

**Ba<sub>2</sub>[TaN<sub>3</sub>] und Sr<sub>2</sub>[TaN<sub>3</sub>]: Isotype Nitridotantalate(V) mit Tetraederketten  $\frac{1}{\infty}[\text{TaN}_2\text{N}_{2/2}^{4-}]$**

Ba<sub>2</sub>[TaN<sub>3</sub>] and Sr<sub>2</sub>[TaN<sub>3</sub>]: Isotypic Nitridotantalates(V) with Tetrahedral Chains  $\frac{1}{\infty}[\text{TaN}_2\text{N}_{2/2}^{4-}]$

Falko K.-J. Helmlinger\*\*\*, Peter Höhn\*\* und Rüdiger Kniep\*

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Hochschulstraße 10, D-64289 Darmstadt

Z. Naturforsch. **48b**, 1015–1018 (1993); eingegangen am 15. März 1993

Nitridotantalate(V), Preparation, Crystal Structure, Structural Relations

Single crystals of Ba<sub>2</sub>[TaN<sub>3</sub>] (monocl., C2/c (Nr. 15);  $a = 613.0(3)$ ,  $b = 1181.5(4)$ ,  $c = 1326.3(5)$  pm;  $\beta = 91.1(1)^\circ$ ;  $Z = 8$ ) were prepared from mixtures of Li and Ba (molar ratio 1:1) in tantalum crucibles and by reaction with nitrogen (1 atm) at 1000 °C. The crystal structure (an isotype of Ba<sub>2</sub>[ZnO<sub>3</sub>]) contains infinite tetrahedral anions  $\frac{1}{\infty}[\text{TaN}_2\text{N}_{2/2}^{4-}]$  (Ta–N: 192.2(13)–198.8(9) pm) which can be described as “Zweier-Einfach-Kette”. Sr<sub>2</sub>[TaN<sub>3</sub>] (monocl., C2/c (Nr. 15);  $a = 600.5(3)$ ,  $b = 1131.3(7)$ ,  $c = 1260.3(7)$  pm;  $\beta = 91.71(6)^\circ$ ;  $Z = 8$ ) was obtained as a yellow powder containing excess Sr<sub>2</sub>N by reaction of Sr<sub>2</sub>N and Ta (molar ratio Sr:Ta = 4.5:1) with nitrogen (1 atm) at 1000 °C. The isotypic relationship to Ba<sub>2</sub>[TaN<sub>3</sub>] was confirmed by X-ray powder investigations.

In den ternären Systemen EA–Ta–N (EA = Mg, Ca, Sr, Ba) sind bisher nur wenige intermediäre Phasen bekannt: Mg<sub>1-x</sub>Ta<sub>2+x</sub>N<sub>3</sub> [1], Ca<sub>1-x</sub>[TaN<sub>2</sub>] [1], Ba<sub>5</sub>[Ta<sub>4</sub>N<sub>4</sub>] [2] sowie ein Nitridotantalat(V)-Nitrid-Azid Ba<sub>9</sub>[Ta<sub>4</sub>N<sub>4</sub>]<sub>2</sub>N[N<sub>3</sub>] [3, 4]. Im System Ba–Ta–N wurde mit Ba<sub>0.5</sub>[Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>] [5] zudem eine nach Röntgenpulveruntersuchungen mit K[Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>] [6] ( $\frac{3}{\infty}[\text{TaN}_{4/2}^-]$ ) strukturell verwandte Phase gefunden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Darstellung und Strukturbestimmung von Ba<sub>2</sub>[TaN<sub>3</sub>] und Sr<sub>2</sub>[TaN<sub>3</sub>], zu Ba<sub>2</sub>[ZnO<sub>3</sub>]

[7] isotype Verbindungen, die Tetraederketten („Zweier-Einfach-Ketten“ [8])  $\frac{1}{\infty}[\text{TaN}_2\text{N}_{2/2}^{4-}]$  enthalten. Vergleichbare (isostere) Anionenteilstrukturen ( $\frac{1}{\infty}[\text{Mn}_2\text{N}_{2/2}^{3-}]$ ; „Vierer-Einfach-Ketten“ [8]) liegen in den Nitridometallaten(VI), Na<sub>3</sub>[MoN<sub>3</sub>] und Na<sub>3</sub>[WN<sub>3</sub>] [9], vor.

