

**Beiträge zur Darstellung ternärer Nitridometallate  
von Übergangsmetallen  
und Reihenuntersuchungen zur Reaktivität entsprechender  
Eduktgemenge mittels DTA-TG**

Dem Prüfungsausschuss des Fachbereichs Chemie  
der Universität Dortmund zur Erlangung  
des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
vorgelegte

**Dissertation**

Von  
Diplom-Chemiker  
Azad Chaushli

Referent: Prof. Dr. H. Jacobs

Korreferent: Prof. Dr. H.-L. Keller

**„Dann machte er sich an ein langes und geheimes Werk,  
und all seine Wissenschaft und Kraft und Kunst bot er auf;  
und am Ende schuf er die Silmaril.“**

J.R.R. Tolkien: „Das Silmarillion“

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1996 bis Januar 2001 im Fachbereich Chemie der Universität Dortmund unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Jacobs, Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, durchgeführt.

## **Danksagung**

Herrn Prof. Dr. H. Jacobs danke ich für die interessante Themenstellung sowie für die permanente Möglichkeit zum Gespräch.

Herrn Prof. Dr. H.-L. Keller danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. Paul Müller vom Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen danke ich für die Aufnahme einiger der hier verwendeten Röntgen-Pulverdiffraktogramme (Stoe), sowie Frau Dipl.-Chem. U. Weisser und Herrn Prof. Dr. J. Strähle für die Zusammenarbeit zur Veröffentlichung des  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$ .

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Weiterhin danke ich allen Institutsangehörigen für die mir entgegengebrachte Hilfestellung. Besonders erwähnen möchte ich dabei Frau Annette Weiske für ihre stete Hilfsbereitschaft, sowie Herrn Dipl.-Chem. U. Heckers für die gute Zusammenarbeit.

Abschließend möchte ich meinen Eltern und allen Verwandten und Freunden danken, die mich durch Rat und Tat bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

# Inhaltsverzeichnis

<i>Inhaltsverzeichnis</i> .....	<i>I</i>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Allgemeiner Teil</b> .....	<b>5</b>
<b>2.1 Präparative Arbeitsmethoden und Geräte</b> .....	<b>5</b>
2.1.1 Handhabung von Substanzen .....	5
2.1.2 Reaktionsapparaturen .....	5
2.1.2.1 Autoklaven für Salzschnmelzen .....	5
2.1.2.2 Edelstahlautoklaven.....	6
2.1.2.3 Hochdruckautoklaven.....	6
2.1.2.4 Zweischenkelapparatur .....	7
2.1.2.5 Reaktionsrohre aus Duran- und Quarzglas, sowie aus ATS-Stahl.....	7
2.1.2.6 Strömungsapparaturen .....	8
2.1.2.7 Ampullen aus Duran- und Quarzglas.....	8
<b>2.2 Ausgangssubstanzen</b> .....	<b>9</b>
2.2.1 Darstellung und Reinigung einiger Edukte.....	10
2.2.1.1 Darstellung von Alkali- und Erdalkalimetallamiden.....	10
2.2.1.2 Darstellung von Lithiumnitrid, $\text{Li}_3\text{N}$ .....	10
2.2.1.3 Darstellung von Strontium- und Bariumsubnitrid, $\text{Sr}_2\text{N}$ und $\text{Ba}_2\text{N}$ .....	11
2.2.1.4 Reinigung von Rhenium und Osmium.....	11
<b>2.3 Arbeitsmethoden</b> .....	<b>11</b>
2.3.1 Röntgenbeugungsuntersuchungen .....	11
2.3.1.1 An mikrokristallinen Pulvern.....	11
2.3.1.2 An Einkristallen.....	12
2.3.2 Thermoanalytische Untersuchungen.....	13
2.3.2.1 DSC .....	13
2.3.2.2 DTA-TG .....	13
2.3.3 RAMAN-Untersuchungen.....	14
2.3.4 Messungen des SHG (second harmonic generation) - Effektes.....	15

<b>3</b>	<b><i>Lithiumnitridorhenat(VII) – <math>\text{Li}_5\text{ReN}_4</math></i></b> .....	<b>17</b>
3.1	Einleitung.....	17
3.2	Darstellung von $\text{Li}_5\text{ReN}_4$ .....	18
3.3	Röntgen-Pulveruntersuchungen an $\text{Li}_5\text{ReN}_4$ .....	18
3.4	Weitere Untersuchungen.....	22
3.5	Strukturbeschreibung und Diskussion für $\text{Li}_5\text{ReN}_4$ .....	23
3.6	Diskussion.....	25
<b>4</b>	<b><i>Natriumnitridometallate der 6. bis 8. Nebengruppe</i></b> .....	<b>31</b>
4.1	Einleitung.....	31
4.2	<b>Natriumnitridorhenat(V) – <math>\text{Na}_4\text{ReN}_3</math></b> .....	<b>32</b>
4.2.1	Darstellung.....	32
4.2.2	Röntgen-Einkristall- und optische SHG-Untersuchungen.....	32
4.2.3	RAMAN-Untersuchungen.....	36
4.2.4	Strukturbeschreibung.....	37
4.2.5	Diskussion.....	45
4.3	<b>Natriumnitrido(hydrido)osmat – <math>\text{Na}_5\text{OsH}_x\text{N}_3</math> (<math>x=0, 1, 2</math>)</b> .....	<b>47</b>
4.3.1	Darstellung.....	47
4.3.2	Röntgen-Einkristalluntersuchungen.....	47
4.3.3	Strukturbeschreibung.....	54
4.3.4	Diskussion.....	67
<b>5</b>	<b><i>DTA-TG-Untersuchungen</i></b> .....	<b>73</b>
5.1	Einleitung.....	73
5.2	Ergebnisse.....	74
5.3	Diskussion.....	94
<b>6</b>	<b><i>Untersuchungen zur Darstellung ternärer Erdalkalimetall-nitridometallate von Rhenium und Osmium</i></b> .....	<b>97</b>
6.1	Einleitung.....	97
6.2	Ergebnisse.....	99
6.3	Zusammenfassung und Diskussion.....	109

---

<b>7</b>	<b><i>Zusammenfassung</i></b> .....	<b>111</b>
<b>8</b>	<b><i>Literaturverzeichnis</i></b> .....	<b>113</b>
<b>9</b>	<b><i>Tabellenanhang</i></b> .....	<b>124</b>
<b>9.1</b>	<b>Fo/Fc-Tabellen für <math>\text{Na}_4\text{ReN}_3</math></b> .....	<b>124</b>
<b>9.2</b>	<b>Fo/Fc-Tabellen für <math>\text{Na}_5\text{OsH}_x\text{N}_3</math></b> .....	<b>138</b>

## 1 Einleitung

Trotz des hohen Anteils von Stickstoff von fast 80 Vol.-% in der Erdatmosphäre sind bis heute mit nur wenigen hundert Nitriden vergleichsweise wenige Verbindungen dieser Klasse bekannt. Besonders auffällig ist hier der Gegensatz zu den Oxiden, von denen bereits mehr als 10000 untersucht und charakterisiert wurden.

Ungeachtet dessen haben einige Nitride aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften große technische Bedeutung erlangt. Genannt seien hier beispielhaft Siliciumnitrid,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [1], welches unter anderem als Hochleistungskeramik Anwendung findet, Bornitrid, BN, welches je nach Modifikation als Schmiermittel (hexagonales BN) oder Schleifmittel (kubisches BN) eingesetzt werden kann [2] und Titan(III)-nitrid,  $\text{TiN}$ , welches hauptsächlich als Korrosionsschutz Verwendung findet [3].

Die binären Nitride der Elemente der 4.-6. Nebengruppe des Periodensystems sind in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften wie z.B. Härte und hohe thermische Beständigkeit bei hohem Schmelzpunkt den entsprechenden Carbiden recht ähnlich und auch wirtschaftlich von hohem Interesse [4-6]. Dabei resultiert die ausserordentlich hohe Stabilität dieser Verbindungen einerseits aus dem hohen kovalenten Bindungsanteil zwischen den Elementen, andererseits aus einem hohen Vernetzungsgrad der Strukturen innerhalb des Festkörpers.

Ein weiteres Beispiel für ein binäres Nitrid mit sehr interessanten physikalischen Eigenschaften bildet das GaN. Dieses wird in der Optoelektronik zum Bau von Blaulicht-Leuchtdioden (LEDs) und -Laserdioden (LDs) mit einer emittierten Wellenlänge nahe bei 425 nm verwendet [7]. Durch den Einsatz von Blaulicht- statt der bisher üblichen Rotlichtdioden könnte beispielsweise die Schreibdichte einer CD vervierfacht werden, was für die Computer- und Unterhaltungsindustrie von wirtschaftlichem Interesse ist.

Da Stickstoff bezüglich seiner physikalischen Eigenschaften wie Größe, Polarisierbarkeit und Elektronegativität vergleichbar dem Sauerstoff ist, entsteht die Möglichkeit, nitridische Keramiken herzustellen, welche ähnliche Eigenschaften wie die zahlreichen bekannten oxidischen Werkstoffe aufweisen. So wurde vor einiger Zeit mit  $\text{CaTaN}_2$  ein supraleitendes ternäres Nitrid entdeckt [8, 9]. Allerdings liegt die

Sprungtemperatur dieser Verbindung mit 9K deutlich unter der des oxidischen Hochtemperatursupraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  mit 93K [10].

Im Gegensatz zu Sauerstoff ist Stickstoff jedoch in der Lage, einen höheren Vernetzungsgrad zu erreichen, und so nicht nur zwei, sondern auch drei Metallatome miteinander zu verknüpfen. Daraus sollte eine reichhaltigere Strukturchemie der Nitride im Vergleich zu den Oxiden resultieren.

Tabelle 1.1 zeigt eine historische Übersicht über die bis heute bekannten ternären Alkali- und Erdalkalimetallnitridometallate der Nebengruppenelemente. Als erste Verbindung in dieser Klasse wurde 1928  $\text{Li}_3\text{FeN}_2$  von FRANKENBURGER, ANDRUSSOW UND DÜRR beschrieben [11]. Allerdings waren sie lediglich in der Lage, eine Summenformel anhand quantitativer Analysen anzugeben. Die Elementarzelle der Verbindung wurde erstmals 1967 von M. FROMONT bestimmt [12], Veröffentlichungen zu den Lageparametern und der elektronischen Struktur der Verbindung folgten 1990-94 [13-15]. In der folgenden Zeit wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen weitere Lithium-Nitridometallate dargestellt [16-26].

Erst 1966 gelang PATTERSON UND WARD die Darstellung der ersten Erdalkalimetallnitridometallate. Allerdings konnten von den Verbindungen  $\text{Sr}_9\text{Re}_3\text{N}_{10}$ ,  $\text{Sr}_{27}\text{Re}_5\text{N}_{28}$ ,  $\text{Ba}_9\text{Re}_3\text{N}_{10}$  und  $\text{Ba}_9\text{Os}_3\text{N}_{10}$  [27] lediglich die Zusammensetzung und Zellparameter angegeben werden.

Die Synthese von Alkalimetallnitridometallaten galt lange Zeit als sehr schwierig, denn nur von Lithium ist mit  $\text{Li}_3\text{N}$  ein binäres Nitrid bekannt. Als erste Alkalimetallnitridometallate der höheren Alkalimetalle wurden erst 1989 VON JACOBS UND VON PINKOWSKI die vier Verbindungen  $\text{ATaN}_2$  ( $A=\text{Na, K, Rb, Cs}$ ) [33] dargestellt und strukturell aufgeklärt. Danach folgten zahlreiche weitere Verbindungen, wie Tab. 1.1 zu entnehmen ist. Wie groß das Interesse an dieser Verbindungsklasse in den letzten Jahren war, lässt sich auch an der Vielzahl von Übersichtsartikeln ablesen, welche zu diesem Thema erschienen sind [80-87].

Besonders reichhaltig ist die Palette der Nitridometallate bei den Elementen der 5. und 6. Nebengruppe. Dies ist auf eine strukturchemische Besonderheit bei diesen Verbindungen zurückzuführen, welche sich insbesondere im Falle von Mo und W in

Jahr	im entsprechenden Jahr erstmals veröffentlichte Verbindungen			
1928	Li <sub>3</sub> FeN <sub>2</sub> [11-15]			
1948	LiZnN [16]			
1949	Li <sub>2</sub> (Li <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> )N [17-18]	Li <sub>2</sub> (Li <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> )N [17, 19]	Li <sub>2</sub> (Li <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> )N [17, 20]	
1953	Li <sub>5</sub> TiN <sub>3</sub> [21]			
1959	Li <sub>7</sub> VN <sub>4</sub> [22-24]	LiMnN [22]	Li <sub>3</sub> MnN <sub>2</sub> [22]	Li <sub>7</sub> MnN <sub>4</sub> [23]
1960	Li <sub>7</sub> NbN <sub>4</sub> [24-25]	Li <sub>7</sub> TaN <sub>4</sub> [24, 26]		
1966	Sr <sub>9</sub> Re <sub>3</sub> N <sub>10</sub> [27]	Sr <sub>27</sub> Re <sub>5</sub> N <sub>28</sub> [27]	Ba <sub>9</sub> Re <sub>3</sub> N <sub>10</sub> [27]	Ba <sub>9</sub> Os <sub>3</sub> N <sub>10</sub> [27]
1968	Ca <sub>21</sub> Fe <sub>3</sub> N <sub>17</sub> [28]			
1970	Ca <sub>5</sub> MoN <sub>5</sub> [29]	Ca <sub>5</sub> WN <sub>5</sub> [29]		
1971	Li <sub>2</sub> ZrN <sub>2</sub> [30-31]			
1974	Li <sub>2</sub> HfN <sub>2</sub> [32]			
1989	NaTa <sub>2</sub> N <sub>2</sub> [33-34]	KTa <sub>2</sub> N <sub>2</sub> [33-34]	RbTa <sub>2</sub> N <sub>2</sub> [33-34]	CsTa <sub>2</sub> N <sub>2</sub> [33-34]
1990	Li <sub>6</sub> CrN <sub>4</sub> [35]	Li <sub>15</sub> Cr <sub>2</sub> N <sub>9</sub> [35]	Li <sub>6</sub> MoN <sub>4</sub> [35]	Li <sub>6</sub> WN <sub>4</sub> [35]
	Ca <sub>3</sub> CrN <sub>3</sub> [36]	Ca <sub>6</sub> FeN <sub>5</sub> [37]	CaNiN [38-39]	Ca <sub>2</sub> ZnN <sub>2</sub> [40]
	BaNiN [41]			
1991	Li <sub>2</sub> Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub> [42]	Li <sub>4</sub> TaN <sub>3</sub> [43]	Li <sub>4</sub> FeN <sub>2</sub> [44]	CaTa <sub>2</sub> N <sub>2</sub> [43, 9]
	TT-Ba <sub>3</sub> MoN <sub>4</sub> [45-46]	TT-Ba <sub>3</sub> WN <sub>4</sub> [45]	Ba <sub>3</sub> FeN <sub>3</sub> [47]	Ba <sub>8</sub> Ni <sub>6</sub> N <sub>7</sub> [48]
1992	Li <sub>1-x</sub> Ta <sub>3+x</sub> N <sub>4</sub> [49]	Li <sub>2-x</sub> Ta <sub>2+x</sub> N <sub>4</sub> [49]	LiMoN <sub>2</sub> [50]	NaNbN <sub>2</sub> [34, 51]
	Na <sub>3</sub> MoN <sub>3</sub> [52-53]	Na <sub>3</sub> WN <sub>3</sub> [52-54]	KNbN <sub>2</sub> [34]	Mg <sub>1-x</sub> Ta <sub>2+x</sub> N <sub>3</sub> [49]
	Mg <sub>2.6-x</sub> Ta <sub>1.3+x</sub> N <sub>4</sub> [49]	Ca <sub>3</sub> VN <sub>3</sub> [55]	Ca <sub>2</sub> FeN <sub>2</sub> [56]	Sr <sub>2</sub> FeN <sub>2</sub> [56]
1993	CsNbN <sub>2</sub> [57]	Ca <sub>3</sub> MnN <sub>3</sub> [58]	CaCoN [39]	Ca <sub>3</sub> AuN [59]
	Sr <sub>2</sub> TaN <sub>3</sub> [60]	Sr <sub>5</sub> (Ta <sub>4</sub> N <sub>4</sub> )N [18]	Sr <sub>3</sub> MoN <sub>4</sub> [18]	Sr <sub>3</sub> MnN <sub>3</sub> [61]
	Ba <sub>2</sub> TaN <sub>3</sub> [61]	Ba <sub>5</sub> (Ta <sub>4</sub> N <sub>4</sub> )N [18]	Ba <sub>9</sub> [Ta <sub>4</sub> N <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (N <sub>3</sub> )N [62]	HT-Ba <sub>3</sub> MoN <sub>4</sub> [18]
	HT-Ba <sub>3</sub> WN <sub>4</sub> [18]	Ba <sub>3</sub> MnN <sub>3</sub> [60]		
1994	LiWN <sub>2</sub> [63]	Ag <sub>16</sub> Ca <sub>6</sub> N [64]	Ba <sub>2</sub> NbN <sub>3</sub> [65]	BaCoN [66]
	BaZrN <sub>2</sub> [65]			
1995	Ca <sub>6</sub> MnN <sub>5</sub> [67]	Ca <sub>3</sub> CoN <sub>3</sub> [68]	CaCuN [20]	Sr <sub>2</sub> VN <sub>3</sub> [69]
	SrNiN [70]	SrCuN [20]	Sr <sub>2</sub> ZnN <sub>2</sub> [71]	Ba <sub>10</sub> Ti <sub>4</sub> N <sub>12</sub> [72]
	Ba <sub>2</sub> VN <sub>3</sub> [69]	Ba <sub>5</sub> (CrN <sub>4</sub> )N [73]	Ba <sub>2</sub> ZnN <sub>2</sub> [71]	
1996	Sr <sub>2</sub> NiN <sub>2</sub> [74]	Ba <sub>3</sub> CrN <sub>3</sub> [125]		
1997	Na <sub>x</sub> Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub> (0 ≤ x ≤ 1,4) [75]			
1998	Ca <sub>2</sub> AuN [76]			
2000	Li <sub>5</sub> ReN <sub>4</sub> [77]	Na <sub>4</sub> ReN <sub>3</sub> [78]	Ag <sub>8</sub> Ca <sub>19</sub> N <sub>7</sub> [79]	

Tabelle 1.1: zeitlich geordnete Übersicht über die bis heute bekannten ternären Alkali- und Erdalkalimetallnitridometallate der Nebengruppenelemente

silikatanalogen Bauprinzipien zeigt [85]. Abgesehen von den Elementen der 5. und 6. Nebengruppe sind bei den höheren Homologen der Nebengruppenelemente lediglich einige wenige Verbindungen bekannt. Vor allem bilden hier die Elemente der 7. und 8. Nebengruppen bisher eine Lücke.

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Präparative Arbeitsmethoden und Geräte

#### 2.1.1 Handhabung von Substanzen

Aufgrund der Hydrolyse-, Oxidations- und Carboxylierungsempfindlichkeit der meisten verwendeten Substanzen werden sie in mit Argon befüllten Handschuhkästen gehandhabt, welche bei VON OSTEN, sowie bei JACOBS UND SCHMIDT beschrieben sind [88-89].

Zur Trocknung und Reinigung wird das Argon über eine auf 800°C erhitzte, mit Titanschwamm gefüllte Strecke geleitet, wodurch Wasserdampfgehalte <1,5 Vpm und Sauerstoffgehalte <1 Vpb erzielt werden. Der Wasserdampfgehalt wird mit Hilfe eines Hygrometers (Panametrics Modell 200, Fa. Endress und Hauser GmbH, Maulburg) angezeigt.

Ausserhalb der Handschuhkästen werden die Substanzen in unter Argon abgeschmolzenen Glasampullen aufbewahrt.

#### 2.1.2 Reaktionsapparaturen

##### 2.1.2.1 Autoklaven für Salzschnmelzen

Für Reaktionen in Metall- oder Salzschnmelzen werden Autoklaven aus Inconel 625 (Werkstoff-Nr. 2.4856) mit einem Innenvolumen von ca. 10 ml verwendet. Eine schematische Darstellung ist in [Abb. 2.1](#) zu sehen, eine ausführliche Beschreibung findet sich bei BROKAMP [43].

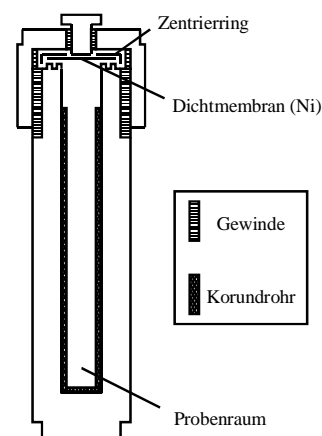


Abb. 2.1: Schematische Darstellung eines Autoklavs für Salzschnmelzen

### 2.1.2.2 Edeldstahlautoklaven

Edeldstahlautoklaven (Werkstoff-Nr. 1.4571) mit einem Reaktionsvolumen von ca. 250 ml werden für Reaktionen in flüssigem Ammoniak bei Temperaturen bis ca. 120°C und Drücken bis 100 bar verwendet. Benutzt werden sie zum Beispiel für die Synthese von Alkalimetallamiden; eine schematische Darstellung zeigt **Abb. 2.2**, eine nähere Beschreibung findet sich bei BOCK [90].

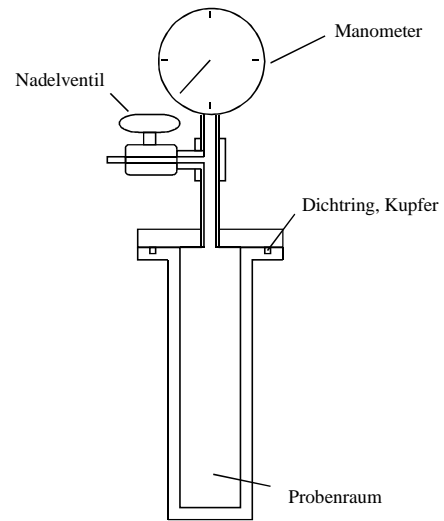


Abb. 2.2: Schematische Darstellung eines Edeldstahlautoklavs

### 2.1.2.3 Hochdruckautoklaven

Für Reaktionen in überkritischem Ammoniak bei Drücken bis ca. 6 kbar und Temperaturen bis ca. 550°C werden Reaktionsgefäße aus ATS (Werkstoff-Nr. 2.4969) mit einem Innenvolumen von ca. 15 ml eingesetzt. Eine schematische Darstellung ist in **Abb. 2.3** zu sehen, eine genaue Beschreibung findet sich bei JUZA UND JACOBS [91].

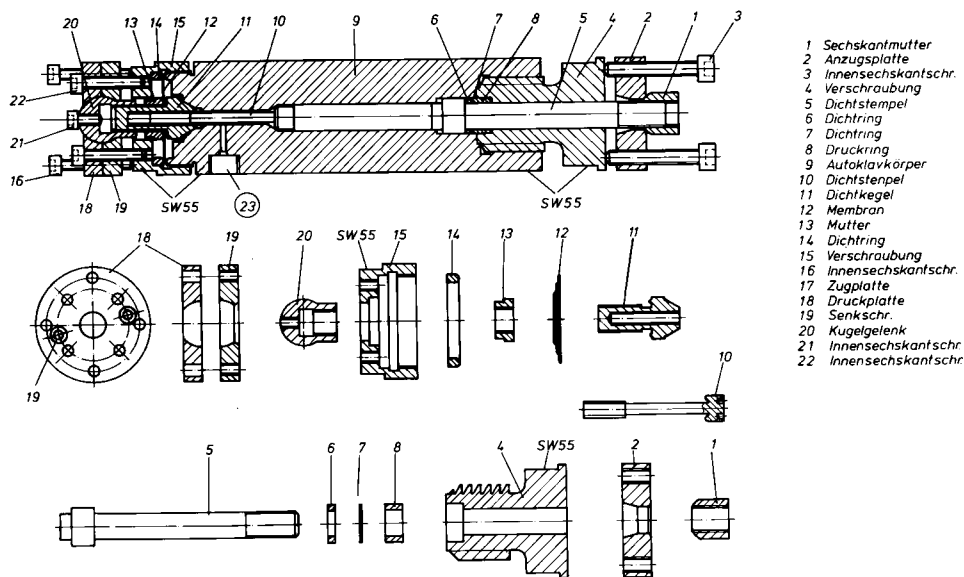


Abb. 2.3: Schematische Darstellung eines Hochdruckautoklavs

### 2.1.2.4 Zweischenkelapparatur

In den bei BOCK [90] näher beschriebenen Zweischenkelapparaturen werden sowohl hydrolyseempfindliche Produktgemenge durch mehrmaliges Extrahieren mit flüssigem Ammoniak von ammoniaklöslichen Nebenprodukten, Verunreinigungen bzw. nicht umgesetzten Edukten gereinigt, als auch Umsetzungen in flüssigem Ammoniak bei Temperaturen zwischen ca.  $-50^{\circ}\text{C}$  und Raumtemperatur durchgeführt. **Abb. 2.4** zeigt den schematischen Aufbau der Zweischenkelapparatur. Für Extraktionen kann eine der Öffnungen, welche mit Younghähnen (Fa. Young, London, GB) verschlossen werden, weggelassen werden. Nach beendeter Extraktion wird Ammoniak kontrolliert über die Younghähne abgelassen.

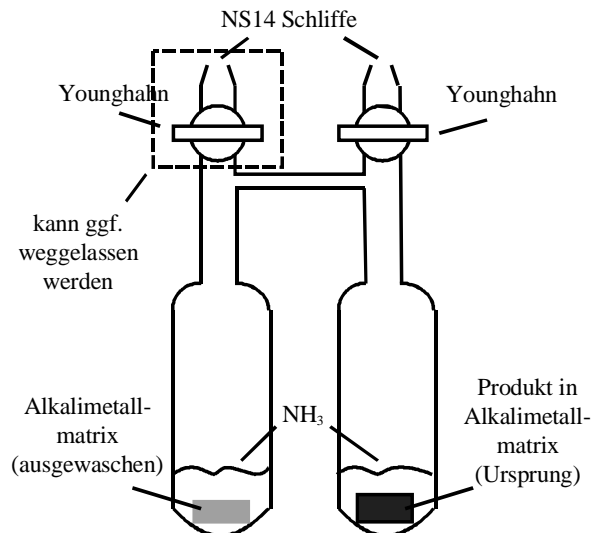


Abb. 2.4: Schematische Darstellung einer Zweischenkelapparatur

### 2.1.2.5 Reaktionsrohre aus Duran- und Quarzglas, sowie aus ATS-Stahl

Reaktionsrohre, die je nach Art der durchgeführten Reaktion und Reaktionstemperatur aus Normalglas ( $T \leq 400^{\circ}\text{C}$ ), Quarzglas ( $T \leq 1200^{\circ}\text{C}$ ), oder der hitzebeständigen

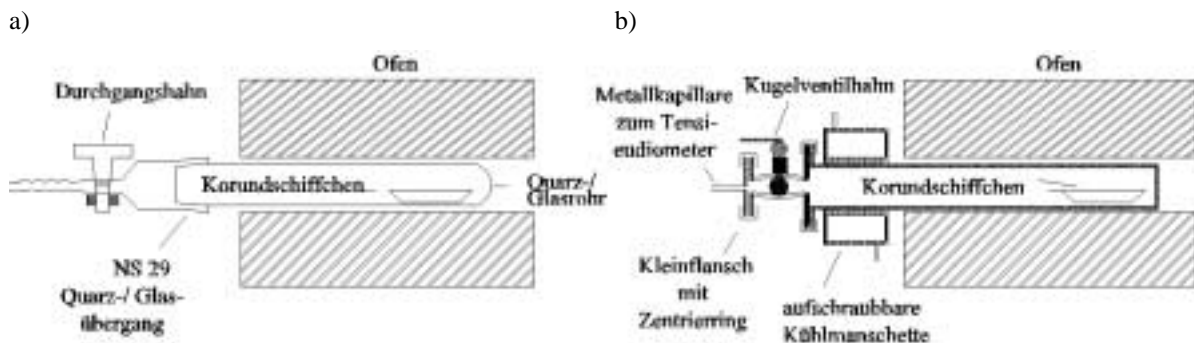


Abb. 2.5: Schematische Darstellung eines Quarz- oder Glas- (a), bzw. ATS-Reaktionsrohrs (b)

Cobaltlegierung ATS 340 (Werkstoff-Nr. 2.4969) ( $T \leq \text{ca. } 1000^{\circ}\text{C}$ ), bestehen, werden zur Darstellung binärer und ternärer Nitride unter Stickstoffatmosphäre bei

Normaldruck verwendet. Eine schematische Darstellung zeigt [Abb. 2.5](#). Bei allen Varianten können im Handschuhkasten unter Schutzgas die Edukte vorgelegt, und vor dem Befüllen mit Stickstoffgas die Apparatur evakuiert werden.

#### 2.1.2.6 Strömungsapparaturen

Zur Reinigung von Rhenium und Osmium unter strömendem Wasserstoff bei Temperaturen von ca. 600°C wird eine Strömungsapparatur aus ATS 340 verwendet.

Eine schematische Darstellung ist in [Abb. 2.6](#) zu sehen. Darüber hinaus werden Versuche zur Darstellung ternärer Nitride unter strömendem Ammoniak in Strömungsapparaturen aus Quarzglas, wie sie bei NIEWA [91] beschrieben sind, durchgeführt.

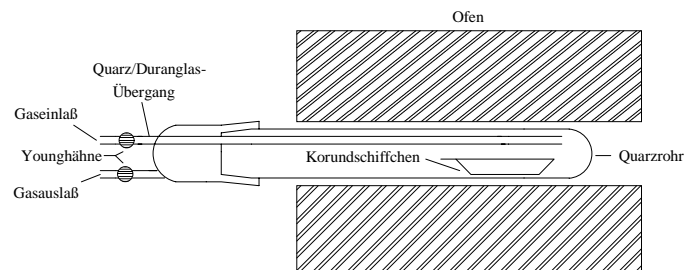


Abb. 2.6: Schematische Darstellung eines Strömungsrohres

#### 2.1.2.7 Ampullen aus Duran- und Quarzglas

In Ampullen aus Duran- und Quarzglas werden Versuche zur Darstellung ternärer Nitridometallate durchgeführt. Hierfür werden Eduktgemenge in Reaktionsgefäßen aus Korund, Silber oder anderen geeignet erscheinenden Materialien in die Ampullen verbracht und diese anschließend unter Schutzgas oder Vakuum abgeschmolzen. Zusätzlich wird bei einigen Versuchen durch Zersetzung von Natriumazid in der Ampulle während des Versuchs eine Stickstoffatmosphäre mit bis zu 5 bar erzeugt.

## 2.2 Ausgangssubstanzen

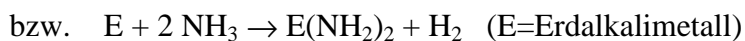
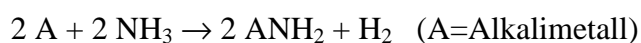
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	Fa. Messer-Griesheim, Frankfurt Reinheit: je nach Einsatzbereich 99,98% bzw. 99,999%
Argon	Ar	Fa. Messer-Griesheim, Frankfurt; Reinheit: 99,998%
Barium	Ba	Fa. Fluka Chemie AG, Neu-Ulm; Reinheit: 99,5%
Hafnium	Hf	Fa. Chempur GmbH, Karlsruhe; Reinheit: 99,8%
Iridium	Ir	Fa. Chempur GmbH, Karlsruhe; Reinheit: >99,9%
Kalium	K	Fa. E. Merck AG, Darmstadt; Reinheit: >98%
Lithium	Li	Fa. E. Merck AG, Darmstadt; Reinheit: 99%
Molybdän	Mo	Fa. Johnson Matthey GmbH, Karlsruhe; Reinheit: m5N
Natrium	Na	Fa. E. Merck AG, Darmstadt; Reinheit: 99,9%
Natriumazid	NaN <sub>3</sub>	Fa. Fluka Chemie AG, Neu-Ulm; Reinheit: 99,9%
Niob	Nb	Fa. Chempur GmbH, Karlsruhe; Reinheit: 99,9%
Osmium	Os	Fa. Chempur GmbH, Karlsruhe; Reinheit: 99,9%
Osmium(III)-chlorid	OsCl <sub>3</sub>	Fa. Chempur GmbH, Karlsruhe; 54% Os
Palladium	Pd	Fa. Chempur GmbH, Karlsruhe; Reinheit: 99,9+%
Platin	Pt	Fa. Chempur GmbH, Karlsruhe; Reinheit: 99,9%
Rhenium	Re	Fa. Chempur GmbH, Karlsruhe; Reinheit: 99,99%
Rhodium	Rh	Fa. Chempur GmbH, Karlsruhe; Reinheit: 99,9%

Ruthenium	Ru	Fa. Chempur GmbH, Karlsruhe; Reinheit: 99,9%
Stickstoff	N <sub>2</sub>	Fa. Messer-Griesheim, Frankfurt; Reinheit: 99,996%
Strontium	Sr	Fa. Goodfellow; Reinheit: 99,0+%
Tantal	Ta	Fa. Chempur GmbH, Karlsruhe; Reinheit: 99,9+%
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	Fa. Messer-Griesheim, Frankfurt; Reinheit: 99,999%
Wolfram	W	Fa. Chempur GmbH, Karlsruhe; Reinheit: 99,9%

## **2.2.1 Darstellung und Reinigung einiger Edukte**

### ***2.2.1.1 Darstellung von Alkali- und Erdalkalimetallamiden***

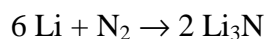
Zur Darstellung von Alkali- und Erdalkalimetallamiden gemäß



wird zunächst das entsprechende Metall im Handschuhkasten (s. **Kap. 2.1.1, S. 5**) von Oxidkrusten gereinigt und das blanke Metall in einem Edelstahllautoklav (s. **Kap. 2.1.2.2, S. 6**) überführt. Anschließend wird Ammoniak einkondensiert und bei 50-80°C zwei Tage lang umgesetzt [93]. Die farblosen, feinkristallinen Produkte werden mittels Debye-Scherrer-Aufnahmen identifiziert [94-97].

### ***2.2.1.2 Darstellung von Lithiumnitrid, Li<sub>3</sub>N***

Die Darstellung von Lithiumnitrid erfolgt gemäß



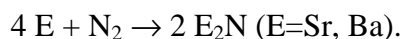
indem zunächst im Handschuhkasten das von Oxidkrusten gereinigte Metall in einem Silberschiffchen im Reaktionsrohr aus ATS-Stahl (siehe **Kap. 2.1.2.5, S. 7**) plziert wird. Nachdem das Reaktionsrohr mit Stickstoff befüllt ist, erfolgt die Umsetzung über 1-2 Tage bei 300-500°C. Alternativ wird das gereinigte Metall in einen Rundkolben

eingbracht, welcher mit Stickstoff befüllt wird. Die Umsetzung erfolgt bei ca. 80°C. Der Vorteil diese Methode liegt –trotz der längeren Reaktionszeit– in einer höheren Kapazität.

Die Produkte werden durch Guinier- und Debye-Scherrer-Aufnahmen identifiziert [98-99]. Röntgenographisch ist kein qualitativer Unterschied zwischen den Produkten beider Reaktionsvarianten festzustellen.

### **2.2.1.3 Darstellung von Strontium- und Bariumsubnitrid, $Sr_2N$ und $Ba_2N$**

Die Darstellung von Strontium- und Bariumsubnitrid erfolgt gemäß



Auch hier wird zunächst im Handschuhkasten das von Oxidkrusten gereinigte Metall in einem Silberschiffchen im Reaktionsrohr aus ATS-Stahl (siehe [Kap. 2.1.2.5, S. 7](#)) plaziert. Nachdem das Reaktionsrohr mit Stickstoff befüllt ist, erfolgt die Umsetzung über 2-4 Tage bei 600-900°C [[100-102](#)].

### **2.2.1.4 Reinigung von Rhenium und Osmium**

Zur Reinigung der Pulver von Rhenium und Osmium von oxidischen Verunreinigungen werden diese vor den Umsetzungen in einem Korundschiffchen in eine Strömungsapparatur (siehe [Kap. 2.1.2.6, S. 8](#)) eingebracht und mehrere Tage im Wasserstoffstrom auf 600°C erhitzt. Die so gereinigten Metalle werden anschließend unter Argon in Glasampullen aufbewahrt und im Handschuhkasten ebenfalls unter Argon gehandhabt.

## **2.3 Arbeitsmethoden**

### **2.3.1 Röntgenbeugungsuntersuchungen**

#### **2.3.1.1 An mikrokristallinen Pulvern**

Zur Charakterisierung von Edukten und Produkten werden eine evakuierbare Flachpräparate-Guinier-Kamera (FR 552, Fa. Enraf-Nonius, Delft, NL) mit  $CuK\alpha_1$ -Strahlung und eine Debye-Scherrer-Kamera nach Straumanis (PW 1024, Fa. Philips,

Eindhoven, NL) mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung eingesetzt. Für Debye-Scherrer-Aufnahmen werden die zu untersuchenden Substanzen im Handschuhkasten gemörsert und in Markröhrchen mit einem Innendurchmesser von 0,2–0,3mm (Fa. Glas, Berlin) gefüllt.

Die Reflexlagen auf den Guinierfilmen werden mit einem Guinier-Viewer (Fa. Enraf-Nonius, Delft, NL) bestimmt. Die Ermittlung der Reflexlagen auf den Debye-Scherrer-Filmen erfolgt mit einem Koinzidenzmaßstab und einer Parallaxenausgleichslupe. In beiden Fällen werden die Intensitäten geschätzt.

Die Bestimmung der Zellparameter durch Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und die Intensitätsrechnungen für Pulverdiagramme erfolgen mit dem Programm TREOR90 [103].

Für Pulverdiffraktogramme und zur Erstellung von Röntgenbeugungsdatensätzen stehen ein Hochtemperaturguinierdiffraktometer (G644, Fa. Hube, Rimsting) und ein Pulverdiffraktometer (STADI P2, Fa. Stoe, Darmstadt) mit einer PSD-6°-Simultanmesseinrichtung zur Verfügung. An diesen Diffraktometern der RWTH Aachen können Proben unter Luftausschluss in Markrohren ( $\varnothing=0,3\text{mm}$ ) vermessen werden. Die Messungen wurden von Herrn Dr. Paul Müller durchgeführt.

Zusätzlich wurden an der Universität Tübingen röntgenographische Untersuchungen an einem Pulverdiffraktometer D5000 (Fa. Siemens) durchgeführt, welche in die gemeinsame Veröffentlichung der Verbindung  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$  mit Frau Dipl. Chem. Weisser und Herrn PROF. DR. STRÄHLE [77] mit eingegangen sind (siehe Kap. 3).

Die Bestimmung der kristallographischen Daten erfolgt über Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit dem Programm GSAS [104]. Die Daten der Arbeitsgruppe STRÄHLE wurden mit dem Programm FULLPROF [105] bestimmt. Eine genauere Ermittlung von Reflexlagen wird mit dem Programm PEAKFIT [106] durchgeführt. Zur Indizierung der gefundenen Reflexlagen von Debye-Scherrer- und Guinierfilmen werden die Programme TREOR90 [107] und Ito [108] verwendet.

### **2.3.1.2 An Einkristallen**

Geeignete Einkristalle werden unter Argon isoliert und in Markröhrchen mit einem Innendurchmesser von 0,1mm abgefüllt.

Zur Bestimmung von Qualität, Metrik und Symmetrie werden mit MoK $\alpha$ -Strahlung Präzessionsaufnahmen (Buerger-Präzessions-Goniometer 200, Fa. Seifert, Ahrens-burg) erstellt. Zur Sammlung von Intensitätsdaten stehen drei Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Mach 3,  $\kappa$ -CCD, alle Nonius, Delft, NL) zur Verfügung.

Die Auswertung der Datensätze der Diffraktometer erfolgt mit den Programmpaketen NRCVAX [109] und SHELXTL [110].

Die Güte der Messdaten und die Zuverlässigkeit der Strukturverfeinerung wird über die Gütefaktoren R beurteilt. Hierbei gilt:

$$R = \frac{\sum (||F_0| - |F_c||)}{\sum |F_0|} \quad \text{bzw.} \quad R_w = \left[ \frac{\sum w \left( |F_0^2| - |F_c^2| \right)^2}{\sum w \left( F_0^2 \right)^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

R: ungewichteter Gütefaktor

R<sub>w</sub>: gewichteter Gütefaktor

F<sub>0</sub>: beobachteter Strukturfaktor

w: Wichtungsfaktor

F<sub>c</sub>: berechneter Strukturfaktor

## 2.3.2 Thermoanalytische Untersuchungen

### 2.3.2.1 DSC

Das thermochemische Verhalten von Natriumnitridorhenat(V) Na<sub>4</sub>[ReN<sub>3</sub>] wurde mit einem Differential-Scanning-Kalorimeter (DSC-2, Fa. Perkin-Elmer, Connecticut, USA) untersucht. Bei Temperaturen bis 200°C werden Messungen an 10-25 mg Probensubstanz in kaltverschweissten Goldtiegeln durchgeführt. Um eine möglichst hohe Messgenauigkeit zu gewährleisten, wird vor jedem Messzyklus die Basislinie optimiert. Anschließend erfolgen Temperatur- und Enthalpieeichungen. Eine nähere Beschreibung findet sich bei MACH [111]

### 2.3.2.2 DTA-TG

Reihenuntersuchungen zur Reaktivität von Reaktionsgemengen M/NaNH<sub>2</sub> (M=Hf, Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd und Pt) werden in einer DTA-TG-Apparatur STA 409 C

(simultane DTA/TG, Firma NETZSCH, Selb) durchgeführt. Dabei wird zum Beheizen der Probe ein Hochtemperatur-Rohröfen mit SiC-Heizrohr ( $T_{\max} = 1600^{\circ}\text{C}$ ) mit einem Thermoelement Typ S (Pt10%Rh-Pt) verwendet. Die Proben werden unter Schutzgas in einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel mit Deckel (Fa. Knudsen) eingebracht. Dabei wird der Probenraum mit Argon der Reinheit 5.0 bei einem Durchfluss von 100ml/min mit Gasnachreinigung Oxisorb (beides Fa. Messer-Griesheim) gespült. Die Temperaturkalibrierung findet mittels Schmelzstandards statt; zur Wägung wird eine elektromagnetisch kompensierte Schallgewichtswaage (Firma Netzsch, Selb) der Empfindlichkeit  $1.25 \mu\text{g}$  benutzt.

### **2.3.3 RAMAN-Untersuchungen**

Zur Anregung der RAMAN-Streuung wird ein Argon Laser Stabilite 2017 der Firma Spectra Physics verwendet (Linienbreite  $1\text{-}1,3 \text{ cm}^{-1}$ , Leistungsschwankung  $\pm 0,5\%$ ). Die RAMAN-Spektren werden mit einem Spektrometer T64000 der Firma Jobin-Yvon aufgenommen. Zur Streulichtunterdrückung (Raleigh-Strahlung) wird ein Dreifach-monochromator mit zwei holographischen Gittern ( $1200 \text{ grooves/mm}$ ) benutzt, welcher die Aufnahme von RAMAN-Linien bis zu minimalen Wellenzahlen von  $20 \text{ cm}^{-1}$  erlaubt. Eine genauere Beschreibung sowohl des Gerätes als auch der theoretischen Grundlagen der RAMAN-Spektroskopie finden sich bei BOGER [112].

### **2.3.4 Messungen des SHG (second harmonic generation) - Effektes**

Um Aufklärung darüber zu erhalten, ob einzelne Verbindungen zentrosymmetrische oder azentrische Strukturen realisieren, werden Messungen des SHG-Effektes, welchen unter bestimmten experimentellen Bedingungen lediglich azentrische Materialien zeigen, durchgeführt [113, 114].

Die Theorie der nichtlinearen Polarisation zeigt, daß mit zunehmender elektrischer Feldstärke der Strahlung E die Polarisation P nicht mehr linear von E abhängt, vielmehr muß P(E) in einer Reihe nach Potenzen von E entwickelt werden:

$$P_i = \epsilon_0 [\chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \dots]$$

In zentrosymmetrischen Materialien stellt P eine ungerade Funktion von E dar,  $\chi_{ijk}^{(2)}$  ist also gleich Null. Die Multiplikation zweier E-Felder führt zur Erzeugung von Summen- und Differenzfrequenzen:

$$E(\omega_1) E(\omega_2) = \frac{1}{2} E^0(\omega_1) E^0(\omega_2) (\cos [(\omega_1 + \omega_2) t] + \cos [(\omega_1 - \omega_2) t])$$

Die erzeugte nichtlineare Polarisation läßt sich beschreiben als:

$$P_i(\omega_3) = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2)$$

mit  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ . Bei einer Entartung der Frequenzen  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$  werden nun als Summenfrequenz die sogenannte 2. Harmonische (*Second Harmonic Generation*, SHG) mit  $2\omega$  sowie die Differenzfrequenz mit  $\omega = 0$ , also ein statisches elektrisches Feld, erzeugt. Obwohl der SHG-Effekt schon früh theoretisch beschrieben wurde, konnte er als nichtlinearer Effekt 2. Ordnung erst durch die Entwicklung von leistungsstarken Lasern beobachtet werden.

Zur Messung des SHG-Effektes wird die fundamentale Strahlung eines Nd:YAG Lasers (GCR 11, Spectra Physics, 1064 nm, 8 ns Pulslänge, 100mJ/Puls) verwendet.

Beim Einbringen der Probe in den Strahl ist die „index matching“-Bedingung zu beachten, denn der SHG-Effekt tritt nur auf, wenn der Brechungsindex des eingestrahlten Lichtes gleich dem der zweiten Harmonischen ist. Bei Verwendung eines Einkristalls muss dieser also entsprechend im Strahl ausgerichtet werden. Eine Alternative bildet die Verwendung von mikrokristallinem Pulver, da hier alle Kristallrichtungen statistisch verteilt sind. Dabei muss allerdings sichergestellt werden dass es sich um phasenreines Material handelt.

### 3 Lithiumnitridorhenat(VII) – $\text{Li}_5\text{ReN}_4$

#### 3.1 Einleitung

Bereits 1928 wurde zum erstenmal von einem Lithiumnitridometallat der Übergangsmetalle berichtet [11], während es erst 1989 JACOBS UND VON PINKOWSKI gelang, auch ternäre Alkalimetallübergangsmetallnitridometallate mit den schwereren Alkalimetallen darzustellen. Heute sind Nitridometallate des Lithiums bei fast allen Elementen der Nebengruppen des Periodensystems bekannt [80, 85]. Die Ausnahme bilden hier nur die Platinmetalle und die schwereren Elemente der I.-III. und VII. Nebengruppe, unter anderem auch Rhenium. Von diesem wurden bisher nur Strontium- und Bariumnitridometallate durch Patterson und Ward beschrieben [27].

Im folgenden Kapitel soll die Synthese und Struktur eines Lithiumnitridorhenats beschrieben werden. Dieses wurde fast gleichzeitig und unabhängig auch in Tübingen im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Strähle hergestellt und untersucht. Die Ergebnisse beider Untersuchungen wurden gemeinsam veröffentlicht [77] und werden mit Hinweis auf den jeweiligen Ursprung der Teilergebnisse im Folgenden beschrieben und diskutiert.

### **3.2 Darstellung von $\text{Li}_5\text{ReN}_4$**

Jeweils 0,3 g Rheniumpulver wurden mit  $\text{Li}_3\text{N}$  im molaren Verhältnis von 1:1 bis 1:7 im Handschuhkasten unter Argon vermengt, gut gemörsert und für 4 Tage bei 673 K in einem Reaktionsrohr aus Quarzglas (siehe Kap. 2.1.2.5, S. 7) unter Stickstoff von 1 bar in einem Korundschiffchen umgesetzt. Anschließend wurde innerhalb von 10 h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Als Produkt erhält man ein gelbes, mikrokristallines Pulver von  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$ , welches sowohl hydrolyse- als auch luftempfindlich ist. In Abhängigkeit vom Eduktverhältnis verbleibt zudem nicht umgesetztes Re bzw.  $\text{Li}_3\text{N}$  im Produkt. Darüber hinaus finden sich wenige Fremdreﬂexe, welche keiner bekannten Phase zugeordnet werden können. Da diese Fremdreﬂexe von einem Nebenprodukt stammen können, das beim Angriff von Li auf das Tiegelmateriale entsteht, wurden alternativ Experimente in Ag-Röhrchen, bzw. -Schiffchen unter Variation von Temperatur, Druck und Zusammensetzung durchgeführt. Dabei entstand jedoch in keinem Fall eine ternäre Phase. Stattdessen konnten nach den Versuchen jeweils nur die Edukte im Gemenge nachgewiesen werden. Ein Grund für dieses Ergebnis ist möglicherweise eine katalytische Wirkung des Ag bezüglich der Zersetzung eines gebildeten Produktes.

Zeitgleich und unabhängig von den hier durchgeführten Experimenten wurden im Arbeitskreis von Prof. J. Strähle (Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen) Untersuchungen im System Li/Re/N durchgeführt. Hier wurde nicht in einem abgeschlossenen Gefäß gearbeitet, sondern im Stickstoffstrom. Bei der Verwendung von Korund als Tiegelmateriale konnte ein zu dem hier beschriebenen Produkt nahezu identisches Präparat dargestellt werden. Die Übereinstimmung geht so weit, dass sogar identische, nicht charakterisierbare Fremdreﬂexe auftauchen. Bei Präparation im Graphitschiffchen im  $\text{N}_2$ -Strom wurde hingegen bei geeignetem Eduktverhältnis einphasiges, hellbeiges Produkt erhalten.

### **3.3 Röntgen-Pulveruntersuchungen an $\text{Li}_5\text{ReN}_4$**

Guinierfilme der Pulver zeigen in den Reflexlagen der neuen Verbindung eine recht hohe Übereinstimmung mit denen von  $\text{Li}_6\text{WN}_4$  [35]. Allerdings ergibt sich eine

Verzerrung der Struktur, da bei  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$  einige der Reflexe aufgespalten sind. Zur

Raumgruppe	Pmmn (Nr. 59)		
Formeleinheiten pro EZ	2		
	<b>Stoe (Dortmund)</b>	<b>D5000 (Tübingen)</b>	
Zellparameter:	a = 6,726(1) Å b = 6,632(1) Å c = 4,896(1) Å	a = 6,719(1) Å b = 6,627(1) Å c = 4,893(1) Å	
Volumen der Elementarzelle	218,395(1) Å <sup>3</sup>	217,807(1) Å <sup>3</sup>	
Summenformel	$\text{Li}_5\text{ReN}_4$	$\text{Li}_5\text{ReN}_4$	„ $\text{Li}_7\text{ReN}_4$ “
Röntgenogr. Dichte $d_x / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2,539	2,516	2,642
Temperatur / K	293(2)	293(2)	
Strahlung	$\text{CuK}\alpha_1$	$\text{CuK}\alpha_1$	
<b>Diffraktometer</b>	STADI P2	D5000	
Meßbereich / °	$13,00 \leq 2\Theta \leq 90,01$	$5,00 \leq 2\Theta \leq 110,00$	
Verwendete Programme:			
– Verfeinerung	GSAS	fullprof.98 (Version 0.2)	
Modellvariable	35	33	36
davon Zellparameter	3	3	3
davon Atomparameter	13	14	16
davon Messvariable	19	16	17
Anzahl der Reflexe	224	164	164
Gütefaktoren			
$R_{\text{Profil}} (R_{\text{WProfil}})$	0,033 (0,046)	0,132 (0,187)	0,130 (0,185)
$\text{Chi}^2$	2,663	1,48	1,45
$R_{\text{exp}}$		0,154	0,154
$R_{\text{Bragg}}$		0,065	0,059
$R_f (R_{F^2})$	0,156 (0,275)	0,053	0,051

*Tabelle 3.1: Meßtechnische und kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$*

**a)  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$  Messung Stoe (Universität Dortmund)**

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
Re	2b	1/4	3/4	0,274(1)	0,010(1)
N(1)	4e	1/4	0,496(5)	0,070(6)	0,039(1)
N(2)	4f	0,995(5)	1/4	0,497(6)	$U_{\text{iso}}[\text{N}(1)]$
Li(1)	8g	0,060(7)	0,020(7)	0,74(2)	0,029(1)
Li(2)	2a	1/4	1/4	0,28(7)	0,192(1)

**b)  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$  Messung D5000 (Universität Tübingen)**

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
Re	2b	1/4	3/4	0,273(1)	0,021(2)
N(1)	4e	1/4	0,511(2)	0,057(3)	0,020(1)
N(2)	4f	0,978(2)	1/4	0,516(3)	0,048(1)
Li(1)	8g	0,059(1)	0,009(3)	0,754(5)	0,016(1)
Li(2)	2a	1/4	1/4	0,21(1)	0,08(1)

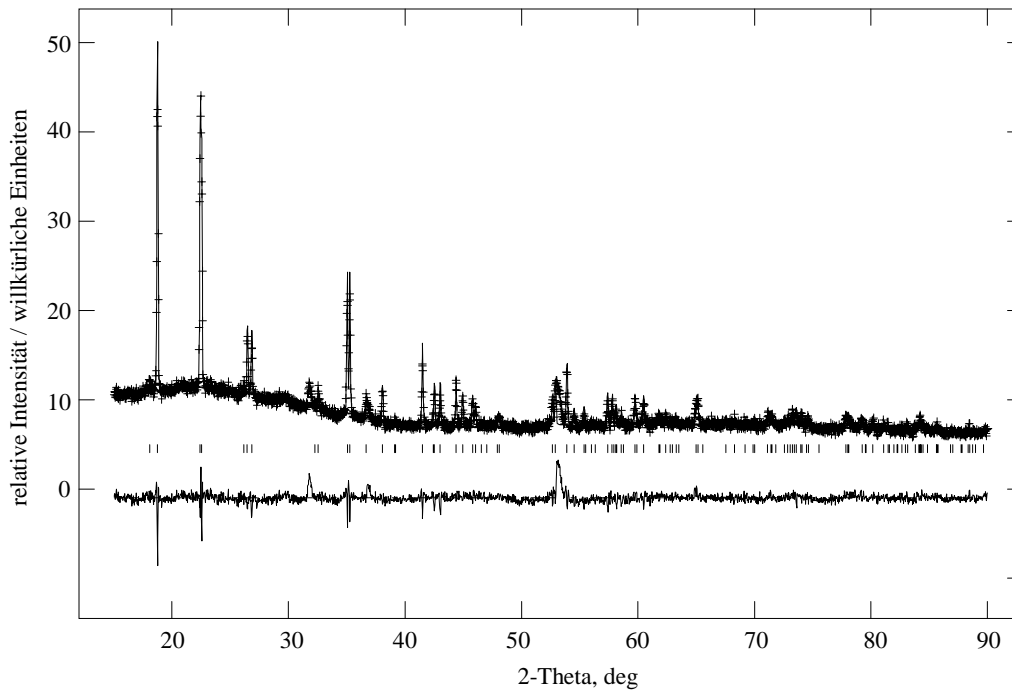
**c) „ $\text{Li}_7\text{ReN}_4$ “ Messung D5000 (Universität Tübingen)**

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
Re	2b	1/4	3/4	0,274(3)	0,019(2)
N(1)	4e	1/4	0,511(2)	0,059(3)	0,024(1)
N(2)	4f	0,984(2)	1/4	0,518(3)	0,048(1)
Li(1)	8g	0,051(2)	0,009(3)	0,758(5)	0,012(1)
Li(2)	2a	1/4	1/4	0,21(1)	0,08(1)
Li(3)	2a	1/4	1/4	0,99(1)	0,20(1)
Li(4)	2b	1/4	3/4	0,60(1)	3,34(1)

**Tabelle 3.2:** Lageparameter von a)  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$  Messung Stoe, b)  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$  Messung D5000 und c) „ $\text{Li}_7\text{ReN}_4$ “ Messung D5000

näheren Untersuchung wurden Röntgen-Pulverdiffraktogramme auf einem Pulverdiffraktometer (STADI P2, Fa. Stoe, Darmstadt [Dortmund], bzw. D5000, Fa. Siemens [Tübingen]) mit  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung, aufgenommen.

