



Synthese, Struktur und Eigenschaften von $\text{SrC}(\text{NH})_3$, einem stickstoffbasierten Carbonatanalogon mit Trinacriamotiv

Ronja Missong, Janine George, Andreas Houben, Markus Hoelzel und Richard Dronskowski*

Abstract: Strontiumguanidinat, $\text{SrC}(\text{NH})_3$, die erste Verbindung mit zweifach deprotonierter Guanidineinheit, wurde aus Strontium und Guanidin in flüssigem Ammoniak synthetisiert und mittels Röntgen- und Neutronenpulverdiffraktion, IR-Spektroskopie und Dichtefunktionaltheorie inklusive harmonischer Phononenrechnungen charakterisiert. Die in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/m$ kristallisierende Verbindung ist das Stickstoffanalogon des Strontiumcarbonats, SrCO_3 , und dem Motiv nach schichtartig aus Sr^{2+} -Ionen und komplexen Anionen des Typs $\text{C}(\text{NH})_3^{2-}$ aufgebaut; letztere nehmen die eigentümliche Trinacriagegestalt an. Der Vergleich theoretischer Phononenrechnungen mit experimentellen IR-Banden sowie quantenchemische Bindungsanalysen erlauben einen ersten Einblick in die Bindungs- und Packungsverhältnisse des bisher unbekannten Anions im Kristall.

Stickstoffchemie wurde zwar schon in der Antike betrieben, doch konnten wesentliche präparative Erkenntnisse zur anorganischen Stickstoffchemie erst relativ spät gewonnen werden, z.B. für die festen Amide durch Juza^[1] seit den 1960er Jahren. Besonders in den letzten beiden Dekaden wurden enorme Fortschritte erzielt: Schon die Vertreter der ersten Generation N-basierter Verbindungen, in denen nur Metall neben Stickstoff vorliegt, weisen faszinierende Eigenschaften auf, als da wären die große Gruppe der festen Nitride^[2] und Pernitride,^[3] der Azide^[4] und der Diazenide.^[5] Unter der zweiten Generation N-basierter anorganischer Verbindungen verstehen wir solche, die zusätzlich ein weiteres Nichtmetall enthalten, also beispielsweise Nitridoborate,^[6] Oxidonitride^[7] oder Carbodiimide,^[8] die allesamt neuartige Erkenntnisse mit sich brachten. Unser Interesse hat sich im Anschluß an eigene Beiträge zu (korrelierten) 3d-Carbodiimiden (mit CN^{2-} -Einheit) mittlerweile auf eine dritte Klasse komplexer N-Verbindungen erweitert, die sich vom Biomolekül Guanidin, CN_3H_5 , ableiten und allesamt Dreiecksmotive mit dem Grundkörper CN_3 aufweisen.

Bekanntlich synthetisierte Strecker schon 1861 reines Guanidin,^[9] eine dem KOH vergleichbar starke organische Base, doch wurden erst 2007 kristallographische Daten des Guanidins (in Kokristallen) erhalten,^[10] nach zwei weiteren

Jahren dann die Kristallstruktur des reinen Guanidins,^[11] unterdessen auch anhand von Neutronenbeugung am Einkristall.^[12] Wegen der enormen Basizität waren bis in jüngste Zeit auch nur substituierte Derivate des Guanidins bzw. Guanidiniumkationen bekannt, hingegen keine anionischen Guanidinate des Typs $[(\text{NH}_2)\text{C}(\text{NH})_2]^-$. Mit RbCN_3H_4 (aus Guanidin und RbH synthetisiert) wurde 2011 das erste Guanidinat beschrieben,^[13] gefolgt von einer Reihe verwandter Alkalimetallguanidinate.^[14] Durch Synthese in flüssigem Ammoniak kommt man oftmals sogar zu guten Einkristallen.

