

Chemische Verzwilligung von Salz und Metall in den Subnitrido-metallaten $\text{Ba}_{23}\text{Na}_{11}(\text{MN}_4)_4$ mit $\text{M} = \text{V, Nb, Ta}$

Matthias Wörsching, Frank Tambornino, Stefan Datz und Constantin Hoch*

Abstract: Die Subnitridometallate $\text{Ba}_{23}\text{Na}_{11}(\text{MN}_4)_4$ ($\text{M} = \text{V, Nb, Ta}$) kristallisieren in einem neuen Strukturtyp, in dem sowohl ionische ortho-Nitridometallat-Anionen als auch Strukturmotive aus einfachen (inter)metallischen Packungen zu finden sind: Na-zentrierte $[\text{Na}_8]$ -Würfel als Ausschnitte aus der bcc-Struktur von elementarem Natrium und Na-zentrierte $[\text{Ba}_{10}\text{Na}_2]$ -Ikosaeder, wie sie z. B. in Laves-Phasen vorkommen. Einkristall- und Pulverröntgenstrukturanalyse unterstreichen in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen der elektronischen Struktur und Raman-Spektroskopie den Charakter der Subnitridometallate als „chemische Zwillinge“. Sie weisen unabhängige Strukturausteine mit lokal überwiegend entweder ionischer oder metallischer Bindung in einer insgesamt metallischen Verbindung auf.

In den vergangenen Jahren wurden mehrere Arbeiten zu ternären Alkalimetallsuboxometallaten A_9MO_4 ($\text{A} = \text{Rb, Cs}$; $\text{M} = \text{Al, Ga, Fe, Sc, In}$ ^[1] und $\text{Cs}_{10}\text{MO}_5$ ($\text{M} = \text{Al, Ga, Fe}$)^[2] veröffentlicht. Die chemische Bindung in diesen subvalenten Verbindungen kann mit dem Konzept einer geordneten Verwachsung von niederdimensionalen ionischen Strukturbereichen mit einer metallischen Matrix beschrieben werden, das erstmals auf die Alkalimetallsuboxide angewendet wurde.^[3] Man kann diese Verwachsung als Spezialfall einer geordneten Heterostruktur ansehen – eines chemischen Zwilling. Die Suboxometallate erweiterten die Strukturchemie der Suboxide durch den Austausch monoatomarer Oxid-Anionen gegen komplexe *ortho*-Oxometallat-Anionen. Erdalkalimetallsubnitridometallate erweitern nun die Chemie der binären Subnitride, z. B. Ba_2N oder Ba_3N ,^[4] zu Strukturen mit komplexen *ortho*-Nitridometallat-Anionen. Alle drei Subnitridometallate des Typs $\text{Ba}_{23}\text{Na}_{11}(\text{MN}_4)_4$ ($\text{M} = \text{V, Nb, Ta}$) kristallisieren isotyp im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P4_2/n$.^[7] Im Kristall liegen drei individuelle Baueinheiten vor: *ortho*-Nitridometallat-Anionen $[\text{MN}_4]^{7-}$, zentrierte $[\text{Na}@\text{Na}_8]$ -Würfel und zentrierte $[\text{Na}@\text{Ba}_{10}\text{Na}_2]$ -Ikosaeder (Abbildung 1). Die tetraedrischen $[\text{MN}_4]^{7-}$ -Anionen weisen geometrische Details auf, die gut mit denen in bekannten ionischen Nitridometallaten übereinstimmen (Tabelle 1). Die M-N-Bindung in den Subnitridometallaten wird nur geringfügig von der metallischen Umgebung beein-

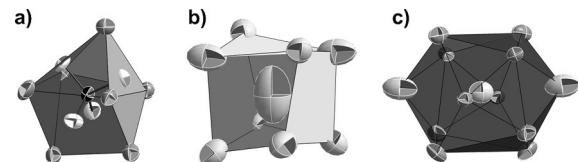
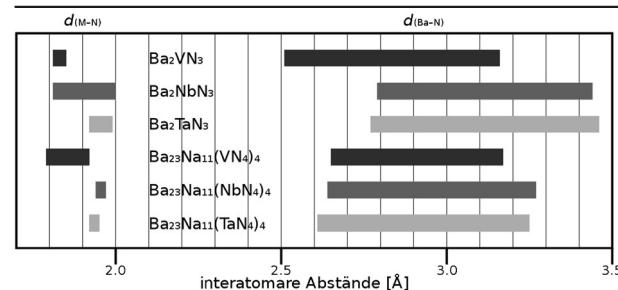


