

# Azide und Cyanamide – ähnlich und doch anders

Azides and Cyanamides – Similar and Yet Different

Olaf Reckeweg and Arndt Simon

Max -Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart, Germany

Sonderdruckanforderungen an Dr. O. Reckeweg. Tel.: +49(0)711 689-1640.

Fax: +49(0)711 689-1091. E-mail: olaf.reykjavik@gmx.de

Z. Naturforsch. **58b**, 1097 – 1104 (2003); eingegangen am 11. September 2003

The crystal structures of  $\text{LiN}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $P6_3/mcm$  (No. 193),  $Z = 6$ ; 924.01(13); 560.06(7) pm);  $\text{NH}_4\text{N}_3$  ( $Pmna$  (No. 53),  $Z = 4$ ;  $a = 889.78(18)$ ,  $b = 380.67(8)$ ,  $c = 867.35(17)$  pm);  $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$  ( $Fddd$  (No. 70),  $Z = 8$ ;  $a = 595.4(2)$ ,  $b = 1103.6(5)$ ,  $c = 1133.1(6)$  pm);  $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$  ( $Fddd$  (No. 70),  $Z = 8$ ;  $a = 612.02(9)$ ,  $b = 1154.60(18)$ ,  $c = 1182.62(15)$  pm);  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  ( $P2_1/m$  (No. 11),  $Z = 2$ ;  $a = 544.8(1)$ ,  $b = 439.9(1)$ ,  $c = 961.3(2)$  pm,  $\beta = 99.64(3)^\circ$ ) and  $\text{TiN}_3$  ( $I4/mcm$  (No. 140),  $Z = 2$ ; 618.96(9); 732.71(15) pm) have been either determined for the first time or redetermined by X-ray diffraction on single crystals. The afore mentioned compounds,  $\text{AN}_3$  ( $A = \text{Na, K, Rb, Cs}$ ),  $M(\text{N}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Mg, Zn}$ ) and the cyanamides  $\text{Li}_2\text{CN}_2$ ,  $\text{CdCN}_2$  and  $\text{CuCN}_2$  were investigated by Raman and IR spectroscopy (KBr technique). Structural features and spectroscopic data of azides and cyanamides from this work and from literature are listed and compared.

**Key words:** Azide, Carbodiimide, Cyanamide, Nitridocarbonate, Raman Spectroscopy

## Einleitung

„ $\text{Ca}_{11}\text{N}_8$ “ [1] oder „ $\text{Ba}_9[\text{NbN}_4]_2\text{N}[\text{N}_3]$ “ [2] sind Beispiele für Verbindungen, die aufgrund ihrer ungewöhnlichen und unerwarteten Eigenschaften (Elektronendefizit bzw. thermische Stabilität des Azid-Ions) den Chemiker stutzig machen. Kürzlich wurde gezeigt, daß es sich im ersten Fall um  $\text{Ca}_{11}\text{N}_6(\text{CN}_2)_2$  [3] und im zweiten um  $\text{Ba}_9[\text{NbN}_4]_2\text{O}[\text{CN}_2]$  [4] handelt.

Das Auffinden und die genaue Unterscheidung von Atomen geringer röntgenographischer Streukraft wie H, Li, B, C, N oder O neben solchen mit starkem Streuvermögen stellen oft ein Problem dar. Falls dann ausschließlich auf röntgenographische Daten vertraut wird, kann dieses zu „überraschenden“ Ergebnissen führen (siehe oben). Aus diesem Grund kann es angezeigt sein, ältere röntgenographische Messungen zu überprüfen oder aber auch durch andere analytische Methoden wie z. B. die Raman- und / oder IR-Spektroskopie zu ergänzen, um durch diese neuen Messungen die vorherigen Ergebnisse zu bestätigen, zu verwerfen oder verlässlicher einzuordnen.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Strukturdaten von ionischen Aziden, die aus wässriger Lösung erhalten wurden, röntgenographisch an Einkristallen zu bestimmen, bereits bekannte Daten zu ergänzen und zu überprüfen. Außerdem wurden die charakteristi-

schen Fundamentalschwingungen einiger Azid- und Cyanamid-Verbindungen ermittelt bzw. aus der Literatur zusammengetragen. Diese Daten, welche letztlich die sichere Unterscheidung von „ $\text{Ba}_9[\text{NbN}_4]_2\text{N}[\text{N}_3]$ “ und  $\text{Ba}_9[\text{NbN}_4]_2\text{O}[\text{CN}_2]$  [4] ermöglichten, werden verglichen und diskutiert.

## Experimenteller Teil

Die kommerziell erhaltenen Verbindungen  $\text{NaN}_3$  (Merck, reinst),  $\text{CsN}_3$  (Schuchardt,  $\geq 99\%$ ) und  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  (Schuchardt,  $\geq 98,5\%$ ) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.  $\text{KN}_3$ ,  $\text{RbN}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$  und  $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$  wurden durch die Reaktion des jeweiligen Hydroxids oder Carbonats mit in Diethylether gelöster  $\text{HN}_3$  gewonnen, welche durch Ausschütteln einer mit  $\text{NaN}_3$  versetzten 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten worden war. Einkristalle wurden durch Umkristallisieren aus wenig entgastem Wasser bei  $80^\circ\text{C}$  erhalten.  $\text{LiN}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{N}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$  wurden durch die Reaktion des jeweiligen Sulfats (alle Sulfate: Merck, p. a.) mit  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  dargestellt. Das schwerlösliche  $\text{BaSO}_4$  wurde abfiltriert und die klare wässrige Lösung wiederum bei  $80^\circ\text{C}$  eingeengt, bis sich die ersten Kristalle bildeten. Sowohl  $\text{LiN}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  als auch  $\text{NH}_4\text{N}_3$  sind sehr hygroskopisch, das letztere verflüchtigt sich zudem schon bei Raumtemperatur, während  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$  leicht Kristallwasser verlieren und an Kristallinität einbüßen.  $\text{TiN}_3$  wurde durch Reaktion

Tab. 1. Ergebnisse der Einkristallstrukturuntersuchungen an  $\text{LiN}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiN}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$  und  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ . Die Messungen erfolgten bei  $T = 293(2)$  K auf Stoe IPDS-Diffraktometern mit Graphit-Monochromator mit  $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm), bei  $\text{TiN}_3$  wurde  $\text{Ag-K}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 56.086$  pm) verwendet.

