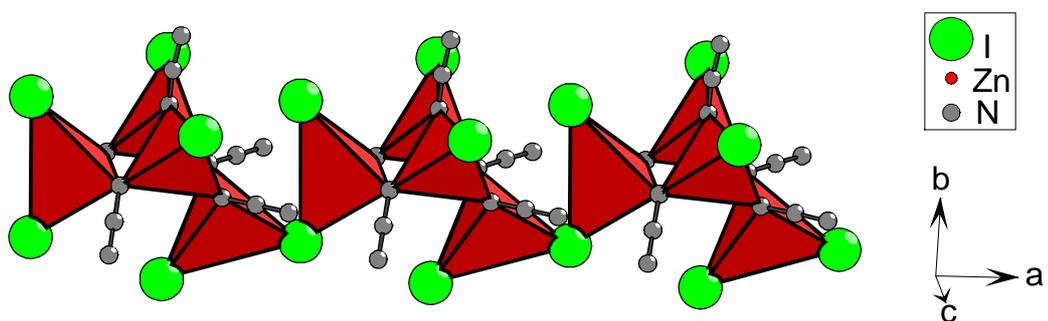


Abbildung 6.7: $[Zn_4I_4]_{2/2}(N_3)_5^{2-}$ -Stränge entlang $[1\ 0\ 0]$

Entlang der kristallographischen a-Achse sind diese Baueinheiten über jeweils zwei Iodatome der Lage I(3) zu endlosen Strängen verknüpft (Abbildung 6.7). Die Zink-

Iod-Abstände sind mit denen in ZnI_2 vergleichbar. Die Zn-I(3)-Abstände der verbrückenden Iodatome (Mittelwert 2,640 Å) sind gegenüber den übrigen Zn-I-Abständen (Mittelwert 2,523 Å) etwas elongiert.

Tabelle 6.3.4: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in der $[Zn_4I_6(N_3)_5]^{3-}$ -Einheit

		Abstände (Å)	Winkel (°)	
Zn (1)	- I (2)	2,533 (2)	I (2) - Zn (1) - I (3)	114,56 (6)
	- I (3)	2,620 (2)	N (2a) - Zn (1) - N (2a)	105,8 (4)
	- N (2a)	2 · 2,029 (7)	N (2a) - Zn (1) - I (3)	2 · 103,6 (2)
			N (2a) - Zn (1) - I (2)	2 · 114,1 (2)
Zn (2)	- N (3a)	2 · 2,049 (7)	I (1) - Zn (2) - I (3)	121,58 (6)
	- I (1)	2,510 (2)	N (3a) - Zn (2) - N (3a)	104,0 (4)
	- I (3)	2,661 (2)	N (3a) - Zn (2) - I (1)	2 · 114,2 (2)
			N (3a) - Zn (2) - I (3)	2 · 100,2 (2)
Zn (3)	- N (1a)	2,023 (5)	I (4) - Zn (3) - N (1a)	119,8 (3)
	- N (2a)	2,016 (6)	I (4) - Zn (3) - N (2a)	109,9 (2)
	- N (3a)	2,027 (6)	I (4) - Zn (3) - N (3a)	116,3 (2)
	- I (4)	2,525 (1)	N (2a) - Zn (3) - N (3a)	101,2 (3)
			N (1a) - Zn (3) - N (2a)	109,2 (3)
			N (1a) - Zn (3) - N (3a)	98,4 (4)
N (1b)	- N (1a)	1,12 (2)	N (1a) - N (1b) - N (1c)	172 (1)
	- N (1c)	1,11 (1)		
N (2b)	- N (2a)	1,212 (9)	N (2a) - N (2b) - N (2c)	178,8 (8)
	- N (2c)	1,17 (1)		
N (3b)	- N (3a)	1,217 (9)	N (3a) - N (3b) - N (3c)	178,7 (8)
	- N (3c)	1,140 (9)		
		7 · Zn - N (a) - N (b)	117,6 (5) - 120,3 (5)	

Natrium ist in der Struktur verzerrt oktaedrisch von einem Iodatome der Lage I(4), einem Stickstoffatom der Lage N(3c) und vier Sauerstoffatomen zweier

Ethermoleküle umgeben. Die Solvatmoleküle umschließen zwei Natriumatome derart, daß sämtliche Sauerstoffatome an Natrium gebunden sind (Abbildung 6.8).

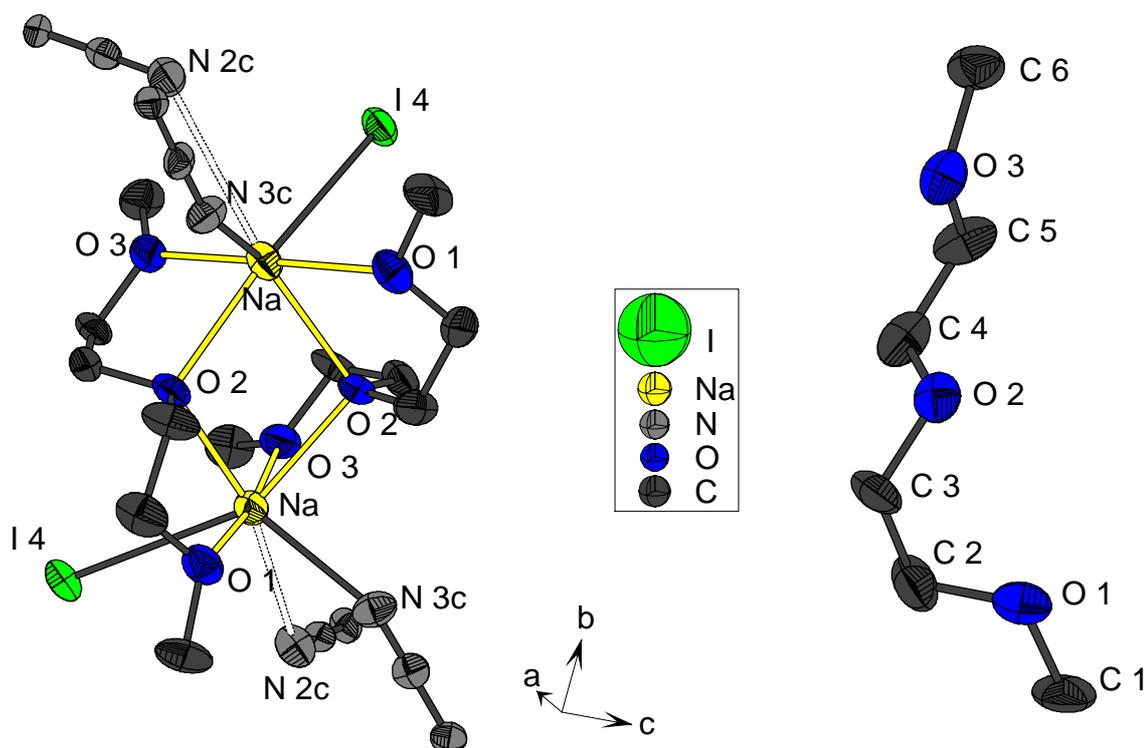


Abbildung 6.8: Natriumumgebung (links) und Konformation des $C_6O_3H_{14}$ -Moleküls (rechts)

Die Aufweitung des I(4)-Na-N(3c) - Winkels auf $121,1^\circ$ sowie die starke Abweichung der übrigen Winkel von der idealen Oktaedergeometrie sind durch die auf KZ=7 erweiterte Koordination um Natrium zu erklären. In einem Abstand von $3,234(8) \text{ \AA}$ (N(2c)-Na) ist ein weiteres Azidion dem Natrium benachbart. Die Na-O-Abstände liegen in dem zu erwartenden Bereich. Auch hier sind die verbrückenden Atome etwas weiter von Natrium entfernt.

Erstmalig liegt hier ein Natrium-Zweikern-Komplex durch Umhüllung mit Diethylenglycol-Dimethylether-Molekülen vor. Während häufiger komplett solvatisierte Natriumionen, getrennt von den Gegenionen beobachtet werden [88, 89], sind in diesem Fall die Kationen nur partiell von den Ethermolekülen umschlossen und auch an Azid- bzw. Iodidionen gebunden.

Die Natriumatome verbrücken die Tetraederstränge um Zink derart, daß jeweils ein Na-Atom von einem Azid- und einem Iodidion zweier, in der b-c-Ebene benachbarter

Tetraeder umgeben ist (Abbildung 6.9 und 6.11). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Polyederstränge in Abbildung 6.9 ober- und unterhalb der Natrium-Ether-Gruppen nicht dargestellt.

Tabelle 6.3.5: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) der Na-Umgebung

		Abstände (Å)	Winkel (°)	
Na	- I (4)	3,327 (3)	I (4) - Na - N (3c)	121,1 (2)
	- N (3c)	2,525 (8)	O (1) - Na - O (3)	171,9 (3)
	- O (1)	2,369 (7)	O (2) - Na - O (2)	73,9 (2)
	- O (2)	2,483 (6)	N (3c) - Na - O (2)	86,9 (2)
		2,582 (7)		134,1 (2)
	- O (3)	2,388 (6)	I (4) - Na - O (2)	90,6 (2)
	- Na	4,005 (6)		150,3 (2)
O (1)	- C (1)	1,45 (1)	C (1) - O (1) - C (2)	111,6 (7)
	- C (2)	1,43 (1)	O (1) - C (2) - C (3)	107,3 (8)
C (2)	- C (3)	1,52 (1)	C (2) - C (3) - O (2)	112,1 (7)
O (2)	- C (3)	1,45 (1)	C (3) - O (2) - C (4)	113,4 (7)
	- C (4)	1,47 (1)	O (2) - C (4) - C (5)	109,4 (7)
C (4)	- C (5)	1,47 (1)	C (4) - C (5) - O (3)	109,2 (7)
O (3)	- C (5)	1,44 (1)	C (5) - O (3) - C (6)	113,8 (7)
	- C (6)	1,46 (1)		

Die Umgebungen der Azidionen in $\text{Na}_2\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ sind durch den Einbau der Solvatmoleküle grundsätzlich von denen in komplexen Zinkaziden zu unterscheiden. Während bei den Alkalimetallazidozinkaten die Azidionen mit einem Endatom an ein Zink- und ein bis zwei Alkalimetallionen gebunden sind, ist das nicht an Zink gebundene N-Atom von zwei bis vier Alkalimetallionen koordiniert. In der hier vorliegenden Kristallstruktur sind sämtliche Azidionen auf Grund der μ (1, 1)-Brückenfunktion mit einem Endstickstoffatom zu zwei Zinkatomen koordiniert (Abbildung 6.10, links). Die Umgebung der gegenüberliegenden Stickstoffatome variiert. Stickstoff der Lage N(3c) ist in einem Abstand von 2,525 Å einem Natriumatom benachbart. Dieser Abstand ist mit dem Na-N-Abstand in Natriumazid vergleichbar. Der kürzeste Na-N-Kontakt für Stickstoff der Lage N(2c) tritt erst bei einer Entfernung von 3,234 Å auf. Eine bindende Wechselwirkung ist in diesem Fall auszuschließen. Näher benachbart ist ein Endstickstoffatom eines weiteren Azidions

mit 3,13 Å (d N(2c)-N(3c)) sowie ein Sauerstoffatom der Lage O(3) mit 3,20 Å. Das terminale C-Atom eines weiteren Ethermoleküls ist 3,30 Å entfernt (Abbildung 6.10, rechts). Das Azidion der Problemlagen N (1a)-N(1b)-N(1c) ist mit dem nicht an Zink gebundenen Stickstoffatom N(1c) allein von Atomen der Ethermoleküle umgeben. Die beiden kürzesten Abstände werden zu Kohlenstoff der Lage C (4) mit 3,46 (1) Å beobachtet.

Auf Grund der Konformation (Abbildung 6.10 links) müssen die Abstände zu den H-Atomen an diesem Kohlenstoffatom kürzer sein, als die übrigen N(1c)-H-Abstände. Sie sind dann als schwache bindende Wechselwirkungen zu bezeichnen.

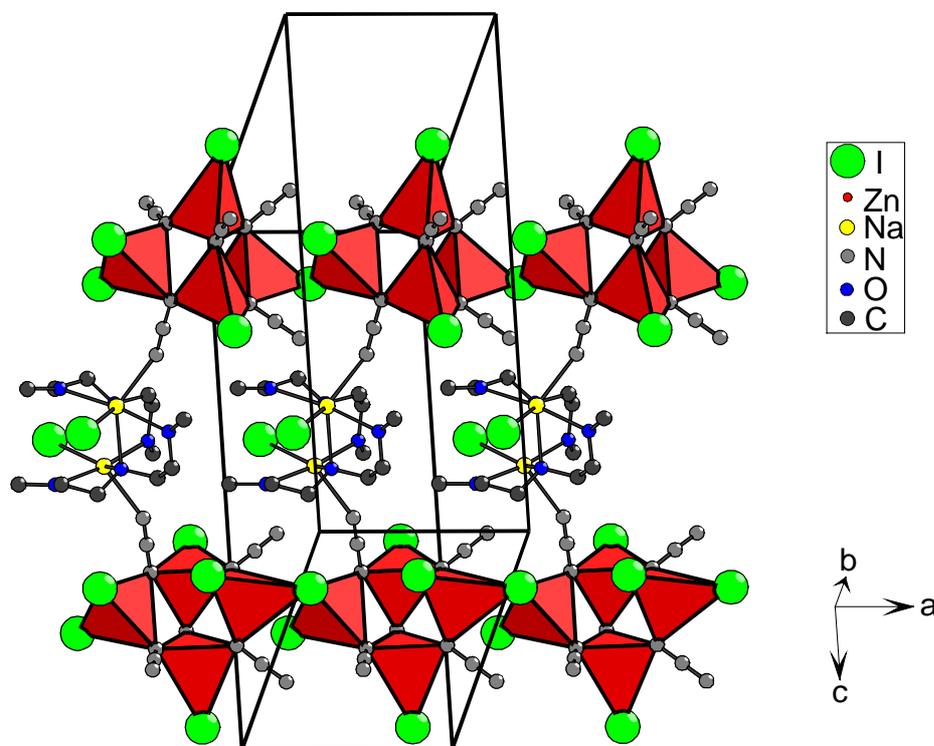


Abbildung 6.9: Verbrückung der Anionenpolyederstränge um Zink durch Natriumatome

Für diese Azidionenlage ist nach den Ergebnissen der Strukturverfeinerung (siehe vorangehendes Kapitel) die Möglichkeit eines partiellen Austauschs der Lage N(1b) gegen Iodidionen zu diskutieren. Dazu ist es notwendig, die Zn-I bzw. Zn-N_{mitte}-Abstände zu vergleichen. Der Abstand von N(1b) zu Zink beträgt 2,738 Å und ist damit der kürzeste Abstand zwischen einem Zinkatom und einem zentralen N-Atom in dieser Kristallstruktur. Der mittlere Zn-I-Abstand für die verbrückenden Iodidionen

der Lage I(3) beträgt 2,640 Å und liegt damit um nur 0,1 Å unterhalb des Zn(3)-N(1b) Abstands.

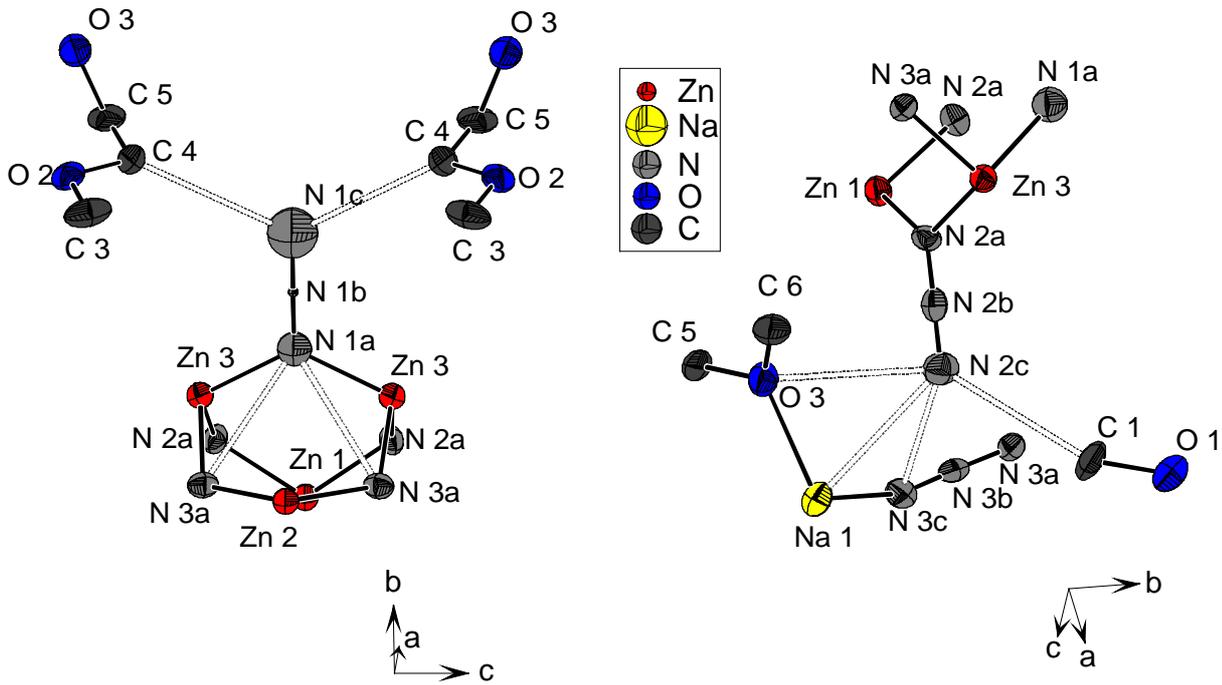


Abbildung 6.10 : Azidionenumgebungen in $\text{Na}_2\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$

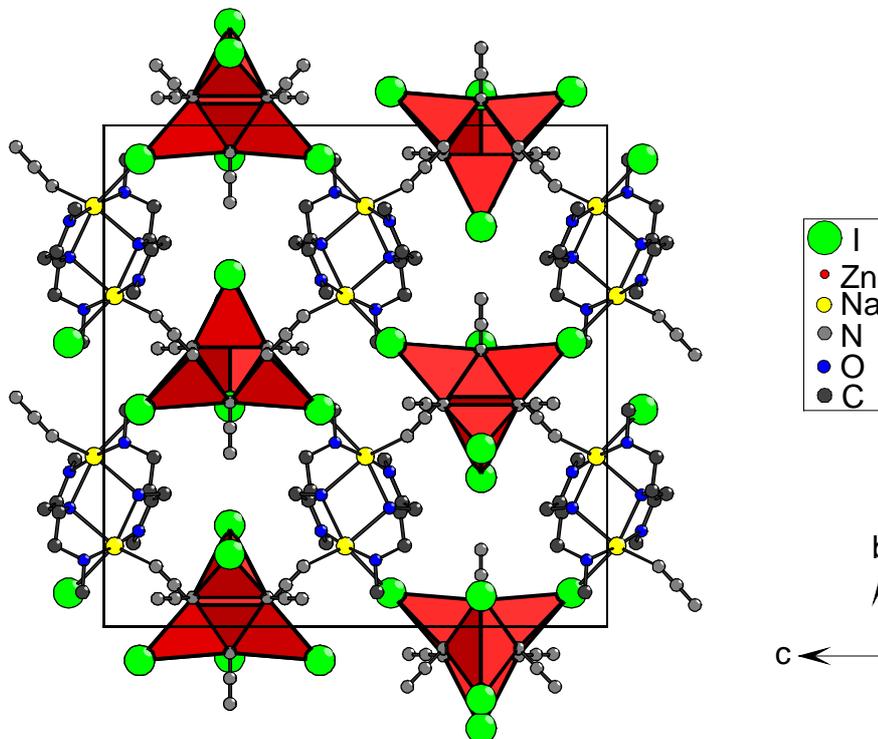


Abbildung 6.11: Inhalt der Elementarzelle von $\text{Na}_2\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$, Blickrichtung entlang [1 0 0]

Weitere kurze Kontakte sind für diese Azidionenlage nicht zu beobachten, so daß eine partielle Besetzung mit Iodidionen, wenn diese auch nicht stabil verfeinert werden kann, wahrscheinlich wird.

Die abschließende Betrachtung der Gesamtstruktur in Richtung [1 0 0] verdeutlicht, daß die hier vorliegende Kolumnarstruktur nur durch die voluminösen $[\text{Na}_2(\text{C}_6\text{O}_3\text{H}_{14})_2]^{2+}$ -Baugruppen stabilisiert ist.

