

**Ca<sub>3</sub>[MnN<sub>3</sub>],  
ein neues Nitridomanganat(III):  
Anionen [Mn<sup>III</sup>N<sub>3</sub>]<sup>6-</sup> mit C<sub>2v</sub>-Symmetrie**

Ca<sub>3</sub>[MnN<sub>3</sub>],  
a New Nitridomanganate(III):  
Anions [Mn<sup>III</sup>N<sub>3</sub>]<sup>6-</sup> with C<sub>2v</sub>-Symmetry

Andreas Tennstedt\*\*, Caroline Röhr,  
Rüdiger Kniep\*

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

Z. Naturforsch. **48b**, 1831–1834 (1993);  
eingegangen am 26. Juli 1993

Nitridomanganates(III), Preparation,  
Crystal Structure, Structural Relations

Ca<sub>3</sub>[MnN<sub>3</sub>] (orthorhomb. Cmcm (Nr. 63);  $a = 842.6(1)$ ,  $b = 1024.7(2)$ ,  $c = 501.4(1)$  pm;  $Z = 4$ ) was prepared by reaction of mixtures of Li, Ca and Mn (molar ratio 6:1:1) in tantalum crucibles with nitrogen (1 atm) at 900 °C. The crystal structure contains distorted trigonal-planar anions [MnN<sub>3</sub>]<sup>6-</sup> with C<sub>2v</sub>-symmetry (Mn–N: 179.4(4) pm and 179.9(5) pm; N–Mn–N: 114.7(1)° and 130.6(2)°). Ca<sub>3</sub>[MnN<sub>3</sub>] is an isotype of Ca<sub>3</sub>[CrN<sub>3</sub>] and Ca<sub>3</sub>[VN<sub>3</sub>].

In den erst kürzlich beschriebenen Kristallstrukturen von Sr<sub>3</sub>[MnN<sub>3</sub>] und Ba<sub>3</sub>[MnN<sub>3</sub>] (isotyp; hexag. P6<sub>3</sub>/m) [1] liegen trigonal-planare Anionen [Mn<sup>III</sup>N<sub>3</sub>]<sup>6-</sup> mit D<sub>3h</sub>-Symmetrie vor. Dieser Befund stimmt mit *Extended Hückel MO-Berechnungen* von Hughbanks [2] überein, wonach für eine low-spin-Konfiguration von [Mn<sup>III</sup>N<sub>3</sub>]<sup>6-</sup> ein symmetrisches d<sup>4</sup>-Ion mit Triplett-Grundzustand zu erwarten ist. Mit der Darstellung von Ca<sub>3</sub>[MnN<sub>3</sub>] haben wir nun die Reihe von Erdalkalimetall-Nitridomanganaten(III) der Summenformel A<sub>3</sub>[Mn<sup>III</sup>N<sub>3</sub>] erweitert. Die Calcium-Verbindung (orthorhomb. Cmcm; isotyp zu Ca<sub>3</sub>[CrN<sub>3</sub>] [3] und Ca<sub>3</sub>[VN<sub>3</sub>] [4, 5]) enthält allerdings [Mn<sup>III</sup>N<sub>3</sub>]<sup>6-</sup>-Anionen mit C<sub>2v</sub>-Symmetrie.

Zur Darstellung von Ca<sub>3</sub>[MnN<sub>3</sub>] wurde ein Gemisch aus Lithium (99,0%, Degussa), Calcium (99,9%, Degussa) und Mangan (99,9%, Riedel de Haen) im molaren Verhältnis 6:1:1 unter Argon (99,99%, Messer Griesheim) im Tantaliegel in einem Reaktionsrohr aus Quarzglas mit einer Heiz-

rate von 150 °C/h auf 900 °C erhitzt, 24 h bei dieser Temperatur mit Stickstoff (99,999%, Messer Griesheim) umgesetzt und anschließend mit 6 °C/h unter Argon auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus dem grau-violetten Regulus konnten Einkristalle von Ca<sub>3</sub>[MnN<sub>3</sub>] in Form violett glänzender Nadeln (orthorhombische Prismen) isoliert werden.