Einkristalle von Ba<sub>2</sub>[TaN<sub>3</sub>] (gelb durchscheinend, plattiger Habitus) wurden wie folgt erhalten: Ein Gemisch aus Lithium (99,0%, Degussa) und Barium (99,3%, Degussa) im molaren Verhältnis 1:1 wurde unter Argon (99,99%, Messer Griesheim) im Tantaltiegel in einem Reaktionsrohr aus Quarzglas mit einer Heizrate von 100 °C/h auf 1000 °C erhitzt, 12 h bei dieser Temperatur mit strömendem Stickstoff (99,999%, Messer Griesheim) umgesetzt und anschließend mit 12 °C/h unter Argon auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch Reaktion der binären Nitride Ba<sub>3</sub>N<sub>2</sub> [2] bzw. Sr<sub>2</sub>N [10] mit Tantal (Pulver, 60 mesh; 99,9%, Ventron) und Stickstoff (99,999%, Messer Griesheim) werden die Nitridotantalate(V), Ba<sub>2</sub>[TaN<sub>3</sub>] und Sr<sub>2</sub>[TaN<sub>3</sub>], als gelbe Pulver erhalten. Hierzu werden die Ausgangskomponenten (molare Verhältnisse Ba,Sr:Ta = 4.5:1) unter Inertgas zu einer homogenen Mischung verrieben, zu Pillen gepreßt und bei 1000 °C mit strömendem Stickstoff (1 atm., 24 h) umgesetzt. Nach Röntgenpulveruntersuchungen (Philips PW 1710; Bragg-Brentano Geometrie, CuK $\alpha$ -Strahlung, Quarzmonochromator, Proportionalzähler) enthalten die Reaktionsprodukte – wie zu erwarten (s. o.: molare Verhältnisse der Ausgangskomponenten) – überschüssige Erdalkalinitride. Eine Änderung der Ausgangszusammensetzungen z. B. auf Ba,Sr:Ta = 3:1 führt bereits zu Reaktionsprodukten, die überschüssiges Tantal und binäre Tantalnitride aufweisen. Phasenreine Präparate der ternären Nitride konnten auf diesem Wege nicht dargestellt werden. In Tab. I sind die („von Fremdphasen bereinigten“) Röntgenpulverdiagramme von Ba<sub>2</sub>[TaN<sub>3</sub>] und Sr<sub>2</sub>[TaN<sub>3</sub>] den aus Strukturdaten (Ba<sub>2</sub>[TaN<sub>3</sub>]; s. u.) berechneten Diagrammen gegenübergestellt. Für Sr<sub>2</sub>[TaN<sub>3</sub>] wurden folgende kristallographischen Daten bestimmt: monoklin, C2/c (Nr. 15);  $a = 600,5(3)$ ,  $b = 1131,3(7)$ ,  $c = 1260,3(7)$  pm;  $\beta = 91,71(6)^\circ$ ;  $Z = 8$ .

Zur Kristallstrukturbestimmung von Ba<sub>2</sub>[TaN<sub>3</sub>] wurden Einkristalle unter trockenem Paraffin ausgelesen und in Lindemann-Kapillaren eingeschmolzen. Weißberg-Aufnahmen (CuK $\alpha$ ) zeigten ein Gitter der Laue-Klasse 2/m mit den Interferenzbedingungen: Reflexe ( $hkl$ ) nur vorhanden für  $h+k = 2n$  und Reflexe ( $h0l$ ) nur vorhanden für  $l = 2n$  (Raumgruppenauswahl C2/c bzw. Cc). Die Gitterkonstanten wurden auf einem Einkristalldif-

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Kniep.