Abbildung 1. Koordinationspolyeder in $\text{Ba}_{23}\text{Na}_{11}(\text{MN}_4)_4$: a) erweitertes Dreiecksprisma $[\text{Ba}_2\text{M}_4\text{N}_4]$; b) verzerrter $[\text{Na}_8]\text{Na}$ -Würfel; c) verzerrtes $[\text{Ba}_{10}\text{Na}_2]\text{Na}$ -Ikosaeder; M ($\text{M} = \text{V, Nb, Ta}$): schwarz; Ba: dunkelgrau; Na: hellgrau; N: weiß. Die thermischen Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.

Tabelle 1: Ausgewählte Strukturparameter literaturbekannter ionischer Nitridometallate und der neuen Subnitridometallate.

Verbindung	$d_{(\text{M-N})}$ [Å]	$d_{(\text{Ba-N})}$ [Å]
Ba_2VN_3 ^[8]	1.81(4)–1.854(8)	2.51(4)–3.162(18)
Ba_2NbN_3 ^[8]	1.876(13)–2.000(10)	2.792(12)–3.435(12)
Ba_2TaN_3 ^[8]	1.921(13)–1.989(9)	2.772(13)–3.461(18)
$\text{Ba}_{23}\text{Na}_{11}(\text{VN}_4)_4$	1.788(16)–1.822(17)	2.652–3.174(16)
$\text{Ba}_{23}\text{Na}_{11}(\text{NbN}_4)_4$	1.940(7)–1.969(7)	2.640(7)–3.270(7)
$\text{Ba}_{23}\text{Na}_{11}(\text{TaN}_4)_4$	1.926(10)–1.950(10)	2.611(8)–3.250(10)



flusst und wurde mittels Raman-Spektroskopie an Einkristallproben von $\text{Ba}_{23}\text{Na}_{11}(\text{VN}_4)_4$, $\text{Ba}_{23}\text{Na}_{11}(\text{NbN}_4)_4$ und $\text{Ba}_{23}\text{Na}_{11}(\text{TaN}_4)_4$ untersucht (Abbildung 2). Wir beobachteten jeweils ein breites Signal mit Maximum bei niedrigen Wavenzahlen zwischen 102 und 106 cm^{-1} . Da Literaturdaten zu Raman-Frequenzen von $[\text{MN}_4]^{7-}$ -Ionen nicht verfügbar sind, wurde ein $\text{Ba}_5(\text{NbN}_4)_4\text{N}_x$ -Einkristall unter gleichen Bedingungen als Referenzprobe gemessen.^[9] Dieses Referenzspektrum zeigt zwei Signale bei 102 und 125 cm^{-1} , die zwei der vier Raman-aktiven Schwingungsmoden einer tetraedrischen $[\text{NbN}_4]^{7-}$ -Spezies entsprechen. Ein regulärer MX_4 -Tetraeder sollte zwei A_{1g} , eine E - und zwei F_2 -Schwingungsmoden aufweisen. Wir können die beiden Signale der A_{1g} (reine Strettschwingung) und der E -Mode (reine Deformationsschwingung) zuordnen. Die beiden deutlich schwächeren F_2 -Moden konnten aufgrund des stark ausgeprägten Hintergrundrauschens nicht detektiert werden. Die für $\text{Ba}_{23}\text{Na}_{11}$ -

[*] M. Wörsching, F. Tambornino, S. Datz, Dr. C. Hoch
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5-13, 81377 München (Deutschland)
E-Mail: constantin.hoch@cup.uni-muenchen.de
Homepage: <http://www.cup.lmu.de/ac/hoch/>

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201605113> zu finden.