6.4 Na((CH₃)₃Si-R)Zn₄I₅(N₃)₅

6.4.1 Darstellung und Charakterisierung

Das Ziel der Präparation war die Herstellung solvensfreier Zinkazidhalogenide. Dazu wird, wie in Kapitel 6.3.2 beschrieben, Natriumazid und Zinkiodid im Stoffmengenverhältnis 2 : 1 miteinander in einem Handschuhkasten unter Argonatmosphäre zermörsert und anschließend in ein Glasgefäß mit Young-Hahn und Normschliff-Ansatz überführt. An einer Vakuumapparatur werden 3 ml Trimethylsilylazid aufkondensiert. Dazu wird das flüssige Reagenz zunächst in flüssigem N₂ eingefroren. Anschließend wird das Reaktionsgefäß in flüssigen Stickstoff gebracht und die Kühlung an dem ausgefrorenen Trimethylsilylazid entfernt, wodurch dieses in das Reaktionsgefäß überkondensiert. Schließlich wird mit Argon belüftet und die Kühlung entfernt. Nach dem Auftauen des Trimethylsilylazids ist eine Reaktion unter heftiger Gasentwicklung zu beobachten, die nach etwa einer Minute beendet ist. Nach 48 Stunden ist die Lösung rötlich gefärbt und Kristallbildung auf der Oberfläche des Pulvergemenges zu erkennen. Der Habitus der farblosen, säulenförmigen Kristalle ist dem von Gips vergleichbar und damit deutlich anisotroper als im Fall der Na₂Zn₄I₅(N₃)₅ · 2 C₆H₁₄O₃-Kristalle. Die flüssigen Reaktanden werden wiederum unter Vakuum abdestilliert und das evakuierte Reaktionsgefäß in einen Handschuhkasten geschleust. Nach dem Öffnen unter der Argonatmosphäre des Handschuhkastens ist das Produkt nach 10 Sekunden hydrolysiert und haftet in Form kleiner farbloser Tropfen an den Glaswandungen und der Pulveroberfläche.

Für die röntgenographische Einkristallanalyse des Produktes stand ein zweites Reaktionsgemenge aus identischen Edukt-Chargen zur Verfügung. Zinkiodid und

Natriumazid wurden in diesem Fall äquimolar eingewogen. Die Beobachtungen hinsichtlich Präparation und Produktbildung sind vergleichbar. Da das Produkt in der Argonatmosphäre des Handschuhkastens schnell hydrolysiert wird, mußte eine alternative Kristallpräparation entwickelt werden, die im folgenden beschrieben wird. Das Reaktionsgefäß wird an einer Vakuumapparatur nach dem Entfernen der flüssigen Rückstände mit trockenem Argon belüftet. Anschließend wird das Gemenge durch leichtes Schütteln von den Wandungen des Young-Hahn-Gefäßes gelöst und in eine Petrischale mit einer Inertflüssigkeit (Fluoretheröl HOSTINERT, Siedepunkt 230°C, Fa. Hoechst) überführt. Hier werden einige Produktkristalle separiert und bis zu einem Durchmesser von 0,2mm zerteilt. Diese Bruchstücke werden zusammen mit der Inertflüssigkeit mittels Kapillareffekt in Glasröhrchen mit 0,3mm Innendurchmesser gesaugt. Das Etheröl konnte nicht aus der Kapillare entfernt werden, ohne die Kristalle durch Hydrolyse zu schädigen. Die Messung der Reflexintensitäten eines Einkristalls erfolgte daher nach dem Einfrieren des Fluoretheröls in flüssigem Stickstoff. Während Zinkiodid über mehrere Tage in Hostinert gelagert werden kann, ist das Reaktionsprodukt nach etwa 3 Stunden hydrolysiert. Da das Ergebnis der oben beschriebenen Umsetzungen nicht reproduzierbar war, konnten keine weiteren Untersuchungen durchgeführt werden.

6.4.2 Röntgenographische Einkristallstrukturanalyse

Die Messung der Reflexintensitäten eines Einkristalls erfolgte bei -150°C an einem Diffraktometer mit CCD-Detektor. In Tabelle 6.4.1 sind die kristallographischen Daten und Parameter der Messung aufgeführt. Die Lageparameter sowie die Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter sind den Tabellen 6.4.2. und 6.4.3 zu entnehmen.

Die Verbindung $\text{Na}((\text{CH}_3)_3\text{Si-R})\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5$ kristallisiert monoklin im Raumgruppentyp $P2_1/c$. Bei der Strukturverfeinerung treten mehrere Besonderheiten auf, die hier kurz vorgestellt und im folgenden Kapitel im Rahmen der Strukturbeschreibung eingehender behandelt und gedeutet werden.

Stickstoff der Lage N (5b) ist nur mit isotropem Auslenkungsparameter sinnvoll zu verfeinern. Wie im Fall des Etherats $\text{Na}_2\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ tritt bei anisotroper Verfeinerung der Parameter der thermischen Auslenkung ein negativer Auslenkungskoeffizient für dieses Atom auf. Die beiden terminalen Stickstoffatome

zeigen wiederum ein deutlich stärkeres Schwingungsverhalten als die der übrigen Azidionen (vergl. Ueq, Tabelle 6.4.2). Auch in diesem Fall deutet die minimale thermische Auslenkung der Stickstofflage N(5b) auf ein Unordnungsphänomen hinsichtlich einer Teilbesetzung mit einem Iodatome hin. Dies hätte eine Unterbesetzung der Stickstofflagen N(5a) und N(5c) zur Folge, wodurch die hohen Auslenkungskoeffizienten dieser Atome zu erklären wären. Eine entsprechende Verfeinerung von Iod- und Azidionen auf diesen Positionen ist auch hier, auf Grund hoher Parameter-Korrelationen, nicht möglich.

Tabelle 6.4.1: Kristallographische und meßtechnische Daten der Strukturbestimmung an $\text{Na}((\text{CH}_3)_3\text{Si-R})\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5$

Röntgenogr. Ermittelte Summenformel	$\text{Na}((\text{CH}_3)_3\text{SiCN}_4)\text{Zn}_4\text{I}_{4,66}(\text{N}_3)_{5,33}$
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppentyp	$P2_1/c$ (Nr.57)
Elementarzellenparameter	$a = 13,091(3)\text{Å}$, $b = 21,769(4)\text{Å}$, $c = 12,620(3)\text{Å}$, $\beta = 113,01(3)^\circ$
Formeleinheiten / Elementarzelle	4
Volumen der EZ	3310Å^3
Kristallform	Farblose Säule (0,2; 0,2; 0,3 mm)
Diffraktometer	κ -CCD (Nonius)
Strahlung	MoK α
Monochromator	Graphit
Verwendeter Meßbereich (2θ min.; max.)	4; 46,4
Meßtemperatur	-150°C
Reflexbereich h, k, l	$\pm 14, \pm 24, \pm 13$
Scan-Typ; Detektorabstand; θ -Offset;	ϕ -Scan; 30mm; 0° ;
Completeness	88,5 %
linearer Absorptionskoeffizient	$6,67 \text{mm}^{-1}$
Zahl der gem. Reflexe	17718
Zahl unabhängiger Reflexe ($F_o > 4 \sigma F_o$)	4707 (3187)
Interner R-Wert	6,9 %
F_{000}	2528
Strukturlösung/ -verfeinerung	SHELXS 86/ SHELXL 93
Zahl der verfeinerten Parameter	314
Reflexe / Parameter	15,0
wR2 (F_o^2)	12,1 %
R1 ($F_o > 4 \sigma F_o$; alle F_o)	4,6 % ; 8,1 %
Goof	0,992
Restelektronendichte max./min.	$1,69 \text{e/Å}^3$ (d (I) = $0,9 \text{Å}$)/ $-2,65 \text{e/Å}^3$

Tabelle 6.4.2: Lage- und äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} in \AA^2 ($U_{eq} = 1/3 \sum \sum U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$) von $\text{Na}((\text{CH}_3)_3\text{Si-R})\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5$

Atom	x	y	z	Ueq
I (1)	0,49969 (6)	0,14645 (4)	0,54643 (6)	0,0536 (3)
I (2)	0,13650 (6)	0,25075 (4)	0,91441 (6)	0,0518 (3)
I (3)	0,09206 (7)	0,94935 (4)	0,73479 (7)	0,0620 (3)
I (4)	0,5962 (1)	0,06462 (5)	0,93877 (8)	0,1100 (5)
<i>I (5)</i>	<i>0,8754 (1)</i>	<i>0,0348 (1)</i>	<i>0,8675 (1)</i>	<i>0,0652 (9)</i>
<i>N (Sp1)</i>	<i>0,930 (3)</i>	<i>0,093 (1)</i>	<i>0,867 (2)</i>	<i>0,09 (1)</i>
<i>N (Sp2)</i>	<i>0,851 (2)</i>	<i>0,991 (2)</i>	<i>0,842 (2)</i>	<i>0,06 (1)</i>
Zn (1)	0,3550 (1)	0,12476 (6)	0,3485 (1)	0,0434 (4)
Zn (2)	0,9271 (1)	0,93223 (6)	0,7836 (1)	0,0501 (4)
Zn (3)	0,7034 (1)	0,98628 (6)	0,8798 (1)	0,0540 (4)
Zn (4)	0,1894 (1)	0,16578 (6)	0,0614 (1)	0,0445 (4)
Si	0,6819 (3)	0,2149 (2)	0,2811 (3)	0,0526 (9)
Na	0,3795 (4)	0,0958 (2)	0,7227 (4)	0,053 (1)
N (1a)	0,3058 (7)	0,1874 (4)	0,2205 (7)	0,044 (2)
N (1b)	0,3279 (7)	0,2415 (5)	0,2379 (7)	0,040 (2)
N (1c)	0,3477 (8)	0,2061 (5)	0,7494 (8)	0,055 (3)
N (2a)	0,2489 (8)	0,0889 (4)	0,0198 (7)	0,047 (2)
N (2b)	0,7368 (8)	0,9113 (4)	0,0720 (9)	0,046 (2)
N (2a)	0,2747 (9)	0,0873 (5)	0,8421 (9)	0,062 (3)
N (3a)	0,3981 (8)	0,0539 (4)	0,2704 (8)	0,051 (2)
N (3b)	0,5087 (9)	0,9683 (4)	0,6876 (7)	0,044 (2)
N (3c)	0,422 (1)	0,9899 (5)	0,6512 (9)	0,067 (3)
N (4a)	0,2127 (7)	0,0909 (4)	0,3557 (7)	0,045 (2)
N (4b)	0,2133 (7)	0,0875 (4)	0,4515 (9)	0,043 (2)
N (4c)	0,2159 (8)	0,0856 (5)	0,5439 (8)	0,051 (2)
N (5a)	0,0645 (8)	0,1377 (4)	0,1078 (8)	0,055 (3)
N (5b)	0,0131 (5)	0,1654 (3)	0,0792 (5)	0,005 (1)
N (5c)	0,087 (1)	0,1975 (6)	0,044 (1)	0,080 (3)
N (6)	0,7534 (6)	0,1612 (4)	0,3821 (6)	0,034 (2)
N (7)	0,855 (1)	0,1650 (5)	0,452 (1)	0,091 (4)
N (8)	0,014 (1)	0,3677 (6)	0,124 (1)	0,093 (4)
N (9)	0,171 (1)	0,4224 (6)	0,057 (1)	0,114 (5)
C (1)	0,628 (1)	0,2686 (6)	0,358 (1)	0,064 (4)
C (2)	0,780 (1)	0,2496 (6)	0,225 (1)	0,069 (4)
C (3)	0,570 (1)	0,1672 (7)	0,177 (1)	0,077 (4)
C (4)	0,1027 (8)	0,3731 (4)	0,0418 (8)	0,031 (2)

Die kursiv dargestellten Atomlagen sind teilbesetzt (siehe Tabelle 6.4.4)

Tabelle 6.4.3: Parameter der anisotropen thermischen Auslenkung U_{ij} in \AA^2 entsprechend $\exp(-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + \dots + 2 U_{12} h k a^* b^*))$ von $\text{Na}((\text{CH}_3)_3\text{Si-R})\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
I (1)	0,0510 (5)	0,0661 (6)	0,0394 (4)	-0,0066 (4)	0,0131 (4)	-0,0107 (4)
I (2)	0,0565 (5)	0,0460 (5)	0,0491 (5)	0,0063 (4)	0,0165 (4)	0,0046 (4)
I (3)	0,0474 (5)	0,0603 (6)	0,0726 (6)	0,0039 (5)	0,0170 (4)	-0,0047 (4)
I (4)	0,169 (1)	0,0718 (7)	0,0451 (5)	-0,0124 (5)	-0,00568	0,0599 (7)
I (5)	0,085 (1)	0,054 (2)	0,057 (1)	-0,0122 (8)	0,0291 (1)	-0,0189 (9)
N (Sp1)	0,14 (3)	0,09 (2)	0,04 (2)	-0,03 (1)	0,03 (2)	-0,05 (2)
N (Sp2)	0,07 (2)	0,03 (3)	0,07 (2)	-0,02 (2)	0,02 (2)	-0,02 (1)
Zn (1)	0,0468 (8)	0,0457 (8)	0,0351 (7)	-0,0011 (6)	0,0131 (6)	-0,0004 (6)
Zn (2)	0,0501 (8)	0,0496 (9)	0,0423 (8)	0,0034 (6)	0,0091 (6)	-0,0005 (7)
Zn (3)	0,071 (1)	0,0423 (8)	0,0407 (8)	0,0014 (6)	0,0128 (7)	-0,0065 (7)
Zn (4)	0,0479 (8)	0,0447 (8)	0,0396 (7)	-0,0004 (6)	0,0157 (6)	-0,0008 (6)
Si	0,052 (2)	0,060 (2)	0,045 (2)	0,005 (2)	0,018 (2)	0,008 (2)
Na	0,067 (3)	0,051 (3)	0,040 (2)	0,002 (2)	0,019 (2)	0,007 (2)
N (1a)	0,050 (6)	0,044 (6)	0,039 (5)	0,001 (5)	0,018 (4)	0,001 (5)
N (1b)	0,030 (5)	0,058 (7)	0,031 (5)	0,008 (5)	0,011 (4)	0,009 (5)
N (1c)	0,067 (7)	0,040 (6)	0,059 (6)	0,002 (5)	0,026 (5)	-0,001 (5)
N (2a)	0,068 (6)	0,037 (6)	0,035 (5)	0,003 (4)	0,018 (5)	0,002 (5)
N (2b)	0,053 (6)	0,029 (5)	0,052 (7)	0,003 (5)	0,015 (5)	0,001 (4)
N (2a)	0,088 (8)	0,059 (7)	0,048 (6)	0,003 (5)	0,037 (6)	0,001 (6)
N (3a)	0,051 (6)	0,049 (6)	0,048 (6)	-0,002 (5)	0,012 (5)	-0,003 (5)
N (3b)	0,055 (7)	0,037 (6)	0,036 (5)	-0,011 (4)	0,016 (5)	-0,008 (5)
N (3c)	0,063 (7)	0,058 (7)	0,075 (8)	-0,015 (6)	0,021 (6)	0,009 (6)
N (4a)	0,051 (6)	0,051 (6)	0,033 (5)	0,001 (5)	0,017 (4)	-0,008 (5)
N (4b)	0,036 (5)	0,039 (6)	0,054 (7)	0,005 (5)	0,016 (5)	0,006 (4)
N (4c)	0,055 (6)	0,058 (7)	0,044 (6)	0,001 (5)	0,025 (5)	-0,002 (5)
N (6)	0,019 (4)	0,042 (5)	0,029 (5)	0,006 (4)	-0,004 (4)	0,001 (4)
N (7)	0,13 (1)	0,067 (8)	0,11 (1)	-0,015 (8)	0,08 (1)	-0,002 (8)
N (8)	0,072 (8)	0,10 (1)	0,080 (8)	-0,013 (8)	0,006 (7)	0,004 (7)
N (9)	0,09 (1)	0,10 (1)	0,13 (1)	-0,04 (1)	0,033 (9)	0,007 (9)
C (1)	0,067 (8)	0,056 (8)	0,060 (8)	-0,011 (7)	0,015 (6)	0,007 (7)
C (2)	0,061 (8)	0,09 (1)	0,063 (8)	0,041 (8)	0,028 (7)	0,023 (7)
C (3)	0,059 (8)	0,10 (1)	0,062 (9)	-0,009 (8)	0,009 (7)	-0,005 (8)
C (4)	0,033 (6)	0,022 (5)	0,037 (6)	-0,014 (5)	0,012 (5)	-0,006 (5)

Eine weitere Auffälligkeit ist bei dem Schwingungsverhalten von Iod der Lagen I(4) und I(5) zu beobachten. Während I(4) stark anisotrop ausgelenkt ist, zeigt I(5) eine hohe thermische Auslenkung entlang sämtlicher Raumrichtungen. In unmittelbarer Nähe dieser Iodlagen treten bei Vollbesetzung die höchsten Restelektronendichten auf.

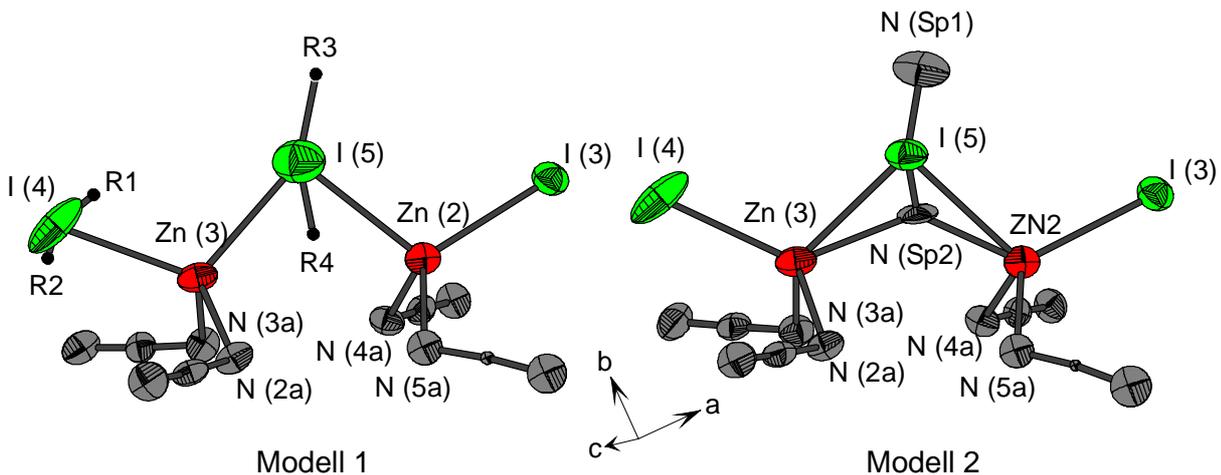


Abbildung 6.10: I(5)-Umgebung mit Restelektronendichten (Modell 1) und mit teilbesetzten N- und I-Lagen

Die Darstellung in Abbildung 6.10 lässt einen partiellen Austausch der Iodlage I(5) gegen Azidionen vermuten (Modell 1). Die Schwerpunkte der Restelektronendichten R3 und R4 wurden als teilbesetzte Stickstofflagen in die Verfeinerung einbezogen. Hierbei konnten sämtliche Parameter der betreffenden Lagen gleichzeitig und ohne Restriktionen verfeinert werden (Abbildung 6.10, Modell 2). In Tabelle 6.4.4 sind die Ergebnisse der Verfeinerung aufgeführt.

Tabelle 6.4.4: Besetzungsfaktoren und Gütefaktoren zu den unterschiedlichen Strukturmodellen

Atom	Modell 1			Modell 2		
	Bes.-Faktor	R1	wR2	Bes.-Faktor	R1	wR2
I (5)	1,0	7,0	21,8	0,666 (5)	4,6%	12,1%
N (Sp1)	-			0,43 (3)		
N (Sp2)	-			0,37 (4)		

Die Einführung der beiden Stickstofflagen verbessert deutlich die Gütefaktoren der Verfeinerung. Im Rahmen der Standardabweichungen sind die frei verfeinerten Besetzungsfaktoren der beiden Stickstofflagen vergleichbar. Der etwas niedrigere Wert für Stickstoff der Lage N(Sp²) ist durch die prinzipiell geringere thermische Auslenkung der an Zink gebundenen Azid-Stickstofflagen begründet. Nach diesen Ergebnissen ist davon auszugehen, daß Iod der Lage I(5) zu etwa 1/3 gegen Azidionen ausgetauscht ist.

