

NOTIZEN

LiSr₂[CoN₂]: Ein Nitridocobaltat(I) mit gestreckten Anionen [CoN₂]⁵⁻

LiSr₂[CoN₂]: A Nitridocobaltate(I) with Linear Anions [CoN₂]⁵⁻

Peter Höhn** und Rüdiger Kniep*

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung,
Heisenbergstraße 1, D-W-7000 Stuttgart 80

Herrn Prof. Joseph Grobe
zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **47b**, 434–436 (1992);
eingegangen am 23. September 1991

Nitridocobaltate(I), Preparation,
Crystal Structure, Structural Relations

LiSr₂[CoN₂] (tetrag., P4₂/mnm (Nr. 136); *a* = 524.4(1) pm, *c* = 730.7(2) pm; *Z* = 2) was prepared by reaction of mixtures of Li, Sr₂N and Co (molar ratio 6:3:1) in tantalum crucibles under nitrogen (1 atm) at 850 °C. The crystal structure (α-Li₃[BN₂]-type) contains linear anions [Co¹N₂]⁵⁻ (Co–N: 181.0(5) pm) which are isostructural to [Fe^{II}N₂]⁴⁻ (Li₄[FeN₂]) as well as to the main group species CO₂ and [BN₂]³⁻.

Nitridoferrate [1] und Nitridonickolate [2–5] sind erst in neuerer Zeit näher untersucht worden. Über Nitridocobaltate war bisher lediglich bekannt, daß die in der Kristallstruktur von Lithiumnitrid [6, 7] zweifach (linear) von Stickstoff koordinierten Lithiumatome (Li₂^[3][Li^[2]N]) partiell durch Cobalt ersetzt werden können (Li₂[(Li_{1-x}Co_x)N]; *x* ≤ 0,5) [8]. Die Substitution hat zur Folge, daß die Bindung (Li_{1-x}Co_x)^[2]–N von 193,8(1) pm (*x* = 0; [7]) auf 180 pm (*x* = 0,5; [8]) verkürzt wird. Mit LiSr₂[CoN₂] liegt nun die erste „eigenständige Phase“ eines Nitridocobaltats vor. Die Kristallstruktur enthält isolierte, lineare Anionen [Co¹N₂]⁵⁻, die als kristallchemisches Bindeglied zwischen Nitridoferraten(II) (z. B. Li₄[FeN₂]; [Fe^{II}N₂]⁴⁻-Anionen; [9]) und den niedervalenten Nitridonickolaten (Anionenverbände $\frac{1}{x}$ [NiN₂ⁿ⁻]; Nickel in Oxidationsstufen ≤ + 1; [2–5]) anzusehen sind.

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. R. Kniep. Ständige Adresse: Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Hochschulstraße 10, W-6100 Darmstadt.

** Teil der laufenden Dissertation an der TH Darmstadt.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-W-7400 Tübingen
0932–0776/92/0300–0434/\$ 01.00/0

Zur Darstellung von LiSr₂[CoN₂] wurden Gemische aus Lithium (Ventron, 99,9%), Strontiumnitrid [10] und Cobalt (Ventron, 99,998%) im molaren Verhältnis 6:3:1 unter Stickstoff (Messer Griesheim, 99,999%; 1 atm) im Tantaliegel in einem Reaktionsrohr aus Quarzglas mit einer Heizrate von 100 °C/h auf 850 °C erhitzt, bei dieser Temperatur über einen Zeitraum von 48 h belassen und anschließend mit 100 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen schwarz-glänzenden Reguli waren vollständig umgesetzt; die Röntgenpulverdiagramme zeigten ausschließlich die Reflexe der quaternären Phase.

Die hydrolyseempfindlichen Proben wurden unter Inertgas grob zerstoßen. Für Strukturuntersuchungen geeignete Einkristalle wurden mikroskopisch unter trockenem Paraffin ausgelesen und in Lindemann-Kapillaren eingeschmolzen. Mit Filmmethoden wurde ein tetragonal-primitives Gitter der Laueklasse 4/mmm mit den Interferenzbedingungen – Reflexe (*0k* *l*) nur vorhanden für *k* + *l* = 2*n* (Raumgruppe: P4₂/mnm, P4₂n2, P4₂nm) – festgestellt. Die Gitterkonstanten wurden auf einem Einkristalldiffraktometer (Siemens P3 V, MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator) aus den Winkelwerten von 22 hochindizierten Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Zur Strukturbestimmung wurden die Intensitäten von 324 Reflexen im Winkelbereich 5° ≤ 2θ ≤ 55° (Wyckoff-Scan) vermessen; nach Mittelung über symmetrieäquivalente Reflexe verblieben 122 Meßwerte (Signifikanzkriterium: *I* > 3σ(*I*)). Die Strukturlösung gelang über Direkte Methoden in der Raumgruppe P4₂/mnm mit Hilfe des Programmsystems SHELXS-86 [11], die Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programmsystem SHELX-76 [12]. Nach empirischer Absorptionskorrektur [13] (μ(MoK_α) = 279,34 cm⁻¹), Einführung eines Bewichtungsschemas (*w* = 4,0485/σ²(*F*)) und eines Extinktionsparameters (*x* = 0,01658) konvergierte die Verfeinerung bei *R* = 2,8% und *R_w* = 2,3%. Eine abschließende Differenzfouriersynthese war ausgeglichen (Restelektronendichte (max./min.): +1,26/–1,80 e/10⁶ pm³). Tab. I enthält die kristallographischen Daten sowie Atom- und Auslenkungsparameter.