Nun kennt man seit dem Jahre 1922 die Arbeiten Franklins, der von der doppelt deprotonierten Guanidineinheit $[\text{C}(\text{NH})_3]^{2-}$ berichtete,^[15] allerdings ohne überzeugende Nachweise, insbesondere ohne spektroskopische oder strukturelle Belege. Uns ist es nun endlich gelungen, ein solches Anion im Erdalkalimetallguanidinat $\text{SrC}(\text{NH})_3$ quantitativ zu synthetisieren und die Kristallstruktur zu bestimmen. Letztere wurde trotz des hohen Streuanteils von Sr aus Röntgenpulverdaten annähernd gelöst, mit DFT-Verfahren erheblich verbessert und schließlich mit hochauflöster Neutronenbeugung (Abbildung 1) validiert.

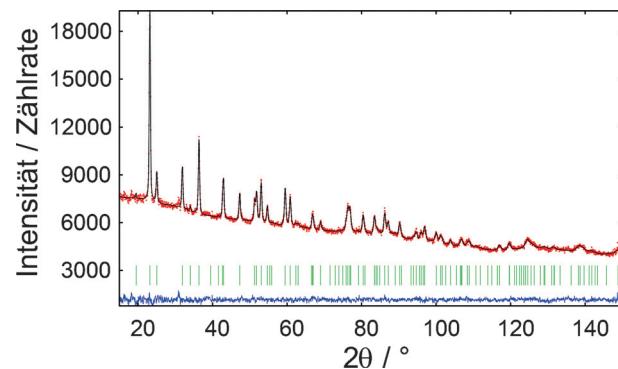


Abbildung 1. Beobachtete (rot), berechnete (schwarz) und Differenz-Intensitäten (blau) der Neutronen-Rietveld-Verfeinerung von $\text{SrC}(\text{NH})_3$ mit den Bragg-Reflexen in grün.

$\text{SrC}(\text{NH})_3$ kristallisiert in der hexagonalen primitiven Raumgruppe $P6_3/m$ (Nr. 176) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 2, oben). Die Sr-Atome sitzen entlang c mit $z = 0$ und $1/2$, wobei die Guanidinatanionen dem Motiv nach schichtartig und zur Sr-Teilstruktur alternierend auf $z = 1/4$ und $3/4$ liegen. Die Sr^{2+} -Ionen werden von sechs N-Atomen im Abstand von $2.669(8)$ Å gestreckt oktaedrisch koordiniert, so daß es zu *trans*-flächenverknüpften SrN_6 -Oktaedern entlang c kommt. Erwartungsgemäß liegt der kür-

[*] M. Sc. R. Missong, M. Sc. J. George, Dr. A. Houben, Prof. Dr. R. Dronskowski
Lehrstuhl für Festkörper- und Quantenchemie
Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)
E-Mail: drons@HAL9000.ac.rwth-aachen.de
Homepage: <http://www.ssc.rwth-aachen.de>
Dr. M. Hoelzel
Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ), TU München
Lichtenbergstraße 1, 85748 Garching (Deutschland)

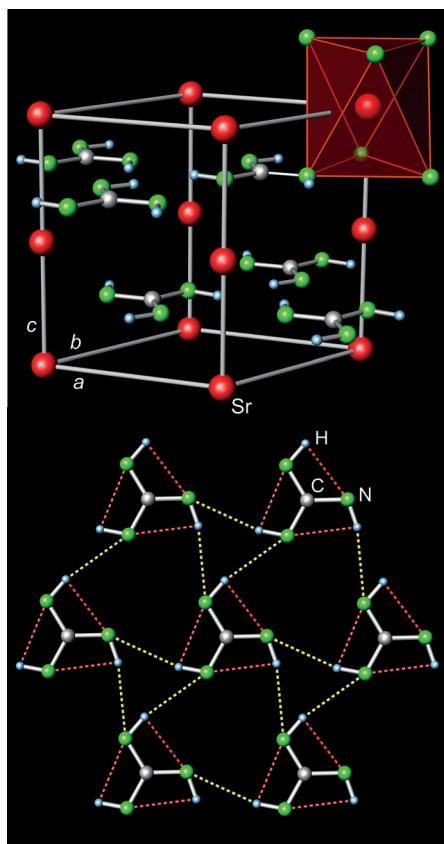


Abbildung 2. Oben: perspektivischer Einblick in die Kristallstruktur des $\text{SrC}(\text{NH})_3$ mit verzerrt oktaedrisch koordinierten Sr^{2+} . Unten: Schicht von Guanidinatanionen mit Trinacriamotiv mit H-Kontakten intermolekularer (gelb) und intramolekularer (rot) Natur.