Für die Iodlage I(4) wird von dem Programm SHELXL-93 ein zweiatomiges Splitlagenmodell vorgeschlagen. Obwohl die Atomlagen und Auslenkungsparameter zu diesem Modell nicht stabil verfeinert werden konnten, ist das Vorliegen einer Iod-Splitlage in diesem Fall wahrscheinlich.

6.4.3 Strukturbeschreibung und Diskussion

In Na((CH₃)₃Si-R)Zn₄I₅(N₃)₅ liegen vier, kristallographisch unterschiedliche Zinkatome vor, die ebenfalls tetraedrisch koordiniert sind. Die Atome der Lagen Zn(2) und Zn(3) sind von je zwei Azid- und zwei Iodidionen umgeben, während die Atome der Lagen Zn(1) und Zn(4) jeweils an ein Iodatom und drei Azidionen gebunden sind.

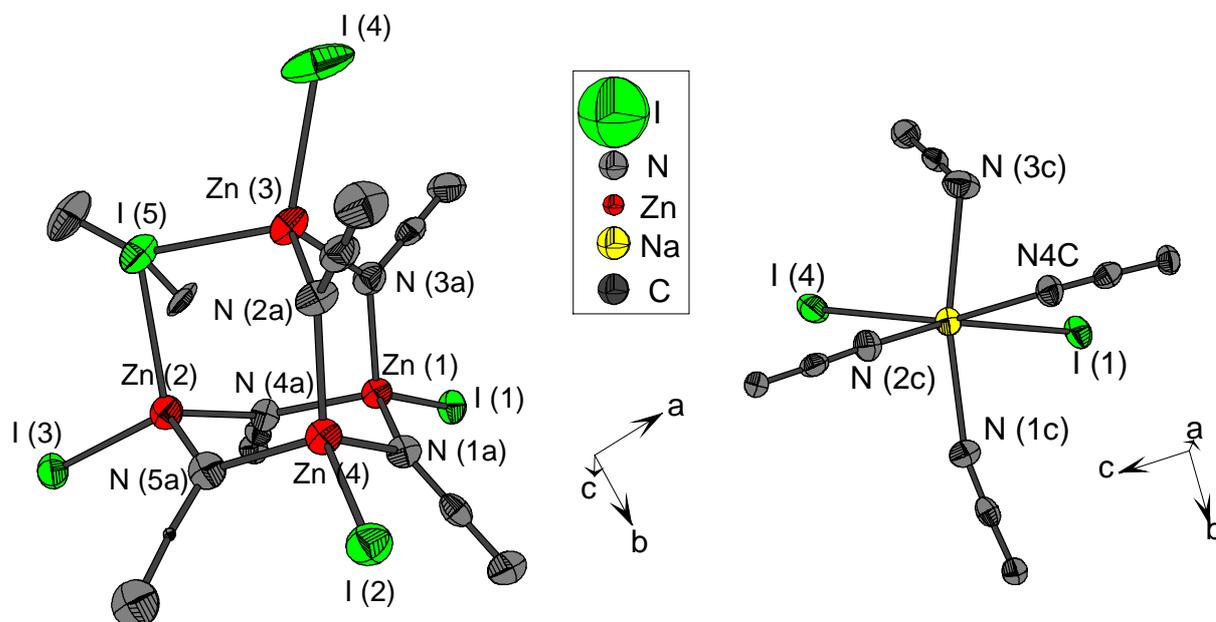


Abbildung 6.11: Zinkumgebung und Anionenpolyederverknüpfung sowie Natriumkoordinations-sphäre

Die vier Anionenpolyeder um die Zinkatome sind über jeweils drei Ecken derart miteinander verknüpft, daß eine adamantanartige Käfigstruktur von $[\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5]^{2-}$ -Einheiten entsteht (Abbildung 6.11, links). Dabei erfüllen fünf Azidionen jeweils unterschiedlicher Stickstofflagen eine μ (1, 1)-Brückenfunktion. Die sechste gemeinsame Anionenpolyederecke stellt Iod der Lage I(5) dar.

Tabelle 6.4.5: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in der $[\text{Zn}_4\text{I}_6(\text{N}_3)_5]^{2-}$ -Einheit

Abstände (Å)			Winkel (°)	
Zn (1)	- I (1)	2,520 (2)	I - Zn (1) - N (a)	3 · 111,7 (3)
				- 123,2 (3)
	- N (1a)	2,017 (9)	N (a) - Zn (1) - N (a)	3 · 100,8 (4)
				- 105,6 (4)
	- N (3a)	2,03 (1)		
	- N (4a)	2,039 (9)		
Zn (2)	- I (3)	2,495 (2)	I (3) - Zn (2) - I (5)	110,57 (6)
	- I (5)	2,669 (2)	N (4a) - Zn (2) - N (5a)	101,0 (4)
	- N (4a)	2,044 (9)	I - Zn (2) - N (a)	4 · 105,5 (3)
				- 117,2 (3)
	- N (5a)	2,021 (9)	N (Sp2) - Zn (2) - I (3)	128 (1)
	- N (Sp2)	1,94 (3)		
Zn (3)	- I (4)	2,501 (2)	I (4) - Zn (3) - I (5)	110,37 (8)
	- I (5)	2,545 (2)	N (2a) - Zn (3) - N (3a)	101,2 (3)
	- N (2a)	2,014 (9)	N (a) - Zn (2) - I	4 · 108,2 (3)
				- 116,0 (3)
	- N (3a)	2,038 (9)	N (Sp2) - Zn (2) - I (4)	133,4 (2)
	- N (Sp2)	2,16 (3)		
Zn (4)	- I (2)	2,518 (2)	I - Zn (4) - N (a)	3 · 114,4 (3)
				- 116,4 (3)
	- N (1a)	2,045 (9)	N (a) - Zn (4) - N (a)	3 · 99,2 (4)
				- 105,2 (4)
	- N (2a)	2,001 (9)		
	- N (5a)	2,034 (9)		
			10 · Zn - N (a) - N (b)	114,7 (7) - 122,2 (7)

Die vier übrigen Iodatome der Lagen I(1) bis I(4) sind endständig angeordnet und markieren die Eckpunkte eines überdimensionalen Tetraeders. Der Mittelwert der Zn-N(a)-Abstände liegt mit 2,03 Å in dem für Azidverbindungen mit tetraedrisch koordinierten Zink üblichen Bereich (siehe Kapitel 6.1). Die beiden Zn-N(Sp²)-Abstände der teilbesetzten Azidionenlage liegen ebenfalls in dieser Größenordnung. Bereits bei der Betrachtung der adamantanartigen Einheit wird deutlich, daß der Austausch des verbrückenden Iods der Lage I(5) gegen Azidionen zu einer Symmetrienerhöhung und damit zur Stabilisierung der Gruppe führt. Für die N(Sp²)-Zn-I-Winkel ist im Vergleich zu den übrigen N(a)-Zn-I-Winkeln eine deutliche Aufweitung zu beobachten (Tabelle 6.4.5). Dies ist auf den erhöhten Platzbedarf von Iod der Lage I(5) zurückzuführen.

Tabelle 6.4.6: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) der Azidionen (intramolekular) und der Na-Umgebung

		Abstände (Å)	Winkel (°)	
N (1b)	- N (1a)	1,21 (1)	N (1a) - N (1b) - N (1c)	177 (1)
	- N (1c)	1,17 (1)		
N (2b)	- N (2a)	1,24 (1)	N (2a) - N (2b) - N (2c)	178 (1)
	- N (2c)	1,15 (1)		
N (3b)	- N (3a)	1,22 (1)	N (3a) - N (3b) - N (3c)	178 (1)
	- N (3c)	1,14 (1)		
N (4b)	- N (4a)	1,21 (1)	N (4a) - N (4b) - N (4c)	178 (1)
	- N (4c)	1,15 (1)		
N (5b)	- N (5a)	1,11 (1)	N (5a) - N (5b) - N (5c)	173 (1)
	- N (5c)	1,14 (1)		
Na	- I (1)	3,373 (5)	I (1) - Na - N (2c)	164,6 (3)
	- I (4)	3,145 (4)	I (4) - Na - N (4c)	161,9 (3)
	- N (1c)	2,48 (1)	N (1c) - Na - N (3c)	165,8 (4)
	- N (2c)	2,41 (1)	N (3c) - Na - N (4c)	80,2 (4)
	- N (3c)	2,62 (1)	N (1c) - Na - N (2c)	79,7 (4)
	- N (4c)	2,44 (1)	I (1) - Na - I (4)	98,5 (1)
				N (2c) - Na - N (3c)

Während das Azidion entlang der N-N-Bindungsachse einen Ionenradius von 3,50 Å aufweist, beträgt der Ionenradius für Iod 2,20 Å. Hierdurch sind der Abstand I(3)-I(4) und damit die N(Sp²)-Zn-I-Winkel aufgeweitet. Der ermittelte, partielle Austausch (etwa 33%) ist somit strukturchemisch sinnvoll.

Die Zn-I-Abstände (Tabelle 6.4.5) der nicht verbrückenden Iodatome betragen im Mittel 2,509 Å und sind damit den entsprechenden Abständen in der Struktur von Na₂Zn₄I₅(N₃)₅ · 2 C₆H₁₄O₃ vergleichbar. Die beiden Abstände von Zink der Lagen Zn(2) und Zn(3) zu dem verbrückenden Iodatome der Lage I(5) sind hier wiederum elongiert (Mittelwert 2,607 Å).

Für die Azidionen dieser Verbindung sind auch hier deutlich kürzere intramolekulare N-N-Abstände der nicht an Zink gebundenen Stickstoffatome zu beobachten. Die Bindungswinkel sind nahezu linear. Eine Ausnahme bildet hier das Azidion der Stickstofflagen N(5a) bis N(5c). Die Stickstoffabstände sind hier nahezu identisch und liegen unterhalb der Abstandswerte der übrigen Azidionen. Der Bindungswinkel mit 173° weicht deutlich von der Linearität ab. Dieses Erscheinungsbild entspricht dem der Azidionenlage N(1a)-N(1b)-N(1c) in Na₂Zn₄I₅(N₃)₅ · 2 C₆H₁₄O₃ (Kapitel 6.3). Für die mittleren Stickstoff-Lagen dieser Azidionen ist in beiden Strukturen eine partielle Besetzung mit Iod wahrscheinlich, wodurch die Verfeinerung dieser Lagen erschwert wird.

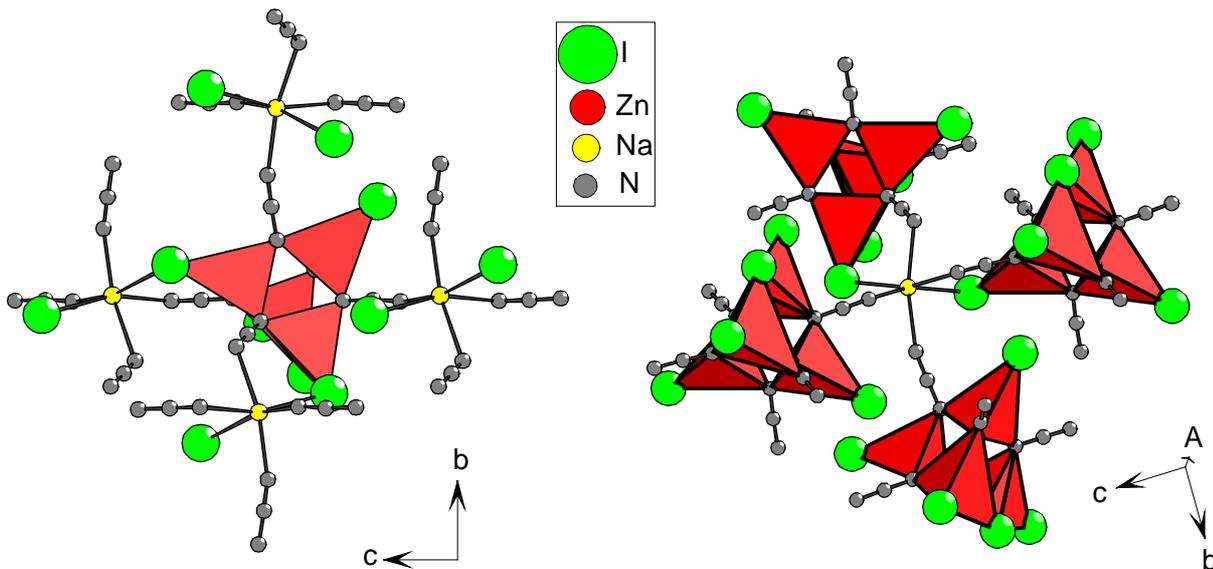


Abbildung 6.12: Erweiterte Koordinationssphäre um die Zn₄I₅(N₃)₅-Einheit (links) und um Natrium (rechts)

In direkter Nachbarschaft der $[\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5]^{2-}$ -Gruppe befinden sich vier Natriumatome (Abbildung 6.12, links), die jeweils verzerrt oktaedrisch von vier Azidionen unterschiedlicher Stickstofflagen und zwei cis-ständig angeordneten Iodatomen der Lagen I(1) und I(4) umgeben sind (Abbildung 6.11, rechts). Die Na-N-Abstände betragen im Mittel $2,49 \text{ \AA}$ und entsprechen den Abstandsmittelwerten in α - und β -Natriumazid. Die erweiterte Koordinationssphäre um Natrium in Abbildung 6.12 (rechts) zeigt die erweiterte Nachbarschaft zu vier $[\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5]^{2-}$ -Gruppen. Das weitere Auffüllen dieses Strukturelements führt zu einem zweidimensionalen Gerüst in der b-c-Ebene (Abbildung 6.13, links). Abbildung 6.13 (rechts) zeigt die wellenförmige Struktur der $[\text{NaZn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5]^-$ -Schichten parallel zu (1 0 0). Diese sind, in Blickrichtung $[1 0 0]$, deckend übereinander angeordnet. Abbildung 6.14 zeigt die daraus resultierende hexagonal dichte Packung der adamantanartigen Baugruppen entlang $[001]$. Natrium ist zwischen den $[\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5]^{2-}$ -Gruppen gleichartiger Schichten A A bzw. B B angeordnet. Durch die voluminöse Struktur und Separierung der Baugruppen entstehen hexagonal angeordnete Kanäle, die mit Molekül-Kationen aufgefüllt sind.

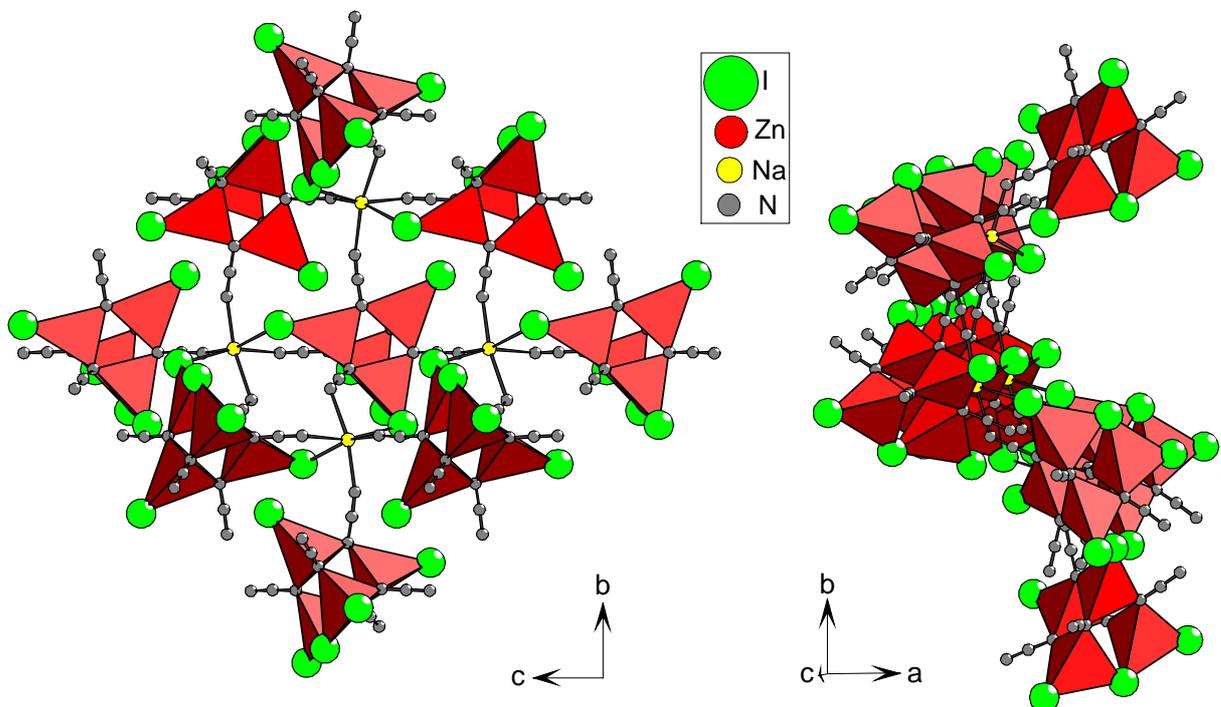


Abbildung 6.13: Gewellte $[\text{NaZn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5]^-$ -Schichten, Blickrichtung entlang $[1 0 0]$ und $[0 0 1]$

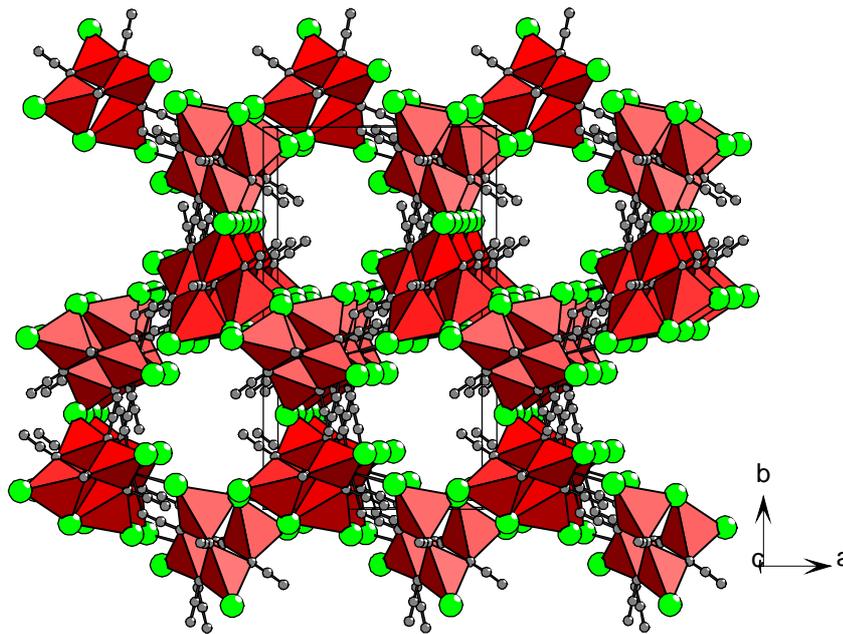


Abbildung 6.14: Hexagonal dichte Packung der $[\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5]^{2-}$ -Baupruppen, Blickrichtung entlang $[0\ 0\ 1]$

Im vorangehenden Kapitel wurde bereits erwähnt, daß für die vorliegende Verbindung, auf Grund mangelnder Reproduzierbarkeit, allein die Röntgenstrukturanalyse zur Strukturlösung vorliegt. Die exakte Zusammensetzung des Molekül-Kations konnte daher nicht ermittelt werden. Die Auswertung der Röntgenbeugungsdaten lieferte die Konformation des Kations und das Vorliegen einer Trimethylsilylgruppe. Im Rahmen der Strukturverfeinerung werden in unmittelbarer Nähe eines tetraedrisch umgebenen Siliciumatoms erhebliche Restelektronendichten $> 3e/\text{Å}^3$ aufgefunden. Die zugehörigen Lagen dieser Restelektronendichten wurden mit Kohlenstoff bzw. Stickstoff besetzt und anschließend verfeinert. Nach wenigen Zyklen konnten die Parameter der thermischen Auslenkung für sämtliche Atome des entstandenen Moleküls anisotrop verfeinert werden. Abbildung 6.15 zeigt das Ergebnis. Vier weitere Atome sind in Form eines zentrierten trigonalen Prismas an eine Ecke des Tetraeders um Silicium gebunden. Um die Ergebnisse der Strukturverfeinerung deuten zu können, wurden intensive Recherchen in der CSD und Gmelin Online-Datenbank durchgeführt. Beide Datenbanken bieten die Möglichkeit, nach Strukturfragmenten zu suchen. Hierbei wurde die Trimethylsilylgruppe vorgegeben. Die übrigen Atome wurden jeweils mit einer „oder“-Verknüpfung den Elementen Kohlenstoff Stickstoff und Sauerstoff

zugewiesen. Das Ergebnis der Recherchen lieferte keine adäquate, kationische Struktur. Wird die Fragmentsuche ohne die Trimethylsilylgruppe durchgeführt, ist das Ergebnisse eine breite Palette substituierter Guanidine bzw. Guanidiniumionen.