Die Kristallstruktur von LiSr₂[CoN₂] (Abb. 1) enthält lineare Anionen [Co¹N₂]⁵⁻ (Co–N: 181,0(5) pm), die in Ebenen senkrecht [001] parallel orientiert sind und entlang [001] jeweils um 90° gegeneinander gedreht aufeinanderfolgen. Li-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P4 ₂ /mm (Nr. 136)
Gitterkonstanten [pm]	a = 524,4(1) c = 730,7(2)
Z	2
D _x [g/cm ³]	4,45

Tab. I. LiSr₂[CoN₂]*: Kristallographische Daten sowie Atom- und Auslenkungsparameter. Standardabweichungen in Klammern. Die U_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert für:
exp.(-2π²[(ha*)²U₁₁ + ... + 2hka*b*U₁₂...]).

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Sr(4d)	1/2	0	1/4	104(4)	U ₁₁	100(5)	0	0	0
Co(2a)	0	0	0	105(5)	U ₁₁	125(7)	- 16(7)	0	0
N(4g)	.2641(9)	.2641(9)	1/2	114(24)	U ₁₁	138(38)	- 54(39)	0	0
Li(2b)	1/2	1/2	0	627(168)	U ₁₁	444(168)	584(267)	0	0

* Weitere Angaben zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56101, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

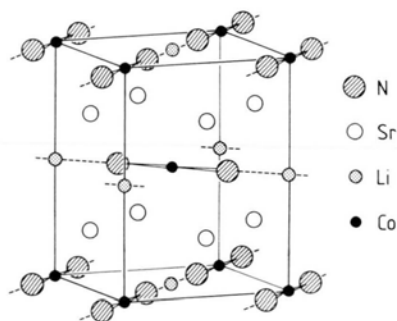


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von LiSr₂[CoN₂].

thium ist (ebenfalls) linear durch zwei Stickstoffatome von in [1 1 0] benachbarten [CoN₂]-Hanteln koordiniert, so daß unendliche Ketten $\frac{1}{2}[\dots\text{Li}\dots[\text{NCoN}]\dots\text{Li}\dots]$ resultieren. Die Abstände Li...N sind mit 202,5(5) pm länger als in bisher bekannten linearen Strukturelementen $\frac{1}{2}[\text{Li}-\text{N}-\text{Li}]$ gefunden wurde (Li₃N \cong Li₂[LiN]: 193,8(1) pm [7]; Sr[LiN]: 196,2 pm [14]). Stickstoff ist verzerrt oktaedrisch umgeben (NLi_{1/2}Co_{1/2}Sr_{4/4}), Strontium wird tetraedrisch von Stickstoffatomen koordiniert. Die Abstände Sr-N (265,1(4) pm) sind vergleichbar mit entsprechenden Werten in Sr[LiN] (264,3 pm [14]) oder Sr₂Li[Fe₂N₃] (257,8(5)-277,6(1) pm [15]) und liegen im Bereich der effektiven Ionenradien (260-275 pm [16]).

LiSr₂[CoN₂] kristallisiert in der α -Li₃[BN₂]-Struktur, die in der Raumgruppe P4₂2₁2, einer Untergruppe von P4₂/mm, beschrieben wurde [17]. Strontium besetzt dabei die Lage Li(2) der

α -Li₃[BN₂]-Struktur. Die enge strukturelle Beziehung wird auch durch die Summenformeln Li₂{Li[NBN]} und Sr₂{Li[NCoN]} verdeutlicht. Die in geschweiften Klammern angegebenen Strukturzusammenhänge entsprechen den ionischen Grenzformeln $\frac{1}{2}[(\text{Li}^+[\text{NBN}]_{2/2}^{3-})^{2-}]$ bzw. $\frac{1}{2}[(\text{Li}^+[\text{NCoN}]_{2/2}^{5-})^{4-}]$; die Li⁺...N-Abstände im Nitridocobaltat sind mit 205,5(5) pm größer als im Nitridoborat (194,5(8) pm [17]).