| Verbindung                               | $\text{LiN}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $\text{NH}_4\text{N}_3$                   | $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$           | $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$         | $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$      | $\text{TiN}_3$                  |
|------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Raumgruppe (Nr.), Z                      | $P6_3/mcm$ (193), 6                     | $Pmna$ (53), 4                            | $Fddd$ (70), 8                      | $Fddd$ (70), 8                    | $P2_1/m$ (11), 2               | $I4/mcm$ (140), 4               |
| CSD-Nummer                               | 412254                                  | 412428                                    | 412259                              | 412255                            | 412253                         | 412256                          |
| Gitterkonstanten                         |                                         |                                           |                                     |                                   |                                |                                 |
| $a/\text{pm}$ ;                          | 924.01(13);                             | 889.78(18)                                | 595.4(2);                           | 612.02(9);                        | 544.8(1);                      | 618.96(9);                      |
| $b/\text{pm}$ [ $\beta^\circ$ ]          | 924.01(13);                             | 380.67(8)                                 | 1103.6(5);                          | 1154.60(18);                      | 439.9(1)                       | 618.96(9);                      |
|                                          |                                         |                                           |                                     |                                   | [99.64(3)]                     |                                 |
| $c/\text{pm}$ ;                          | 560.06(7)                               | 867.35(17)                                | 1133.1(6)                           | 1182.62(15)                       | 961.3(2)                       | 732.71(15)                      |
| Berechnete Dichte                        | 1.612 $\text{gcm}^{-3}$                 | 1.358 $\text{gcm}^{-3}$                   | 2.215 $\text{gcm}^{-3}$             | 4.148 $\text{gcm}^{-3}$           | 3.238 $\text{gcm}^{-3}$        | 3.551 $\text{gcm}^{-3}$         |
| Kristallfarbe und -form                  | transparente, farblose Platte           | transparente, farblose Latte              | transparente, farblose Platte       | transparenter, farbloser Polyeder | transparente, farblose Platte  | transparenter, fahlgelber Block |
| Kristallgröße / $\text{mm}^3$            | $0.08 \times 0.15 \times 0.55$          | $0.06 \times 0.08 \times 0.28$            | $0.08 \times 0.12 \times 0.20$      | $0.06 \times 0.07 \times 0.12$    | $0.06 \times 0.12 \times 0.20$ | $0.08 \times 0.10 \times 0.14$  |
| Meßbereich / $2\theta_{\text{max}}$ ;    | $61^\circ$ ; $-13 \rightarrow 12$ ,     | $58.45^\circ$ ; $\pm 12$ ,                | $64.1^\circ$ ; $-8 \rightarrow 6$ , | $67.44^\circ$ ; $\pm 9$ ,         | $67.45^\circ$ ; $\pm 7$ ,      | $50.1^\circ$ ; $\pm 9$ ,        |
| $h, k, l$                                | $\pm 13$ , $-8 \rightarrow 6$           | $-4 \rightarrow 5$ , $-11 \rightarrow 10$ | $\pm 16$ , $-11 \rightarrow 16$     | $\pm 17$ , $-16 \rightarrow 18$   | $\pm 6$ , $\pm 15$             | $\pm 9$ , $\pm 10$              |
| Abstand Detektor-Kristall                | 60 mm                                   | 60 mm                                     | 70 mm                               | 60 mm                             | 60 mm                          | 50 mm                           |
| Winkelinkrement $\Delta\varphi / ^\circ$ | 1                                       | 0.8                                       | 0.8                                 | 0.8                               | 0.8                            | 1.2                             |
| Belichtete Imaging Plates                | 180                                     | 225                                       | 140                                 | 225                               | 225                            | 192                             |
| Belichtungszeit / min                    | 5                                       | 6                                         | 6                                   | 4                                 | 4                              | 15                              |
| Absorptionskorrektur                     | LP                                      | LP                                        | LP, Num. Korrektur (X-SHAPE)        | LP, Num. Korrektur (X-SHAPE)      | LP, Num. Korrektur (X-SHAPE)   | LP, Num. Korrektur (X-SHAPE)    |
| $\mu / \text{mm}^{-1}$                   | 0.14                                    | 0.11                                      | 1.51                                | 12.75                             | 8.60                           | 31.26                           |
| Transmission: min. / max.                | –                                       | –                                         | 0.3019 / 0.8200                     | 0.2196 / 0.3941                   | 0.1116 / 0.2352                | 0.0262 / 0.0829                 |
| Reflexe:                                 |                                         |                                           |                                     |                                   |                                |                                 |
| Gemessen; symm.-unabh.;                  | 3740; 224;                              | 2787; 413;                                | 1551; 325;                          | 2893; 422;                        | 2681; 786;                     | 2217; 155;                      |
| $F_0 > 4\sigma(F_0)$                     | 210                                     | 295                                       | 274                                 | 384                               | 776                            | 106                             |
| $R_{\text{int}}$                         | 0.0804                                  | 0.0966                                    | 0.1237                              | 0.0986                            | 0.0322                         | 0.0629                          |
| Verfeinerte Parameter                    | 23                                      | 34                                        | 19                                  | 19                                | 44                             | 10                              |
| $R1; wR2$ ;                              | 0.040; 0.077;                           | 0.059; 0.169;                             | 0.038; 0.093;                       | 0.025; 0.045;                     | 0.030; 0.097;                  | 0.029; 0.052;                   |
| GooF (alle Refl.)                        | 1.22                                    | 1.22                                      | 1.12                                | 1.10                              | 1.47                           | 1.06                            |
| Max. Shift / esd,                        | < 0.0005                                | < 0.0005                                  | < 0.0005                            | < 0.0005                          | < 0.0005                       | < 0.0005                        |
| letzter Verfeinerungszyklus              |                                         |                                           |                                     |                                   |                                |                                 |
| Restelektronendichte:                    | 0.11; $-0.15$                           | 0.21; $-0.19$                             | 0.62; $-0.61$                       | 0.57; $-0.84$                     | 1.84; $-2.14$                  | 1.03; $-0.80$                   |
| max; min ( $\text{e}^-/\text{\AA}^3$ )   | 71 pm zu O                              | 93 pm zu N3                               | 104 pm zu Ca                        | 105 pm zu Sr                      | 105 pm zu Ba                   | 100 pm zu Ti                    |

verdünnter, wäßriger Lösungen von  $\text{NaN}_3$  und TIF (Merck, reinst) gewonnen.

Kristalle und Pulver der untersuchten Verbindungen sind farblos,  $\text{TiN}_3$  weist als Pulver und als Kristall eine gelbliche Färbung auf. Die untersuchten Azide sind gegen Schlag oder gelindes, trockenes Erhitzen (bis ca.  $100^\circ\text{C}$ ) nicht empfindlich.

**Vorsicht:** Bei dem Versuch,  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$  durch die Reaktion von 620 mg  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (Merck, p. a.) mit 270 mg  $\text{NaN}_3$ , welche je in 2.5 ml entgastem Wasser bei Raumtemperatur gelöst waren, darzustellen, formte sich etwa zwei Minuten nach dem Mischen der Lösung ein milchiger Niederschlag. Trotz Lichtausschluß explodierte die noch in der Lösung befindliche Probe nach etwa 30 Minuten.