\*\* Ständige Adresse: Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-W-7000 Stuttgart 80.

\*\*\* Teil der laufenden Dissertation an der TH Darmstadt.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,  
D-72072 Tübingen  
0932–0776/93/0700–1015/\$ 01.00/0



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.

h	k	l	Ba <sub>2</sub> [TaN <sub>3</sub> ]				Sr <sub>2</sub> [TaN <sub>3</sub> ]			
			berechnet		gemessen		berechnet		gemessen	
			d [pm]	I <sub>rel</sub>	d [pm]	I <sub>rel</sub>	d [pm]	I <sub>rel</sub>	d [pm]	I <sub>rel</sub>
0	0	2	663,00	7	659,76	16	629,00	18	635,27	11
0	2	0	590,75	33	589,23	94	565,00	77	568,09	72
0	2	2	441,07	10	440,60	19	420,33	21	420,65	8
1	1	-2	424,45	5			410,80	28	412,43	18
1	1	2	416,78	2			399,84	18	399,04	16
0	2	3	353,91	15	353,33	22	336,72	10	337,03	9
1	1	-3	346,22	21	345,62	19	333,28	14	333,83	14
1	1	3	339,97	18	338,96	15	324,50	11	323,45	7
0	0	4	331,50	34	330,63	100	314,50	29	314,70	42
1	3	-1	322,30	21	321,98	29	310,42	13	310,75	11
1	3	1	320,59	21	320,98	28	307,99	13	307,65	10
2	0	0	306,43	100	306,10	76	299,91	100	299,43	100
1	3	-2	297,73	96	297,63	96	286,41	98	286,91	52
0	4	0	295,37	4			282,50	9		
1	3	2	295,04	94	294,82	91	282,62	94	282,19	56
0	4	1	288,31	13	288,06	59	275,64	9		
1	1	-4	285,45	39	285,26	34	273,76	45	274,72	33
1	1	4	280,78	40	280,06	37	267,24	46	268,00	4
2	2	0	272,01	6			264,90	15	264,19	44
0	4	2	269,81	25	269,64	63	257,70	26	257,78	32
0	2	5	241,94	19	241,63	41	229,84	13	229,85	15
1	3	-4	235,68	8	235,73	10	225,83	13	226,24	6
1	3	4	233,03	11	233,13	15	222,13	17	221,79	18
2	0	-4	227,41	17	227,23	15	220,49	17	221,00	12
2	0	4	222,71	12	222,75	13	213,75	11	213,27	10
1	5	-2	209,69	5			201,12	8	201,35	5
1	5	2	208,74	6			199,80	9	199,50	7
2	4	-2	203,36	8			196,70	8	196,68	7
2	4	2	201,65	11	201,66	9	194,24	12	194,05	6
2	2	-5	191,68	9			184,98	7		
1	1	-7	179,94	9	179,85	19	171,63	6	171,51	7
0	4	6	176,95	22	176,79	32	168,36	23	168,30	12
3	3	-2	175,75	23	175,72	18	171,25	25	171,31	13
1	1	7	177,87	9			168,79	6		
3	3	2	174,10	18	174,04	16	168,82	18	168,98	22
3	1	-4	173,66	9			169,22	10		
3	1	4	170,51	10			164,63	12	164,75	8
1	7	2	157,83	8	157,79	22	151,02	9	151,27	7
2	4	-6	154,36	15	154,44	13	148,40	17		
4	0	0	153,22	14	153,22	21	149,95	15	149,97	10
2	4	6	152,14	15	152,22	28	145,27	16		
0	6	6	147,02	9	147,03	13	140,11	10	140,00	7
1	7	4	145,76	8			139,22	9		
5	3	-2	115,65	8			113,05	9		