Aus der Auswertung der Pulverdaten des phasenreinen Produktes ergeben sich die in [Tabelle 3.1 und 3.2](#) aufgeführten Strukturparameter. Die Verfeinerung erfolgte mit guter Übereinstimmung mit den Programmen GSAS (Dortmund) [104] bzw. fullprof.98 (Tübingen) [105]. [Abbildung 3.1](#) zeigt das Pulverdiagramm mit Profilanpassung für  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$ , von dem im Rahmen dieser Arbeit hergestelltes Produkt.

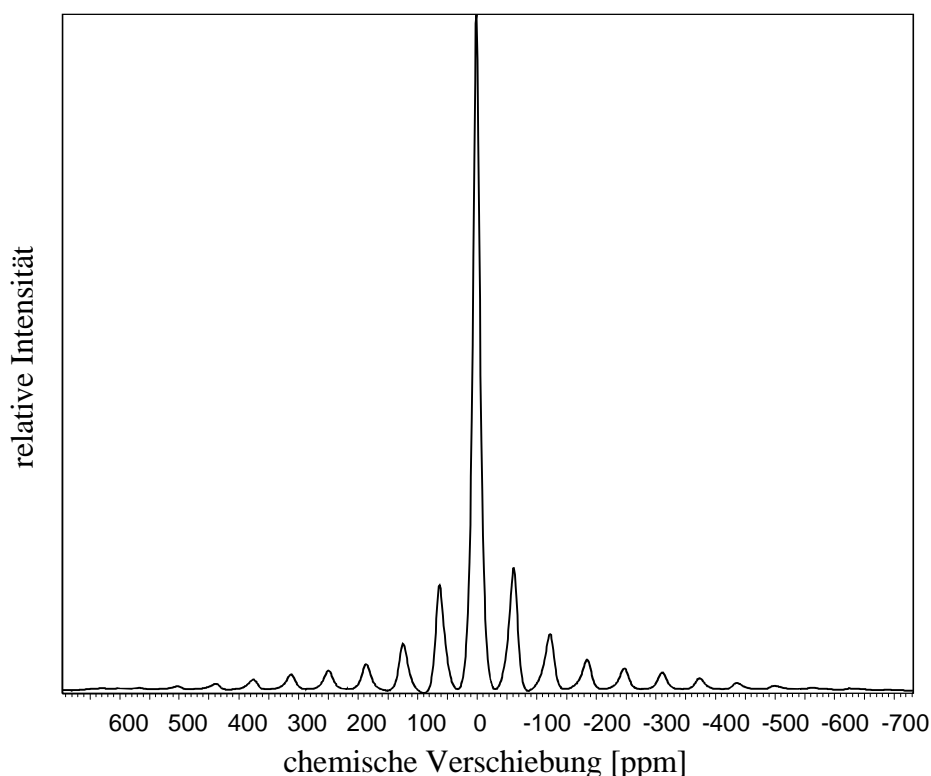


*Abb. 3.1: Pulverdiagramm mit Profilanpassung für  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$ , mehrphasiges Produkt, Stoe*

### 3.4 Weitere Untersuchungen

Um die Ergebnisse der Röntgen-Pulveruntersuchungen zu untermauern, wurde in Tübingen an phasenreinem Produkt zunächst eine Stickstoff-Elementaranalyse (Elemental Analyser 1104, Fa. Carlo Erba) durchgeführt. Diese Untersuchung zeigt einen Stickstoffgehalt von 20,8% (theoretischer Wert für  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$ : 20,7%). Darüber hinaus wurde mittels Ionenchromatographie [115] (Ionenchromatograph 690 Serie 01, Fa. Metrohm) der Lithiumgehalt der Substanz bestimmt. Hier ergab sich ein gemessener Wert von 13,0% (Theorie: 12,5%). Beide Ergebnisse stimmen gut mit den theoretisch zu erwartenden Werten überein.

Eine  $^7\text{Li}$ -Festkörper NMR-Untersuchung (Spektrometer ASX-300, Fa. Bruker, siehe [Abb. 3.2](#)) zeigt, dass Li nur in einer tetraedrischen Umgebung durch N in der Substanz vorhanden ist. Weiterhin sollte Li ionogen vorliegen, da im Vergleich zum Standard (LiCl) keine chemische Verschiebung auftritt.



*Abb.3. 2: NMR-Diagramm an  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$*

Eine magnetische Messung (SQUID-Magnetometer, Fa. Quantum Design) zeigt einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus der Substanz mit  $\chi_{\text{mol}} \approx 0,0009$  emu/mol. Die Kurve durch die Messpunkte lässt sich gut mit einer  $T^{1/2}$ -Funktion [116] modellieren. Das Ergebnis dieser Untersuchung entspricht der Erwartung für Rhenium in der Oxidationsstufe sieben (siehe Abb. 3.3).

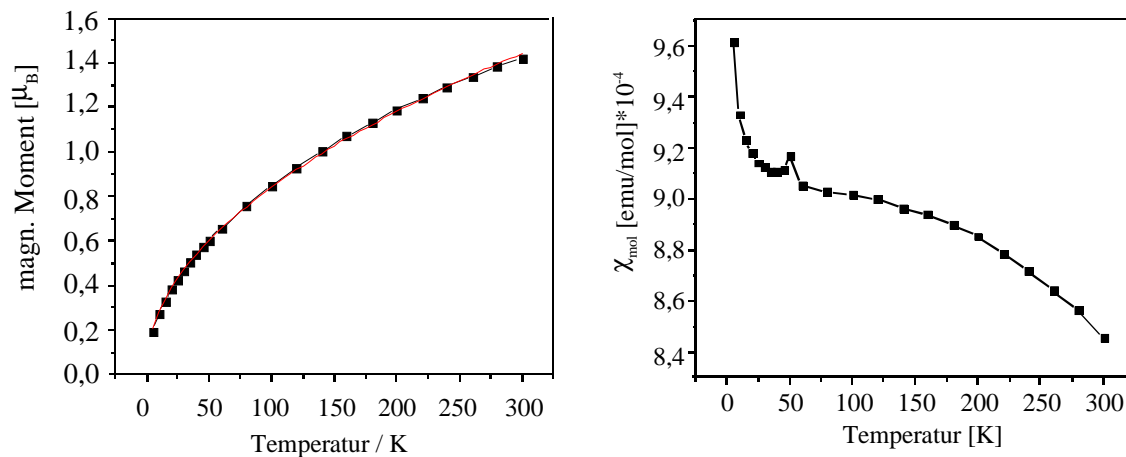


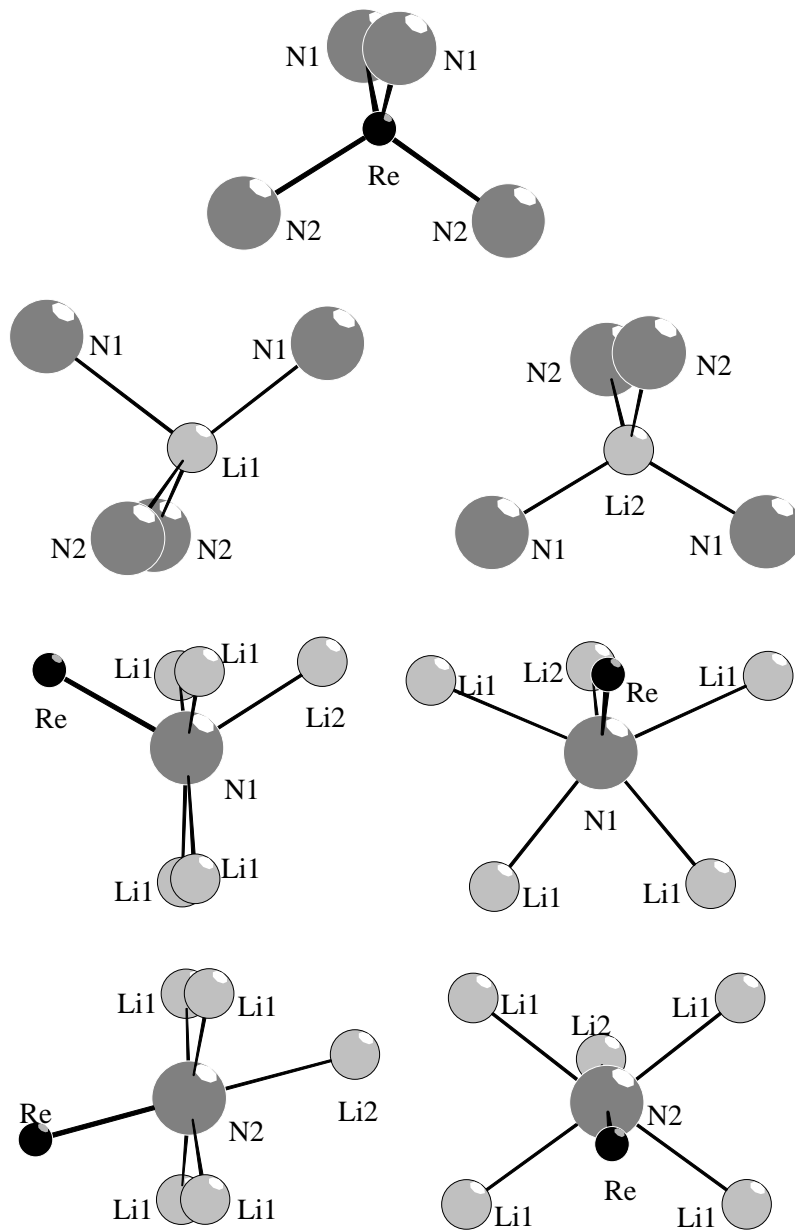
Abb. 3.3: Magn. Messungen an  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$

### 3.5 Strukturbeschreibung und Diskussion für $\text{Li}_5\text{ReN}_4$

Die Verbindung  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$  kristallisiert in der Raumgruppe Pmmn (Nr. 59) in einer Variante einer Überstruktur des anti-Flußspattyps. In einer verzerrt kubisch dichtesten Packung von N befinden sich sowohl Re als auch Li geordnet in Tetraederlücken (siehe Abb. 3.4).

Dabei sind Re und Li(2) leicht, Li(1) stark verzerrt tetraedrisch von N so umgeben, dass Li(1) nur wenig über der Grundfläche einer trigonalen Pyramide aus N liegt.

N(1) und N(2) sind verzerrt oktaedrisch von jeweils einem Re und 5 Li umgeben (siehe Abb. 3.4).

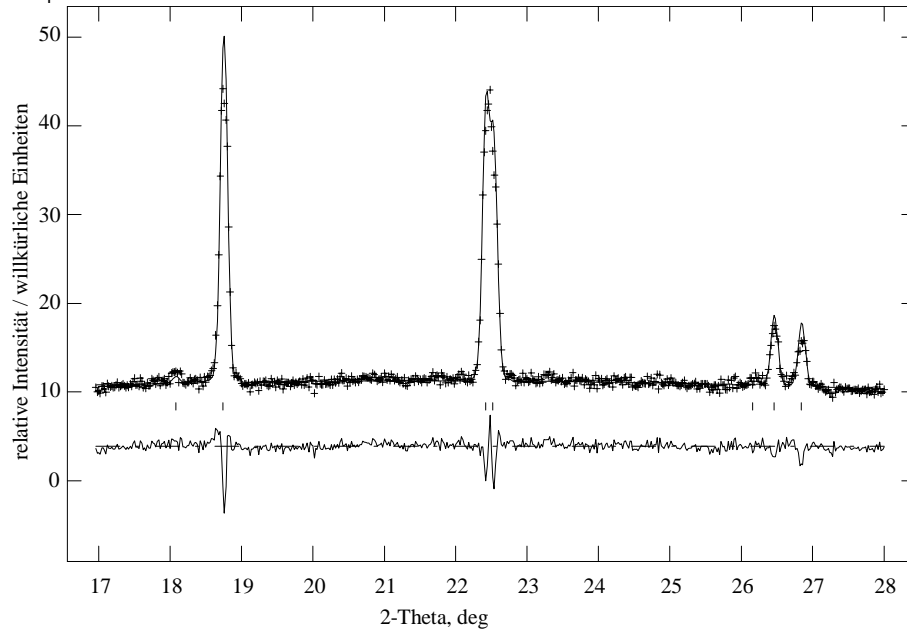


*Abb. 3.4: Umgebungspolyeder in  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$*

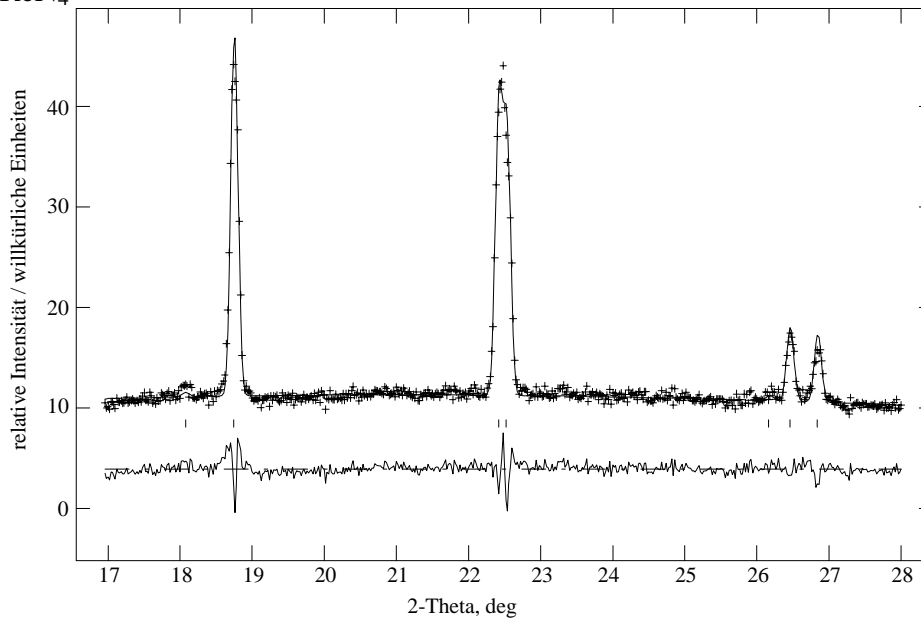
### 3.6 Diskussion

Bei der Strukturverfeinerung erkennt man, dass aus den Röntgendaten allein nicht eindeutig auf eine Summenformel geschlossen werden kann. **Abb. 3.5** zeigt einen Vergleich der Anpassung für Reflexe des vorderen Streubereichs (Messung Stoe) für die

a)  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$



b)  $\text{Li}_7\text{ReN}_4$



**Abb. 3.5:** Vergleich der Anpassung für Reflexe des vorderen Streubereichs für a)  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$  und b) ein „ $\text{Li}_7\text{ReN}_4$ “

Zusammensetzungen  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$  und  $\text{Li}_7\text{ReN}_4$ . Unterschiede zwischen den beiden Anpassungen sind aus der Abbildung kaum zu erkennen. Ebenso zeigen die Fehlerwerte der Verfeinerungen für die beiden Zusammensetzungen (Messung D5000) keine signifikanten Unterschiede (siehe [Tab. 3.1](#)).

Dies ist in dem sehr geringen Streuanteil der fraglichen Lithiumlagen begründet (die Lagen Li(2) bis Li(4) haben einen Streuanteil von 2,5% bei  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$  bzw. 2,4% bei  $\text{Li}_7\text{ReN}_4$ ). Dieses Problem könnte vielleicht –bei nur geringfügig höherem Streuanteil des Li– durch Neutronenbeugungsexperimente gelöst werden.

Denkbar sind nach den Röntgendaten die Summenformeln  $\text{Li}_5\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}_4$ ,  $\text{Li}_6\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}_4$  und  $\text{Li}_7\text{Re}^{\text{V}}\text{N}_4$ . Darüber hinaus ist eine Erhöhung des Lithium-Anteils nicht möglich, da bei  $\text{Li}_7\text{ReN}_4$  alle Tetraederlücken der N-Teilstruktur besetzt sind.

Einen ersten Hinweis auf die tatsächliche Zusammensetzung geben die Abstände zwischen den Atomen ([siehe Tabelle 3.3](#)). Hierbei zeigt sich, dass bei einer Zusammensetzung  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$  alle Abstände der Metallatome zueinander innerhalb der erwarteten Bereiche liegen, während bei einem höheren Lithiumanteil –auch im Vergleich zu den strukturell verwandten Verbindungen  $\text{Li}_6\text{MoN}_4$  und  $\text{Li}_6\text{WN}_4$ – sowohl sehr kurze Abstände Li...Li (mit 1,026 bzw. 1,077 Å) als auch Li...Re (mit 1,843 Å) auftauchen, welche strukturell nicht sinnvoll sind.

Zudem zeigt sich bei der Verfeinerung der Strukturparameter, dass die Li-Atome Li(3) sowohl in „ $\text{Li}_6\text{ReN}_4$ “, als auch in „ $\text{Li}_7\text{ReN}_4$ “ aus der Tetraederlücke heraus in eine verzerrt oktaedrische Umgebung wandern. Dies widerspricht jedoch der  $^7\text{Li}$ -NMR-Untersuchung (s.o.).

Ein weiterer Hinweis darauf, dass die Zusammensetzung  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$  richtig ist, ergibt sich aus weitergehenden strukturellen Betrachtungen:

Innerhalb der Reihe bereits bekannter ternärer Lithium–Nitridometallate der Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{MN}_4$  findet man ausgehend von  $\text{CaF}_2$  Strukturtyp als Aristototyp (Raumgruppe  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , Nr. 225) im Wesentlichen drei Überstrukturvarianten ([siehe Abb. 3.6](#)). Während  $\text{Li}_6\text{MoN}_4$  und  $\text{Li}_6\text{WN}_4$  im Raumgruppentyp  $\text{P4}_2/\text{nmc}$  (Nr. 137) kristallisieren [35], wurde die Struktur der Verbindungen  $\text{Li}_7\text{NbN}_4$  [25],  $\text{Li}_7\text{TaN}_4$  [26]

	Li <sub>6</sub> MoN <sub>4</sub>	Li <sub>6</sub> WN <sub>4</sub>	Li <sub>5</sub> ReN <sub>4</sub>	„Li <sub>6</sub> ReN <sub>4</sub> “	„Li <sub>7</sub> ReN <sub>4</sub> “
M–N(1) / Å	1,879(4)	1,91(2)	1,781(1)	1,786(1)	1,778(1)
M–N(2) / Å	/	/	1,996(1)	2,018(1)	2,019(1)
Li(1)–N(1) / Å	2,033(8)	2,09(9)	1,967(1)	1,984(1)	1,995(1)
	2,227(9)	2,10(9)	2,275(1)	2,212(1)	2,214(1)
Li(1)–N(2) / Å	/	/	2,052(1)	2,038(1)	2,035(1)
			2,182(1)	2,206(1)	2,198(1)
Li(2)–N(1) / Å	2,066(5)	2,07(4)	1,886(1)	1,878(1)	1,882(1)
	2,171(4)	2,18(4)			
Li(2)–N(2) / Å	/	/	2,365(1)	2,341(1)	2,341(1)
Li(3)–N(1) / Å	/	/	/	1,748(1)	1,746(1)
Li(3)–N(2) / Å	/	/	/	2,950(1)	2,923(1)
Li(4)–N(1) / Å	/	/	/	/	2,750(1)
Li(4)–N(2) / Å	/	/	/	/	2,923(1)
<b>Kürzester Li–Li / Å</b>	<b>2,42(1)</b> <b>Li(1)–Li(2)</b>	<b>2,41(1)</b> <b>Li(1)–Li(2)</b>	<b>2,539(1)</b> <b>Li(1)–Li(1)</b>	<b>1,028(1)</b> <b>Li(2)–Li(3)</b>	<b>1,077(1)</b> <b>Li(2)–Li(3)</b>
<b>Kürzester Li–M / Å</b>	<b>2,71(1)</b> <b>Li(2)</b>	<b>2,73(1)</b> <b>Li(2)</b>	<b>2,624(4)</b> <b>Li(1)</b>	<b>2,585(1)</b> <b>Li(1)</b>	<b>1,843(1)</b> <b>Li(4)</b>
N(1)–M–N(1)	105,7(1)	105,0(6)	125,71(1)		
	117,3(2)	118,9(14)			
N(1)–M–N(2)	/	/	106,98(1)		
N(2)–M–N(2)	/	/	100,39(1)		
N(1)–Li(1)–N(1)	102,1(6)	94,0(30)	106,88(1)		
	116,8(7)	107,4(60)			
	109,2(4)	110,3(5)			
N(1)–Li(1)–N(2)			130,87(1)		
	/	/	118,58(1)		
			98,44(1)		
			89,08(1)		
N(2)–Li(1)–N(2)	/	/	103,82(1)		
N(1)–Li(2)–N(1)	87,2(2)	88,2(11)	133,20(1)		
	105,7(1)	105,5(2)			
	110,1(2)	107,9(32)			
	129,7(4)	132,8(19)			
N(1)–Li(2)–N(2)	/	/	104,57(1)		
N(2)–Li(2)–N(2)	/	/	101,37(1)		

*Tabelle 3.3: Abstände und Winkel von Li<sub>6</sub>MoN<sub>4</sub>, Li<sub>6</sub>WN<sub>4</sub> und Li<sub>x</sub>ReN<sub>4</sub> (x=5, 6, 7), letztere berechnet mit den Daten der Tab. 3.1 und 3.2*

und Li<sub>7</sub>VN<sub>4</sub> [117] in der Raumgruppe Pa $\bar{3}$  (Nr. 205) beschrieben. Darüber hinaus wird von den Verbindungen Li<sub>7</sub>PN<sub>4</sub> [118] und Li<sub>7</sub>MnN<sub>4</sub> [23] in der Raumgruppe P $\bar{4}3n$

(Nr. 218) berichtet (allerdings wurde die Raumgruppe für die Verbindung  $\text{Li}_7\text{VN}_4$  erst kürzlich von  $\text{P}\bar{4}3\text{n}$  zu  $\text{Pa}\bar{3}$  korrigiert [24, 117]). Da  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$  in der Raumgruppe  $\text{Pmmn}$  kristallisiert, welche eine maximale Untergruppe von  $\text{P4}_2/\text{nmc}$  ist, scheint es sinnvoll, sich an dieser Stelle intensiver mit diesem Zweig des „Strukturbaumes“ zu befassen (vgl. Abb. 3.6).

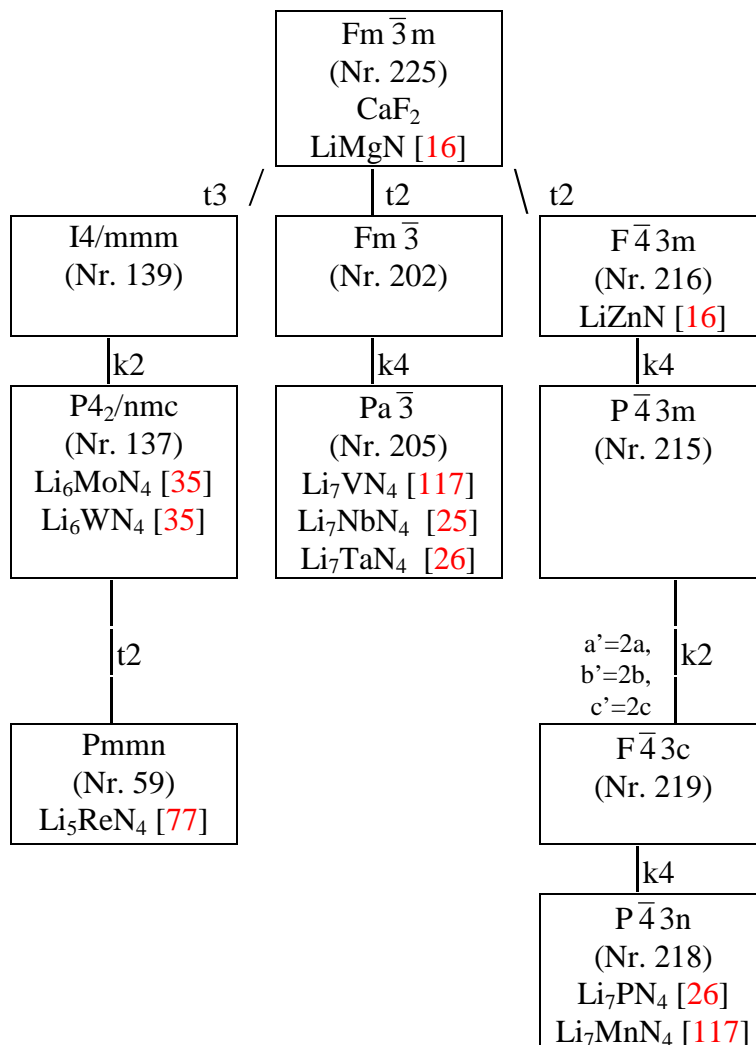
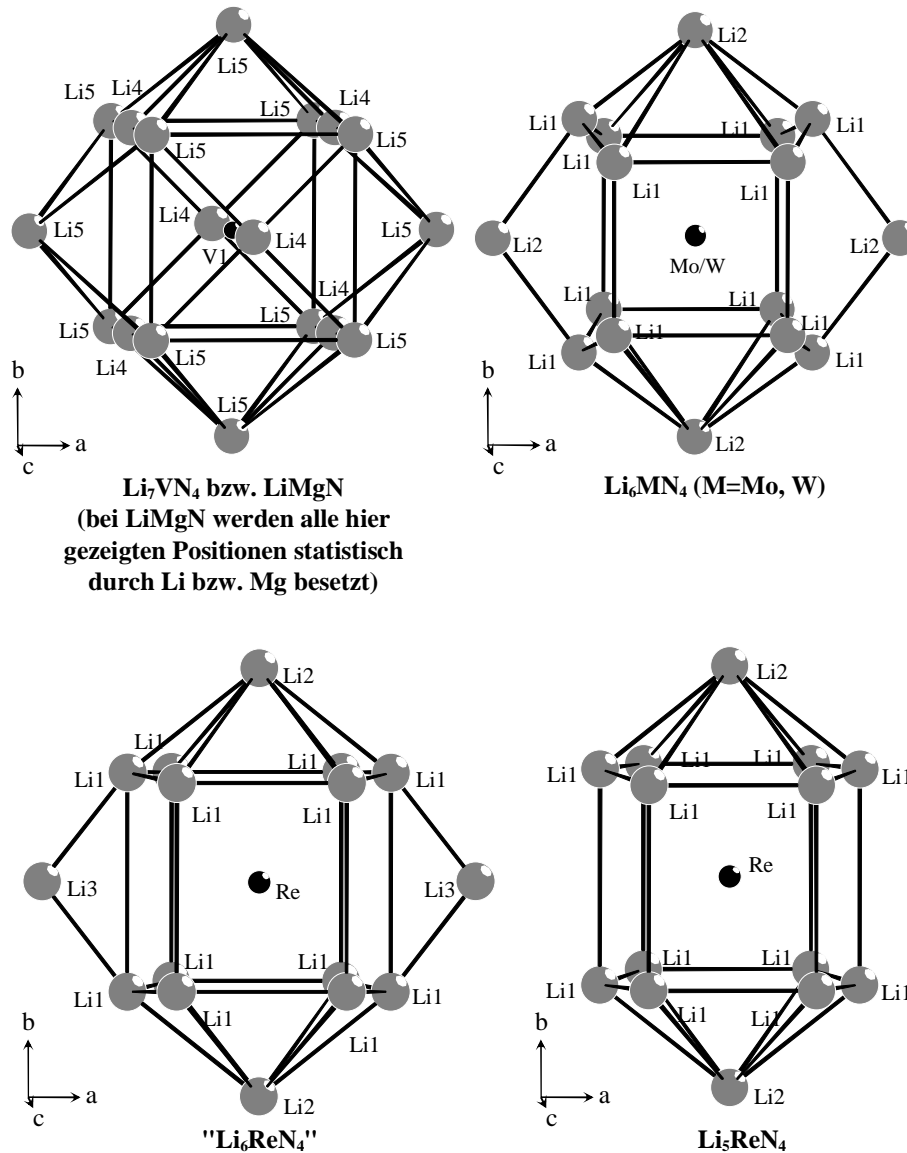


Abb. 3.6: Raumgruppenbeziehungen bei ternären Lithium-Nitridometallaten mit Fluorit-Überstruktur; t: translationsgleiche Untergruppe (Notation I lt. International Tables For Crystallography [119]), k: klassenleiche Untergruppe (Notation II lt. International Tables For Crystallography)

Betrachtet man die Lithium-Umgebung der Übergangsmetallionen in  $\text{Li}_6\text{MN}_4$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ), so findet man den Grund für die tetragonale Verzerrung. Eine der Tetraederpositionen zwischen zwei M-Positionen exakt in c-Richtung ist unbesetzt, entsprechend der Formel  $\text{Li}_6 \cdot_1 \text{MN}_4$  mit  $\cdot =$  unbesetzte Tetraederlücke (siehe Abb. 3.7). Mit besetzter

Tetraederlücke wären auch die Vierecksflächen in c-Richtung durch ein Li überkappt, wie es sowohl bei dem im Strukturbaum über  $\text{Li}_6\text{MN}_4$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ) stehenden  $\text{LiMgN}$ , als auch bei den in einem Nebenzweig stehenden Verbindungen  $\text{Li}_7\text{MN}_4$  ( $\text{M}=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ) der Fall ist (vgl. [Tab. 3.6](#) und [Abb. 3.7](#)).



**Abb. 3.7:** Lithium-Umgebungspolyeder der Nebengruppenelemente in  $\text{Li}_7\text{VN}_4$  (bzw.  $\text{LiMgN}$ ),  $\text{Li}_6\text{MN}_4$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ), „ $\text{Li}_6\text{ReN}_4$ “ und  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$

Für ein  $\text{Li}_6\text{ReN}_4$  ergäbe sich – bei besetzten Lagen Li(1) bis Li(3) – ein nahezu identisches Bild. Auch hier wäre nur eine Position in c-Richtung unbesetzt (siehe [Abb. 3.7](#)). Daher wäre in diesem Fall auch eine identische Verzerrung der Struktur zu erwarten, also tetragonale Symmetrie.

Da jedoch die Rheniumverbindung orthorhombisch derart verzerrt ist, dass bei weiterem Auffüllen von Tetraederlücken mit Li kurze Li...Li- bzw. Li...Re-Abstände auftreten, ist eine Zusammensetzung  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$  plausibel (bei einer Zusammensetzung  $\text{Li}_7\text{ReN}_4$  wäre bei gleicher Argumentation analog zu den bekannten Verbindungen  $\text{Li}_7\text{MN}_4$  (M=V, Nb, Ta, P, Mn) eine kubische Struktur zu erwarten). Lässt man die Position Li(3) unbesetzt, dann ist zu erkennen, dass eine solche Verbindung neben der Leerstelle in c-Richtung noch eine solche in a-Richtung aufweist, was eine Aufspaltung der a- und b-Achse und somit eine orthorhombische Verzerrung erklärt (siehe [Abb. 3.7](#)).

Die elementaranalytischen Untersuchungen, sowie die magnetischen- und NMR-spektroskopischen Messungen bestätigen diese Überlegungen.

## 4 Natriumnitridometallate der 6. bis 8. Nebengruppe

### 4.1 Einleitung

Im Gegensatz zu Lithium sind von Natrium nur wenige ternäre Übergangsmetallnitride bekannt. Die Verbindungen über die bisher berichtet wurde sind  $\text{NaMN}_2$  (M=Ta [33-34], Nb [34, 51]) ,  $\text{Na}_3\text{MN}_3$  (M=Mo [52-53], W [52, 54]) und  $\text{Na}_x\text{Ta}_3\text{N}_5$  ( $0 \leq x \leq 1,4$ ) [75].

Im Rahmen dieser Arbeit konnte mit Hilfe der Amid-Methode, welche in abgewandelter Form zuerst von JACOBS UND VON PINKOWSKI angewandt wurde, die Verbindung  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$  synthetisiert und charakterisiert werden. Da von Rhenium kein binäres Nitrid bekannt ist, wurde das Metall als Edukt verwendet.

Darüber hinaus konnte eine Verbindung  $\text{Na}_4\text{OsH}_x\text{N}_3$  ( $x=0, 1, 2$ ) synthetisiert werden. Hier ist noch unklar, ob und wieviele Wasserstoffatome in der Verbindung vorliegen. Die Verbindung lässt sich nur in einem Temperaturfenster von  $30^\circ\text{C}$  darstellen. Möglich wurde die Synthese hier durch DTA-TG-Reihenuntersuchungen (siehe Kap. 5), durch die der entsprechende Temperaturbereich recht genau bestimmt werden konnte. Beide Verbindungen sollen im folgenden Kapitel näher beschrieben werden.

## 4.2 Natriumnitridorhenat(V) – $\text{Na}_4\text{ReN}_3$

### 4.2.1 Darstellung

0,3 g Rheniumpulver wurden mit Natriumamid bei verschiedenen Ansätzen im molaren Verhältnis von 1:3,5 bis 1:10 im Handschuhkasten unter Argon vermengt, gut gemörsert und für 6 Tage bei 500°C in einem Autoklav für Salzschnmelzen (siehe Kap. 2.1.2.1) umgesetzt und anschließend innerhalb von 5 h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Nach Öffnen des Autoklavs erkennt man ein in eine Natrium-Matrix eingebettetes Produkt. Nach Auswaschen des Natriums in einer Zweischenkelapparatur mit flüssigem Ammoniak werden neben orangefarbenem, mikrokristallinem Pulver auch Kristalle isoliert, die eine ausreichende Größe für eine röntgenographische Strukturbestimmung haben. Beim Extrahieren des Natriums mit flüssigem Ammoniak ist darauf zu achten, stets bei möglichst niedriger Temperatur (~210 K) zu arbeiten, da bereits bei Raumtemperatur in Ammoniak eine langsame Zersetzung der Verbindung unter Abscheidung von elementarem Rhenium eintritt. Das Produkt  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$  ist darüber hinaus stark hydrolyse- und luftempfindlich.

### 4.2.2 Röntgen-Einkristall- und optische SHG-Untersuchungen

Von einzelnen Kristallen wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD 4, Fa. Enraf-Nonius, Delft, NL) mit  $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung Intensitätsdaten gesammelt. Die Struktur von  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$  wurde mit Hilfe des Programms SHELXS98 [110] mit Direkten Methoden gelöst. Aus den systematischen Auslöschungen ergeben sich bei der Strukturbestimmung als mögliche Raumgruppen  $C2/c$  (Nr.15) oder  $Cc$  (Nr. 9). Darüber hinaus wird bei der Lösung in der Raumgruppe  $Cc$  auf eine mögliche Verzwilligung hingewiesen. Aus Tabelle 4.1 ist zu ersehen, dass anhand der Strukturlösung und -verfeinerung aus den Röntgendaten kein Rückschluss auf die tatsächlich vorliegende Raumgruppe möglich ist.

Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,1 x 0,1 x 0,2		
Zellparameter	a = 10,903(2) Å		
	b = 6,022(1) Å	β = 115,57(3)°	
	c = 8,944(2) Å		
Volumen der Elementarzelle	529,7(2) Å <sup>3</sup>		
Formeleinheiten pro EZ	4		
Röntgenogr. Dichte d <sub>x</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	4,014		
Min. Transm. 1/μ (AgKα) / mm	0,645		
Temperatur / K	293(2)		
Strahlung	AgKα		
Monochromator	Graphit		
Absorptionskorrektur	empirisch (Ψ-Scan)		
Abtastung	Ω / 2Θ		
Meßbereich / °	3,13 ≤ Θ ≤ 27,95		
	-18 ≤ h ≤ 18, -10 ≤ k ≤ 10, -14 ≤ l ≤ 14		
verwendete Programme:			
– Absorptionskorrektur	NRCVAX		
– Datenmittlung	NRCVAX		
– Strukturlösung	SHELXTL (Direkte Methoden)		
– Verfeinerung	SHELXTL		
Raumgruppentyp	Cc (Nr. 9)	Cc (Nr. 9) meroeedr. Zwilling	C2/c (Nr. 15)
Anzahl der Variablen	72	73	43
Anzahl der Reflexe (gemessen)	5002	5002	5002
Anzahl der Reflexe (davon ≥ 2 σ)	2597 (2403)	2597 (2403)	1301 (1248)
Max. Restelektronendichte / Å <sup>-3</sup>	1,934	1,941	2,224
GooF (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )	1,053	1,073	1,118
R(F <sub>o</sub> ) <sub>intern</sub>	0,0374	0,0374	0,0375
R (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) / wR (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )	0,0242 / 0,0467	0,0238 / 0,0448	0,0223 / 0,0416
R (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) ≥ 2 σ / wR (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) ≥ 2 σ	0,0213 / 0,0455	0,0210 / 0,0437	0,0208 / 0,0412

*Tabelle 4.1: Messtechnische und kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von Na<sub>4</sub>ReN<sub>3</sub>*

Um dieses Problem zu lösen, wurde von Frau Dr. C. Wickleder (Universität Köln) eine Messung des SHG-Effektes (SHG: Second Harmonic Generation) durchgeführt (siehe Kap. 2.3.4, S. 15). Beim Einbringen einer phasenreinen Pulverprobe von  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$  in den Strahlengang wurde eindeutig grüne Strahlung der Wellenlänge 532 nm beobachtet. Diese Messung schließt somit die zentrosymmetrische Raumgruppe  $C2/c$  für die Struktur von  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$  aus.

Trotzdem sollen im Folgenden beide Lösungen beschrieben und diskutiert werden, um die Schwierigkeiten bei der Lösungsfindung unter ausschließlicher Zuhilfenahme von Röntgenuntersuchungen zu verdeutlichen.

Lageparameter sowie anisotrop verfeinerte Auslenkungsparameter für die Raumgruppen  $Cc$  und  $C2/c$  sind in Tab. 4.2 - 4.5 angegeben. Hierbei sind die Atome in  $Cc$  so benannt, dass z.B. Na(11) und Na(12) (aufgrund der niedrigeren Zähligkeit der Punktlagen) der Lage Na(1) in  $C2/c$  entsprechen. Zusammen mit den Lageparametern der Raumgruppe  $C2/c$  ist die Aufspaltung der Punktlagen beim Übergang in die Raumgruppe  $Cc$  in Tab. 4.3 mit angegeben.

Cc						
Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$	f
Re	4a	0	0,1417(1)	0,25	0,0176(1)	1
Na(11)	4a	0,3018(7)	0,328(1)	0,3645(9)	0,036(1)	1
Na(12)	4a	0,1959(7)	0,175(1)	0,6341(9)	0,031(1)	1
Na(21)	4a	0,3889(7)	0,159(1)	0,032(1)	0,046(1)	1
Na(22)	4a	0,6084(7)	0,159(1)	0,466(1)	0,039(1)	1
N(11)	4a	0,341(1)	0,498(2)	0,145(1)	0,028(1)	1
N(12)	4a	0,157(1)	0,000(1)	0,362(1)	0,029(2)	1
N(2)	4a	0,0359(5)	0,4082(9)	0,1796(6)	0,0295(9)	1

*Tabelle 4.2: Lageparameter, isotrope Auslenkungs- und Besetzungsparameter von  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$  in der Raumgruppe Cc (Nr. 9)*

C2/c						
Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$	f
Re	4e	0	0,1417(3)	$\frac{1}{4}$	0,0175(1)	1
Na(1)	8f	0,3029(2)	0,3267(3)	0,3652(2)	0,0332(4)	1
		<i>0,1971</i>	<i>0,1733</i>	<i>0,6348</i>		
Na(2)	8f	0,3903(2)	0,1593(3)	0,0332(3)	0,0436(5)	1
		<i>0,6097</i>	<i>0,1593</i>	<i>0,4668</i>		
N(1)	8f	0,3418(3)	0,4994(6)	0,1413(4)	0,0294(6)	1
		<i>0,1582</i>	<i>0,9994</i>	<i>0,3587</i>		
N(2)	8f	0,0363(7)	0,408(1)	0,1796(8)	0,028(1)	$\frac{1}{2}$

*Tabelle 4.3: Lageparameter, isotrope Auslenkungs- und Besetzungsparameter von  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$  in der Raumgruppe C2/c (Nr. 15) (kursiv gedruckt sind die der Lösung in der Raumgruppe Cc entsprechenden, zusätzlich generierten Lagen der Atome Na12, Na22 und N12)*

Cc						
Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Re	0,0214(1)	0,0116(1)	0,0140(1)	-0,0011(1)	0,0021(1)	0,0024(1)
Na(11)	0,029(3)	0,030(3)	0,035(3)	-0,003(2)	0,014(4)	0,007(2)
Na(12)	0,029(3)	0,047(3)	0,030(3)	-0,003(2)	0,011(2)	0,017(2)
Na(21)	0,021(3)	0,035(3)	0,079(5)	-0,027(3)	0,018(3)	0,001(2)
Na(22)	0,022(2)	0,030(3)	0,066(5)	0,021(3)	0,019(3)	0,005(2)
N(11)	0,019(3)	0,024(4)	0,039(5)	0,003(3)	0,009(3)	0,002(3)
N(12)	0,014(3)	0,022(4)	0,043(5)	-0,009(3)	0,004(3)	0,004(3)
N(2)	0,027(2)	0,023(2)	0,035(2)	0,009(2)	0,011(2)	0,005(2)

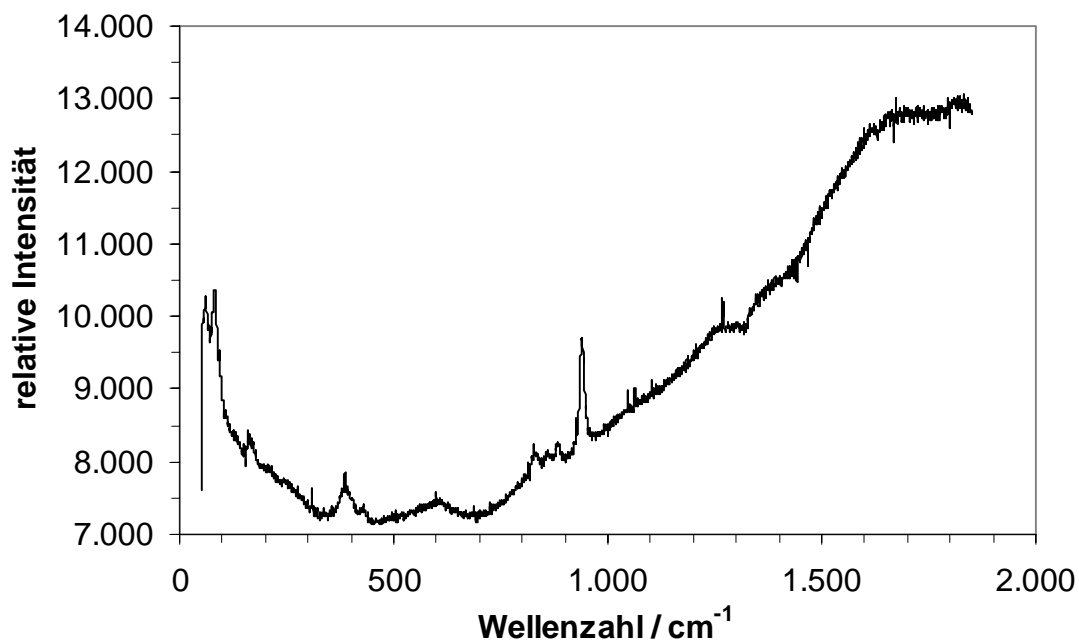
*Tabella 4.4: Anisotrop verfeinerte Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] in  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$  (Raumgruppe Cc)*

C2/c						
Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Re	0,0213(1)	0,0113(1)	0,0140(1)	0	0,0022(1)	0
Na(1)	0,029(1)	0,037(1)	0,033(1)	0,003(1)	0,013(1)	-0,012(1)
Na(2)	0,021(1)	0,032(1)	0,076(1)	-0,026(1)	0,019(1)	-0,003(1)
N(1)	0,016(1)	0,022(1)	0,043(2)	0,006(1)	0,006(1)	-0,001(1)
N(2)	0,026(2)	0,020(2)	0,034(3)	0,010(2)	0,011(2)	0,003(2)

*Tabella 4.5: Anisotrop verfeinerte Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] in  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$  (Raumgruppe C2/c)*

### **4.2.3 RAMAN-Untersuchungen**

RAMAN-Untersuchungen von  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$  (in einem Schmelzpunktröhrchen, abgeschmolzen unter Ar) an einem Spektrometer T64000 (Fa. Jobin-Yvon) zeigen, dass keine Re-H, N-H, oder O-H Schwingungen auftreten. Durch Vergleich der Lage der gemessenen Absorptionsbanden mit denjenigen bereits untersuchter Rhenium-Stickstoff-Verbindungen ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Werten für Doppelbindungen Re=N (siehe **Abb. 4.1** und **Tab. 4.6**) im Anion  $[\text{ReN}_3]^{4-}$ .

Abb. 4.1: Ramanspektrum von  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$ 

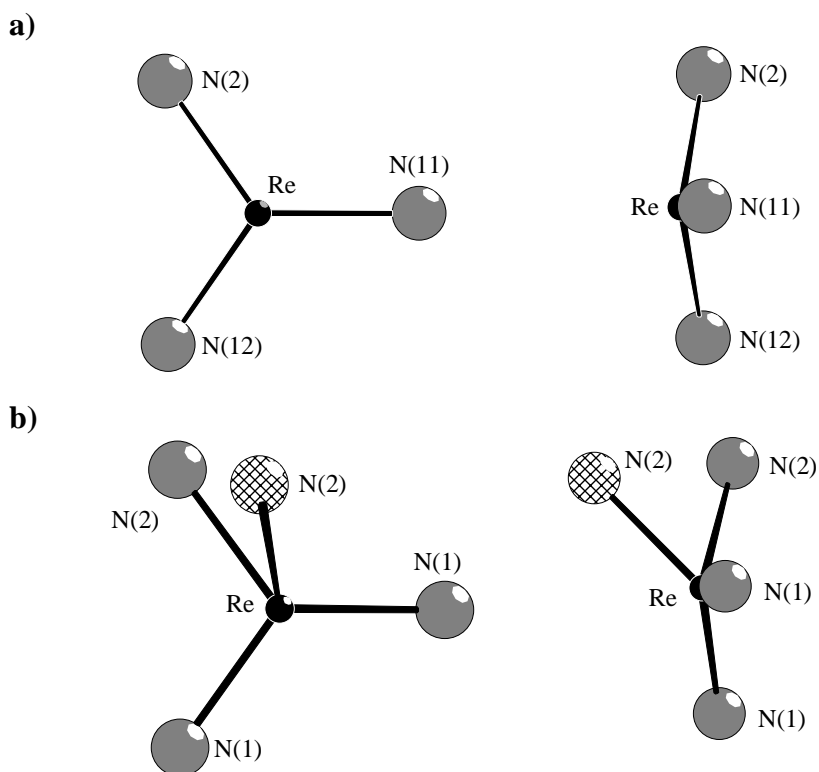
Gefundene Frequenzen $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Literaturwerte $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Zuordnung	
382(m), 430(w)			
827(w), 885(w), 936(s)	920–948	$\nu \text{ Re}=\text{N}$	Doppelbindung [120]
	1028	$\text{Re}\equiv\text{NCl}_3(\text{Py})_3$	[121]
	1050	$\text{M}\equiv\text{N}$	Bereich [122]
	1171	$\nu \text{ Re}\equiv\text{N}$	Dreifachbindung [123]
	1085	$[\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}]^-$	[124]
/	1900	$\text{Re}-\text{H}$	[122]
/	3400	$\text{N}-\text{H}$	[122]

Tabelle 4.6: Lage der Banden im Ramanspektrum von  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$  und Vergleich mit Literaturwerten (w= schwach, m= mittelstark, s= stark)

#### 4.2.4 Strukturbeschreibung

Für  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$  gibt es –lässt man einmal die SHG-Untersuchung ausser Acht– entsprechend Tabelle 4.1 Strukturösungen in zwei Raumgruppen: eine in  $\text{C2}/c$  und eine

weitere in Cc. Diese unterscheiden sich voneinander dadurch, dass in C2/c Molekülanionen  $[\text{ReN}_2\text{N}_{2/2}]^{4-}$  mit fehlbesetzter, verzerrter Tetraedergeometrie bzw. in Cc als trigonal pyramidale Anionen  $[\text{ReN}_3]^{4-}$  ohne Fehlbesetzung –wie in **Abb. 4.2** gezeigt– vorliegen. Nach der Elektronenbilanz ist für ein Anion  $[\text{ReN}_3]^{4-}$  im wesentlichen Doppelbindungscharakter  $\text{Re}=\text{N}$  und ein freies Elektronenpaar am Rhenium zu erwarten. In der Raumgruppe Cc ergeben sich Abstände  $d(\text{Re}-\text{N}) \approx 1,80 \text{ \AA}$ . Sie liegen somit im Vergleich zu  $d(\text{M}-\text{N})$  in verschiedenen Natriumnitridomolybdaten und -wolframaten, sowie Natriumoxonitridomolybdaten und -wolframaten im erwarteten Bereich [85]. Die Winkel zeigen eine leichte Verzerrung einer trigonalen Anordnung an (siehe **Tab. 4.7 und 4.8**). Ähnliche Baueinheiten findet man in einigen Erdalkalimetallnitridometallaten.



**Abb. 4.2:** Umgebung von Re durch N in der Raumgruppe a) Cc und b) C2/c für  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$  (die in der Raumgruppe C2/c nicht besetzten Positionen der Lage N(2) sind schraffiert gezeichnet)

Die Verbindungen  $\text{Ca}_3[\text{MN}_3]$  (M=V, Cr, Mn) [36, 55, 58] kristallisieren in der Raumgruppe Cmc. Sie ist eine direkte Obergruppe von C2/c. Die Verbindungen  $\text{EA}_3[\text{MN}_3]$  (EA= Sr, Ba; M=Cr, Mn, Fe) [47, 61, 125] kristallisieren in der Raumgruppe

$P6_3/m$ . Alle diese ternären Nitride enthalten jedoch im Gegensatz zu  $Na_4ReN_3$  planare Anionen  $[MN_3]^{6-}$ .

Cc			C 2/c		
Re–	N(11)	1,80(1)	Re–	N(1)	1,79(1)
	N(12)	1,78(1)			1,79(1)
	N(2)	1,83(1)		N(2)	1,82(1)
Na(11)–	N(11)	2,41(1)	Na(1)–	N(1)	2,45(1)
		2,58(1)			2,50(1)
	N(12)	2,52(1)			2,54(1)
	N(2)	2,69(1)		N(2)	2,70(1)
Na(12)–	N(11)	2,50(1)			
	N(12)	2,49(1)			
		2,52(1)			
Na(21)–	N(11)	2,43(1)	Na(2)–	N(1)	2,41(1)
	N(12)	2,51(1)			2,52(1)
	N(2)	2,19(1)		N(2)	2,17(1)
					2,40(1)
Na(22)–	N(11)	2,53(1)			
	N(12)	2,41(1)			
	N(2)	2,40(1)			
		2,78(1)			
Kürzester				[1,75(1) ]	
Abstand N–N:		2,93(1)		2,92(1)	

*Tabella 4.7: Abstände in Å bei  $Na_4ReN_3$  für die Lösungen in den Raumgruppen Cc und C2/c (Der Abstand von 1,75 Å bei der Lösung in C2/c tritt aufgrund der Halbbesetzung der Lage N(2) auf)*

In der Raumgruppe C2/c ergibt sich bei gleichem  $d(Re-N)$  zwischen den beiden halbbesetzten Positionen der Lage N(2) ein Winkel von  $57,5^\circ$  sowie ein Abstand N(2)-N(2) von 1,75(1) Å. Ein solcher Abstand ist unmöglich, da der Ionenradius eines Ions  $N^{3-}$  in oktaedrischer Umgebung bei ca. 1,5 Å liegt. Hieraus ergibt sich, dass die Stickstofflage N(2) statisch geordnet nur halb besetzt sein kann, wodurch sich ein Umgebungsbild für das Anion  $[ReN_3]^{4-}$  wie in der Raumgruppe Cc ergibt (eine freizulassende Position ist in **Abb. 4.2b** –wie auch im Weiteren– jeweils schraffiert dargestellt).