$\text{Li}_2\text{CN}_2$  (M. Sc. R. Srinivasan; Universität Tübingen) war laut Röntgenpulverdiagramm einphasig. 617 mg  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (246 mg  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (Merck, p. a.)) wurden in je 10 ml deionisiertem Wasser mit einer Lösung von jeweils 84 mg  $\text{H}_2\text{CN}_2$  (Aldrich, > 99 %, vor Gebrauch

umkristallisiert aus absolutem Ethanol) und 160 mg NaOH (Merck, p. a.) in 10 ml deionisiertem Wasser versetzt. Dabei fiel  $\text{CdCN}_2$  ( $\text{CuCN}_2$ ) als farbloser (schwarzer), gallertartiger Feststoff aus, welcher abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet wurde. Als Nebenprodukte der an Luft durchgeführten Filtration fielen auch carbonathaltige Verbindungen an, wie sowohl in den optischen Spektren als auch im Pulverdiffraktogramm zu erkennen war.  $\text{CuCN}_2$  setzte bei der Filtration und beim Waschen mit Alkohol Gasbläschen frei. Das Pulverdiagramm zeigte einen starken Untergrund, der auf das Vorhandensein von amorphem Material schließen läßt. Die optischen Spektren belegen aber die Existenz des  $\text{CN}_2$ -Ions.

#### Röntgengraphische und spektroskopische Untersuchungen

Röntgen-Pulverdiffraktogramme von allen untersuchten Verbindungen wurden mit einem Stoe-Pulverdiffraktometer aufgenommen, um die Identität und die röntgenographische

| Verbindung                              | Atom | Wyckoff-Lage | $x/a$       | $y/b$       | $z/c$       | $U_{eq}/\text{pm}^2$ |
|-----------------------------------------|------|--------------|-------------|-------------|-------------|----------------------|
| $\text{LiN}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Li1  | 2b           | 0           | 0           | 0           | 354(11)              |
|                                         | Li2  | 4d           | $1/3$       | $2/3$       | 0           | 337(8)               |
|                                         | N1   | 6g           | 0.40873(14) | x           | $1/4$       | 253(5)               |
|                                         | N2   | 12j          | 0.33280(15) | 0.47916(15) | $1/4$       | 399(5)               |
|                                         | O    | 6g           | 0.17873(15) | 0           | $1/4$       | 340(5)               |
|                                         | H    | 12j          | 0.1960(30)  | −0.0789(35) | $1/4$       | 381(45)              |
| $\text{NH}_4\text{N}_3$                 | N1   | 2a           | 0           | 0           | 0           | 297(7)               |
|                                         | N2   | 4e           | 0.1309(3)   | 0           | 0           | 427(8)               |
|                                         | N3   | 2b           | $1/2$       | 0           | 0           | 304(8)               |
|                                         | N4   | 4h           | $1/2$       | 0.1100(8)   | 0.1266(3)   | 411(8)               |
|                                         | N5   | 4g           | $1/4$       | 0.5444(8)   | $1/4$       | 335(7)               |
|                                         | H1   | 8i           | 0.2885(35)  | 0.7219(85)  | 0.3238(33)  | 517(76)              |
| $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$               | H2   | 8i           | 0.3092(33)  | 0.3940(81)  | 0.2176(35)  | 466(77)              |
|                                         | Ca   | 8b           | $1/8$       | $1/8$       | $5/8$       | 139(3)               |
|                                         | N1   | 16g          | $1/8$       | $1/8$       | 0.99897(20) | 159(4)               |
| $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$               | N2   | 32h          | 0.02778(27) | 0.44250(15) | 0.25092(19) | 213(4)               |
|                                         | Sr   | 8b           | $1/8$       | $1/8$       | $5/8$       | 138(1)               |
|                                         | N1   | 16g          | $1/8$       | $1/8$       | 0.99960(21) | 176(4)               |
| $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$               | N2   | 32h          | 0.02217(25) | 0.44006(14) | 0.25092(20) | 236(3)               |
|                                         | Ba   | 2e           | 0.32882(4)  | $1/4$       | 0.78207(2)  | 191(3)               |
|                                         | N1   | 2e           | 0.2743(17)  | $3/4$       | 0.5831(7)   | 350(13)              |
|                                         | N2   | 2e           | 0.2412(11)  | $3/4$       | 0.4589(5)   | 247(8)               |
|                                         | N3   | 2e           | 0.2114(12)  | $3/4$       | 0.3358(5)   | 311(10)              |
|                                         | N4   | 2e           | 0.0621(12)  | $3/4$       | 0.8822(7)   | 273(10)              |
|                                         | N5   | 2e           | 0.8510(9)   | $3/4$       | 0.8921(4)   | 200(7)               |
| $\text{TiN}_3$                          | N6   | 2e           | 0.6389(11)  | $3/4$       | 0.9044(5)   | 246(8)               |
|                                         | Ti   | 4a           | 0           | 0           | $1/4$       | 363(2)               |
|                                         | N1   | 4d           | $1/2$       | 0           | 0           | 368(25)              |
|                                         | N2   | 8h           | 0.3650(16)  | $1/2-x$     | 0           | 556(39)              |

Tab. 2. Strukturdaten und äquivalente Auslenkungsparameter<sup>1)</sup> der mit Einkristall-Methoden untersuchten Verbindungen.

<sup>1)</sup>  $U_{eq}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors,  $U_{ij}$  ist definiert als  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^*)]$ .

Reinheit der Produkte zu bestätigen. Mit dem Programm WinXPOW [5] wurden die so erhaltenen Reflexe der untersuchten Verbindungen indiziert und die Gitterkonstanten verfeinert, die im Rahmen der Standardabweichung den jeweiligen Literaturwerten entsprechen. Aufgrund der schlechten Kristallinität der Verbindungen  $M(\text{N}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Mg}, \text{Zn}$ ) konnten die Gitterkonstanten aus dem jeweiligen Röntgen-Pulverdiffraktogramm nicht verlässlich bestimmt werden.

Von in Markröhrchen eingeschmolzenen Einkristallen der Verbindungen  $\text{LiN}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{N}_3$ ,  $\text{TiN}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$  und  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  wurden auf Stoe IPDS-Einkristalldiffraktometern Intensitätsdatensätze gemessen und mit der dazugehörigen Software [6] bearbeitet. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit dem SHELXTL-Paket [7]. Meßparameter, ermittelte Atomkoordinaten sowie ausgesuchte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 1 und 2 gezeigt.

Raman-Untersuchungen wurden an den röntgenographisch untersuchten Einkristallen oder Pulvern auf einem Mikroskop-Laser-Raman-Spektrometer (Jobin Yvon, 4 mW Leistung, HeNe-Laser mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 632.817 \text{ nm}$ , Objektiv: 20–50× Vergrößerung, 8–2000 s Akkumulationszeitraum) durchgeführt, nachdem die röntgenographisch untersuchten Proben in

dünnwandige Quarzglas kapillaren überführt worden waren. IR-Messungen im Bereich von 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  erfolgten mit Hilfe eines Bruker IFS66-Spektrometers an Pulvern, die in KBr (1–5 mg Probe zu 500 mg KBr) zu Pillen verpreßt wurden.