Die hydrolyseempfindlichen Einkristalle wurden unter trockenem Paraffin in Lindemann-Kapillaren eingeschmolzen. Precession- und de Jong-Bouman-Aufnahmen (MoK<sub>α</sub>) zeigten ein orthorhombisch C-zentriertes Gitter der Laue-Klasse mmm (Raumgruppenauswahl: Cmcm, Cmc<sub>2</sub> bzw. C2m). Die Gitterkonstanten wurden auf einem Einkristalldiffraktometer (Philips PW 1100, MoK<sub>α</sub>, Graphitmonochromator) aus den Winkelwerten von 25 ausgewählten Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Tab. I enthält Angaben zur Messung, Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur sowie kristallographische Daten, Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter. Gitterkonstanten- und Raumgruppenauswahl ließen bereits auf Isotypie zu Ca<sub>3</sub>[CrN<sub>3</sub>] [3] und Ca<sub>3</sub>[VN<sub>3</sub>] [4, 5] schließen. Die Kristallstruktur von Ca<sub>3</sub>[MnN<sub>3</sub>] wurde mit den Atomparametern dieses Strukturtyps [3] als Startwerten gelöst und verfeinert.

In der Kristallstruktur von Ca<sub>3</sub>[MnN<sub>3</sub>] liegen alle Atome auf Ebenen (001) in den Höhen  $z = 1/4$  und  $z = 3/4$ . Abb. 1 zeigt einen Ausschnitt aus einer Schicht mit Mn-Atomen in verzerrt trigonal-planarer Umgebung von Stickstoff. Durch Stapelung der Schichten entlang [001] in der Abfolge ... ABAB... werden trigonal-prismatische Hohlräume zwischen den [MnN<sub>3</sub>]<sup>6-</sup>-Einheiten gebildet, wobei jeweils übereinanderliegende [MnN<sub>3</sub>]<sup>6-</sup>-Einheiten die gleiche Orientierung aufweisen (Abb. 2). Die Koordinationssphären der N-Atome der MnN<sub>3</sub>-Gruppen werden durch benachbarte Ca-Positionen zu verzerrten Oktaedern vervollständigt. Calcium befindet sich in verzerrt tetragonal-pyramidaler Umgebung von Stickstoff. Die in der Kristallstruktur von Ca<sub>3</sub>[MnN<sub>3</sub>] auftretenden Koordinationspolyeder sind in Abb. 3 dargestellt. Bindungslängen und -winkel sind in Tab. II aufgeführt.

Die planaren [MnN<sub>3</sub>]<sup>6-</sup>-Ionen in der Kristallstruktur von Ca<sub>3</sub>[MnN<sub>3</sub>] weisen C<sub>2v</sub>-Symmetrie auf (Winkel N–Mn–N: 114,7(1) (2×) und 130,6(2)°); die Bindungslängen Mn–N (179,9(5) und 179,4(4) pm) sind im Rahmen der Standardabweichungen gleich. Kürzere Mn–N-Bindungen liegen in den streng trigonal-planaren [MnN<sub>3</sub>]<sup>6-</sup>-Ionen (D<sub>3h</sub>-Symmetrie) der Kristallstrukturen von Sr<sub>3</sub>[MnN<sub>3</sub>] und Ba<sub>3</sub>[MnN<sub>3</sub>] [1] vor (174,1(13) und 173,7(12) pm).

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

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

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,  
D-72072 Tübingen  
0932-0776/93/1200-1831/\$ 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.

Formel	Ca <sub>3</sub> [MnN <sub>3</sub> ]
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Cmcm, Nr. 63
Gitterkonstanten	
<i>a</i> [pm]	842,6(1)
<i>b</i> [pm]	1024,7(2)
<i>c</i> [pm]	501,4(1)
<i>Z</i>	4
<i>D<sub>x</sub></i> [g/cm <sup>3</sup> ]	3,33
Diffraktometer	Vierkreis PHILIPS PW 1100
Strahlung (Monochromator)	MoK <sub>α</sub> (Graphit)
Scan-Typ	$\omega/2\theta$ -scan
Meßbereich	5° ≤ 2θ ≤ 60°
Gemessene Reflexe	731
Unabhängige beobachtete Reflexe	371
$\mu$ (MoK <sub>α</sub> ) [cm <sup>-1</sup> ]	63,39
Lösungsverfahren	Isotypie zu Ca <sub>3</sub> [CrN <sub>3</sub> ] [3]
Strukturverfeinerungen	SHELX-76 [6]
Absorptionskorrektur	DIFABS [7]
Verfeinerte Parameter	20
$R = \sum   F_o  -  F_c   / \sum  F_o $	0,026
Restelektronendichte max./min. [e/10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	0,664/-0,911

## Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>				
Ca 1 (4c)	0	0,6077(1)	1/4				
Ca 2 (8c)	0,2866(1)	0,3834(1)	1/4				
Mn (4c)	0	0,1989(1)	1/4				
N 1 (4c)	0	0,3744(5)	1/4				
N 2 (8g)	0,1934(4)	0,1258(3)	1/4				
	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>	<i>U</i> <sub>iso</sub>
Ca 1	108(5)	84(5)	78(5)	0	0	0	
Ca 2	77(4)	95(3)	78(4)	8(2)	0	0	
Mn	45(4)	42(4)	62(4)	0	0	0	
N 1							75(9)
N 2							88(7)