zeste $\text{Sr}^{2+}\text{-Sr}^{2+}$ -Abstand mit $3.583(2)$ Å weit jenseits der Summe effektiver Ionenradien für sechsfach koordiniertes Sr^{2+} (1.18 Å).

Das Molvolumen von $\text{SrC}(\text{NH})_3$ beträgt $52.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, und nach Abzug des Sr^{2+} -Inkrementen^[16] verbleibt für die $[\text{C}(\text{NH})_3]^{2-}$ -Einheit $41.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, die sich damit im Mittelfeld der bisher untersuchten Guanidinate positioniert. Beim komplexen Anion ist der CN_3^- -Kern innerhalb der experimentellen Auflösung vollständig planar, und das Anion weist die vorhergesagte^[17] C_{3h} -Symmetrie mit Trinacriamotiv auf (Abbildung 2, unten). Symmetriebedingt betragen die N-C-N-Bindungswinkel exakt 120° , und es gibt auch nur eine kurze C-N- bzw. N-H-Bindung. Der C-N-Abstand liegt mit $1.3528(4)$ Å zwischen denen des Rubidiumguanidinates (1.33 und 1.39 Å)^[14b] und des reinen Guanidins (1.30 und 1.37 Å)^[12]. Während bei Guanidin, $(\text{NH}_2)_2\text{CNH}$, ein- und zweifache Bindungsordnungen vorliegen und beim $[(\text{NH}_2)_2\text{CNH}]^-$ ein- und eineinhalbache gefunden werden, ergibt sich die Bindungslänge im Fall von $[\text{C}(\text{NH})_3]^{2-}$ zwangsläufig aus der Bindungsordnung von $1\frac{1}{3}$ (Abbildung 3a), also als Summe einer vollen σ -Bindung zwischen C und N neben einer über das C-N-Dreieck delokalisierten π -Bindung. Die N-H-Bindung entspricht mit $1.0166(9)$ Å den bekannten Werten, auch verglichen mit denen des RbCN_3H_4 (1.02 – 1.03 Å) oder im Guanidin selbst (1.00 – 1.03 Å). Interessanterweise muß das H-

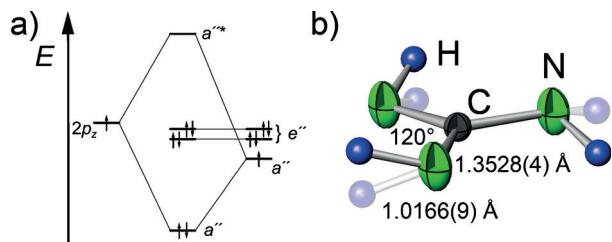


Abbildung 3. a) Qualitatives MO-Diagramm vom $2p_z$ -Orbital des C und dem Ligandengruppenorbital (LGO) aus den $2p_z$ -Orbitalen des N_3^- -Fragments. Ein über alle vier Atome delokalisiertes π -Molekülorbital führt zu C-N-Bindungen mit einer π -Bindungsordnung von $1\frac{1}{3}$. Das MO ähnelt dem des isoelektronischen NO_3^- .^[18] b) ORTEP-Darstellung der Guanidinatrinacria auf der Basis von Neutronendaten mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H liegt hälftig ober- und unterhalb der Spiegelebene.