$\text{NH}_4\text{N}_3$ : Raman:  $\nu = 203, 240, 1248, 1292, 1306, 1330, 1346, 1444, 2800, 3002 \text{ cm}^{-1}$ ; IR (KBr):  $\nu = 626, 651, 662, 1415, 2036, 2869, 3011, 3142 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\beta\text{-NaN}_3$ : Raman:  $\nu = 180, 1269, 1360, 1365 \text{ cm}^{-1}$ ; IR (KBr):  $\nu = 637, 642, 2037, 3300, 3380 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{KN}_3$ : Raman:  $\nu = 152, 1271, 1342, 1354 \text{ cm}^{-1}$ ; IR (KBr):  $\nu = 642, 649, 668, 708, 1997, 2022, 2035, 3285, 3356 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{RbN}_3$ : Raman:  $\nu = 141, 160, 176, 1265, 1335, 1347 \text{ cm}^{-1}$ ; IR (KBr):  $\nu = 620, 638, 640, 690, 2024, 2037, 3267, 3339 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{CsN}_3$ : Raman:  $\nu = 160, 170, 181, 1256, 1329, 1339 \text{ cm}^{-1}$ ; IR (KBr):  $\nu = 617, 636, 649, 1998, 2021, 2025, 3284, 3356 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{TiN}_3$ : Raman:  $\nu = 175, 1239, 1323, 1333 \text{ cm}^{-1}$ ; IR (KBr):  $\nu = 626, 632, 645, 2016, 2103, 3263 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ : Raman:  $\nu = 159, 175, 187, 210, 229, 260, 637, 651, 656, 1271, 1379, 2031 \text{ cm}^{-1}$ ; IR (KBr):  $\nu = 636, 1384, 2101, 2114, 2166, 3410 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ : Raman:  $\nu = 148, 153, 165, 181, 202, 230, 634, 645, 649, 1265, 1371, 2032 \text{ cm}^{-1}$ ; IR (KBr):  $\nu = 635, 2036, 2112, 3301, 3404 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ : Raman:  $\nu = 153, 163, 193, 207, 637, 651, 1252, 1264, 1293, 1347, 1363, 2018, 2059 \text{ cm}^{-1}$ ; IR (KBr):  $\nu = 628, 634, 647, 1361, 2069,$

Tab. 3. Fundamentalschwingungen  $\text{N}_3^-$ -Ions in verschiedenen anorganischen Verbindungen. Nur kursiv gedruckte Daten sind den zitierten Literaturstellen entnommen, fett gedruckte zeigen – falls angegeben – die jeweils intensivste Bande an. Für  $\nu_s$  werden Raman-Daten verwendet, für  $\nu_{as}$  und  $\delta$  IR-Daten (KBr-Technik). N-Atome sind bezeichnet in der Sequenz (M –  $\alpha$  –  $\beta$  –  $\gamma$ ).

| Verbindung                                             | $\nu_s/\text{cm}^{-1}$      | $\nu_{as}/\text{cm}^{-1}$                      | $\delta/\text{cm}^{-1}$                                    | $d(\alpha - \beta / \beta - \gamma)/\text{pm}$           | $\angle(\alpha - \beta - \gamma)$ | Lit.             |
|--------------------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------|
| $\text{NH}_4\text{N}_3$                                | 1330/ <b>1346</b>           | 2036                                           | <b>626</b> /651                                            | 116.5/116.5<br>117.5/117.5                               | 180<br>180                        | [8]              |
| $\text{LiN}_3$                                         | 1369                        | 2092                                           | 635                                                        | 116.2/116.2                                              | 180                               | [9]              |
| $\alpha\text{-NaN}_3$                                  | ?                           | ?                                              | ?                                                          | 116.7/116.7                                              | 180                               | [9]              |
| $\beta\text{-NaN}_3$                                   | <b>1360</b> /1365           | 2037                                           | 642/ <b>637</b>                                            | 117.3/117.3                                              | 180                               | [9–12]           |
| $\text{KN}_3$                                          | <b>1342</b> /1354           | 2035                                           | 642/ <b>649</b>                                            | 117.4/117.4                                              | 180                               | [10–11, 13]      |
| $\text{RbN}_3$                                         | <b>1335</b> /1347           | <b>2037</b> /2024                              | 620/638/ <b>640</b>                                        | 117.3/117.3                                              | 180                               | [13–14]          |
| $\text{CsN}_3$                                         | <b>1329</b> /1339           | 2025/ <b>2021</b>                              | 617/ <b>636</b> /649                                       | 116.6/116.6                                              | 180                               | [11, 13–14]      |
| $\text{Be}(\text{N}_3)_2$                              | 1255/1263/1273              | 2127/2147                                      | ?                                                          | ?                                                        | ?                                 | [15, 16]         |
| $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$                              | ?                           | 2204                                           | 653                                                        | ?                                                        | ?                                 | [15]             |
| $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$                              | 1379                        | 2166/ <b>2114</b> /2101                        | 636                                                        | 117.6/117.6                                              | 177.9                             | [17]             |
| $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$                              | 1371                        | 2112                                           | 635                                                        | 117.4/117.4                                              | 178.5                             | [17–18]          |
| $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$                              | 1347/ <b>1363</b>           | 2123/ <b>2087</b> /2069                        | 628/ <b>634</b> /647                                       | 117.7/116.8<br>117.0/118.1                               | 179.2<br>178.9                    | [19]             |
| $\text{CuN}_3$                                         | 1329                        | <b>2024</b> /2070                              | 553/582/ <b>596</b>                                        | 117.3/117.3                                              | 180                               | [20, 21]         |
| $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$                              | 1260/1303                   | 2057/ <b>2086</b><br><b>2129</b> / <b>2142</b> | 572/582/ <b>686</b>                                        | 121.5/113.3<br>120.5/109.4                               | 178.5<br>177.2                    | [21, 22]         |
| $\text{AgN}_3$                                         | 1338                        | 1975/ <b>2000</b>                              | 599/618/ <b>630</b> /633                                   | 118.8/118.8                                              | 180                               | [21, 23]         |
| $\beta\text{-Zn}(\text{N}_3)_2$                        | 1324                        | 2024/2146                                      | 616/626                                                    | ?                                                        | ?                                 | [24]             |
| $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$                              | 1345                        | ?                                              | ?                                                          | ?                                                        | ?                                 | [25]             |
| $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$                              | <b>1275</b> /1285           | <b>2045</b> /2090                              | 575/583/667/ <b>675</b>                                    | 119/112<br>119/119                                       | 171<br>176                        | [26]             |
| $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$                            | 1317                        | 2080                                           | 585/641                                                    | ?                                                        | ?                                 | [26]             |
| $\text{TiN}_3$                                         | <b>1323</b> /1333           | <b>2103</b>                                    | 626/ <b>632</b> /645/652                                   | 116.0/116.0                                              | 180                               | [11, 13, 21, 27] |
| $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$                              | 1328<br><b>1338</b><br>1345 | <b>2000</b> /2039/2115                         | <b>601</b> /606/609<br>613/623/631<br>633/ <b>648</b> /651 | 116.6/116.6<br>118.1/116.0<br>117.2/116.7<br>119.1/114.9 | 177.9<br>178.2<br>179.2<br>178.3  | [21, 28]         |
| $\text{LiN}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$                | 1369                        | 2148                                           | 643                                                        | 117.1/117.1                                              | 177.5                             | [29]             |
| $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{N}_3)_2$        | ?                           | ?                                              | ?                                                          | 117.0/117.0                                              | 180                               | [30]             |
| $\text{Mg}(\text{N}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ | 1352                        | 2170                                           | 633                                                        | ?                                                        | ?                                 |                  |
| $\text{Zn}(\text{N}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ | 1320/ <b>1338</b>           | 2093/ <b>2163</b>                              | <b>621</b>                                                 | 119.9/115.4<br>119.8/115.3                               | 178.6<br>177.3                    | [31]             |
| $\text{H-N=N=N}$                                       | 1275                        | 2155                                           | ?                                                          | 124.3/113.4                                              | 171.3                             | [32, 33]         |