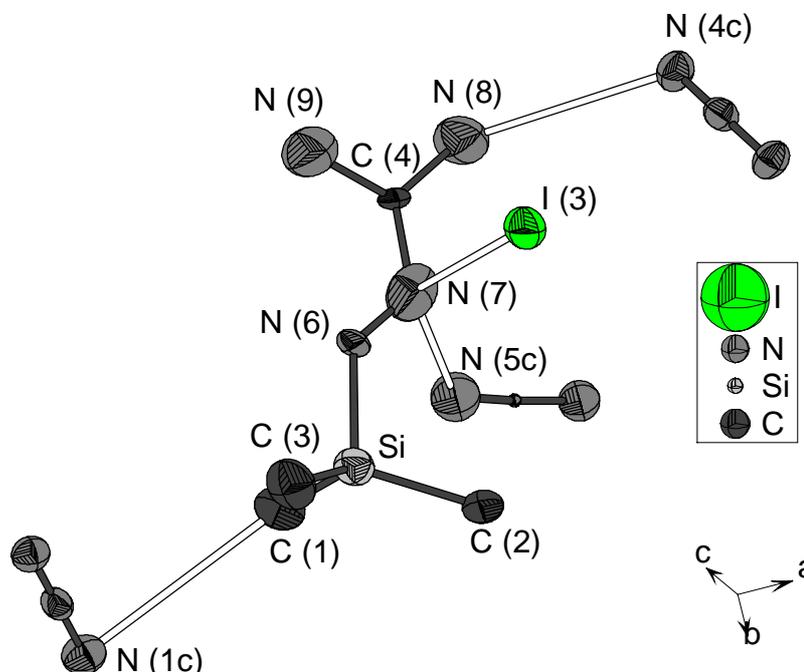


Abbildung 6.15: $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}_4$ -Gruppe und benachbarte Anionen

Die C-N-Bindungslängen in unsubstituierten Guanidinen, wie z.B. Guanidiniumchlorid, sind nahezu identisch, betragen im Mittel $1,32 \text{ \AA}$ [90] und liegen damit zwischen den Werten einer C-N-Doppelbindung von $1,24 \text{ \AA}$ und einer C-N-Einfachbindung von $1,47 \text{ \AA}$. In dem hier vorliegenden Fall weist das trigonal planar umgebene Kohlenstoffatom der Lage C(4) zwei elongierte C-N-Bindungen von $1,48$ und $1,46 \text{ \AA}$ auf (Tabelle 6.4.7), die C-N-Einfachbindungslängen entsprechen. Der C(4)-N(7) - Abstand ist mit $1,34 \text{ \AA}$ den Abständen in Guanidiniumionen vergleichbar. Trotz dieser beobachteten Bindungsasymmetrie sind die N-C(4)-N- Winkel im Rahmen der Standardabweichungen identisch. Die Torsionswinkel zeigen auf, daß sämtliche, an die Trimethylsilylgruppe gebundenen Atome nahezu in einer Ebene liegen. Die Bindungswinkel weichen kaum von 120° ab. Derartige Bindungsverhältnisse wurde in substituierten Guanidinen bisher nicht beobachtet. Das L-Canavanin [91] zeigt die größten Abweichungen der C-N-Bindungslängen in der Gruppe monosubstituierter Guanidine. Die Bindungslängen von Kohlenstoff zu den nicht substituierten Stickstoffatomen betragen $1,35$ bzw. $1,36 \text{ \AA}$. Die dritte C - N -

Bindung, an die sich eine Etherfunktion anschließt, ist mit 1,30 Å deutlich kürzer. Die Kristallstruktur von Azidoformamidiniumchlorid $[(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}-\text{N}_3]\text{Cl}$ [92] zeigt das gegenteilige Bild. Während die Bindungen von Kohlenstoff zu den beiden, kristallchemisch unterschiedlichen, Amin-Stickstoffatomen im Mittel 1,308 Å betragen, ist der C - N - Abstand zur Azidgruppe mit 1,393 Å deutlich elongiert.

Tabelle 6.4.7: Ausgewählte Abstände (Å), Bindungs- und Torsionswinkel (°) der $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}_4$ -Gruppe sowie kürzeste intermolekulare Abstände

		Abstände (Å)		Winkel (°)	
Si	- C (1)	1,83 (1)	C - Si - C	3 * 111,9 (6) - 115,8 (6)	
	- C (2)	1,85 (1)	C - Si - N	3 * 101,3 (6) - 107,5 (5)	
	- C (3)	1,86 (1)			
	- N (6)	1,71 (1)			
C (4)	- N (7)	1,34 (2)	N (7) - C (4) - N (8)	121 (1)	
	- N (8)	1,48 (1)	N (7) - C (4) - N (9)	120 (1)	
	- N (9)	1,46 (2)	N (8) - C (4) - N (9)	119 (1)	
N (6)	- N (7)	1,28 (2)	N (6) - N (7) - C (4)	121 (1)	
			Si - N (6) - N (7)	125,9 (9)	
		Abstände intermolekular (Å)		Torsionswinkel (°)	
N (7)	- N (5c)	3,19 (1)	N (6) - N (7) - C (4) - N (9)	4,0	
	- I (3)	3,673 (8)	N (7) - N (9) - N (8) - C (4)	1,4	
C (1)	N (1c)	3,42 (1)			

In der hier vorliegenden Verbindung sind die Bindungen an Stickstoff der Lage N(7) auffällig. An die kurze C(4)-N(7)-Bindung schließt sich der N(6)-N(7)-Abstand mit 1,28 Å an, wodurch hier der ausgeprägteste Doppelbindungsanteil innerhalb des Moleküls lokalisiert ist. Zudem treten die kürzesten Abstände zu den umgebenden Anionen an N(7) auf. Dieser Befund spricht für eine Zentrierung der kationischen Ladung des Moleküls an dieser Stelle. Zusammen mit den beobachteten Abständen wäre nach einem Austausch der Stickstofflage N(7) gegen Kohlenstoff und der Kohlenstofflage C(4) gegen Stickstoff das Vorliegen eines Diamidinium-Kations [90] denkbar. Bei dieser Ionenart ist gegenüber den Guanidinium-Verbindungen eine Aminfunktion gegen eine organische Gruppe bzw., wie im vorliegenden Fall, gegen Wasserstoff ausgetauscht. Für die Existenz eines derartigen Kations mit einem

zentralen, nicht substitutionsstabilisierten Kohlenstoffatom gibt es jedoch keinerlei Literaturhinweise.

Der Austausch C gegen N der betreffenden Atomlagen liefert im Rahmen der Strukturverfeinerung keine eindeutigen Ergebnisse bezüglich der Molekülzusammensetzung. Die Gütefaktoren der unterschiedlichen Strukturmodelle variieren um maximal 0,1%. Die Differenz der thermischen Schwingungen bei unterschiedlicher Elementbelegung fällt bei den Elementen Kohlenstoff und Stickstoff wenig ins Gewicht, so daß allein mittels Röntgenstrukturanalyse keine Aussage über die exakte Molekülzusammensetzung getroffen werden kann.

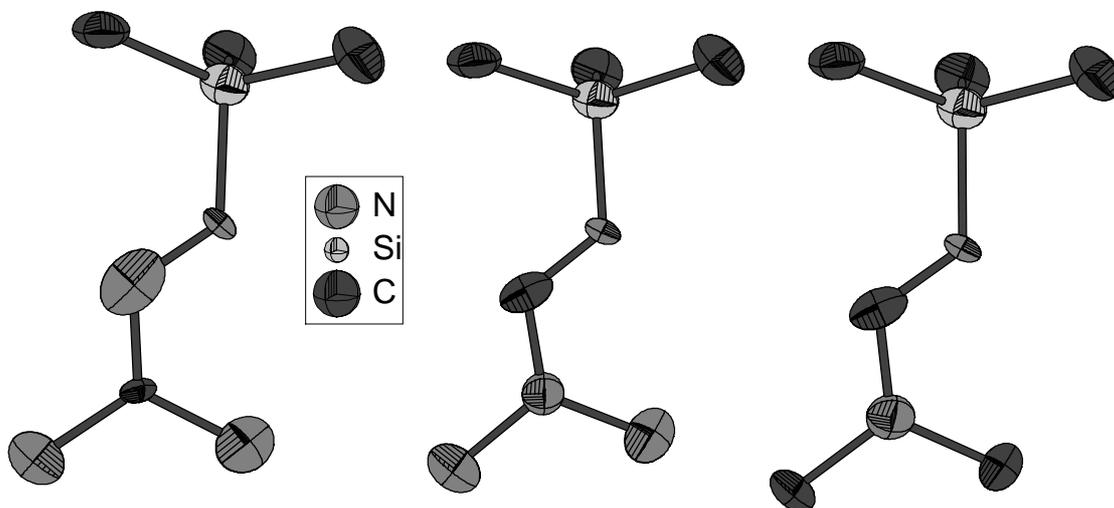


Abbildung 6.16: Ergebnisse der Strukturverfeinerungen unter Variation von C und N auf verschiedenen Lagen des Molekülkations in $\text{Na}((\text{CH}_3)_3\text{SiR})\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5$

Abbildung 6.17 zeigt abschließend den Inhalt der Elementarzelle entlang $[0\ 0\ 1]$ und damit die Anordnung der Molekülkationen in den hexagonalen Hohlräumen zwischen den $[\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5]^{2-}$ -Baugruppen.

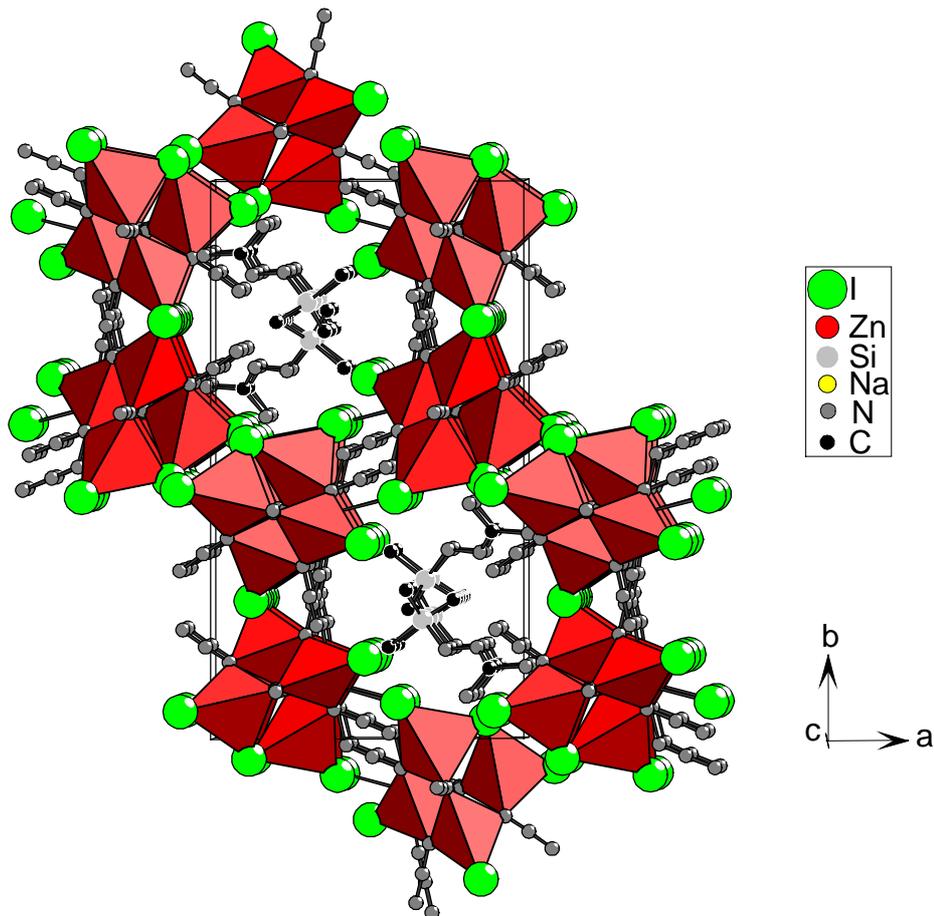


Abbildung 6.17: Inhalt der Elementarzelle von $\text{Na}((\text{CH}_3)_3\text{Si-R})\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5$,
Blickrichtung entlang $[0\ 0\ 1]$

6.5 $((\text{CH}_3)_3\text{Si-R})\text{I}_3$

6.5.1 Darstellung und Charakterisierung

Das Ziel der Präparation war die Herstellung solvensfreier Bariumazidiodide. Dazu werden 500 mg Bariumiodid in einem Handschuhkasten unter Argonatmosphäre zermörsert und anschließend in ein Glasgefäß mit Young-Hahn und Normschliff-Ansatz überführt. An einer Vakuumapparatur werden, wie im vorangehenden Kapitel beschrieben, 3 ml Trimethylsilylazid aufkondensiert. Nach dem Auftauen des Trimethylsilylazids wird wiederum eine Reaktion unter heftiger Gasentwicklung beobachtet. Nach wenigen Sekunden ist die Lösung tiefrot verfärbt. Bereits nach wenigen Minuten ist die Bildung rubinroter Kristalle zu beobachten.

Nach 48 Stunden ist die Lösung nahezu entfärbt und die Kristallbildung abgeschlossen. Um die Hydrolyse der Kristalle zu vermeiden, wurde wie in Kapitel 6.4.1 beschrieben, vorgegangen. Ein Teil der Kristalle wird in eine Glasschale mit Fluoretheröl überführt und dort für die Einkristallstrukturanalyse präpariert. Der Versuch, die restliche Produktfraktion in einem Handschuhkasten für weitere Untersuchungen zu präparieren, mißlang, so daß auch hier allein die Röntgenstrukturanalyse zur Identifizierung des Produktes zur Verfügung steht.

6.5.2 Röntgenographische Einkristallstrukturanalyse

Die Messung der Reflexintensitäten eines Einkristalls erfolgte bei -150°C an einem Diffraktometer mit CCD-Detektor. Auch in diesem Fall wurde die Inertflüssigkeit zusammen mit dem Einkristall in der Glaskapillare eingefroren.

Die Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{Si-R)}\text{I}_3$ kristallisiert orthorhombisch im azentrischen Raumgruppentyp $\text{Pmn}2_1$. Die Lagen der Iodatome sowie die vierfach koordinierte Siliciumlage wurden mittels direkter Methoden ermittelt. Die übrigen Atomlagen wurden aus den intensivsten Restelektronendichten der Differenzfouriersynthesen erhalten. Die Parameter der thermischen Auslenkung sämtlicher Atome wurden anisotrop verfeinert.

In Tabelle 6.5.1 sind die kristallographischen Daten und Parameter der Messung aufgeführt. Die Lageparameter sowie die Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter sind den Tabellen 6.5.2. und 6.5.3 zu entnehmen.

Tabelle 6.5.1: Kristallographische und meßtechnische Daten der Strukturbestimmung an $(\text{CH}_3)_3\text{Si-R)}\text{I}_3$

Röntgenogr. ermittelte Summenformel	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}_4\text{I}_3$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	$\text{Pmn}2_1$ (Nr.31)
Elementarzellenparameter	$A = 7,319(1)\text{Å}$, $b = 9,721(2)\text{Å}$, $c = 10,703(2)\text{Å}$,
Formeleinheiten / Elementarzelle	4
Volumen der EZ	$761,5 \text{ Å}^3$
Kristallform	rote Säule (0,4; 0,4; 0,6 mm)
Diffraktometer	κ -CCD (Nonius)
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$
Monochromator	Graphit
Verwendeter Meßbereich (2θ min.; max.)	4; 49,4
Meßtemperatur	-150°C
Reflexbereich h, k, l	± 8 , ± 11 , ± 12
Scan-Typ; Detektorabstand; θ -Offset;	ϕ -Scan; 30mm; 0° ;
Completeness	91,7%
Linearer Absorptionskoeffizient	$6,20 \text{ mm}^{-1}$
Zahl der gem. Reflexe	4733
Zahl unabhängiger Reflexe ($F_o > 4 \sigma F_o$)	1392 (1274)
Interner R-Wert	5,8 %
F_{000}	450
Strukturlösung/ -verfeinerung	SHELXS 86/ SHELXL 93
Zahl der verfeinerten Parameter	71
Reflexe / Parameter	19,6
WR2 (F_o^2)	8,8 %
R1 ($F_o > 4\sigma F_o$; alle F_o)	3,6 %; 4,1 %
Goof	1,091
Flack x Parameter	0,04 (7)
Restelektronendichte max./min.	$1,24 \text{ e/Å}^3$ (d (l) = $0,9 \text{ Å}$)/ $-1,39 \text{ e/Å}^3$

Tabelle 6.5.2: Lage- und äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} in \AA^2 ($U_{eq} = 1/3 \sum \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$) von $(\text{CH}_3)_3\text{Si-R)}\text{I}_3$

Atom	x	y	z	U_{eq}
I (1)	0	0,20609 (9)	0,00044 (8)	0,0443 (3)
I (2)	0	0,48202 (9)	0,89160 (7)	0,0345 (3)
I (3)	0	0,76341 (9)	0,79668 (7)	0,0431 (3)
Si	0	0,1347 (4)	0,5459 (3)	0,0300 (8)
N (1)	0	0,586 (2)	0,474 (1)	0,065 (4)
N (2)	0	0,356 (1)	0,389 (1)	0,058 (4)
N (3)	0	0,544 (2)	0,242 (1)	0,066 (4)
N (4)	0	0,307 (1)	0,499 (1)	0,017 (2)
C (1)	0	0,030 (1)	0,401 (2)	0,048 (3)
C (2)	0,213 (1)	0,120 (1)	0,639 (1)	0,043 (2)
C (3)	0	0,488 (1)	0,373 (1)	0,024 (3)

Tabelle 6.5.3: Parameter der anisotropen thermischen Auslenkung U_{ij} in \AA^2 entsprechend $\exp(-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + \dots + 2 U_{12} h k a^* b^*))$ von $(\text{CH}_3)_3\text{Si-R)}\text{I}_3$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
I (1)	0,0392 (5)	0,0434 (5)	0,0502 (5)	0,0078 (4)	0	0
I (2)	0,0256 (4)	0,0437 (5)	0,0343 (4)	0,0030 (4)	0	0
I (3)	0,0454 (5)	0,0435 (5)	0,0403 (5)	0,0057 (4)	0	0
Si	0,031 (2)	0,031 (2)	0,027 (2)	0,001 (1)	0	0
N (1)	0,059 (8)	0,061 (8)	0,08 (1)	-0,004 (8)	0	0
N (2)	0,018 (5)	0,08 (1)	0,08 (1)	-0,002 (9)	0	0
N (3)	0,073 (9)	0,07 (1)	0,054 (8)	0,030 (7)	0	0
N (4)	0,023 (4)	0,015 (4)	0,012 (4)	0,004 (4)	0	0
C (1)	0,048 (7)	0,031 (6)	0,065 (9)	-0,007 (7)	0	0
C (2)	0,036 (5)	0,049 (5)	0,045 (5)	0,011 (4)	-0,008 (4)	0,001 (3)
C (3)	0,023 (5)	0,019 (6)	0,030 (7)	-0,007 (5)	0	0

6.5.3 Strukturbeschreibung und Diskussion

In dem Triiodid $(\text{CH}_3)_3\text{Si-R)}\text{I}_3$ fungiert das bereits im vorangehenden Kapitel beschriebene Molekülkation als Gegenion. Die beobachteten I-I-Abstände der drei

kristallographisch unterschiedlichen Iodlagen sind mit 2,924 und 2,918 Å (Tabelle 6.5.4) nahezu identisch. Mit einem Winkel von 176,9° weicht die Triiodid-Gruppe etwas von der Linearität ab. Eine derartige Konstellation wird auch bei Triiodiden mit großvolumigen Kationen, wie z.B. substituierten Ammoniumionen [93] oder Organometallionen [94], beobachtet. In den Kristallstrukturen der Alkalimetalltriiodide und des Ammoniumtriiodids [95 ,96] ist die Bindungsasymmetrie ausgeprägter. Die größte Differenz im Rahmen der Iod-Iod-Abstände zeigt das Ammoniumtriiodid mit 0,32 Å. Bezüglich des Molekülkations wurden für diese Kristallstruktur dieselben Ergebnisse gewonnen, wie unter Kapitel 6.4.3 beschrieben. Die Trimethylsilylgruppe des Kations ist röntgenographisch eindeutig bestimmt. Bei den hieran gebundenen Atomen kann nicht eindeutig zwischen den leichten Elementen C, N und O entschieden werden. Die Winkel und Abstandsverhältnisse innerhalb des Moleküls sind mit den Ergebnissen zu der Kristallstruktur von $\text{Na}((\text{CH}_3)_3\text{Si-R})\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5$ nahezu identisch. Das trigonal planar von Stickstoff umgebene Kohlenstoffatom der Lage C(3) weist mit 1,45 und 1,50 Å zwei elongierte Abstände zu Stickstoff auf. Die dritte Bindung (C(3)-N(2)) ist mit 1,30 Å deutlich kürzer. An diesen Abstand schließt sich eine weitere kurze Bindung ($d(\text{N}(2)-\text{N}(4)) = 1,27 \text{ Å}$) an. Nach diesen Befunden ist auch hier das Vorliegen eines substituierten Guanidiniumions kaum wahrscheinlich.