Tab. I. Ba<sub>2</sub>[TaN<sub>3</sub>] und Sr<sub>2</sub>[TaN<sub>3</sub>]: Indizierung, gemessene (CuK $\alpha$ -Strahlung) und berechnete d-Werte und Intensitäten. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter von Tab. III. Programm: LAZY-PULVERIX [15].

fraktometer (Philips PW 1100, MoK $\alpha$ , Graphitmonochromator) aus den Winkelwerten von 25 ausgewählten Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Tab. II enthält die kristallographischen Daten von Ba<sub>2</sub>[TaN<sub>3</sub>] sowie Angaben zur Messung, Lösung und Verfeinerung der Struktur. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter sind in Tab. III aufgeführt. Ba<sub>2</sub>[TaN<sub>3</sub>] ist isotyp zu Ba<sub>2</sub>[ZnO<sub>3</sub>] [7].

Die Kristallstruktur von Ba<sub>2</sub>[TaN<sub>3</sub>] enthält parallel [100] verlaufende Tetraederketten  $^1_2[\text{Ta}_2\text{N}_2^{4-}]$  (Abb. 1 u. 2), die als „Zweier-Einfach-Ketten“ [8] zu beschreiben sind. Die mittlere Bindungslänge Ta-N (195,7(8) pm) innerhalb der Tetraederketten ist vergleichbar mit einer mittleren Bindungslänge von 196,4(2) pm in den isolierten TaN<sub>4</sub>-Tetraedern der Kristallstruktur von Li<sub>7</sub>[TaN<sub>4</sub>] [14]. Im einzelnen sind die Bindungslängen Ta-N<sub>(terminal)</sub>

Tab. II. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von  $\text{Ba}_2[\text{TaN}_3]$ .

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
Gitterkonstanten [pm]	$a = 613,0(3)$ $b = 1181,5(4)$ $c = 1326,3(5)$ $\beta = 91,2(1)$
VEZ [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	960,37
Zahl der Formeleinheiten	8
Dichte (röntg.) [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	6,88
Diffraktometer	Vierkreis PHILIPS PW 1100
Strahlung	
(Monochromator)	$\text{MoK}\alpha$ (Graphit)
Abtastung	$\theta/2\theta$
Meßbereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$
Gemessene Reflexe	1530
Unabhängige beobachtete Reflexe	1412
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	404,38
Lösungsverfahren	Direkte Methoden [SHELXS-86] [11] [SHELX-76] [12]
Strukturverfeinerung	DIFABS [13]
Absorptionskorrektur	25
Verfeinerte Parameter	0,049
$R = \Sigma  F_o  -  F_c  / \Sigma  F_o $	

Tab. III.  $\text{Ba}_2[\text{TaN}_3]$ : Atomparameter und Auslenkungsparameter. Standardabweichungen in Klammern. Der isotrope Temperaturfaktor ist definiert als  $\exp\{-8\pi^2 \cdot U \cdot (\sin^2\theta/\lambda^2)\}$ .

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}$ [ $\text{pm}^2$ ]
Ba(8f)	0,2557(1)	0,3863(1)	0,0755(1)	74(2)
Ba(8f)	0,2443(2)	0,1986(1)	0,3567(1)	100(2)
Ta 1(8f)	0,2404(1)	0,5018(1)	0,3338(0)	47(1)
N 1(8f)	0,3021(22)	0,1602(12)	0,1303(10)	104(24)
N 2(4e)	0	0,4353(19)	1/4	155(39)
N 3(4e)	1/2	0,488(18)	1/4	155(40)
N 4(8f)	0,2680(21)	0,4075(11)	0,4514(10)	83(22)