2087, 2123, 3356, 3402  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$ : Raman:  $\nu = 1049$ , 1345  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{LiN}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : Raman:  $\nu = 140$ , 162, 196, 241, 647, 1263, 1369, 1646, 2052  $\text{cm}^{-1}$ ; IR (KBr):  $\nu = 643$ , 1384, 1631, 2022, 2036, 2093, 2148  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ : Raman:  $\nu = 631$ , 1352  $\text{cm}^{-1}$ ; IR (KBr):  $\nu = 562$ , 633, 1356, 2170  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ : Raman:  $\nu = 452$ , 637, 1320, 1338  $\text{cm}^{-1}$ ; IR (KBr):  $\nu = 621$ , 2093, 2163  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Li}_2\text{CN}_2$ : Raman:  $\nu = 282$ , 1275, 1397  $\text{cm}^{-1}$ ; IR (KBr):  $\nu = 575$ , 653, 1163, 1192, 2152  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{CuCN}_2$ : Raman:  $\nu = 288$ , 405, 598, 1079, 1212, 2061  $\text{cm}^{-1}$ ; IR (KBr):  $\nu = 561$ , 596, 665, 686, 1044, 1354, 2025  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{CdCN}_2$ : Raman:  $\nu = 671$ , 1053, 1264, 1359  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{NCN}$ : Raman:  $\nu = 437$ , 1152, 1560, 2211, 3108, 3234  $\text{cm}^{-1}$ .

Ausgesuchte Werte der von uns ermittelten spektroskopischen und strukturellen Daten sowie die entsprechenden Literaturwerte von weiteren Verbindungen und aus älteren Quellen zeigen Tabelle 3 und 4.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Strukturen von Aziden wurden bereits ausführlich beschrieben [62] und die Verbindungen  $\text{LiN}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{N}_3$ ,  $\text{M}(\text{N}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  und  $\text{Ba}$ ) und  $\text{TiN}_3$ , welche in der vorliegenden Arbeit anhand von Einkristalldaten strukturell befriedigend charakterisiert worden sind, waren auch Gegenstand der früheren Beschreibung. An dieser Stelle sollen deswegen nur auf die ermittelten Unterschiede eingegangen werden und die Topologie der Azid-Moleküle diskutiert werden.

Die Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$  war an einem Pulver vorgenommen worden und wies Unstimmigkeiten auf [17]. Unsere Daten bestätigen und präzisieren das bereits berichtete Modell. Die Einkri-

Tab. 4. Fundamentalschwingungen  $\text{CN}_2^{2-}$ -Ions in verschiedenen anorganischen Verbindungen. Nur kursiv gedruckte Daten sind den zitierten Literaturstellen entnommen, fett gedruckte zeigen – falls angegeben – die jeweils intensivste Bande an. Für  $\nu_s$  werden Raman-Daten verwendet, für  $\nu_{as}$  und  $\delta$  IR-Daten (KBr-Technik). NCN-Atome sind bezeichnet in der Sequenz (M- $\alpha$  –  $\beta$  –  $\gamma$ ).