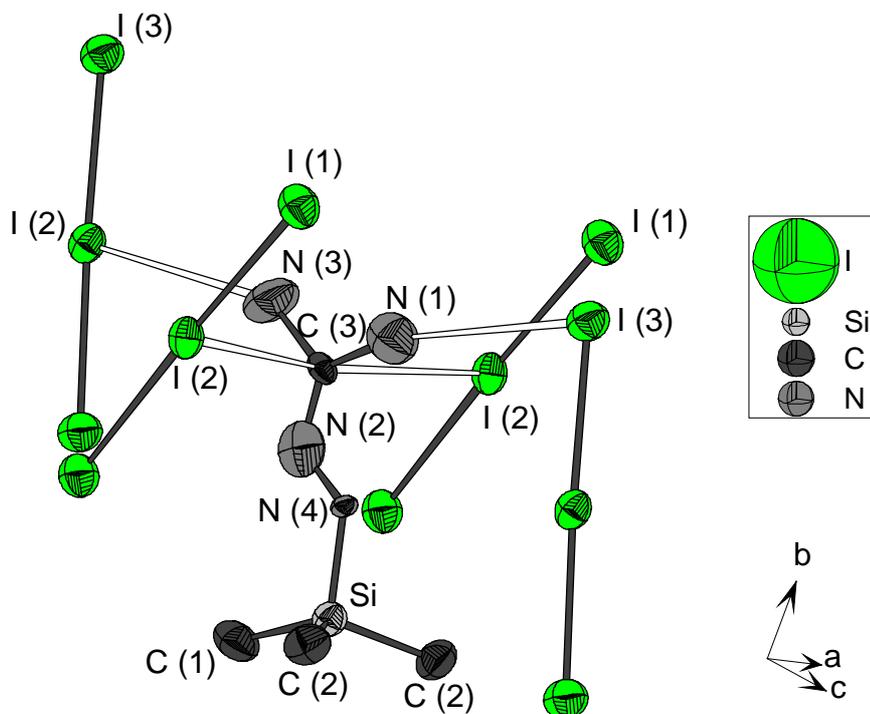


Abbildung 6.18: $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}_4$ -Molekülkation mit Triiodidionen-Umgebung

Die im vorangehenden Kapitel aufgestellten, geometrischen Betrachtungen zur Existenz eines Diamidinium-Kations gelten auch in diesem Fall.

Tabelle 6.5.4: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in der $(\text{CH}_3)_3\text{Si-R)}\text{I}_3$

Abstände (Å)			Winkel (°)	
I (2)	- I (1)	2,924 (1)	I (1) - I (2) - I (3)	176,90 (4)
	- I (3)	2,918 (1)		
	- C (3)	3,677 (8)		
	- N (4)	3,801 (6)		
I (3)	- N (1)	3,857 (6)		
Si	- C (1)	1,86 (2)	C - Si - C	3 · 114,2 (5)
	- C (2)	2 · 1,854 (8)	C - Si - N	3 · 103,1 (4) - 106,4 (7)
	- N (4)	1,752 (8)		
C (3)	- N (1)	1,45 (2)	N (1) - C (3) - N (2)	123 (1)
	- N (2)	1,30 (2)	N (2) - C (3) - N (3)	119 (1)
	- N (3)	1,50 (2)	N (1) - C (3) - N (3)	117 (1)
N (2)	- N (4)	1,27 (2)	C (3) - N (2) - N (4)	119 (1)
			N (2) - N (4) - Si	128,5 (9)

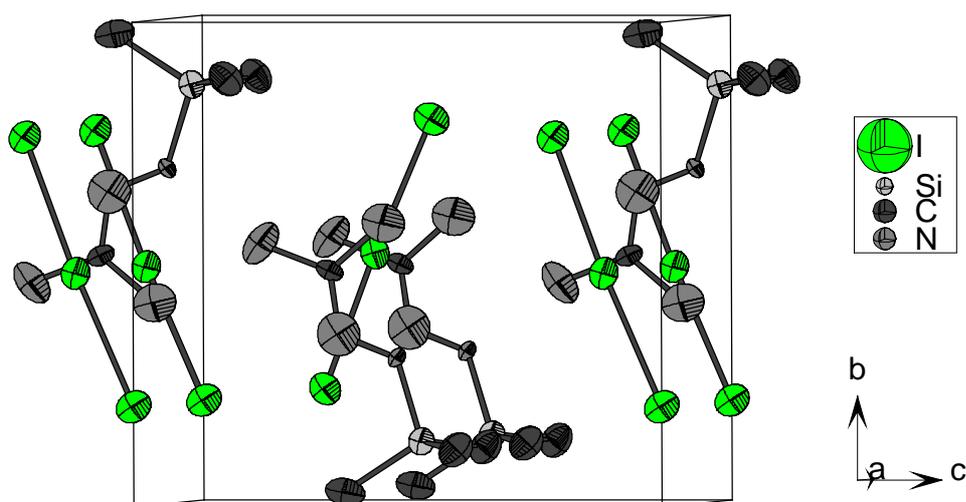


Abbildung 6.18: Inhalt der Elementarzelle von $(\text{CH}_3)_3\text{Si-R)}\text{I}_3$, Blickrichtung entlang $[1\ 0\ 0]$

In der Kristallstruktur von $(\text{CH}_3)_3\text{Si-R)}\text{I}_3$ sind die Molekülkationen von jeweils vier Triiodidionen umgeben (Abbildung 6.18). Die kürzesten Abstände sind zwischen Iod der Lage I(2) und dem Zentrum des trigonalen Prismas, Kohlenstoff der Lage C(3), zu beobachten (Tabelle 6.5.4). Die I(3)-N(1) und I(2)-N(4)-Kontakte liegen ebenfalls unter 3,9 Å. Im Gegensatz zur Kristallstruktur von $\text{Na}((\text{CH}_3)_3\text{Si-R)}\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5$ scheint damit die positive Ladung des Kations im Bereich der trigonal-planaren Gruppe lokalisiert zu sein. Ein Blick in die Kristallstruktur entlang [1 0 0] (Abbildung 6.19) zeigt die alternierend gestaffelte Anordnung dieser Gruppe des Kations mit den Triiodidionen.

6.6 Diskussion zur $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}_4$ -Baugruppe

Die Umsetzungen zu $\text{Na}((\text{CH}_3)_3\text{Si-R)}\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Si-R)}\text{I}_3$ waren nicht reproduzierbar, so daß keinerlei weitere Untersuchungen mit den Verbindungen durchgeführt werden konnten. Zur Herstellung dieser Verbindungen wurde der Rest einer Charge von Trimethylsilylazid verwendet, die nach den oben beschriebenen Präparationen für weitere Analysen nicht mehr zur Verfügung stand. Der Einsatz von frischem, kommerziell bezogenem Trimethylsilylazid lieferte in keinem Fall vergleichbare Reaktionsprodukte. Da die übrigen Edukte nicht variierten, ist davon auszugehen, daß durch die längere Lagerung der Restbestände von Trimethylsilylazid Abbauprodukte entstanden sind, welche die Reaktionen zu den oben beschriebenen Molekülkationen ermöglichten. Molekulare Azide wie $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ neigen, vor allem unter Lichteinfluß, zur Bildung von Nitrenen [1] unter N_2 -Abspaltung. Diese Radikale sind in der Lage, eine Fülle von Reaktionen auszulösen [97, 98]. In der Literatur sind kationische Fragmente hierbei nur als instabile Zwischenstufen zur Erläuterung von Reaktionsmechanismen zu finden. Der Entstehung von $(\text{CH}_3)_3\text{Si-R)}\text{I}_3$ muß eine Oxidation der eingesetzten Iodidionen aus BaI_2 vorausgegangen sein. Denkbar ist eine Redoxreaktion, die durch ein reaktives Nitren begünstigt, zur Bildung dieser Verbindung führt. Einen möglichen Mechanismus aufzustellen, fällt schwer, da zur Bildung beider Ionen eine Oxidation erfolgen muß. Abschließend ist zusammenzufassen, daß die exakte Zusammensetzung der kationischen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}_4$ -Einheit mit röntgenographischen Methoden nicht eindeutig zu bestimmen ist. In der Literatur ist ein Molekülkation mit der hier beobachteten Gestalt strukturell nicht erwähnt.

7. Solvate der Zinkhalogenide

Bei dem Versuch, weitere Zinkhalogenidazidverbindungen darzustellen, wurden die Zinkhalogenide ZnX_2 (mit $X = Cl, Br, I$) zusammen mit Thallium- bzw. den Alkalimetallaziden von Natrium- bis Cäsiumazid in Young-Hahn-Gefäßen vorgelegt. Anschließend wurde, wie unter Punkt 6.3.2 beschrieben, jeweils ein Lösungsmittel (Diethylenglykol-dimethylether oder Diethylentriamin) und Trimethylsilylazid an einer Vakuumapparatur aufkondensiert. Hierbei fielen die bereits beschriebenen Zinkiodidazide an. Die Umsetzungen von Zinkhalogeniden mit den schwereren Homologen der Alkalimetallazide waren erfolglos. Als Produkt fallen hierbei bisher strukturell noch nicht untersuchte Zinkhalogenidsolvate an. Diese Solvate unterscheiden sich durch den Grad der Abschirmung der Kationen durch Lösungsmittelmoleküle. Einige dieser Verbindungen konnten einkristallin isoliert und röntgenographisch untersucht werden. Sie werden im folgenden kurz vorgestellt.

7.1 $(ZnBr_2)_2 \cdot C_6H_{14}O_3$

7.1.2 Präparation

Aus Lösungen von Trimethylsilylazid mit einem Anteil von weniger als 5 Gew.% Diethylenglykol-dimethylether und Zinkbromid fällt bei Raumtemperatur $(ZnBr_2)_2 \cdot C_6H_{14}O_3$ einkristallin in säulenförmigen Kristallen an. Die Entstehung dieses Solvates wurde auch bei äquimolaren Einwaagen von NH_4N_3 bzw. CsN_3 mit Zinkbromid unter gleichen Versuchsbedingungen beobachtet. Die Präparation erfolgte, wie bereits unter Punkt 6.3.2 beschrieben, in Young-Hahn-Gefäßen an einer Vakuumapparatur. Da die Hydrolyseempfindlichkeit dieses Solvates mit der von Zinkbromid vergleichbar ist, fand die Handhabung des Produkts in einem Handschuhkasten unter Argonatmosphäre statt.

7.1.3 Röntgenographische Einkristallstrukturanalyse

Für die röntgenographische Analyse wird ein säulenförmiger Einkristall mit einer Länge von 0,5mm in eine Glaskapillare mit 0,3mm Innendurchmesser gebracht und

außerhalb des Handschuhkastens mittels einer widerstandsbeheizten Drahtschlinge zugeschmolzen. Die Reflexintensitäten wurden an einem Einkristalldiffraktometer mit CCD-Detektor (Nonius) aufgenommen. Die sehr breiten Reflexe zeigten oberhalb 20° in θ kaum Intensität. $(\text{ZnBr}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ kristallisiert orthorhombisch im azentrischen Raumgruppentyp $\text{Pna}2_1$. Auf Grund mangelnder Datensatzqualität ($R_{\text{int}} = 16,0\%$) war es nicht möglich, die Lagen der Wasserstoffatome zu ermitteln. Sämtliche Atome konnten mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern verfeinert werden. In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Strukturverfeinerung zusammengefasst.

Tabelle 7.1.1: Kristallographische und meßtechnische Daten der
Strukturbestimmung an $(\text{ZnBr}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$

Formel	$(\text{ZnBr}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{Pna}2_1$
Elementarzellenparameter	$a = 13,069 (3)\text{\AA}$, $b = 15,271 (3)\text{\AA}$, $c = 7,720 (2)\text{\AA}$
Formeleinheiten / EZ	4
Volumen der EZ	$1540,73 \text{\AA}^3$
Kristallform	farblose Säule
Diffraktometer	κ -CCD (Nonius)
Scan-Typ; Detektorabstand; θ -Offset; Completeness	ϕ -Scans; 35mm; 0° ;
Strahlung	Mo- $\text{K}\alpha$
Monochromator	Graphit
Meßbereich (2θ min.; max.)	4; 43,84
Reflexbereich h, k, l	± 13 , ± 16 , ± 7
Korrekturen	keine
Zahl der gem. Reflexe	6433
Zahl der unab. Reflexe ($F_o > 4\sigma$)	1821 (862)
Interner R-Wert	16,0%
Strukturlösung/-verfeinerung	SHELXS 86 (direkte Methoden), SHELXL 93
Zahl verfeinerter Parameter	136
Reflexe / Parameter	13,4
wR2 (F^2)	12,3%
R1 ($F_o > 4\sigma F_o$; alle F_o)	5,8%; 16,3%
Goof	0,951
Max./min. Restelektronendichte	$0,67 \text{ e/\AA}^3$ (d (C) = $0,9 \text{\AA}$), $-0,76 \text{ e/\AA}^3$

Tabelle 7.1.2: Lage- und äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} in \AA^2 ($U_{eq} = 1/3 \sum \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$) von $(\text{ZnBr}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Br (1)	0,15984 (6)	0,31698 (5)	0,25312 (7)	0,0648 (3)
Br (2)	0,42746 (4)	0,30348 (4)	0,0087 (4)	0,0671 (2)
Br (3)	0,26897 (5)	0,52678 (4)	0,0136 (4)	0,0854 (3)
Br (4)	0,16002 (5)	0,31922 (6)	0,76277 (7)	0,06489 (3)
Zn (1)	0,23045 (4)	0,38772 (4)	0,5071 (4)	0,0534 (2)
Zn (2)	0,26849 (4)	0,37373 (4)	0,0086 (4)	0,0558 (2)
O (1)	0,1426 (3)	0,5034 (2)	0,522 (1)	0,082 (2)
O (2)	0,6604 (3)	0,5093 (2)	0,9747 (7)	0,074 (2)
O (3)	0,3737 (2)	0,3237 (2)	0,5380 (6)	0,052 (1)
C (1)	0,0326 (5)	0,5086 (5)	0,497 (2)	0,109 (3)
C (2)	0,1958 (5)	0,5788 (4)	0,551 (1)	0,095 (4)
C (3)	0,3015 (4)	0,5758 (4)	0,485 (2)	0,083 (3)
C (4)	0,5627 (5)	0,5298 (5)	0,057 (1)	0,096 (4)
C (5)	0,4648 (4)	0,3770 (4)	0,480 (1)	0,072 (3)
C (6)	0,1099 (4)	0,7320 (4)	0,021 (2)	0,081 (2)

Tabelle 7.1.3: Parameter der anisotropen thermischen Auslenkung U_{ij} in \AA^2 entsprechend $\exp(-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + \dots + 2 U_{12} h k a^* b^*))$ von $(\text{ZnBr}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br (1)	0,0662 (4)	0,0770 (5)	0,0513 (4)	-0,0083 (5)	0,0142 (4)	-0,0333 (5)
Br (2)	0,0491 (3)	0,0676 (4)	0,0846 (4)	0,004 (2)	-0,001 (2)	0,0022 (3)
Br (3)	0,0803 (4)	0,0610 (4)	0,1150 (5)	-0,004 (2)	-0,008 (2)	0,0023 (3)
Br (4)	0,0420 (4)	0,1035 (6)	0,0491 (4)	-0,0041 (6)	0,0105 (4)	0,0047 (5)
Zn (1)	0,0485 (3)	0,0576 (5)	0,0542 (4)	-0,003 (2)	0,006 (1)	-0,0018 (4)
Zn (2)	0,0477 (3)	0,0637 (5)	0,0561 (4)	-0,006 (2)	-0,002 (2)	0,0000 (4)
O (1)	0,082 (3)	0,080 (3)	0,084 (3)	0,026 (6)	0,011 (7)	0,008 (2)
O (2)	0,082 (3)	0,063 (3)	0,076 (4)	0,003 (3)	0,001 (3)	-0,004 (2)
O (3)	0,047 (2)	0,051 (3)	0,057 (3)	-0,001 (3)	-0,015 (3)	-0,006 (2)
C (1)	0,089 (5)	0,149 (7)	0,091 (5)	-0,01 (2)	0,031 (9)	0,030 (4)
C (2)	0,099 (5)	0,064 (5)	0,121 (8)	-0,016 (5)	-0,013 (6)	0,031 (4)
C (3)	0,097 (5)	0,057 (4)	0,096 (5)	-0,013 (7)	-0,008 (7)	0,004 (4)
C (4)	0,065 (4)	0,074 (5)	0,15 (1)	0,008 (6)	0,009 (5)	-0,020 (4)
C (5)	0,054 (4)	0,087 (5)	0,074 (5)	0,005 (6)	-0,016 (5)	-0,021 (4)
C (6)	0,093 (4)	0,063 (4)	0,087 (4)	-0,034 (8)	-0,045 (8)	-0,014 (4)

7.1.4 Strukturbeschreibung

In der Kristallstruktur von $(\text{ZnBr}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ treten zwei Zinklagen mit unterschiedlichen Umgebungen auf. Zink der Lage Zn (1) ist fünffach an zwei Bromidionen und drei Sauerstoffatome eines Diethylenglycol-dimethylether-Moleküls gebunden. Das so gebildete trigonal bipyramidale Polyeder ist durch die Ethermolekülsymmetrie stark verzerrt. Zink der Lage Zn(2) ist tetraedrisch von vier Bromidionen koordiniert.

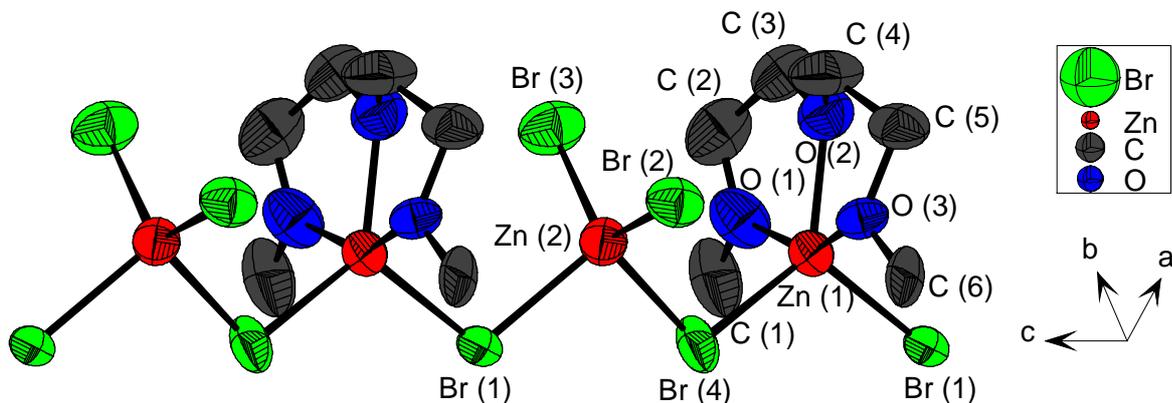


Abbildung 7.1: Anionen und Molekülkoordination um Zink und Polyederverbrückung über Bromidionen in $(\text{ZnBr}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ entlang $[0\ 0\ 1]$

Die Unterschiede in den Zn-Br-Abständen sind durch die verbrückende Funktion einiger Bromidionen bedingt. Auch hier weisen die terminalen Halogenidionen deutlich kürzere Abstände zu Zink auf als die verbrückenden Atome (Tabelle 7.1.4). Die beiden Koordinationspolyeder um Zink werden über jeweils zwei Ecken (Br(1) und Br(4)) zu endlosen Ketten entlang der kristallographischen c-Achse verknüpft. Die Anordnung der Zn-Baugruppen ist alternierend, wobei lageäquivalente Atome durch eine Translationsperiode voneinander getrennt sind. Die Solvensmoleküle liegen somit gestaffelt hintereinander.