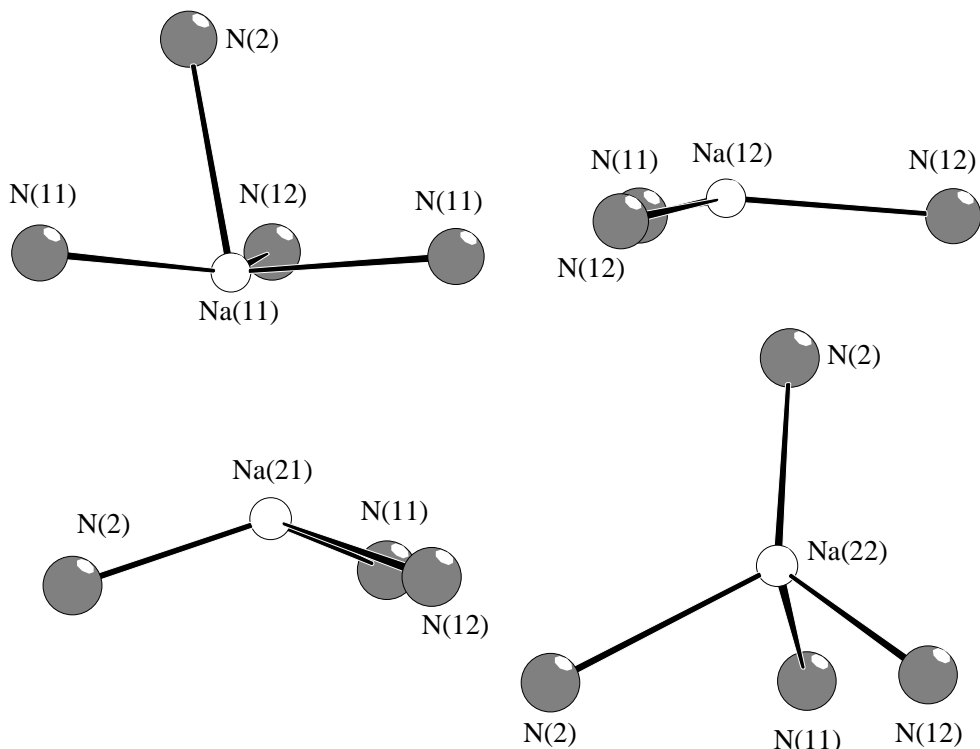
<b>Cc</b>		<b>C 2/c</b>	
N(11)–Re–N(12)	122,8(2)	N(1)–Re–N(1)	123,0(2)
N(12)–Re–N(2)	108,3(4)	N(1)–Re–N(2)	107,7(2)
N(11)–Re–N(2)	123,0(4)		122,2(2)
		<b>N(2)–Re–N(2)</b>	<b>57,5(5)</b>
N(12)–Na(11)–N(11)	99,6(3)	N(1)–Na(1)–N(1)	100,6(1)
	130,9(6)		127,3(9)
N(11)–Na(11)–N(11)	127,4(5)		130,0(1)
N(12)–Na(11)–N(2)	68,3(4)	N(1)–Na(1)–N(2)	68,1(2)
N(11)–Na(11)–N(2)	86,9(3)		86,6(2)
	102,0(4)		102,0(2)
N(11)–Na(12)–N(12)	101,8(5)		
	129,2(6)		
N(12)–Na(12)–N(12)	126,7(3)		
N(11)–Na(21)–N(12)	103,5(4)	N(1)–Na(2)–N(1)	103,5(1)
N(11)–Na(21)–N(2)	124,2(3)	N(1)–Na(2)–N(2)	92,0(2)
N(12)–Na(21)–N(2)	112,5(3)		96,6(2)
			100,3(2)
N(11)–Na(22)–N(12)	103,6(4)		112,9(2)
N(11)–Na(22)–N(2)	90,9(4)		125,2(2)
	100,9(4)		131,8(2)
N(12)–Na(22)–N(2)	97,6(5)	N(2)–Na(2)–N(2)	<b>39,1(3)</b>
	131,0(6)		87,3(2)
N(2)–Na(22)–N(2)	125,6(3)		125,5(2)

*Tabelle 4.8: Winkel in ° bei  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$  für die Lösungen in den Raumgruppen Cc und C2/c (Winkel die Aufgrund der Halbbesetzung der Lage N(2) zustandekommen sind fett gedruckt)*

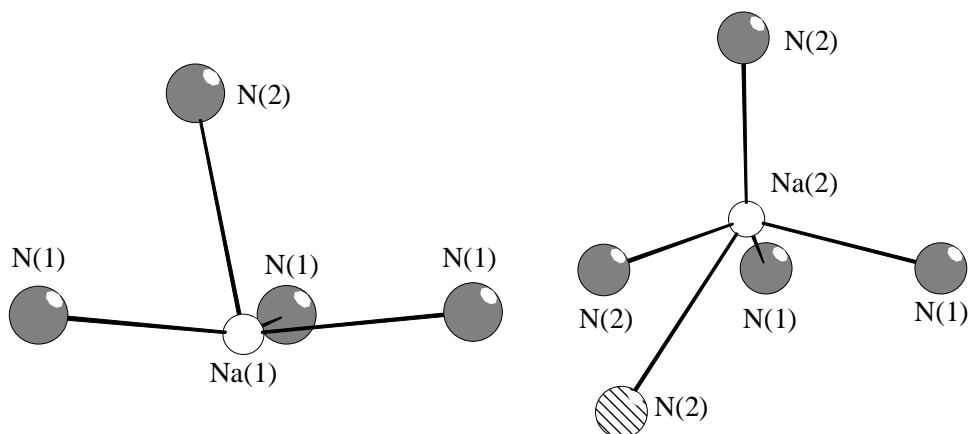
Die Natrium–Atome bei  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$  befinden sich in recht unterschiedlichen Polyedern aus Stickstoffatomen. Während Na(1) von 4 N annähernd trigonal pyramidal umgeben ist (siehe **Tab. 4.7 und 4.8, sowie Abb. 4.3**), wobei es etwas unterhalb der Dreiecksfläche der Pyramide liegt, sind Na(2) und Na(3) trigonal planar von N umgeben. Dabei ist Na(2) leicht, Na(3) deutlich aus der Ebene ausgelenkt. Im Gegensatz hierzu befindet

sich Na(4) in annähernd tetraedrischer Koordination von N. Dabei ist eines der beiden Atome N(3) mit 2,78 Å etwa 0,4 Å weiter entfernt als die übrigen drei N.

a)



b)



**Abb. 4.3:** Umgebung von Na durch N in der Raumgruppe a) Cc und b) C2/c für  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$

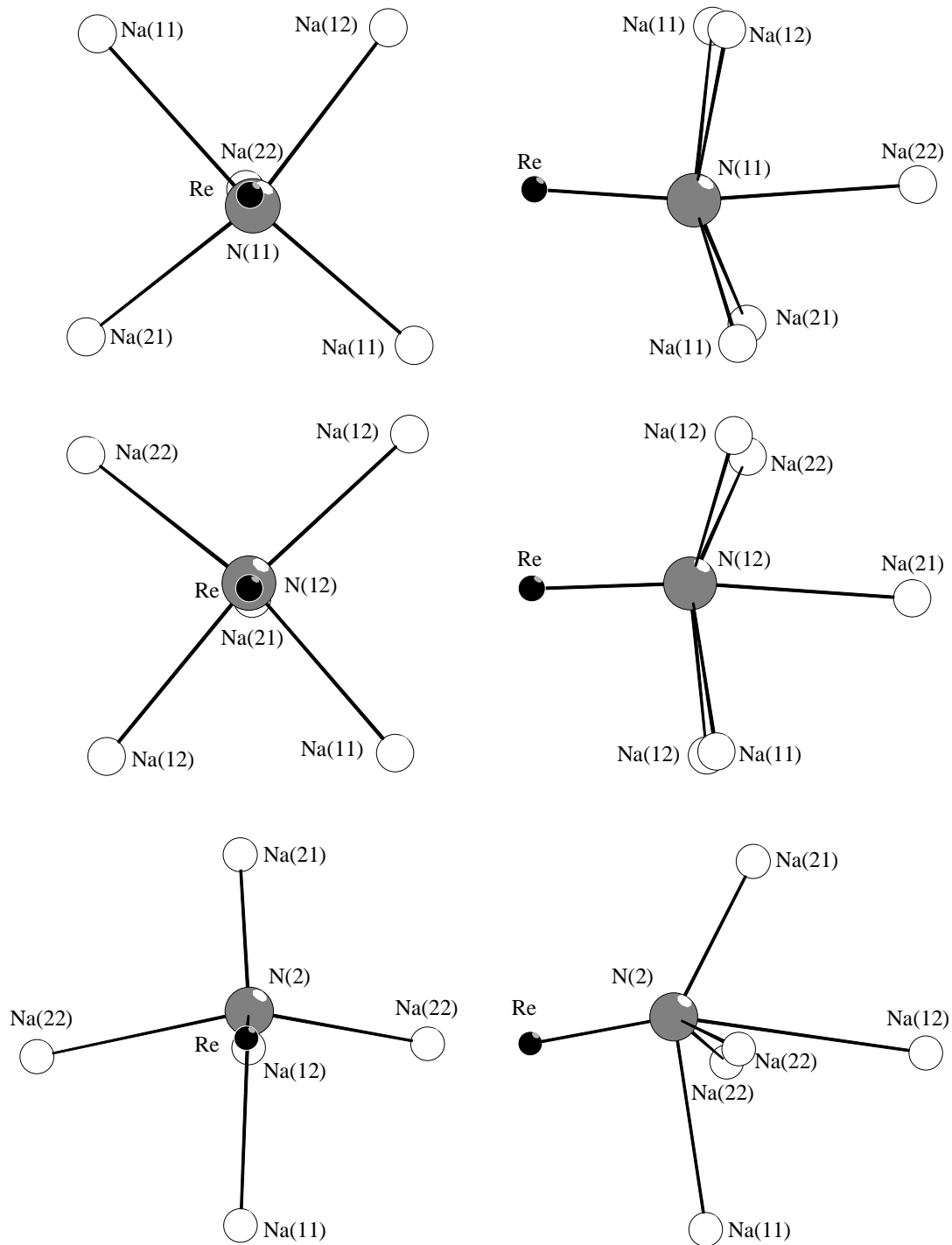
In der Raumgruppe C2/c befindet sich Na(1) –entsprechend Na(11) in Cc– in einer annähernd trigonal pyramidalen Umgebung durch N. Auch hier liegt das Na etwas unterhalb der Basisebene (siehe **Abb. 4.3b**). Na(2) ist leicht verzerrt tetraedrisch von N umgeben. Das zusätzliche fünfte Stickstoffatom entspräche wiederum einer „Leerstelle“ der halbbesetzten Lage N(2). Hier zeigt sich der größte Unterschied zwischen der

Lösung der Struktur in den Raumgruppen Cc und C2/c. Während es in der Raumgruppe Cc zwei Na-Lagen gibt, auf denen Na trigonal von N koordiniert ist, fallen diese Lagen in C2/c weg. Hier sind alle Natriumatome vierfach durch N koordiniert.

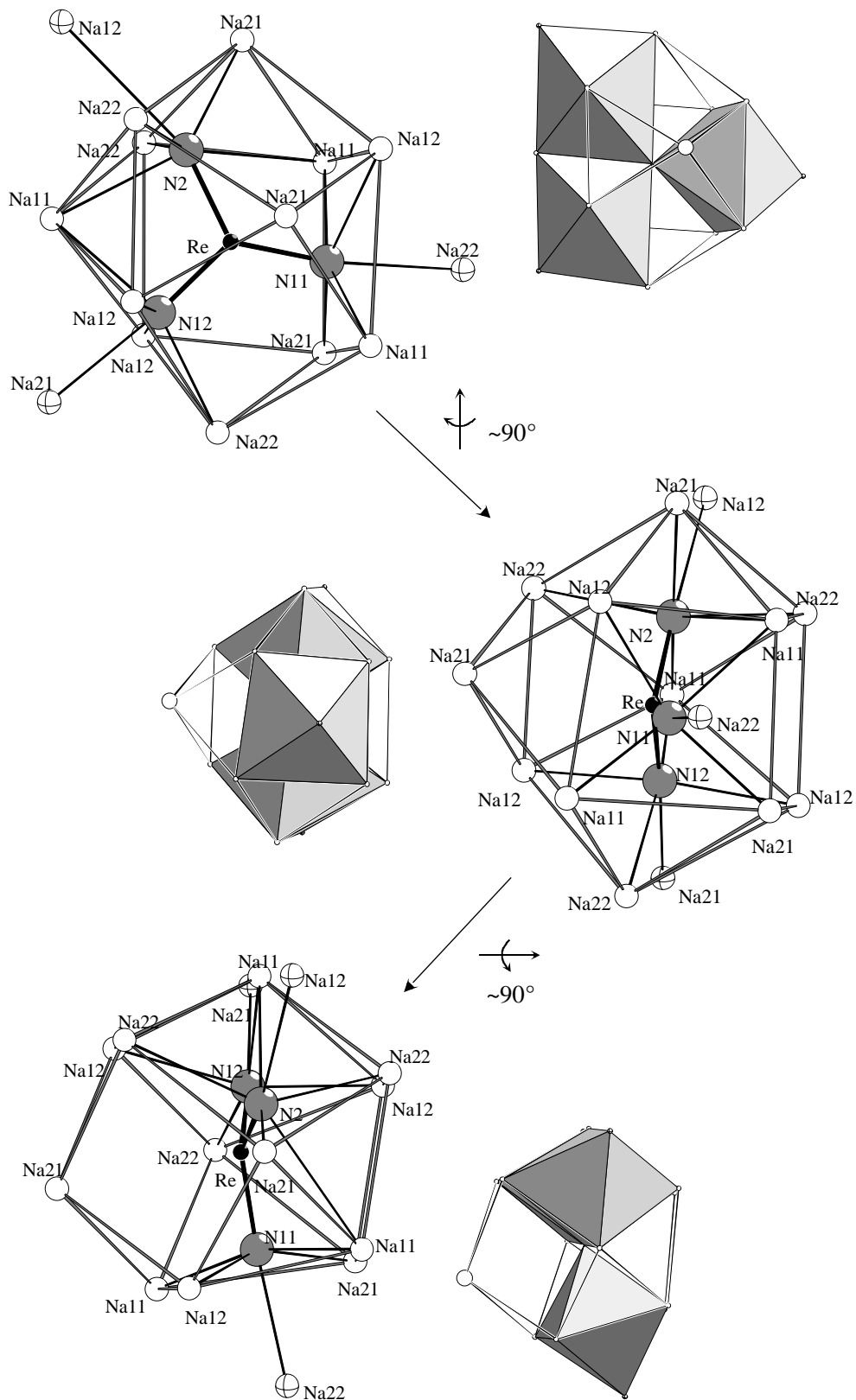
Alle N sind annähernd oktaedrisch von je einem Re und 5 Na umgeben (siehe [Abb. 4.4](#)). Dabei zeigt sich um N(3) eine recht starke Verzerrung, während diese bei N(1) und N(2) relativ gering ist.

Bei einer Lösung der Struktur in C2/c ergibt sich für N ein nahezu identisches Bild. Die oktaedrische Umgebung von N(1) entspricht der von N(11) bzw. N(12) in Cc, die von N(2) ist annähernd äquivalent zu N(2) in der Raumgruppe Cc (siehe [Abb. 4.4 und Tab. 4.7 und 4.8](#)).

Betrachtet man die weitere Umgebung von Re im trigonal pyramidalen Anion  $[\text{ReN}_3]^{4-}$  (siehe [Abb. 4.5](#)), so findet man einen über 4 Flächen überkappten, verzerrten Kubus von Na. Dieses Polyeder hat 12 Na an seinen Ecken und weist 6 Vierecks- und 8 Dreiecksflächen auf, wobei 3 der Vierecksflächen exakt, die 3 verbleibenden annähernd planar sind. Dabei zeigen die drei Stickstoffatome von  $[\text{ReN}_3]^{4-}$  jeweils auf Vierecksflächen dieses Polyeders, und zwar in der Art, dass N(1) und N(2) auf nicht-planare, N(3) auf eine der planaren Vierecksflächen weisen (in [Abb. 4.5](#) sind Natriumatome, welche die Umgebung von N zu  $\text{M}_6\text{N}$  ergänzen, zusätzlich zum Polyeder aus 12 Na eingezeichnet und besonders markiert).

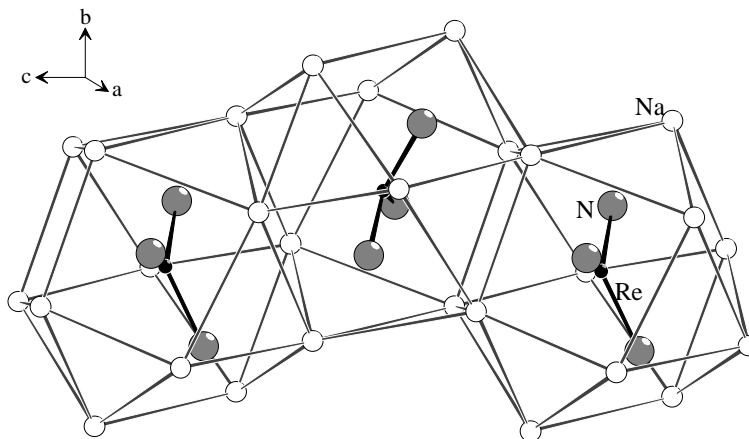


*Abb. 4.4:* Umgebung von N durch Re und Na für die Lösung in der Raumgruppe  $Cc$  für  $Na_4ReN_3$



**Abb. 4.5:** Umgebung der  $\text{ReN}_3$ -Baugruppen durch  $\text{Na}$ , sowie Anordnung und Verknüpfung der  $\text{M}_6\text{N}$ -Oktaeder um  $\text{Re}$  in der Raumgruppe  $Cc$  bei  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$

Über die beiden verbleibenden planaren Vierecksflächen ist das Na–Polyeder mit weiteren flächenverknüpft (siehe [Abb. 4.6](#)). Die dritte nicht–planare Vierecksfläche verknüpft über jede ihrer Kanten zu einem weiteren Na–Polyeder.



*Abb. 4.6: Verknüpfung der  $\text{Na}_{12}$ -Polyeder (Raumgruppe Cc) bei  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$*

Betrachtet man die Verknüpfung der Oktaeder um N aus einem Re und 5 Na, so zeigt sich ein Grund für die Verzerrung der Einheiten  $[\text{ReN}_3]^{4-}$  (vgl. [Abb. 4.5](#)). Das Anion  $[\text{ReN}_3]^{4-}$  sollte einschließlich des freien Elektronenpaares am Re tetraedrische Umgebungsgeometrie aufweisen. Das Oktaeder um N(2) ist mit demjenigen um N(3) über eine gemeinsame Kante verknüpft. Hier tritt ein Winkel  $\text{N}(2)\text{--Re--N}(3)=108,3^\circ$  auf, also ein nahezu idealer Tetraederwinkel. Anscheinend ist dies jedoch nicht ohne eine starke Verzerrung der Umgebung um N(3) möglich (vgl. [Abb. 4.4](#)). Das Oktaeder um N(1) hingegen ist zu den anderen beiden über Re spitzenverknüpft. Dies erklärt auch die größeren Winkel  $\text{N}(1)\text{--Re--N}(2)=122,8^\circ$  und  $\text{N}(1)\text{--Re--N}(3)=123,0^\circ$ .

#### **4.2.5 Diskussion**

Die Unterscheidung zwischen den Raumgruppen Cc und C2/c gestaltet sich –wie auch die Unterscheidung zwischen anderen azentrischen Raumgruppen und ihren zentrosymmetrischen Alternativen– aus strukturellen Betrachtungen schwierig. In der Vergangenheit wurden häufig durch erneute Untersuchungen Strukturösungen in azentrischen Raumgruppen als falsch identifiziert und zur zentrosymmetrischen

korrigiert [126]. Im vorliegenden Fall ist zunächst eine Unterscheidung anhand der Röntgendaten ebenfalls nicht eindeutig zu treffen. Die Standardabweichung der Variablen bei beiden Verfeinerungen sind nahezu identisch. Das spricht für die Lösung in  $C2/c$ . Andererseits ist hier eine Halbbesetzung der Lage  $N(2)$  in Kauf zu nehmen, obwohl die entstehenden Lücken scheinbar wohldefinierte Positionen haben.

Aufgrund der SHG–Untersuchung zeigt sich jedoch das Fehlen eines Symmetriezentrums. Zusammen mit dem Auftreten einer Splitlage bei der Verfeinerung der Struktur in der Raumgruppe  $C2/c$  ist daher die Raumgruppe  $Cc$  als korrekt anzusehen.

### 4.3 Natriumnitrido(hydrido)osmat – $\text{Na}_5\text{OsH}_x\text{N}_3$ ( $x=0, 1, 2$ )

#### **4.3.1 Darstellung**

0,3g Osmiumpulver wurden mit Natriumamid im molaren Verhältnis von 1:5 im Handschuhkasten unter Argon mit 0,5g Natriumazid vermengt, gut gemörsert und anschließend in einem Autoklav für Salzschnmelzen mit ca. 5°C/h auf 530°C aufgeheizt. Nach 3 Tagen bei 530°C wurde mit ca. 10°C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsparameter für diese Synthese beruhen direkt auf den Ergebnissen der DTA-TG-Untersuchungen (siehe **Kap. 5**). Die Abweichung von 30°C zu höheren Reaktionstemperaturen im Vergleich zu diesen beruht auf Erfahrungswerten und lässt sich damit erklären, dass im Gegensatz zur DTA-TG-Messung der Autoklav ein geschlossenes System bildet, in dem die Zersetzungsgase des Amids einen Gegendruck erzeugen. Ein weiterer Grund ist wohl in Wärmeübertragungsverlusten zu sehen, welche aufgrund der verwendeten Ofengeometrie auftreten.

Nach Öffnen des Autoklavs erkennt man ein in eine Natrium-Matrix eingebettetes Produkt. Nach Auswaschen des Natriums in einer Zweischenkelapparatur mit flüssigem Ammoniak werden einzelne gelbe Kristalle isoliert, die eine ausreichende Größe und Qualität für eine röntgenographische Strukturbestimmung haben. Beim Extrahieren des Natriums mit flüssigem Ammoniak ist darauf zu achten, stets bei möglichst niedriger Temperatur (~210 K) zu arbeiten, da bereits bei Raumtemperatur in Ammoniak eine Zersetzung der Verbindung unter Abscheidung von elementarem Osmium eintritt. Das Produkt ist darüber hinaus sehr stark hydrolyse- und luftempfindlich und es zersetzte sich bereits nach wenigen Stunden im Handschuhkasten.

#### **4.3.2 Röntgen-Einkristalluntersuchungen**

Von einzelnen Kristallen wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD 4, Fa. Enraf-Nonius, Delft, NL) mit  $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung Intensitätsdaten gesammelt. Die Struktur von  $\text{Na}_5\text{OsH}_x\text{N}_3$  wurde mit Hilfe des Programms SHELXS98 [110] mit Direkten Methoden gelöst. Aus den systematischen Auslöschungen ergab sich

Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,1 x 0,1 x 0,2		
Raumgruppentyp	Pbcm (Nr. 57)		
Zellparameter	a = 5,687(1) Å b = 16,439(3) Å c = 6,927(1) Å		
Volumen der Elementarzelle	647,6(2) Å <sup>3</sup>		
Formeleinheiten pro EZ	4		
Röntgenogr. Dichte d <sub>x</sub> / g · Å <sup>-3</sup>	2,144		
Min. Transm. 1/μ (AgKα) / mm	0,4643		
Temperatur / K	293(2)		
Strahlung	AgKα		
Monochromator	Graphit		
Absorptionskorrektur	empirisch (Ψ-Scan)		
Abtastung	Ω / 2Θ		
Meßbereich / °	3,13 ≤ Θ ≤ 26,97		
	0 ≤ h ≤ 9, 0 ≤ k ≤ 26, -11 ≤ l ≤ 11		
verwendete Programme:			
– Absorptionskorrektur	NRCVAX		
– Datenmittlung	NRCVAX		
– Strukturlösung	SHELXTL (Direkte Methoden)		
– Verfeinerung	SHELXTL		
<b>Verbindung</b>	<b>Na<sub>5</sub>OsN<sub>3</sub></b>	<b>Na<sub>5</sub>OsHN<sub>3</sub></b>	<b>Na<sub>5</sub>OsH<sub>2</sub>N<sub>3</sub> H(2) in [0 0 1/4]</b>
Anzahl der Variablen	49	52	54
Anzahl der Reflexe (gemessen)	3180	3180	3180
Anzahl der Reflexe (davon ≥ 4 σ)	1532 (1268)	1532(1268)	1532 (1268)
Max. Restelektronendichte / Å <sup>-3</sup>	3,09	3,07	3,06
GooF (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )	1,116	1,113	1,122
R(F <sub>o</sub> ) <sub>intern</sub>	0,0355	0,0355	0,0355
R (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) / wR (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )	0,0564 / 0,1395	0,0560 / 0,1386	0,0559 / 0,1386
R (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) ≥ 2σ / wR (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) ≥ 2σ	0,0435 / 0,1305	0,0431 / 0,1305	0,0431 / 0,1305

*Tabelle 4.X: Messtechnische und kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von Na<sub>5</sub>Os(H<sub>x</sub>)N<sub>3</sub>*

bei der Strukturbestimmung die Raumgruppe Pbcm (Nr. 57). **Tabelle 4.9** zeigt die entsprechenden messtechnischen und kristallographischen Daten. In **Tabelle 4.10** sind die Lageparameter, in **Tabelle 4.11** die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter dargestellt.

*Aus der Strukturverfeinerung und strukturchemischen Überlegungen ergibt sich die Vermutung, dass die Struktur möglicherweise ein oder mehrere Wasserstoffatome enthält. Die Gründe für diese Annahme werden im folgenden Abschnitt (Kap. 4.3.3, Seite 54) diskutiert. Die Lageparameter, sowie isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsparameter für die Summenformeln  $\text{Na}_5\text{OsN}_3$ ,  $\text{Na}_5\text{OsHN}_3$  und  $\text{Na}_5\text{OsH}_2\text{N}_3$  mit Variation der Lage H(2) sind in **Tab. 4.10-4.19** aufgeführt.*

$\text{Na}_5\text{OsN}_3$						
Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$	f
Os	4d	0.1920(5)	0.0996(1)	$\frac{1}{4}$	0,009(1)	1
Na1	8e	0.296(1)	0.924(1)	0.008(1)	0,020(1)	1
Na2	4c	0.392(1)	$\frac{1}{4}$	0	0,019(1)	1
Na3	4d	0.058(1)	0.767(1)	$\frac{1}{4}$	0,017(1)	1
Na4	4d	0.237(1)	0.426(1)	$\frac{1}{4}$	0,026(1)	1
N1	8e	0.086(1)	0.143(1)	0.030(1)	0,017(1)	1
N2	4d	0.432(2)	0.028(1)	$\frac{1}{4}$	0,018(2)	1

**Tabelle 4.10:** Lageparameter, isotrope Auslenkungs- und Besetzungsparameter (f) von  $\text{Na}_5\text{OsN}_3$

$\text{Na}_5\text{OsHN}_3$						
Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$	f
Os	4d	0.1920(5)	0.0996(1)	$\frac{1}{4}$	0,009(1)	1
Na1	8e	0.296(1)	0.924(1)	0.008(1)	0,020(1)	1
Na2	4c	0.393(1)	$\frac{1}{4}$	0	0,019(1)	1
Na3	4d	0.058(1)	0.733(1)	$\frac{1}{4}$	0,017(1)	1
Na4	4d	0.237(1)	0.426(1)	$\frac{1}{4}$	0,026(1)	1
N1	8e	0.085(1)	0.143(1)	0.030(1)	0,017(1)	1
N2	4d	0.431(2)	0.027(1)	$\frac{1}{4}$	0,018(2)	1
H1	4d	0,431(24)	0,814(8)	$\frac{1}{4}$	0,001(25)	1

**Tabelle 4.11:** Lageparameter, isotrope Auslenkungs- und Besetzungsparameter (f) von  $\text{Na}_5\text{OsHN}_3$

<b>Na<sub>5</sub>OsH<sub>2</sub>N</b>						
<b>Atom</b>	<b>Lage</b>	<b>3</b>			<b>U<sub>iso</sub> / Å<sup>2</sup></b>	<b>f</b>
		<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>		
<b>Os</b>	4d	0.1920(5)	0.0996(1)	¼	0,009(1)	1
<b>Na1</b>	8e	0.296(1)	0.924(1)	0.008(1)	0,020(1)	1
<b>Na2</b>	4c	0.393(1)	¼	0	0,019(1)	1
<b>Na3</b>	4d	0.058(1)	0.733(1)	¼	0,017(1)	1
<b>Na4</b>	4d	0.237(1)	0.426(1)	¼	0,026(1)	1
<b>N1</b>	8e	0.085(1)	0.143(1)	0.030(1)	0,017(1)	1
<b>N2</b>	4d	0.432(2)	0.027(1)	¼	0,018(2)	1
<b>H1</b>	4d	0,43(2)	0,814(8)	¼	0,01(3)	1
<b>H2</b>	4a	0	0	0	0,3(2)	1

*Tabelle 4.12: Lageparameter, isotrope Auslenkungs- und Besetzungsparameter (f) von Na<sub>5</sub>OsH<sub>2</sub>N<sub>3</sub> mit H(2) in (0, 0, 0)*

<b>Na<sub>5</sub>OsH<sub>2</sub>N</b>						
<b>Atom</b>	<b>Lage</b>	<b>3</b>			<b>U<sub>iso</sub> / Å<sup>2</sup></b>	<b>f</b>
		<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>		
<b>Os</b>	4d	0.1920(5)	0.0996(1)	¼	0,009(1)	1
<b>Na1</b>	8e	0.296(1)	0.924(1)	0.008(1)	0,020(1)	1
<b>Na2</b>	4c	0.393(1)	¼	0	0,019(1)	1
<b>Na3</b>	4d	0.058(1)	0.733(1)	¼	0,018(1)	1
<b>Na4</b>	4d	0.238(1)	0.426(1)	¼	0,026(1)	1
<b>N1</b>	8e	0.085(1)	0.143(1)	0.030(1)	0,017(1)	1
<b>N2</b>	4d	0.431(2)	0.027(1)	¼	0,018(2)	1
<b>H1</b>	4d	0,43(2)	0,814(8)	¼	0,01(3)	1
<b>H2</b>	4d	0,2(6)	0,6(5)	¼	2(5)	1

*Tabelle 4.13: Lageparameter, isotrope Auslenkungs- und Besetzungsparameter (f) von Na<sub>5</sub>OsH<sub>2</sub>N<sub>3</sub> mit H(2) in (0.152, 0.566, ¼)*

<b>Na<sub>5</sub>OsH<sub>2</sub>N</b>						
3						
<b>Atom</b>	<b>Lage</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U<sub>iso</sub> / Å<sup>2</sup></b>	<b>f</b>
<b>Os</b>	4d	0.1920(5)	0.0996(1)	¼	0,009(1)	1
<b>Na1</b>	8e	0.296(1)	0.924(1)	0.008(1)	0,020(1)	1
<b>Na2</b>	4c	0.393(1)	¼	0	0,019(1)	1
<b>Na3</b>	4d	0.058(1)	0.733(1)	¼	0,017(1)	1
<b>Na4</b>	4d	0.238(1)	0.426(1)	¼	0,026(1)	1
<b>N1</b>	8e	0.085(1)	0.143(1)	0.030(1)	0,017(1)	1
<b>N2</b>	4d	0.431(2)	0.027(1)	¼	0,018(2)	1
<b>H1</b>	4d	0,43(2)	0,813(8)	¼	0,01(3)	1
<b>H2</b>	4d	0	0	¼	2(6)	1

*Tabelle 4.14: Lageparameter, isotrope Auslenkungs- und Besetzungsparameter (f) von Na<sub>5</sub>OsH<sub>2</sub>N<sub>3</sub> mit H(2) in (0, 0, ¼)*

<b>Na<sub>5</sub>OsN<sub>3</sub></b>						
<b>Atom</b>	<b>U<sub>11</sub></b>	<b>U<sub>22</sub></b>	<b>U<sub>33</sub></b>	<b>U<sub>12</sub></b>	<b>U<sub>13</sub></b>	<b>U<sub>23</sub></b>
<b>Os</b>	0,007(1)	0,009(1)	0,012(1)	0	0	0,001(1)
<b>Na(1)</b>	0,017(2)	0,019(2)	0,023(2)	0,001(1)	-0,001(1)	-0,004(1)
<b>Na(2)</b>	0,017(2)	0,019(2)	0,021(2)	0,001(2)	0	0
<b>Na(3)</b>	0,015(2)	0,015(2)	0,022(2)	0	0	0,004(2)
<b>Na(4)</b>	0,026(3)	0,029(3)	0,022(2)	0	0	0,014(2)
<b>N(1)</b>	0,019(3)	0,016(3)	0,016(2)	0,001(2)	-0,001(2)	0,002(2)
<b>N(2)</b>	0,018(4)	0,019(4)	0,017(3)	0	0	0,013(3)

*Tabelle 4.15: Anisotrop verfeinerte Auslenkungsparameter [Å<sup>2</sup>] in Na<sub>5</sub>OsN<sub>3</sub>*

<b>Na<sub>5</sub>OsHN<sub>3</sub></b>						
<b>Atom</b>	<b>U<sub>11</sub></b>	<b>U<sub>22</sub></b>	<b>U<sub>33</sub></b>	<b>U<sub>12</sub></b>	<b>U<sub>13</sub></b>	<b>U<sub>23</sub></b>
<b>Os</b>	0,007(1)	0,009(1)	0,012(1)	0	0	0,001(1)
<b>Na(1)</b>	0,017(2)	0,019(2)	0,023(2)	0,001(1)	-0,001(1)	-0,004(1)
<b>Na(2)</b>	0,017(2)	0,019(2)	0,021(2)	0,001(2)	0	0
<b>Na(3)</b>	0,015(2)	0,015(2)	0,022(2)	0	0	0,004(2)
<b>Na(4)</b>	0,026(3)	0,029(3)	0,022(2)	0	0	0,014(2)
<b>N(1)</b>	0,019(3)	0,016(3)	0,016(2)	0,001(2)	-0,001(2)	0,002(2)
<b>N(2)</b>	0,018(4)	0,019(4)	0,017(3)	0	0	0,013(3)

*Tabelle 4.16: Anisotrop verfeinerte Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] in Na<sub>5</sub>OsHN<sub>3</sub>*

<b>Na<sub>5</sub>OsH<sub>2</sub>N<sub>3</sub></b>						
<b>Atom</b>	<b>U<sub>11</sub></b>	<b>U<sub>22</sub></b>	<b>U<sub>33</sub></b>	<b>U<sub>12</sub></b>	<b>U<sub>13</sub></b>	<b>U<sub>23</sub></b>
<b>Os</b>	0,007(1)	0,009(1)	0,012(1)	0	0	0,001(1)
<b>Na(1)</b>	0,017(2)	0,019(2)	0,023(2)	0,001(1)	-0,001(1)	-0,004(1)
<b>Na(2)</b>	0,017(2)	0,019(2)	0,021(2)	0,001(2)	0	0
<b>Na(3)</b>	0,015(2)	0,016(2)	0,022(2)	0	0	0,005(2)
<b>Na(4)</b>	0,026(3)	0,028(3)	0,023(2)	0	0	0,014(2)
<b>N(1)</b>	0,019(3)	0,016(2)	0,016(2)	0,001(2)	0,001(2)	0,002(2)
<b>N(2)</b>	0,017(4)	0,019(4)	0,017(3)	0	0	0,013(3)

*Tabelle 4.17: Anisotrop verfeinerte Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] in Na<sub>5</sub>OsH<sub>2</sub>N<sub>3</sub> mit H(2) in (0, 0, 0)*

<b>Na<sub>5</sub>OsH<sub>2</sub>N<sub>3</sub></b>						
<b>Atom</b>	<b>U<sub>11</sub></b>	<b>U<sub>22</sub></b>	<b>U<sub>33</sub></b>	<b>U<sub>12</sub></b>	<b>U<sub>13</sub></b>	<b>U<sub>23</sub></b>
<b>Os</b>	0,007(1)	0,009(1)	0,012(1)	0	0	0,002(1)
<b>Na(1)</b>	0,017(2)	0,019(2)	0,023(2)	0,001(2)	-0,001(1)	-0,005(1)
<b>Na(2)</b>	0,017(2)	0,016(2)	0,021(2)	0,001(2)	0	0
<b>Na(3)</b>	0,015(2)	0,016(2)	0,022(2)	0	0	0,005(2)
<b>Na(4)</b>	0,026(3)	0,028(3)	0,023(2)	0	0	0,014(2)
<b>N(1)</b>	0,019(3)	0,016(2)	0,016(2)	0,001(2)	0,001(2)	0,002(2)
<b>N(2)</b>	0,017(4)	0,019(4)	0,017(3)	0	0	0,012(3)

*Tabelle 4.18: Anisotrop verfeinerte Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] in Na<sub>5</sub>OsH<sub>2</sub>N<sub>3</sub> mit H(2) in (0.152, 0.566, 1/4)*

<b>Na<sub>5</sub>OsH<sub>2</sub>N<sub>3</sub></b>						
<b>Atom</b>	<b>U<sub>11</sub></b>	<b>U<sub>22</sub></b>	<b>U<sub>33</sub></b>	<b>U<sub>12</sub></b>	<b>U<sub>13</sub></b>	<b>U<sub>23</sub></b>
<b>Os</b>	0,007(1)	0,009(1)	0,012(1)	0	0	0,001(1)
<b>Na(1)</b>	0,017(2)	0,019(2)	0,023(2)	-0,001(2)	-0,001(1)	-0,005(1)
<b>Na(2)</b>	0,018(2)	0,019(2)	0,021(2)	0,001(2)	0	0
<b>Na(3)</b>	0,015(2)	0,015(2)	0,022(2)	0	0	0,005(2)
<b>Na(4)</b>	0,026(3)	0,028(3)	0,023(2)	0	0	0,014(2)
<b>N(1)</b>	0,019(3)	0,016(2)	0,016(2)	0,001(2)	0,001(2)	0,001(2)
<b>N(2)</b>	0,017(4)	0,020(4)	0,017(3)	0	0	0,013(3)

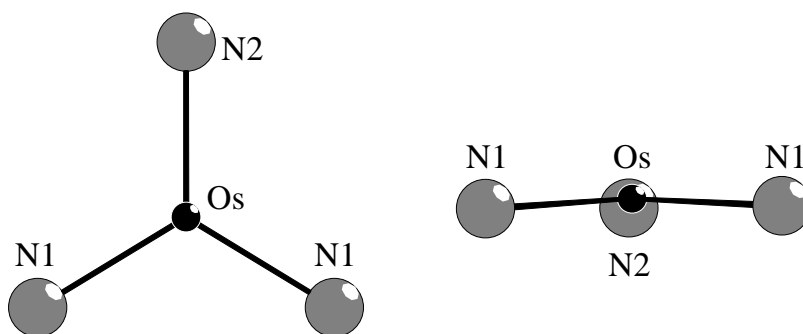
*Tabelle 4.19: Anisotrop verfeinerte Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] in Na<sub>5</sub>OsH<sub>2</sub>N<sub>3</sub> mit H(2) in (0, 0, 1/4)*

Darüber hinaus fällt bei einer Überprüfung der  $F_o/F_c$ -Tabelle (siehe Kap. 9.2) auf, dass einzelne Reflexgruppen (ca. 30 Reflexe) systematisch um ca. 30% in ihrer Intensität zu höheren Werten hin vom berechneten Wert abweichen. Dies kann zum einen auf eine Aufwachsung zurückzuführen sein, zum anderen jedoch auch messtechnische Gründe haben, welche in der Größe der Mittelungsfläche bei der Reflexerkennung zu suchen sind. Die Deutung der erhaltenen Ergebnisse wird hierdurch erschwert.

### 4.3.3 Strukturbeschreibung

Bei der Analyse der strukturellen Bausteine der Struktur erkennt man, dass es sich eventuell nicht –wie zunächst angenommen– um ein reines Nitrid  $\text{Na}_5\text{OsN}_3$  handelt, sondern um ein Nitrid-Hydrid, welches auch eine zusätzliche Imid-Gruppe enthalten könnte. Dies soll im Folgenden dargelegt werden.

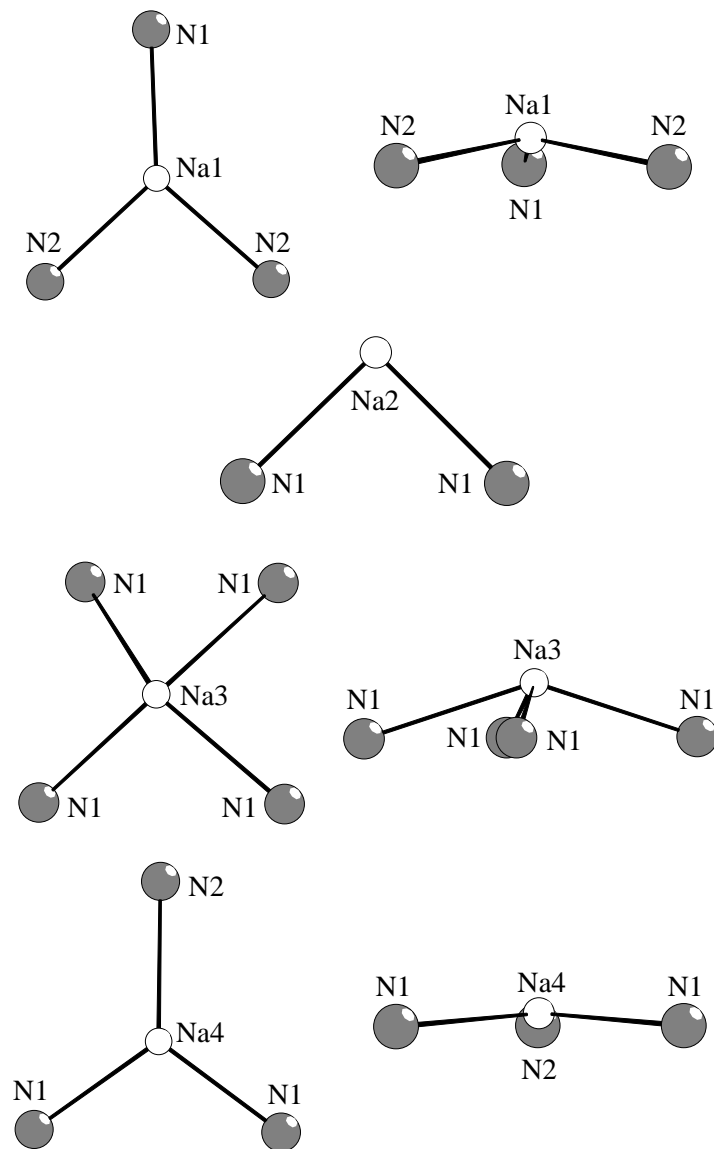
Die Struktur enthält trigonal von Stickstoff umgebene Os-Atome (siehe [Abb. 4.7](#)), ähnlich wie in  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$  (siehe [Kap. 4.2](#)) und  $\text{Na}_3\text{MN}_3$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ , [[52-54](#)]). Für ein Molekülanion  $[\text{OsN}_3]^{5-}$  mit Osmium der Oxidationsstufe 5 wären 2 verbleibende Elektronenpaare, und somit unter Einberechnung dieser eine quasi-trigonal-bipyramidale Symmetrie zu erwarten. Die Abstände Os-N liegen mit 1,79 bzw. 1,81 Å im erwarteten Bereich, jedoch liegt Os nicht in der Ebene der N-Atome. Es ergibt sich ein Torsionswinkel von  $169,5^\circ$ , was ausserhalb der Fehlertoleranz liegt.



*Abb. 4.7: Umgebung von Os durch N in der für  $\text{Na}_5\text{OsN}_3$*

Die Natriumatome werden bei einer angenommenen Zusammensetzung  $\text{Na}_5\text{OsN}_3$  recht unterschiedlich durch Stickstoff koordiniert (siehe [Abb. 4.8](#)). So befinden sich Na(1) und Na(4) in verzerrt-trigonal planarer N-Umgebung, wobei beide Natriumatome aus der planaren Ebene ausgelenkt sind. Na(2) wird nur von 2 N-Atomen koordiniert, welche zueinander einen Winkel von  $90^\circ$  aufweisen und Na(3) befindet sich oberhalb der Ebene aus 4 Stickstoffatomen und bildet somit die Spitze einer Pyramide (siehe [Abb. 4.8](#))

Die Abstände Na-N liegen im Bereich zwischen 2,4 und 2,7 und somit wiederum im zu erwartenden Bereich.



*Abb. 4.8: Umgebung von Na durch N für  $\text{Na}_5\text{OsN}_3$*

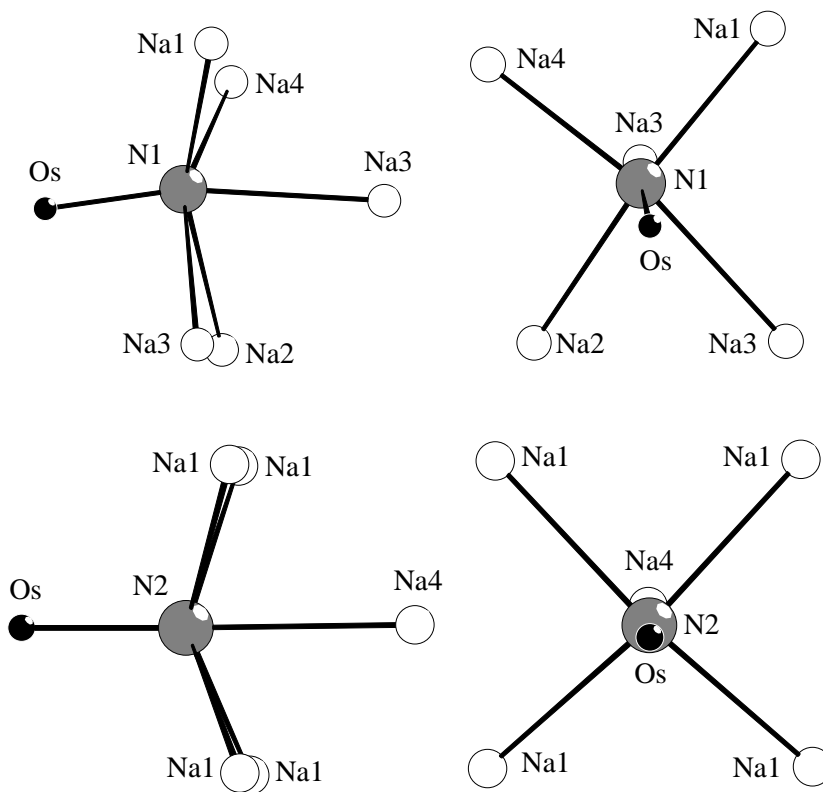


Abb. 4.9: Umgebung von N durch Os und Na für  $\text{Na}_5\text{OsN}_3$

Sowohl N(1), als auch N(2) sind leicht verzerrt oktaedrisch von einem Os und 5 Na umgeben (siehe Abb. 4.9). Dabei ist das Stickstoffatom jeweils aus der Ebene von 4 Na-Atomen auf das Os-Atom hin ausgelenkt.

Wie in  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$  (siehe Kap. 4.2) sind auch hier drei der Oktaeder –zwei um N(1) und einer um N(2)– über ein zentrales Os derart verknüpft, dass zwei von ihnen kantenverknüpft sind. Allerdings tritt hier mit ca.  $117^\circ$  für den Winkel N(1)-Os-N(1) eine nicht ganz so starke Verzerrung auf wie bei der Rhenium-Verbindung (ca.  $108^\circ$ ). Der dritte Oktaeder  $\text{NM}_6$  ist wie in  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$  zu diesen beiden spitzenverknüpft und um ca.  $45^\circ$  gedreht (siehe Abb. 4.10)

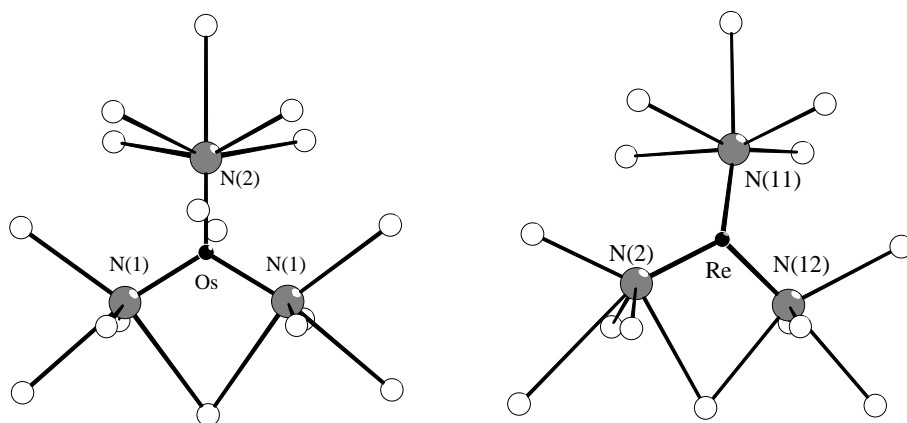


Abb. 4.10: Vergleich der Umgebung von Os bzw. Re durch  $NM_6$ -Polyeder in  $Na_5OsH_xN_3$  und  $Na_4ReN_3$

Betrachtet man einen größeren Strukturausschnitt entlang der c-Achse, so erkennt man annähernd sinusförmig gewellte Schichten aus  $OsN_3^-$ ,  $Na(3)N_4^-$  und  $Na(4)N_3^-$ -Einheiten, welche über Na(1)-Brücken miteinander verknüpft sind (siehe Abb. 4.11). Na(2) liegt jeweils auf der Innenseite des Scheitelpunktes der Schichten. Zudem ist zu erkennen, dass die Na-Atome Na(1) bis Na(3) alle derart aus ihrer N-Umgebung ausgelenkt sind, dass sie in einen leeren Bereich zeigen. Dies ist sehr ungewöhnlich, da es der Elektrostatik widerspricht. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die Na-Atome ein Anion koordinieren.

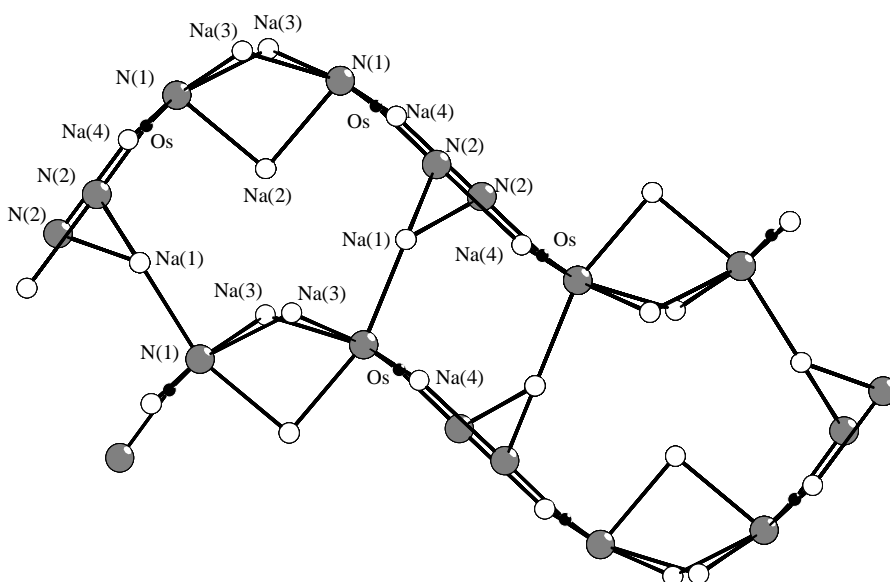
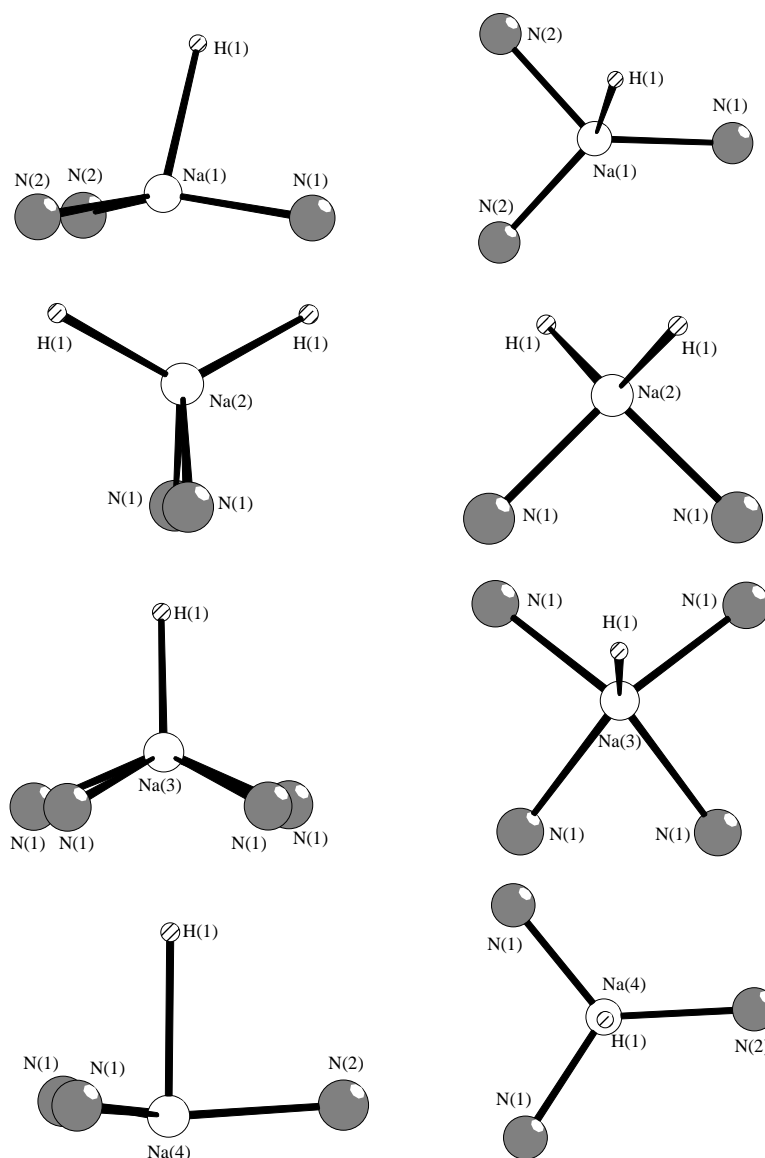


Abb. 4.11: Darstellung eines Strukturausschnitts von  $Na_5OsN_3$  in Richtung [001]

Betrachtet man das Zentrum zu den entsprechenden Na-Atomen, so findet man tatsächlich eine Position mit einer Restelektronendichte. Diese ist jedoch gering, und es kommt lediglich ein Wasserstoffatom für die Besetzung in Frage. Entsprechende Versuche, schwerere Atome auf diese Position zu platzieren, ergaben jeweils in linearer Abhängigkeit von der Elektronenzahl eine Unterbesetzung der Lage, welche bei einer Wasserstoffbesetzung nicht auftritt.



*Abb. 4.12: Umgebung von Na durch N und H in der für  $\text{Na}_5\text{OsHN}_3$*

Durch das zusätzliche Hydridion werden die Koordinationssphären aller Natriumatome erweitert (siehe [Abb. 4.12](#)). Vor allem der Koordinationpolyeder des Atoms Na(2),

welches nun in nur leicht verzerrter Tetraederumgebung liegt, entspricht deutlich mehr dem erwarteten Bild. Na(3) liegt etwas unterhalb des Zentrums einer pyramidalen Anionenumgebung, während Na(1) etwas oberhalb der Grundfläche einer verzerrten trigonalen Pyramide aus drei N-Atomen in der Grundfläche und einem H-Atom an der Spitze liegt. Einzig der Umgebungspolyeder der Atomlage Na(4) ist unter Einbeziehung der zusätzlichen H-Lage noch nicht zufriedenstellend. Hier wird der Umgebungspolyeder derart durch ein zusätzliches H-Atom erweitert, dass Na(4) etwas unterhalb der Grundfläche einer verzerrten trigonalen Pyramide liegt. Dies wäre aus elektrostatischer Sicht wiederum ungewöhnlich.

Ebenso wird durch diese zusätzliche H-Lage nicht die Verzerrung der OsN<sub>3</sub>-Einheiten erklärt (s.o.). Darüber hinaus besitzt Os in einem Na<sub>5</sub>OsHN<sub>3</sub> die Oxidationsstufe +5 mit einer d<sup>3</sup>-Elektronenkonfiguration, was ungewöhnlich wäre. Bevorzugt werden bei Os die Oxidationsstufen 4, 6 und 8, wofür es in der Literatur zahlreiche Beispiele quaternärer Verbindungen des Osmiums gibt. Hierbei wird bei allen bisher bekannten quaternären Oxonitridoosmaten jeweils sogar die Oxidationsstufe +8 für Os erreicht [127-130], während es bei den Nitrido-halogeniden die Oxidationsstufe +6 [131-132] und bei den Oxo-halogeniden die Oxidationsstufe +4 oder +6 besitzt [133-134].

Das Wasserstoffatom selbst befindet sich in verzerrt oktaedrischer Umgebung von Na (siehe Abb. 4.13). Die Abstände H-Na liegen zwischen 2,26 und 2,63 Å, was den Erwartungen entspricht.