| Verbindung                                         | $\nu_s/\text{cm}^{-1}$ | $\nu_{as}/\text{cm}^{-1}$ | $\delta/\text{cm}^{-1}$ | $d(\alpha - \beta / \beta - \gamma)/\text{pm}$ | $\angle(\alpha - \beta - \gamma)$ | Lit.              |
|----------------------------------------------------|------------------------|---------------------------|-------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------|
| $\text{Li}_2\text{CN}_2$                           | 1275                   | 2152                      | 575/ <b>653</b>         | 123.0                                          | 180                               | [34]              |
| $\text{Na}_2\text{CN}_2$                           | 1242                   | 2008                      | 662/672                 | 123.6                                          | 180                               | [35]              |
| $\text{K}_2\text{CN}_2$                            | 1225                   | 1945                      | 670                     | 123.4                                          | 180                               | [36, 37]          |
| $\text{Rb}_2\text{CN}_2$                           | 1214/ <b>1227</b>      | 1936                      | 665                     | ?                                              | ?                                 | [38]              |
| $\text{Cs}_2\text{CN}_2$                           | ?                      | 1921                      | 653                     | ?                                              | ?                                 | [38]              |
| $\text{MgCN}_2$                                    | 1301                   | 2114                      | 681                     | 124.8                                          | 180                               | [39]              |
| $\text{CaCN}_2$                                    | 1271                   | 2033                      | 670                     | 122.4                                          | 180                               | [3, 40]           |
| $\alpha$ - $\text{SrCN}_2$                         | 1251                   | <b>1989/2023</b>          | <b>663/677</b>          | 122.8/122.2                                    | 178.8                             | [39]              |
| $\beta$ - $\text{SrCN}_2$                          | ??                     | 1986                      | 665/677                 | 123.7                                          | 180                               | [41]              |
| $\text{EuCN}_2$                                    | 1244                   | <b>1969/2087</b>          | <b>655/666</b>          | 121.5/122.9                                    | 177.4                             | [42]              |
| $\text{BaCN}_2$                                    | 1238                   | 1947                      | <b>662/673</b>          | 119.2                                          | 177.2                             | [39]              |
| $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$                         | ?                      | 2174                      | ?                       | 110                                            | 180                               | [43]              |
| $\text{Si}_2(\text{CN}_2)_2$                       | ?                      | 2170                      | ?                       | ?                                              | ?                                 | [43]              |
| $\text{CuCN}_2$                                    | 1212                   | 2025                      | 561/596/ <b>665/686</b> | ?                                              | ?                                 | [44]              |
| $\text{Ag}_2\text{CN}_2$                           | 1191                   | 1980                      | 633                     | 126.6/119.4                                    | 177.1                             | [44, 45]          |
| $\text{ZnCN}_2$                                    | 1293                   | 2048                      | <b>677/694</b>          | 122.5/122.5                                    | 176.3                             | [38, 46]          |
| $\text{CdCN}_2$                                    | 1264                   | 2071/ <b>2113</b>         | <b>655/668</b>          | 136/104                                        | 180                               | [47]              |
| $\text{Hg}_2\text{CN}_2$                           | 1270/1320              | 2075                      | 647                     | ?                                              | ?                                 | [48]              |
| $\text{HgCN}_2(\text{I})$                          | 1214                   | <b>1942/2036</b>          | <b>653/666</b>          | 122.8/121.6                                    | 172.4                             | [48 – 49]         |
| $\text{HgCN}_2(\text{I})$                          | 1219                   | 1948/2031                 | 616                     | ?                                              | ?                                 | [50]              |
| $\text{HgCN}_2(\text{II})$                         | 1219                   | 1949/2097                 | 616                     | 112.0/135.3                                    | 160.7                             | [50]              |
| $\text{In}_{2,24}(\text{CN}_2)_3$                  | ?                      | ?                         | ?                       | 120.8                                          | 178.5                             | [51]              |
| $\text{NaIn}(\text{CN}_2)_2$                       | ?                      | ?                         | ?                       | 122/124                                        | 177                               | [51]              |
| $\text{PbCN}_2$                                    | <b>1216/1306</b>       | 1950/1995                 | <b>628/641</b>          | 130/116                                        | 176                               | [36, 44, 52 – 53] |
| $\text{Ca}_4\text{N}_2\text{CN}_2$                 | 1228                   | 1988                      | 647/ <b>672</b>         | 121.9/124.1                                    | 179.7                             | [3]               |
| $\text{Sr}_4\text{N}_2\text{CN}_2$                 | ?                      | <b>1964/2104</b>          | 639/ <b>675</b>         | 123.5                                          | 180                               | [54]              |
| $\text{Ca}_{11}\text{N}_6(\text{CN}_2)_2$          | 1263                   | 2008                      | <b>646/652</b>          | 121.6/123.6                                    | 180                               | [3]               |
| $\text{Ba}_2\text{Na}(\text{CN}_2)(\text{CN})_3$   | 1259                   | 1971                      | 670                     | 122.3/123.3                                    | 180                               | [55]              |
| $\text{Sr}_2(\text{CN}_2)(\text{CN})_2$            | ?                      | 1979                      | 667/ <b>687</b>         | 124.0                                          | 180                               | [56]              |
| $\text{Ba}_2(\text{CN}_2)(\text{CN})_2$            | 1246                   | 2002                      | <b>659/667</b>          | 123.1                                          | 180                               | [56]              |
| $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$                 | 1240                   | 1951                      | 670                     | 128                                            | 180                               | [57]              |
| $\text{La}_2\text{Cl}(\text{CN}_2)\text{N}$        | 1090                   | 2085                      | ?                       | 123.4/123.4                                    | 180                               | [58]              |
| $\text{Hg}_2(\text{CN}_2)\text{Cl}_2$              | ?                      | ?                         | ?                       | 122/124                                        | 177.2                             | [59]              |
| $\text{Hg}_3(\text{CN}_2)_2\text{Cl}_2$            | ?                      | ?                         | ?                       | 113/128                                        | 174                               | [59]              |
|                                                    |                        |                           |                         | 120/123                                        | 175                               |                   |
| $\text{Ti}_2\text{CN}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 1299                   | 1852                      | 631                     | 117.3/117.3                                    | 180                               | [36, 38, 48]      |
|                                                    |                        |                           |                         | 121/119                                        | 164                               |                   |
| $\text{K}_5(\text{CN}_2)_2\text{H}$                | ?                      | ?                         | ?                       | 122.5                                          | 179.9                             | [60]              |
| $\text{Ba}_9[\text{NbN}_4]_2\text{O}[\text{CN}_2]$ | 1234                   | ?                         | <b>632/658/668</b>      | 121.4/125.4                                    | 171.8                             | [4]               |
| $\text{H}_2\text{N-C}\equiv\text{N}$               | 1152                   | <b>2218/2270</b>          | 604                     | 131.5/115.2                                    | 178.1                             | [38, 61]          |

stallstruktur von  $\text{LiN}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  war bereits bestimmt worden [29], doch während die Raumgruppe und die Gitterkonstanten korrekt mitgeteilt wurden, wurden die Atomkoordinaten nicht publiziert.

Nach der bereits strukturell charakterisierten Verbindung  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{N}_3)_2$  [30] wurde erstmals ein weiteres Hydrat,  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ , dargestellt und ebenso wie  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$  [31] Raman- und IR-spektroskopisch charakterisiert. Anhand der Röntgen-Pulverdiagramme der beiden Verbindungen konnte

auf Isotypie geschlossen werden. Der Versuch einer Bestimmung der Gitterkonstanten lieferte in beiden Fällen keine verlässlichen Resultate aufgrund der schlechten Kristallinität. Die durch Kristallwasserabgabe bedingte Labilität ist bereits von Erdalkalimetallazidhydraten bekannt [30 – 31, 63 – 65].

Wie schon früher berichtet [62], weisen die sogenannten ionischen Azide eine fast ideale  $D_{\infty h}$ -Symmetrie auf (stärkste Abweichung von der Linearität:  $< 3^\circ$ ) und ein sehr eng begrenztes Spektrum

von N-N-Abständen, die von 115,3 bis 119,8 pm (Tabelle 3) reichen. Bei koordinativ gebundenen Aziden weicht dieses Kriterium etwas auf. So liegen in der Struktur von  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$  [22] die N-N-Abstände zwischen 109,4 und 120,5 pm und die Winkelung des Azid-Ions im  $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$  [26] bei  $171^\circ$ . Dies kommt auch im schwingungsspektroskopischen Verhalten zum Ausdruck, wobei sich die symmetrischen Streckschwingungen im Bereich von  $1317\text{--}1379\text{ cm}^{-1}$  befinden. Als Ausnahme sind hier wiederum  $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$  ( $\nu_s = 1275/1285\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{Be}(\text{N}_3)_2$  ( $\nu_s = 1255/1263/1273\text{ cm}^{-1}$ ) [15, 16] zu nennen. Die bekannten asymmetrischen Streck- und die Deformationsschwingungen liegen für Azide eng zusammen ( $1975 < \nu_s < 2170$  bzw.  $575 < \delta < 686$ ).