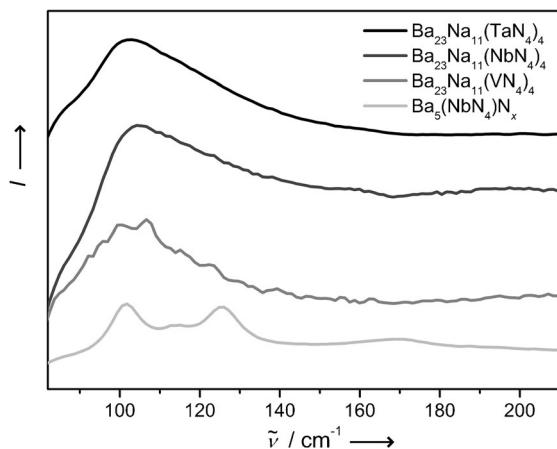


Abbildung 2. Raman-Spektren von $\text{Ba}_{23}\text{Na}_{11}(\text{TaN}_4)_4$ (schwarz), $\text{Ba}_{23}\text{Na}_{11}(\text{NbN}_4)_4$ (dunkelgrau), $\text{Ba}_{23}\text{Na}_{11}(\text{VN}_4)_4$ (mittelgrau) und $\text{Ba}_5(\text{NbN}_4)_4\text{N}_x$ (hellgrau).

(MN_4)₄ beobachteten breiten Signale erstrecken sich von 85 bis 140 cm⁻¹, mit asymmetrischer Verbreiterung hin zu höheren Wellenzahlen. Sie umfassen den zu erwartenden Bereich für die vier Schwingungsmoden tetraedrischer $[\text{MN}_4]^{7-}$ -Anionen. Die geringere Auflösung im Vergleich zum Spektrum von $\text{Ba}_5(\text{NbN}_4)_4\text{N}_x$ könnte aus dem metallischen Verhalten und daraus resultierenden optischen Phononen resultieren. Ähnliche Beobachtungen wurden für intermetallische Verbindungen, z. B. für Laves-Phasen des MgCu_2 -Typs, gemacht.^[10]

Die ionischen Nitridometallat-Anionen $[\text{MN}_4]^{7-}$ sind von sieben Ba-Atomen (Ba2 bis Ba7, siehe Tabellen S2 bis S4 in den Hintergrundinformationen) in Form eines erweiterten Dreiecksprismas (Johnson-Polyeder J_{49})^[11] umgeben. Die vier kristallographisch unabhängigen N-Atome befinden sich auf zwei Dreiecks- und zwei Vierecksflächen des Johnson-Polyeders (Abbildung 1a). Die erweiterten Dreiecksprismen sind über gemeinsame Kanten zu tetrameren Einheiten verknüpft. Daraus resultieren zwei Gruppen von Ba-Atomen: terminale (Ba2, Ba3 und Ba4) und verbrückende (Ba5, Ba6 und Ba7, wobei letzteres sich im Zentrum des Tetramers aus erweiterten Dreiecksprismen befindet), was in Einklang mit zwei geringfügig unterschiedlichen Gruppen anisotroper Auslenkungsparameter der Ba-Atome ist (siehe Tabellen S5 bis S7 in den Hintergrundinformationen). Die chemische Bindung innerhalb der $[\text{Ba}_7\text{MN}_4]$ -Prismen ist vorwiegend ionisch, wie die Übereinstimmung der Ba-N-Abstände mit denen in den entsprechenden ionischen Verbindungen Ba_2VN_3 , Ba_2NbN_3 und Ba_2TaN_3 belegt (Tabelle 1).

Diese ionischen Baueinheiten sind mit einer metallischen Substruktur verzwillingt. Diese besteht aus zwei diskreten Motiven, die man am besten als Ausschnitte aus einfachen, bekannten metallischen Strukturtypen auffassen kann.

Das erste Motiv ist ein verzerrter zentrierter $[\text{Na}_8]$ -Würfel. In ihm umgeben Na2 und Na4 das zentrale Na1-Atom (Abbildung 1b). Diese Anordnung ähnelt der bcc-Struktur von elementarem Natrium sehr. Die Verzerrung des Würfels führt zu zwei Gruppen von Na-Na-Abständen: Na2 hat größere Abstände zum zentralen Na1-Atom (3.875(6) Å),

Na4 kürzere (3.509(8) Å). Der durchschnittliche Abstand von 3.692 Å ist nur ca. 1% größer als der Na-Na-Abstand in metallischem Na (3.656 Å).^[12] Na4 verknüpft den Natriumwürfel mit dem zweiten metallischen Strukturmotiv, woraus die erhebliche Verzerrung des Würfels resultiert. Die Auswertung der interatomaren Abstände (siehe Tabellen S8 bis S10 in den Hintergrundinformationen) in Kombination mit dem großen anisotropen Auslenkungsellipsoid von Na1 (Abbildung 1b und Tabellen S5 bis S7 in den Hintergrundinformationen) unterstreicht den metallischen Charakter für Na1 oder lässt sogar die Vermutung eines $\text{Na}^{\delta-}$ -Atoms zu. Die Situation wäre ähnlich der des Cs-Atoms in Cs_3MO_4 , das ausschließlich Kontakt zu weiteren Cs-Atomen hat.^[1]