Benachbarte Stränge sind um 90 bzw. 180° gegeneinander gedreht und in der a-b-Ebene um eine halbe Translationsperiode in $[0\ 0\ 1]$ verschoben. Abbildung 7.2 zeigt abschließend den erweiterten Inhalt der Elementarzelle. Die endlosen Ketten sind in Form einer verzerrt hexagonalen Stabpackung parallel zu $[0\ 0\ 1]$ angeordnet.

Tabelle 7.1.4: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in $(\text{ZnBr}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$

		Abstände (Å)		Winkel (°)	
Zn (1)	- Br (1)	2,421 (3)	Br (1) - Zn (1) - Br (4)	108,9 (1)	
	- Br (4)	2,415 (3)	O (1) - Zn (1) - O (2)	75,1 (1)	
	- O (1)	2,109 (4)	O (2) - Zn (1) - O (3)	76,3 (1)	
	- O (2)	2,138 (4)	Br (1) - Zn (1) - O (2)	119,2 (2)	
	- O (3)	2,125 (3)	Br (4) - Zn (1) - O (2)	131,9 (2)	
Zn (2)	- Br (1)	2,516 (2)	Br (1) - Zn (2) - Br (4)	97,7 (1)	
	- Br (2)	2,338 (1)	Br (2) - Zn (2) - Br (3)	117,2 (1)	
	- Br (3)	2,338 (1)	Br (2) - Zn (2) - Br (4)	110,5 (1)	
	- Br (4)	2,510 (2)	Br (3) - Zn (2) - Br (4)	110,2 (1)	
			Br (1) - Zn (2) - Br (3)	109,5 (1)	
			Br (1) - Zn (2) - Br (2)	110,0 (1)	
O (1)	- C (1)	1,453 (7)	C (1) - O (1) - C (2)	118,7 (5)	
	- C (2)	1,365 (8)	O (1) - C (2) - C (3)	113,0 (6)	
O (2)	- C (3)	1,394 (7)	C (2) - C (3) - O (2)	112,5 (5)	
	- C (4)	1,460 (8)	C (3) - O (2) - C (4)	119,3 (5)	
O (3)	- C (5)	1,511 (7)	O (2) - C (4) - C (5)	103,2 (5)	
	- C (6)	1,424 (7)	C (4) - C (5) - O (3)	101,1 (5)	
C (2)	- C (3)	1,475 (9)	C (5) - O (3) - C (6)	112,6 (4)	
C (4)	- C (5)	1,58 (1)			

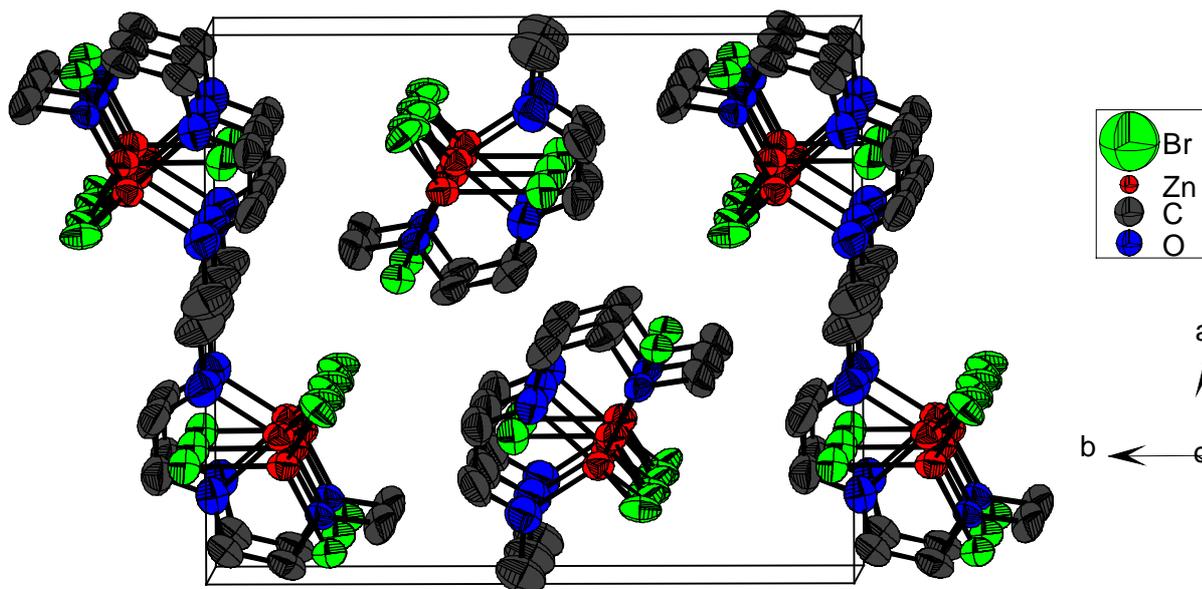


Abbildung 7.2: Inhalt der Elementarzelle von $(\text{ZnBr}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$

7.2 $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$

7.2.1 Präparation

Aus Lösungen von Trimethylsilylazid mit einem Anteil über 5 Gew.% Diethylenglycol-dimethylether und Zinkbromid fällt bei Raumtemperatur $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ einkristallin an. Die Präparation erfolgte, wie bereits unter Punkt 6.3.2 beschrieben, in Young-Hahn-Gefäßen an einer Vakuumapparatur. Die Hydrolyseneigung dieses Solvates ist wiederum der von Zinkbromid vergleichbar. Die Handhabung des Produkts fand daher in einem Handschuhkasten unter Argonatmosphäre statt.

7.2.2 Röntgenographische Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch im Raumgruppentyp Pnma . Die Statistik der normalisierten Strukturfaktoren deutet bereits auf die Zentrosymmetrie. Des weiteren zeigen sich für die Strukturverfeinerung im azentrischen Raumgruppentyp $\text{Pna}2_1$ zum Teil unsinnige Abstände innerhalb des Solvatmoleküls. Die Schwingungsellipsoide einiger Solvatome besitzen kein positives Volumen („non positive definite“) und auch die Verfeinerung als Inversionszwilling (Flack-X-

Parameter von etwa 0,5) ergibt keine deutliche Verbesserung des Strukturmodells bzw. der Gütefaktoren. Die Wasserstofflagen wurden durch eine Differenzfouriersynthese ermittelt und anschließend mit den Kohlenstoffatomen als starre CH₃- bzw. CH₂-Gruppen verfeinert. Die kristallographischen und meßtechnischen Daten sowie die Ergebnisse der Strukturverfeinerung sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt.

Tabelle 7.2.1: Kristallographische und meßtechnische Daten der
Strukturbestimmung an ZnBr₂ · C₆H₁₄O₃

Formel	ZnBr ₂ · C ₆ H ₁₄ O ₃
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	Pnma (Nr.63)
Elementarzellenparameter (Standardabweichung in Klammern)	a = 13,521 (3)Å, b = 10,025 (2)Å, c = 8,848 (2)Å
Volumen der EZ	1199,3 Å ³
Formeleinheiten / Elementarzelle	4
Kristallform	Farblose Säule
Diffraktometer	CAD 4 (Nonius)
Strahlung	Mo-Kα
Monochromator	Graphit
Meßbereich (2θ min.; max.)	4; 49,92
Reflexbereich h, k, l	±16, ±11, ±10; +h, +k, +l; -h, -k, -l
Scan-Typ	ω/2θ
Messtemperatur	20°C
Linearer Absorptionskoeffizient	8,68 mm ⁻¹
Zahl der gem. Reflexe	2499
Zahl der unab. Reflexe (Fo > 4σ)	1115 (496)
Interner R-Wert	5,6%
Goof	0,904
Strukturlösung/-verfeinerung	SHELXS 86 (direkte Methoden), SHELXL 93
Zahl der verfeinerten Parameter	82
Reflexe / Parameter	13,6
wR2 (Fo ²)	9,7%
R1 (Fo > 4σ Fo; alle Fo)	4,6%; 12,5%
Restelektronendichte max., min.	0,43 e/Å ³ (d (Br) = 1,1 Å), -0,41 e/Å ³

Tabelle 7.2.2: Lage- und äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} in \AA^2 ($U_{eq} = 1/3 \sum \sum U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$) von $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Br (1)	0,92812 (8)	¼	0,7759 (2)	0,0739 (5)
Br (2)	0,90676 (8)	¼	0,2377 (2)	0,0820 (5)
Zn (1)	0,83425 (7)	¼	0,9979 (2)	0,0499 (4)
Zn (2)	0,26849 (4)	0,37373 (4)	0,0086 (4)	0,0558 (2)
O (1)	0,6813 (4)	¼	0,032 (1)	0,081 (3)
O (2)	0,7860 (4)	0,4558 (5)	0,9705 (8)	0,085 (2)
C (1)	0,6293 (5)	0,372 (1)	0,004 (1)	0,107 (3)
H (11)	0,571	0,377	0,066	0,128
H (12)	0,609	0,378	0,899	0,128
C (2)	0,6973 (9)	0,482 (1)	0,041 (1)	0,110 (4)
H (21)	0,671	0,566	0,005	0,132
H (22)	0,707	0,488	0,149	0,132
C (3)	0,8568 (6)	0,9388 (7)	0,987 (1)	0,133 (4)
H (31)	0,913	0,957	0,925	0,200
H (32)	0,827	0,856	0,957	0,200
H (33)	0,877	0,933	0,002	0,200

Tabelle 7.2.3: Parameter der anisotropen thermischen Auslenkung U_{ij} in \AA^2 entsprechend $\exp(-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + \dots + 2 U_{12} h k a^* b^*))$ von $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Br (1)	0,0745 (6)	0,0738 (9)	0,073 (1)	0	0,0168 (8)	0
Br (2)	0,0844 (8)	0,094 (1)	0,068 (1)	0	-0,0225 (8)	0
Zn (1)	0,0444 (6)	0,0456 (5)	0,0599 (9)	0	-0,0041 (6)	0
O (1)	0,040 (4)	0,103 (5)	0,101 (8)	0	0,008 (4)	0
O (2)	0,079 (3)	0,050 (3)	0,125 (6)	-0,007 (4)	-0,002 (4)	0,016 (3)
C (1)	0,056 (5)	0,167 (9)	0,099 (9)	0,000 (9)	0,008 (5)	0,061 (6)
C (2)	0,129 (8)	0,091 (6)	0,11 (1)	-0,004 (7)	0,022 (7)	0,060 (6)
C (3)	0,15 (1)	0,048 (4)	0,20 (1)	0,021 (8)	-0,027 (9)	0,024 (5)

7.2.3 Strukturbeschreibung

In der Kristallstruktur von $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ ist Zink fñnfach von zwei Bromidionen und den Sauerstoffatomen eines Diethylglycol-dimethylether-Moleküls umgeben (Abbildung 7.3). Die Summenformel der Verbindung läßt bereits erkennen, daß $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ monomer im Kristallverband vorliegt.

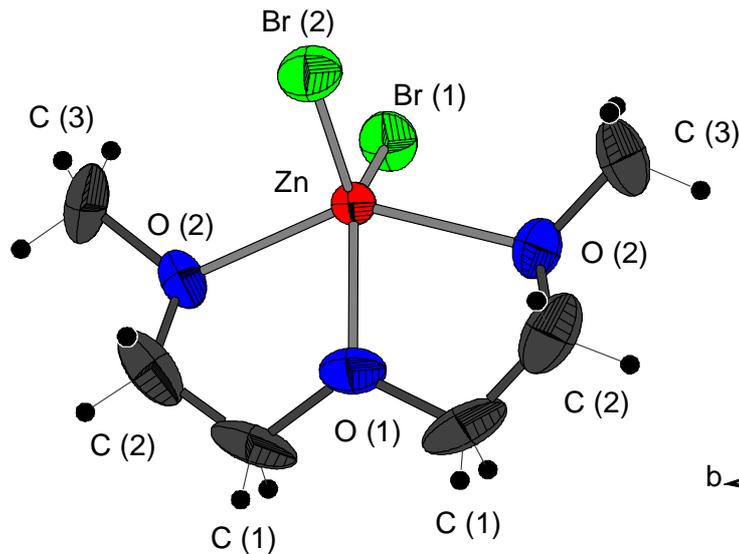
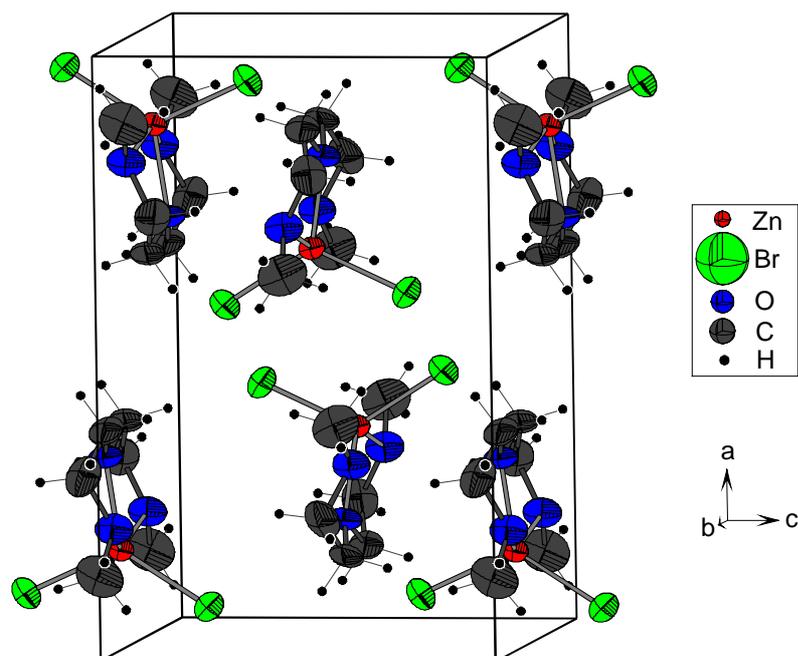


Abbildung 7.3: Zinkumgebung in $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$

Die Bindungslängen von Zink zu den beiden Bromidionen unterschiedlicher Lagen sind somit äquidistant, da sie keine verbrückende Funktion erfüllen. Die Beträge der Zn-Br-Bindungen sind mit den entsprechenden Bindungslängen von Zink zu endständig angeordneten Bromidionen in $(\text{ZnBr}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ identisch.

Benachbarte $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ - Moleküle sind jeweils um 180° gegeneinander gedreht. Abbildung 7.4 zeigt abschließend den Inhalt der Elementarzelle.

Abbildung 7.4: Inhalt der Elementarzelle von $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ Tabelle 7.2.4: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$

		Abstände (Å)	Winkel (°)	
Zn	- Br (1)	2,338 (2)	Br (1) - Zn - Br (2)	122,3 (1)
	- Br (2)	2,337 (2)	O (1) - Zn - O (2)	2 · 73,7 (1)
	- O (1)	2,089 (6)	O (2) - Zn - O (2)	142,7 (3)
	- O (2)	2 · 2,177 (5)	Br (1) - Zn - O (1)	131,1 (3)
			Br (2) - Zn - O (1)	106,6 (3)
O (1)	- C (1)	2 · 1,435 (9)	C (1) - O (1) - C (1)	117 (1)
O (2)	- C (2)	1,38 (1)	O (1) - C (1) - C (2)	107,1 (6)
	- C (3)	1,433 (7)	C (1) - C (2) - O (2)	107,7 (8)
			C (2) - O (2) - C (3)	113,4 (8)
C (1)	- H (11)	0,970 (8)	H (11) - C (1) - H (12)	108,5 (7)
	- H (12)	0,97 (1)	O (1) - C (1) - H (11)/H (12)	2 · 110 (1)
			H (11)/H (12) - C (1) - C (2)	2 · 110 (1)
C (2)	- H (21)	0,970 (9)	H (21) - C (2) - H (22)	108 (1)
	- H (22)	0,97 (1)	O (2) - C (2) - H (21)/H (22)	2 · 110 (1)
			H (21)/H (22) - C (2) - C (1)	2 · 110 (1)
C (3)	- H (3X)	3 · 0,96	Winkel unter H-Beteiligung	6 · 109,5

7.3 $ZnI_2 \cdot 2 C_4H_{13}N_3$

7.3.1 Präparation

Aus Lösungen von Trimethylsilylazid, Diethylentriamin und Zinkiodid in unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen fällt bei Raumtemperatur $ZnI_2 \cdot 2 C_4H_{13}N_3$ in Form dünner Plättchen einkristallin an. Die Präparation erfolgte, wie bereits unter Punkt 6.3.2 beschrieben, in Young-Hahn-Gefäßen an einer Vakuumapparatur. Die Hydrolyseneigung dieses Solvates ist der von Zinkiodid vergleichbar. Die Handhabung des Produkts fand daher in einem Handschuhkasten unter Argonatmosphäre statt.

7.3.2 Röntgenographische Einkristallstrukturanalyse

$ZnI_2 \cdot 2 C_4H_{13}N_3$ kristallisiert monoklin im Raumgruppentyp $P2_1/c$. Die Lagen der Iod-, Zink- und Stickstoffatome wurden mit direkten Methoden ermittelt. Die Kohlenstofflagen wurden mittels Differenzfouriersynthese bestimmt. Nach der anisotropen Verfeinerung der thermischen Auslenkungsparameter sämtlicher Atome konnten die Wasserstofflagen, ebenfalls mittels Differenzfouriersynthese, bestimmt und ohne Restriktionen verfeinert werden.

Die kristallographischen und meßtechnischen Daten sowie die Ergebnisse der Strukturverfeinerung sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt.