Bei den  $\text{CN}_2^{2-}$ -Verbindungen kann eine analoge Einteilung erfolgen in Substanzen mit Carbodiimid- (Dinitridocarbonaten) oder Cyanamid-Konfiguration [50, 59]. Die Carbodiimid-Form weist zwei symmetrische Doppelbindungen auf,  $(\text{N}=\text{C}=\text{N})^{2-}$ , während die Cyanamid-Konfiguration,  $(\text{N}\equiv\text{C}-\text{N})^{2-}$ , die deprotonierte Form des  $\text{H}_2\text{NCN}$ -Moleküles darstellt. Die Verbindung  $\text{H}_2\text{NCN}$  liegt in eben dieser Form im Kristall vor [61]. Bei Verbindungen, welche die Carbodiimid-Konfiguration beinhalten, weicht diese Einheit um maximal  $4^\circ$  von der Linearität ab (Ausnahme:  $\text{Ba}_9[\text{NbN}_4]_2\text{O}[\text{CN}_2]$  mit einem Winkel von  $171.8^\circ$  [4]), die C=N-Bindungslängen liegen zwischen 119,2 und 128 pm. Die unter hohem Druck dargestellten Verbindungen  $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$  und  $\text{Si}_2(\text{CN}_2)_2$  weisen mit  $d(\text{C}=\text{N}) = 110\text{ pm}$  [43] allerdings einen deutlich abweichenden Wert auf. Die Gruppe der Verbindungen, in denen die Cyanamid-Konfiguration vorliegt, weisen Winkelungen von bis zu  $160.7^\circ$  auf, die Bindungslängen variieren hier im Bereich von 112,0–135,3 pm. Auch hier sind die optischen Daten in einem eng begrenzten Bereich zu finden ( $\nu_s$ ,  $\nu_{as}$  und  $\delta$ : 1191–1301, 1852–2174 bzw. 616–694  $\text{cm}^{-1}$ ).

### Schlußfolgerungen

Die vorliegenden  $\text{N}_3^-$ - wie auch die betrachteten  $\text{CN}_2^{2-}$ -Verbindungen können anhand der in den Tabellen 3 und 4 gesammelten Daten in je zwei Gruppen eingeteilt werden. Eine Annäherung zweier N-Atome

an eine Stickstoff-Stickstoff-Dreifachbindung innerhalb eines Azid-Ions analog der „Cyanid-Bindung“ bei der Cyanamid-Konfiguration ist offensichtlich wegen der hohen Bildungstendenz und Stabilität des  $\text{N}_2$  kaum möglich. Dieses wird durch explosive, kovalente Azide wie  $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$  oder  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  bestätigt. Aber auch die Stabilität von Verbindungen mit der Cyanamid-Form ist gering, nur durch Reaktionen aus wäßriger Lösung sind diese Substanzen darstellbar, in Festkörperreaktionen ist die Cyanamid-Spezies noch nicht beobachtet worden. Die Winkelung der  $\text{CN}_2$ -Gruppe in  $\text{Ba}_9[\text{NbN}_4]_2\text{O}[\text{CN}_2]$  ist vermutlich eher auf Packungseffekte im Festkörper zurückzuführen als auf Bildung der  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}$ -Spezies. Die Winkelung ist energetisch unproblematisch und schon von anderen Verbindungen bekannt, die das  $\text{CN}_2^{2-}$ -Molekül enthalten [53]. Mit den vorliegenden Daten war es ohne Probleme möglich, zwischen „ $\text{Ba}_9[\text{NbN}_4]_2\text{N}[\text{N}_3]$ “ und  $\text{Ba}_9[\text{NbN}_4]_2\text{O}[\text{CN}_2]$  zu unterscheiden [4], obwohl in fast allen hier betrachteten Bereichen Überlappungen bestehen. Die beobachtete symmetrische Streckschwingung  $\nu_s = 1234\text{ cm}^{-1}$  läßt nur die Zuordnung zu den Verbindungen zu, die eine dreiatomige  $\text{CN}_2$ -Einheit in der Carbodiimid-Konfiguration enthalten. Jedes Kriterium für sich ist nicht absolut verläßlich, aber röntgenographische und spektroskopische Daten zusammen ermöglichen eine sichere Zuordnung.

Für  $\text{La}_2\text{Cl}(\text{CN}_2)\text{N}$  [58] ist ein aus IR-Daten gewonnener Wert von  $\nu_s = 1090\text{ cm}^{-1}$  angegeben. Dank der hier nun vorliegenden Daten kann man vermuten, daß die angegebene Wellenzahl eher einer Carbonat-Verunreinigung als der symmetrischen Streckschwingung des Carbodiimids zuzuordnen ist. Teilweise protonierte (H-NCN)-Moleküle in Verbindungen wie  $\text{AHCN}_2$  (A = Na, K, Rb) [35, 66–68] oder  $\text{A}_5\text{H}(\text{CN}_2)_3$  (A = Na, K) [69–70] weisen ansonsten ähnliche Werte auf (1090–1155  $\text{cm}^{-1}$ ).

Dank

Wir möchten uns herzlich bei den Herren Dr. H. Vogt für die Raman-Messungen und W. König für die IR-Messungen (Servicegruppe Spektroskopie, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) bedanken. Weiterhin danken wir Herrn M.Sc.R. Srinivasan (Universität Tübingen) für die Überlassung einer  $\text{Li}_2\text{CN}_2$ -Probe.