Atom zur Einstellung der richtigen Einfachbindungslänge geringfügig (0.3 Å) aus der Spiegelebene ausrücken, so daß es in zentrosymmetrischer Beschreibung (paraelektrische Phase) zu je 50 % ober- und unterhalb der CN_3^- -Gruppe zu liegen kommt (Abbildung 3b). Trotz inkohärenter Streuung gelingt aber eine saubere Verfeinerung der moderat anisotropen (C, N) und isotropen (H) Auslenkungsparameter mittels Neutronen-Rietveld-Technik, die Basis unseres Strukturmodells ist.

Bemerkenswerterweise erkennt man in der Schicht der Guanidinateinheiten ein bisher unbekanntes N-H···N-Motiv, das auf zwei unterschiedliche Typen von H-Brückenbindungen hindeutet (Abbildung 2, unten). Einerseits liegt ein ziemlich langer H···N-Abstand intermolekularen Typs (gelb gestrichelt) von $2.59(3)$ Å vor, erheblich weiter als die Proton-Akzeptor-Abstände von 1.96 – 2.35 Å in reinem Guanidin^[12] oder in RbCN_3H_4 mit 2.01 Å.^[13] Zusätzlich findet man aber einen kürzeren intramolekularen H···N-Abstand von 2.36 – (4) Å, bei dem ein H-Atom des Guanidinats an ein anderes N-Atom des gleichen komplexen Anions zurückbindet (rot gestrichelt). Wir kommen auf die letztere „Bindung“ in Kürze zurück.

Es ist offensichtlich, daß wegen der Auslenkung der H-Atome ober- und unterhalb der Spiegelebene zwei unterschiedliche Konformationen für $[\text{C}(\text{NH})_3]^{2-}$ möglich sind, bei denen entweder drei oder nur zwei H-Atome auf einer Seite verbleiben. Im Falle einer langreichweiten Ordnung im Kristall wäre dann sogar ein Ferroelektrikum denkbar, doch werden bei Raumtemperatur (RT) keine Anzeichen für die Erzeugung der zweiten Harmonischen wie bei NaNO_2 ^[19] gefunden. In der Tat ist eine geordnete Ausrichtung der H-Atome mit Verlust der Zentrosymmetrie unterhalb einer Curie-Temperatur T_C vorstellbar, doch gibt es dafür bislang zwischen RT und 15 K keinerlei röntgenographischen Hinweis. Zudem zeigt die Theorie, daß auch gar nicht mit der strukturellen Ausordnung unterschiedlicher Konformationen zu rechnen ist: Beispielsweise resultieren für zwei denkbare und zugleich geordnete zentrosymmetrische Modelle (Abbildung 4) nur marginale Energiedifferenzen ($< 1 \text{ kJ mol}^{-1}$), und zwar mit verschiedenen DFT-Funktionalen inklusive Dispersionskorrektur. Offensichtlich liegen die einzelnen Konformere in der Tat völlig ungeordnet vor.

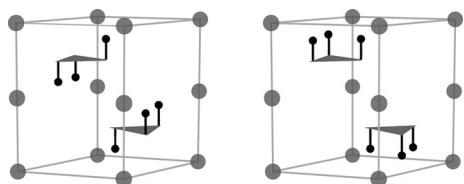


Abbildung 4. Skizzenhafte Darstellung zweier zentrosymmetrischer Strukturmodelle von $\text{SrC}(\text{NH})_3$ auf der Basis azentrischer Guanidinatkonformere.