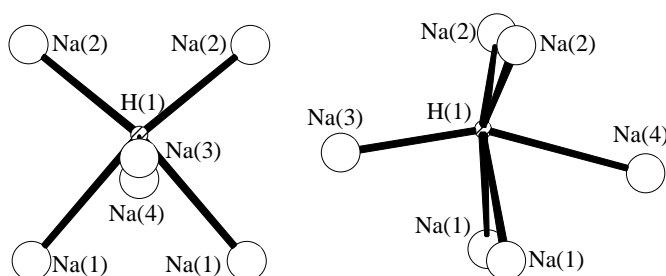


Abb. 4.13: Umgebung von H(1) durch Na für Na<sub>5</sub>OsHN<sub>3</sub>

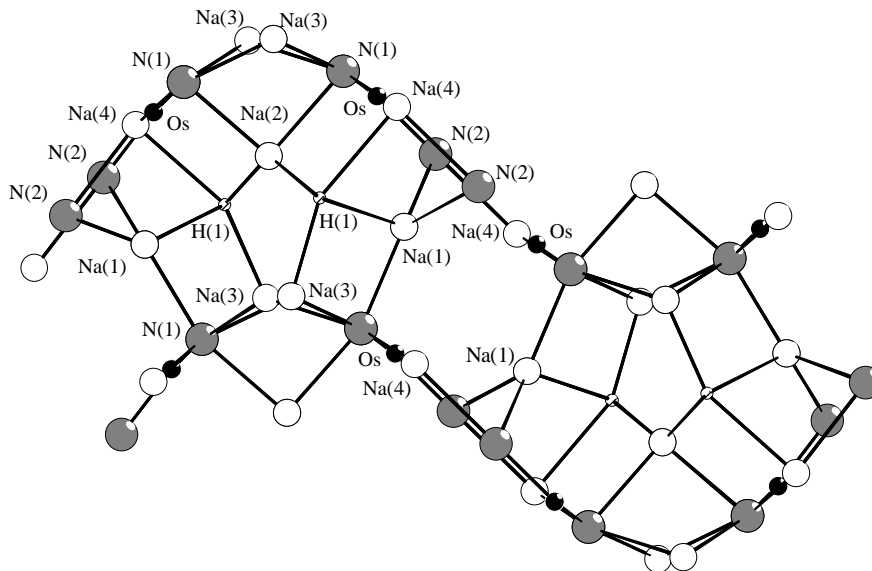
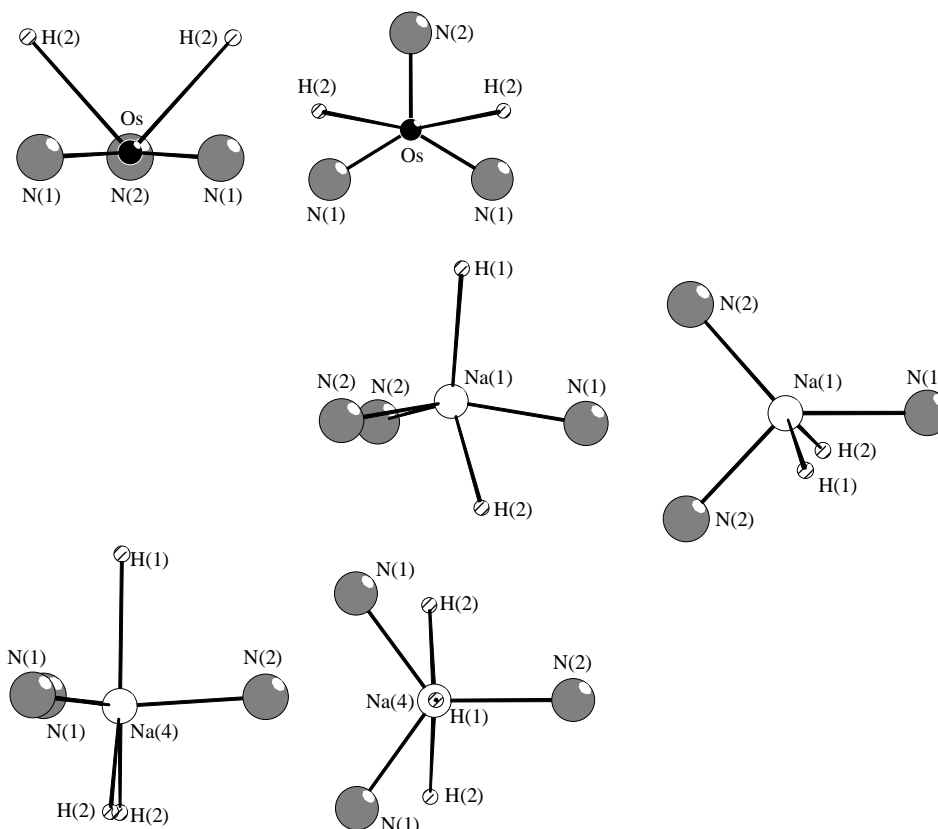


Abb. 4.14: Darstellung eines Strukturausschnitts von  $\text{Na}_5\text{OsHN}_3$  in Richtung [001]

Betrachtet man wiederum einen erweiterten Ausschnitt der Struktur, so erkennt man die Lage der zusätzlichen H-Atome H(1) in  $\text{Na}_5\text{OsHN}_3$  (siehe Abb. 4.14). Über diese werden nunmehr die sinusförmigen Schichten zusätzlich derart verknüpft, dass nun auch Na(2) hierzu beiträgt.

Darüber hinaus ist eine weitere Lücke in der Struktur zwischen den gewellten Schichten erkennbar, die durch die Atome Na(1), Na(4) sowie Os koordiniert zu sein scheint. Ein Hydridion in dieser Lücke würde sowohl die Auslenkung von Na(4) aus den ihn umgebenden Anionenpolyeder als auch die unerwartete Auslenkung der  $\text{OsN}_3$ -Molekülanionen aus der Ebene erklären. Es finden sich für eine solche Lage allerdings mehrere mögliche Positionen (siehe Tab. 4.12-4.14)

**Abb. 4.15 bis 4.23** zeigen die durch Einfügen dieser zweiten H-Lage entstehenden Umgebungspolyeder für die drei Möglichkeiten. Wiederum sind nur die betroffenen Polyeder dargestellt.



*Abb. 4.15: Umgebung von Os und Na durch N und H in der für  $\text{Na}_5\text{OsH}_2\text{N}_3$ , H(2) in (0, 0, 0)*

Man erkennt, dass bei Einfügen eines zweiten Hydridions auf die Lage (0, 0, 0) die Umgebungspolyeder von Na(1) zu einer verzerrten trigonalen Bipyramide aufgefüllt wird (siehe [Abb. 4.15](#)). Die Anionenumgebung von Na(4) wird zu einem leicht verzerrten trigonalen Prisma erweitert. Auch Osmium wird durch die zwei zusätzlichen Hydridionen koordiniert, welche jeweils zwischen N(1) und N(2) zu beiden Seiten oberhalb der Ebene der drei Stickstoffatome liegen. Os ist entsprechend in Richtung dieser H-Atome aus der Ebene der N-Atome ausgelenkt.

Das zusätzliche H-Atom auf (0, 0, 0) befindet sich wieder in verzerrt oktaedrischer Umgebung aus zwei Os- und 4 Na-Atomen (siehe [Abb. 4.16](#)). Allerdings ist es nicht wie H(1) aus der Ebene der 4 Na-Atome ausgelenkt, sondern liegt in der Ebene von 4 Na-Atomen, wobei die beiden Os-Atome an den Spitzen des Oktaeders nicht orthogonal auf dem Zentrum dieser Ebene stehen. Der Abstand H(2)-Na(1) ist mit 2,10 etwas kürzer als

erwartet. Der Abstand H(2)-Na(4) liegt hingegen mit 2,51 Å wiederum im erwarteten Bereich. im Gegensatz hierzu ist der Abstand des Hydridions zu Osmium mit 2,62 Å vergleichsweise groß.

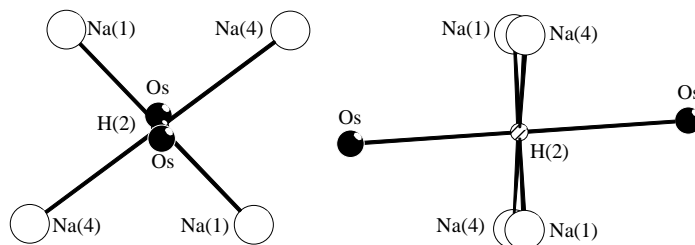


Abb. 4.16: Umgebung von H(2) durch Os und Na für  $\text{Na}_5\text{OsH}_2\text{N}_3$  mit H(2) in (0, 0, 0)

In einem erweiterten Strukturausschnitt erkennt man, dass die eingefügte Atomlage H(2) sich zentral in der vormals bestehenden Lücke zwischen den sinusförmigen Schichten befindet (siehe Abb. 4.17).

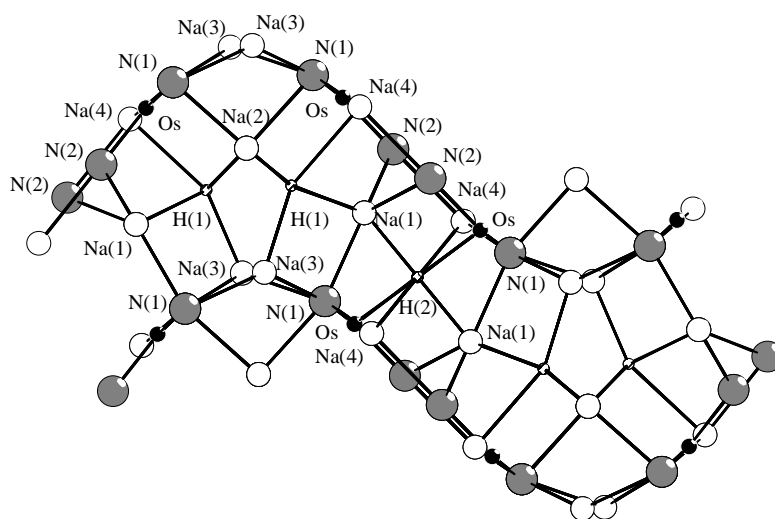
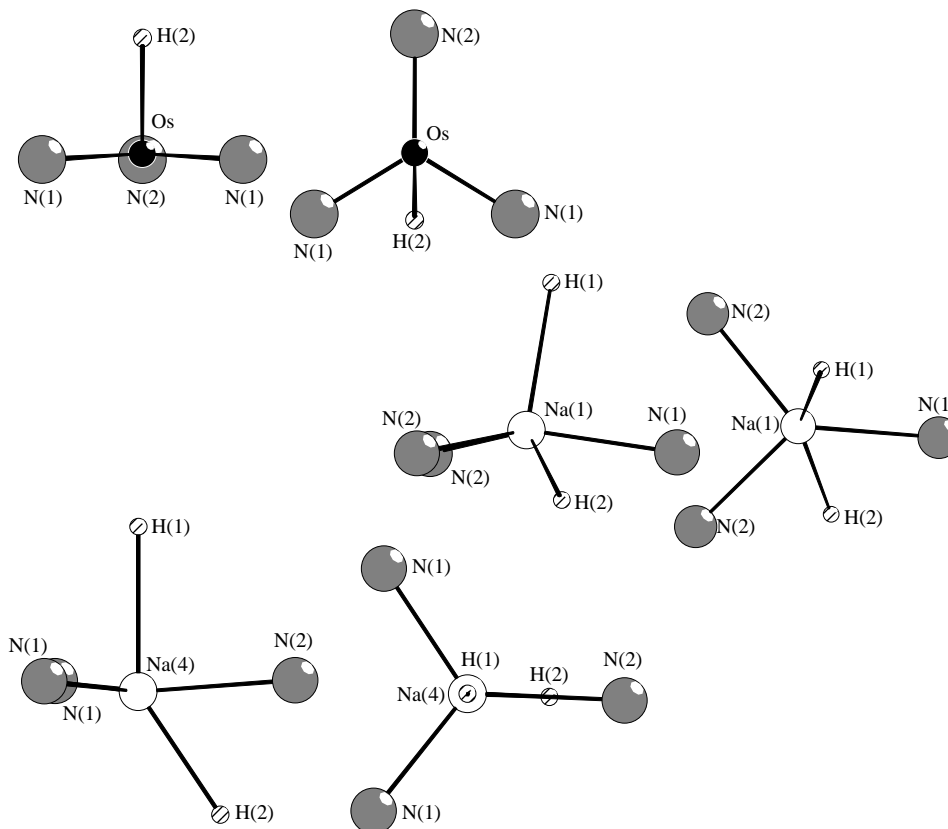


Abb. 4.17: Darstellung eines Strukturausschnitts von  $\text{Na}_5\text{OsH}_2\text{N}_3$  mit H(2) in (0, 0, 0),  
Blickrichtung [001]

Beim Einfügen der zusätzlichen H-Atome auf die Atomlage (0.152, 0.566,  $\frac{1}{4}$ ) werden die Umgebungspolyeder von Na(1) und Na(4) derart aufgeweitet, dass stark verzerrte

trigonal-bipyramidale Polyeder entstehen (siehe [Abb. 4.18](#)). Bei Na(1) kann man sogar eher von einer verzerrt pyramidalen Anordnung sprechen.

Osmium wird hier von einem H-Atom derart koordiniert, dass es zwischen den beiden N(1) oberhalb der N-Ebene liegt und somit wiederum die Auslenkung von Os aus dieser Ebene erklärt.



*Abb. 4.18: Umgebung von Os und Na durch N in der für  $\text{Na}_5\text{OsH}_2\text{N}_3$ , H(2) in (0.152, 0.566, 1/4)*

Die zusätzlichen Atome H(2) befinden sich hierbei in stark verzerrt tetraedrischer Umgebung von einem Os- und drei Na-Atomen (siehe [Abb. 4.19](#)).

Der Abstand des Hydridions zu Osmium beträgt  $2,03 \text{ \AA}$ , und liegt somit durchaus im zu erwartenden Bereich. Allerdings sind die Abstände zu Natrium mit  $1,97$  bzw.  $2,36 \text{ \AA}$  eher klein.

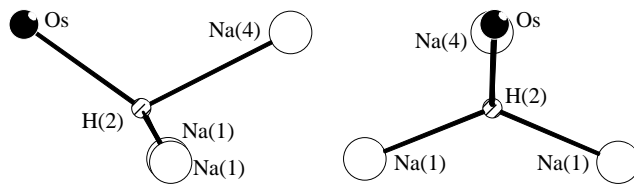


Abb. 4.19: Umgebung von H(2) durch Os und Na für  $\text{Na}_5\text{OsH}_2\text{N}_3$  mit H(2) in  $(0.152, 0.566, \frac{1}{4})$

In einem erweiterten Strukturausschnitt erkennt man wieder die Lage des zugefügten H-Atoms (siehe Abb. 4.20). Die Atome H(2) liegen nicht im Zentrum der Lücke, sondern zu Na(1) hin verschoben an den Rändern.

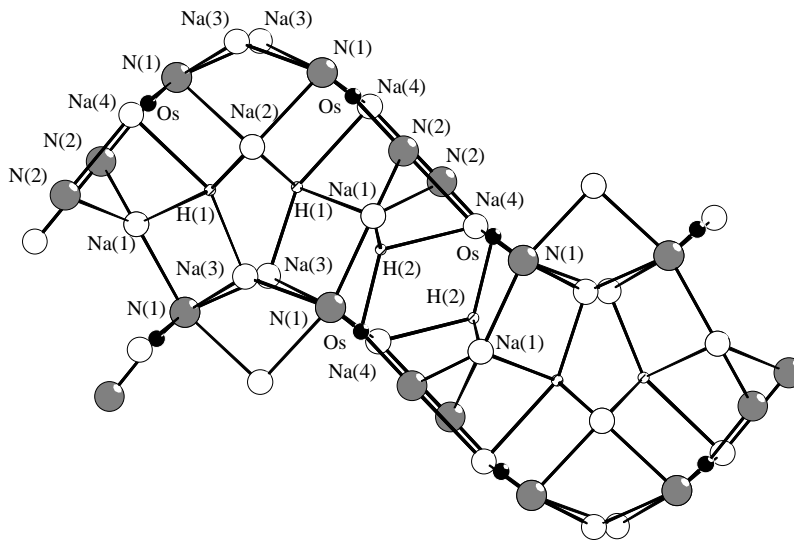
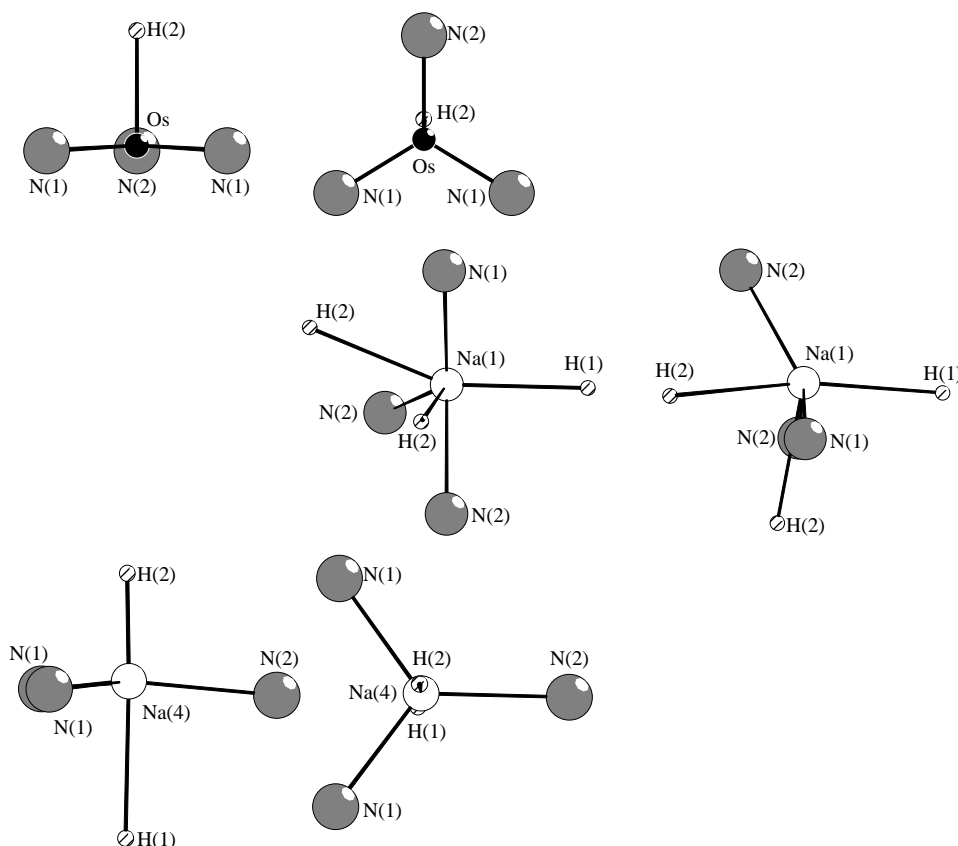


Abb. 4.20: Darstellung eines Strukturausschnitts von  $\text{Na}_5\text{OsH}_2\text{N}_3$  mit H(2) in  $(0.152, 0.566, \frac{1}{4})$ , Blickrichtung  $[001]$

Eine weitere Möglichkeit, die 2. Hydridlage in die Struktur einzufügen bildet die Position  $(0, 0, \frac{1}{4})$  (siehe [Abb. 4.21](#)). Durch diese Position entsteht für Na(1) eine verzerrt oktaedrische Umgebung, während Na(4) sich in leicht verzerrt trigonal bipyramidaler Anionenumgebung befindet. Os wird durch ein zusätzliches Hydridion derart koordiniert, dass dieses bezüglich der Ebene der drei N-Atome annähernd zentriert über Os liegt.



**Abb. 4.21:** Umgebung von Os und Na durch N in der für  $\text{Na}_5\text{OsH}_2\text{N}_3$ , H(2) in  $(0, 0, \frac{1}{4})$

Hier befindet sich die hinzugefügte Lage H(2) wieder in verzerrt oktaedrischer Umgebung (siehe [Abb. 4.22](#)), diesmal jedoch nicht wie bei der Position  $(0, 0, 0)$  zwischen zwei Os- und 4 Na-Atomen, sondern zwischen einem Os- und 5 Na-Atomen, wie es auch bei den beiden N-Lagen der Fall ist. Auch die Verzerrung des Oktaeders ist der der Umgebung von N ähnlich (vgl. [Abb. 4.9](#)).

Der Abstand zu Osmium beträgt hier  $1,97 \text{ \AA}$ , die Abstände zu Natrium liegen bei  $1,82$  bzw.  $2,68 \text{ \AA}$ . Die hohe Varianz der Abstände erscheint dabei recht ungewöhnlich. Ein Abstand von  $1,82 \text{ \AA}$  zu Natrium ist wohl eindeutig als zu kurz anzusehen.

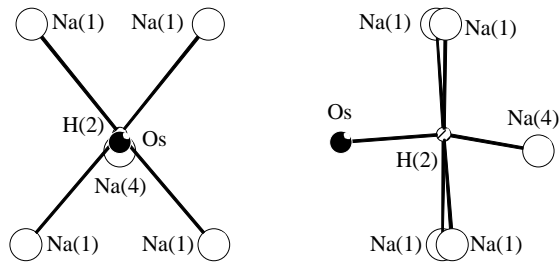


Abb. 4.22: Umgebung von H(2) durch Os und Na für  $\text{Na}_5\text{OsH}_2\text{N}_3$  mit H(2) in  $(0, 0, \frac{1}{4})$

Aus der Darstellung der Schichten in Abb. 4.23 erkennt man, dass H(2) hier wieder im Zentrum der vormaligen bestehenden Lücke sitzt.

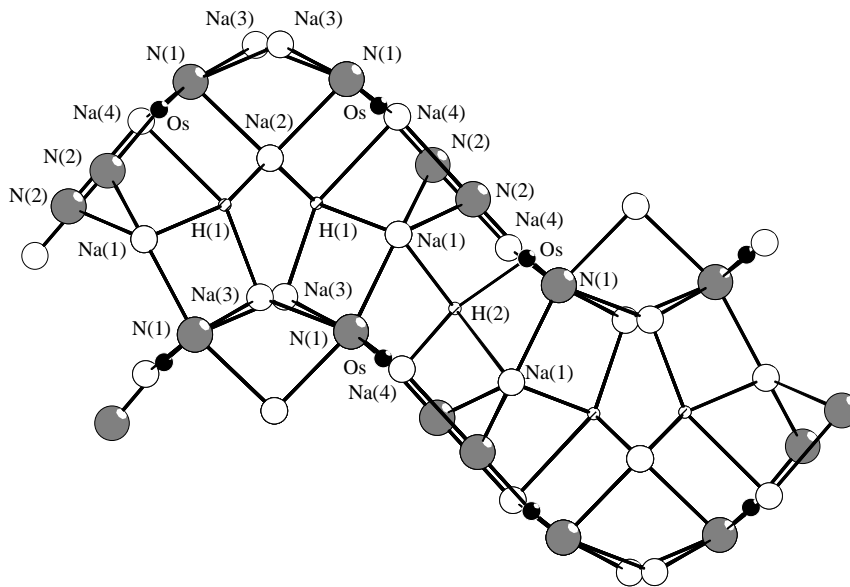
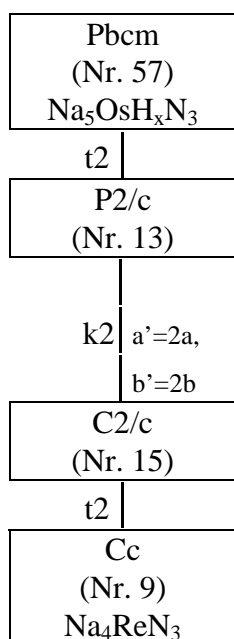


Abb. 4.23: Darstellung eines Strukturausschnitts von  $\text{Na}_5\text{OsH}_2\text{N}_3$  mit H(2) in  $(0, 0, \frac{1}{4})$ ,  
Blickrichtung  $[001]$

#### 4.3.4 Diskussion

Aus den vorhandenen Daten ist nicht zu entscheiden, ob und wieviele Wasserstoffatome sich in der Verbindung  $\text{Na}_5\text{OsH}_x\text{N}_3$  befinden. Erschwert wird die Analyse der Daten zusätzlich noch durch die bereits erwähnten systematischen Abweichungen in den Intensitätsdaten (siehe Kap. 9.2). Um eventuell Aufschluss über die Position von Wasserstoffatomen in der Struktur zu erhalten, wurde versucht, die Qualität der Strukturlösung zu verbessern, indem die entsprechenden Reflexe aus dem Datensatz eliminiert wurden. Jedoch blieben diese Versuche ohne Erfolg. Daher kann über die Lage von Wasserstoffatomen in der Verbindung nur gemutmaßt werden. Es soll jedoch im Folgenden trotzdem eine Analyse der vorhandenen Indizien versucht werden.

Eine Verbindung  $\text{Na}_5\text{OsN}_3$  würde sehr gut zu dem bereits bekannten  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$  passen. Hierfür spricht sowohl die Verwandtschaft der entsprechenden Raumgruppen dieser Verbindungen (siehe Tab. 4.20), als auch die Ähnlichkeit der weiteren Umgebung der Schweratome (siehe Abb. 4.10).



Tab. 4.20: Raumgruppenbeziehungen bei einigen Natrium-Nitridometallaten

Andererseits zeigt ein näherer Blick auf die Struktur, dass bei einer Zusammensetzung  $\text{Na}_5\text{OsN}_3$  teilweise recht ungewöhnliche Umgebungspolyeder für die Kationen auftauchen (siehe Kap. 4.3.3).

Gegen eine Zusammensetzung  $\text{Na}_5\text{OsHN}_3$  spricht wohl zum einen die dann für Os geltende, recht ungewöhnliche Oxidationszahl +5 und zum anderen, dass durch das Einfügen dieses ersten Hydridions zwar teilweise die Umgebungspolyeder der Natriumatome deutlich in Richtung der Erwartung ergänzt werden, jedoch weiterhin die Auslenkung von Os und Na(4) aus der Ebene der drei umgebenden N-Atome

unbegründet bleibt. Ein Vergleich der partiellen Madelungfaktoren (siehe Tab. 4.21) zeigt, dass für die Na-Atome genau bei dieser Zusammensetzung ein Optimum erreicht

wird. Zudem spricht hierfür auch ein vergleichender Blick auf das Zellvolumen von

	Na <sub>4</sub> ReN <sub>3</sub>	Na <sub>5</sub> OsN <sub>3</sub>	Na <sub>5</sub> OsHN <sub>3</sub>	Na <sub>5</sub> OsH <sub>2</sub> N <sub>3</sub> H(2) in [0 0 0]	Na <sub>5</sub> OsH <sub>2</sub> N <sub>3</sub> H(2) in [0,152 0,566 ¼]	Na <sub>5</sub> OsH <sub>2</sub> N <sub>3</sub> H(2) in [0 0 ¼]	
Os/Re	15,77660	11,26803	15,65610	21,64510	21,69319	21,81198	
Na(1)	0,73915	0,68277	0,65473	0,76229	0,78493	0,74092	
Na(2)	0,64243	0,40780	0,64668	0,53639	0,56880	0,53616	
Partielle Madelun- genfaktoren	Na(3)	0,77863	0,71221	0,86107	0,78786	0,82627	0,78855
	Na(4)	0,83054	0,76933	0,72652	0,85379	0,78206	0,89322
	N(1)	6,24357	5,66365	6,12568	6,48880	6,46779	6,51946
	N(2)	6,25912	5,35937	6,02104	6,14390	6,16177	6,11197
	N(3)	5,98571	/	/	/	/	/
	H(1)	/	/	0,57940	0,65853	0,78934	0,85135
	H(2)	/	/	/	0,62229	0,59917	0,62168
Madelungkonstante	37,2557	31,2096	38,0516	45,7500	45,9260	46,1357	
Coulombanteil der Gitterenerg. / kJ/mol	29004	25589	31199	37511	37655	37827	

*Tab. 4.21: Übersicht über einige relevante Werte der MAPLE-Berechnungen für Na<sub>4</sub>ReN<sub>3</sub> und Na<sub>5</sub>OsH<sub>x</sub>N<sub>3</sub>*

Na<sub>4</sub>ReN<sub>3</sub> und Na<sub>5</sub>OsH<sub>x</sub>N<sub>3</sub>. Dies beträgt für Na<sub>4</sub>ReN<sub>3</sub> 529,7 Å<sup>3</sup>, für Na<sub>5</sub>OsH<sub>x</sub>N<sub>3</sub> 647,6 Å<sup>3</sup>. Dies ergibt im Falle von Na<sub>4</sub>ReN<sub>3</sub> 79,7 cm<sup>3</sup>/Formeleinheit, für Na<sub>5</sub>OsH<sub>x</sub>N<sub>3</sub> 97,5 cm<sup>3</sup>/Formeleinheit. Somit ergibt sich eine Differenz von 17,8 cm<sup>3</sup>/Formeleinheit. Berücksichtigt man, dass die Osmiumverbindung ein Natrium-Atom mehr besitzt, verringert sich dieser Wert auf 11,3 cm<sup>3</sup>/Formeleinheit. Die Volumina für Re<sup>5+</sup> und Os<sup>4+</sup> bzw. Os<sup>5+</sup> können als nahezu identisch angesehen werden. Der verbleibende Wert von 11,3 cm<sup>3</sup> entspricht in sehr guter Näherung dem bei Biltz [135] angegebenen Wert für ein Hydridion von 11cm<sup>3</sup>. Darüber hinaus liegen hier die Abstände des Hydridions zu den umgebenden Natriumatomen im zu erwartenden Bereich. Dies wäre ein weiteres Indiz für ein Na<sub>5</sub>OsHN<sub>3</sub>.

Für eine zweite Hydridionen-Lage kommen drei Positionen innerhalb einer in der Struktur bestehenden Lücke in Frage. Röntgenographisch ist zwischen diesen nicht zu

unterscheiden, was bei einem Streuanteil dieser Lage von 1,3% auch nicht verwunderlich ist. Berechnungen mit dem Programm MAPLE (siehe Tab. 4.21), zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Lösungen. Ein Blick Abstände und Winkel (siehe Tab. 4.22-4.23) zeigt zwar für die Lage  $(0, 0, \frac{1}{4})$  für H(2) einen sehr kurzen Abstand zu Na(4) von 1,82 Å, die anderen beiden Positionen besitzen jedoch mit Abständen zu Natriumatomen von 2,10 (Lage  $(0, 0, 0)$ ) bzw. 1,97 (Lage  $(0,152, 0,566, \frac{1}{4})$ ) ebenfalls recht kurze Abstände. Eine Unterscheidung ist somit ausschließlich aufgrund der durch die Lagen erzeugten Umgebungspolyeder nicht möglich.

In allen drei Fällen wird die Verzerrung der  $\text{OsN}_3$ -Einheiten durch die Erweiterung der Umgebungspolyeder durch die Lage H(2) erklärt. Jedoch wird bei Einfügen von H(2) in  $[0,152, 0,566, \frac{1}{4}]$  eine stark verzerrt teraedrische Umgebung um das Hydridion gebildet, während es auf den anderen beiden Positionen –wie auch H(1)– in einer oktaedrischen Kationenumgebung liegt. Daher scheint diese Position eher unwahrscheinlich. Für diese Position sprechen allerdings die partiellen Madelungenfaktoren, welche innerhalb der 3 Möglichkeiten für eine zweite Hydridionen-Lage ein Optimum aufweist.

Auch eine Unterscheidung zwischen den beiden Positionen, bei denen H(2) in oktaedrischer Umgebung liegt, ist aufgrund der vorliegenden Daten nur schwer möglich. Die partiellen Madelungfaktoren unterscheiden sich nur leicht voneinander und in der Verfeinerung der Röntgenstrukturdaten ergeben sich keine signifikanten Unterschiede. Das einzige Unterscheidungsmerkmal bietet wiederum die Kationenumgebung. Während bei der Lage  $(0, 0, 0)$  H(2) von 2 Os linear und 4 Na in einer Ebene koordiniert wird, ist es bei der Lage  $(0, 0, \frac{1}{4})$  nur ein Os und 5 Na. Zudem ist die Verzerrung des Oktaeders bei der Lage  $(0, 0, \frac{1}{4})$  sowohl der für die beiden in der Struktur vorhandenen N-Lagen, als auch der Lage H(1) sehr ähnlich. Daher scheint diese Position für die Lage H(2) am wahrscheinlichsten. Jedoch sei noch einmal erwähnt, dass die Diskussion der Wasserstofflagen hier aufgrund der angesprochenen Probleme in den Intensitätsdaten unter Vorbehalt zu betrachten ist.

$\text{Na}_5\text{OsN}_3$	$\text{Na}_5\text{OsHN}_3$	$\text{Na}_5\text{OsH}_2\text{N}_3$ H(2) in [0 0 0]	$\text{Na}_5\text{OsH}_2\text{N}_3$ H(2) in [0,152 0,566 ¼]	$\text{Na}_5\text{OsH}_2\text{N}_3$ H(2) in [0 0 ¼]
Os - N(1) 1,79(1) N(2) 1,81(1)	Os - N(1) 1,79(1) N(2) 1,81(1)	Os - N(1) 1,79(1) N(2) 1,81(1) H(2) 2,62(1)	Os - N(1) 1,79(1) N(2) 1,81(1) H(2) 2,03(1)	Os - N(1) 1,79(1) N(2) 1,81(1) H(2) 1,97(1)
Na(1)- N(1) 2,45(1) N(2) 2,49(1) 2,51(1)	Na(1)- N(1) 2,45(1) N(2) 2,49(1) H(1) 2,50(1) H(1) 2,59(1)	Na(1) - N(1) 2,45(1) N(2) 2,49(1) H(1) 2,58(1) H(2) 2,10(1)	Na(1) - N(1) 2,45(1) N(2) 2,49(1) H(1) 2,59(1) H(2) 1,97(1)	Na(1) - N(1) 2,45(1) N(2) 2,49(1) H(1) 2,58(1) H(2) 2,68(1) 2,75(1)
Na(2)- N(1) 2,49(1)	Na(2)- N(1) 2,49(1) H(1) 2,26(1)	Na(2) - N(1) 2,49(1) H(1) 2,27(1)	Na(2) - N(1) 2,49(1) H(1) 2,26(1)	Na(2) - N(1) 2,49(1) H(1) 2,27(1)
Na(3)- N(1) 2,57(1) 2,67(1)	Na(3)- N(1) 2,57(1) H(1) 2,67(1)	Na(3) - N(1) 2,57(1) H(1) 2,27(1)	Na(3) - N(1) 2,57(1) H(1) 2,26(1)	Na(3) - N(1) 2,57(1) H(1) 2,27(1)
Na(4)- N(1) 2,40(1) N(2) 2,52(1)	Na(4)- N(1) 2,40(1) N(2) 2,52(1) H(1) 2,63(1)	Na(4) - N(1) 2,40(1) N(2) 2,52(1) H(1) 2,62(1) H(2) 2,51(1)	Na(4) - N(1) 2,40(1) N(2) 2,52(1) H(1) 2,63(1) H(2) 2,36(1)	Na(4) - N(1) 2,40(1) N(2) 2,52(1) H(1) 2,62(1) H(2) 1,82(1)

Tabelle 4.22: Abstände in Å für  $\text{Na}_5\text{OsN}_3$ ,  $\text{Na}_5\text{OsHN}_3$  und  $\text{Na}_5\text{OsH}_2\text{N}_3$

$\text{Na}_5\text{OsN}_3$	$\text{Na}_5\text{OsHN}_3$	$\text{Na}_5\text{OsH}_2\text{N}_3$ H(2) in [0 0 0]	$\text{Na}_5\text{OsH}_2\text{N}_3$ H(2) in [0,152 0,566 ¼]	$\text{Na}_5\text{OsH}_2\text{N}_3$ H(2) in [0 0 ¼]
N(1)-Os-N(1)	N(1)-Os-N(1)	N(1)-Os-N(1)	N(1)-Os-N(1)	N(1)-Os-N(1)
117,0(1)	116,9(1)	116,9(1)	116,9(1)	116,9(1)
N(1)-Os-N(2)	N(1)-Os-N(2)	N(1)-Os-N(2)	N(1)-Os-N(2)	N(1)-Os-N(2)
121,1(3)	121,2(3)	121,2(3)	121,2(3)	121,2(4)
		N(1)-Os-H(2)	N(1)-Os-H(2)	N(1)-Os-H(2)
		63,0(3)	77,4(3)	98,3(2)
		N(1)-Os-H(2)	N(2)-Os-H(2)	N(1)-Os-H(2)
		132,2(2)	123,2(2)	N(1)-Os-H(2)
N(1)-Na(1)-N(2)	N(1)-Na(1)-N(2)	N(1)-Na(1)-N(2)	N(1)-Na(1)-N(2)	N(1)-Na(1)-N(2)
128,1(3)	128,2(3)	128,2(3)	128,2(3)	128,2(3)
130,4(2)	130,4(3)	130,4(3)	130,4(3)	130,4(3)
N(2)-Na(1)-N(2)	N(2)-Na(1)-N(2)	N(2)-Na(1)-N(2)	N(2)-Na(1)-N(2)	N(2)-Na(1)-N(2)
134,5(4)	134,4(3)	94,3(3)	94,3(3)	94,3(3)
		N(1)-Na(1)-H(1)	N(1)-Na(1)-H(1)	N(1)-Na(1)-H(1)
		90,7(2)	90,7(2)	91,1(2)
		N(1)-Na(1)-H(2)	N(1)-Na(1)-H(2)	N(1)-Na(1)-H(2)
		63,5(3)	64,6(3)	65,6(3)
		82,2(4)	87,1(4)	86,7(4)
			120,4(3)	120,2(3)
			N(2)-Na(1)-H(2)	N(2)-Na(1)-H(2)
			65,5(3)	76,8(4)
N(1)-Na(2)-N(1)	N(1)-Na(2)-N(1)	N(1)-Na(2)-N(1)	N(1)-Na(2)-N(1)	N(1)-Na(2)-N(1)
90,9(3)	90,8(3)	90,8(3)	90,8(4)	90,8(3)
		N(1)-Na(2)-H(1)	N(1)-Na(2)-H(1)	N(1)-Na(2)-H(1)
		125,2(3)	92,7(3)	93,4(3)
			125,4(4)	125,4(4)
		H(1)-Na(2)-H(1)	H(1)-Na(2)-H(1)	H(1)-Na(2)-H(1)
		127,3(4)	127,2(3)	126,0(4)
N(1)-Na(3)-N(1)	N(1)-Na(3)-N(1)	N(1)-Na(3)-N(1)	N(1)-Na(3)-N(1)	N(1)-Na(3)-N(1)
85,0(3)	85,0(3)	84,9(3)	85,0(3)	84,9(3)
97,8(3)	97,8(3)	97,8(3)	97,8(3)	97,8(3)
140,5(4)	140,6(4)	140,5(2)	140,6(4)	140,5(2)
		N(1)-Na(3)-H(1)	N(1)-Na(3)-H(1)	N(1)-Na(3)-H(1)
		95,8(2)	95,8(4)	95,6(4)
		123,2(4)	123,2(2)	123,5(2)
N(1)-Na(4)-N(1)	N(1)-Na(4)-N(1)	N(1)-Na(4)-N(1)	N(1)-Na(4)-N(1)	N(1)-Na(4)-N(1)
107,6(3)	107,5(3)	107,4(4)	107,4(5)	107,4(5)
N(1)-Na(1)-N(2)	N(1)-Na(4)-N(2)	N(1)-Na(4)-N(2)	N(1)-Na(4)-N(2)	N(1)-Na(4)-N(2)
125,5(3)	125,5(3)	125,5(3)	125,5(2)	125,5(2)
		N(1)-Na(4)-H(1)	N(1)-Na(4)-H(1)	N(1)-Na(4)-H(1)
		86,0(3)	86,0(3)	86,1(3)
		N(1)-Na(4)-H(2)	N(1)-Na(4)-H(2)	N(1)-Na(4)-H(2)
		58,7(2)	112,7(4)	92,8(4)

Tabelle 4.23: Winkel in ° für  $\text{Na}_5\text{OsN}_3$ ,  $\text{Na}_5\text{OsHN}_3$  und  $\text{Na}_5\text{OsH}_2\text{N}_3$

Um diese Vermutungen durch Daten zu untermauern, wären sowohl  $^1\text{H}$ -NMR-spektrometrische als auch Neutronenbeugungsexperimente sinnvoll. Hierdurch könnten sowohl die Existenz, als auch die Umgebung und Position von Hydridionen nachgewiesen und geklärt werden. Allerdings ist es bisher nicht gelungen, größere Mengen reinen Produktes hierfür darzustellen.

Auch weitere Einkristall-Röntgenuntersuchungen könnten zusätzliche Informationen liefern, zumal wenn eindeutige Intensitätsdaten erhalten werden können.

## 5 DTA-TG-Untersuchungen

### 5.1 Einleitung

Eines der schwierigsten Probleme für Synthesen ist die Wahl geeigneter Reaktionsparameter. Neben der Art und Zusammensetzung der Edukte sind Druck, Temperatur, Temperaturprofil, Reaktionszeit sowie Art und Material des Reaktionsgefäßes so zu wählen, dass einerseits die gewünschte Reaktion stattfindet, andererseits möglichst keine Neben- und Zersetzungsprodukte entstehen. Ein gutes Beispiel für die sich hierbei ergebenden Schwierigkeiten ist das in Kap. 3 beschriebene Lithium-Nitridorhenat, bei dessen Darstellung –bei konstanten anderen Reaktionsparametern– alleine die Wahl des Tiegelmaterials darüber entscheidet, ob kein, ein mehrphasiges oder ein phasenreines Produkt entsteht.

Um die Anzahl der Parameter auf einfache Weise einzuschränken, und eventuell Aussagen über mögliche, in den Systemen existierende Phasen zu treffen, wurden Experimente mit verschiedenen Eduktgemengen in einer DTA-TG-Apparatur unter Schutzgas durchgeführt. Für die Untersuchungen wurden jeweils Gemenge  $M/ANH_2$  ( $M$ =Übergangsmetall,  $A$ =Na, K) im Verhältnis 1:5 verwendet. Dabei wurden ca. 15 mg der Gemenge zunächst im Argon-Handschuhkasten in einen Reaktionsbehälter aus Korund eingebracht und anschließend unter Normaldruck in einem konstanten Argonstrom einem Temperaturprogramm (konstantes Aufheizen 5K/min) unterzogen.

Diese Untersuchungen wurden an einer DTA-TG-Apparatur (STA 409 C - simultane DTA/TG, Firma NETZSCH, Selb) von Herrn Dr. R. Niewa am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden durchgeführt.

## 5.2 Ergebnisse

Um einen Eindruck davon zu gewinnen, ob die Methode als Indikator für das Vorhandensein von Verbindungen in den Systemen A/M/N (M=Übergangsmetall, A=Alkalimetall) dienen kann, wurden zunächst Untersuchungen an Gemengen Nb, Ta, Mo, W sowie Re mit  $\text{NaNH}_2$  durchgeführt. In diesen Systemen waren zum Zeitpunkt der Untersuchungen bereits ternäre Nitridometallate bekannt.

Abb. 5.1 zeigt die DTA-TG-Diagramme für ein Gemenge Nb/ $\text{NaNH}_2$  im molaren Verhältnis 1:5. Zwischen 30 und 80°C erkennt man in der DTA-Kurve einen Peak in

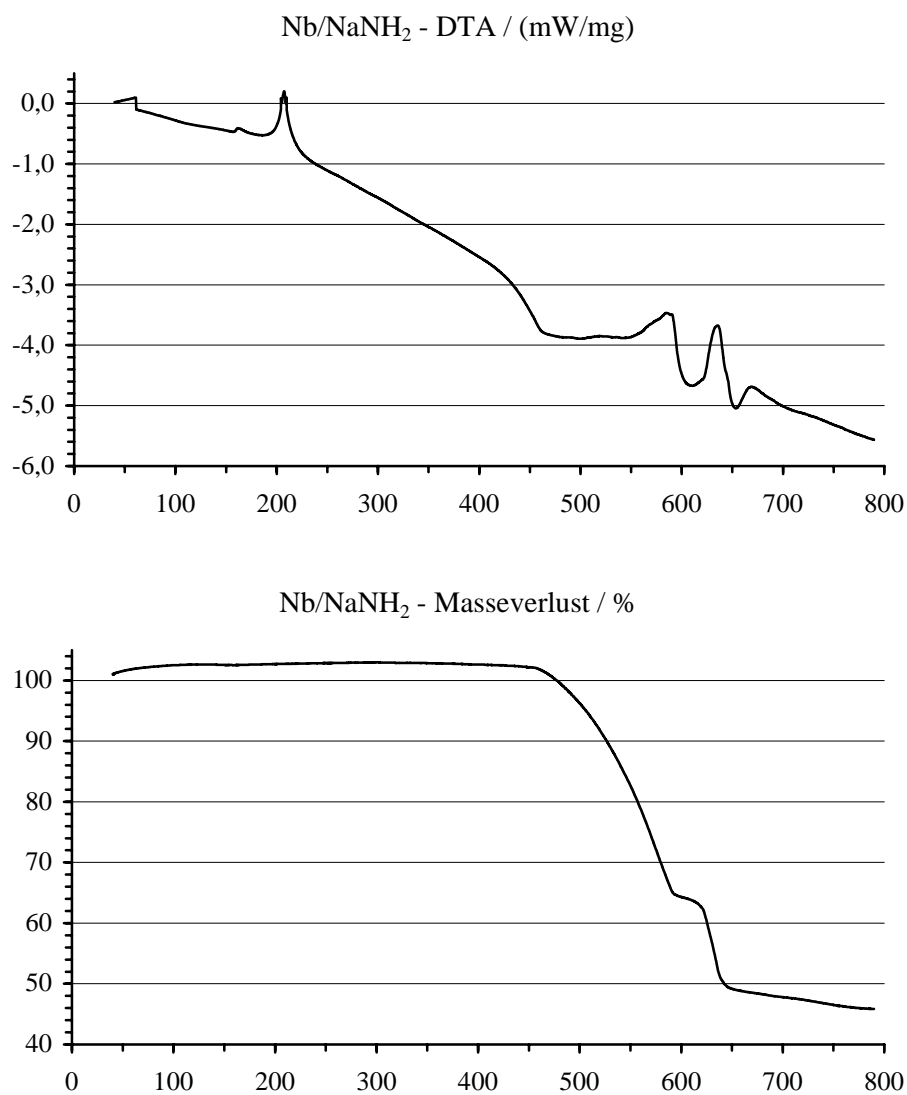
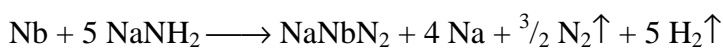


Abb. 5.1: DTA-TG-Untersuchung eines Gemenges von Nb und  $\text{NaNH}_2$  im Verhältnis 1:5

Sägezahnform. Dieser ist kein Effekt der Substanz und taucht in allen Diagrammen ausser dem für ein Gemenge Mo/NaNH<sub>2</sub> auf. Allerdings liegt er nur bei Hf, Nb und Ir in diesem Temperaturbereich. Bei den anderen Messungen (die an einem anderen Gerät des selben Typs durchgeführt wurden) befindet er sich zwischen 250 und 280°C. Somit ist anzunehmen, dass es sich um einen Geräte-Effekt handelt. Im Diagramm für Mo taucht er nicht mehr auf, weil dieses Diagramm zuletzt gemessen und der Effekt inzwischen beseitigt wurde.

Weiterhin ist bei ca. 210°C der Schmelzpunkt von NaNH<sub>2</sub> zu erkennen, welcher im Vergleich zum reinem Amid um ca. 5°C zu höheren Temperaturen verschoben ist (vgl. [Abb. 5.2](#), Messung des verwendeten NaNH<sub>2</sub>). Eine leichte Verschiebung des Amidschmelzpunktes tritt bei allen hier untersuchten Systemen auf. Diese ist jedoch recht gering und wohl nicht als signifikant zu betrachten, da hier nicht im thermodynamischen Gleichgewicht gearbeitet wird, sondern das Schmelzen während des konstanten Aufheizens auftritt.

Die Zersetzung des Amids beginnt bei ca. 460°C, und somit etwas unter dem aus der Messung von reinem NaNH<sub>2</sub> ermittelten Wert von 470°C. Die Zersetzung läuft bis ca. 590°C. Bei dieser Temperatur, die mit der Bildungstemperatur von NaNbN<sub>2</sub> aus der Literatur übereinstimmt [[34](#), [51](#)], erscheint in der TG-Kurve ein Plateau mit 64% Restmasse bezüglich der Einwaage. Gleichzeitig erkennt man in der DTA-Kurve einen endothermen Effekt. Gemäß der in der Literatur [[34](#), [51](#)] beschriebenen Reaktion



wäre für das reine Nitridometallat ein Wert von 50% zu erwarten. Berücksichtigt man das Natrium, welches nicht in die Verbindung eingeht, so erhält man einen theoretischen Wert von 82%. Da bei Temperaturen von etwa 600°C Natrium bereits einen nicht unerheblichen Dampfdruck besitzt, ist der hier erhaltene Wert von 64% wohl als gut übereinstimmend zu bezeichnen.

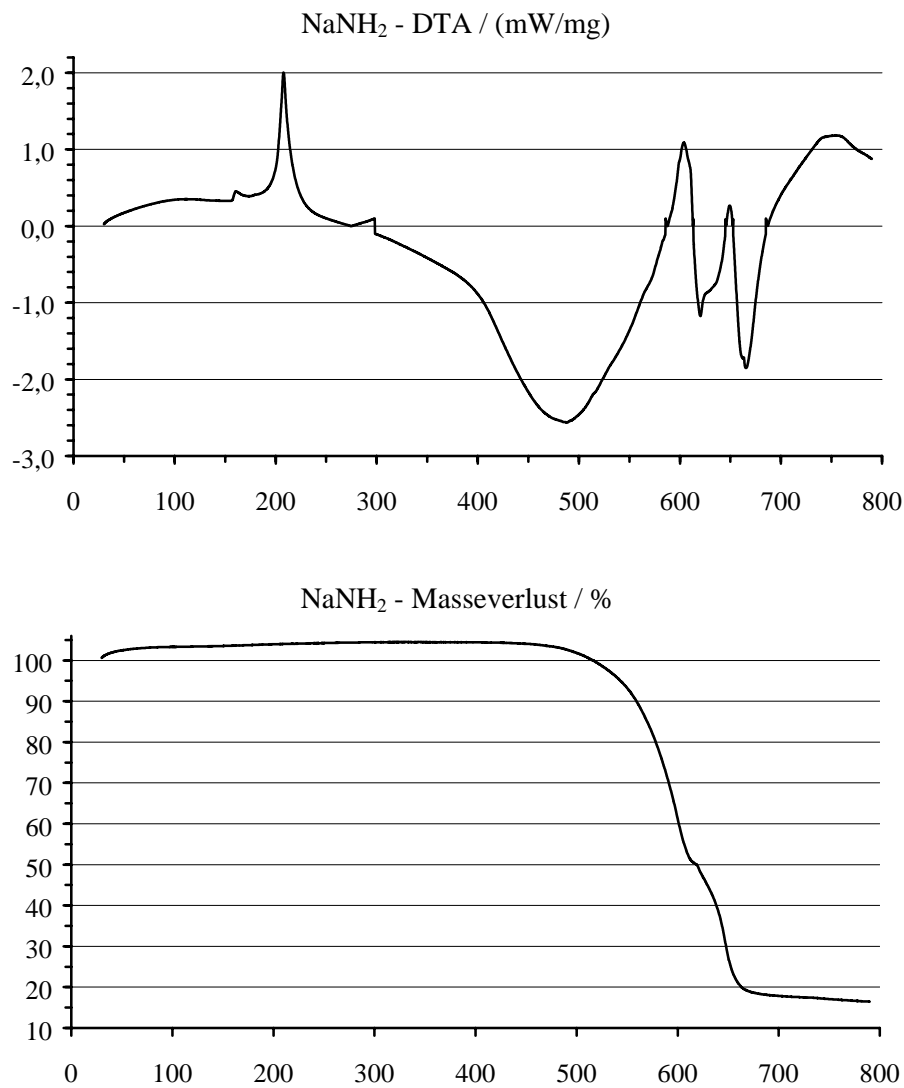


Abb. 5.2: DTA-TG-Untersuchung des verwendeten NaNH<sub>2</sub>

Ab 625°C beginnt die Zersetzung des Nitridometallates. Der Endpunkt der Zersetzung liegt bei 645°C und einer Restmasse von 49%, also wiederum höher als der für reines Nb zu erwartende Wert von 32%. Die Differenz entsteht wahrscheinlich durch Na-Reste, welche aussen an dem Tiegel kondensieren. Dieser Effekt konnte bei allen gemessenen Proben beobachtet werden.

Abb. 5.3 zeigt die DTA- und TG-Kurve für ein Gemenge Ta/NaNH<sub>2</sub>. Oberhalb ca. 430°C beginnt die Zersetzung des Amids. Dieser Wert liegt um 40°C unter dem Beginn

der Zersetzung bei reinem  $\text{NaNH}_2$ . Das Übergangsmetall scheint also die Zersetzung zu katalysieren.

Bei ca.  $600^\circ\text{C}$  ist dann ein endothermer Effekt in der DTA-Kurve zu erkennen, welcher mit einer Stufenbildung in der TG-Kurve bei ca. 80% des Ursprungsgewichtes des

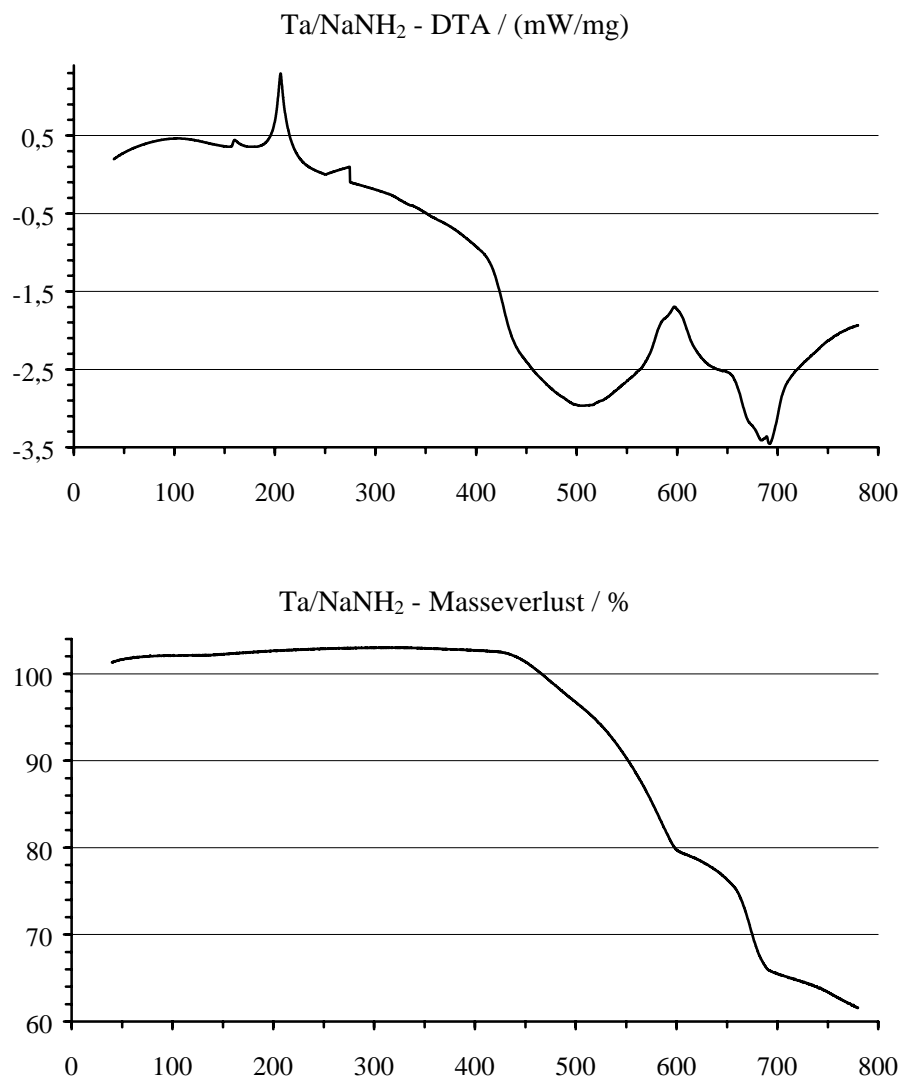
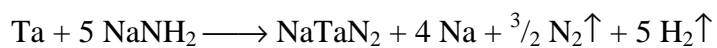


Abb. 5.3: DTA-TG-Untersuchung eines Gemenges von Ta und  $\text{NaNH}_2$  im Verhältnis 1:5

Gemenges einhergeht. Dieser Masseverlust stimmt recht gut mit der Bildung von  $\text{NaTaN}_2$  gemäß der Reaktionsgleichung



überein (theoretischer Wert: 82,4%), wenn man annimmt, dass bei diesen Temperaturen bereits ein Teil des Natrium in die Gasphase übergeht. Auch mit den in der Literatur angegebenen Werten für die Reaktionstemperatur stimmen die hier gefundenen Werte überein [33-34].

Bereits ab ca. 660°C beginnt die Zersetzung von  $\text{NaTaN}_2$ , welche bei ca. 690°C abgeschlossen ist.