Das zweite metallische Strukturmotiv ist ein von Na3 zentrierter $[\text{Na}@\text{Ba}_{10}\text{Na}_2]$ -Ikosaeder (Abbildung 1c). Na3 ist von zwei Na1-Atomen sowie von den Atomen Ba1 bis Ba5 koordiniert. Ba1 ist nicht an den $[\text{Ba}_7\text{MN}_4]$ -Prismen beteiligt, wohingegen Ba3 die $[\text{Ba}_7\text{MN}_4]$ -Prismen mit den $[\text{Na}@\text{Ba}_{10}\text{Na}_2]$ -Ikosaedern über gemeinsame Ecken und Ba2, Ba4 und Ba5 über gemeinsame Kanten verbindet (Abbildung 3). Anders als bei den Laves-Phasen, z. B. BaNa_2 , besteht die ikosaedrische Koordination aus zehn Ba- und zwei Na-Atomen (sechs Ba- und sechs Na-Atome in BaNa_2), was zu signifikant größeren Na-Na-Abständen führt (Na1-Na3: 4.387(9) Å in $\text{Ba}_{23}\text{Na}_{11}(\text{NbN}_4)_4$ und 3.72 Å in BaNa_2). Offenbar verhindert die größere Zahl an Ba-Atomen im $[\text{Na}@\text{Ba}_{10}\text{Na}_2]$ -Ikosaeder engere Na-Na-Kontakte, wie sie bei der ikosaedrischen $[\text{Na}@\text{Ba}_6\text{Na}_6]$ -Koordination in BaNa_2 gefunden werden, und die Na-Na-Abstände müssen gezwungenermaßen Werte annehmen, die denen für Ba-Na-Abstände ähnlicher sind (siehe Tabellen S8 bis S11 in den Hintergrundinformationen). Der durchschnittliche Ba-Na-Ab-

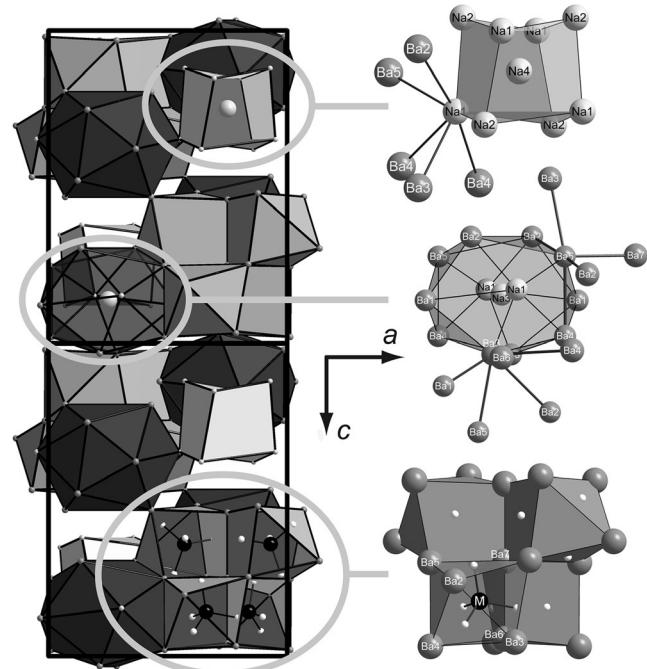


Abbildung 3. Kristallstruktur von $\text{Ba}_{23}\text{Na}_{11}(\text{MN}_4)_4$ mit Blickrichtung entlang der kristallographischen b -Achse. Erweitertes Dreiecksprisma: dunkelgrau; verzerrter Würfel: hellgrau; verzerrtes Ikosaeder: schwarz.

stand in den $[\text{Na}@\text{Ba}_{10}\text{Na}_2]$ -Ikosaedern beträgt 4.311 \AA (ca. 1 % größer als 4.27 \AA in BaNa_2).^[6] Die Größe der Ikosaederhohlräume könnte den Einbau raumfüllenderer Metallatome, z. B. K, Rb oder Cs, ermöglichen.