Was die Dynamik anbelangt, so läßt sich das theoretische Phononenspektrum auf der Basis einer Elektronenstrukturrechnung (PBE + D3) hinsichtlich IR- und ramanaktiver Schwingungsmoden analysieren und zur Zuordnung vieler Banden (Tabelle 1) des in Abbildung 5 gezeigten IR-Spektrums von $\text{SrC}(\text{NH})_3$ heranziehen. Besonders auffällig ist der typische C-N-Schwingungsbereich zwischen 600 und 1500 cm^{-1} , den man aus den verwandten Alkalimetallguanidaten bereits kennt.^[13,14]

Um nun die vermuteten H-Brückenbindungen zu quantifizieren, wurden COHP-Analysen^[20] auf Grundlage der experimentellen Struktur für $\text{H}\cdots\text{N}$ berechnet. Hier zeigen sich für den sehr weiten intermolekularen $\text{H}\cdots\text{N}$ -Abstand erwartungsgemäß nur winzigste kovalente Anteile (berechnet als Teil der Bandstrukturenergie = ICOHP) von weniger als -5 kJ mol^{-1} , und für den kürzeren intramolekularen $\text{H}\cdots\text{N}$ -Abstand liegt die ICOHP sogar im leicht repulsiven Bereich; diese Bindung existiert nicht. Wir haben kürzlich zeigen können, wie man die Kovalenz von H-Brückenbindungen mittels COHP-Analysen voraussetzungsfrei quantifiziert, und demgegenüber sind stark kovalente H-Brücken mit ICOHP-Werten von mehr als -100 kJ mol^{-1} typisch.^[21] Offensichtlich

wird die $\text{SrC}(\text{NH})_3$ -Kristallstruktur eben nicht signifikant mittels H-Brückenbindungen zusammengehalten, sondern geschieht ionisch. Die klassisch kovalenten Bindungen im Anion sind stark, mit ICOHP-Werten von ca. -440 kJ mol^{-1} für die N-H- und ca. -650 kJ mol^{-1} für die C-N-Bindung.

Woher aber röhrt die merkwürdig schichtartige Struktur des $\text{SrC}(\text{NH})_3$? In einem Gedankenexperiment ersetze man das CO_3^{2-} in der bekannten SrCO_3 -Struktur^[22] (*Pnma*) durch das isoelektronische $[\text{C}(\text{NH})_3]^{2-}$: Diese hypothetische $\text{SrC}(\text{NH})_3$ -Struktur (*Pna2*₁) fällt erwartungsgemäß energetisch ungünstiger aus als die experimentelle,^[23] und das Molvolumen bläht sich um fast $12\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ auf. Vor allem die Streckung von *a* fällt wegen der sterisch wirksamen H-Atome deutlich aus. Wird hingegen SrCO_3 in der experimentellen $\text{SrC}(\text{NH})_3$ -Struktur optimiert und mit der tatsächlichen SrCO_3 -Struktur verglichen, so schrumpfen nun die Gitterparameter ein bißchen,^[24] und in der experimentellen Struktur ist das $\text{SrC}(\text{NH})_3$ nur noch gut $4\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ voluminöser als das Carbonat! Offensichtlich liegen also sterische und keine elektronischen Gründe für die Bevorzugung der $\text{SrC}(\text{NH})_3$ -Struktur vor, denn letztere erlaubt eine relativ effiziente Packung des sperrigen Anions.^[25]

Zusammenfassend wurde das erste Guanidinat mit zweifach deprotonierter Guanidineinheit neben Sr^{2+} synthetisiert und charakterisiert, so daß der Weg für weitere Guanidinate zweiwertiger Metalle geebnet ist. Das komplexe Anion weist das Trinacriamotiv auf. Die Ergebnisse der Neutronenbeugung geben weiterhin zu erkennen, daß $[\text{C}(\text{NH})_3]^{2-}$ prinzipiell in zwei unterschiedlichen Konformationen vorliegt, doch gibt es bislang keine Anzeichen für eine (ferroelektrische) Ausordnung. Die schichtartige Kristallstruktur geht nicht auf die vernachlässigbaren H-Brückenbindungen, sondern auf eine günstige Packung der salzartigen Substanz zurück.

Tabelle 1: Zuordnung der Schwingungsarten zu den Positionen der IR-Banden.