In Abb. 5.4 sind die Kurven der DTA-TG-Messung für ein Gemenge von Mo mit  $\text{NaNH}_2$  dargestellt. Die Zersetzung des Amids setzt hier mit 430°C wieder etwas eher ein als bei reinem  $\text{NaNH}_2$ . Zwischen 600 und 650°C findet man ein Plateau mit ca. 79%

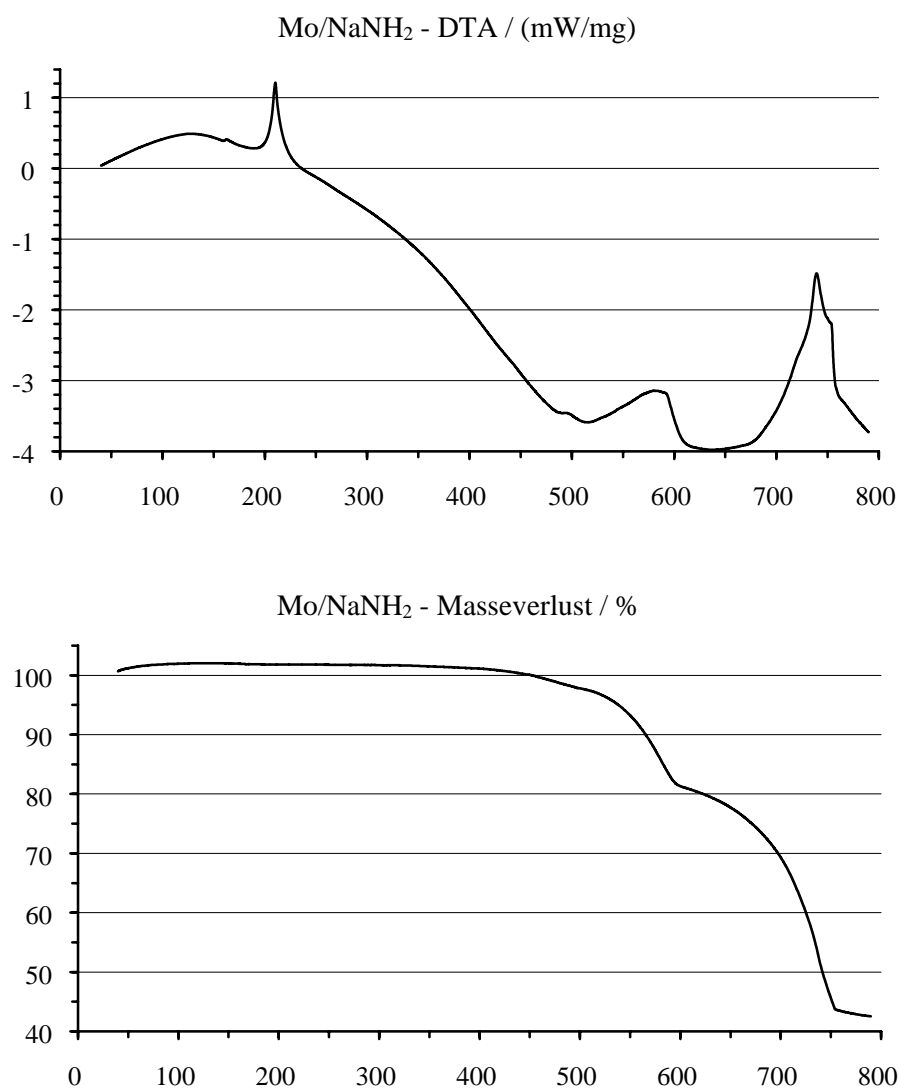


Abb. 5.4: DTA-TG-Untersuchung eines Gemenges von Mo und  $\text{NaNH}_2$  im Verhältnis 1:5

Restgewicht, was der Bildung von  $\text{Na}_3\text{MoN}_3$  gemäß



wiederum recht gut entspricht. Theoretisch wäre ein Wert von 87% (unter der Voraussetzung, dass kein Na verdampft), bzw. 71% (für das reine Nitridometallat) zu erwarten. Die Reaktionstemperatur stimmt mit den in der Literatur gefundenen Werten überein [52-53]. Ab 650°C zersetzt sich das Nitridometallat dann wieder, bis bei 750°C Gewichtskonstanz mit 44% Restmasse das Ende der Zersetzung markiert.

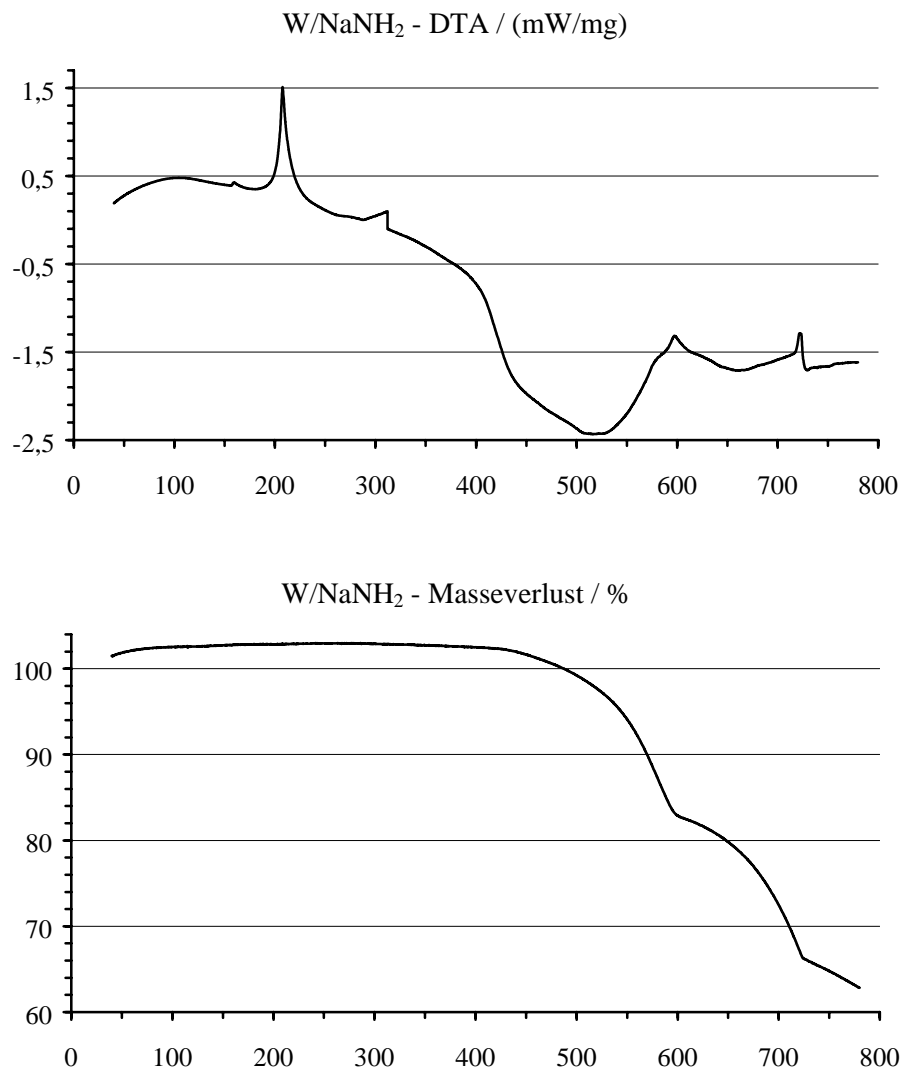


Abb. 5.5: DTA-TG-Untersuchung eines Gemenges von W und  $\text{NaNH}_2$  im Verhältnis 1:5

Aus den Diagrammen der DTA- und TG-Kurven für ein Gemenge W/NaNH<sub>2</sub> (siehe Abb. 5.5) ist zu erkennen, dass die Zersetzung des Amids bei 430°C, also wie bei den vorangegangenen Gemengen wieder bei deutlich niedrigeren Temperaturen als bei reinem NaNH<sub>2</sub> beginnt.

Auch bei Wolfram ist ein endothermer Effekt in der DTA-Kurve zu erkennen, der mit einer Stufe in der TG-Kurve einhergeht. Die Stufe ist im Vergleich zu Ta jedoch etwas weniger ausgeprägt und fällt schneller ab. Sie liegt zwischen 600 und 640°C bei ca. 83% der Ursprungsmasse. Der theoretische Wert für die Reaktion



beträgt 90%, liegt also wiederum höher als der hier gemessene. Wiederum stimmt die Reaktionstemperatur gut mit den in der Literatur gefundenen Werten überein [52-54].

Ein etwas anderes Bild ergibt sich bei Rhenium (siehe Abb. 5.6). Die Zersetzung des Amids beginnt hier bereits zwischen 350 und 400°C und somit bei deutlich niedrigerer Temperatur als bei den Gemengen mit Ta und W. Zwischen 500 und 600°C findet man wiederum eine Stufe in der TG-Kurve. In diesem Bereich ist im DTA-Diagramm wie bei Ta und W ein endothermer Effekt zu beobachten.

Im Gegensatz zu Ta und W liegt hier jedoch die Stufe mit 93% der Ursprungsmasse über dem theoretisch berechneten Wert von 90% einer Reaktion



Begründen lässt sich dieser Unterschied mit der niedrigeren Reaktionstemperatur und damit einer nicht vollständigen Zersetzung des Amids bis zu diesem Punkt. Allerdings muss erwähnt werden, dass bei Osmium die Reaktionstemperatur mit 470-500°C noch niedriger liegt und hier das Amid wiederum vollständig zersetzt ist (s.u.). Jedoch kann nicht davon ausgegangen werden, dass jedes Übergangsmetall die Zersetzung des Amids in gleich großem Ausmaß katalysiert, so dass innerhalb einer gewissen Fehlertoleranz die hier gefundenen Ergebnisse wohl durchaus als gut bezüglich ihrer Genauigkeit zu betrachten sind.

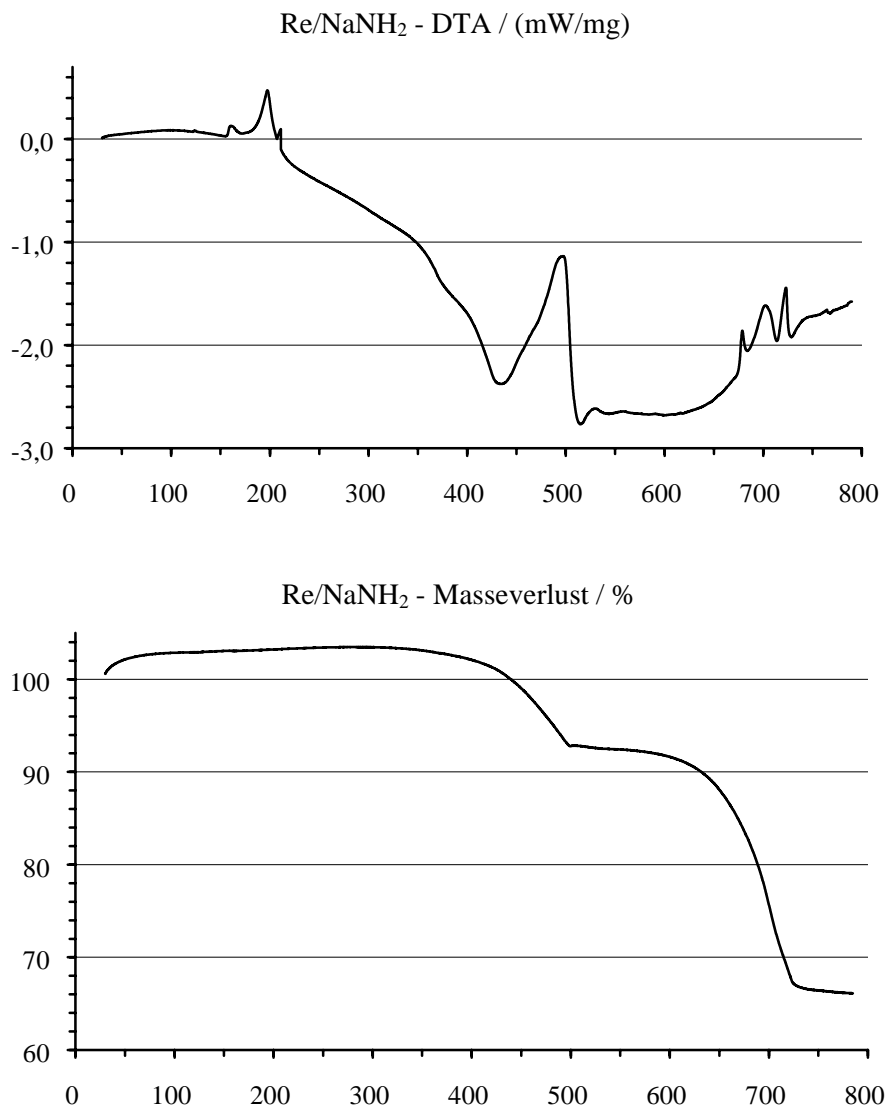


Abb. 5.6: DTA-TG-Untersuchung eines Gemenges von Re und NaNH<sub>2</sub> im Verhältnis 1:5

Um zu überprüfen, ob der endotherme Peak in der DTA-Kurve tatsächlich die Bildung von Na<sub>4</sub>ReN<sub>3</sub> markiert, wie sie in Kap. 4.2.1 beschrieben wird, wurde bei einem weiteren Versuch die Messung bei 530°C abgebrochen und von dem erhaltenen Produktgemenge ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen.

Die entsprechende Anpassung von Na<sub>4</sub>ReN<sub>3</sub>, NaNH<sub>2</sub> und Re ist in Abb. 5.7 dargestellt. Man erkennt eine recht gute Übereinstimmung.

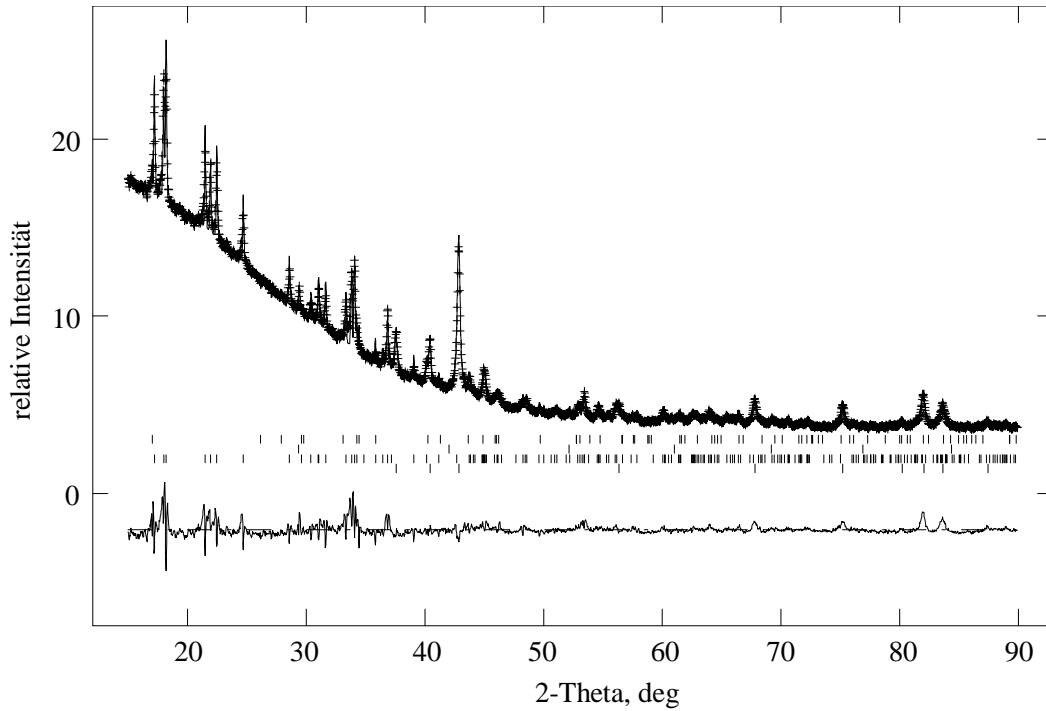


Abb. 5.7: Pulverdiffraktogramm des Produktgemenges der Reaktion von Re mit  $\text{NaNH}_2$  abgebrochen bei  $530^\circ\text{C}$

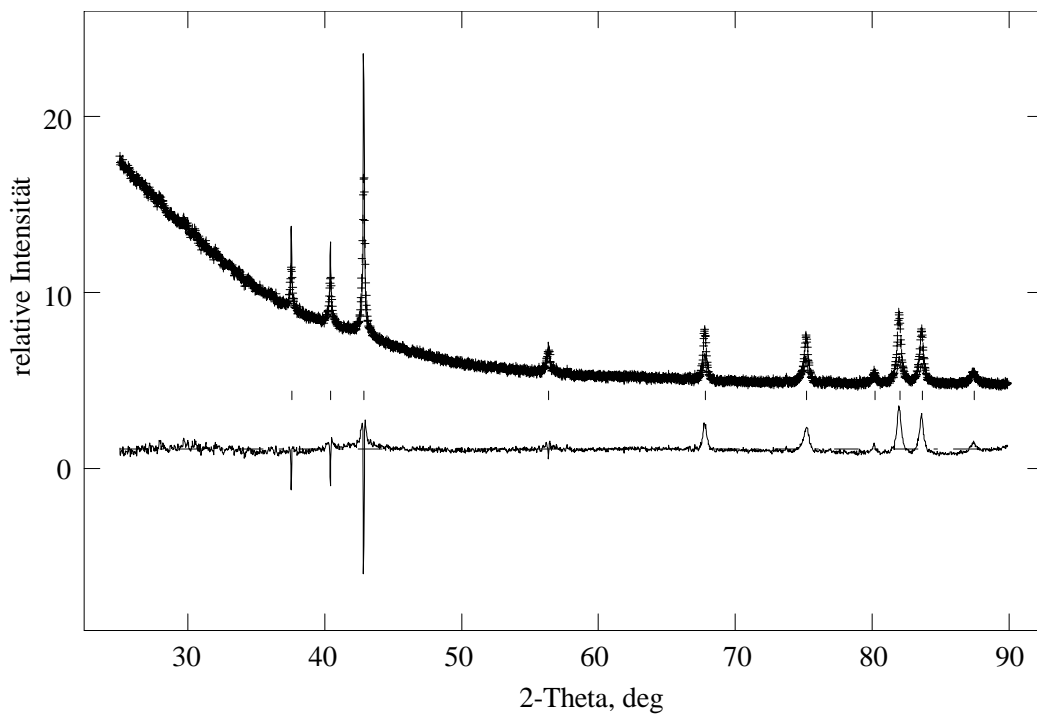


Abb. 5.8: Pulverdiffraktogramm des Produktgemenges der Reaktion von Re mit  $\text{NaNH}_2$  aufgeheizt bis  $800^\circ\text{C}$

Darüber hinaus wurde auch ein Pulverdiffraktogramm einer Probe aufgenommen, welche bis 800°C aufgeheizt wurde. Dieses zeigt lediglich noch Reflexe von Re (siehe Abb. 5.8). Daher kann von der Richtigkeit der hier angestellten Vermutungen ausgegangen werden, dass es sich bei der Stufe in der TG-Kurve um die Bildung von  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$  handelt und anschließend eine Zersetzung und ein Abdampfen von Na stattfinden.

Zu den Übergangsmetallen, von denen zum Zeitpunkt der Untersuchungen noch keine ternären Natrium-Nitridometallate bekannt waren, gehören die Platinmetalle. Diese

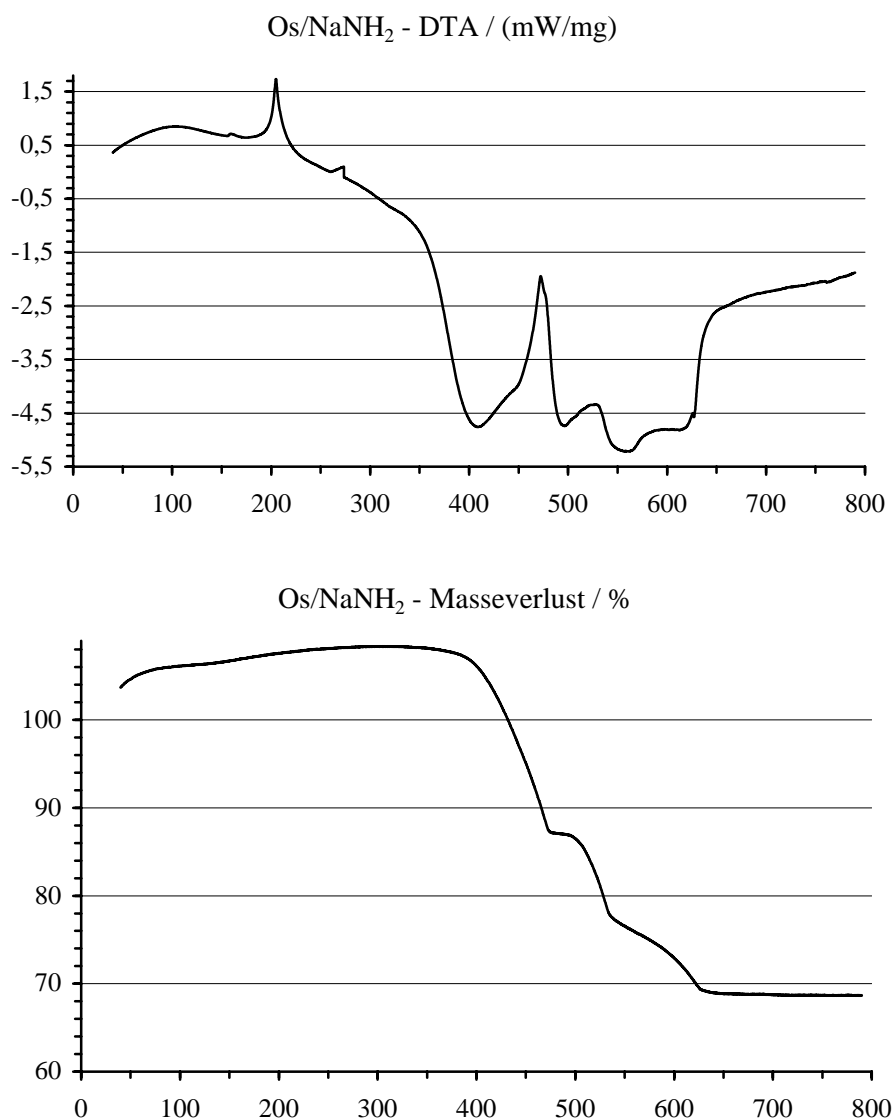


Abb. 5.9: DTA-TG-Untersuchung eines Gemenges von Os und  $\text{NaNH}_2$  im Verhältnis 1:5

wurden hier unter gleichen Bedingungen wie die vorangegangenen Metalle untersucht. In den Messkurven für ein Gemenge Os/NaNH<sub>2</sub> (siehe Abb. 5.9) erkennt man den Beginn der Zersetzung des Amids mit ca. 380° wieder bei deutlich niedrigeren Temperaturen als beim reinen Amid. Zwischen 475 und 500°C ist eine Stufe in der TG-Kurve zu erkennen, welche bei ca. 87% des Ursprungsgewichtes liegt. Ein Vergleich mit dem theoretisch für ein gemäß der Reaktionsgleichung

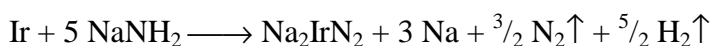


gebildeten Na<sub>5</sub>OsN<sub>3</sub> zu erwartenden Wert (ca. 90%) zeigt wiederum eine recht gute Übereinstimmung.

Tatsächlich konnte aufgrund dieser Untersuchungen eine Verbindung Na<sub>5</sub>OsH<sub>x</sub>N<sub>3</sub> (x=0, 1, 2) dargestellt und charakterisiert werden (siehe Kap. 4.3.1). Wegen des sehr kleinen Temperaturbereiches zwischen Bildungs- und Zersetzungspunkt der Verbindung (siehe Abb. 5.9) musste hierfür die Reaktionstemperatur sehr exakt eingehalten werden. Dies war gezielt nur aufgrund der hier durchgeführten Untersuchungen möglich.

In den Diagrammen für ein Gemenge von Ir mit NaNH<sub>2</sub> (siehe Abb. 5.10) ist der Beginn der Zersetzung des Amids bei 430°C zu erkennen. Zwischen 595 und 660°C bildet sich ein Plateau mit 70% Restgewicht aus, bevor die Zersetzung weiter fortläuft. Gewichtskonstanz ist hier bei 715°C mit 58% Restgewicht erreicht.

Die Übereinstimmung mit einer möglichen Reaktion gemäß der Reaktionsgleichung



ist hier wiederum unter Einrechnung einer nicht vollständig ablaufenden Reaktion durchaus annehmbar (erwarteter Wert: 87%). Allerdings konnte eine solche Verbindung nicht nachgewiesen werden, und die Ergebnisse der Untersuchungen mit Rhodium (s.u.) legen die Vermutung nahe, dass in diesem Bereich des PSE die Bildung von Hydriden gegenüber der Bildung von Nitriden bevorzugt ist.

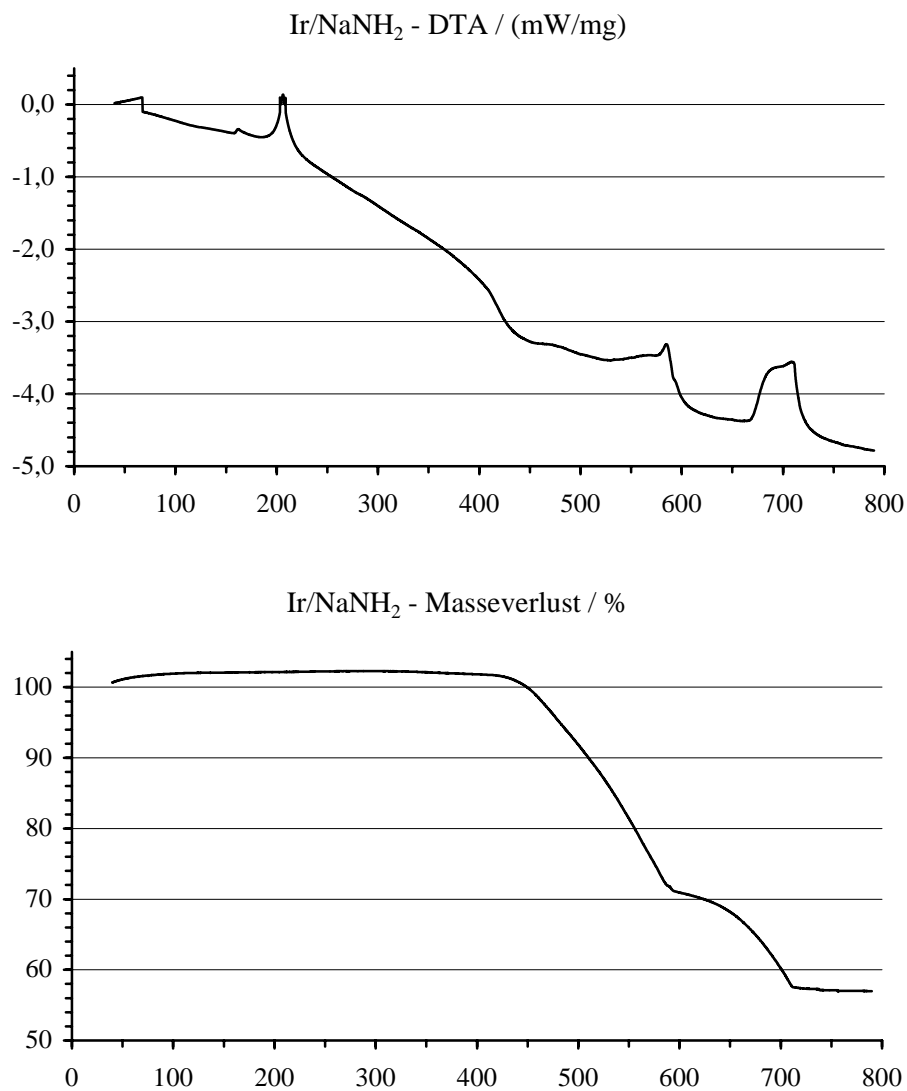
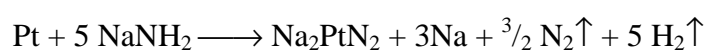


Abb. 5.10: DTA-TG-Untersuchung eines Gemenges von Ir und NaNH<sub>2</sub> im Verhältnis 1:5

Bei dem Gemenge von Pt mit NaNH<sub>2</sub> (siehe Abb. 5.11) beginnt die Zersetzung des Amids mit 450°C relativ spät, verglichen mit den anderen Gemengen (vgl. Tab. 5.1, S. 94). Im weiteren Verlauf erkennt man zunächst eine sehr schwach ausgeprägte Stufe im Temperaturbereich von 490 bis ca. 530°C mit 95-98% des Ursprungsgewichtes. Gemäß der Reaktion



wäre ein Wert von ca. 94% zu erwarten. Vergleicht man die Abweichung mit den oben erwähnten Messungen, so liegt dies innerhalb der Fehlertoleranz.

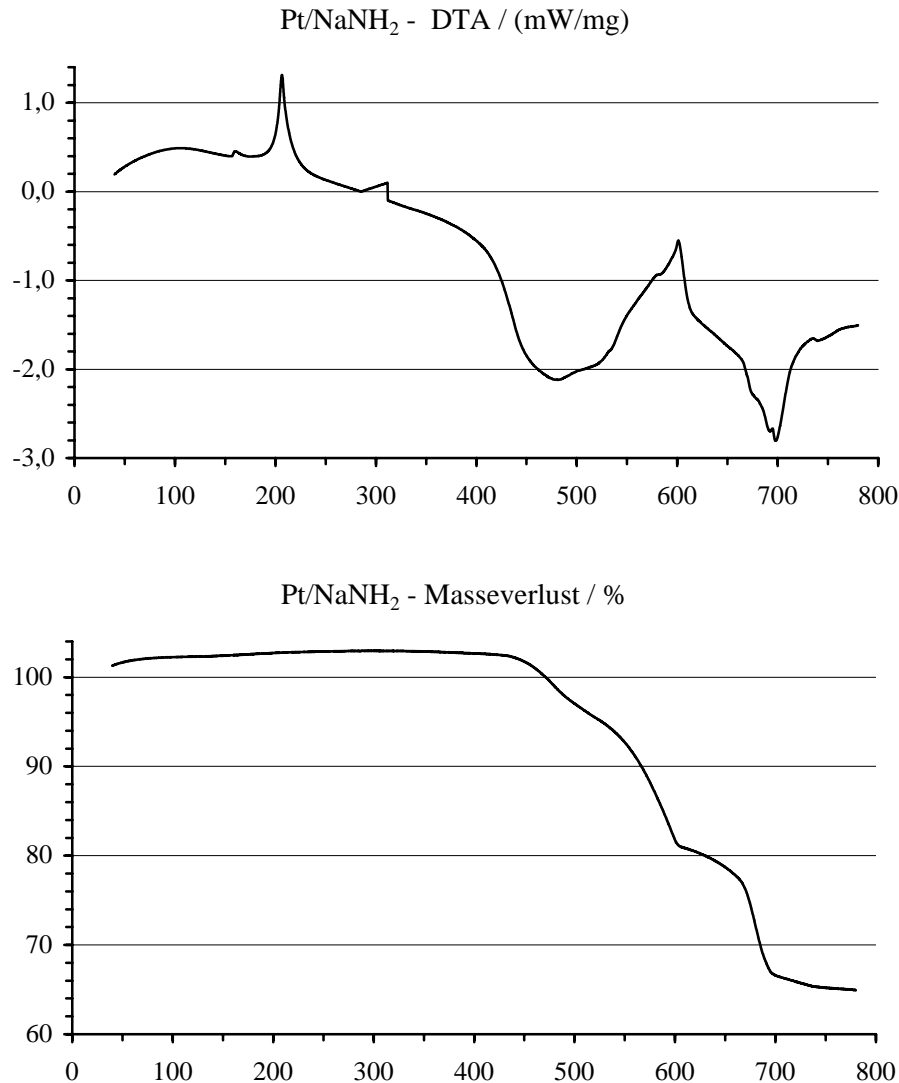
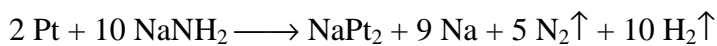


Abb. 5.11: DTA-TG-Untersuchung eines Gemenges von Pt und NaNH<sub>2</sub> im Verhältnis 1:5

Allerdings ist aufgrund des recht kleinen Effektes und des Fehlens eines Hinweises auf eine Reaktion in der DTA-Kurve das tatsächliche Ablaufen dieser Reaktion fraglich.

Hingegen liegt zwischen ca. 600 und 660°C ein weiteres Plateau mit ca. 78-81% der Ursprungsmasse, welches mit einem endothermen Effekt in der DTA-Kurve einhergeht. Dies stimmt gut mit dem Wert für die Bildung von NaPt<sub>2</sub> [136] (79,5%) gemäß der Reaktionsgleichung



überein. Allerdings zeigt eine Guinieraufnahme eines entsprechenden Produktes keine Reflexe dieser Phase, wohl aber eine Reihe Fremdreﬂexe, die bisher nicht identiﬁziert werden konnten. Weitere Untersuchungen hierzu werden zur Zeit durchgeföhrt.

Das Gemenge Ru/NaNH<sub>2</sub> zeigt den Beginn der Zersetzung des Amids wieder bei einer recht niedrigen Temperatur von 350°C (siehe Abb. 5.12). Zwischen ca. 485 und 500°C ist eine Stufe in der TG-Kurve bei ca. 71% der Ursprungsgewichtes zu beobachten. In diesem Temperaturbereich erscheint in der DTA-Kurve wieder ein endothermer Effekt. Hieraus lässt sich schließen, dass in diesem sehr engen Temperaturbereich eine

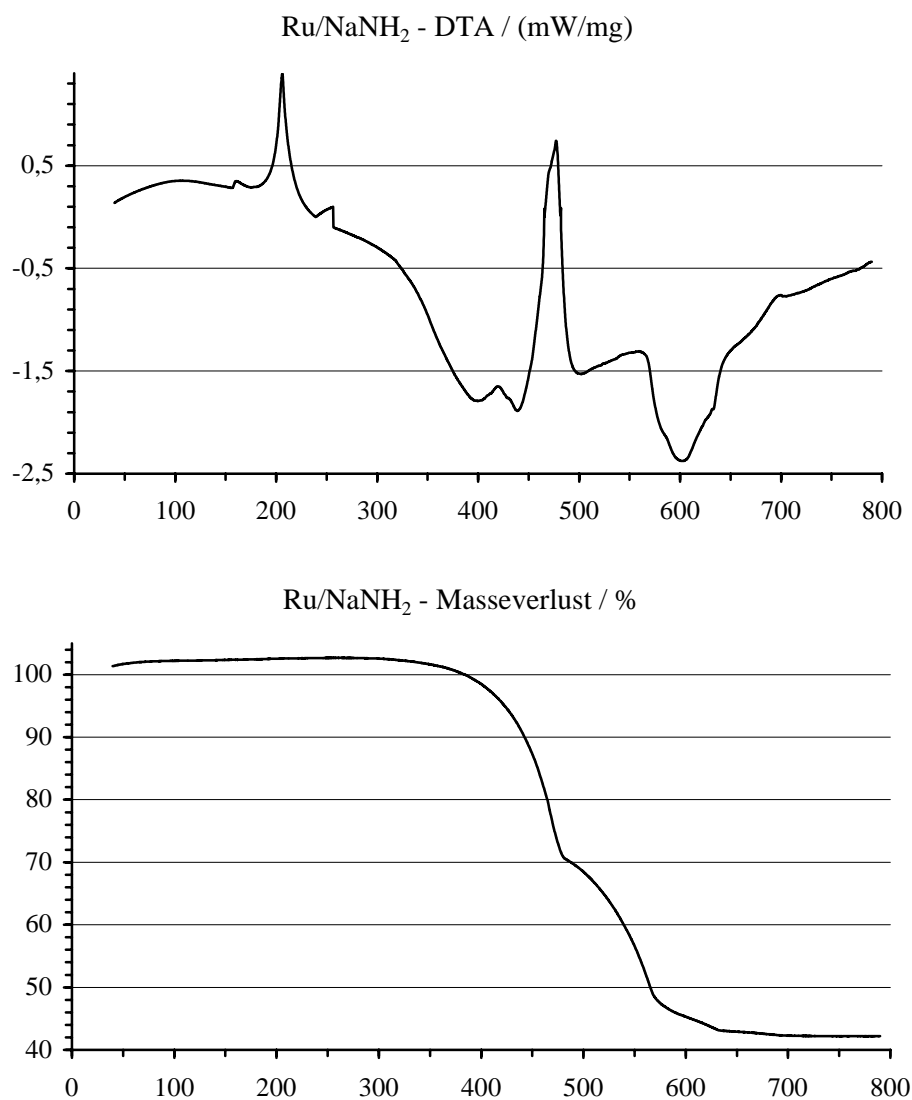
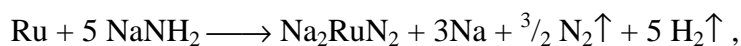


Abb. 5.12: DTA-TG-Untersuchung eines Gemenges von Ru und NaNH<sub>2</sub> im Verhältnis 1:5

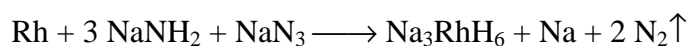
Verbindung existiert. Darüber, welche Zusammensetzung diese Verbindung hat, lässt sich nur spekulieren. Nehmen wir für Ru die Oxidationszahl 4 an, so wäre gemäß der Reaktion



ohne ein Abdampfen von Alkalimetall zu berücksichtigen, ein Restgewicht von 82,4% zu erwarten. Die ternäre Verbindung alleine macht bei vollständigem Umsatz ca. 59% des Gewichtes aus. Da mit einer vollständigen Umsetzung jedoch bei einem solch engen Existenzbereich nicht zu rechnen ist und darüber hinaus das Abdampfen von Na bei einer Temperatur von ca. 500°C nicht auszuschließen ist, ist die Bildung einer solchen Verbindung nicht auszuschließen. Dies gilt umso mehr, als –wie bei diesen Untersuchungen üblich– die Reaktionstemperatur während der Messung nicht gehalten wird, sondern stetig aufgeheizt wird. Untersuchungen mit geringerer Aufheizrate könnten hier weitere Informationen liefern. Versuche zur Synthese einer ternären Verbindung in diesem System werden zur Zeit durchgeführt.

Die Diagramme für ein Gemenge Rh/NaNH<sub>2</sub> (siehe [Abb. 5.13](#)) zeigen den Beginn der Zersetzung des Amids bei etwa 400°C. Bei ca. 475°C erkennt man einen sehr kleinen Wendepunkt mit etwa 94% des Ursprungsgewichtes. Allerdings geht dieser wie bei Pt (s.o.) nicht mit einem Effekt in der DTA-Kurve einher. Ein solcher zeigt sich jedoch bei ca. 62-66% des Ursprungsgewichtes für das Plateau zwischen 585 und ca. 615°C.

Entsprechende Untersuchungen, die in unserem Arbeitskreis von Herrn Dipl. Chem. U. Heckers auf Basis der hier vorgestellten Ergebnisse durchgeführt wurden [[137](#)], zeigen gemäß der Reaktionsgleichung



die Bildung von gut kristallisiertem Na<sub>3</sub>RhH<sub>6</sub>. Diese Verbindung wurde zuvor von Bronger et al. [[138-139](#)] aus Natriumhydrid und feinverteilterm Rhodium in einer hochreinen Wasserstoffatmosphäre bei 360K und 1 bar H<sub>2</sub>-Druck dargestellt. Der hier aufgezeigte Syntheseweg erscheint jedoch sehr viel einfacher durchführbar.

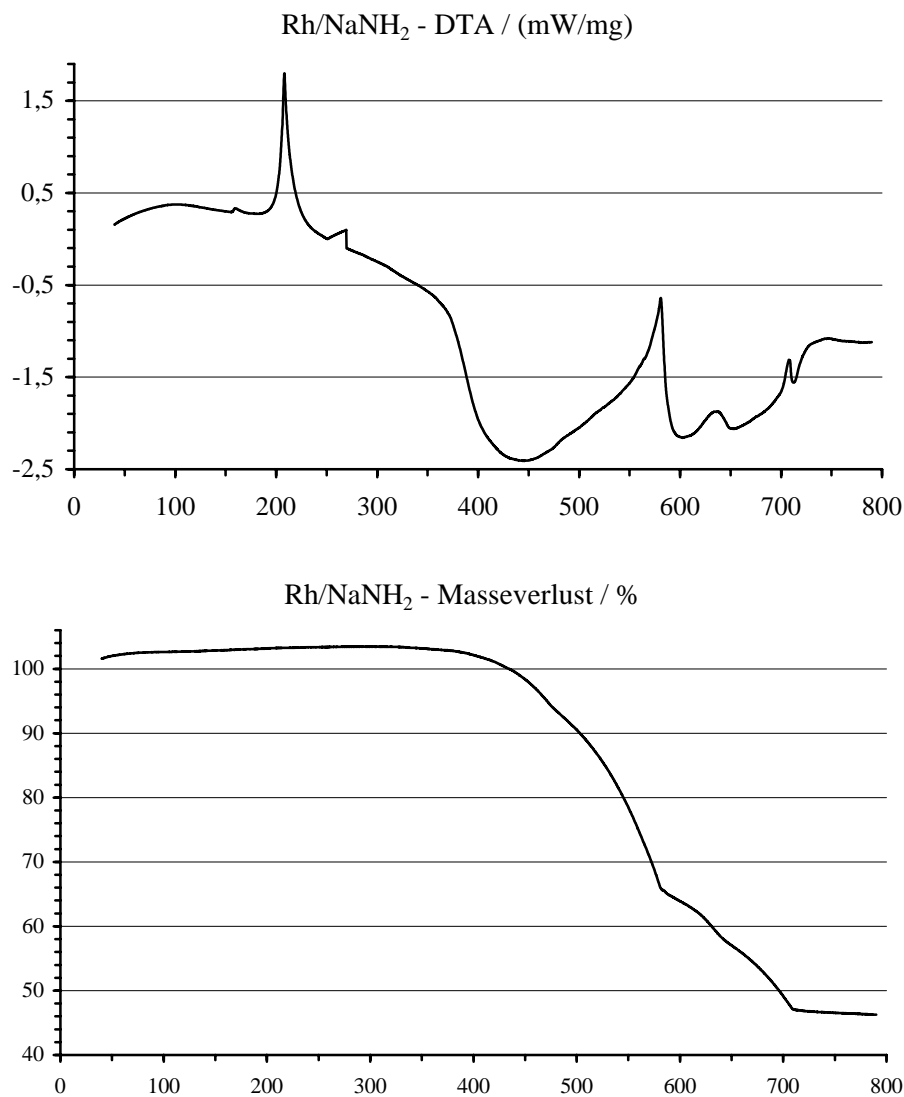


Abb. 5.13: DTA-TG-Untersuchung eines Gemenges von Rh und NaNH<sub>2</sub> im Verhältnis 1:5

Bei weiterem Aufheizen erkennt man in der DTA-TG-Kurve wieder ein Fortlaufen der Zersetzung, bis sie bei ca. 700°C mit einem Restgewicht von ca. 42% der Ursprungsmasse abgeschlossen ist.

In den Diagrammen der Messung für ein Gemenge Pd/NaNH<sub>2</sub> (siehe Abb. 5.14) erkennt man die Zersetzung des Amids ab einer Temperatur von ca. 460°C. Es sind keine Hinweise auf die Bildung einer weiteren Phase in diesem System zu erkennen. Das konstante Restgewicht bei ca. 48% des Ursprungsgewichtes ab 650°C ist darauf

zurückzuführen, dass das bei Masseverlusten von mehr als 25 mg notwendige Umstellen der Waage nicht durchgeführt wurde.

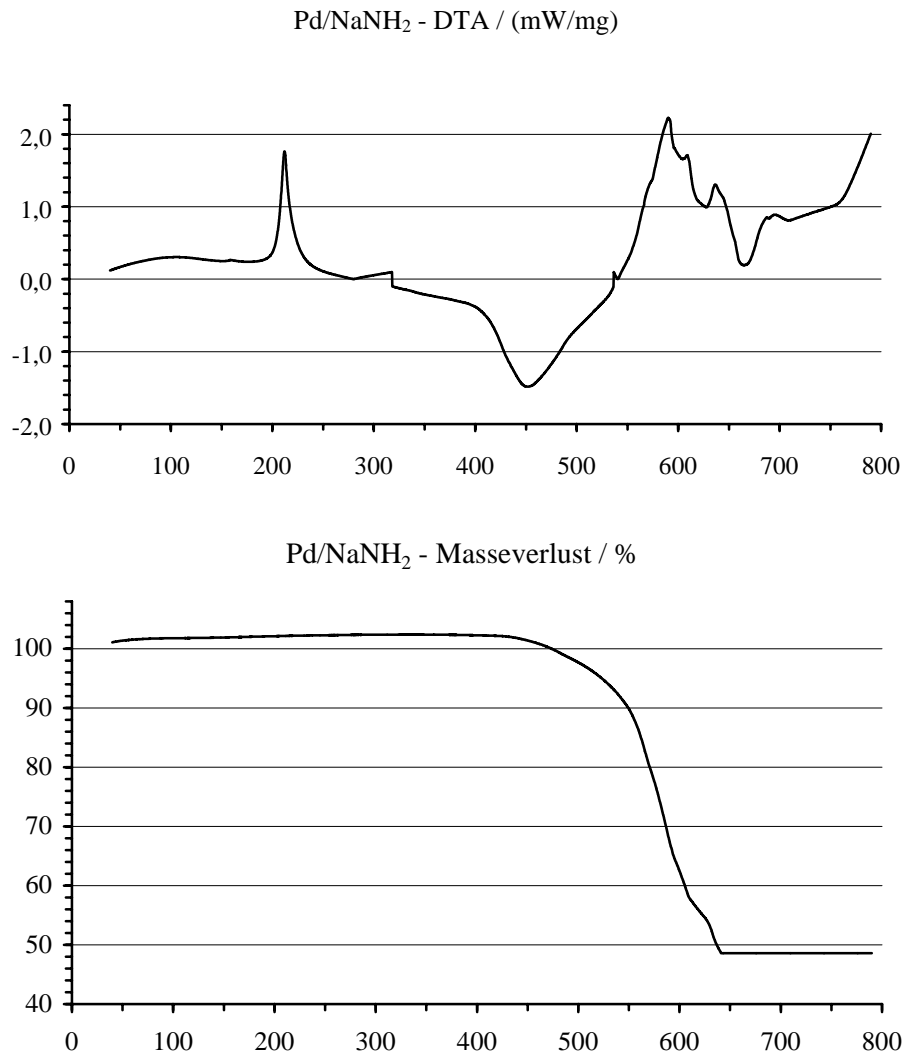


Abb. 5.14: DTA-TG-Untersuchung eines Gemenges von Pd und NaNH<sub>2</sub> im Verhältnis 1:5

Eine Reaktion hätte sich jedoch zu diesem Zeitpunkt bereits zeigen müssen, da das Restgewicht von ca 48% der Ursprungsmasse in etwa der Reaktionsgleichung

$$\text{Pd} + 5 \text{NaNH}_2 \longrightarrow \text{Pd} + 2\text{Na} + 3\text{Na}\uparrow + \frac{5}{2} \text{N}_2\uparrow + 5 \text{H}_2\uparrow$$

entspricht, also bereits ein starker Grad an Zersetzung des Eduktgemenges erreicht ist. Dies wird durch einen Vergleich dieses Wertes mit den Endprodukten bei den Messungen von Ru (ca. 42%) und Rh (ca. 46%) bestätigt.

Neben den Platinmetallen wurde auch ein Gemenge Hf/NaNH<sub>2</sub> untersucht. Die Diagramme zeigen den Beginn der Zersetzung des Amids bei 485°C (siehe Abb. 5.15). Zwischen 595 und 660°C ist eine Stufe mit 77% Restgewicht zu beobachten, welcher ein endothermer Effekt in der DTA-Kurve zugeordnet werden kann. Durch Guinieraufnahmen entsprechender Experimente konnte nachgewiesen werden, dass es sich hierbei um die Bildung von HfN gemäß der Reaktion



*handelt. Eine ternäre Phase wurde nicht beobachtet. Da HfN thermodynamisch recht stabil ist, verwundert dies nicht.*

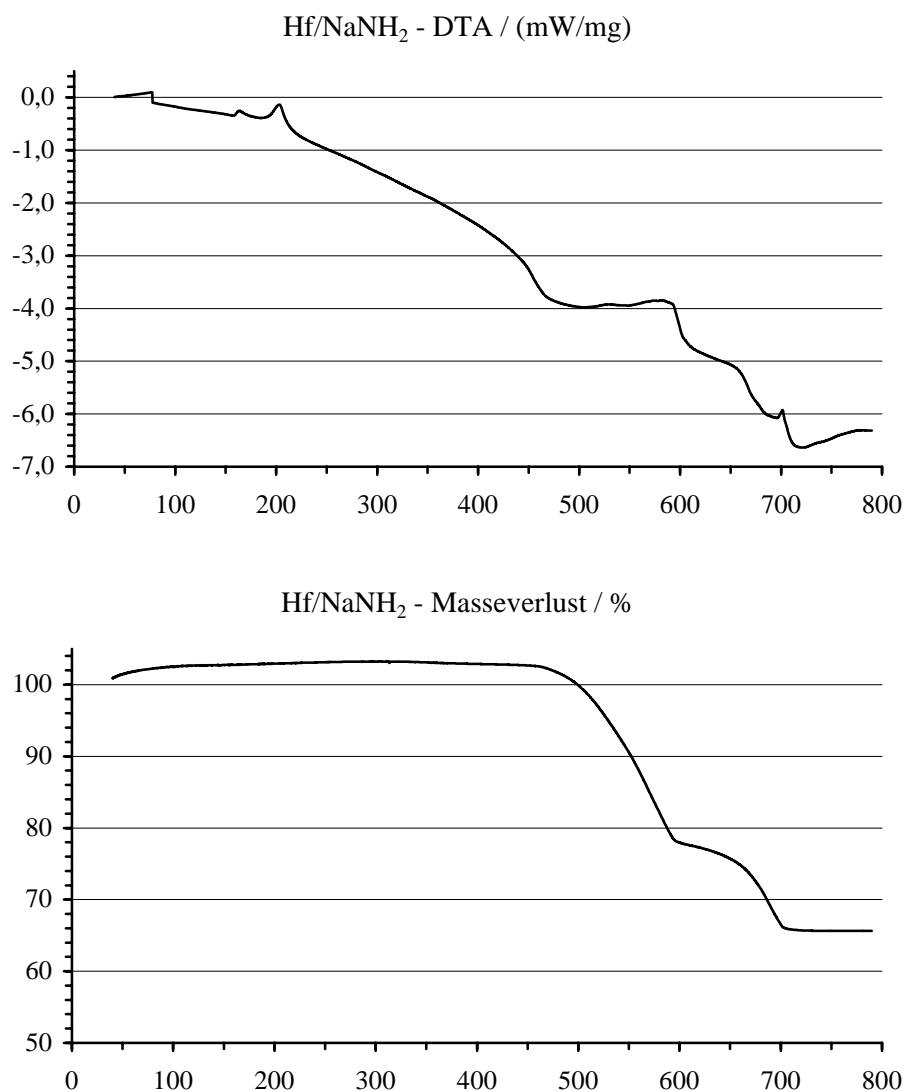


Abb. 5.15: DTA-TG-Untersuchung eines Gemenges von Hf und NaNH<sub>2</sub> im Verhältnis 1:5

Anschließend läuft die Zersetzung fort bis bei 700°C und 66% Restmasse Gewichtskonstanz erreicht wird.

Zusätzlich zu den Untersuchungen mit  $\text{NaNH}_2$  wurde für Re auch eine Messung mit  $\text{KNH}_2$  durchgeführt (siehe Abb. 5.16).

Auch hier ist der Zersetzungspunkt des Amids mit 375°C gegenüber dem für reines  $\text{KNH}_2$  zu erwartenden (ca. 390°C) erniedrigt.

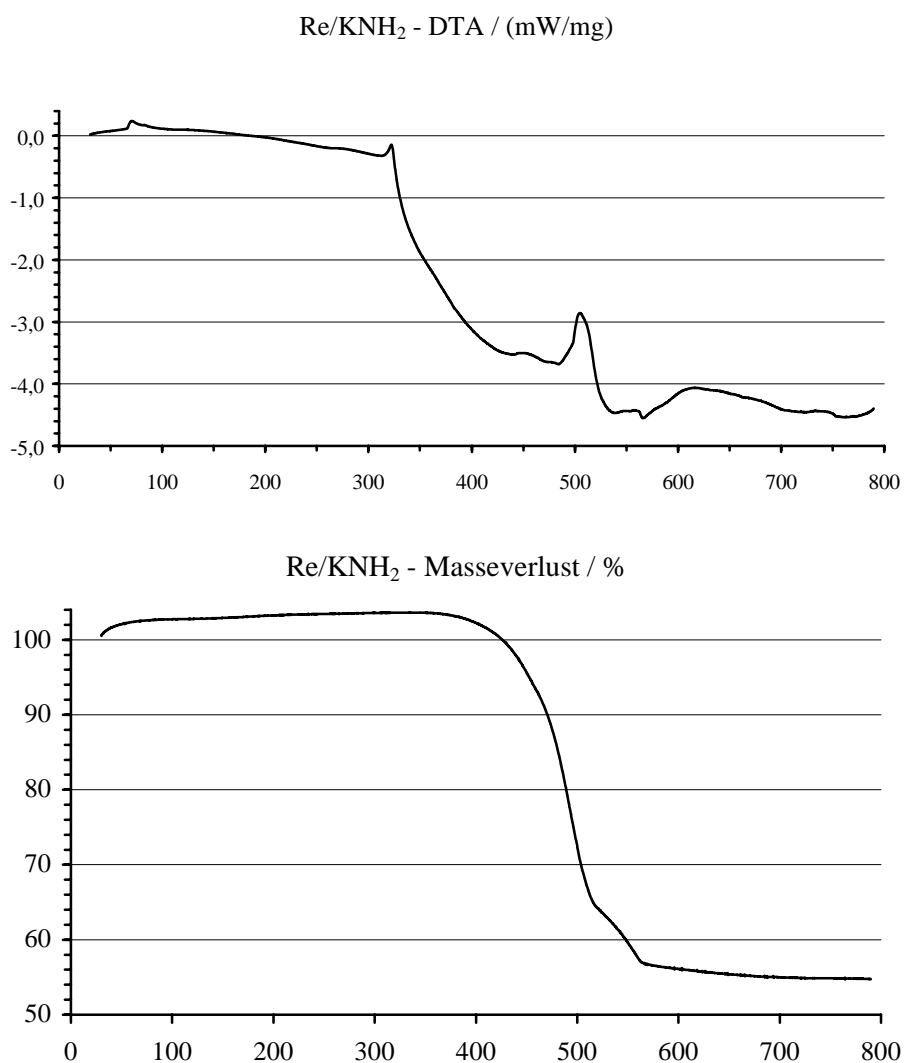
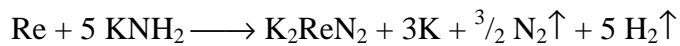


Abb. 5.16: DTA-TG-Untersuchung eines Gemenges von Re und  $\text{KNH}_2$  im Verhältnis 1:5

Bei 520°C zeigt die DTA-Kurve einen endothermen Effekt, dem ein –allerdings nur sehr schwach ausgeprägtes– Plateau zuzuordnen ist. Dieses liegt bei 64% Restgewicht, was bei einer Reaktion



durchaus im Bereich des möglichen liegt.  $\text{K}_2\text{ReN}_2$  hätte hier einen Gewichtsanteil von 63%, das entstehende Kalium einen von 25%. Nimmt man also an, dass entweder fast alles entstehende metallische Kalium aus dem Tiegel abdampft, was bei diesen Temperaturen sicher in größerem Ausmaß geschieht, bzw. dass die Umsetzung nicht vollständig abläuft (was hier keineswegs zu erwarten ist), liegt die Bildung einer solchen Substanz durchaus im Bereich des Möglichen.

### 5.3 Diskussion

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten DTA-TG-Messungen zeigen, dass die Untersuchungsmethode durchaus geeignet ist, erste Hinweise auf eine Verbindungsbildung in Systemen Übergangsmetall / Alkalimetallamid zu geben. So wurden bei Hf, Nb, Ta, Mo, W und Re bereits bekannte Verbindungen nachgewiesen. Im Falle von Os wurde gar mit  $\text{Na}_5\text{OsH}_x\text{N}_3$  ( $x=0, 1, 2$ ) durch die Untersuchungen eine neue Verbindung synthetisiert und bis auf Menge und Positionen der Wasserstoffatome auch schon charakterisiert (siehe [Kap. 4.3](#)).

Durch die Untersuchungen im System Rh /  $\text{NaNH}_2$  konnte ein neuer, im Vergleich zur bisher angewandten Methode einfacherer Syntheseweg für  $\text{Na}_3\text{RhH}_6$  gefunden werden. So konnten durch Synthese der Verbindung in der Natriumamidschmelze erstmals Einkristalle der Verbindung synthetisiert und untersucht werden [[137](#)].