- [1] Y. Laurent, J. Lang, M. Th. Le Bihan, *Acta Crystallogr.* **B25**, 199 (1969).
- [2] S.J. Clarke, F.J. DiSalvo, *Z. Kristallogr.* **212**, 309 (1997).
- [3] O. Reckeweg, F.J. DiSalvo, *Angew. Chem.* **112**, 397 (2000), *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 412 (2000).
- [4] O. Reckeweg, F.J. DiSalvo, *Z. Naturforsch.* **58b**, 201 (2003).
- [5] Program WINXPOW 1.10, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (1999).
- [6] Program package X-SHAPE/X-RED 1.07, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (1996).
- [7] Program package SHELXTL, Version 5.1, Bruker AXS, G. M. Sheldrick, Göttingen (1997).
- [8] E. Prince, C.S. Choi, *Acta Crystallogr.* **B34**, 2606 (1978); L.K. Frevel, *Z. Kristallogr.* **94**, 197 (1936).
- [9] G.E. Pringle, D.E. Noakes, *Acta Crystallogr.* **B24**, 262 (1968).
- [10] L.K. Frevel, L.K. J. Am. Chem. Soc. **58**, 779 (1936).
- [11] C.S. Choi, E. Prince, *J. Chem. Phys.* **64**, 4510 (1976).
- [12] S.R. Aghdaee, A.I.M. Rae, *Acta Crystallogr.* **B40**, 214 (1984).
- [13] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **392**, 159 (1972).
- [14] H.J. Mueller, J.A. Joebstl, *Z. Kristallogr.* **121**, 385 (1965).
- [15] N. Wiberg, W.C. Joo, K.H. Schmid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **394**, 197 (1972).
- [16] T.M. Klapötke, T. Schütt, *Main Group Met. Chem.* **22**, 357 (1999).
- [17] H. Krischner, G. Kelz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **494**, 203 (1982).
- [18] F.J. Llewellyn, F.E. Whitmore, *J. Chem. Soc.* 881 (1947).
- [19] E.M. Walitzki, H. Krischner, *Z. Kristallogr.* **132**, 19 (1970); E.M. Walitzki, *Z. Kristallogr.* **129**, 153 (1969); C.S. Choi, *Acta Crystallogr.* **B25**, 2638 (1969).
- [20] H. Wilsdorf, *Acta Crystallogr.* **1**, 115 (1948).
- [21] K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **409**, 311 (1974).
- [22] I. Agrell, S. Lamnevik, *Acta Chem. Scand.* **22**, 2038 (1968); I. Agrell, *Acta Chem. Scand.* **21**, 2647 (1967); R. Söderquist, *Acta Crystallogr.* **B24**, 450 (1968).
- [23] M. Bassière, C.R. Hebd. Séances Acad. Sci. **201**, 735 (1935); C.D. West, *Z. Kristallogr.* **95**, 422 (1936); G.-C. Guo, Q.-M. Wang, T.C.W. Mak, *J. Chem. Crystallogr.* **29**, 516 (1999).
- [24] H. Winkler, H. Krischner, *Indian J. Chem.* **13**, 611 (1975); S.R. Yoganarasimhan, R.C. Jain, *Indian J. Chem.* **7**, 808 (1969).
- [25] M. Bassière, C.R. Hebd. Séances Acad. Sci. **204**, 1573 (1937).
- [26] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **399**, 183 (1973); D. Seybold, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **361**, 277 (1968); P. Nockemann, U. Cremer, U. Ruschewitz, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [27] F.A. Mauer, C.R. Hubbard, T.A. Hahn, *J. Chem. Phys.* **59**, 3770 (1973).
- [28] C.S. Choi, E. Prince, W.L. Garrett, *Acta Crystallogr.* **B33**, 3536 (1977).
- [29] J.F. Griffin, P. Coppens, *J. Chem. Soc. D* 502 (1971).
- [30] F.A. Mautner, H. Krischner, *Z. Naturforsch.* **41**, 935 (1986).
- [31] H. Zschaler, Dissertation, Univ. Bern (1958); H. Krischner, F.A. Mautner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **533**, 191 (1986).
- [32] D.A. Dows, G.C. Pimentel, *J. Phys. Chem.* **23**, 1258 (1955).
- [33] B.P. Winnewisser, *J. Mol. Spectr.* **82**, 220 (1980).
- [34] M.G. Down, M.J. Haley, P. Hubberstey, R.J. Pulham, A.E. Thunder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1407 (1978).
- [35] A. Harper, P. Hubberstey, *J. Chem. Res. (S)* **7**, 194 (1989); M. Becker, J. Nuss, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626**, 2505 (2000).
- [36] M.J. Sole, A.D. Yoffe, *Proc. R. Soc.* **277A**, 498 (1964).
- [37] M. Becker, M. Jansen, *Sol. State Sci.* **2**, 711 (2000).
- [38] M. Becker, Dissertation, Univ. Stuttgart (2000).
- [39] U. Berger, W. Schnick, *J. Alloys Compd.* **206**, 179 (1996).
- [40] U. Dehlinger, *Z. Kristallogr.* **65**, 286 (1927); M.A. Bredig, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1730 (1942); Y. Yamamoto, K. Kinoshita, K. Tamaru, T. Yamanaka, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **31**, 501 (1958); N.-G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* **16**, 2263 (1962).
- [41] B. Wißmann, Dissertation, Univ. Tübingen (2001).
- [42] O. Reckeweg, F.J. DiSalvo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629**, 177 (2003).
- [43] R. Riedel, A. Greiner, G. Miehe, W. Dreßler, H. Fueß, J. Bill, F. Aldinger, *Angew. Chem.* **109**, 657 (1997); *Angew. Chem. Int. Ed.* **36**, 603 (1997).
- [44] K.M. Adams, M.J. Cooper, M.J. Sole, *Acta Crystallogr.* **17**, 1449 (1964).
- [45] M. Becker, J. Nuss, M. Jansen, *Z. Naturforsch.* **55b**, 383 (2000).
- [46] M. Becker, M. Jansen, *Acta Crystallogr.* **C47**, 347 (2001).
- [47] G. Baldinozzi, B. Malinowska, M. Rakib, G. Durand, *J. Mater. Chem.* **12**, 268 (2002).
- [48] S.K. Deb, A.D. Yoffe, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 106 (1958).
- [49] M. Becker, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626**, 1639 (2000).
- [50] X. Liu, P. Müller, P. Kroll, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **41**, 4259 (2002).
- [51] R. Dronskowski, *Z. Naturforsch.* **50b**, 1245 (1995).
- [52] M.J. Cooper, *Acta Crystallogr.* **17**, 1452 (1969).
- [53] X. Liu, A. Decker, D. Schmitz, R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626**, 103 (2000).

- [54] P. Höhn, R. Kniep, GDCh-Tagung „Anorganische Funktionsmaterialien“, Münster (2000); P. Höhn, R. Niewa, R. Kniep, Z. Kristallogr. **NCS** **215**, 323 (2000).
- [55] U. Berger, W. Schnick, Z. Naturforsch. **51b**, 1 (1996).
- [56] U. Berger, W. Milius, W. Schnick, Z. Anorg. Allg. Chem. **621**, 2075 (1995).
- [57] Y. Hashimoto, M. Takahashi, S. Kikkawa, F. Fukanawa, J. Solid State Chem. **114**, 592 (1995); Y. Hashimoto, M. Takahashi, S. Kikkawa, F. Fukanawa, J. Solid State Chem. **125**, 37 (1996).
- [58] R. Srinivasan, M. Ströbele, H.-J. Meyer, Inorg. Chem. **42**, 3406 (2003).
- [59] X. Liu, R. Dronskowski, Z. Naturforsch. **57b**, 1108 (2002).
- [60] R. Niewa, P. Höhn, R. Kniep, A. Weiske, H. Jacobs, Z. Kristallogr. **NCS** **216**, 335 (2001).
- [61] L. Denner, P. Luger, J. Buschbaum, Acta Crystallogr. **C44**, 1979 (1988).
- [62] U. Müller, Struc. Bonding (Berlin) **14**, 141 (1973).
- [63] F.A. Mautner, H. Krischner, C. Kratky, Monatsh. Chem. **119**, 921 (1988).
- [64] H. Krischner, H.E. Roth, Z. Kristallogr. **137**, 311 (1973); P.E. Werner, Z. Kristallogr. **140**, 331 (1974).
- [65] E.M. Walitzi, H. Krischner, Z. Kristallogr. **137**, 368 (1973).
- [66] M. G. Barker, A. Harper, P. Hubberstey, J. Chem. Res. (S) **11**, 432 (1978).
- [67] W. Schnick, H. Huppertz, Z. Anorg. Allg. Chem. **621**, 1703 (1995).
- [68] M. Becker, M. Jansen, Z. Naturforsch. **54b**, 1375 (1999).
- [69] M. Becker, M. Jansen, J. Chem. Res. (S) **2**, 86 (1998).
- [70] M. Becker, M. Jansen, A. Lieb, W. Milius, W. Schnick, Z. Anorg. Allg. Chem. **624**, 113 (1998).