Tabelle 7.3.1: Kristallographische und meßtechnische Daten der
Strukturbestimmung an $\text{ZnI}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$

Formel	$\text{ZnI}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Elementarzellenparameter	$a = 9,920 (2) \text{Å}$, $b = 14,850 (3) \text{Å}$, $c = 12,230 (3) \text{Å}$, $\beta = 99.96 (3)^\circ$
Formeleinheiten / Elementarzelle	4
Volumen der EZ	1774Å^3
Kristallform	farblose Nadel
Diffraktometer	MACH 3 (Nonius)
Abtastung	$\omega/2\theta$
Strahlung	Mo-K α
Meßbereich (2θ min.; max.)	6; 53,6
Reflexbereich h, k, l	12, 18, 15; $\pm h$ k l ; $\pm h$ -k -l
Korrekturen	(PSI-Scans) empirisch
Zahl der gem. Reflexe	8150
Zahl der unab. Reflexe ($F_o > 4\sigma$)	3740 (1998)
Interner R-Wert	8,2 %
Strukturlösung/-verfeinerung	SHELXS 86 (direkte Methoden), SHELXL 93
Zahl der verfeinerten Parameter	160
Reflexe / Parameter	23
wR2 (F_o^2)	7,7%
R1 ($F_o > 4\sigma F_o$; alle F_o)	4,5; 12,3 %
Restelektronendichte max., min.	0,82 e/Å ³ (d (I) = 0,9 Å), -0,53 e/Å ³

Tabelle 7.3.2: Lage- und äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} in \AA^2 ($U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$) von $\text{ZnI}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$

Atom	x	y	z	U_{eq}
I (1)	0,16582 (5)	0,18221 (3)	0,48499 (4)	0,0490 (1)
I (2)	0,30689 (5)	0,60314 (3)	0,63237 (4)	0,0528 (2)
Zn	0,27078 (7)	0,91891 (5)	0,73447 (6)	0,0365 (2)
N (1)	0,1368 (6)	0,8025 (4)	0,7489 (6)	0,048 (2)
H (1)	0,079 (7)	0,800 (5)	0,687 (6)	0,057
H (2)	0,179 (7)	0,751 (4)	0,766 (6)	0,057
N (2)	0,1392 (6)	0,9746 (4)	0,8377 (5)	0,049 (2)
H (3)	0,166 (8)	0,966 (6)	0,896 (6)	0,059
N (3)	0,3320 (6)	0,0633 (5)	0,7361 (6)	0,047 (2)
H (4)	0,309 (7)	0,086 (5)	0,665 (6)	0,056
H (5)	0,397 (7)	0,066 (6)	0,747 (7)	0,056
N (4)	0,4485 (7)	0,8911 (5)	0,8668 (6)	0,059 (2)
H (6)	0,493 (8)	0,938 (5)	0,892 (7)	0,071
H (7)	0,419 (8)	0,874 (5)	0,926 (6)	0,071
N (5)	0,4062 (7)	0,8530 (4)	0,6414 (6)	0,054 (2)
H (8)	0,392 (8)	0,803 (5)	0,642 (7)	0,065
N (6)	0,1635 (7)	0,9402 (4)	0,5609 (5)	0,053 (2)
H (9)	0,075 (8)	0,919 (5)	0,554 (6)	0,063
H (10)	0,156 (7)	0,995 (5)	0,541 (6)	0,063
C (1)	0,0462 (8)	0,8233 (6)	0,8290 (7)	0,057 (2)
H (11)	0,096 (8)	0,809 (5)	0,901 (6)	0,068
H (12)	0,962 (8)	0,789 (5)	0,814 (6)	0,068
C (2)	0,0127 (8)	0,9225 (6)	0,8217 (8)	0,059 (2)
H (13)	0,959 (8)	0,932 (5)	0,751 (7)	0,071
H (14)	0,957 (8)	0,934 (5)	0,874 (6)	0,071
C (3)	0,1229 (8)	0,0713 (5)	0,8143 (8)	0,062 (2)
H (15)	0,073 (8)	0,100 (5)	0,848 (7)	0,074
H (16)	0,059 (8)	0,085 (5)	0,721 (7)	0,074
C (4)	0,2645 (9)	0,1104 (6)	0,8165 (9)	0,070 (3)
H (17)	0,331 (8)	0,100 (5)	0,899 (7)	0,084
H (18)	0,260 (8)	0,168 (6)	0,793 (7)	0,084
C (5)	0,5415 (9)	0,8321 (6)	0,822 (1)	0,078 (3)
H (19)	0,516 (9)	0,777 (6)	0,833 (8)	0,093
H (20)	0,629 (9)	0,837 (6)	0,860 (7)	0,093
C (6)	0,5470 (8)	0,8564 (7)	0,7063 (9)	0,071 (3)
H (21)	0,577 (8)	0,920 (5)	0,696 (7)	0,085
H (22)	0,587 (8)	0,802 (5)	0,665 (7)	0,085
C (7)	0,385 (1)	0,8901 (6)	0,5285 (8)	0,074 (3)
H (23)	0,458 (8)	0,865 (5)	0,473 (6)	0,089
H (24)	0,428 (9)	0,948 (6)	0,535 (7)	0,089
C (8)	0,238 (1)	0,8923 (7)	0,4851 (7)	0,075 (3)
H (25)	0,194 (8)	0,816 (6)	0,486 (6)	0,090
H (26)	0,203 (9)	0,900 (6)	0,416 (7)	0,090

Tabelle 7.3.3: Parameter der anisotropen thermischen Auslenkung U_{ij} in \AA^2 entsprechend $\exp(-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + \dots + 2 U_{12} h k a^* b^*))$ von $\text{ZnI}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
I (1)	0,0499 (3)	0,0470 (3)	0,0489 (3)	0,0068 (2)	0,0047 (2)	-0,0073 (2)
I (2)	0,0488 (3)	0,0537 (3)	0,0541 (3)	-0,0027 (2)	0,0039 (2)	0,0034 (2)
Zn	0,0349 (4)	0,0361 (4)	0,0391 (4)	0,0010 (4)	0,0083 (3)	0,0036 (3)
N (1)	0,048 (4)	0,040 (3)	0,057 (4)	0,005 (3)	0,016 (3)	0,001 (3)
N (2)	0,047 (4)	0,053 (4)	0,047 (4)	-0,003 (3)	0,009 (3)	0,009 (3)
N (3)	0,048 (3)	0,045 (3)	0,044 (4)	-0,004 (3)	-0,002 (4)	-0,003 (3)
N (4)	0,049 (4)	0,070 (5)	0,057 (4)	0,016 (4)	0,006 (3)	0,013 (3)
N (5)	0,059 (4)	0,048 (3)	0,062 (4)	-0,008 (4)	0,031 (3)	-0,006 (3)
N (6)	0,057 (4)	0,042 (4)	0,053 (4)	0,009 (3)	-0,006 (3)	-0,016 (3)
C (1)	0,055 (5)	0,062 (5)	0,058 (5)	0,009 (4)	0,020 (4)	-0,008 (4)
C (2)	0,039 (4)	0,077 (6)	0,066 (6)	-0,010 (5)	0,021 (4)	0,002 (4)
C (3)	0,051 (5)	0,050 (5)	0,089 (7)	-0,009 (4)	0,025 (5)	0,018 (4)
C (4)	0,067 (5)	0,046 (5)	0,098 (7)	-0,021 (5)	0,015 (5)	-0,001 (4)
C (5)	0,049 (5)	0,065 (6)	0,116 (9)	0,018 (6)	0,007 (6)	0,027 (4)
C (6)	0,047 (5)	0,072 (6)	0,100 (8)	-0,015 (6)	0,032 (5)	0,006 (4)
C (7)	0,100 (8)	0,075 (6)	0,060 (6)	0,002 (5)	0,048 (6)	-0,006 (5)
C (8)	0,109 (8)	0,086 (7)	0,032 (4)	-0,005 (5)	0,018 (5)	-0,013 (6)

7.3.3. Strukturbeschreibung

In der Kristallstruktur von $\text{ZnI}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$ ist Zink verzerrt oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen zweier Diethylentriamin-Moleküle umgeben (Abbildung 7.5). Die Zinkatome sind vollständig von Solvensmolekülen umhüllt. Das Ionenpaar $\text{Zn}^{2+} - \text{I}^-$ liegt daher getrennt vor. Die beiden Solvens-Moleküle sind nahezu senkrecht zueinander angeordnet. Diese Konformation und der Mittelwert der Zn-N-Abstände von 2,19 \AA (Tabelle 7.3.4) entspricht den Zinkumgebungen in Bis(diethylentriamin)zinkdibromid Monohydrat [99] und Bis(diethylentriamin)zinkdinitrat [100].

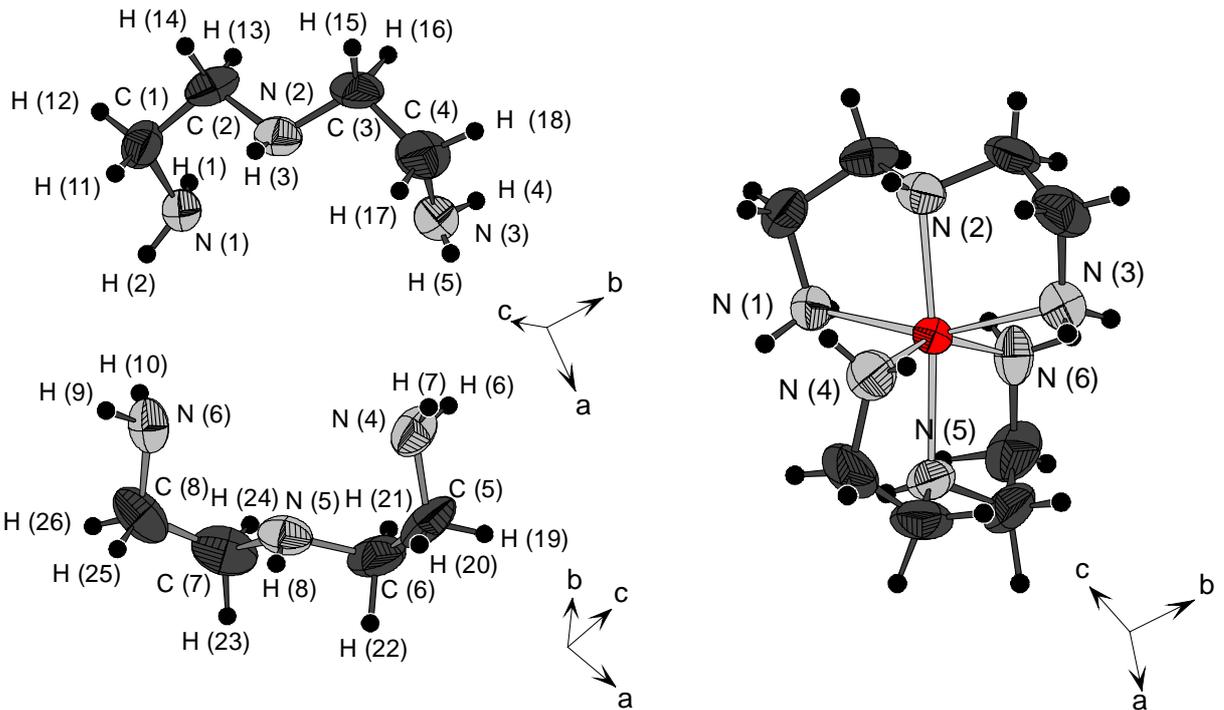


Abbildung 7.5: Konformation der Aminmoleküle und Zinkumgebung in $\text{ZnI}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$

Zink und Iod der Lage I(2) bilden eine bienenwabenhörmige Struktur innerhalb der a-b-Ebene (Abbildung 7.6). Die Abfolge der Zink- bzw. Iodsichten alterniert in Richtung [0 0 1]. Aufgrund dieser Packung ist jedes Ion tetraedrisch von Gegenionen umgeben. Iod der Lage I(1) besetzt (stark azentrisch) Oktaederlücken zwischen den Zinkatomen.

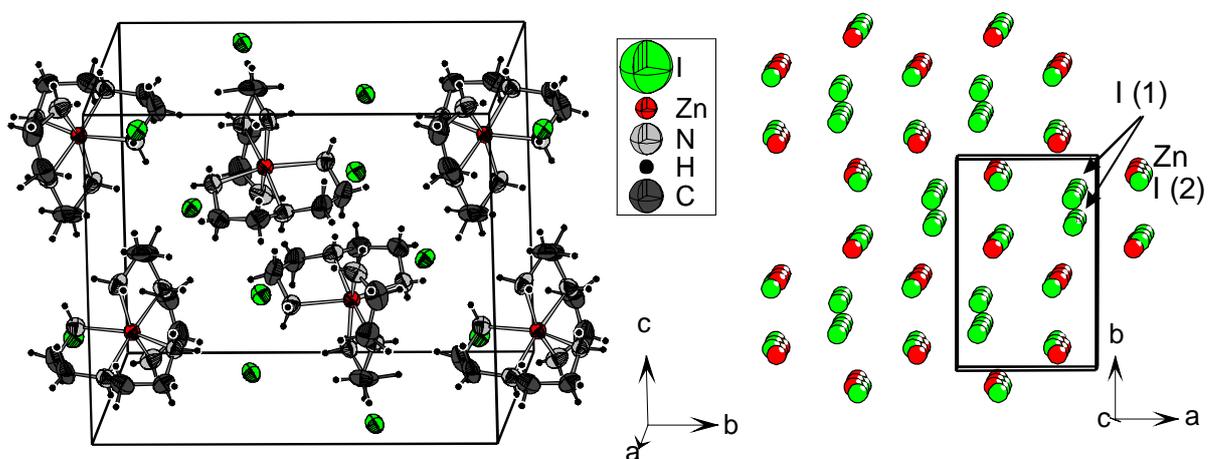


Abbildung 7.6: Inhalt der Elementarzelle von $\text{ZnI}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$ und Ionenpackung entlang [0 0 1]

Tabelle 7.3.4: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in $\text{ZnI}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$

		Abstände (Å)	Winkel (°)	
Zn	- N (1)	2,206 (6)	N (1) - Zn - N (3)	157,0 (2)
	- N (2)	2,134 (6)	N (2) - Zn - N (5)	174,8 (3)
	- N (3)	2,227 (7)	N (4) - Zn - N (6)	155,7 (3)
	- N (4)	2,216 (6)	N (1) - Zn - N (2)	79,5 (2)
	- N (5)	2,141 (6)	N (3) - Zn - N (4)	89,5 (2)
	- N (6)	2,227 (6)	N (5) - Zn - N (6)	78,4 (3)
N (1)	- C (1)	1,473 (9)	H (1) - N (1) - H (2)	113 (7)
	- H (1)	0,87 (7)	H (1) - N (1) - C (1)	102 (5)
	- H (2)	0,88 (6)	H (2) - N (1) - C (1)	111 (5)
N (2)	- C (2)	1,46 (1)	C (2) - N (2) - C (3)	115,5 (6)
	- C (3)	1,47 (1)	H (3) - N (2) - C (2)	101 (7)
	- H (3)	0,73 (7)	H (3) - N (2) - C (3)	112 (7)
N (3)	- C (4)	1,46 (1)	H (4) - N (3) - H (5)	104 (9)
	- H (4)	0,92 (7)	H (4) - N (3) - C (4)	113 (4)
	- H (5)	0,63 (7)	H (5) - N (3) - C (4)	114 (8)
N (4)	- C (5)	1,45 (1)	H (6) - N (4) - H (7)	100 (8)
	- H (6)	0,87 (7)	H (6) - N (4) - C (5)	108 (5)
	- H (7)	0,86 (8)	H (7) - N (4) - C (5)	119 (5)
N (5)	- C (6)	1,48 (1)	C (6) - N (5) - C (7)	117,2 (7)
	- C (7)	1,47 (1)	H (8) - N (5) - C (6)	101 (6)
	- H (8)	0,76 (7)	H (8) - N (5) - C (7)	112 (6)
N (6)	- C (8)	1,46 (1)	H (9) - N (6) - H (10)	106 (6)
	- H (9)	0,92 (7)	H (9) - N (4) - C (8)	111 (4)
	- H (10)	0,90 (8)	H (10) - N (4) - C (8)	109 (5)
C	- C	4 · 1,47 (1) - 1,52 (1), $\emptyset = 1,49 (1)$		
C	- H	16 · 0,82 (8) - 1,23 (8), $\emptyset = 0,99 (8)$		

8. Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchungen an Thalliumhalogenidaziden (Kapitel 5.1) der Summenformel Tl_2XN_3 (mit $X = Cl, Br$) zeigen, gemeinsam mit den vorangegangenen Arbeiten von *Peters* [5, 25] zu den isotyp kristallisierenden Alkalimetallhalogenidaziden des Rubidiums und Cäsiums, die große Variabilität dieses Strukturtyps hinsichtlich des Einbaus unterschiedlicher Halogenidionen auf. Im Rahmen der Untersuchungen an Alkalimetallhalogenidaziden wurde die Bildung chloridischer Verbindungen nicht beobachtet. Daher wurde geschlossen, daß die azidische Teilstruktur eine weitere Kontraktion, durch den Einbau von Chloridionen bedingt, nicht zuläßt. Die Ergebnisse im Falle des Thalliumchloridazids weisen hingegen in die gegenteilige Richtung. Die intermolekularen Azidionenabstände sind gegenüber Thalliumazid in der tetragonalen Ebene um 6% (0,18 Å) verkürzt. Anhand des Neutronenbeugungsexperiments an Tl_2ClN_3 konnten der Raumgruppentyp P4/mbm bestätigt und die Orientierungsfehlordnung der Azidionen in der tetragonalen Ebene (Raumgruppentyp P4/mmm) ausgeschlossen werden.

Die ramanspektroskopischen Untersuchungen an Tl_2ClN_3 und TlN_3 zeigen, daß die Bindungsverhältnisse im Vergleich zu den entsprechenden Alkalimetallverbindungen, trotz der linear-symmetrischen Struktur der Azidionen durch kovalente Anteile geprägt sind. Es ist daher zu vermuten, daß eine derartige Kontraktion der azidischen Teilstruktur nur für Thalliumhalogenidazide möglich ist und die entsprechenden rein ionogenen Alkalimetallchloridazide nicht synthetisiert werden können. Eine sinnvolle Weiterführung ist die Synthese des Thalliumiodidazids, die im Rahmen dieser Arbeit aus wässrigen, methanolischen und ethanolischen Lösungen nicht möglich war. Hier könnte auf Ammoniak als Lösungsmittel ausgewichen werden. Des weiteren versprechen Silberhalogenidazide eine interessante Erweiterung der strukturellen und schwingungsspektroskopischen Ergebnisse. Diese Verbindungen sollten, ähnlich den Thalliumverbindungen, einen hohen Kovalenzanteil innerhalb der Metallionen-Azidion-Bindungen aufweisen. AgN_3 [1] kristallisiert zwar orthorhombisch im Raumgruppentyp Ibam, die Orientierung der Azidionen innerhalb einer Ebene ist jedoch mit der in den Kristallstrukturen der schweren Homologen der Alkalimetallazide und des Thalliumazids vergleichbar.

Die Kristallstruktur von BaClN₃ (Kapitel 5.2) stellt ein Beispiel für den Austausch eines Azidions des Bariumazids gegen Chloridionen unter Erhalt des Raumgruppentyps (P2₁/m) dar. Die Struktur dieses Chloridazids wird über die intramolekularen N_(mitte)-N_(end)-Kontakte der verbleibenden Azidionen sowie durch kurze N_(mitte)-Cl-Abstände stabilisiert. Die MAPLE-Rechnungen weisen darauf hin, daß die vorliegende Struktur elektrostatisch gegenüber dem Alternativaustausch der anderen Azidgruppe gegen Azidionen begünstigt ist. Versuche zur Darstellung entsprechender Bromid- und Iodidverbindungen waren nicht erfolgreich. Dies deutet an, daß der Strukturtyp wenig variabel und auf den Einbau von Chloridionen begrenzt ist.

Der Vergleich der Kristallstrukturen von CsBa₂(N₃)₅ und Cs₂Ba(N₃)₄·H₂O (Kapitel 5.3) ist anhand des beiden Strukturen gemeinsamen Kationenoktaeders um ein Azidion durchführbar. Die Eckenverknüpfung der Polyeder in der Struktur des Pentaazids führt zu einem anti-ReO₃-analogen gleichmäßigen Raumnetzwerk. Die Lücken zwischen den Oktaedern werden von weiteren Azidionen aufgefüllt. Die Kationenoktaeder in Cs₂Ba(N₃)₄ · H₂O sind flächenverknüpft und bilden eine der Anionenteilstruktur in ZrI₃ entsprechende Kolumnarstruktur, die von Wassermolekülen ergänzt wird.

In Kapitel 6 werden erstmalig Zinkazidverbindungen beschrieben, in denen das Azidion μ (1, 1)-verbrückende Funktion erfüllt. Die Kristallstruktur des Iodidazids Na₂Zn₄I₅(N₃)₅ · 2 C₆H₁₄O₃ (Kapitel 6.3) ist geprägt von arachnotetraedralen [Zn₄I₅(N₃)₅]²⁻-Einheiten, die über Iodidionen zu endlosen Strängen verknüpft sind. In Na((CH₃)₃Si-R)Zn₄I₅(N₃)₅ (Kapitel 6.4) sind diese Einheiten zu adamantanartigen Baugruppen geschlossen und liegen isoliert im Kristallverband vor. Auf Grund geometrischer Voraussetzungen sind für beide Zinkiodidazide Besetzungsfehlordnungen durch den Austausch von Azid- gegen Iodidionen wahrscheinlich.

Die Kristallstrukturen sind mittels großer kationischer Einheiten zum einen über partiell solvensumhüllte Natrium-Zweikernkomplexe (Na₂(C₆H₁₄O₃)₂)²⁺ und zum anderen durch das Molekülkation ((CH₃)₃SiCN₄)⁺ stabilisiert. Diese nicht kugelsymmetrischen Fragmente füllen die Lücken in den Kristallstrukturen auf.

Die Azidionen sind hier, auf Grund kovalenter Bindungsanteile, nicht zentrosymmetrisch.

Mit Hilfe der Darstellung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) [101] können die Auswirkungen unterschiedlicher Bindungsverhältnisse auf die Elektronenverteilung innerhalb der Azidionen verdeutlicht werden. Abbildung 8.1 zeigt ELF-Darstellungen für das Azidion in BaClN_3 (Kapitel 5.2) und die Azidionenlage N(1a)-N(1b)-N(1c) der Verbindung $\text{Na}_2\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ (Kapitel 6.3) bei ELF-Werten von 0,5 bzw. 0,8. Die Berechnungen wurden unter Einbeziehung der nächsten Kationennachbarn durchgeführt. Zunächst wurde eine Geometrieoptimierung mit dem Programm Gaussian 94 [P12] vorgenommen und die Wellenfunktion berechnet. Die ELF-Werte wurden mit dem Programm TOPMOD [P14] errechnet. Die graphische Darstellung (wahlweise Schnitte oder Iso-Fläche) erfolgte mit SCIAN [P15].