Wellenzahl	Schwingungsart
$\approx 3300\text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{N-H})$
$\approx 1450\text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{C-N})$ und $\delta(\text{N-H})$
1300–1150 cm ⁻¹	$\nu(\text{C-N})$ und $\delta(\text{N-H})$
$\approx 760\text{ cm}^{-1}$	C-Inversion durch CN_3 -Ebene
670–590 cm ⁻¹	$\nu(\text{C-N})$ und $\delta(\text{N-H})$

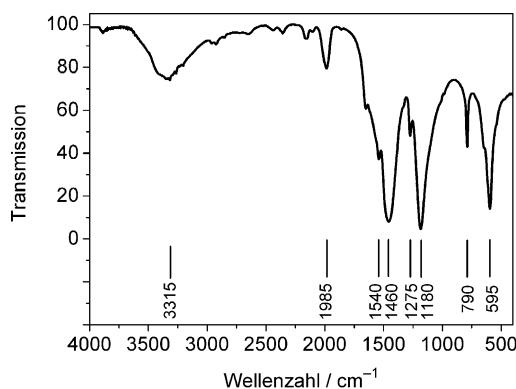


Abbildung 5. IR-Spektrum von $\text{SrC}(\text{NH})_3$ im Wellenzahlbereich von $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

Experimentelles

In einem argongefüllten Handschuhkasten wurden elementares Strontium und reines Guanidin äquimolar eingewogen, das Reaktionsgemenge dann in einen Stahlautoklaven überführt, dieser evakuiert und schließlich Ammoniak einkondensiert. Der Autoklav wurde über mehrere Tage mild erwärmt. Anschließend wurde das resultierende weiße Pulver unter Schutzgasatmosphäre entnommen und analysiert.

Die Diffraktogramme mehrerer Reaktionsansätze ließen im Vergleich die Zuordnung der Reflexe zu Ziel- und Nebenphase zu. $\text{SrC}(\text{NH})_3$ konnte bei Raumtemperatur hexagonal primitiv indiziert und mittels direkter Methoden^[26] aus Röntgenpulverdaten fast vollständig (Sr, C, N) gelöst werden. Die H-Atome wurden gemäß früherer Ab-initio-Gasphasenrechnungen^[17] grob positioniert und anschließend mittels DFT-Gesamtenergierechnungen für den Kristall optimiert, wobei zudem eine leichte Verdrehung der Guanidineinheit geschah. Der so erhaltene Strukturvorschlag wurde anhand von SPODI-Neutronendaten^[27] ($\lambda = 1.5484\text{ \AA}$, $T = 293\text{ K}$) verfeinert und voll bestätigt. Die Rietveld-Verfeinerung erfolgte mit dem Programm FullProf2000^[28] und einer pseudo-Voigt-Profilfunktion (Abbildung 1).

Kristalldaten des $\text{SrC}(\text{NH})_3$: $M_r = 144.675$; Raumgruppe $P6_3/m$ (Nr. 176); $a = b = 5.3029(15)$, $c = 7.166(3)\text{ \AA}$, $V = 174.51(10)\text{ \AA}^3$; $Z = 2$; $R_p = 0.0133$; $R_{wp} = 0.0159$; $R_{\text{Bragg}} = 0.0498$; Sr auf $2b$; C auf $2c$; N auf $6h$ mit $x = 0.5925(5)$, $y = 0.6750(7)$; H auf $12i$ mit $x = 0.5543(12)$, $y = 0.4760(15)$, $z = 0.2924(12)$. Die Standardabweichungen der Gitterparameter wurden nach Pawleys Formel korrigiert. Weitere Einzel-

heiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-429498 angefordert werden.

Das IR-Spektrum wurde bei Raumtemperatur in einem KBr-Preßling mit einem Nicolet Avatar 360 FT-IR Spektrometer aufgenommen. Eine temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktion zeigte, daß $\text{SrC}(\text{NH})_3$ bei etwa 130°C zu Strontiumcarbodiimid zerfällt.