Weitere Hinweise auf entstehende Produkte konnten in den Systemen M /  $\text{NaNH}_2$  mit M= Ru, Ir, Pt gefunden werden. Bei Untersuchungen mit Pd gab es hingegen keine Hinweise auf eine Produktbildung.

Die Art der entstandenen Produkte zeigt jedoch auch einen der Nachteile der Methode. So ist es nicht möglich, aus einem DTA-TG-Diagramm direkt Rückschlüsse auf die Art der gebildeten Produkte zu ziehen. Lediglich die Aussage, dass eine Reaktion stattfindet ist möglich. Selbst Abschätzungen, die sich auf die im Tiegel verbleibende Restmasse zum Zeitpunkt einer Reaktion beziehen, gestalten sich schwierig. Dies liegt vor allem daran, dass aufgrund des offenen Systems der DTA-TG-Apparatur sowohl Alkalimetall aus dem Reaktionsbehälter abdampfen kann, als auch eine vollständige Umsetzung wegen der konstanten Aufheizrate und der Entstehung eventueller Neben-, Folge- und Zersetzungsprodukte nicht zu erwarten ist.

Hinzu kommt, dass unter Umständen in einzelnen Systemen entstehende Phasen nicht detektiert werden, da sie sich aufgrund einer zu hoch gewählten Aufheizrate und eines recht engen Existenzbereiches zu schnell wieder zersetzen. Zwar zeigt das Diagramm

Gruppe	4			5		6		7	8		
	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Element	Os	Ir	Pt
Start Zersetzung von NaNH <sub>2</sub>		460°C	430°C		400°C	430°C	460°C		380°C	430°C	450°C
gebildete Verbindung		NaNbN <sub>2</sub>	Na <sub>3</sub> MoN <sub>3</sub>		?	Na <sub>3</sub> RhH <sub>6</sub>	/		Na <sub>5</sub> OsH <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> IrH <sub>6</sub> ?	NaPt <sub>2</sub> ?
Existenzbereich		590-625°C	600-650°C		485-505°C	585-615°C	/		475-500°C	595-660°C	605-660°C
% Restmasse		64%	79%		70%	64%			87%	70%	80%
erwartete Massen% für Reakt.		81,9%	86,9%			75,1%			90,1%	80,9%	79,5%
Ende Zersetzung		645°C (49%)	750°C (44%)		620°C (43%)	710°C (42%)	>650°C (?)		625°C (69%)	715°C (58%)	695°C (67%)
<b>Element</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Element</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>
Start Zersetzung von NaNH <sub>2</sub>	485°C	430°C	430°C	430°C	380°C	430°C	450°C		380°C	430°C	450°C
bekannte Verbindung	HfN	NaTaN <sub>2</sub>	Na <sub>3</sub> WN <sub>3</sub>	Na <sub>4</sub> ReN <sub>3</sub>	Na <sub>5</sub> OsH <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> IrH <sub>6</sub> ?	NaPt <sub>2</sub> ?		Na <sub>5</sub> OsH <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> IrH <sub>6</sub> ?	NaPt <sub>2</sub> ?
Existenzbereich	595-660°C	600-650°C	600-640°C	500-600°C	475-500°C	595-660°C	605-660°C		475-500°C	595-660°C	605-660°C
% Restmasse	77%	78%	83%	93%	87%	70%	80%		87%	70%	80%
erwartete Massen% für Reakt.	82,3%	82,4%	90,0%	90,0%	90,1%	80,9%	79,5%		90,1%	80,9%	79,5%
Ende Zersetzung	700°C (66%)	690°C (66%)	720°C (67%)	730°C (67%)	625°C (69%)	715°C (58%)	695°C (67%)		625°C (69%)	715°C (58%)	695°C (67%)

Tab. 5.1: Übersicht über die durchgeführten DTA-TG-Untersuchungen (bisher nicht charakterisierte Produkte sind mit ? gekennzeichnet)

von  $\text{Na}_5\text{OsH}_x\text{N}_3$ , dass selbst bei einem Existenzbereich einer Verbindung von nur  $25^\circ\text{C}$  eine Detektion noch möglich ist, jedoch ist dies im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen ein Einzelfall.

Um weiteren Aufschluss über die hier untersuchten Systeme und die Eignung dieser Untersuchungsmethode im Sinne einer Vorabanalyse zu erhalten, erscheinen weitere Experimente sinnvoll, bei denen sowohl das Eduktverhältnis, als auch die Aufheizrate variiert werden.

Die bisher durchgeführten Experimente zeigen, dass die Methode durchaus die Möglichkeit bietet, Hinweise auf bisher unbekannte Phasen zu geben. Dies trifft sowohl auf die Existenz als auch auf den Temperaturbereich zu, in dem die Verbindung darzustellen ist. Somit wurde das Ziel der Untersuchungen erreicht.

## 6 Untersuchungen zur Darstellung ternärer Erdalkalimetallnitridometallate von Rhenium und Osmium

### 6.1 Einleitung

Durch frühere Untersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen sind bereits eine ganze Reihe ternärer Erdalkalimetall-Übergangsmetallnitridometallate bekannt. **Tabelle 6.1** zeigt eine Übersicht über die bisher bekannten ternären Barium-Nitridometallate der Übergangsmetalle.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden im System EA /ÜM/ N zahlreiche Untersuchungen mit EA=Sr, Ba und ÜM=Re, Os durchgeführt. Dabei wurden die Zusammensetzung, die Temperatur sowie die Art der Edukte und die Dauer der Reaktion in weiten Bereichen variiert. So wurden Experimente im Bereich zwischen 550 und 850°C mit Reaktionszeiten zwischen 4 und 18 Tagen durchgeführt. Die Reaktionsgemenge enthielten jeweils das Übergangsmetall und wurden mit dem Erdalkalimetall, seinem Nitrid oder Amid vermenget. Zusätzlich wurde in einigen Experimenten in einer Natrium- oder Kalium-Matrix gearbeitet, welche durch die Zersetzung des entsprechenden Azids gebildet wurde. Die Zusammensetzungen variierten hierbei zwischen einem Verhältnis ÜM:EA von 1:1 bis 1:10.

IV	V	VI	VII	VIII	VIII	VIII	I	II
<b>Ba<sub>10</sub>Ti<sub>4</sub>N<sub>12</sub></b> [72] rotbraun P $\bar{1}$ (Nr. 2) Z=1 a= 8,012 b= 9,647 c=12,655 $\alpha=75,9^\circ$ $\beta=85,8^\circ$ $\gamma=87,6^\circ$	<b>Ba<sub>2</sub>VN<sub>3</sub></b> [69] rotbraun Cmca (Nr. 64) Z=8 a= 5,861 b=11,468 c=12,912	<b>Ba<sub>3</sub>CrN<sub>3</sub></b> [125] grün P6 <sub>3</sub> /m (Nr. 176) Z=2 a=8,201 c=5,497 $\gamma=120^\circ$  <b>Ba<sub>5</sub>[CrN<sub>4</sub>]N</b> [73] schwarz C2/m (Nr. 12) Z=4 a=10,540 b=11,709 c= 9,377 $\beta=110,79^\circ$	<b>Ba<sub>3</sub>MnN<sub>3</sub></b> [60] schwarzgrau P6 <sub>3</sub> /m (Nr. 176) Z=2 a=8,050 c=5,586 $\gamma=120^\circ$	<b>Ba<sub>3</sub>FeN<sub>3</sub></b> [47] schwarz P6 <sub>3</sub> /m (Nr. 176) Z=2 a=8,014 c=5,608 $\gamma=120^\circ$	<b>BaCoN</b> [66] schwarz Pnma (Nr. 62) Z=20 a= 9,599 b=23,510 c= 5,476	<b>BaNiN</b> [41]  Pnma (Nr. 62) Z=12 a= 9,639 b=13,674 c= 5,432  <b>Ba<sub>8</sub>Ni<sub>6</sub>N<sub>7</sub></b> [48] rotbraun C2/c (Nr. 15) Z=8 a= 9,487 b=16,578 c=12,137 $\beta=107,1^\circ$		<b>Ba<sub>2</sub>ZnN<sub>2</sub></b> [71]  I4/mmm (Nr. 139) Z=2 a= 3,857 c=12,935
<b>BaZrN<sub>2</sub></b> [65] dunkelrot P4/nmm (Nr. 129) Z=2 a=4,161 c=8,392	<b>Ba<sub>2</sub>NbN<sub>3</sub></b> [65] gelb C2/c (Nr. 15) Z=8 a= 6,132 b=11,768 c=13,229 $\beta=91,7^\circ$	<b>Ba<sub>3</sub>MoN<sub>4</sub></b> [45-46]  Pbca (Nr. 61) Z=8 a=10,839 b=10,203 c=12,029						
	<b>Ba<sub>2</sub>TaN<sub>3</sub></b> [61] gelb C2/c (Nr. 15) Z=8 a= 6,130 b=11,815 c=13,263 $\beta=91,2^\circ$	<b>Ba<sub>3</sub>WN<sub>4</sub></b> [45]  Pbca (Nr. 61) Z=8 a=10,918 b=10,375 c=12,092	<b>Ba<sub>x</sub>Re<sub>y</sub>N<sub>z</sub></b> [27] rotbraun  a=10,56 c=11,83 $\gamma=120^\circ$  <b>Ba<sub>9</sub>Re<sub>3</sub>N<sub>10</sub></b> [27] schwarz a=10,94 b= 8,09 c=30,40	<b>Ba<sub>9</sub>Os<sub>3</sub>N<sub>10</sub></b> [27] schwarz a=10,88 b= 8,08 c=29,80				

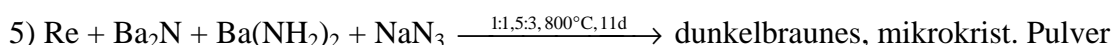
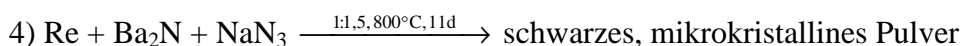
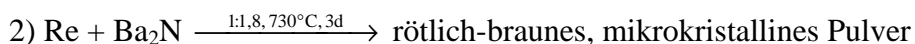
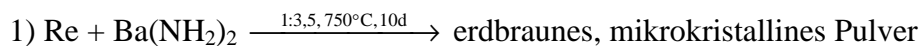
Tab. 6.1: Übersicht über die bekannte ternäre Barium-Nitridometallate der Nebengruppen-elemente

## 6.2 Ergebnisse

Im System Sr/Re/N wurden Versuche zur Umsetzung von Re-Pulver sowohl mit Strontiumsubnitrid, als auch mit Strontiumamid und Gemengen von beiden durchgeführt. Zusätzlich wurde in einigen Experimenten Natriumazid zugefügt, um eine Stickstoffatmosphäre und Natriummatrix zu erzeugen. Dabei zeigten sich in keinem der Ansätze Hinweise auf ein ternäres Produkt. Es wurden jeweils die Edukte oder deren Zersetzungsprodukte erhalten. Unter Beimengung von Natriumazid entstand in einem Fall das in Kap. 4.2 beschriebene  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$ .

Auch im System Sr/Os/N, in dem Umsetzungen entsprechend wie im System Sr/Re/N durchgeführt wurden, konnten keine Hinweise auf die Bildung einer ternären Phase gefunden werden.

Ein anderes Bild zeigt sich im System Ba/Re/N. Hier konnten bei verschiedenen Experimenten teilweise sogar offenbar phasenreine Produkte mikrokristallin erhalten werden. Beispielhaft hier einige Umsetzungen die zu unbekanntem Produkten führten:



Die unter 2), 4) und 5) angegebenen Reaktionen ergaben als Produkte mikrokristalline Pulver, deren Guinieraufnahmen indiziert werden konnten (siehe Tab. 6.2-6.4). Für die Produkte von Reaktion 1) und 3) konnte keine Indizierung durchgeführt werden, da die Röntgen-Pulveraufnahmen keine ausreichende Anzahl verwertbarer Reflexe zeigten.

Für Reaktion 2) besteht hierbei die Möglichkeit, die gefundenen Reflexe sowohl orthorhombisch, als auch monoklin zu indizieren. Dabei erhält man für die beiden orthorhombischen Indizierungen Zellvolumina ( $1260$ , bzw.  $1458 \text{ \AA}^3$ ), welche denen von  $\text{Ba}_3\text{MN}_4$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$  mit  $1330$  bzw.  $1370 \text{ \AA}^3$ ) ähneln. Die monokline Lösung hingegen zeigt in ihren Gitterparametern eine recht gute Übereinstimmung mit  $\text{Ba}_5[\text{CrN}_4]\text{N}$  ( $a=10,54 \text{ \AA}$ ,  $b=11,71 \text{ \AA}$ ,  $c=9,38 \text{ \AA}$ ,  $\beta=110,79^\circ$ ,  $V=1082,33 \text{ \AA}^3$ ). Wie auch bei den

Nr.	2 $\Theta$	Int.	Indizierung 1a			Indizierung 1b			Indizierung 2					
			h	k	l	h	k	l	h	k	l			
1	15,14	w		1	2	0		0	2	0		1	0	1
2	17,69	vw		2	0	1		2	1	1		1	0	-2
3	17,84	w		2	2	0		0	2	1		2	0	0
4	19,68	vw		0	2	1						1	1	-2
5	19,87	w						2	2	0		2	1	0
6	26,51	w		4	2	0		3	2	1		1	0	-3
7	26,97	vw		3	3	0		4	1	0		3	0	0
8	27,34	w		4	1	1		3	0	2				
9	27,75	m		2	3	1		2	2	2		0	3	1
10	28,06	vs		5	0	0		2	3	1		1	3	-1
11	28,39	s		1	0	2		3	1	2		0	0	3
12	28,96	w		5	1	0		0	0	3		2	1	-3
13	29,35	s		1	1	2						1	2	2
14	30,13	w		2	0	2		3	3	0		1	3	1
15	31,67	w		0	4	1		3	3	1		1	3	-2
16	32,12	m		1	4	1		0	4	1		3	2	0
17	33,43	vw		2	2	2		4	1	2		0	2	3
18	35,11	w						3	0	3				
19	36,46	w		4	4	0		0	4	2		3	3	-1
20	37,02	vw		2	3	2		1	4	2		1	1	-4
21	37,53	w	Re	1	1	0	Re	1	1	0	Re	1	1	0
22	39,97	vw		5	0	2		4	1	3		0	4	2
23	40,43	w	Re	0	0	2	Re	0	0	2	Re	0	0	2
24	42,32	w		4	3	2		3	3	3		1	3	3
25	42,94	m	Re	1	0	1	Re	1	0	1	Re	1	0	1
26	43,57	vw		1	1	3		3	5	0		5	1	-2
27	44,18	w		2	0	3		6	0	2				
28	45,06	vw		0	2	3		5	3	2		4	3	0
29	45,84	vw		1	6	1		0	3	4		2	1	-5
30	46,85	vw		6	2	2		0	6	6		1	5	1
31	47,68	w		7	3	1		2	3	4		3	4	-3
32	50,88	vw		4	2	3		1	4	4		2	4	-4
33	51,51	w		7	2	2		1	6	2		6	0	-2
34	56,34	w	Re	1	0	2	Re	1	0	2	Re	1	0	2
35	61,21	w		2	2	4		1	1	6		2	6	-3
36	68,04	w	Re	1	1	0	Re	1	1	0	Re	1	1	0
37	75,47	vw	Re	1	0	3	Re	1	0	3	Re	1	0	3
Zellparameter			a=15,81(1) Å b=12,55(1) Å c=6,35(1) Å	a=13,66(1) Å b=11,60(1) Å c=9,20(1) Å	a=10,63(1) Å b=10,28(1) Å c=10,09(1) Å $\beta=111,02(2)^\circ$									

*Tab. 6.2:* Reflexlagen und Indizierung für eine Guinieraufnahme des Produktes von Reaktion 2), Umsetzung von Re mit Ba<sub>2</sub>N bei 730°C für 3 Tage (w=schwach, m=mittelstark, s=stark, v=sehr)

folgenden Reaktionen war es hier sehr schwer, einen Röntgenfilm zu erhalten, dessen Reflexe auszumessen und zu indizieren waren. Gründe hierfür liegen in der hohen Absorption von Ba und Re bzw. Os, in Verbindung mit der Empfindlichkeit der Produkte gegen Luft. Versuche, Pulverdiffraktogramme aufzunehmen ergaben keine verwertbaren Ergebnisse, da bei Flachprobenpräparation jeweils Zersetzung eintrat und Messungen am Markröhrchen neben auf Grund der geringen Intensität kaum verwertbaren Reflexen eine erhebliche, nichtlineare Untergrundstreuung aufwies. Die hier vorgestellten Reflexlagen wurden mittels Guinieraufnahmen bei Belichtungszeiten von mehr als 72 Stunden ermittelt. Einzige Ausnahme bildet das am HASYLAB aufgenommene Pulverdiffraktogramm des Produktes der Reaktion 7) mit Osmium (s.u.). Dort ergeben sich jedoch andere Probleme die an entsprechender Stelle besprochen werden sollen.

Nr.	2 $\Theta$	Intensität	Indizierung
1	15,23	vvw	0 2 0
2	16,58	vvw	2 0 -1
3	17,18	w	2 1 -1
4	19,02	vvw	2 0 1
5	19,59	vvw	2 2 0
6	19,96	vw	3 1 0
7	20,51	vvw	2 1 1
8	21,02	vvw	3 0 -1
9	23,94	vvw	3 0 1
10	25,44	vvw	
11	25,79	vvw	4 1 0
12	26,27	vvw	4 0 -1
13	26,70	vvw	1 3 -1
14	27,19	vvw	0 1 2
15	27,40	vvw	4 1 -1
16	27,92	vvw	
17	28,46	vs	2 3 -1
18	29,19	m	
19	29,45	m	4 0 1
20	30,00	m	2 3 1
21	30,95	vvw	5 0 0
22	31,36	m	3 3 -1
23	31,71	vvw	1 2 2
24	32,32	w	
25	33,08	vvw	
26	33,50	vvw	4 0 -2
27	34,60	w	5 2 0

Nr.	2 $\Theta$	Intensität	Indizierung
28	35,89	vvw	2 3 -2
29	36,54	vw	2 4 1
30	36,91	w	4 2 -2
31	37,69	vw	Re 1 0 0
32	38,39	vvw	2 3 2
33	40,53	m	Re 0 0 2
34	41,38	vvw	6 0 1
35	41,86	vvw	1 4 2
36	43,03	s	Re 1 0 1
37	44,44	w	3 5 -1
38	47,19	vvw	1 5 -2
39	47,44	vvw	1 3 3
40	47,94	vw	5 1 -3
41	51,69	w	6 2 2
42	52,17	vvw	4 5 -2
43	52,54	vvw	3 5 2
44	53,29	vvw	3 6 1
45	54,68	vvw	
46	55,39	vvw	
47	56,15	vw	Re 1 0 2
48	56,63	vvw	3 4 3
49	68,14	vvw	Re 1 1 0
50	75,59	vvw	Re 1 0 3
Zellparameter			a=14,59(1) Å b=11,62(1) Å c=6,90(1) Å $\beta$ =97,82(1)°

**Tab. 6.3:** Reflexlagen und Indizierung für eine Guinieraufnahme des Produktes von Reaktion 4), Umsetzung von Re mit Ba<sub>2</sub>N und NaN<sub>3</sub> bei 800°C für 11 Tage (w=schwach, m=mittelstark, s=stark, v=sehr)

Die Reflexe der Guinier-Aufnahme des Produktes von Reaktion 4) lassen sich ebenfalls monoklin indizieren (siehe Tab. 6.3). Die erhaltenen Gitterparameter ähneln denen von  $Ba_2MN_3$  (M=Nb, Ta, für M=Ta:  $a=6,13\text{\AA}$ ,  $b=11,82\text{\AA}$ ,  $c=13,26\text{\AA}$ ,  $\beta=91,1^\circ$ ). Auffällig bei der Indizierung ist neben den niedrigen Absolutwerten der Indizes die hohe Zahl an Indexpaaren  $hkl / hk-l$ , welche auftauchen. Dies spricht für die Qualität der Lösung. Jedoch sind ohne weitere Intensitätsdaten weitere Aussagen auch hier schwierig.

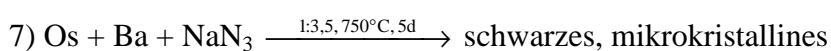
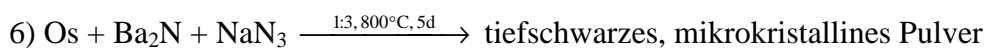
Nr.	$2\Theta$	Intensität	Indizierung
1	14,16	vw	
2	15,58	m	1 0 1
3	16,25	vw	1 2 0
4	16,76	m	1 1 -1
5	17,55	vw	
6	19,33	vw	
7	22,87	w	2 1 1
8	24,81	w	
9	25,35	w	
10	26,01	vw	
11	26,62	s	0 1 2
12	26,99	s	1 0 -2 2 3 0
13	27,26	s	1 0 2
14	27,80	vs	1 1 -2
15	28,20	vvs	1 1 2
16	29,18	vs	0 2 2
17	29,76	vs	3 1 -1
18	30,18	vw	2 3 1
19	30,60	vw	1 2 2
20	31,60	vw	2 1 -2
21	32,26	vw	2 1 2
22	32,70	s	2 4 0
23	33,00	vw	
24	34,10	s	1 3 -2
25	34,61	vw	0 5 0
26	34,83	w	
27	35,10	vs	4 0 0
28	35,77	w	3 3 -1
29	36,10	vw	3 3 1
30	36,72	w	
31	37,36	w	3 0 2
32	38,29	w	3 4 0
33	38,61	w	

Nr.	$2\Theta$	Intensität	Indizierung
34	39,33	w	
35	40,73	w	3 4 1
36	41,21	w	2 5 1
37	42,28	vw	3 3 -2
38	42,59	w	1 2 3
39	43,24	vw	2 0 3
40	43,74	vw	
41	45,00	w	4 1 2
42	45,96	s	5 0 -1
43	46,35	w	3 4 -2
44	46,76	m	4 2 2
45	47,32	vw	4 4 1
46	48,00	w	3 0 3
47	48,34	w	2 3 3
48	48,66	vw	
49	49,07	vw	1 4 -3
50	49,32	vw	1 4 3
51	51,46	s	2 4 -3
52	52,05	s	2 4 3
53	53,26	m	2 6 2
54	53,33	w	1 0 -4
55	56,44	w	
56	57,59	w	1 8 0
57	60,43	w	6 1 -2
58	60,93	w	
59	61,39	vw	2 8 -1
60	64,20	m	4 0 -4
61	66,14	w	4 1 4
62	69,20	w	0 2 5
Elementarzelle			$a=10,22(1)\text{\AA}$ $b=12,96(1)\text{\AA}$ $c=6,94(1)\text{\AA}$ $\beta=91,23(1)^\circ$

Tab. 6.4: Reflexlagen und Indizierung für eine Guinieraufnahme des Produktes von Reaktion 5), Umsetzung von Re mit  $Ba_2N$ ,  $Ba(NH_2)_2$  und  $NaN_3$  bei  $800^\circ C$  für 11 Tage (w=schwach, m=mittelstark, s=stark, v=sehr)

Auch die Indizierung für das Produkt von Reaktion 5) erinnert an die Elementarzellen von  $Ba_2MN_3$  ( $M=Nb, Ta$ , siehe Tab. 6.4). Man erkennt wieder eine recht hohe Zahl an Indexpaaren  $hkl / hk-l$ . Die Reflexlagen für die Produkte der Reaktionen 4) und 5) sind jedoch untereinander recht verschieden, weshalb davon auszugehen ist, dass es sich hierbei tatsächlich um unterschiedliche Produkte handelt. Auch ein Vergleich zwischen den Reflexlagen von Reaktion 2) und 5) zeigt zwar einige Reflexe, welche in ihrer Lage und Intensität übereinzustimmen scheinen, jedoch ist eine Großzahl an Reflexlagen recht verschieden, weshalb wohl auch hier von der Bildung unterschiedlicher Produkte ausgegangen werden muss. Natürlich darf auch nicht die Möglichkeit ausser Acht gelassen werden, dass es sich bei den erhaltenen Produkten nicht um phasenreine Pulver handelt. So zeigen sich in jeder der Indizierungen nicht-indizierte Reflexe und es kann nicht ausgeschlossen werden, dass hier indizierte Reflexe zu einer anderen Verbindung gehören. Entsprechende Vergleiche der Reflexlagen mit denen der Edukte und möglicher Nebenprodukte der Reaktion ergaben jedoch ausser Rhenium im Falle der Reaktionen 2) und 4) keine Übereinstimmung.

Auch im System Ba/Os/N ergaben sich bei einigen Experimenten bisher unbekannte Produkte. Folgende Reaktionen führten zum Erfolg:



Interessanterweise können die Reflexe der Guinieraufnahme des Produktes von Reaktion 6) hexagonal indiziert werden (siehe Tab. 6.5, Indizierung 1a). Drittelt man den zunächst erhaltenen Wert für die  $c$ -Achse, so erhält man eine Zelle, welche sehr gut mit denen für die bereits bekannten Verbindungen  $Ba_3MN_3$  ( $M=Cr, Mn, Fe$ , für Cr:  $a=8,201\text{Å}$ ,  $c=5,497\text{Å}$ ) übereinstimmt. Allerdings werden hier nur verhältnismäßig wenige der gefundenen Reflexe indiziert. Alternativ ergibt sich eine monokline Lösung für die gefundenen Reflexe, bei der ebenfalls lediglich ein sehr schwacher Reflex nicht indiziert wird (siehe Tab. 6.5, Indizierung 2).

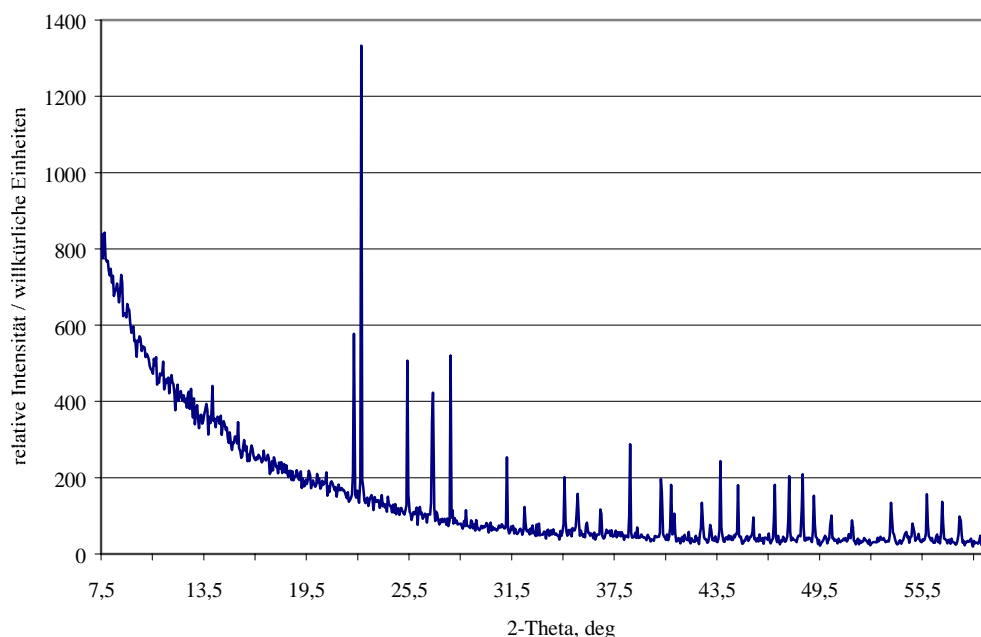
Nr.	2 $\Theta$	Int.	Indizierung 1a			Indizierung 1b			Indizierung 2					
			h	k	l	h	k	l	h	k	l			
1	16,16	w		0	1	2				1	0	-1		
2	21,43	vw												
3	24,21	w		0	1	-4				1	0	1		
4	26,80	s		1	1	3		1	1	1		0	1	1
5	27,27	vs		0	2	-2						2	0	0
6	28,44	vs	Si	1	1	1	Si	1	1	1	Si	1	1	1
7	31,21	m		0	0	6		0	0	2		0	0	2
8	32,82	s		0	2	4						2	0	-2
9	33,99	m		1	2	-1						2	1	-1
10	35,16	w		1	2	2						2	1	0
11	38,03	vw	Os	1	0	0	Os	1	0	0	Os	1	0	0
12	38,22	m		0	3	0		3	0	0		3	0	-1
13	41,82	w	Os	0	0	2	Os	0	0	2	Os	0	0	2
14	42,87	m		1	2	5						2	1	1
15	43,58	s	Os	1	0	1	Os	1	0	1	Os	1	0	1
16	44,10	vw		0	1	8						1	0	-3
17	44,42	m		2	2	0		2	2	0		3	1	-1
18	46,64	m		1	3	1						1	2	0
19	47,31	vs	Si	2	0	0	Si	2	0	0	Si	2	0	0
20	49,64	m		0	2	-8						2	0	2
21	50,10	w		0	3	6		3	0	2		3	0	1
22	50,47	w		1	2	-7						2	1	-3
23	52,87	w		0	4	2		1	1	3		2	2	0
24	53,79	m		1	3	-5						1	2	-2
25	54,81	vw		1	2	8						2	1	2
26	55,22	w		2	2	6		2	2	2		3	1	1
27	56,12	vs	Si	3	1	1	Si	3	1	1	Si	3	1	1
28	57,72	vw	Os	1	0	2	Os	1	0	2	Os	1	0	2
29	57,84	w		2	3	2						4	1	-2
30	59,77	w		0	2	10						1	1	3
31	60,40	w		1	3	7						1	2	2
32	61,04	w		2	3	-4						4	1	0
33	62,32	vw		1	4	3		4	1	1		3	2	0
34	64,31	vw		1	3	-8						1	2	-3
35	65,07	vw		0	4	-7		0	0	4		0	0	4
36	67,05	w		2	2	9		2	2	3		3	1	2
37	68,58	w	Os	1	1	0	Os	1	1	0	Os	1	1	0
38	69,14	m	Si	2	2	2	Si	2	2	2	Si	2	2	2
39	70,02	w		0	5	4						5	0	-3
40	70,63	vw		2	4	1						1	3	0
41	71,19	vw		3	3	3		3	3	1		0	3	1
42	73,06	w		2	3	8						4	1	-4
43	76,38	m	Si	4	0	0	Si	4	0	0	Si	4	0	0
44	77,48	vw	Os	1	0	3	Os	1	0	3	Os	1	0	3
Zellparameter			a=8,16(1) Å c=17,20(1) Å $\gamma=120^\circ$	a=8,16(1) Å c=5,73(2) Å $\gamma=120^\circ$	a=7,07(1) Å b=4,08(4) Å c=6,19(2) Å $\beta=112,34(1)^\circ$									

**Tab. 6.5:** Reflexlagen und Indizierung für eine Guinieraufnahme des Produktes von Reaktion 6), Umsetzung von Os mit Ba<sub>2</sub>N und NaN<sub>3</sub> bei 800°C für 5 Tage (w=schwach, m=mittelstark, s=stark, v=sehr)

Es scheint zunächst unwahrscheinlich, dass mit Osmium hier eine Struktur realisiert werden sollte, die der mit Cr, Mn oder Fe ähnlich ist. Eher wäre zu erwarten, dass wie bei den in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen von Rhenium mit Lithium und Natrium, sowie von Osmium mit Natrium, eine Verwandtschaft zu den Verbindungen von Molybdän und Wolfram besteht. Trotzdem sind die beiden hier gefundenen hexagonalen Indizierungen recht gut, und die Zellparameter denen der drei bereits bekannten Verbindungen sehr ähnlich.

Auch die Reflexe der Guinieraufnahme des Produktes von Reaktion 7) lassen sich hexagonal mit sehr ähnlichen Gitterparametern wie die der Reaktion 6) indizieren (siehe **Tab. 6.6, Indizierung 1b**). Hier werden bei Verdreifachung der c-Achse alle gefundenen Reflexe indiziert. Darüber hinaus ist es wie bei dem Produkt der Reaktion 6) auch hier wieder möglich, die gefundenen Reflexe monoklin zu indizieren (siehe **Tab. 6.6, Indizierung 2**). Wie auch bei der hexagonalen Indizierung mit verdreifachter c-Achse werden hier alle Reflexe indiziert.

Vom Produkt der Reaktion 7) wurde am HASYLAB ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen (siehe **Abb. 6.1**) und die Reflexlagen extrahiert (siehe **Tab. 6.7**). Hierbei tauchte jedoch das Problem auf, dass zwischen 2 Messungen die durchgeführt wurden, die Reflexlagen um ca.  $0,2^\circ$  in  $2\theta$  verschoben waren. Da ohne eine Eichsubstanz gemessen wurde, ist es auch nachträglich nicht mehr möglich, dieses Problem zu lösen. Die später angefertigte Guinieraufnahme sollte ursprünglich dazu dienen, diesen durch Quervergleich zu finden und zu übertragen. Jedoch zeigte sich, dass die in Frage kommenden Reflexe in ihrer Lage nicht vergleichbar waren (vgl. **Tab. 6.6** und **6.7**). Daher wurden Indizierungen für die beiden Messungen getrennt voneinander durchgeführt.



*Abb. 6.1: Pulverdiffraktogramm des Produktes von Reaktion 7), Umsetzung von Os mit Ba und  $\text{NaN}_3$  bei  $750^\circ\text{C}$  für 5 Tage, aufgenommen am HASYLAB am Markröhrchen*

Die aus der Messung am HASYLAB erhaltenen Reflexlagen lassen neben einer triklinen Indizierung auch eine monokline Indizierung der gefundenen Reflexe zu. Diese weist eine –wenn auch nur entfernte– Ähnlichkeit mit den Gitterparametern von  $\text{Ba}_5[\text{CrN}_4]\text{N}$  auf.

Da bei den Messungen am HASYLAB neben den oben genannten auch noch weitere technische Probleme am Gerät auftraten, erscheint die Guiniermessung vertrauenswürdiger. Ein möglicher Grund für die Differenz zwischen den beiden Messungen mag eine Verschiebung der Wellenlänge bei der Messung am HASYLAB sein, was die deutliche Verschiebung der Reflexe gegeneinander bei gleicher Intensitätsabfolge erklären würde.

Nr.	2 $\Theta$	Int.	Indizierung 1a			Indizierung 1b			Indizierung 2					
			h	k	l	h	k	l	h	k	l			
1	26,84	m		1	1	3		1	1	1		0	1	1
2	27,37	s		2	0	2						1	1	-1
3	28,44	vs	Si	1	1	1	Si	1	1	1	Si	1	1	1
4	30,90	m		0	0	6						0	0	2
5	32,78	s		2	0	4						1	1	1
												2	0	-2
6	34,13	m		2	1	1						2	1	-1
7	35,34	vw		2	1	2						2	1	0
8	38,41	w		3	0	0		3	0	0		3	0	-1
9	39,78	vw		2	1	4						2	1	-2
10	41,80	vw	Os	0	0	2	Os	0	0	2	Os	0	0	2
11	42,82	w		2	1	5						2	1	1
12	43,57	m	Os	1	0	1	Os	1	0	1	Os	1	0	1
13	44,68	w		2	2	0		2	2	0		1	1	2
14	46,92	m		3	1	1		0	0	3		1	2	0
15	47,30	vs	Si	2	0	0	Si	2	0	0	Si	2	0	0
16	49,33	w		3	1	3		3	3	1		1	1	-3
				2	0	8								
17	50,11	vw		3	0	6		3	0	2		3	0	-3
18	52,54	vw		1	1	9						0	1	3
19	53,94	vw		3	1	5						1	2	-2
20	55,27	vw		2	2	6		2	2	2		3	1	-3
21	56,13	vs	Si	3	1	1	Si	3	1	1	Si	3	1	1
22	58,19	w		3	2	2						4	1	-2
23	59,31	w		2	0	10						1	1	3
24	60,38	w		3	1	7		4	1	0		1	2	2
25	61,34	w		3	2	4						4	1	0
26	62,67	vw		4	1	3		4	1	1		3	2	-2
				2	2	8								
27	68,47	vw	Os	1	1	0	Os	1	1	0	Os	1	1	0
28	69,12	m	Si	2	2	2	Si	2	2	2	Si	2	2	2
29	70,38	vw		5	0	4						5	0	-3
30	71,16	vw		4	2	1						4	2	-1
31	76,38	m	Si	4	0	0	Si	4	0	0	Si	4	0	0
Zellparameter			a=8,11(1) Å c=17,36(1) Å $\gamma=120^\circ$			a=8,11(1) Å c=5,80(2) Å $\gamma=120^\circ$			a=7,02(1) Å b=4,05(4) Å c=6,24(2) Å $\beta=112,01(1)^\circ$					

Tab. 6.6: Reflexlagen und Indizierung für eine Guinieraufnahme des Produktes von Reaktion 7), Umsetzung von Os mit Ba und  $\text{NaN}_3$  bei  $750^\circ\text{C}$  für 5 Tage (w=schwach, m=mittelstark, s=stark, v=sehr)

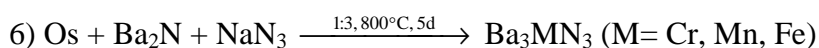
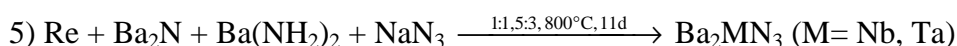
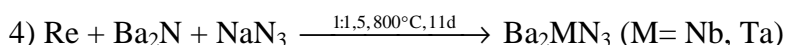
Nr.	2 $\Theta$	Int.	Indizierung 1			Indizierung 2				
			h	k	l	h	k	l		
1	13,99	4,21		1	1	0		1	2	0
2	20,12	2,60		1	0	2		2	0	0
3	22,25	21,71		3	1	0		2	2	0
4	22,67	50,15		3	0	1		2	-2	0
5	25,39	22,78		0	2	0		2	-3	0
6	26,85	46,98		0	2	1		2	4	-1
7	27,90	17,33		4	1	-2		2	3	-2
8	28,82	2,10		5	0	-1		2	-4	0
9	31,19	9,62						3	1	1
10	32,23	3,02		2	0	3		3	-2	0
11	34,57	11,11		4	0	2		2	2	-3
12	35,11	2,52		6	0	-2		3	-1	-1
13	35,95	7,87		3	1	-4		3	3	1
14	37,65	17,24		4	1	-4		0	7	-5
15	38,08	2,21		5	0	-4		1	-4	-2
16	39,48	18,87		5	2	-2		3	-2	4
17	40,04	9,37						3	1	3
18	40,22	6,80		5	2	0		0	5	2
19	41,87	6,36		2	2	-4		1	9	-1
20	42,37	3,71		2	3	1		0	2	-5
21	42,94	12,64		2	1	4		1	-3	-3
22	43,42	0,99		2	1	-5		4	1	-1
23	43,95	9,52		0	0	5		4	0	-1
24	44,84	4,34						1	-9	6
25	45,51	0,81		7	1	0		4	4	-1
26	46,10	11,44		4	3	0		2	-8	0
27	46,96	12,46		3	1	4		1	10	-1
28	47,72	15,75		8	0	-1		4	4	-2
29	48,42	11,47		1	1	5		1	11	-2
30	49,40	6,05		5	3	-2		3	-9	6
31	50,42	1,43		2	0	-6		3	2	-4
32	50,64	5,71		4	0	6		2	10	-1
33	52,92	11,70		0	4	1		0	9	1
34	53,80	4,40		3	0	5		4	1	-3
35	54,19	6,50		8	2	-2		5	-6	2
36	55,01	10,25		8	0	-5		4	5	2
37	55,59	1,28		9	1	-3		2	11	-1
38	55,91	8,36		1	0	6		0	14	-4
39	56,94	7,67		8	2	0		0	11	0
40	58,65	3,50		7	1	-6		3	4	4
Zellparameter			a=12,11(1) Å b=5,50(1) Å c=8,56(1) Å  $\beta=109,50(1)^\circ$	a=6,73(1) Å b=7,68(1) Å c=14,80(1) Å $\alpha=86,26(1)^\circ$ $\beta=81,82(1)^\circ$ $\gamma=71,36(1)^\circ$						

**Tab. 6.7:** Reflexlagen und Indizierung für ein Pulverdiffraktogramm, des Produktes von Reaktion 7), Umsetzung von Os mit Ba und  $\text{NaN}_3$  bei  $750^\circ\text{C}$  für 5 Tage, aufgenommen am HASYLAB

### 6.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die hier durchgeführten Versuche geben eine Vielzahl von Hinweisen auf mögliche Verbindungen in den Systemen Ba/M/N (M=Re, Os).

Die Bezüge zwischen der Präparationsmethode und der Ähnlichkeit der Indizierung der entstehenden Produkte zu bereits bekannten Verbindungen sind im Folgenden aufgeführt:



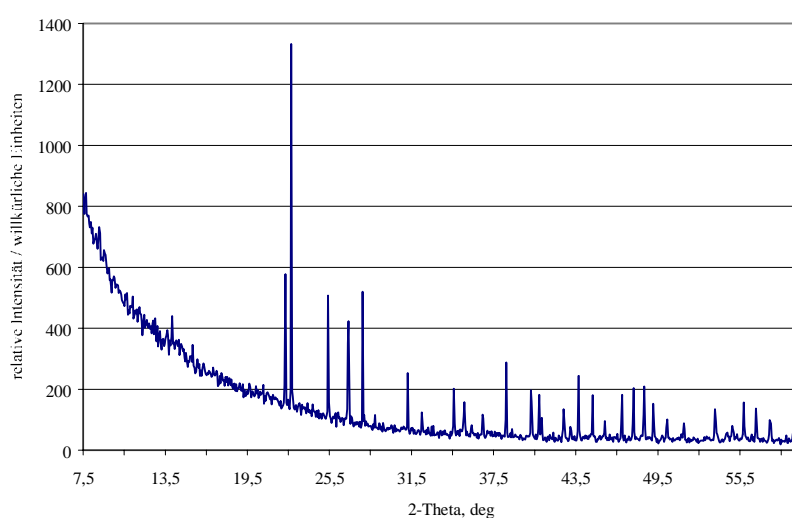
Unklar bleibt, inwiefern im Falle der Reaktionen 4-7 Natrium, bzw. im Falle von Reaktion 5) Wasserstoff eine Rolle spielen, bzw. im Produkt selbst enthalten sind. Allerdings sind die Indizierungen und die sich daraus ergebenden Zellparameter denen der hier aufgelisteten Nitride recht ähnlich, und vor allem für die Produkte der Reaktionen 4) und 5) von recht hoher Güte bzgl. ihrer Fehlerwerte und Anzahl der indizierten Reflexe.

Bei Reaktion 7) erhält man die beiden unterschiedlichen Indizierungen aus zwei verschiedenen Messungen. Die Ähnlichkeit zu den Verbindungen  $\text{Ba}_3\text{MN}_3$  (M= Cr, Mn, Fe) entspringt dabei der Indizierung der Reflexlagen des Guinierfilms, die zu der Verbindung  $\text{Ba}_5[\text{CrN}_4]\text{N}$  aus der Messung am HAZYLAB. Da hier aufgrund der bereits erwähnten Probleme die Messung am HAZYLAB als nicht unbedingt vertrauenswürdig anzusehen ist, und darüber hinaus auch die Indizierung des Produktes von Reaktion 6) eine recht gute Übereinstimmung mit denen der Verbindungen  $\text{Ba}_3\text{MN}_3$  (M= Cr, Mn, Fe) zeigt, ist diese Lösung als die Wahrscheinlichere anzusehen.

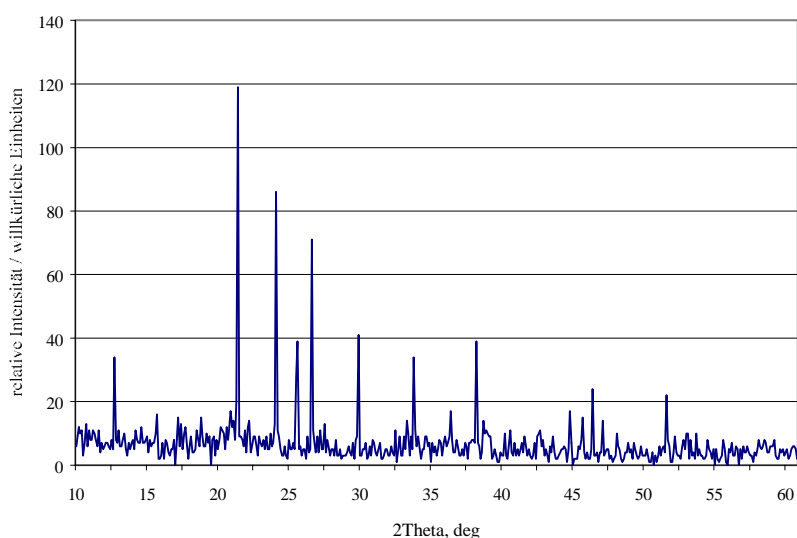
Eine weitere Strukturlösung wurde aufgrund mangelnder Daten bzw. der Unsicherheiten bezüglich der Messungen am HAZYLAB nicht durchgeführt, da dies nicht sinnvoll erschien. Erneute Messungen an Proben im Markröhrchen, unter Beimengung von Quarz zur Nullpunktsbestimmung am HAZYLAB erscheinen hier sinnvoll. Röntgen-

Pulverdiagramme sind aus den in dieser Arbeit gemachten Erfahrungen nur unter sehr hohem Messzeitaufwand möglich, und sollten ebenfalls im Markröhrchen oder alternativ an Flachproben nur an einem in einen Schutzgaskasten eingebautem Röntgen-Pulverdiffraktometer durchgeführt werden. Mehrere Versuche mit Flachpräparaten zeigten trotz sorgfältiger Präparation unter Schutzgas in jedem Fall eine Zersetzung der Substanzen. Dies ergibt auch ein Vergleich der beiden am HAZYLAB aufgenommenen Diffraktogramme am Markröhrchen und an einem Flachpräparat (siehe [Abb. 6.2](#)).

a)



b)



**Abb. 6.2:** Pulverdiffraktogramm des Produktes von Reaktion 7), Umsetzung von Os mit Ba und  $\text{NaN}_3$  bei  $750^\circ\text{C}$  für 5 Tage, aufgenommen am HAZYLAB a) am Markröhrchen und b) an einem Flachpräparat

## 7 Zusammenfassung

Im Bereich ternärer Lithium-Nitridometallate wurde mit  $\text{Li}_5\text{ReN}_4$  eine Verbindung dargestellt und charakterisiert, bei der Rhenium die Oxidationsstufe +7 besitzt. Dies ist die höchste bisher bekannte Oxidationsstufe bei einer derartigen Verbindung. Das in einer Überstruktur des anti-Flußspat-Typs kristallisierende Nitridometallat zeigt eine direkte Verwandtschaft zu den bereits vorher bekannten Verbindungen  $\text{Li}_6\text{MN}_4$  (M=Mo, W).

Versuche zur Darstellung eines „ $\text{Li}_4\text{OsN}_4$ “, welches eine Oxidationsstufe +8 besäße, wurden zwar durchgeführt, erbrachten jedoch nicht die gewünschten Resultate.

Im Bereich ternärer Natrium-Nitridometallate konnte mit  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$  ein Nitridometallat dargestellt und anhand von Röntgen-Einkristalldaten charakterisiert werden, das in der azentrischen Raumgruppe Cc kristallisiert. Der Nachweis hierfür konnte durch SHG-Untersuchungen, im Zusammenwirken mit dem Auftreten einer Splitlage bei Verfeinerung der Daten in der zentrosymmetrischen Raumgruppe C2/c erbracht werden.

Des Weiteren wurden in den Systemen M/NaNH<sub>2</sub> (M= Hf, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) Reihenuntersuchungen mittels DTA-TG durchgeführt, um einen Weg zu finden, welcher einfach und schnell Hinweise auf Umsetzungen bei den einzelnen Systemen gibt. Dabei konnten bereits bekannte Verbindungen, wie z.B. HfN und die ternären Nitridometallate  $\text{NaMN}_2$  (M=Nb, Ta),  $\text{Na}_3\text{MN}_3$  (M= Mo, W) und  $\text{Na}_4\text{ReN}_3$  detektiert werden. Auch die Reaktionstemperaturen stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten gut überein.

Darüber hinaus ergaben sich Hinweise auf die Bildung von  $\text{Na}_3\text{RhH}_6$ , welches bisher aus NaH und Rh-Pulver bei 360°C unter 1bar Wasserstoff-Atmosphäre dargestellt wurde. Der hier aufgezeigte Reaktionsweg, der von Herrn Dipl. Chem. U. Heckers aufgrund der hier durchgeführten Untersuchungen nachgewiesen wurde, ist dabei deutlich einfacher durchführbar.

Ebenso ergaben sich Hinweise auf eine Verbindungsbildung im System Os/NaNH<sub>2</sub>. Hier konnten Einkristalle einer Verbindung Na<sub>5</sub>OsH<sub>x</sub>N<sub>3</sub> (x=0,1,2) gewonnen werden. Ob und wieviel Wasserstoff sich in der Verbindung befindet, konnte anhand der vorhandenen Röntgen-Einkristalldaten nicht geklärt werden. Die Darstellung größerer, reinphasiger Mengen zur Untersuchung mittels <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer oder mit Neutronenbeugungsexperimenten gestaltet sich jedoch schwierig, da zwischen der Bildungstemperatur der Verbindung bei 475°C und dem Beginn der Zersetzung bei 500°C lediglich ca. 25°C liegen, und somit Bildungs- und Zersetzungsreaktionen in einem engen Bereich konkurrieren.

Im Bereich der Erdalkalimetall-Nitridometallate schließlich konnten Hinweise auf die Bildung mehrerer ternärer Barium-Nitridometallate sowohl des Rheniums als auch des Osmiums gefunden werden. Anhand von Röntgen- und Synchrotron-Pulverdaten konnten Indizierungen verschiedener Proben durchgeführt werden, die den Schluss zulassen, dass im Falle von Rhenium Verbindungen existieren, welche eine Verwandtschaft zu den Verbindungen Ba<sub>2</sub>MN<sub>3</sub> (M=Nb, Ta), Ba<sub>3</sub>MN<sub>4</sub> (M=Mo, W) bzw. Ba<sub>5</sub>[CrN<sub>4</sub>]N besitzen. Im Falle von Osmium konnten Indizierungen erhalten werden, die eine Verwandtschaft zu den Verbindungen Ba<sub>3</sub>MN<sub>3</sub> (M=Cr, Mn, Fe) bzw. Ba<sub>5</sub>[CrN<sub>4</sub>]N aufzeigen. Eine weitere Analyse war nicht möglich. Es sollte aber möglich sein, mittels Synchrotronuntersuchungen am Markröhrchen oder Flachpräparate-Röntgenuntersuchungen an einem für stark luftempfindliche Proben geeigneten Anordnung hier genügend Daten zu sammeln, um dieses Problem zu lösen.

Die aufgezeigten Präparationsmethoden erbrachten mehrmals röntgenographisch phasenreine Präparate in diesem Bereich. Daher sollte es möglich sein, genug Substanz für derartige Untersuchungen zu synthetisieren.