Weitere Informationen zu Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57404, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

mit 192,2(13) und 195,0(5) pm allerdings kürzer als zu den verbrückenden N-Funktionen (196,6(2) und 198,8(9) pm); eine entsprechende Abstufung wird auch in den Tetraederketten  $\frac{1}{2}[\text{MN}_2\text{N}_{2,2}^{3-}]$  von  $\text{Na}_3[\text{MoN}_3]$  und  $\text{Na}_3[\text{WN}_3]$  [9] gefunden. Auffällig sind in der Kristallstruktur von  $\text{Ba}_2[\text{Ta}_2\text{N}_7]$  die großen Unterschiede in den Bindungswinkeln  $\text{Ta}-\text{N}2/3(\text{verbrückend})-\text{Ta}$  (N2:  $133,5(12)^\circ$ ; N3:  $170,8(8)^\circ$ ); diese Beobachtung wird (verstärkt) auch im isotypen Oxozinkat  $\text{Ba}_2[\text{ZnO}_3]$  gemacht (Zn-O2/3-Zn; O2:  $115,3^\circ$ ; O3:  $178,3^\circ$ ) [7]. Die Tetraederverbände  $\frac{1}{2}[\text{Ta}_2\text{N}_2\text{N}_{2,2}^{4-}]$  enthalten also „nahezu gestreckte“ Dimere  $[\text{Ta}_2\text{N}_7]$ , die über gemeinsame N2-Funktionen (s. Abb. 1) zu gewinkelten „Zweier-Einfach-Ketten“ kondensiert sind.

Stickstoff ist in der Kristallstruktur von  $\text{Ba}_2[\text{Ta}_2\text{N}_7]$  insgesamt verzerrt oktaedrisch von Metallatomen umgeben. Ba2 ist verzerrt trigonalprismatisch von Stickstoff mit einer zusätzlichen, „überkappenden“ N-Funktion koordiniert. Das Koordinationspolyeder um Ba 1 kann als verzerrte pentagonale Bipyramide beschrieben werden. In

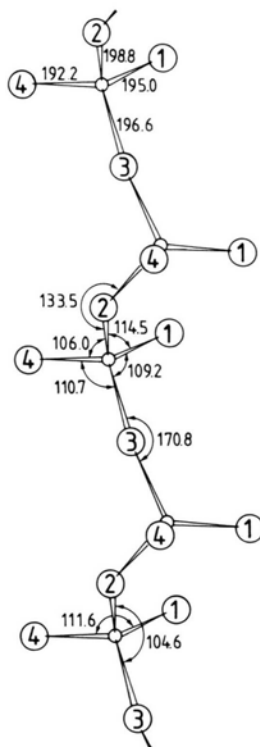


Abb. 1. „Zweier-Einfach-Kette“  $\frac{1}{2}[\text{Ta}_2\text{N}_2\text{N}_{2,2}^{4-}]$  in der Kristallstruktur von  $\text{Ba}_2[\text{Ta}_2\text{N}_7]$ . Bindungslängen [pm], Standardabweichungen maximal 1,3 pm; Bindungswinkel  $^\circ$ , Standardabweichungen, maximal  $1,2^\circ$ .

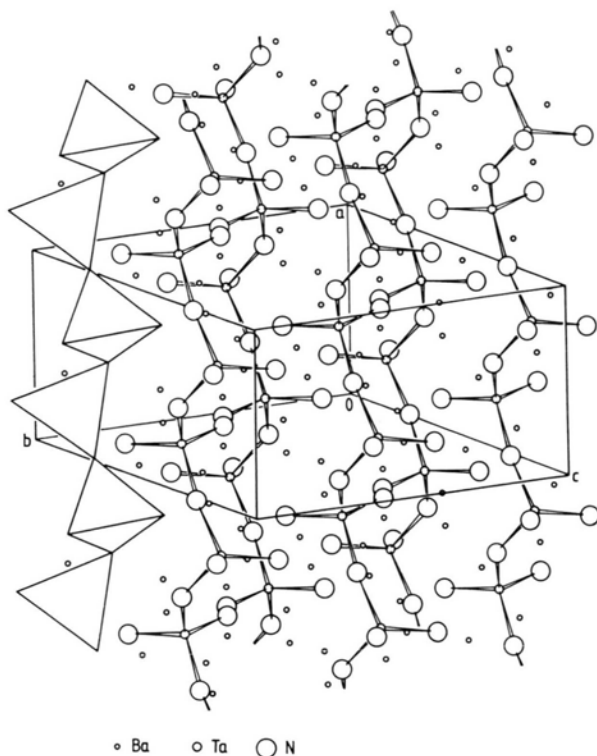


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $Ba_2[TaN_3]$ . Eine Tetraederkette  ${}^1_2[TaN_2N_{2/2}{}^{4-}]$  (links) ist durch Polyederdarstellung hervorgehoben.