Alle quantenchemischen Strukturoptimierungen wurden mit VASP 5.3.5^[29] durchgeführt. Dabei wurde das PBE-Funktional und die Projector-Augmented Wave-Methode (PAW)^[30] benutzt, des weiteren die in VASP implementierte „D3“-Dispersionskorrektur,^[31] alternativ auch das M06L-Funktional^[32] für die zentralen Strukturmodelle (Abbildung 4). Das Abschneidekriterium für die kinetische Energie der ebenen Wellen betrug 500 eV, das Konvergenzkriterium für die elektronische Optimierung mindestens 10^{-6} eV, das Kraftkriterium für die Strukturoptimierung mindestens 5×10^{-3} eV Å⁻¹. Anschließend wurden mittels Phonopy^[33] harmonische Phononen unter Beibehaltung der experimentellen Raumgruppe berechnet. Hier betrug das Konvergenzkriterium für die Strukturoptimierung 10^{-5} eV, das für die elektronische Energie 10^{-7} eV. Projizierte Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalysen^[20a] (COHPs) wurden mit dem Programm Lobster^[20] auf Basis der PBE-Wellenfunktion berechnet. Wie schon zuvor bei CuN_3 wurde ein an die PAW-Atomfunktionen angepaßter Basisatz verwendet.^[4c]

Danksagung

Wir danken Dr. Paul Müller für die Unterstützung bei den Rietveld-Verfeinerungen, Cornelius Hofzumahaus für präparative Hilfe und Dr. Volker L. Deringer sowie Dr. Ralf P. Stoffel für theoretische Ratschläge. Ferner danken wir Dr. Lkhamsuren Bayarjargal (Frankfurt) für die SHG-Messung, dem Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für J.G.) sowie dem Rechenzentrum der RWTH Aachen für überlassene Rechenzeit auf der JARA-HPC-Partition.

Stichwörter: Bindungstheorie · Dichtefunktionaltheorie · Festkörperstrukturen · Guanidin · Neutronenbeugung · Strontium

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12171–12175
Angew. Chem. **2015**, *127*, 12339–12343

- [1] R. Juza, H. Schumacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *324*, 278–286.
- [2] a) K. H. Jack, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1951**, *208*, 200–215; b) A. Zerr, G. Miehe, G. Sergiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fueß, P. Kroll, R. Boehler, *Nature* **1999**, *400*, 340–342.
- [3] a) G. V. Vajenine, G. Auffermann, Y. Prots, W. Schnelle, R. K. Kremer, A. Simon, R. Kniep, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4866–4870; b) J. von Appen, M.-W. Lumey, R. Dronskowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4365–4368; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4472–4476; c) M. Wessel, R. Dronskowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2421–2429; d) A. Kulkarni, J. C. Schön, K. Doll, M. Jansen, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 743–754; e) S. B. Schneider, M. Seibald, V. L. Deringer, R. P. Stoffel, R. Frankovsky, G. M. Friederichs, H. Laqua, V. Duppel, G. Jeschke, R. Dronskowski, W. Schnick, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16668–16679.
- [4] a) I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 511–520; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 559–568; b) T. G. Müller, F. Karau, W. Schnick, F. Kraus, *Angew. Chem.*

Int. Ed. **2014**, *53*, 13695–13697; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13913–13915; c) X. Liu, J. George, S. Maintz, R. Dronskowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1954–1959; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1977–1982.