## 8 Literaturverzeichnis

- [ 1 ] H. Lange, G. Wötting, G. Winter; „Siliciumnitrid – vom Pulver zum keramischen Werkstoff“; *Angew. Chem.* **103** (1991), 1606
- [ 2 ] W. Schnick; „Festkörperchemie mit Nichtmetallnitriden“; *Angew. Chem.* **105** (1993), 846
- [ 3 ] J.F. Marco, A.C. Agudelo, J.R. Gancedo, D. Hanzel; „Surface Spectroscopic Study of the Behaviour of a thin TiN Layer as Protective Coating of Iron against Corrosion by Humid SO<sub>2</sub>-aggressive Environments“; *Surf. Interface Anal.* **26** (1998), 667
- [ 4 ] H.A. Johansen; „Recent Developments in the Chemistry of Transition Metals Carbides and Nitrides“; *Survey Progr. Chem.* **8** (1977), 57
- [ 5 ] S.T. Oyama; „Crystal Structure and Chemical Reactivity of Transition Metal Carbides and Nitrides“; *J. Solid State Chem.* **96** (1992), 442
- [ 6 ] P. Nesládek, S. Vepřek; „Superhard Nanocrystalline Composites with Hardness of Diamond“; *Phys. Stat. Sol. (a)* **177** (2000), 53
- [ 7 ] D.A. Gaul, W.S. Rees Jr.; „True Blue Inorganic Optoelectronic Devices“; *Adv. Mater.* **12** (2000), 935
- [ 8 ] Ch. Wachsmann; Dissertation, Universität Dortmund 1995
- [ 9 ] V. Balbarin, R.B. van Dover, F.J. DiSalvo; „The high temperature preparation and property measurements of CaTaN<sub>2</sub>: a ternary superconducting nitride“; *J. Phys. Chem. Solids* **57** (1996), 1919
- [ 10 ] M.W. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu; „Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O-Compound System at Ambient Pressure“; *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987), 908
- [ 11 ] W. Frankenburger, L. Andrussow, F. Dürr; „Eine neue Kompaktverbindung von Lithium, Eisen und Stickstoff“; *Z. Elektrochem.* **34** (1928), 632
- [ 12 ] M. Fromont; „Préparation et étude du nitrure double de lithium et de fer Li<sub>3</sub>FeN<sub>2</sub>“; *Rev. Chim. Minér.* **4** (1967), 447

- [ 13 ] A.Gudat, R.Kniep, A.Rabenau, W. Bronger, U. Ruschewitz; „Li<sub>3</sub>FeN<sub>2</sub> , a Ternary Nitride with  $\frac{1}{\infty}$  [FeN<sub>4/2</sub><sup>3-</sup>] Chains: Crystal Structure and Magnetic Properties“; J. Less-Common Met. **161** (1990), 31
- [ 14 ] N. Jansen, H. Spiering, P. Gülich, D. Stahl, R. Kniep, V. Egert, J. Kübler, P.C. Schmidt; „Mößbauer-Spektroskopie und Elektronenstrukturberechnungen an Nitrido-ferraten(III) : Li<sub>3</sub>[FeN<sub>2</sub>] und Ba<sub>3</sub>[FeN<sub>2</sub>]“; Angew. Chem. **104** (1992), 1632
- [ 15 ] M. Nishijima, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Takano; „Li Deintercalation and Structural Change in the Lithium Transition Metal Nitride Li<sub>3</sub>FeN<sub>2</sub>“; J. Solid State Chem. **113** (1994), 205
- [ 16 ] R. Juza, F. Hund; „Die ternären Nitride LiMgN und LiZnN“; Z. Anorg. Chem. **257** (1948), 1
- [ 17 ] W. Sachsze, R. Juza; „Über Mischkristalle der Zusammensetzung (Li,Co)<sub>3</sub>N , (Li,Ni)<sub>3</sub>N und (Li,Cu)<sub>3</sub>N“; Z. Anorg. Chem. **259** (1949), 278
- [ 18 ] P. Höhn; Dissertation; TH-Darmstadt 1993
- [ 19 ] A. Gudat; Dissertation; Düsseldorf 1990
- [ 20 ] J. Jäger; Dissertation; Th-Darmstadt 1995
- [ 21 ] R. Juza, H.H. Weber, E. Meyer-Simon; „Über ternäre Nitride und Oxonitride von Elementen der 4. Gruppe“; Z. Anorg. Allg. Chem. **273** (1953), 48
- [ 22 ] E. Anschütz; Dissertation, Kiel 1959
- [ 23 ] R. Juza, E. Anschütz, H. Puff; „Die Struktur von Li<sub>7</sub>VN<sub>4</sub> und Li<sub>7</sub>MnN<sub>4</sub>“; Angew. Chem. **71** (1959), 161
- [ 24 ] R. Juza, W. Gieren, J. Haug; „Herstellung und Eigenschaften der ternären Nitride von Vanadin, Niob und Tantal der Zusammensetzung Li<sub>7</sub>MeN<sub>4</sub>“; Z. Anorg. Allg. Chem. **300** (1960), 61
- [ 25 ] D.A. Venno, F.J. DiSalvo; „Structure of Lithium Niobium Nitride“; Acta Crystallogr. **C 48** (1992), 610
- [ 26 ] Ch. Wachsmann, H. Jacobs; „Darstellung und Struktur des Lithiumnitridotantalats (V) Li<sub>7</sub>TaN<sub>4</sub> , J. Alloys Comp. **190** (1992), 113

- [ 27 ] F. K. Patterson, R. Ward; „The Preparation and Properties of Some Ternary Nitrides of Strontium and Barium with Rhenium and Osmium“; *Inorg. Chem.* **5** (1966), 1312
- [ 28 ] J.P. Motte, R. Streiff; „Préparation et étude d'une nitrure ternaire de calcium et de fer“; *C. R. Acad. Sci. Serie C* **267** (1968), 1598
- [ 29 ] R. Karam, R. Ward; „Ternary Nitrides of Calcium and Strontium with Molybdenum and Tungsten“; *Inorg. Chem.* **9** (1970), 1849
- [ 30 ] A.-P. Palisaar, R. Juza; „Ternäre Nitride des Zirkons, Thoriums und Urans“; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **384** (1971), 1
- [ 31 ] R. Niewa, H. Jacobs, H.M. Meyer; „Re-evaluation of the crystal structure of Lithium Zirconium Nitride,  $\text{Li}_2\text{ZrN}_2$ , by neutron powder diffraction“; *Z. Kristallogr.* **210** (1995), 513
- [ 32 ] M.G. Barker, I.C. Alexander; „Reactions of Lithium Nitride with Cerium, Thorium and Hafnium: Formation of  $\text{Li}_2\text{CeN}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{ThN}_2$  and  $\text{Li}_2\text{HfN}_2$ “; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1974), 2166
- [ 33 ] H. Jacobs, E. von Pinkowski; „Synthese ternärer Nitride von Alkalimetallen: Verbindungen mit Tantal,  $\text{MTaN}_2$  mit  $M=\text{Na, K, Rb}$  und  $\text{Cs}$ “; *J. Less-Comm. Met.* **146** (1989), 147
- [ 34 ] P.E. Rauch, F.J. DiSalvo; „Ambient Pressure Synthesis of Ternary Group (V) Nitrides“; *J. Solid State Chem.* **100** (1992), 160
- [ 35 ] A. Gudat, S. Haag, R. Kniep, A. Rabenau; „Ternäre Nitride des Lithiums mit den Elementen Cr, Mo und W“; *Z. Naturforsch.* **45b** (1990), 111
- [ 36 ] D.A. Vennos, M.E. Badding, F.J. DiSalvo; „Synthesis, Structure and Properties of a New Ternary Metal Nitride  $\text{Ca}_3\text{CrN}_3$ “; *Inorg. Chem.* **29** (1990), 4059
- [ 37 ] G. Cordier, P. Höhn, R. Kniep, A. Rabenau; „ $\text{Ca}_6\text{GaN}_5$  und  $\text{Ca}_6\text{FeN}_5$ : Verbindungen mit  $[\text{CO}_3]^{2-}$ -isosteren Anionen  $[\text{GaN}_3]^{6-}$  und  $[\text{FeN}_3]^{6-}$ “; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **591** (1990), 58
- [ 38 ] M.Y. Chern, F.J. DiSalvo; „Synthesis, Structure, Electric and Magnetic Properties of  $\text{CaNiN}$ “; *J. Solid State Chem.* **88** (1990), 459
- [ 39 ] T. Yamamoto, S. Kikkawa, F. Kanamaru; „Preparation of new ternary nitrides  $\text{CaMN}$  ( $M=\text{Co, Ni}$ )“; *Solid State Ionics* **63-65** (1993), 148

- [ 40 ] M.Y. Chern, F.J. DiSalvo; „Synthesis, Structure and Properties of  $\text{Ca}_2\text{ZnN}_2$ “; J. Solid State Chem. **88** (1990), 528
- [ 41 ] A. Gudat, S. Haag, R. Kniep, A. Rabenau; „On the Crystal Structure of  $\text{BaNiN}$ , a low valency Nitridonniccolate“; J. Less-Common Met. **159** (1990), L29
- [ 42 ] Th. Brokamp, H. Jacobs; „Synthese und Kristallstruktur eines gemischtvalenten Lithium-Tantalnitrids  $\text{Li}_2\text{Ta}_3\text{N}_5$ “; J. Alloys Comp. **176** (1991), 47
- [ 43 ] Th. Brokamp, Dissertation, Uni Dortmund 1991
- [ 44 ] A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau; „ $\text{Li}_4[\text{FeN}_2]$  : Ein Nitridoferrat(II) mit  $\text{CO}_2$  - isosteren Anionen  $[\text{FeN}_2]^{4-}$  , eine Defektvariante des  $\text{Li}_3\text{N}$ -Strukturtyps“; Angew. Chem. **103** (1991), 217 und Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **30** (1991), 199
- [ 45 ] A. Gudat, P. Höhn, R. Kniep, A. Rabenau; „Die Kristallstrukturen der isotypen Verbindungen  $\text{Ba}_3[\text{MoN}_4]$  und  $\text{Ba}_3[\text{WN}_4]$ “; Z. Naturforsch. **46b** (1991), 566
- [ 46 ] M. Grazia Francesconi, M.G. Barker, P.A. Cooke, A.J. Blake; „Preparation and structural characterisation of the trigonal nitridometalate  $\text{Ba}_3\text{MoN}_4$ “; J. Chem. Soc., Dalton Trans. **2000**, 1709
- [ 47 ] P. Höhn, R. Kniep, A. Rabenau; „ $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$  : Ein neues Nitridoferrat (III) mit  $[\text{CO}_3]^{2-}$  - isosteren Anionen  $[\text{FeN}_3]^{6-}$ “; Z. Kristallogr. **196** (1991), 153
- [ 48 ] A. Gudat, W. Milius, S. Haag, R. Kniep, A. Rabenau; „On the Crystal Structure of  $\text{Ba}_8\text{Ni}_6\text{N}_7$ , a low valency nitridonniccolate (I) with infinite helical  $[\text{Ni-N}]$  zigzag chains“; J. Less-Common Met. **168** (1991), 305
- [ 49 ] Th. Brokamp, H. Jacobs; „Darstellung und Struktur einiger gemischtvalenter Tantalnitride mit Lithium und Magnesium“; J. Alloys Comp. **183** (1992), 325
- [ 50 ] S.H. Elder, L.H. Doerr, F.J. DiSalvo, J.B. Parise, D. Guyomard, J.M. Tarascon; „ $\text{LiMoN}_2$  : The First Metallic Layered Nitride“; Chem. Mater. **4** (1992), 928
- [ 51 ] H. Jacobs, B. Hellmann; „Synthesis and structure of a sodium niobium(V) nitride,  $\text{NaNbN}_2$ “; J. Alloys Comp. **191** (1993), 51
- [ 52 ] P.E. Rauch, F.J. DiSalvo; „Synthesis and Neutron Diffraction Study of  $\text{Na}_3\text{WN}_3$  and  $\text{Na}_3\text{MoN}_3$ “; J. Solid State Chem. **110** (1994), 162

- [ 53 ] D. Ostermann, U. Zachwieja, H. Jacobs; „Natriumnitridometallate,  $\text{Na}_3\text{MN}_3$ , von Molybdän (VI) und Wolfram (VI) mit  $[\text{CrO}_2\text{O}_{2/2}]$ -isosteren  $[\text{MoN}_2\text{N}_{2/2}]^{3-}$  - Ketten“; *J. Alloys-Comp.* **190** (1992), 137
- [ 54 ] H. Jacobs, R. Niewa; „Synthesis and crystal structure of a sodium nitridotungstate (VI),  $\text{Na}_3\text{WN}_3$ “; *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31** (1994), 105
- [ 55 ] D.A. Vennos, F.J. DiSalvo; „Synthesis and Characterization of a New Ternary Nitride,  $\text{Ca}_3\text{VN}_3$ “; *J. Solid State Chem.* **98** (1992), 318 und *J. Solid State Chem.* **100** (1992), 401
- [ 56 ] P. Höhn, R. Kniep; „ $\text{Ca}_2[\text{FeN}_2]$  und  $\text{Sr}_2[\text{FeN}_2]$  : Nitridoferrate(II) mit isolierten Anionen  $[\text{Fe}_2\text{N}_4]^{8-}$  und  $[\text{FeN}_2]^{4-}$ “; *Z. Naturforsch.* **47b** (1992), 477
- [ 57 ] H. Jacobs, B. Hellmann; „Synthesis and structure of a caesium niobium(V) nitride,  $\text{CsNbN}_2$ “; *J. Alloys Comp.* **191** (1993), 277
- [ 58 ] A. Tennstedt, C. Röhr, R. Kniep; „ $\text{Ca}_3[\text{MnN}_3]$ , ein neues Nitridomanganat (III) : Anionen  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3]^{6-}$  mit  $\text{C}_{2v}$  - Symmetrie“; *Z. Naturforsch.* **48b** (1993), 1831
- [ 59 ] J. Jäger, D. Stahl, P.C. Schmidt, R. Kniep; „ $\text{Ca}_3\text{AuN}$  : ein Calciumauridsubnitrid“; *Angew. Chem.* **105** (1993), 738 und *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32** (1993), 709
- [ 60 ] F.K.J. Helminger, P. Höhn, R. Kniep; „ $\text{Ba}_2[\text{Ta}_2\text{N}_3]$  und  $\text{Sr}_2[\text{Ta}_2\text{N}_3]$  : Isotype Nitridotantalate (V) mit Tetraederketten  $[\text{Ta}_2\text{N}_2\text{N}_{2/2}]^{4-}$ “; *Z. Naturforsch.* **48b** (1993), 1015
- [ 61 ] A. Tennstedt, C. Röhr, R. Kniep; „ $\text{Sr}_3[\text{MnN}_3]$  und  $\text{Ba}_3[\text{MnN}_3]$ , die ersten Nitridomanganate (III): Trigonal-planare Anionen  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3]^{6-}$ “; *Z. Naturforsch.* **48b** (1993), 794
- [ 62 ] P. Höhn, R. Kniep, J. Maier; „ $\text{Ba}_9\text{N}[\text{N}_3][\text{Ta}_4\text{N}_4]_2$  : ein Nitridotantalat mit Nitrid- und Azid-Ionen“; *Angew. Chem.* **105** (1993), 1409 und *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32** (1993), 1350
- [ 63 ] P. Subramanya Herle, M.S. Hegde, N.Y. Vasanthacharya, J. Gopala-krishnan, G.N. Subbanna; „Synthesis, Structure and Properties of  $\text{LiWN}_2$ “; *J. Solid State Chem.* **112** (1994), 208

- [ 64 ] G.J.Snyder, A.Simon; „Diskrete  $M_6N$ -Oktaeder in den Subnitriden  $Na_{16}Ba_6N$  und  $Ca_6Ag_{16}N$  - eine Überprüfung des  $Ag_8Ca_3$  - Typs“; *Angew. Chem.* **106** (1994), 713 und *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33** (1994), 689
- [ 65 ] O. Seeger, M. Hofmann, J. Strähle, J.P. Laval, B.Frit; „Synthesis and Structure of  $Ba[ZrN_2]$  and  $Ba_2[NbN_3]$ “; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620** (1994), 2008
- [ 66 ] A. Tennstedt, R. Kniep; „ $Ba[CoN]$  : Ein niedervalentes Nitridocobaltat mit gewinkelten Ketten  $\frac{1}{\infty} [CoN_{\frac{2}{2}}^{2-}]$ “; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620** (1994), 1781
- [ 67 ] D.H. Gregory, M.G. Parker, P.P. Edwards, D.J. Siddons; „Synthesis and Structure of  $Ca_6MnN_5$  : A New Nitridomanganate with planar  $[MnN_3]^{6-}$  Anions“; *Inorg. Chem.* **34** (1995), 5195
- [ 68 ] T.Yamamoto, S.Kikkawa, F.Kanamaru; „A New Compound,  $Ca_3CoN_3$ , with a Trigonal Planar  $[CoN_3]^{6-}$  Anion“; *J. Solid State Chem.* **119** (1995), 161
- [ 69 ] D.H.Gregory, M.G.Barker, P.P.Edwards, D.J. Siddons; „Synthesis and Structure of  $Sr_2VN_3$  and  $Ba_2VN_3$  , Two New Nitridovanadates“; *Inorg. Chem.* **34** (1995), 3912
- [ 70 ] T. Yamamoto, S. Kikkawa, F. Kanamaru; „Preparation, Crystal Structure and Properties of a New Double Metal Nitride,  $SrNiN$ , and of  $Ca_{1-x}Sr_xNiN$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) Solid Solutions“; *J. Solid State Chem.* **115** (1995), 353
- [ 71 ] H. Yamane, F.J. DiSalvo; Synthesis and Crystal Structure of  $Sr_2ZnN_2$  and  $Ba_2ZnN_2$ “; *J. Solid State Chem.* **119** (1995), 375
- [ 72 ] O.Seeger, J.Strähle; „Synthese und Struktur von  $Ba_{10}[Ti_4N_{12}]$ , ein ternäres Nitrid mit vierkernigen cyclischen Nitridotitanat-Ionen“; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621** (1995), 761
- [ 73 ] A. Tennstedt, R. Kniep, M. Hüber, W. Haase; „ $Ba_5[CrN_4]N$  : Das erste Nitridochromat (V)“; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621** (1995), 511
- [ 74 ] F.J. DiSalvo; persönliche Mitteilung; 1995
- [ 75 ] S.J. Clarke, F.J. DiSalvo; „A New Conducting Ternary Nitride:  $Na_xTa_3N_5$  ( $0 \leq x \leq 1,4$ )“; *J. Solid State Chem.* **132** (1997), 394
- [ 76 ] P.F. Henry, M.T. Weller; „ $Ca_2AuN$ : ein Nitrid mit unendlichen Zickzack-Ketten aus Goldatomen“; *Angew. Chemie* **110** (1998), 3040

- [ 77 ] A. Chaushli, H. Jacobs, U. Weisser, J. Strähle; „Li<sub>5</sub>ReN<sub>4</sub>, ein Natrium-Nitridorhenat(VII) mit anti-Flußspat-Überstruktur“; Z. Anorg. Allg. Chem. **626** (2000), 1909
- [ 78 ] A. Chaushli, C. Wickleder, H. Jacobs; „Na<sub>4</sub>ReN<sub>3</sub>, das erste Alkalimetall-Nitridorhenat(V)“; Z. Anorg. Allg. Chem. **626** (2000), 892
- [ 79 ] O. Reckeweg, T.P. Braun, F.J. DiSalvo, H.-J. Meyer; „Ag<sub>8</sub>Ca<sub>19</sub>N<sub>17</sub> – Nitrogen Bridged Ca<sub>19</sub>N<sub>7</sub> Superoctahedra Surrounded by Silver Tetrahedra“; Z. Anorg. Allg. Chem. **626** (2000), 62
- [ 80 ] N.E. Brese, M. O’Keeffe; „Crystal Chemistry of Inorganic Nitrides“; Structure and Bonding **79** (1992), 307
- [ 81 ] W. Schnick; „Festkörperchemie mit Nichtmetallnitriden“; Angew. Chem. **105** (1993), 846
- [ 82 ] H.-C. zur Loye, J.D. Houmes, D.S. Bem; „Recent Developments in Ternary Nitride Chemistry: Synthesis, Structure and Properties“; in: S.T. Oyama (Ed.); „The chemistry of transition metal carbides and nitrides“; Blackie Academic Press, Glasgow 1995
- [ 83 ] R. Kniep; „Ternary and quaternary metal nitrides: A new challenge for solid state chemistry“; Pure & Appl. Chem. **69** (1997), 185
- [ 84 ] J.D. Houmes, H.-C. zur Loye; „Microwave Synthesis of Ternary Nitrides“; J. Solid State Chem. **130** (1997), 266
- [ 85 ] R. Niewa, H. Jacobs; „Group V and VI Alkali Nitridometalates: A Growing Class of Compounds with Structures Related to Silicate Chemistry“; Chem. Rev. **96** (1998), 2053
- [ 86 ] R. Niewa, F.J. DiSalvo; „Recent Developments in Nitride Chemistry“; Chem. Mater. **10** (1998), 2733
- [ 87 ] R. Marchand; „Ternary and higher order nitride materials“; in: K.A. Gschneidner, L. Eyring (Ed.); „Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths“; Elsevier Science B. V., Amsterdam 1998
- [ 88 ] E. von Osten, Dissertation, RWTH Aachen 1978
- [ 89 ] H. Jacobs, D. Schmidt; „High-pressure ammonolysis in solid-state chemistry“; in „Current Topics in Material Science“; E. Kaldis (Ed.); **8** (1982), 379

- [ 90 ] J. Bock, Dissertation, Universität Dortmund 1986
- [ 91 ] R. Juza, H. Jacobs; „Ammonothermalsynthese von Magnesium- und Berylliumamid“; *Angew. Chemie* **78** (1966), 208
- [ 92 ] R. Niewa, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1993
- [ 93 ] R. Juza; „Amide der Alkali- und Erdalkalimetalle“; *Angew. Chemie* **76** (1964), 290
- [ 94 ] R. Juza, H. Schumacher; „Zur Kenntnis der Erdalkalimetallamide“; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **324** (1963), 278
- [ 95 ] H. Jacobs, R. Juza; „Neubestimmung der Kristallstruktur des Lithiumamids“; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **391** (1972), 271
- [ 96 ] H. Jacobs, C. Hadenfeldt; „Die Kristallstruktur von Bariumamid,  $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ “ *Z. Anorg. Allg. Chem.* **418** (1975), 132
- [ 97 ] M. Nagib, H. Jacobs, H. Kistrup; „Neutronenbeugung an Strontiumdeuteroamid,  $\text{Sr}(\text{ND}_2)_2$ , bei Temperaturen von 31 bis 570 K“; *Atomkernenergie* **33** (1979), 38
- [ 98 ] A. Rabenau, H. Schulz; „Re-evaluation of the lithium nitride structure“; *J. Less-Common Met.* **50** (1976), 155
- [ 99 ] H. Schulz, K.H. Thiemann; „Defect Structure of the Ionic Conductor Lithium Nitride ( $\text{Li}_3\text{N}$ )“; *Acta Cryst.* **B35** (1979), 309
- [ 100 ] J. Gaude, P. L’Haridon, Y. Laurent, J. Lang; „Le système strontium-azote. III. Etude structurale de  $\text{Sr}_2\text{N}$ “; *Bulletin de la Société Française de Mineralogie et de Cristallographie* **72** (1977), 1949
- [ 101 ] N.E. Brese, M. O’Keeffe; „Synthesis, crystal structure and physical properties of  $\text{Sr}_2\text{N}$ “; *J. Solid State Chem.* **87** (1990), 134
- [ 102 ] O. Seeger, Dissertation, Universität Tübingen 1994
- [ 103 ] TREOR90, „trial and Error program for indexing of unknown powder patterns cubic-tetragonal-hexagonal-orthorhombic-monoclinic-triclinic symm.“; P.-E. Werner, Dept. of structural chemistry, Arrhenius Laboratory, University of Stockholm, S-106 91 Stockholm, Sweden
- [ 104 ] A.C. Larson, R.B. von Dreele; „General Structure Analysis System – GSAS“; University of California, Los Alamos, 1997

- [ 105 ] J. Rodriguez-Carajal, fullprof 98 (Version 0.2 – Mar 98); *Physica B* 192 (1993), 55-69
- [ 106 ] Peakfit, Version 3.1; Jandel Scientific, AISN Software, Chicago 1992
- [ 107 ] TREOR90; „Trial and error program for indexing of unknown powder patterns cubic-tetragonal-orthorhombic-monoclinic-triclinic symm.“; P.E. Werner, Dept. of structural chemistry, Arrhenius Laboratory, University of Stockholm, S-106 91 Stockholm, Sweden 1998
- [ 108 ] P.M. de Wolff; „On the Determination of Unit-Cell Dimensions from Powder Diffraction Patterns“; *Acta Crystallogr.* **10** (1957), 590
- [ 109 ] E.J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland, F.L. Lee, P.S. White; „NRCVAX – an interactive program system for structure analysis“; *J. Appl. Crystallogr.* **22** (1989), 384
- [ 110 ] G.M. Sheldrick, R.O. Gould; „SHELXL98“; *Acta Crystallogr.* **B51** (1995), 423
- [ 111 ] B. Mach, Dissertation, Universität Dortmund 1984
- [ 112 ] P. Boger, Dissertation, Universität Dortmund 1997
- [ 113 ] Y.R. Shen; „The Principles of Nonlinear Optics“; Wiley, New York 1984
- [ 114 ] P.N. Butcher, D. Cotter; „The Elements of Nonlinear Optics“; Cambridge University Press, Cambridge 1990
- [ 115 ] J. Weiß; „Ionenchromatographie“; zweite, erweiterte Auflage; VCH 1991
- [ 116 ] H. Lueken; „Magnetochemie“; Teubner Studienbücher Chemie 1999
- [ 117 ] R. Niewa; Max-Planck-Institut für chemische Physik fester Stoffe; Dresden; niewa@cpfs.mpg.de, persönliche Mitteilung
- [ 118 ] W. Schnick, J. Luecke; *J. Sol. State Chem.* **87** (1990), 101
- [ 119 ] T. Hahn (Ed.); „International Tables For Crystallography“; D. Reidel Publishing Company 1987
- [ 120 ] U. Müller, W. Kafitz, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **501** (1983), 69.
- [ 121 ] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1988.
- [ 122 ] W. Liese, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **35b** (1980), 776.
- [ 123 ] W. Liese, K. Dehnicke, *J. Chem. Soc. (Dalton)* **81** (1981), 1061.
- [ 124 ] K. Dehnicke, H. Prinz, W. Kafitz, R. Kujanek, *Liebigs Ann. Chem.* **20** (1981)

- [ 125 ] A. Tennstedt; Dissertation; TH-Darmstadt 1996
- [ 126 ] W.H. Baur, D. Kassner; "The perils of Cc: comparing the frequencies of falsely assigned space groups with their general population"; Acta Crystallogr. B48 (1992), 356
- [ 127 ] O.A. Dyatchenko, V.M. Golyshev, L.O. Atovmyan; „An X-ray structure study of crystals of  $\text{KOsO}_3\text{N}$ “; Zhur Strukt. Khim. **9** (1968), 329
- [ 128 ] Y. Laurent, R. Pastuszak, P. L’Haridon, R. Marchand; „Etude du Nitruotrioxoosmate(VIII) de Potassium: Une Structure de Type Scheelite“; Acta Cryst. **B38** (1982), 914
- [ 129 ] P. L’Haridon, R. Pastuszak, Y. Laurent; „Crystal structure of  $\text{RbOsO}_3\text{N}$ : a new  $\text{CsReO}_4$  type compound“; J. Sol. State Chem. **43** (1982), 29
- [ 130 ] R. Pastuszak, P. L’Haridon, R. Marchand, Y. Laurent; „Structure du Nitruotrioxoosmate(VIII) de Cesium,  $\text{CsOsO}_3\text{N}$ ; Comparaison avec  $\text{BaSO}_4$ “; Acta Cryst **B38** (1982), 1427
- [ 131 ] L.O. Atovmyan, V.V. Tkachev; „Crystal structure of a New Modification of  $\text{K}_2\text{OsNCl}_5$ “; Zhur. Strukt. Khim. **9** (1968), 708
- [ 132 ] D. Bright, J.A. Ibers; „Studies of Metal-Nitrogen Multiple Bonds. V. The Crystal Structure of Potassium Nitridopentachloroosmate(VI),  $\text{K}_2\text{OsNCl}_5$ “; Inorg. Chem. **8** (1969), 709
- [ 133 ] F.H. Kruse; „Potassium osmyl chloride – refinement of the crystal structure“; Acta Cryst. **14** (1961), 1035
- [ 134 ] K.F. Tebbe, H.G. von Schnering; „Die Kristallstruktur des Tetraeesium-mue-oxo-decachlorodiosmat(IV)“; Z. Anorg. Allg. Chem. **396** (1973), 66
- [ 135 ] W. Biltz; „Raumchemie fester Stoffe“; Verlag von Leopold Voss, Leipzig 1934
- [ 136 ] O. Loebich Jr., C.J. Raub; „Reactions between Some Alkali and Platinum Group Metals.“ Platinum Met. Rev. **25, No. 3** (1981), 113
- [ 137 ] U. Heckers, H. Jacobs, R. Niewa; „ $\text{Na}_3\text{RhH}_6$  – Einkristalle: Synthese aus einer Natriumamidschmelze“; **Artikel in Vorbereitung**
- [ 138 ] W. Bronger, M. Gehlen, G. Auffermann; „ $\text{Na}_3\text{RhH}_6$  und  $\text{Na}_3\text{IrH}_6$ , neue ternäre Hydride mit isolierten  $[\text{RhH}_6]^{3-}$  und  $[\text{IrH}_6]^{3-}$  -Baueinheiten“; Z. Kristallogr. **170 Suppl. 3** (1991), 37

- [ 139 ] W. Bronger, M. Gehlen, G. Auffermann; „ $\text{Na}_3\text{RhH}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{IrH}_6$  und  $\text{Li}_3\text{IrH}_6$ , neue komplexe Hydride mit isolierten  $[\text{RhH}_6]^{3-}$  und  $[\text{IrH}_6]^{3-}$ -Oktaedern“; J. Alloys Comp. **176** (1991), 255

## 9 Tabellenanhang

### 9.1 Fo/Fc-Tabellen für Na<sub>4</sub>ReN<sub>3</sub>

Index	Fo	Fc	$\alpha$
2 0 0	233	231	3
4 0 0	177	176	5
6 0 0	207	205	3
8 0 0	142	141	3
10 0 0	135	135	0
12 0 0	71	72	1
14 0 0	48	49	2
16 0 0	33	36	359
1 1 0	165	160	358
3 1 0	97	97	354
5 1 0	183	182	356
7 1 0	105	102	355
9 1 0	59	59	357
11 1 0	61	61	357
13 1 0	53	54	357
15 1 0	32	33	360
0 2 0	72	70	180
2 2 0	38	36	179
4 2 0	46	43	177
6 2 0	22	21	180
8 2 0	27	26	185
10 2 0	45	47	180
12 2 0	7	7	216
14 2 0	8	7	197
16 2 0	14	15	186
1 3 0	157	156	179
3 3 0	190	187	180
5 3 0	225	221	180
7 3 0	96	95	181
9 3 0	93	93	181
11 3 0	79	78	181
13 3 0	50	51	181
15 3 0	48	51	180
0 4 0	204	201	180
2 4 0	178	176	180
4 4 0	154	153	182
6 4 0	111	109	181
8 4 0	114	111	179
10 4 0	101	100	180
12 4 0	51	49	179
14 4 0	41	40	178
1 5 0	28	28	177

Index	Fo	Fc	$\alpha$
3 5 0	57	57	171
5 5 0	12	15	145
7 5 0	32	31	160
9 5 0	39	38	166
11 5 0	20	17	159
13 5 0	13	14	152
0 6 0	124	121	0
2 6 0	63	62	359
4 6 0	55	54	3
6 6 0	68	67	360
8 6 0	53	53	3
10 6 0	49	50	4
12 6 0	29	31	7
1 7 0	114	115	360
3 7 0	105	106	1
5 7 0	108	109	1
7 7 0	82	85	1
9 7 0	62	61	3
11 7 0	49	50	0
0 8 0	61	64	0
2 8 0	62	64	359
4 8 0	53	55	356
6 8 0	53	54	356
8 8 0	46	46	353
1 9 0	14	9	176
3 9 0	17	17	194
5 9 0	17	18	199
7 9 0	10	7	238
0 10 0	54	54	180
-15 1 1	37	39	180
-13 1 1	54	55	179
-11 1 1	59	60	178
-9 1 1	79	79	177
-7 1 1	198	196	179
-5 1 1	150	148	177
-3 1 1	176	172	176
-1 1 1	202	200	178
1 1 1	195	193	179
3 1 1	295	292	180
5 1 1	129	125	183
7 1 1	99	98	183
9 1 1	100	99	182

Index			Fo	Fc	$\alpha$	Index			Fo	Fc	$\alpha$
11	1	1	70	69	182	-13	5	1	51	51	359
13	1	1	60	60	180	-11	5	1	65	65	356
15	1	1	28	29	183	-9	5	1	81	81	359
-16	2	1	34	35	178	-7	5	1	139	140	0
-14	2	1	48	49	179	-5	5	1	133	132	360
-12	2	1	102	102	181	-3	5	1	132	132	1
-10	2	1	112	112	182	-1	5	1	141	143	359
-8	2	1	136	133	182	1	5	1	149	148	0
-6	2	1	155	152	182	3	5	1	180	180	0
-4	2	1	183	179	185	5	5	1	115	115	360
-2	2	1	341	332	182	7	5	1	97	95	1
0	2	1	204	202	182	9	5	1	84	84	1
2	2	1	177	175	181	11	5	1	69	68	360
4	2	1	182	180	178	13	5	1	56	55	1
6	2	1	160	156	178	-12	6	1	46	46	5
8	2	1	168	164	178	-10	6	1	67	64	5
10	2	1	86	85	178	-8	6	1	69	69	5
12	2	1	65	65	179	-6	6	1	87	86	2
14	2	1	55	55	179	-4	6	1	100	101	3
-15	3	1	22	22	194	-2	6	1	107	109	2
-13	3	1	26	24	187	0	6	1	115	116	1
-11	3	1	39	38	184	2	6	1	101	102	360
-9	3	1	49	47	184	4	6	1	90	89	359
-7	3	1	66	64	178	6	6	1	89	88	356
-5	3	1	92	92	179	8	6	1	72	71	357
-3	3	1	89	89	175	10	6	1	57	54	356
-1	3	1	102	101	175	12	6	1	44	42	355
1	3	1	119	116	179	-11	7	1	7	7	53
3	3	1	101	101	181	-9	7	1	11	9	41
5	3	1	87	84	180	-7	7	1	8	11	145
7	3	1	67	65	183	-5	7	1	11	10	23
9	3	1	45	43	181	-3	7	1	8	10	358
11	3	1	40	38	176	-1	7	1	10	11	15
13	3	1	29	26	178	1	7	1	15	13	349
15	3	1	20	17	171	3	7	1	13	7	198
-14	4	1	12	15	347	5	7	1	15	14	348
-12	4	1	39	40	354	7	7	1	15	11	332
-10	4	1	33	34	346	9	7	1	8	3	287
-8	4	1	43	45	352	11	7	1	10	6	300
-6	4	1	45	45	346	-10	8	1	39	40	174
-4	4	1	53	53	348	-8	8	1	43	45	172
-2	4	1	145	142	357	-6	8	1	54	55	171
0	4	1	63	62	356	-4	8	1	64	63	176
2	4	1	61	60	4	-2	8	1	83	83	177
4	4	1	75	73	4	0	8	1	74	72	178
6	4	1	58	54	8	2	8	1	68	66	183
8	4	1	68	68	6	4	8	1	64	63	182
10	4	1	26	26	18	6	8	1	60	58	185
12	4	1	17	19	15	8	8	1	53	54	186
14	4	1	20	22	9	-7	9	1	59	60	182

Index	Fo	Fc	$\alpha$	Index	Fo	Fc	$\alpha$				
-5	9	1	70	71	183	2	2	2	76	74	3
-3	9	1	70	71	182	4	2	2	21	16	7
-1	9	1	72	73	181	6	2	2	48	47	358
1	9	1	76	76	180	8	2	2	26	26	5
3	9	1	72	72	179	10	2	2	12	10	11
5	9	1	65	65	179	12	2	2	12	15	2
-2	10	1	27	27	183	14	2	2	17	15	6
0	10	1	33	34	181	-15	3	2	37	39	357
-16	0	2	31	33	180	-13	3	2	46	47	355
-14	0	2	84	85	183	-11	3	2	77	75	358
-12	0	2	81	81	181	-9	3	2	145	144	360
-10	0	2	97	97	179	-7	3	2	117	115	358
-8	0	2	138	139	179	-5	3	2	156	153	1
-6	0	2	151	151	176	-3	3	2	166	165	359
-4	0	2	323	326	177	-1	3	2	146	145	360
-2	0	2	271	271	176	1	3	2	284	282	0
0	0	2	237	237	176	3	3	2	147	144	1
2	0	2	220	223	178	5	3	2	101	100	2
4	0	2	219	219	180	7	3	2	127	125	0
6	0	2	244	242	180	9	3	2	96	95	1
8	0	2	103	101	183	11	3	2	76	75	0
10	0	2	89	88	183	13	3	2	42	44	2
12	0	2	86	83	182	-14	4	2	47	47	3
14	0	2	47	47	182	-12	4	2	72	71	4
-17	1	2	17	19	179	-10	4	2	83	82	2
-15	1	2	35	36	179	-8	4	2	90	89	358
-13	1	2	46	46	179	-6	4	2	124	122	1
-11	1	2	47	47	179	-4	4	2	198	196	360
-9	1	2	121	120	182	-2	4	2	155	155	358
-7	1	2	129	128	184	0	4	2	150	150	359
-5	1	2	96	94	186	2	4	2	169	168	359
-3	1	2	140	138	186	4	4	2	140	139	359
-1	1	2	184	181	186	6	4	2	138	135	360
1	1	2	176	180	183	8	4	2	102	100	360
3	1	2	101	101	181	10	4	2	71	69	1
5	1	2	109	109	180	12	4	2	53	50	360
7	1	2	85	83	178	-15	5	2	10	7	27
9	1	2	65	64	175	-13	5	2	19	16	11
11	1	2	71	70	176	-11	5	2	33	31	14
13	1	2	35	34	178	-9	5	2	19	15	31
15	1	2	22	22	177	-7	5	2	36	37	17
-16	2	2	7	8	343	-5	5	2	48	49	12
-14	2	2	14	15	347	-3	5	2	38	40	15
-12	2	2	21	20	345	-1	5	2	34	34	13
-10	2	2	32	32	356	1	5	2	23	25	11
-8	2	2	12	9	342	3	5	2	47	48	359
-6	2	2	30	29	354	5	5	2	27	26	349
-4	2	2	125	120	2	7	5	2	23	21	344
-2	2	2	8	4	140	9	5	2	29	28	344
0	2	2	20	20	12	11	5	2	12	11	325

Index			Fo	Fc	$\alpha$	Index			Fo	Fc	$\alpha$
13	5	2	20	16	337	-1	1	3	284	286	358
-14	6	2	34	37	172	1	1	3	147	148	358
-12	6	2	31	34	169	3	1	3	127	126	359
-10	6	2	36	39	171	5	1	3	146	147	360
-8	6	2	57	58	174	7	1	3	104	104	1
-6	6	2	58	57	178	9	1	3	100	100	360
-4	6	2	96	95	179	11	1	3	53	54	3
-2	6	2	77	77	180	13	1	3	39	39	3
0	6	2	65	65	185	-16	2	3	47	50	360
2	6	2	62	62	180	-14	2	3	60	62	359
4	6	2	69	68	182	-12	2	3	78	77	359
6	6	2	76	76	182	-10	2	3	102	99	358
8	6	2	32	33	184	-8	2	3	128	125	0
10	6	2	34	34	185	-6	2	3	254	248	2
-11	7	2	47	47	180	-4	2	3	196	193	3
-9	7	2	74	77	180	-2	2	3	181	181	5
-7	7	2	92	93	180	0	2	3	213	212	3
-5	7	2	83	85	179	2	2	3	181	182	2
-3	7	2	102	103	178	4	2	3	216	216	0
-1	7	2	118	120	179	6	2	3	120	120	0
1	7	2	117	118	180	8	2	3	95	95	359
3	7	2	101	102	180	10	2	3	88	88	358
5	7	2	95	95	182	12	2	3	63	63	358
7	7	2	75	73	181	14	2	3	51	50	357
9	7	2	63	62	180	-15	3	3	24	22	8
-10	8	2	34	33	187	-13	3	3	30	28	15
-8	8	2	49	49	187	-11	3	3	39	38	11
-6	8	2	51	53	186	-9	3	3	59	57	8
-4	8	2	47	48	185	-7	3	3	56	55	4
-2	8	2	69	71	183	-5	3	3	69	67	358
0	8	2	64	64	180	-3	3	3	86	83	357
2	8	2	50	51	180	-1	3	3	95	94	356
4	8	2	58	59	177	1	3	3	101	101	355
6	8	2	48	48	176	3	3	3	83	83	357
8	8	2	40	39	174	5	3	3	65	64	358
-7	9	2	12	10	305	7	3	3	62	62	357
-5	9	2	12	12	335	9	3	3	48	47	360
-3	9	2	13	12	328	11	3	3	34	33	359
-1	9	2	8	8	336	13	3	3	24	24	358
1	9	2	24	23	358	-16	4	3	21	23	176
3	9	2	9	10	6	-14	4	3	17	20	170
5	9	2	7	6	44	-12	4	3	24	26	170
-17	1	3	28	28	1	-10	4	3	30	30	171
-15	1	3	31	33	359	-8	4	3	34	35	169
-13	1	3	46	46	359	-6	4	3	99	97	175
-11	1	3	108	109	1	-4	4	3	48	47	167
-9	1	3	95	93	359	-2	4	3	52	50	173
-7	1	3	109	106	359	0	4	3	81	79	173
-5	1	3	143	141	358	2	4	3	64	63	177
-3	1	3	148	149	356	4	4	3	92	92	180

Index			Fo	Fc	$\alpha$	Index			Fo	Fc	$\alpha$
6	4	3	39	39	186	6	8	3	51	50	3
8	4	3	32	33	191	-7	9	3	59	58	1
10	4	3	38	38	186	-5	9	3	62	65	2
12	4	3	21	23	192	-3	9	3	70	71	1
-15	5	3	35	35	177	-1	9	3	72	75	2
-13	5	3	46	46	177	1	9	3	73	74	2
-11	5	3	85	87	178	3	9	3	64	65	0
-9	5	3	97	95	180	5	9	3	55	56	0
-7	5	3	97	98	179	-16	0	4	48	51	3
-5	5	3	123	123	178	-14	0	4	60	59	3
-3	5	3	135	135	181	-12	0	4	66	66	1
-1	5	3	181	181	180	-10	0	4	101	100	2
1	5	3	131	132	180	-8	0	4	216	214	2
3	5	3	114	115	182	-6	0	4	134	134	359
5	5	3	112	112	179	-4	0	4	164	164	359
7	5	3	95	94	180	-2	0	4	241	242	358
9	5	3	86	85	181	0	0	4	170	173	355
11	5	3	54	53	181	2	0	4	271	272	357
-14	6	3	39	38	188	4	0	4	163	165	359
-12	6	3	44	43	183	6	0	4	115	115	359
-10	6	3	61	60	183	8	0	4	121	122	360
-8	6	3	73	72	185	10	0	4	92	92	1
-6	6	3	89	87	183	12	0	4	69	67	1
-4	6	3	107	109	183	-17	1	4	19	19	357
-2	6	3	98	100	183	-15	1	4	32	32	0
0	6	3	94	96	181	-13	1	4	54	53	359
2	6	3	100	101	181	-11	1	4	62	62	359
4	6	3	89	91	180	-9	1	4	89	86	0
6	6	3	77	76	178	-7	1	4	97	95	358
8	6	3	64	61	179	-5	1	4	104	103	2
10	6	3	47	45	177	-3	1	4	217	216	3
-11	7	3	11	10	310	-1	1	4	126	128	5
-9	7	3	9	12	241	1	1	4	87	90	6
-7	7	3	10	8	226	3	1	4	127	130	3
-5	7	3	12	7	242	5	1	4	91	92	1
-3	7	3	7	8	207	7	1	4	80	78	359
-1	7	3	10	10	358	9	1	4	58	57	359
1	7	3	15	14	176	11	1	4	43	43	359
3	7	3	14	14	162	13	1	4	29	29	356
5	7	3	7	3	119	-16	2	4	10	5	129
7	7	3	11	7	144	-14	2	4	10	11	159
9	7	3	10	4	103	-12	2	4	19	21	172
-10	8	3	36	36	351	-10	2	4	12	15	146
-8	8	3	42	44	353	-8	2	4	56	54	175
-6	8	3	62	65	356	-6	2	4	39	39	176
-4	8	3	61	62	354	-4	2	4	24	23	176
-2	8	3	61	59	356	-2	2	4	36	38	181
0	8	3	68	66	356	0	2	4	54	51	184
2	8	3	66	66	358	2	2	4	66	64	181
4	8	3	69	68	1	4	2	4	12	7	207

Index	Fo	Fc	$\alpha$	Index	Fo	Fc	$\alpha$				
6	2	4	23	24	185	-10	6	4	40	42	349
8	2	4	31	31	182	-8	6	4	78	77	355
10	2	4	8	8	190	-6	6	4	52	53	351
12	2	4	18	17	180	-4	6	4	60	60	359
-17	3	4	23	25	176	-2	6	4	82	81	358
-15	3	4	28	31	173	0	6	4	64	62	1
-13	3	4	82	83	179	2	6	4	82	84	2
-11	3	4	79	80	178	4	6	4	55	56	4
-9	3	4	78	77	177	6	6	4	38	38	7
-7	3	4	128	126	178	8	6	4	43	43	2
-5	3	4	141	140	179	10	6	4	35	36	4
-3	3	4	214	214	179	-13	7	4	44	43	1
-1	3	4	148	147	180	-11	7	4	56	58	1
1	3	4	140	141	182	-9	7	4	66	67	1
3	3	4	143	143	180	-7	7	4	74	75	358
5	3	4	116	115	180	-5	7	4	82	86	359
7	3	4	126	124	181	-3	7	4	113	114	360
9	3	4	62	64	183	-1	7	4	102	104	359
11	3	4	50	50	181	1	7	4	91	90	359
-16	4	4	34	34	186	3	7	4	96	95	359
-14	4	4	44	43	183	5	7	4	84	85	360
-12	4	4	69	67	183	7	7	4	71	70	0
-10	4	4	73	70	184	-10	8	4	39	38	9
-8	4	4	118	115	182	-8	8	4	42	41	10
-6	4	4	141	140	182	-6	8	4	52	51	7
-4	4	4	118	116	181	-4	8	4	56	57	4
-2	4	4	129	130	178	-2	8	4	55	57	5
0	4	4	158	156	179	0	8	4	51	53	2
2	4	4	158	159	179	2	8	4	52	52	360
4	4	4	111	111	178	4	8	4	55	56	359
6	4	4	106	103	179	6	8	4	40	41	356
8	4	4	86	85	179	-7	9	4	16	12	140
10	4	4	61	61	178	-5	9	4	14	12	151
12	4	4	56	54	179	-3	9	4	13	14	157
-15	5	4	10	7	209	-1	9	4	10	10	150
-13	5	4	15	11	205	1	9	4	9	10	177
-11	5	4	31	30	194	3	9	4	8	9	171
-9	5	4	22	21	191	-17	1	5	23	23	177
-7	5	4	37	35	190	-15	1	5	53	54	181
-5	5	4	47	47	192	-13	1	5	53	54	181
-3	5	4	13	16	211	-11	1	5	63	63	181
-1	5	4	54	56	189	-9	1	5	91	91	180
1	5	4	47	50	186	-7	1	5	100	99	180
3	5	4	12	14	195	-5	1	5	196	196	180
5	5	4	28	27	178	-3	1	5	123	123	180
7	5	4	25	24	176	-1	1	5	114	117	179
9	5	4	18	17	165	1	1	5	157	159	178
11	5	4	12	14	159	3	1	5	115	117	178
-14	6	4	18	23	345	5	1	5	130	131	178
-12	6	4	25	27	341	7	1	5	76	79	181

Index			Fo	Fc	$\alpha$	Index			Fo	Fc	$\alpha$
9	1	5	61	61	180	-7	5	5	96	96	358
11	1	5	58	57	180	-5	5	5	145	144	360
-16	2	5	35	35	179	-3	5	5	125	123	360
-14	2	5	51	51	178	-1	5	5	111	111	1
-12	2	5	69	66	178	1	5	5	126	125	360
-10	2	5	138	135	179	3	5	5	110	110	0
-8	2	5	131	129	179	5	5	5	105	107	0
-6	2	5	135	133	180	7	5	5	74	74	1
-4	2	5	182	184	179	9	5	5	61	59	1
-2	2	5	173	176	181	-14	6	5	33	32	2
0	2	5	229	231	182	-12	6	5	43	42	6
2	2	5	148	149	183	-10	6	5	57	56	6
4	2	5	119	122	183	-8	6	5	79	77	3
6	2	5	122	123	181	-6	6	5	77	77	2
8	2	5	89	89	180	-4	6	5	84	84	3
10	2	5	75	76	180	-2	6	5	91	93	2
12	2	5	48	48	180	0	6	5	93	95	1
-17	3	5	14	14	191	2	6	5	90	91	1
-15	3	5	24	22	191	4	6	5	75	75	0
-13	3	5	40	37	194	6	6	5	61	60	0
-11	3	5	38	36	192	8	6	5	55	55	358
-9	3	5	49	46	188	-13	7	5	12	9	57
-7	3	5	57	56	192	-11	7	5	13	12	54
-5	3	5	64	63	186	-9	7	5	7	11	82
-3	3	5	81	81	181	-7	7	5	9	10	67
-1	3	5	69	69	180	-5	7	5	12	12	132
1	3	5	62	62	175	-3	7	5	9	12	36
3	3	5	66	68	175	-1	7	5	7	9	3
5	3	5	62	61	177	1	7	5	7	2	128
7	3	5	50	48	175	3	7	5	8	5	341
9	3	5	39	38	177	5	7	5	13	4	266
11	3	5	27	27	178	7	7	5	13	9	335
-16	4	5	10	14	349	-10	8	5	42	44	174
-14	4	5	16	18	347	-8	8	5	45	47	175
-12	4	5	22	24	348	-6	8	5	44	44	176
-10	4	5	59	59	358	-4	8	5	55	54	173
-8	4	5	31	32	349	-2	8	5	59	59	176
-6	4	5	36	35	353	0	8	5	66	65	178
-4	4	5	64	63	355	2	8	5	54	53	176
-2	4	5	52	50	351	4	8	5	49	48	180
0	4	5	88	87	356	-7	9	5	55	55	182
2	4	5	43	43	356	-5	9	5	62	62	181
4	4	5	40	39	359	-3	9	5	70	70	181
6	4	5	54	53	359	-1	9	5	66	66	182
8	4	5	32	34	4	1	9	5	60	61	182
10	4	5	30	30	5	-18	0	6	25	28	180
-15	5	5	42	44	359	-16	0	6	41	42	180
-13	5	5	54	54	358	-14	0	6	46	48	178
-11	5	5	61	60	358	-12	0	6	110	109	182
-9	5	5	85	82	357	-10	0	6	108	108	183

Index	Fo	Fc	$\alpha$	Index	Fo	Fc	$\alpha$				
-8	0	6	99	98	183	5	3	6	96	97	2
-6	0	6	154	154	182	7	3	6	73	73	2
-4	0	6	161	161	181	9	3	6	64	65	0
-2	0	6	217	218	179	11	3	6	49	49	1
0	0	6	138	141	180	-16	4	6	30	29	360
2	0	6	139	141	179	-14	4	6	48	45	5
4	0	6	147	149	178	-12	4	6	70	68	3
6	0	6	100	102	178	-10	4	6	82	78	4
8	0	6	104	105	179	-8	4	6	92	88	5
10	0	6	67	67	181	-6	4	6	110	108	2
-17	1	6	28	29	185	-4	4	6	106	106	2
-15	1	6	30	30	182	-2	4	6	142	143	2
-13	1	6	32	31	178	0	4	6	127	125	0
-11	1	6	61	60	179	2	4	6	97	96	359
-9	1	6	68	66	178	4	4	6	100	100	359
-7	1	6	106	105	178	6	4	6	87	89	358
-5	1	6	112	112	180	8	4	6	69	69	358
-3	1	6	105	105	181	10	4	6	54	51	358
-1	1	6	105	109	180	-15	5	6	16	14	24
1	1	6	103	106	182	-13	5	6	19	17	19
3	1	6	112	114	182	-11	5	6	11	11	17
5	1	6	64	65	183	-9	5	6	24	23	16
7	1	6	59	57	181	-7	5	6	25	23	15
9	1	6	55	55	181	-5	5	6	41	40	7
11	1	6	31	32	179	-3	5	6	37	36	6
-16	2	6	6	4	318	-1	5	6	32	32	11
-14	2	6	12	14	346	1	5	6	32	33	7
-12	2	6	28	28	352	3	5	6	24	21	7
-10	2	6	9	9	302	5	5	6	33	32	2
-8	2	6	26	26	351	7	5	6	20	20	360
-6	2	6	42	43	353	9	5	6	7	7	350
-4	2	6	22	18	333	-14	6	6	11	17	159
-2	2	6	66	66	359	-12	6	6	39	41	170
0	2	6	30	30	4	-10	6	6	40	42	168
2	2	6	11	13	1	-8	6	6	33	35	166
4	2	6	38	38	2	-6	6	6	59	58	170
6	2	6	24	24	7	-4	6	6	66	66	175
8	2	6	13	15	3	-2	6	6	75	77	177
10	2	6	11	11	7	0	6	6	55	53	178
-17	3	6	32	33	357	2	6	6	57	55	183
-15	3	6	39	41	358	4	6	6	56	55	182
-13	3	6	50	51	359	6	6	6	38	39	183
-11	3	6	67	65	356	8	6	6	39	40	185
-9	3	6	81	80	357	-11	7	6	53	53	180
-7	3	6	159	157	360	-9	7	6	60	61	182
-5	3	6	108	109	358	-7	7	6	73	75	180
-3	3	6	106	107	359	-5	7	6	88	89	180
-1	3	6	160	161	359	-3	7	6	82	82	180
1	3	6	119	118	359	-1	7	6	80	81	178
3	3	6	130	131	360	1	7	6	86	88	179

Index	Fo	Fc	$\alpha$
3 7 6	86	86	180
5 7 6	68	65	179
-10 8 6	44	41	190
-8 8 6	40	38	188
-6 8 6	41	41	188
-4 8 6	52	53	187
-2 8 6	47	47	185
0 8 6	53	52	183
2 8 6	49	50	182
4 8 6	36	37	181
-5 9 6	11	9	305
-3 9 6	8	6	310
-1 9 6	18	14	344
-17 1 7	24	26	358
-15 1 7	32	32	359
-13 1 7	51	50	359
-11 1 7	58	59	358
-9 1 7	113	113	1
-7 1 7	90	89	2
-5 1 7	90	91	1
-3 1 7	133	134	0
-1 1 7	103	105	360
1 1 7	129	131	359
3 1 7	89	90	0
5 1 7	76	74	359
7 1 7	76	76	359
9 1 7	51	52	360
-16 2 7	31	32	1
-14 2 7	64	63	2
-12 2 7	69	68	0
-10 2 7	75	75	359
-8 2 7	114	113	358
-6 2 7	117	118	358
-4 2 7	173	175	359
-2 2 7	142	142	0
0 2 7	125	126	0
2 2 7	140	141	0
4 2 7	107	109	1
6 2 7	100	100	1
8 2 7	70	71	2
10 2 7	54	53	1
-17 3 7	18	18	8
-15 3 7	21	20	10
-13 3 7	29	27	7
-11 3 7	36	36	12
-9 3 7	46	45	11
-7 3 7	65	61	9
-5 3 7	52	53	9
-3 3 7	51	53	7
-1 3 7	58	59	4

Index	Fo	Fc	$\alpha$
1 3 7	58	56	1
3 3 7	52	52	358
5 3 7	43	43	357
7 3 7	36	34	356
9 3 7	31	30	354
-16 4 7	9	13	157
-14 4 7	29	31	171
-12 4 7	20	22	169
-10 4 7	25	24	171
-8 4 7	46	45	174
-6 4 7	40	39	174
-4 4 7	64	66	177
-2 4 7	37	37	174
0 4 7	38	37	177
2 4 7	57	54	176
4 4 7	35	35	177
6 4 7	37	38	179
8 4 7	25	25	182
-15 5 7	28	30	176
-13 5 7	45	47	177
-11 5 7	56	56	179
-9 5 7	90	88	178
-7 5 7	92	91	178
-5 5 7	88	87	180
-3 5 7	109	109	178
-1 5 7	105	105	179
1 5 7	113	112	181
3 5 7	88	87	180
5 5 7	74	73	181
7 5 7	68	67	181
-14 6 7	31	29	186
-12 6 7	48	47	187
-10 6 7	49	47	185
-8 6 7	57	56	182
-6 6 7	70	70	185
-4 6 7	75	76	183
-2 6 7	85	83	181
0 6 7	75	75	182
2 6 7	66	67	181
4 6 7	63	64	179
6 6 7	58	56	180
-11 7 7	8	10	247
-9 7 7	6	10	296
-7 7 7	14	14	226
-5 7 7	8	13	225
-3 7 7	9	9	293
-1 7 7	7	7	234
1 7 7	9	3	286
3 7 7	7	5	182
5 7 7	7	5	157

Index	Fo	Fc	$\alpha$	Index	Fo	Fc	$\alpha$				
-10	8	7	32	31	352	-13	3	8	41	42	176
-8	8	7	41	41	355	-11	3	8	75	76	178
-6	8	7	44	45	355	-9	3	8	78	78	179
-4	8	7	53	55	357	-7	3	8	74	76	178
-2	8	7	50	49	357	-5	3	8	107	107	177
0	8	7	46	44	358	-3	3	8	104	104	179
2	8	7	49	47	357	-1	3	8	123	124	179
-18	0	8	18	26	358	1	3	8	90	90	179
-16	0	8	46	47	359	3	3	8	85	85	180
-14	0	8	51	50	359	5	3	8	86	87	180
-12	0	8	66	67	2	7	3	8	57	58	180
-10	0	8	96	96	360	-16	4	8	35	34	183
-8	0	8	94	93	0	-14	4	8	48	47	183
-6	0	8	163	161	2	-12	4	8	46	44	182
-4	0	8	126	126	3	-10	4	8	71	68	182
-2	0	8	106	109	1	-8	4	8	82	82	184
0	0	8	147	149	1	-6	4	8	98	96	182
2	0	8	108	112	0	-4	4	8	103	101	183
4	0	8	105	107	359	-2	4	8	98	97	183
6	0	8	84	85	360	0	4	8	94	93	181
8	0	8	69	67	359	2	4	8	84	86	180
-17	1	8	18	18	7	4	4	8	86	85	181
-15	1	8	22	22	1	6	4	8	66	63	179
-13	1	8	34	34	3	8	4	8	51	49	178
-11	1	8	61	60	2	-15	5	8	13	11	210
-9	1	8	55	53	359	-13	5	8	15	12	216
-7	1	8	62	61	360	-11	5	8	8	7	232
-5	1	8	94	94	359	-9	5	8	32	30	194
-3	1	8	75	76	357	-7	5	8	25	23	192
-1	1	8	95	96	359	-5	5	8	13	13	195
1	1	8	85	86	1	-3	5	8	32	33	188
3	1	8	63	64	1	-1	5	8	27	25	186
5	1	8	61	62	1	1	5	8	27	26	182
7	1	8	50	52	2	3	5	8	27	28	183
9	1	8	38	39	1	5	5	8	16	17	186
-16	2	8	13	14	176	7	5	8	15	15	177
-14	2	8	9	9	163	-14	6	8	13	19	344
-12	2	8	8	7	137	-12	6	8	20	23	348
-10	2	8	21	22	172	-10	6	8	33	35	347
-8	2	8	24	22	164	-8	6	8	34	35	345
-6	2	8	31	32	168	-6	6	8	56	59	353
-4	2	8	18	18	169	-4	6	8	47	48	350
-2	2	8	29	28	174	-2	6	8	44	41	353
0	2	8	35	33	174	0	6	8	62	59	356
2	2	8	19	19	178	2	6	8	48	48	359
4	2	8	29	29	182	4	6	8	42	42	1
6	2	8	16	15	187	-11	7	8	51	50	1
8	2	8	12	10	185	-9	7	8	57	56	360
-17	3	8	18	21	177	-7	7	8	59	58	1
-15	3	8	37	39	179	-5	7	8	71	71	1