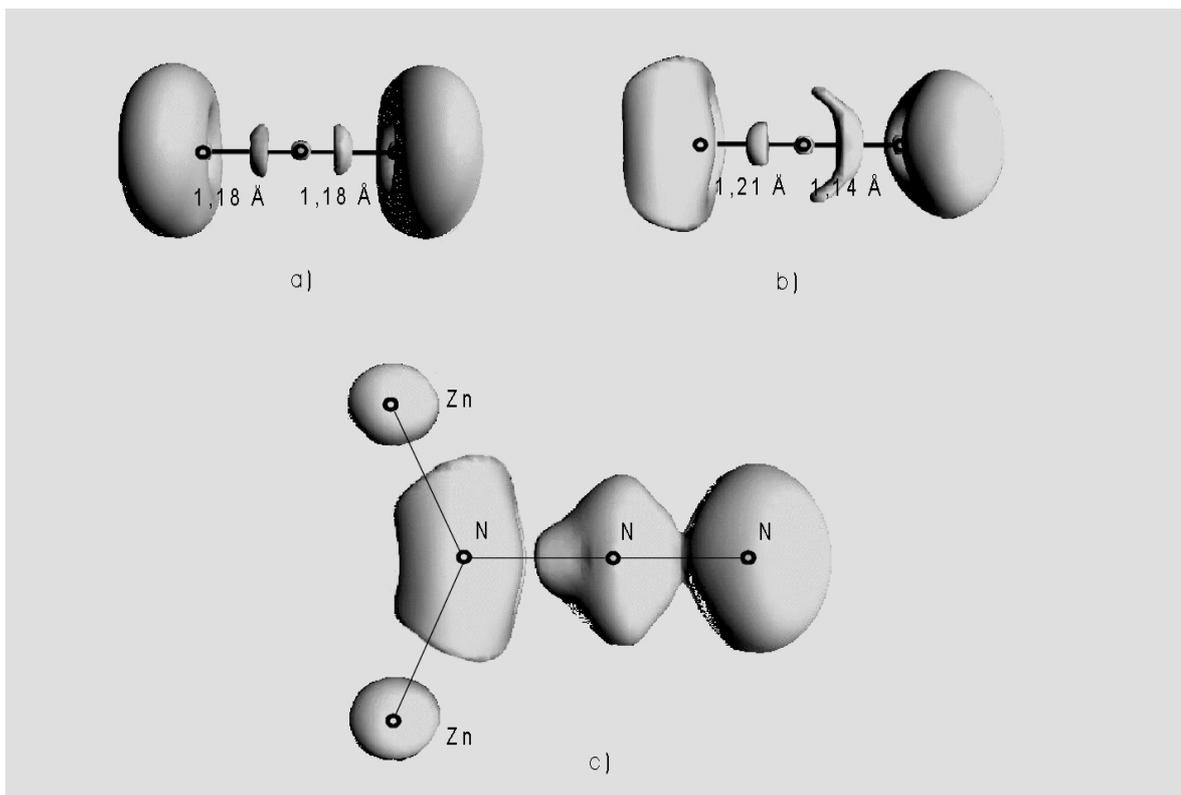


Abbildung 8.1: ELF-Darstellung von: a) Azidion in BaClN_3 (ELF-Wert 0,5), b) Azidion in $\text{Na}_2\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ (ELF-Wert 0,5), c) Azidion in $\text{Na}_2\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ mit benachbarten Zn-Atomen (ELF-Wert 0,8)

Für das nahezu lineare symmetrische Azidion in BaClN_3 ist zwischen den N-Atomen und den Bariumionen keine Elektronendichte zu beobachten. Die Elektronen zwischen den N-Atomen sind gleichmäßig in Form von Hohlringen verteilt. Dieses entspricht den Beobachtungen zu allylierten Kohlenstoffsystemen. An den terminalen Stickstoffatomen sind die voluminösen Bereiche der „freien Elektronenpaare“ zu erkennen. Für das mittlere Stickstoffatom ist der Bereich der kernnahen Core-Elektronen, wie zu erwarten, recht klein. Insgesamt ist die Elektronenverteilung symmetrisch, wie es für ionogene Azidverbindungen zu erwarten ist.

Die Azidionen in $\text{Na}_2\text{Zn}_4\text{I}_5(\text{N}_3)_5 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ sind μ (1-1)-verbrückend und weisen zwei Zink-Nachbarn an einem Stickstoffatom auf. Die Elektronendichte des gesamten Molekülanions ist in Richtung auf die Zn-Atome verschoben (Abbildung 8.1 b, c).

Die beobachtete Molekülstruktur der Azidionen in den Zinkhalogenidaziden fügt sich in das Bild anderer Zinkazidverbindungen ein (Kapitel 6.1). Dennoch unterscheiden sich die Umgebungen der Azidionen von denen in ternären Alkalimetallazidozinkaten. Innerhalb der oben beschriebenen Baugruppen sind die Azidionen einseitig an Zink gebunden, so daß hier der Übergang zu „supermolekularen“ Azidstrukturen stattfindet. In Alkalimetallazidozinkaten sind die nicht an Zink gebundenen endständigen Stickstoffatome an Alkalimetalle koordiniert. In den Strukturen der Zinkiodidazide sind diese N-Atome zum Teil von organischen Molekülfragmenten umgeben.

Die strukturchemischen Ergebnisse haben gezeigt, daß über μ (1, 1)-verbrückende Azidionen kondensierte Strukturfragmente aufgebaut werden können. Die erfolglosen Syntheseveruche von entsprechenden Verbindungen mit Alkalimetallen von Natrium bis Cäsium deuten an, daß weitere Strukturvariationen nur mit Kationen geringer Ladungsdichte (z.B. substituierte Ammoniumionen) möglich sind. Eine weitere erfolgversprechende Synthesevariante ist über den Einsatz solvatisierter Alkalimetallionen denkbar. Hier bietet sich die breite Palette unterschiedlicher Chelatliganden und Kronenether an, die ein hohes Maß an Gestaltungsmöglichkeiten hinsichtlich der Molekülgeometrie schaffen.

- [P1] XCAD4, Harms, K., Marburg, Siemens GMS-Version
- [P2] XEMP Empirical Absorption Correction - Version 4.0 for MS DOS, Siemens Analytical X-ray Inst. Inc. (1989)
- [P3] Otwinowski, Z., Minor, W.; DENZO, SCALEPACK, *Methodes in Enzymology* **276** (1997), 307
- [P4] Sheldrick, G. M.; SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen (1986)
- [P5] Sheldrick, G. M.; SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures, Göttingen (1993)
- [P6] Sheldrick, G. M.; SHELX97, Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures, Göttingen (1997)
- [P7] TOHPG - Version 3.4.4, Birke, S., Universität Dortmund
- [P8] Vissier, J. W.; „A Fully Automatic Program for Finding the Unit Cell from Powder Data“, *J. Appl. Cryst.* **2** (1969), 89, ITO Version 12 (1986)
- [P9] Yvon, K., Jeitschko, W., Parthé, E., LAZY-PULVERIX, A Program to calculate theoretical X-ray and neutron diffraction powder patterns, *J. Appl. Crystallogr.* **10** (1973), 73
- [P10] Larson, A. C., von Dreele, R. B.; „General Structure Analysis System GSAS“, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos (1994)
- [P11] SPECTRAMAX - Version 1.1d, Jobin-Yvon Optics&Spectroscopy (1995)
- [P12] Gaussian 94 - Revision E.2; Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Gill, P. M. W., Johnson, B. G., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Keith, T., Petersson, G. A., Montgomery, J. A., Raghavachari, K., Al-Laham, M. A., Zakrzewski, V. G., Ortiz, J. V., Foresman, J. B., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Peng, C. Y., Ayala, P. Y., Chen, W., Wong, M. W., Andres, J. L., Replogle, E. S., Gomperts, R., Martin, R. L., Fox, D. J., Binkley, J. S., Defrees, D. J., Baker, J., Stewart, J. P., Head-Gordon, M., Gonzalez, C., Pople, J. A., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995
- [P13] MAPLE – Version 2.9g, Hübenthal, R., Hoppe, R., Gießen (1977), Fortran-Version unter MS-DOS, VMS, UNIX, Gutau, W., Kiel (1989)
- [P14] TOPMOD von: Silvi, B., Savin, A., Universite Pierre et Marie Curie, Paris (1998)
- [P15] SCIAN von: Pepke, E., Murray, J., Lyons, J., Hwu, T.-Y., National Center for Supercomputing Applications at the University of Illinois at Urban-Champaign (1993)

- [1] Müller, U., Structure and Bonding, Springer Verlag, **14** (1973), 141
- [2] Gray, P., Quart. Rev., **17** (1963), 441
- [3] Chemistry of Pseudohalides, Golub, A. M., Köhler, H., Skopenko, V. V., Elsevier Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1986)
- [4] Flair, H. D., Walker, R. F., Energetic Materials, Plenum Press, New York (1977)
- [5] Peters, D., Dissertation Universität Dortmund (1985)
- [6] Müller, U., Z. Anorg. Allg. Chem., **382** (1971), 110
- [7] Wellern, H. O., Müller, U., Chem. Ber., 109 (1976), 3039
- [8] Strähle, J., Z. Anorg. Allg. Chem., **405** (1974), 139
- [9] Müller, U., Z. Anorg. Allg. Chem., **388** (1972), 207
- [10] Hoppe, R., Klemm, W., Z. Anorg. Allg. Chem., **268** (1952), 364
- [11] Weiss, Witte, Kristallstruktur und Chemische Bindung, Verlag Chemie (1983)
- [12] Neckel A., Kuzmany, P., Vinek, G., Z. Naturforsch., **26a** (1971), 569
- [13] Bonnemay, A., Daudel, R., Compt. Rend., **230** (1950), 2300
- [14] Müller, V. H., Z. Naturforsch., **19b** (1964), 867
- [15] Hollander, J. M., Hendrickson, D. N., Jolly, W.T., J. Chem. Phys., **49** (1968), 3315
- [16] Archibald, T. W., Sabin, J. R., J. Chem. Phys., **55** (1971), 1821
- [17] Gora, T., Kemmey, P. J., J. Chem. Phys., **57** (1972,) 3579
- [18] Dixon, H. P., Jenkins, H. D. B., Waddington, T. C., Chem. Phys. Letters **10** (1971), 600
- [19] Campbell, I. D., Coogan, C. K., J. Chem. Phys. **44** (1966), 2075
- [20] Waddington, T. C., Advances in Inorganic and Radiochemistry, Acad. Press, **1** (1959), 157
- [21] Gray, P., Waddington, T. C., Proc. Roy. Soc. **A235** (1956), 481
- [22] Müller, U.; Z. Anorg. Allg. Chem.; **392** (1972), 159
- [23] Mueller, H. J., Joebstl, J. A.; Z. Kristallogr., **121** (1965), 385
- [24] Mauer, F. A., Hubbard, C. R., Hahn, T. A., J. Chem. Phys., **59** (1973), 3770
- [25] Jacobs, H., Peters, D.; J. Less-Common Met.; **124**,(1986), 61
- [26] Biltz, W., Rauminkremente der festen Stoffe, L. Voss Verlag, Leipzig 1934
- [27] Shannon, R. D., Acta Crystallogr., **A32** (1976), 751
- [28] Popova, M. A., Darvojd, T.J., Gurevich, M. A., Zh. Neorgan. Khimii, **11** (1966), 1236

- [29] Handbook of Chemistry and Physics, R. C. Weast (ed.), 60 th edition, CRC, Boca Racon, 1981
- [30] Müller, U., Structure and Bonding, **14** (1973), 141
- [31] Kashida, S., Nakamura, K., J. Solid State Chem., **110** (1994), 264
- [32] Massa, W., Kristallstrukturbestimmung, Elschenbroich, C., Hensel, F., Hopf, H. (Hrsg.), B. G. Teubner, Stuttgart 1994
- [33] Söderquist, R., Acta Crystallogr., **B24** (1968), 450
- [34] Choi, C. S., Prince, E., J. Chem. Phys., **64** (1976), 4510
- [35] Zhizhin, G. N., Goncharov, A. F., Durig, J. R. (ed.), Vibrational Spectra and Structure, **13**, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1984
- [36]. Bryant, J. I, Brooks, R. L., J. Chem. Phys., **43** (1965), 880
- [37] Bryant, J. I., J. Chem. Phys., **45** (1966), 689
- [38] Hathaway, C. E., Temple, P. A., Phys. Rev., **3B** (1971), 3497
- [39] Iqbal, Z., J. Chem. Phys., **57** (1972), 2422
- [40] Bryant, J. I., J. Chem. Phys., **38** (1963), 2845
- [41] Papazian H. A., J. Chem. Phys., **34** (1961), 1614
- [42] Scott, J. F., J. Chem. Phys., **49** (1968), 98
- [43] Iqbal, Z., Prask, H. J., Trevino, S. F., in H. D. Mayfair und R. F. Walker (eds.), Energetic Materials, Plenum, New York, 1977
- [44] Iqbal, Z., in Jörgensen, C. K., Neilands, J. B., Nyholm, Sir R. S., Reinen, D., P. Williams, R. J. (eds.), Structure and Bonding, **10**, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1972
- [45] Walitzi, E. M., Krischner, H., Z. Kristallogr., **129** (1969), 153
- [46] Walitzi, E. M., Krischner, H., Z. Kristallogr., **132** (1960), 19
- [47] Choi, C. S., Acta Crystallogr., **B25** (1969), 2638
- [48] Walitzi, E. M., Krischner, H., Z. Kristallogr., **137** (1973), 368
- [49] Lumbreras, M., Protas, J., Jebbari, S., Dirksen, G. J., Schoonman, J., Solid State Ionics, **20** (1986), 295
- [50] Kodama, N., Tanaka, K., Marumo, F., Utsunomiya, T., Hoshino, Y., Kobutsugaku Zasshi, **16** (1984), 309
- [51] Frevel, L. K., Z. Kristallogr., **94** (1936), 197
- [52] Shannon, R. D., Acta Crystallogr., **A32** (1976), 751
- [53] Torkar, K., Spath, H. T., Mh. f. Chem., **98/5** (1967), 1696
- [54] Torkar, K., Spath, H. T., Mh. f. Chem., **98/5** (1967), 1713

- [55] Torkar, K., Spath, H. T., *Mh. f. Chem.*, **98/5** (1967), 2020
- [56] Okamoto, Y., Goswami, J. C., *Inorg. Chem.*, **5** (1966), 1281
- [57] Ariya, S. M., Prokovjewa, E. A., Matveeva, I. I., *J. Gen. Chem. U.S.S.R.*, (1955), 609
- [58] Ehrlich, P., Koch, E., Ullrich, V., *Angew. Chem.*, **75** (1963), 138
- [59] Emons, H. H., *Z. anorg. Allg. Chem.*, **333** (1964), 99
- [60] Choi, C. S., *Acta Crystallogr.*, **B25** (1969), 2638
- [61] Walitzi, E. M., Krischner, H.; *Z. Kristallogr.*, **137** (1973), 368
- [62] Mautner, F. A.; *Z. f. Naturforsch.*; **B41** (1986), 935
- [63] Krischner, H., Mautner, F. A.; *Acta Crystallogr.*, **C39** (1983), 941
- [64] Krischner, H., Maier, H. E.; *Z. Kristallogr.*; **152** (1980), 63
- [65] Mautner, F. A., Krischner, H.; *Z. f. Naturforsch.*; **B43** (1988), 497
- [66] Mautner, F. A., Krischne, H., C. Kratky; *Mh. f. Chem.*, **119** (1988), 921
- [67] Krischner, H., Saracoglu, A. I., *Z. Kristallogr.*, **159** (1982), 225
- [68] Krischner, H., Maier, H. E., Baumgartner, O., *Z. Kristallogr.*, **155** (1981), 201
- [69] Krischner, H., Maier, H. E., Baumgartner, O., *Z. Kristallogr.*, **155** (1981), 211
- [70] Meisel, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **207** (1932), 121
- [71] Lachgar, A., Dudis, D. S., Corbett, J. D., *Inorg. Chem.*, **29** (1990), 2242
- [72] Krischner, H., Fritzer, H. P., Dombrasyl, W., Brunner, A., *Z. Kristallogr.*, **135** (1972), 459
- [73] Spath, H. T., Winkler, H. G., Handel, K. D., K. Torkar, *Mh. f. Chemie*, **107** (1976), 209
- [74] Krischner, H., Mautner, F. A., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **533** (1986), 191
- [75] Krischner, H., Winkler, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **413** (1975), 94
- [76] Brunner, A. C., Krischner, H., *Z. Kristallogr.*, **142** (1975), 24
- [77] Krischner, H., Baumgartner, O., Maier, H. E., Saracoglu, A. I., *Z. Kristallogr.*, **164** (1983), 89
- [78] Platzter, G. F., Krischner, H., *Z. Kristallogr.*, **141** (1975), 363
- [79] Agrell, I., Vannerberg, N. G., *Acta Chem. Scand.*, **25** (1971), 1630
- [80] Agrell, I., *Acta Chem. Scand.*, **24** (1970), 1247
- [81] Mautner, F. A., Kratky, Ch., *Cryst. Res. Technol.*, **23** (1988), 1477
- [82] Mautner, F. A., Krischner, H., Kratky, Ch., *Z. Kristallogr.*, **180** (1987), 219
- [83] Mautner, F. A., Krischner, H., Kratky, Ch., *Z. Naturforsch.*, **43b** (1988), 253
- [84] Mautner, F. A., Krischner, H., *Mh. f. Chemie*, **121** (1990), 91

- [85] Vournazos, A. C., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **164** (1927), 263
- [86] Balzer, H., Diplomarbeit, Universität Dortmund (1995)
- [87] Nuclear Magnetic Resonance Spectra, Sadtler Research Laboratories, Philadelphia (1970)
- [88] Bock, H., Näther, C., Havlas, Z., John, A., Arad, C., *Angew. Chem.*, **106** (1994), 931
- [89] Bock, H., Hauck, T., Näther, C., Havlas, Z., *Z. Naturforsch.*, **52b** (1997), 524
- [90] Patai, S., Rappoport Z. (eds.), *The chemistry of amidines and imidates*, J. Wiley, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore (1991)
- [91] Boyar, A.; Marsh, R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1995 (1982)
- [92] Henke, H., Bärnighausen, H., *Acta Crystallogr.*, **B28**, 1100 (1972)
- [93] Migchelsen, T., Vos, A., S., *Acta Crystallogr.*, **23**, 1331 (1967)
- [94] Runsink, J., Swen-Walstra, S., *Acta Crystallogr.*, **B28**, 1331 (1972)
- [95] Tebbe, K.-F., Freckmann, B., *Acta Crystallogr.*, **C41**, 660 (1985)
- [96] Tebbe, K.-F., Georgy, U., *Acta Crystallogr.*, **C42**, 1675 (1986)
- [97] McManus, S. P., *Organic Chemistry*, **26: Organic Reactive Intermediates**, Academic Press, New York, London (1973)
- [98] Kirmse, W., *Chemische Taschenbücher: Carbene, Carbenoide und Carbenanalogue*, Verlag Chemie, Weinheim (1969)
- [99] Hodgson, P. G., Penfold, B. R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **17**, 1870 (1974)
- [100] Zocchi, M., Albinati, A., Tieghi, G., *Cryst. Struct. Commun.*, **1**, 135 (1972)
- [101] Savin, A., Nesper, R., Wengert, S., Fässler, T. F.; „Die Elektronenlokalisierungsfunktion“, *Angew. Chem.* **109** (1997), 1892

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Harald Balzer
Anschrift	Lönsweg 13, 58099 Hagen
Geburtsdatum/-ort	18.05.66 in Unna
Nationalität	deutsch
Familienstand	verheiratet, zwei Kinder

Schulbildung

08.72 - 07.76	Grundschule Dellwig
09.76 - 05.85	Geschwister-Scholl-Gymnasium Unna
21.05.85	Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst

11.85 - 06.87	Individuelle Schwerstbehindertenbetreuung DPWV Unna
---------------	---

Studium

10.87 - 09.95	Diplomchemie, Universität Dortmund
15.09.94	Diplomprüfung
12.94 - 09.95	Diplomarbeit mit dem Thema: „Untersuchung gemischter Halogenid-Azid-Verbindungen des Zinks“
26.09.95	Diplomchemiker

Promotion

10.95 - 06.99	Dissertation mit dem Thema: „Strukturchemische Untersuchungen von Halogenidaziden des Bariums, Thalliums und Zinks“
---------------	---

Berufserfahrung

10.95 - 02.99	wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für anorganische Chemie, Universität Dortmund
seit 07.99	wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für Werkstofftechnologie, Universität Dortmund