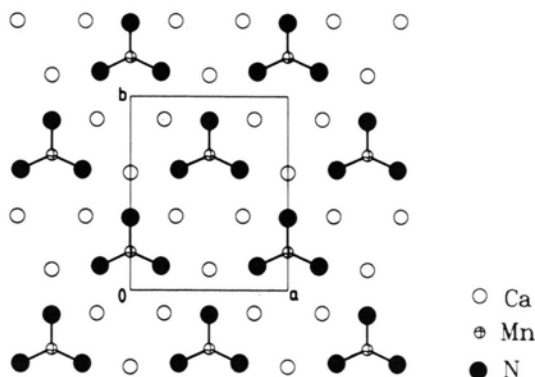


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Ca<sub>3</sub>[MnN<sub>3</sub>]. Blickrichtung entlang [001]: alle Atome mit gleichem *z*-Parameter (1/4 bzw. 3/4).

Tab. I. Ca<sub>3</sub>[MnN<sub>3</sub>]\*: Angaben zur Messung, Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur sowie kristallographische Daten, Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter. Standardabweichungen in Klammern. Die *U*<sub>ij</sub> der anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert als  $\exp.(-2\pi^2[(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} \dots])$ . Der isotrope Temperaturfaktor ist definiert als  $U_{iso} = \exp.(-8\pi^2U \sin^2\theta/\lambda^2)$ .

\* Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57806, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Folgende Erdalkalimetall-Nitridometallate der Summenformel A<sub>3</sub>[TN<sub>3</sub>] sind bis heute bekannt: Die isotypen Phasen Ca<sub>3</sub>[VN<sub>3</sub>] [4, 5], Ca<sub>3</sub>[CrN<sub>3</sub>] [3] und Ca<sub>3</sub>[MnN<sub>3</sub>] (orthorhomb. Cmcm) sowie die isotypen Phasen Sr<sub>3</sub>[MnN<sub>3</sub>] [1], Ba<sub>3</sub>[MnN<sub>3</sub>] [1] und Ba<sub>3</sub>[FeN<sub>3</sub>] [8] (hexag. P 6<sub>3</sub>/m). In allen Ca-Verbindungen liegen die [TN<sub>3</sub>]<sup>6-</sup>-Ionen mit C<sub>2v</sub>-Symmetrie vor, die Verbindungen mit den höheren Homologen der Erdalkalimetalle enthalten [TN<sub>3</sub>]<sup>6-</sup>-Ionen mit D<sub>3h</sub>-Symmetrie. Dieser Befund könnte ganz allgemein auf Packungseffekte zurückgeführt werden. Hinzu kommt jedoch, daß die Wechselwirkungen zwischen den vergleichsweise harten Ca<sup>2+</sup>-Ionen mit den weichen, leicht polarisierbaren Nitrid-Ionen der TN<sub>3</sub>-Gruppen sicher stärker sind, als dies für entsprechende Wechselwirkungen mit Strontium- und Barium-Ionen anzunehmen ist. In Über-

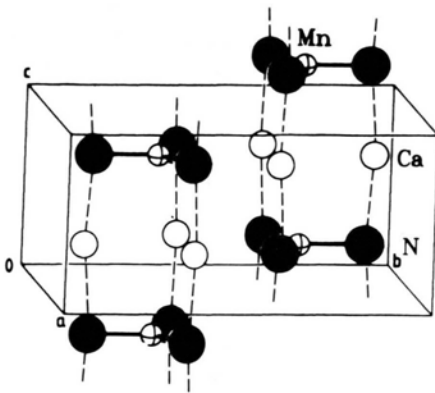


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Ca}_3[\text{MnN}_3]$ . Gestrichelt hervorgehoben: Trigonal-prismatische Hohlräume ober- und unterhalb der planaren  $\text{MnN}_3$ -Gruppen.