- [5] G. Auffermann, Y. Prots, R. Kniep, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 547–549; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 565–567.
- [6] B. Blaschkowski, H. Jing, H. J. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3322–3336; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3468–3483.
- [7] a) Y.-I. Kim, P. M. Woodward, K. Z. Baba-Kishi, C. W. Tai, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1267–1276; b) H. Schilling, A. Stork, E. Irran, H. Wolff, T. Bredow, R. Dronskowski, M. Lerch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2931–2934; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2989–2992; c) H. Wolff, R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 2260–2267; d) S. G. Ebbinghaus, H.-P. Abicht, R. Dronskowski, T. Müller, A. Reller, A. Weidenkaff, *Prog. Solid State Chem.* **2009**, *37*, 173–205; e) Y.-R. Zhang, T. Motohashi, Y. Masubuchi, S. Kikkawa, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2011**, *119*, 581–586.
- [8] a) R. Srinivasan, M. Ströbele, H. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3406–3411; b) X. Liu, M. A. Wankeu, H. Lueken, R. Dronskowski, *Z. Naturforsch. B* **2005**, *60*, 593–596; c) M. Neukirch, S. Tragl, H. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8188–8193; d) M. Krott, A. Houben, P. Müller, W. Schweika, R. Dronskowski, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 24117; e) X. Tang, H. Xiang, X. Liu, M. Speldrich, R. Dronskowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4738–4742; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4846–4850.
- [9] A. Strecker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1861**, *118*, 151–177.
- [10] M. Göbel, T. M. Klapötke, *Chem. Commun.* **2007**, 3180–3182.
- [11] T. Yamada, X. Liu, U. Englert, H. Yamane, R. Dronskowski, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5651–5655.
- [12] P. K. Sawinski, M. Meven, U. Englert, R. Dronskowski, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 1730–1735.
- [13] V. Hoepfner, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3799–3803.
- [14] a) P. K. Sawinski, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7425–7430; b) V. Hoepfner, P. Jacobs, P. K. Sawinski, A. Houben, J. Reim, R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1232–1236; c) P. K. Sawinski, V. L. Deringer, R. Dronskowski, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15080–15087.
- [15] E. C. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 486–509.
- [16] W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Leopold Voss, Leipzig, 1934.
- [17] „Synthese und quantenchemische Untersuchungen an Alkalimetallguanidinaten“: V. Hoepfner, Dissertation RWTH, Shaker, 2012.
- [18] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Prentice Hall, 2008.
- [19] a) H. Vogt, H. Happ, H. G. Häfele, *Phys. Status Solidi A* **1970**, *1*, 439–450; b) H. Vogt, H. Happ, *Phys. Status Solidi B* **1971**, *44*, 207–216.
- [20] a) R. Dronskowski, P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8617–8624; b) V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 5461–5466; c) S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 2557–2567.
- [21] V. L. Deringer, U. Englert, R. Dronskowski, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11547–11549.
- [22] N. V. Varlamov, V. P. Ponomarenko, A. F. Bolshakov, *Inorg. Mater.* **1977**, *13*, 1478–1481.
- [23] Die Gitterparameter der optimierten Strukturen auf PBE+D3-Niveau weiten sich dabei von $a = 6.048 \rightarrow 7.445 \text{ \AA}$, $b = 5.149 \rightarrow 5.261 \text{ \AA}$ und $c = 8.463 \rightarrow 8.709 \text{ \AA}$.
- [24] Die Schrumpfung beträgt $a = 5.335 \rightarrow 5.177 \text{ \AA}$ sowie $c = 7.169 \rightarrow 7.010 \text{ \AA}$.
- [25] Durchweg fällt das Guanidinat $\text{C}(\text{NH})_3^{2-}$ gegenüber dem isoelektronischen Carbonat CO_3^{2-} größer aus. Auch beim Vergleich der bekannten Alkalimetallguanidinate mit den isoelektronischen Hydrogencarbonaten erkennt man den gleichen Trend.

- [26] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio, *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46*, 1231–1235.
- [27] M. Hoelzel, A. Senyshyn, N. Juenke, H. Boysen, W. Schmahl, H. Fuess, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **2012**, *667*, 32–37.
- [28] J. Rodriguez-Carvajal, Version 3.2 ed., Laboratoire Léon Brillouin, **1997**.
- [29] a) G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561; b) G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251–14269; c) G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186; d) G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- [30] a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868; b) G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775; c) P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979.
- [31] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [32] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.
- [33] a) K. Parlinski, Z. Q. Li, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4063–4066; b) A. Togo, F. Oba, I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 134106.

Eingegangen am 31. Juli 2015

Online veröffentlicht am 26. August 2015