<b>Index</b>	<b>Fo</b>	<b>Fc</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b>Index</b>	<b>Fo</b>	<b>Fc</b>	<b><math>\alpha</math></b>				
-3	7	8	68	70	360	-8	4	9	44	45	355
-1	7	8	76	75	0	-6	4	9	31	31	354
1	7	8	73	72	360	-4	4	9	32	31	354
3	7	8	61	59	360	-2	4	9	49	49	356
-8	8	8	33	32	9	0	4	9	33	33	357
-6	8	8	41	39	9	2	4	9	35	37	357
-4	8	8	47	46	7	4	4	9	28	28	359
-2	8	8	42	41	5	6	4	9	26	23	359
0	8	8	39	40	6	-15	5	9	26	28	358
-17	1	9	23	22	177	-13	5	9	45	46	359
-15	1	9	26	29	175	-11	5	9	53	52	358
-13	1	9	54	54	179	-9	5	9	57	55	358
-11	1	9	54	53	179	-7	5	9	77	77	358
-9	1	9	59	59	179	-5	5	9	76	78	358
-7	1	9	92	91	179	-3	5	9	90	91	359
-5	1	9	78	80	180	-1	5	9	86	84	359
-3	1	9	104	106	181	1	5	9	75	74	0
-1	1	9	86	85	182	3	5	9	75	74	360
1	1	9	75	75	180	5	5	9	61	61	1
3	1	9	81	82	180	-12	6	9	33	32	7
5	1	9	58	59	180	-10	6	9	42	42	6
7	1	9	54	54	179	-8	6	9	52	50	6
-16	2	9	32	33	184	-6	6	9	64	61	4
-14	2	9	38	38	183	-4	6	9	58	57	3
-12	2	9	61	60	180	-2	6	9	57	59	2
-10	2	9	67	67	181	0	6	9	63	61	2
-8	2	9	101	101	180	2	6	9	57	56	0
-6	2	9	99	98	180	4	6	9	51	50	360
-4	2	9	95	96	179	-11	7	9	10	9	52
-2	2	9	119	121	178	-9	7	9	9	10	42
0	2	9	99	103	179	-7	7	9	12	9	88
2	2	9	105	106	180	-5	7	9	9	9	63
4	2	9	87	85	181	-3	7	9	11	6	82
6	2	9	69	68	180	-1	7	9	9	9	44
-15	3	9	17	17	190	1	7	9	7	6	39
-13	3	9	25	23	185	-6	8	9	42	40	173
-11	3	9	40	38	187	-4	8	9	39	38	177
-9	3	9	37	36	190	-16	0	10	25	25	177
-7	3	9	41	41	187	-14	0	10	47	49	179
-5	3	9	48	49	189	-12	0	10	55	55	177
-3	3	9	50	49	188	-10	0	10	83	82	179
-1	3	9	49	49	185	-8	0	10	87	86	182
1	3	9	42	42	185	-6	0	10	91	90	181
3	3	9	36	36	182	-4	0	10	110	111	180
5	3	9	33	33	178	-2	0	10	93	97	182
7	3	9	30	28	178	0	0	10	107	109	181
-16	4	9	11	11	334	2	0	10	86	85	181
-14	4	9	8	14	341	4	0	10	69	71	180
-12	4	9	26	26	349	6	0	10	67	71	180
-10	4	9	25	26	344	-17	1	10	14	14	182

Index			Fo	Fc	$\alpha$	Index			Fo	Fc	$\alpha$
-15	1	10	26	26	185	-1	5	10	19	19	6
-13	1	10	35	34	186	1	5	10	11	15	6
-11	1	10	33	32	183	3	5	10	21	21	2
-9	1	10	48	48	181	-12	6	10	19	22	169
-7	1	10	54	55	182	-10	6	10	28	30	169
-5	1	10	66	65	179	-8	6	10	32	32	169
-3	1	10	61	60	179	-6	6	10	34	32	170
-1	1	10	61	62	180	-4	6	10	41	41	169
1	1	10	62	64	179	-2	6	10	38	39	172
3	1	10	49	49	179	0	6	10	43	43	176
5	1	10	49	49	180	2	6	10	35	33	175
-16	2	10	9	7	352	-9	7	10	45	44	179
-14	2	10	11	9	344	-7	7	10	54	55	181
-12	2	10	9	8	335	-5	7	10	58	58	181
-10	2	10	22	23	356	-3	7	10	62	58	180
-8	2	10	11	11	338	-1	7	10	59	57	181
-6	2	10	11	12	337	-15	1	11	23	25	358
-4	2	10	32	31	354	-13	1	11	30	30	357
-2	2	10	16	17	347	-11	1	11	49	49	358
0	2	10	23	20	351	-9	1	11	48	49	357
2	2	10	21	20	359	-7	1	11	69	69	359
4	2	10	17	15	358	-5	1	11	67	66	0
6	2	10	13	14	358	-3	1	11	63	62	360
-15	3	10	36	37	358	-1	1	11	74	74	360
-13	3	10	37	37	357	1	1	11	58	59	1
-11	3	10	46	46	359	3	1	11	56	57	0
-9	3	10	72	71	358	5	1	11	48	47	1
-7	3	10	62	63	357	-16	2	11	29	29	1
-5	3	10	88	89	359	-14	2	11	35	34	2
-3	3	10	83	82	360	-12	2	11	54	53	3
-1	3	10	71	70	358	-10	2	11	58	58	2
1	3	10	83	82	359	-8	2	11	61	60	1
3	3	10	67	67	360	-6	2	11	82	82	360
5	3	10	59	58	359	-4	2	11	74	76	360
-14	4	10	32	32	359	-2	2	11	85	85	359
-12	4	10	42	42	2	0	2	11	82	78	360
-10	4	10	61	61	2	2	2	11	70	68	359
-8	4	10	70	67	2	4	2	11	65	66	359
-6	4	10	66	65	3	-15	3	11	19	16	6
-4	4	10	81	82	2	-13	3	11	18	18	8
-2	4	10	75	77	2	-11	3	11	24	23	6
0	4	10	74	75	2	-9	3	11	30	30	6
2	4	10	71	70	2	-7	3	11	37	34	6
4	4	10	59	58	1	-5	3	11	41	40	6
-13	5	10	16	13	27	-3	3	11	35	36	8
-11	5	10	16	16	29	-1	3	11	34	35	6
-9	5	10	12	13	33	1	3	11	34	34	5
-7	5	10	16	16	22	3	3	11	31	29	4
-5	5	10	17	16	18	-14	4	11	13	13	158
-3	5	10	24	25	9	-12	4	11	20	23	167

	Index			Fo	Fc	$\alpha$
-10	4	11	19	21	165	
-8	4	11	20	22	167	
-6	4	11	35	35	172	
-4	4	11	28	28	172	
-2	4	11	32	33	177	
0	4	11	29	27	177	
2	4	11	26	23	177	
-13	5	11	29	28	179	
-11	5	11	43	43	177	
-9	5	11	48	49	178	
-7	5	11	59	60	179	
-5	5	11	64	62	178	
-3	5	11	64	60	179	
-1	5	11	66	66	179	
1	5	11	58	58	179	
-10	6	11	41	38	186	
-8	6	11	41	39	188	
-6	6	11	42	42	185	
-4	6	11	47	48	184	
-2	6	11	49	48	184	
-16	0	12	20	23	358	
-14	0	12	39	40	360	
-12	0	12	44	43	358	
-10	0	12	52	49	359	
-8	0	12	73	74	359	
-6	0	12	65	67	359	
-4	0	12	80	80	0	
-2	0	12	79	79	2	
0	0	12	70	67	0	
2	0	12	70	68	0	
-15	1	12	17	19	6	
-13	1	12	28	27	3	
-11	1	12	27	28	3	
-9	1	12	40	40	4	
-7	1	12	45	43	3	
-5	1	12	40	39	1	
-3	1	12	50	50	1	
-1	1	12	43	45	0	
1	1	12	42	42	359	
3	1	12	40	38	360	
-14	2	12	6	8	168	
-12	2	12	9	9	172	
-10	2	12	13	10	163	
-8	2	12	13	14	168	
-6	2	12	12	12	170	
-4	2	12	11	18	171	
-2	2	12	14	12	168	
0	2	12	14	13	172	
2	2	12	18	17	175	
-13	3	12	35	35	178	
-11	3	12	38	39	178	
-9	3	12	51	51	178	
-7	3	12	54	54	179	
-5	3	12	56	56	179	
-3	3	12	66	65	178	
-1	3	12	54	55	179	
1	3	12	57	58	180	
-12	4	12	39	38	183	
-10	4	12	42	39	182	
-8	4	12	50	49	180	
-6	4	12	55	56	182	
-4	4	12	61	60	182	
-2	4	12	59	57	181	
0	4	12	55	54	182	
-11	5	12	14	14	208	
-9	5	12	13	10	215	
-7	5	12	16	15	203	
-5	5	12	16	17	201	
-3	5	12	10	11	201	
-1	5	12	15	14	190	
-6	6	12	24	26	349	
-13	1	13	22	24	177	
-11	1	13	35	36	178	
-9	1	13	40	39	178	
-7	1	13	44	41	178	
-5	1	13	53	53	178	
-3	1	13	46	47	179	
-1	1	13	48	50	179	
1	1	13	47	45	180	
-14	2	13	31	30	182	
-12	2	13	35	34	182	
-10	2	13	47	48	181	
-8	2	13	47	49	182	
-6	2	13	57	58	182	
-4	2	13	63	59	181	
-2	2	13	57	55	180	
0	2	13	59	58	180	
-13	3	13	12	15	190	
-11	3	13	17	17	187	
-9	3	13	23	23	185	
-7	3	13	25	24	187	
-5	3	13	25	26	185	
-3	3	13	28	28	185	
-1	3	13	28	27	186	
-10	4	13	21	20	347	
-8	4	13	11	17	344	
-6	4	13	22	23	349	
-4	4	13	22	23	352	
-12	0	14	35	35	179	
-10	0	14	36	39	180	

---

	<b>Index</b>		<b>Fo</b>	<b>Fc</b>	<b><math>\alpha</math></b>
-8	0	14	46	48	179
-6	0	14	52	51	179
-4	0	14	53	51	180
-2	0	14	56	57	179
-11	1	14	25	24	184
-9	1	14	29	27	184
-7	1	14	32	31	182
-5	1	14	31	31	183
-3	1	14	34	34	182
-12	2	14	10	10	351
-10	2	14	7	6	337
-8	2	14	10	10	351
-6	2	14	10	11	353
-4	2	14	14	9	344
-9	3	14	33	32	357
-7	3	14	43	44	359
-5	3	14	41	41	358

## 9.2 Fo/Fc-Tabellen für Na5OsHxN3

Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]	Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]
2 0 0	291	215	135	2 5 0	55	53	104
3 0 0	199	146	136	3 5 0	5	5	96
4 0 0	40	29	139	4 5 0	80	75	106
5 0 0	189	144	131	5 5 0	7	12	59
6 0 0	68	53	130	6 5 0	15	18	85
7 0 0	86	69	126	7 5 0	18	12	153
8 0 0	143	117	122	8 5 0	0	1	0
9 0 0	26	21	126	9 5 0	12	8	163
2 1 0	102	90	113	0 6 0	340	325	105
3 1 0	49	36	137	1 6 0	45	47	96
4 1 0	205	153	134	2 6 0	201	199	101
5 1 0	45	34	132	3 6 0	98	101	98
6 1 0	107	80	133	4 6 0	36	37	97
7 1 0	49	40	124	5 6 0	117	118	99
8 1 0	27	20	136	6 6 0	59	60	99
9 1 0	61	52	116	7 6 0	48	49	99
1 2 0	9	11	87	8 6 0	74	84	88
2 2 0	140	135	104	1 7 0	208	208	100
3 2 0	74	70	107	2 7 0	114	112	102
4 2 0	51	44	116	3 7 0	87	90	97
5 2 0	42	33	127	4 7 0	186	186	100
6 2 0	46	36	131	5 7 0	48	50	97
7 2 0	0	4	0	6 7 0	106	111	95
8 2 0	45	35	129	7 7 0	75	78	95
9 2 0	9	4	192	8 7 0	10	19	52
1 3 0	217	215	101	0 8 0	69	66	105
2 3 0	265	255	104	1 8 0	43	43	102
3 3 0	75	72	104	2 8 0	30	29	104
4 3 0	203	196	103	3 8 0	56	53	105
5 3 0	11	8	140	4 8 0	36	35	103
6 3 0	146	136	108	5 8 0	59	61	96
7 3 0	118	97	121	6 8 0	3	9	36
8 3 0	44	38	117	7 8 0	31	33	95
9 3 0	94	78	120	8 8 0	27	27	99
0 4 0	219	209	105	1 9 0	71	72	98
1 4 0	114	113	100	2 9 0	129	130	100
2 4 0	195	192	102	3 9 0	82	77	106
3 4 0	164	162	101	4 9 0	112	116	96
4 4 0	37	36	102	5 9 0	8	16	52
5 4 0	94	96	98	6 9 0	79	81	97
6 4 0	73	73	100	7 9 0	55	58	95
7 4 0	57	54	107	8 9 0	22	19	112
8 4 0	82	82	100	0 10 0	155	155	100
9 4 0	4	3	119	1 10 0	62	62	99
1 5 0	24	20	117	2 10 0	167	167	100

Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]	Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]				
3	10	0	162	163	100	4	16	0	13	14	98
4	10	0	36	35	104	5	16	0	82	86	95
5	10	0	131	136	96	6	16	0	49	51	96
6	10	0	85	88	96	7	16	0	37	40	93
7	10	0	50	52	96	1	17	0	128	126	102
8	10	0	82	90	92	2	17	0	81	80	102
1	11	0	111	111	100	3	17	0	74	74	100
2	11	0	58	61	96	4	17	0	96	97	99
3	11	0	57	59	95	5	17	0	33	29	113
4	11	0	62	62	101	6	17	0	52	56	92
5	11	0	10	15	71	7	17	0	74	76	97
6	11	0	33	35	94	0	18	0	0	1	0
7	11	0	62	64	96	1	18	0	16	25	64
8	11	0	0	4	0	2	18	0	15	19	77
0	12	0	132	128	103	3	18	0	38	38	101
1	12	0	0	4	0	4	18	0	10	10	98
2	12	0	75	77	97	5	18	0	33	33	100
3	12	0	20	22	92	6	18	0	24	24	101
4	12	0	8	9	87	1	19	0	91	88	103
5	12	0	37	38	98	2	19	0	47	49	96
6	12	0	16	18	88	3	19	0	20	19	107
7	12	0	15	14	105	4	19	0	54	56	98
8	12	0	28	29	96	5	19	0	9	10	88
1	13	0	168	165	101	6	19	0	43	43	101
2	13	0	73	74	99	0	20	0	110	105	104
3	13	0	67	67	100	1	20	0	43	44	98
4	13	0	146	150	97	2	20	0	71	71	99
5	13	0	31	33	94	3	20	0	101	105	96
6	13	0	82	89	92	4	20	0	7	4	166
7	13	0	69	75	92	5	20	0	94	97	97
8	13	0	0	7	0	6	20	0	44	47	93
0	14	0	106	100	106	1	21	0	71	67	106
1	14	0	24	26	95	2	21	0	34	33	103
2	14	0	60	60	99	3	21	0	14	20	68
3	14	0	111	115	97	4	21	0	44	45	96
4	14	0	0	7	0	5	21	0	14	14	101
5	14	0	120	120	100	0	22	0	30	31	99
6	14	0	51	52	98	1	22	0	24	29	82
7	14	0	41	43	95	2	22	0	14	17	83
1	15	0	14	7	209	3	22	0	34	33	103
2	15	0	31	32	96	4	22	0	0	3	0
3	15	0	11	3	341	5	22	0	23	23	99
4	15	0	5	11	45	1	23	0	94	94	99
5	15	0	11	8	150	2	23	0	64	66	97
6	15	0	0	5	0	3	23	0	46	47	99
7	15	0	10	4	281	4	23	0	74	70	105
0	16	0	117	113	103	0	24	0	78	76	103
1	16	0	53	54	97	1	24	0	36	39	93
2	16	0	76	78	97	2	24	0	40	44	92
3	16	0	106	105	101	3	24	0	64	63	103

Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]	Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]
1 25 0	14	10	135	8 5 1	26	24	108
2 25 0	0	1	0	0 6 1	169	165	102
3 25 0	0	2	0	1 6 1	84	83	101
0 26 0	67	62	108	2 6 1	100	98	101
1 26 0	17	21	81	3 6 1	98	98	100
1 1 1	197	195	101	4 6 1	17	18	98
2 1 1	123	121	101	5 6 1	84	86	98
3 1 1	49	45	110	6 6 1	43	42	101
4 1 1	199	155	128	7 6 1	48	47	100
5 1 1	49	36	135	8 6 1	54	57	93
6 1 1	118	90	131	1 7 1	48	48	100
7 1 1	113	89	126	2 7 1	54	53	101
8 1 1	19	16	118	3 7 1	9	6	148
9 1 1	93	76	122	4 7 1	40	39	102
0 2 1	245	242	101	5 7 1	18	16	113
1 2 1	88	87	101	6 7 1	37	37	99
2 2 1	152	149	102	7 7 1	40	41	97
3 2 1	193	188	103	8 7 1	8	3	248
4 2 1	8	4	223	0 8 1	168	163	103
5 2 1	177	151	118	1 8 1	66	66	100
6 2 1	104	84	124	2 8 1	158	158	100
7 2 1	76	63	122	3 8 1	168	168	100
8 2 1	123	101	123	4 8 1	9	10	86
9 2 1	15	11	136	5 8 1	135	141	96
1 3 1	81	82	99	6 8 1	84	85	98
2 3 1	72	71	100	7 8 1	56	59	94
3 3 1	31	31	100	8 8 1	79	86	91
4 3 1	45	45	100	1 9 1	175	175	100
5 3 1	7	9	71	2 9 1	120	121	99
6 3 1	44	42	105	3 9 1	62	62	101
7 3 1	36	31	117	4 9 1	123	123	100
8 3 1	3	9	29	5 9 1	15	17	93
9 3 1	31	26	121	6 9 1	91	95	96
0 4 1	154	152	102	7 9 1	70	75	94
1 4 1	49	49	99	8 9 1	7	17	38
2 4 1	60	60	99	0 10 1	6	11	58
3 4 1	106	107	99	1 10 1	29	28	103
4 4 1	0	2	0	2 10 1	23	23	100
5 4 1	94	93	101	3 10 1	6	8	79
6 4 1	51	52	98	4 10 1	0	8	0
7 4 1	40	37	106	5 10 1	6	3	182
8 4 1	70	67	104	6 10 1	11	9	124
9 4 1	15	9	167	7 10 1	14	7	196
1 5 1	203	204	100	8 10 1	9	6	150
2 5 1	154	153	101	1 11 1	137	134	102
3 5 1	101	100	101	2 11 1	90	88	102
4 5 1	181	183	99	3 11 1	74	75	99
5 5 1	59	58	101	4 11 1	138	139	99
6 5 1	106	109	97	5 11 1	41	44	92
7 5 1	97	101	96	6 11 1	75	77	97

Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]	Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]
7 11 1	67	71	94	2 18 1	91	91	100
8 11 1	15	16	92	3 18 1	101	104	97
0 12 1	221	210	105	4 18 1	17	18	96
1 12 1	72	72	100	5 18 1	92	94	98
2 12 1	119	119	100	6 18 1	44	46	95
3 12 1	130	133	98	1 19 1	92	91	101
4 12 1	24	23	103	2 19 1	63	61	103
5 12 1	122	126	97	3 19 1	56	56	99
6 12 1	53	55	95	4 19 1	82	86	96
7 12 1	53	57	92	5 19 1	23	23	102
8 12 1	76	86	89	6 19 1	51	55	94
1 13 1	54	53	101	0 20 1	6	1	471
2 13 1	18	18	97	1 20 1	0	3	0
3 13 1	39	40	98	2 20 1	0	7	0
4 13 1	58	58	100	3 20 1	0	11	0
5 13 1	0	8	0	4 20 1	4	0	900
6 13 1	22	20	106	5 20 1	9	6	148
7 13 1	13	17	72	6 20 1	0	6	0
0 14 1	94	89	106	1 21 1	96	93	103
1 14 1	20	19	106	2 21 1	70	69	101
2 14 1	78	78	100	3 21 1	41	40	104
3 14 1	92	90	102	4 21 1	72	74	97
4 14 1	0	3	0	5 21 1	13	14	92
5 14 1	79	80	100	0 22 1	101	97	104
6 14 1	40	42	94	1 22 1	34	33	103
7 14 1	24	27	89	2 22 1	77	79	98
1 15 1	163	161	101	3 22 1	79	80	99
2 15 1	108	108	100	4 22 1	10	12	85
3 15 1	57	58	97	5 22 1	70	75	93
4 15 1	125	128	98	1 23 1	27	25	106
5 15 1	14	16	90	2 23 1	14	16	88
6 15 1	85	91	93	3 23 1	0	5	0
7 15 1	71	79	90	4 23 1	20	18	108
0 16 1	83	77	108	0 24 1	67	65	103
1 16 1	11	18	61	1 24 1	27	27	102
2 16 1	79	79	99	2 24 1	46	45	101
3 16 1	70	71	99	3 24 1	49	48	102
4 16 1	15	16	92	1 25 1	85	83	102
5 16 1	58	62	93	2 25 1	55	54	101
6 16 1	33	34	96	3 25 1	38	39	100
7 16 1	23	25	91	0 26 1	49	48	102
1 17 1	46	44	104	1 26 1	11	15	75
2 17 1	24	25	97	0 0 2	170	217	78
3 17 1	23	22	104	1 0 2	111	119	93
4 17 1	52	53	97	2 0 2	144	143	100
5 17 1	11	14	82	3 0 2	245	233	105
6 17 1	22	23	96	4 0 2	62	49	127
7 17 1	23	24	96	5 0 2	238	188	127
0 18 1	153	148	103	6 0 2	95	74	128
1 18 1	58	56	103	7 0 2	98	81	122

Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]	Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]
8 0 2	124	101	123	4 6 2	30	30	99
9 0 2	17	6	284	5 6 2	119	125	96
1 1 2	132	137	96	6 6 2	49	52	95
2 1 2	66	69	97	7 6 2	72	76	94
3 1 2	144	140	102	8 6 2	72	77	94
4 1 2	125	116	107	1 7 2	178	180	99
5 1 2	39	31	123	2 7 2	139	141	99
6 1 2	53	43	121	3 7 2	128	126	101
7 1 2	84	66	127	4 7 2	147	152	97
8 1 2	15	13	120	5 7 2	44	44	101
9 1 2	57	49	118	6 7 2	85	87	98
0 2 2	83	89	93	7 7 2	88	92	95
1 2 2	23	22	106	8 7 2	25	24	101
2 2 2	46	47	97	0 8 2	60	61	99
3 2 2	88	87	101	1 8 2	32	31	101
4 2 2	16	15	110	2 8 2	53	56	94
5 2 2	89	86	103	3 8 2	23	23	101
6 2 2	13	14	94	4 8 2	23	22	101
7 2 2	25	22	112	5 8 2	17	12	135
8 2 2	24	20	119	6 8 2	32	32	102
9 2 2	0	2	0	7 8 2	3	7	38
1 3 2	349	341	102	8 8 2	35	38	91
2 3 2	92	95	97	1 9 2	197	196	100
3 3 2	105	104	101	2 9 2	70	70	99
4 3 2	146	146	100	3 9 2	49	52	96
5 3 2	15	14	110	4 9 2	57	57	100
6 3 2	108	107	101	5 9 2	14	10	142
7 3 2	103	96	108	6 9 2	59	61	96
8 3 2	0	9	0	7 9 2	46	48	95
0 4 2	145	148	97	8 9 2	0	10	0
1 4 2	12	13	97	0 10 2	228	223	102
2 4 2	159	160	99	1 10 2	58	58	99
3 4 2	154	155	100	2 10 2	134	134	100
4 4 2	11	9	120	3 10 2	146	147	100
5 4 2	154	154	100	4 10 2	0	1	0
6 4 2	69	69	99	5 10 2	133	137	97
7 4 2	49	49	100	6 10 2	58	59	98
8 4 2	63	63	100	7 10 2	55	59	94
1 5 2	57	54	105	8 10 2	74	83	90
2 5 2	9	10	92	1 11 2	76	73	104
3 5 2	46	46	100	2 11 2	69	68	102
4 5 2	8	12	66	3 11 2	15	15	103
5 5 2	4	9	39	4 11 2	99	99	99
6 5 2	26	25	102	5 11 2	20	21	96
7 5 2	0	3	0	6 11 2	63	69	92
8 5 2	0	6	0	7 11 2	38	41	93
0 6 2	167	166	101	8 11 2	16	13	121
1 6 2	150	149	101	0 12 2	32	32	100
2 6 2	102	103	99	1 12 2	52	54	97
3 6 2	174	177	98	2 12 2	34	34	99

<b>Index</b>	<b>Fo</b>	<b>Fc</b>	<b>Fo/Fc*100 [%]</b>	<b>Index</b>	<b>Fo</b>	<b>Fc</b>	<b>Fo/Fc*100 [%]</b>				
3	12	2	67	68	97	2	19	2	55	53	104
4	12	2	16	14	117	3	19	2	35	36	99
5	12	2	45	46	99	4	19	2	66	66	99
6	12	2	17	17	102	5	19	2	10	16	65
7	12	2	25	30	85	6	19	2	41	43	97
8	12	2	23	24	96	0	20	2	108	105	102
1	13	2	141	142	100	1	20	2	40	37	107
2	13	2	119	117	102	2	20	2	96	98	99
3	13	2	61	63	96	3	20	2	88	88	100
4	13	2	120	125	96	4	20	2	13	18	71
5	13	2	27	27	100	5	20	2	73	75	98
6	13	2	76	79	96	1	21	2	47	45	105
7	13	2	77	80	96	2	21	2	52	51	102
0	14	2	149	147	101	3	21	2	24	24	102
1	14	2	55	54	103	4	21	2	49	50	99
2	14	2	95	94	101	5	21	2	13	9	137
3	14	2	88	90	98	0	22	2	46	44	104
4	14	2	13	15	81	1	22	2	11	10	111
5	14	2	60	61	98	2	22	2	26	28	94
6	14	2	47	47	99	3	22	2	22	22	99
7	14	2	34	34	99	4	22	2	0	4	0
1	15	2	34	35	97	1	23	2	73	73	101
2	15	2	27	27	100	2	23	2	55	55	100
3	15	2	8	11	73	3	23	2	36	38	94
4	15	2	0	4	0	4	23	2	89	93	96
5	15	2	0	1	0	0	24	2	84	79	107
6	15	2	0	1	0	1	24	2	12	19	63
7	15	2	10	1	1269	2	24	2	49	50	98
0	16	2	143	139	103	3	24	2	51	51	100
1	16	2	28	28	102	1	25	2	0	2	0
2	16	2	83	83	101	2	25	2	12	15	85
3	16	2	87	88	99	0	26	2	70	65	108
4	16	2	8	8	93	1	1	3	137	146	94
5	16	2	89	92	97	2	1	3	100	102	98
6	16	2	41	43	96	3	1	3	48	47	102
7	16	2	31	32	98	4	1	3	152	151	101
1	17	2	102	100	101	5	1	3	38	36	106
2	17	2	83	84	98	6	1	3	94	87	108
3	17	2	30	29	103	7	1	3	94	83	113
4	17	2	117	119	99	8	1	3	17	14	120
5	17	2	32	31	102	0	2	3	161	189	86
6	17	2	79	80	99	1	2	3	50	53	95
0	18	2	60	58	103	2	2	3	146	146	100
1	18	2	15	16	98	3	2	3	164	161	101
2	18	2	24	24	98	4	2	3	13	13	105
3	18	2	13	14	92	5	2	3	142	141	101
4	18	2	0	4	0	6	2	3	86	83	104
5	18	2	12	19	65	7	2	3	57	53	108
6	18	2	0	13	0	8	2	3	104	93	111
1	19	2	55	54	101	1	3	3	59	61	97

Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]	Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]
2 3 3	44	45	96	1 9 3	161	160	101
3 3 3	42	40	103	2 9 3	109	108	101
4 3 3	49	48	101	3 9 3	58	56	103
5 3 3	15	12	128	4 9 3	108	110	98
6 3 3	39	38	101	5 9 3	17	15	111
7 3 3	32	31	102	6 9 3	80	86	93
8 3 3	8	5	161	7 9 3	64	69	93
0 4 3	143	146	98	8 9 3	7	16	46
1 4 3	51	50	104	0 10 3	11	4	264
2 4 3	59	61	97	1 10 3	26	26	102
3 4 3	90	91	99	2 10 3	15	15	97
4 4 3	3	0	673	3 10 3	0	10	0
5 4 3	78	78	100	4 10 3	9	6	144
6 4 3	45	45	99	5 10 3	9	8	107
7 4 3	34	34	100	6 10 3	11	6	189
8 4 3	64	64	100	7 10 3	0	6	0
1 5 3	169	170	99	8 10 3	4	7	58
2 5 3	134	135	99	1 11 3	127	124	102
3 5 3	88	88	100	2 11 3	90	91	99
4 5 3	171	171	100	3 11 3	58	59	99
5 5 3	53	53	100	4 11 3	123	123	100
6 5 3	99	103	96	5 11 3	36	37	97
7 5 3	92	94	98	6 11 3	71	73	97
8 5 3	23	23	98	7 11 3	60	63	95
0 6 3	125	126	100	8 11 3	13	18	71
1 6 3	58	59	99	0 12 3	202	194	104
2 6 3	90	90	100	1 12 3	74	74	101
3 6 3	88	89	99	2 12 3	101	101	99
4 6 3	17	19	94	3 12 3	122	124	98
5 6 3	83	85	97	4 12 3	18	16	114
6 6 3	41	44	94	5 12 3	110	113	97
7 6 3	44	41	106	6 12 3	44	47	93
8 6 3	49	52	95	7 12 3	56	57	98
1 7 3	45	44	102	1 13 3	56	56	101
2 7 3	63	62	101	2 13 3	17	20	87
3 7 3	0	8	0	3 13 3	31	33	95
4 7 3	35	35	102	4 13 3	44	46	97
5 7 3	0	12	0	5 13 3	6	5	111
6 7 3	38	37	102	6 13 3	16	17	95
7 7 3	33	34	98	7 13 3	0	16	0
8 7 3	14	8	174	0 14 3	87	84	104
0 8 3	169	167	101	1 14 3	0	17	0
1 8 3	67	67	101	2 14 3	71	72	99
2 8 3	140	140	100	3 14 3	80	80	100
3 8 3	150	149	101	4 14 3	0	4	0
4 8 3	9	7	119	5 14 3	73	73	100
5 8 3	117	122	96	6 14 3	38	39	96
6 8 3	71	75	95	7 14 3	24	25	96
7 8 3	56	57	98	1 15 3	153	151	101
8 8 3	76	82	92	2 15 3	100	101	99

Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]	Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]
3 15 3	51	52	99	1 24 3	22	24	95
4 15 3	111	114	97	2 24 3	42	42	99
5 15 3	13	13	97	3 24 3	46	46	101
6 15 3	80	84	96	1 25 3	79	77	103
7 15 3	69	73	95	0 0 4	314	365	86
0 16 3	76	75	102	1 0 4	59	69	86
1 16 3	23	24	98	2 0 4	157	166	94
2 16 3	65	65	99	3 0 4	120	124	97
3 16 3	66	68	97	4 0 4	23	24	96
4 16 3	4	11	42	5 0 4	126	126	100
5 16 3	54	56	97	6 0 4	50	50	100
6 16 3	26	28	92	7 0 4	62	58	106
1 17 3	37	37	100	8 0 4	112	101	111
2 17 3	19	19	100	1 1 4	103	117	88
3 17 3	26	25	104	2 1 4	63	63	100
4 17 3	52	53	97	3 1 4	35	36	96
5 17 3	17	14	123	4 1 4	122	122	101
6 17 3	21	22	97	5 1 4	28	28	102
0 18 3	132	130	101	6 1 4	67	67	100
1 18 3	50	49	102	7 1 4	38	37	102
2 18 3	83	84	99	8 1 4	20	16	121
3 18 3	96	97	98	0 2 4	58	66	89
4 18 3	17	17	101	1 2 4	4	2	191
5 18 3	88	91	97	2 2 4	92	93	99
6 18 3	44	45	97	3 2 4	55	55	100
1 19 3	85	87	98	4 2 4	31	30	100
2 19 3	57	57	101	5 2 4	31	30	102
3 19 3	52	52	100	6 2 4	30	29	106
4 19 3	76	77	98	7 2 4	6	5	119
5 19 3	21	20	102	8 2 4	31	31	100
0 20 3	7	2	313	1 3 4	154	160	96
1 20 3	0	6	0	2 3 4	181	181	100
2 20 3	3	9	31	3 3 4	65	64	102
3 20 3	8	9	91	4 3 4	160	159	100
4 20 3	0	2	0	5 3 4	9	11	86
5 20 3	0	8	0	6 3 4	112	113	99
1 21 3	88	86	103	7 3 4	81	85	95
2 21 3	58	59	99	8 3 4	30	31	95
3 21 3	42	43	98	0 4 4	136	147	93
4 21 3	71	72	100	1 4 4	69	70	99
5 21 3	10	15	68	2 4 4	148	145	102
0 22 3	90	85	105	3 4 4	128	129	99
1 22 3	28	28	100	4 4 4	30	28	107
2 22 3	70	73	96	5 4 4	85	87	98
3 22 3	78	75	103	6 4 4	61	63	96
4 22 3	14	12	119	7 4 4	45	46	99
1 23 3	25	23	109	8 4 4	69	71	98
2 23 3	4	14	30	1 5 4	0	8	0
3 23 3	7	6	129	2 5 4	28	28	100
0 24 3	60	57	106	3 5 4	6	0	2007

Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]	Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]
4 5 4	50	50	101	4 11 4	55	55	99
5 5 4	14	8	185	5 11 4	16	13	128
6 5 4	14	13	105	6 11 4	31	33	96
7 5 4	7	9	78	7 11 4	50	54	93
8 5 4	2	0	24500	0 12 4	98	96	102
0 6 4	240	239	100	1 12 4	0	7	0
1 6 4	42	43	98	2 12 4	58	59	99
2 6 4	147	146	101	3 12 4	22	22	100
3 6 4	89	89	100	4 12 4	6	7	97
4 6 4	28	27	104	5 12 4	33	33	99
5 6 4	100	100	100	6 12 4	19	16	117
6 6 4	52	51	101	7 12 4	14	13	107
7 6 4	42	44	96	1 13 4	141	137	102
8 6 4	71	73	97	2 13 4	69	67	103
1 7 4	166	164	101	3 13 4	56	55	101
2 7 4	96	93	103	4 13 4	124	126	99
3 7 4	75	73	103	5 13 4	28	28	101
4 7 4	151	151	100	6 13 4	76	77	98
5 7 4	39	41	97	7 13 4	62	66	95
6 7 4	90	95	95	0 14 4	94	91	103
7 7 4	67	69	97	1 14 4	26	26	103
8 7 4	17	17	101	2 14 4	53	55	98
0 8 4	50	49	102	3 14 4	97	96	101
1 8 4	28	28	101	4 14 4	1	4	29
2 8 4	12	11	115	5 14 4	100	100	100
3 8 4	44	43	104	6 14 4	41	44	94
4 8 4	22	23	94	7 14 4	36	38	96
5 8 4	50	50	100	1 15 4	0	4	0
6 8 4	6	10	61	2 15 4	21	22	96
7 8 4	25	26	94	3 15 4	0	1	0
8 8 4	21	24	89	4 15 4	8	9	82
1 9 4	67	68	98	5 15 4	6	5	104
2 9 4	101	101	100	6 15 4	14	4	336
3 9 4	58	58	100	0 16 4	103	98	105
4 9 4	92	93	99	1 16 4	43	44	98
5 9 4	14	14	101	2 16 4	67	68	99
6 9 4	65	68	96	3 16 4	94	90	105
7 9 4	48	50	96	4 16 4	9	12	75
8 9 4	14	17	82	5 16 4	74	75	98
0 10 4	140	136	103	6 16 4	45	44	102
1 10 4	57	55	103	1 17 4	109	107	102
2 10 4	134	132	102	2 17 4	73	70	105
3 10 4	136	135	101	3 17 4	62	61	101
4 10 4	27	26	103	4 17 4	85	85	99
5 10 4	113	116	98	5 17 4	26	25	104
6 10 4	72	74	97	6 17 4	50	51	98
7 10 4	45	47	95	0 18 4	0	5	0
1 11 4	93	90	103	1 18 4	21	21	101
2 11 4	53	52	102	2 18 4	18	17	103
3 11 4	46	46	100	3 18 4	33	31	104

Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]	Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]
4 18 4	10	8	128	7 3 5	24	23	107
5 18 4	26	27	97	8 3 5	6	10	56
1 19 4	76	74	103	0 4 5	83	90	92
2 19 4	42	42	101	1 4 5	33	34	96
3 19 4	18	19	99	2 4 5	48	48	99
4 19 4	51	50	102	3 4 5	83	83	100
5 19 4	10	9	102	4 4 5	0	1	0
0 20 4	98	91	107	5 4 5	76	78	98
1 20 4	37	37	99	6 4 5	43	42	102
2 20 4	65	64	102	7 4 5	31	31	101
3 20 4	91	90	101	8 4 5	50	53	95
4 20 4	8	2	410	1 5 5	147	152	97
5 20 4	84	84	99	2 5 5	109	108	101
1 21 4	60	57	105	3 5 5	73	74	99
2 21 4	28	29	97	4 5 5	137	135	101
3 21 4	18	18	99	5 5 5	42	42	102
4 21 4	39	40	97	6 5 5	84	86	98
0 22 4	28	27	104	7 5 5	77	82	95
1 22 4	20	24	84	8 5 5	20	20	104
2 22 4	12	16	75	0 6 5	114	121	95
3 22 4	28	29	98	1 6 5	56	57	99
1 23 4	82	81	101	2 6 5	68	68	99
2 23 4	57	56	102	3 6 5	75	73	103
3 23 4	41	41	99	4 6 5	13	10	124
0 24 4	67	65	103	5 6 5	59	63	94
1 24 4	33	32	105	6 6 5	29	31	94
2 24 4	40	39	101	7 6 5	38	39	97
1 1 5	122	138	88	1 7 5	39	39	98
2 1 5	81	89	91	2 7 5	29	28	105
3 1 5	36	38	96	3 7 5	19	19	97
4 1 5	109	110	99	4 7 5	36	35	103
5 1 5	26	25	103	5 7 5	11	14	83
6 1 5	70	69	101	6 7 5	26	27	97
7 1 5	69	70	98	7 7 5	35	35	102
8 1 5	12	14	88	0 8 5	118	117	101
0 2 5	145	164	88	1 8 5	44	44	100
1 2 5	59	68	87	2 8 5	117	115	101
2 2 5	95	100	95	3 8 5	128	127	101
3 2 5	137	139	99	4 8 5	6	11	58
4 2 5	5	1	557	5 8 5	114	115	99
5 2 5	114	115	99	6 8 5	70	70	101
6 2 5	60	61	98	7 8 5	45	47	94
7 2 5	55	55	100	1 9 5	123	122	101
8 2 5	81	82	99	2 9 5	86	86	100
1 3 5	52	58	90	3 9 5	49	48	101
2 3 5	51	53	96	4 9 5	101	99	102
3 3 5	18	15	123	5 9 5	15	16	95
4 3 5	30	31	98	6 9 5	74	75	98
5 3 5	9	6	156	7 9 5	61	61	100
6 3 5	31	33	95	0 10 5	15	13	118

<b>Index</b>	<b>Fo</b>	<b>Fc</b>	<b>Fo/Fc*100 [%]</b>	<b>Index</b>	<b>Fo</b>	<b>Fc</b>	<b>Fo/Fc*100 [%]</b>
1	10	5	17	15	115		
2	10	5	15	15	103		
3	10	5	0	1	0		
4	10	5	0	5	0		
5	10	5	8	2	331		
6	10	5	14	8	180		
7	10	5	8	6	143		
1	11	5	105	102	103		
2	11	5	64	63	102		
3	11	5	63	62	101		
4	11	5	110	109	101		
5	11	5	36	35	103		
6	11	5	60	62	97		
7	11	5	58	59	98		
0	12	5	154	148	104		
1	12	5	47	46	102		
2	12	5	98	96	102		
3	12	5	105	102	102		
4	12	5	23	20	113		
5	12	5	103	103	100		
6	12	5	49	49	101		
7	12	5	38	42	90		
1	13	5	35	34	105		
2	13	5	14	14	100		
3	13	5	29	29	102		
4	13	5	50	48	103		
5	13	5	12	8	160		
6	13	5	17	19	86		
0	14	5	73	70	104		
1	14	5	16	18	91		
2	14	5	60	59	102		
3	14	5	74	70	106		
4	14	5	8	3	252		
5	14	5	62	64	97		
6	14	5	34	33	101		
1	15	5	124	119	104		
2	15	5	79	81	98		
3	15	5	49	48	100		
4	15	5	105	106	99		
5	15	5	16	16	104		
6	15	5	70	74	95		
0	16	5	63	58	108		
1	16	5	0	11	0		
2	16	5	63	64	98		
3	16	5	53	54	98		
4	16	5	9	15	60		
5	16	5	53	51	103		
6	16	5	30	31	96		
1	17	5	40	38	103		
2	17	5	12	24	51		
3	17	5	0	13	0		
4	17	5	37	38	96		
5	17	5	13	9	144		
0	18	5	123	119	104		
1	18	5	43	44	97		
2	18	5	72	74	98		
3	18	5	85	82	103		
4	18	5	11	13	87		
5	18	5	77	74	104		
1	19	5	75	71	105		
2	19	5	51	50	102		
3	19	5	43	43	99		
4	19	5	73	71	103		
0	20	5	12	5	242		
1	20	5	0	1	0		
2	20	5	0	4	0		
3	20	5	5	8	61		
4	20	5	0	1	0		
1	21	5	79	75	106		
2	21	5	61	60	103		
3	21	5	29	28	104		
0	22	5	88	83	106		
1	22	5	31	30	105		
2	22	5	64	63	101		
3	22	5	68	64	105		
1	23	5	22	21	103		
2	23	5	10	14	69		
0	0	6	142	150	95		
1	0	6	71	78	91		
2	0	6	89	97	92		
3	0	6	133	146	91		
4	0	6	25	27	93		
5	0	6	124	126	98		
6	0	6	51	54	95		
7	0	6	58	59	97		
1	1	6	79	89	89		
2	1	6	47	54	86		
3	1	6	67	72	93		
4	1	6	76	78	98		
5	1	6	22	20	108		
6	1	6	37	36	101		
7	1	6	48	48	100		
0	2	6	46	51	91		
1	2	6	8	5	158		
2	2	6	32	33	96		
3	2	6	51	52	98		
4	2	6	9	5	170		
5	2	6	55	55	99		
6	2	6	0	12	0		
7	2	6	15	15	95		

Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]	Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]
1 3 6	172	190	90	6 9 6	46	47	98
2 3 6	71	75	95	7 9 6	37	38	97
3 3 6	63	64	98	0 10 6	144	143	101
4 3 6	106	108	99	1 10 6	40	39	103
5 3 6	15	14	108	2 10 6	100	96	104
6 3 6	79	80	98	3 10 6	108	105	103
7 3 6	72	71	101	4 10 6	8	5	166
0 4 6	103	113	91	5 10 6	101	103	99
1 4 6	23	25	93	6 10 6	46	48	97
2 4 6	90	97	93	1 11 6	58	56	103
3 4 6	99	103	96	2 11 6	46	45	103
4 4 6	7	6	113	3 11 6	5	2	293
5 4 6	102	103	99	4 11 6	75	71	106
6 4 6	49	49	100	5 11 6	12	15	82
7 4 6	39	39	98	6 11 6	51	49	103
1 5 6	18	19	95	0 12 6	28	28	101
2 5 6	8	0	1713	1 12 6	31	31	100
3 5 6	25	25	100	2 12 6	27	27	100
4 5 6	8	2	411	3 12 6	44	45	99
5 5 6	0	4	0	4 12 6	0	9	0
6 5 6	15	14	104	5 12 6	34	33	103
7 5 6	0	3	0	6 12 6	19	14	136
0 6 6	99	109	91	1 13 6	108	102	107
1 6 6	70	76	93	2 13 6	84	79	106
2 6 6	78	77	102	3 13 6	48	48	101
3 6 6	115	114	101	4 13 6	96	95	101
4 6 6	22	20	107	5 13 6	24	21	117
5 6 6	87	90	96	6 13 6	59	61	97
6 6 6	41	42	98	0 14 6	105	98	107
7 6 6	52	53	99	1 14 6	35	34	103
1 7 6	117	121	97	2 14 6	70	67	104
2 7 6	94	93	101	3 14 6	68	68	99
3 7 6	78	79	99	4 14 6	0	12	0
4 7 6	109	109	101	5 14 6	55	53	104
5 7 6	31	31	99	6 14 6	38	37	102
6 7 6	68	68	100	1 15 6	18	21	86
7 7 6	68	69	97	2 15 6	0	13	0
0 8 6	44	43	101	3 15 6	0	4	0
1 8 6	21	22	95	4 15 6	10	3	396
2 8 6	33	33	98	5 15 6	0	0	0
3 8 6	21	22	99	0 16 6	107	99	107
4 8 6	9	12	79	1 16 6	25	23	108
5 8 6	7	14	52	2 16 6	62	61	102
6 8 6	22	21	108	3 16 6	69	67	103
7 8 6	0	8	0	4 16 6	7	6	108
1 9 6	117	113	104	5 16 6	71	69	102
2 9 6	46	47	96	1 17 6	82	77	106
3 9 6	41	39	105	2 17 6	61	61	100
4 9 6	50	51	98	3 17 6	26	27	98
5 9 6	3	11	25	4 17 6	90	88	103

Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]	Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]
5 17 6 23 23	101	3 5 7 54 56	97				
0 18 6 37 36	101	4 5 7 115 114	101				
1 18 6 0 10	0	5 5 7 33 34	97				
2 18 6 0 19	0	6 5 7 74 73	101				
3 18 6 0 13	0	0 6 7 67 71	95				
4 18 6 0 1	0	1 6 7 28 30	94				
1 19 6 46 45	104	2 6 7 53 57	93				
2 19 6 38 41	94	3 6 7 59 59	100				
3 19 6 20 25	80	4 6 7 9 12	72				
4 19 6 51 49	105	5 6 7 60 60	99				
0 20 6 87 81	108	6 6 7 33 33	100				
1 20 6 31 30	104	1 7 7 28 31	92				
2 20 6 75 71	105	2 7 7 40 41	98				
3 20 6 70 68	103	3 7 7 0 4	0				
1 21 6 38 36	107	4 7 7 26 25	102				
2 21 6 39 37	105	5 7 7 4 7	54				
0 22 6 35 33	105	6 7 7 27 26	101				
1 22 6 0 9	0	0 8 7 109 115	95				
1 1 7 82 88	93	1 8 7 43 45	96				
2 1 7 59 64	92	2 8 7 88 88	100				
3 1 7 33 36	92	3 8 7 94 96	99				
4 1 7 96 101	95	4 8 7 3 6	47				
5 1 7 25 24	103	5 8 7 82 81	101				
6 1 7 60 62	97	6 8 7 49 49	99				
7 1 7 56 58	96	1 9 7 101 99	101				
0 2 7 113 117	97	2 9 7 67 67	99				
1 2 7 30 32	94	3 9 7 38 38	101				
2 2 7 89 95	93	4 9 7 77 75	102				
3 2 7 93 101	92	5 9 7 16 12	131				
4 2 7 14 13	113	6 9 7 58 58	101				
5 2 7 93 97	96	0 10 7 10 7	143				
6 2 7 57 59	97	1 10 7 14 13	106				
7 2 7 34 35	96	2 10 7 11 4	260				
1 3 7 34 35	97	3 10 7 10 5	174				
2 3 7 20 23	83	4 10 7 7 3	255				
3 3 7 28 28	101	5 10 7 0 7	0				
4 3 7 34 35	98	6 10 7 0 3	0				
5 3 7 15 10	150	1 11 7 84 84	100				
6 3 7 24 26	95	2 11 7 67 64	103				
7 3 7 22 23	97	3 11 7 36 35	101				
0 4 7 84 90	93	4 11 7 84 80	104				
1 4 7 29 30	96	5 11 7 25 23	107				
2 4 7 41 47	89	6 11 7 53 53	100				
3 4 7 56 58	96	0 12 7 124 123	101				
4 4 7 0 2	0	1 12 7 49 48	102				
5 4 7 51 51	99	2 12 7 70 66	106				
6 4 7 30 30	100	3 12 7 89 85	105				
7 4 7 26 24	106	4 12 7 5 8	66				
1 5 7 101 108	94	5 12 7 79 77	102				
2 5 7 81 85	96	1 13 7 40 38	105				

Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]	Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]
2 13 7	13	16	79	6 2 8	13	16	78
3 13 7	24	18	130	1 3 8	92	97	96
4 13 7	27	27	101	2 3 8	82	90	91
5 13 7	0	3	0	3 3 8	41	43	94
0 14 7	61	60	102	4 3 8	92	98	94
1 14 7	17	14	118	5 3 8	12	12	99
2 14 7	50	48	104	6 3 8	69	70	99
3 14 7	55	53	103	0 4 8	85	82	103
4 14 7	0	3	0	1 4 8	33	35	96
5 14 7	51	51	102	2 4 8	75	80	94
1 15 7	105	102	102	3 4 8	72	77	93
2 15 7	68	68	100	4 4 8	18	16	110
3 15 7	36	35	102	5 4 8	61	62	99
4 15 7	84	79	106	6 4 8	43	42	102
0 16 7	58	53	109	1 5 8	0	1	0
1 16 7	17	21	83	2 5 8	9	7	127
2 16 7	40	40	100	3 5 8	8	4	212
3 16 7	46	47	98	4 5 8	17	18	94
4 16 7	0	5	0	5 5 8	9	2	493
1 17 7	25	25	102	6 5 8	12	5	229
2 17 7	0	12	0	0 6 8	116	122	95
3 17 7	0	19	0	1 6 8	28	31	90
4 17 7	40	38	104	2 6 8	74	77	96
0 18 7	92	86	108	3 6 8	60	62	95
1 18 7	28	32	86	4 6 8	11	13	89
2 18 7	58	59	100	5 6 8	64	65	98
3 18 7	72	69	105	6 6 8	34	33	101
1 19 7	67	62	107	1 7 8	93	97	96
2 19 7	44	40	108	2 7 8	58	61	95
0 20 7	5	2	267	3 7 8	44	45	98
1 20 7	0	5	0	4 7 8	87	92	95
0 0 8	167	164	102	5 7 8	27	25	109
1 0 8	36	36	102	0 8 8	30	29	104
2 0 8	92	93	99	1 8 8	10	12	87
3 0 8	75	83	91	2 8 8	8	6	131
4 0 8	16	15	112	3 8 8	26	25	103
5 0 8	81	86	94	4 8 8	12	8	161
6 0 8	35	39	92	5 8 8	31	31	99
1 1 8	65	64	101	1 9 8	49	50	97
2 1 8	36	36	100	2 9 8	54	57	95
3 1 8	26	27	96	3 9 8	33	31	105
4 1 8	66	71	93	4 9 8	56	54	103
5 1 8	18	17	104	5 9 8	12	10	123
6 1 8	40	42	95	0 10 8	90	93	97
0 2 8	39	38	103	1 10 8	36	38	96
1 2 8	10	7	144	2 10 8	78	77	101
2 2 8	39	41	95	3 10 8	86	84	103
3 2 8	30	32	93	4 10 8	13	13	95
4 2 8	8	13	68	5 10 8	74	74	100
5 2 8	24	22	109	1 11 8	55	55	101

Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]	Index	Fo	Fc	Fo/Fc*100 [%]
2 11 8	36	35	104	5 4 9	46	49	96
3 11 8	25	25	101	1 5 9	90	89	101
4 11 8	42	40	105	2 5 9	60	62	96
5 11 8	7	8	88	3 5 9	41	43	96
0 12 8	48	50	97	4 5 9	77	79	98
1 12 8	6	8	77	5 5 9	21	23	92
2 12 8	31	32	99	0 6 9	65	64	101
3 12 8	21	18	113	1 6 9	30	30	101
4 12 8	0	3	0	2 6 9	39	39	98
1 13 8	87	87	100	3 6 9	42	43	98
2 13 8	49	49	101	4 6 9	9	5	180
3 13 8	34	33	101	5 6 9	36	37	96
4 13 8	81	79	102	1 7 9	25	25	100
0 14 8	66	66	99	2 7 9	20	15	135
1 14 8	22	21	105	3 7 9	12	16	72
2 14 8	40	39	102	4 7 9	25	23	105
3 14 8	66	61	108	0 8 9	71	71	100
4 14 8	0	1	0	1 8 9	28	27	102
1 15 8	10	1	656	2 8 9	62	66	94
2 15 8	0	8	0	3 8 9	72	74	97
3 15 8	0	2	0	4 8 9	12	8	148
0 16 8	68	65	105	1 9 9	67	68	99
1 16 8	26	26	101	2 9 9	48	48	100
2 16 8	48	46	105	3 9 9	30	29	101
3 16 8	59	58	101	4 9 9	59	61	96
1 17 8	70	69	101	0 10 9	8	7	116
2 17 8	45	48	95	1 10 9	7	6	132
0 18 8	0	10	0	2 10 9	0	5	0
1 18 8	0	14	0	3 10 9	0	1	0
1 1 9	83	79	105	4 10 9	7	2	323
2 1 9	53	51	103	1 11 9	60	61	98
3 1 9	26	25	104	2 11 9	38	38	101
4 1 9	61	65	94	3 11 9	39	37	103
5 1 9	16	14	112	0 12 9	85	83	102
0 2 9	100	94	106	1 12 9	26	24	109
1 2 9	41	39	107	2 12 9	61	58	105
2 2 9	59	58	102	3 12 9	63	62	102
3 2 9	77	80	96	1 13 9	17	18	93
4 2 9	0	2	0	2 13 9	0	9	0
5 2 9	66	70	95	3 13 9	19	15	124
1 3 9	32	31	103	0 14 9	46	44	105
2 3 9	28	29	99	1 14 9	13	13	104
3 3 9	7	8	84	2 14 9	34	35	98
4 3 9	19	18	102	1 15 9	70	70	100
5 3 9	0	4	0	0 0 10	96	87	110
0 4 9	54	51	105	1 0 10	43	39	111
1 4 9	20	19	106	2 0 10	59	55	107
2 4 9	33	32	101	3 0 10	78	76	103
3 4 9	48	49	97	4 0 10	12	11	109
4 4 9	0	2	0	1 1 10	54	48	114

<b>Index</b>	<b>Fo</b>	<b>Fc</b>	<b>Fo/Fc*100 [%]</b>
2 1 10	35	33	106
3 1 10	28	29	96
4 1 10	42	42	100
0 2 10	30	28	107
1 2 10	4	1	524
2 2 10	24	19	132
3 2 10	29	26	112
4 2 10	0	1	0
1 3 10	98	90	109
2 3 10	49	47	104
3 3 10	33	33	101
4 3 10	63	64	99
0 4 10	74	66	112
1 4 10	25	21	119
2 4 10	52	50	104
3 4 10	57	56	102
1 5 10	0	4	0
2 5 10	6	3	239
3 5 10	13	11	118
0 6 10	66	60	110
1 6 10	34	32	106
2 6 10	46	46	99
3 6 10	59	59	100
1 7 10	69	67	103
2 7 10	52	51	101
3 7 10	41	40	103
0 8 10	27	25	107
1 8 10	17	12	138
2 8 10	15	16	93
3 8 10	17	15	115
1 9 10	53	52	102
2 9 10	28	26	106
0 10 10	78	75	104
1 10 10	21	21	100
2 10 10	56	55	102
1 11 10	34	34	100
1 1 11	54	48	113
0 2 11	75	63	118
1 2 11	22	18	124
1 3 11	19	18	103
0 4 11	54	47	117
1 4 11	12	15	78