Tab. IV sind Abstände und Winkel innerhalb der Koordinationspolyeder um Ba1 und Ba2 aufgeführt.

Tab. IV. Atomabstände Ba-N [pm] und Bindungswinkel N-Ba-N [°] in der Kristallstruktur von  $Ba_2[TaN_3]$ . Die maximalen Standardabweichungen betragen für die Abstände Ba-N 1,4 pm und für die Winkel N-Ba-N 0,5°.

Ba1-N1	278,2	Ba2-N4	277,1
-N1	280,0	-N1	281,9
-N2	288,1	-N4	283,9
-N4	294,3	-N1	306,5
-N4	296,0	-N3	321,23
-N3	298,5	-N1	338,8
-N4	323,5	-N2	346,2
N2-Ba1-N1	92,2	N4-Ba2-N1	124,7
N3-Ba1-N2	64,4	N2-Ba2-N1	77,1
N3-Ba1-N1	98,0	N4-Ba2-N4	89,4
N1-Ba1-N1	94,3	N4-Ba2-N2	58,9
N1-Ba1-N4	159,2	N4-Ba2-N1	97,8
N1-Ba1-N4	90,9	N1-Ba2-N1	84,4
N1-Ba1-N4	101,5	N1-Ba2-N1	161,9
N1-Ba1-N2	139,7	N1-Ba2-N3	61,1
N1-Ba1-N4	67,7	N4-Ba2-N3	155,1
N1-Ba1-N4	90,2	N1-Ba2-N4	85,3
N1-Ba1-N3	152,4	N1-Ba2-N3	110,7
N1-Ba1-N4	107,7	N4-Ba2-N1	145,0
N1-Ba1-N4	129,4	N4-Ba2-N1	81,4
N1-Ba1-N4	84,9	N1-Ba2-N1	99,5
N4-Ba1-N3	65,1		
N1-Ba1-N4	163,8		
N3-Ba1-N4	122,4		

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sachbeihilfen. Frau Priv.-Doz. Dr. B. Eisenmann danken wir für hilfreiche Diskussionen.

- [1] Th. Brokamp, Dissertation, Univ. Dortmund (1991).
- [2] H.-Th. Künzel, Dissertation, Univ. Stuttgart (1980).
- [3] P. Höhn, Dissertation, TH Darmstadt (1992).
- [4] P. Höhn, R. Kniep und J. Maier, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [5] P. Rausch, Persönliche Mitteilung, MPI-Festkörperforschung, Stuttgart (1992).
- [6] H. Jacobs und E. v. Pinkowski, *J. Less Common Metals* **146**, 147 (1989).
- [7] M. Scheikowski und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **612**, 17 (1992).
- [8] F. Liebau: „Structural Chemistry of Silicates“, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo (1985).
- [9] D. Ostermann, U. Zachwieja und H. Jacobs, *J. Alloys Comp.* **190**, 137 (1992).
- [10] N. E. Brese und M. O’Keeffe, *J. Solid State Chem.* **87**, 134 (1990).
- [11] G. M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard, *SHELXS-86, Crystallographic Computing*, Oxford University Press, Oxford (1985).
- [12] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge (1976).
- [13] N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 158 (1983).
- [14] Ch. Wachsmann und H. Jacobs, *J. Alloys Comp.* **190**, 113 (1992).
- [15] K. Yvon, W. Jeitschko und E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 73 (1977).