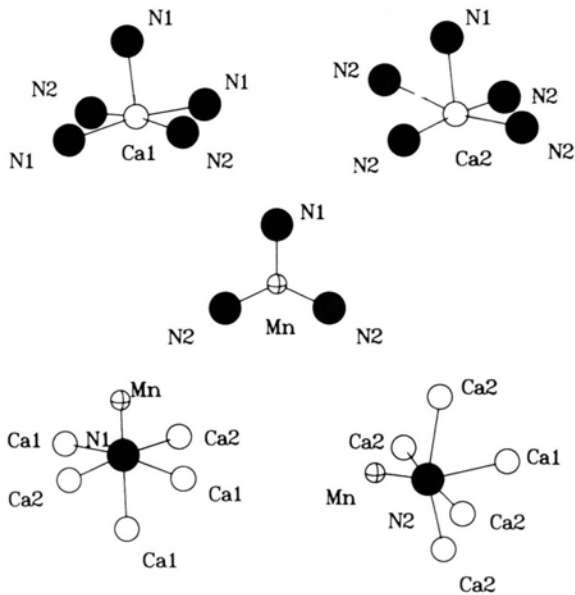


Abb. 3.  $\text{Ca}_3[\text{MnN}_3]$ : Koordinationssphären um Ca, Mn und N. Bindungslängen und -winkel in Tab. II.

einstimmung damit sind die  $\text{Mn-N}$ -Bindungen in der Calcium-Verbindung auch länger als die  $\text{Mn-N}$ -Bindungen in der Strontium- und Barium-Verbindung.

Tab. II. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in der Kristallstruktur der Phasen  $\text{Ca}_3[\text{MnN}_3]$  mit Angaben der Häufigkeit; Standardabweichungen in Klammern.

Atome		Bindungslängen $\text{Ca}_3[\text{MnN}_3]$
Ca 1-N1	1 ×	238,9(5)
Ca 1-N1	2 ×	251,4(2)
Ca 1-N2	2 ×	259,0(3)
Ca 2-N1	1 ×	241,7(1)
Ca 2-N2	1 ×	248,9(2)
Ca 2-N2	2 ×	251,4(2)
Ca 2-N2	1 ×	275,5(4)
Mn-N1	1 ×	179,9(5)
Mn-N2	2 ×	179,4(4)
		Winkel
N1-Ca1-N2	4 ×	89,7(1)
N1-Ca1-N2	2 ×	94,1(1)
N1-Ca1-N1	2 ×	94,2(1)
N1-Ca1-N1	1 ×	171,7(3)
N2-Ca1-N2	1 ×	171,9(2)
N1-Ca2-N2	1 ×	71,3(1)
N2-Ca2-N2	2 ×	89,1(1)
N2-Ca2-N2	2 ×	91,8(1)
N1-Ca2-N2	2 ×	93,8(1)
N1-Ca2-N2	1 ×	96,0(2)
N2-Ca2-N2	1 ×	167,3(2)
N2-Ca2-N2	1 ×	171,2(3)
Ca 1-N1-Ca 1	2 ×	85,8(1)
Ca 1-N1-Ca 2	2 ×	87,8(1)
Ca 2-N1-Ca 1	4 ×	89,8(1)
Mn-N1-Ca 2	2 ×	92,2(2)
Mn-N1-Ca 1	2 ×	94,2(2)
Ca 1-N1-Ca 1	1 ×	171,7(2)
Ca 2-N1-Ca 2	1 ×	175,7(3)
Mn-N1-Ca 1	1 ×	180,0(2)
Ca 1-N2-Ca 2	1 ×	77,5(1)
Mn-N2-Ca 2	1 ×	81,8(1)
Ca 2-N2-Ca 1	1 ×	82,0(1)
Ca 2-N2-Ca 1	2 ×	86,0(1)
Ca 2-N2-Ca 2	2 ×	87,6(2)
Ca 2-N2-Ca 2	2 ×	90,9(2)
Mn-N2-Ca 2	2 ×	94,4(2)
Mn-N2-Ca 2	1 ×	118,6(2)
Mn-N2-Ca 1	1 ×	159,3(2)
Ca 2-N2-Ca 2	1 ×	159,5(2)
Ca 2-N2-Ca 2	1 ×	171,2(3)
N2-Mn-N1	2 ×	114,7(1)
N2-Mn-N2	1 ×	130,6(2)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die Unterstützung mit Sachmitteln.

- [1] A. Tennstedt, C. Röhr, R. Kniep, *Z. Naturforsch.* **48b**, 794 (1993).
- [2] K. A. Yee, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **31**, 1921 (1992).
- [3] D. A. Vennos, M. E. Badding, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **29**, 4059 (1990).
- [4] D. A. Vennos, F. J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* **98**, 318 (1992).
- [5] D. A. Vennos, F. J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* **100**, 401 (1992).
- [6] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Univ. of Cambridge (1976).
- [7] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A 39**, 158 (1983).
- [8] P. Höhn, R. Kniep, A. Rabenau, *Z. Kristallogr.* **196**, 153 (1991).