Die gestreckten Anionen [Co^IN₂]⁵⁻ und ihre Einbindung in lineare Strukturverbände $\frac{1}{2}[\dots\text{Li}\dots[\text{NCoN}]\dots\text{Li}\dots]$ stellen ein kristallchemisches Bindeglied zwischen Nitridoferraten(II) und niedervalenten Nitridonickelaten dar. In der Kristallstruktur von Li₄[Fe^{II}N₂], einer Überstrukturvariante des Li₃N-Typs [6, 7], liegen die Anionen [Fe^{II}N₂]⁴⁻ (Fe-N: 186(1) pm) isoliert vor [9], die niedervalenten Nitridonickelate [2-5, 18] enthalten dagegen $\frac{1}{2}[\text{NiN}_{2/2}]$ -Ketten (z. B. Ca[Ni^IN]; Ni-N: 179,0 pm [18]). Ca[NiN] kristallisiert - wie auch Sr[LiN] [14] - in der YCoC-Struktur [19]; nach neueren Untersuchungen [20] ist auch eine Mischkristallreihe Ca[(Ni_{1-x}Li_x)N] (0 \leq x \leq 0,58) zugänglich. Abschließend soll darauf hingewiesen werden, daß die Kristallstruktur von LiSr₂[CoN₂] als geordnete Überstrukturvariante der Ca[NiN]-Struktur [18] (YCoC-Typ [19]) zu beschreiben ist; Calcium wird durch Strontium und die Ketten $\frac{1}{2}[\text{Ni}-\text{N}-\text{Ni}-\text{N}-\text{Ni}]$ werden dabei durch $\frac{1}{2}[\dots\text{Li}\dots[\text{NCoN}]\dots\text{Li}\dots]$ -Anordnungen ersetzt.

Unser Dank gilt Herrn Dr. K. Peters für die Vermessung des Einkristalls. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln.

- [1] A. Gudat, S. Haag, P. Höhn, R. Kniep, W. Milius und A. Rabenau, *J. Alloys and Compounds* **177**, L17 (1991).
- [2] A. Gudat, S. Haag, R. Kniep und A. Rabenau, *J. Less-Common Met.* **159**, L29 (1990).
- [3] A. Gudat, R. Kniep und A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **597**, 61 (1991).
- [4] A. Gudat, W. Milius, S. Haag, R. Kniep und A. Rabenau, *J. Less-Common Met.* **168**, 305 (1991).
- [5] A. Gudat, R. Kniep und A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [6] E. Zintl und G. Brauer, *Z. Elektrochem.* **41**, 102 (1935).
- [7] A. Rabenau und H. Schulz, *J. Less-Common Met.* **50**, 155 (1976).
- [8] W. Sachsze und R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **259**, 278 (1949).
- [9] A. Gudat, R. Kniep und A. Rabenau, *Angew. Chem.* **103**, 217 (1991); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30**, 199 (1991).
- [10] N. E. Breese und M. O'Keeffe, *J. Solid State Chem.* **87**, 134 (1990).
- [11] G. M. Sheldrick, G. Krüger und R. Goddard; *Crystallographic Computing*, Oxford University Press (1985).
- [12] G. M. Sheldrick, *SHELX-76: A Program for Crystal Structure Determination*; University of Cambridge (England) (1976).
- [13] DIFABS: An Empirical Method for Correction of Diffractometer Data for Absorption Effects. N. Walker and D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 158 (1983).
- [14] G. Cordier, A. Gudat, R. Kniep und A. Rabenau, *Angew. Chem.* **101**, 204 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 201 (1989).
- [15] P. Höhn, S. Haag, W. Milius und R. Kniep, *Angew. Chem.* **103**, 874 (1991); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30**, 831 (1991).
- [16] W. Baur, *Cryst. Rev.* **1**, 59 (1987).
- [17] H. Yamane, S. Kikkawa und M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* **71**, 1 (1987).
- [18] M. Y. Chern und F. J. Disalvo, *J. Solid State Chem.* **88**, 459 (1990).
- [19] M. H. Gerss und W. Jeitschko, *Z. Naturforsch.* **41b**, 946 (1986).
- [20] A. Gudat, S. Haag, R. Kniep und A. Rabenau, *J. Less-Common Met.*, in Vorbereitung.