Die gesamte Kristallstruktur der Barium-Natrium-Subnitridometallate ergibt sich nun durch Verknüpfen der drei beschriebenen Strukturmotive über gemeinsame Atome: Ein Na-Atom des $[\text{Na}@\text{Na}_8]$ -Würfels ist zugleich auch ein apikales Atom des $[\text{Na}@\text{Ba}_{10}\text{Na}_2]$ -Ikosaeders. Terminale Ba-Atome der ionischen $[\text{Ba}_7\text{MN}_4]$ -Prismen sind zugleich an den Ikosaedern beteiligt. Man findet eine deutliche Differenzierung der Ba-Atome in solche, die ausschließlich an der ionischen Teilstruktur beteiligt sind und somit geringere Abstände zu benachbarten Atomen aufweisen (eher als ionische Ba^{2+} zu bezeichnen), und solche, die der metallischen Teilstruktur angehören, woraus sich größere Abstände zu den entsprechenden Nachbarn und ein eher metallisches Verhalten ergeben. Eine ähnliche Differenzierung von Atomen desselben Elements aufgrund unterschiedlicher Bindungssituationen ist auch bei den Alkalimetallsuboxiden sowie den Subnitriden der Erdalkali- und Alkalimetalle zu beobachten.^[1,3,4]

Die berechnete elektronische Struktur von $\text{Ba}_{23}\text{Na}_{11}-(\text{TaN}_4)_4$ untermauert das Bild unabhängiger Baueinheiten mit entweder metallischem oder ionischem Charakter, wobei insgesamt metallisches Verhalten im Sinne eines chemischen Zwillings resultiert. Die vollständige Zustandsdichte (DOS) und ausgewählte partielle Zustandsdichten sind in Abbildung 4 gezeigt. Die vollständige DOS weist keine Bandlücke am Fermi-Niveau auf, folglich handelt es sich bei $\text{Ba}_{23}\text{Na}_{11}-(\text{TaN}_4)_4$ um ein Metall. Die scharfen Bänder zwischen etwa -4 und -2 eV können der anionischen $[\text{TaN}_4]^{7-}$ -Substruktur zugeordnet werden. Diese Bänder haben nur geringe Dispersion und ähneln dem Bandstrukturäquivalent eines MO-Schemas für ein quasimolekulares tetraedrisches Anion, und es werden nur geringe Wechselwirkungen mit den benachbarten Ba-Atomen beobachtet. Die Ba-Atome haben unterschiedliche Umgebungen; die meisten sind Teil der metallischen $[\text{Na}@\text{Ba}_{10}\text{Na}_2]$ -Ikosaeder und koordinieren zugleich auch an die Nitridontantalat-Anionen. Diese Gruppe von Ba-Atomen weist eine geringe, aber signifikante Elektronendichte am Fermi-Niveau auf und trägt zum metallischen Verhalten bei. Nur Ba7 – das Zentrum der tetrameren $[\text{Ba}_{19}-(\text{TaN}_4)_4]$ -Einheit (Abbildung 3 unten) – ist anders. Es hat keinen Kontakt zu metallischen Strukturteilen und zeigt keine Elektronendichte am Fermi-Niveau, was in Einklang mit der Beschreibung als echtes Ba^{2+} -Kation ist. Die Ba-Zustände weisen Mischung mit den $[\text{TaN}_4]^{7-}$ -Zuständen auf, aber fast keine Wechselwirkung mit den Zuständen des $[\text{Na}@\text{Na}_8]$ -Würfels. Dieser Würfel besteht aus metallischen Na-Atomen, da sie erhebliche und einander ähnliche Elektronendichten am Fermi-Niveau aufweisen, was für das Vorliegen von Na^0 -Atomen statt Na^+ -Kationen spricht. Folglich kann die erkennbar strukturierte vollständige DOS gut in die Beiträge der drei Baueinheiten aufgeschlüsselt werden, was das Bild eines chemischen Zwillings eindrucksvoll stützt.

Mit der Reihe der Barium-Natrium-Subnitridometallate von V, Nb und Ta stellen wir eine neue Klasse subvalenter Verbindungen mit tetraedrischen Nitridometallat-Anionen

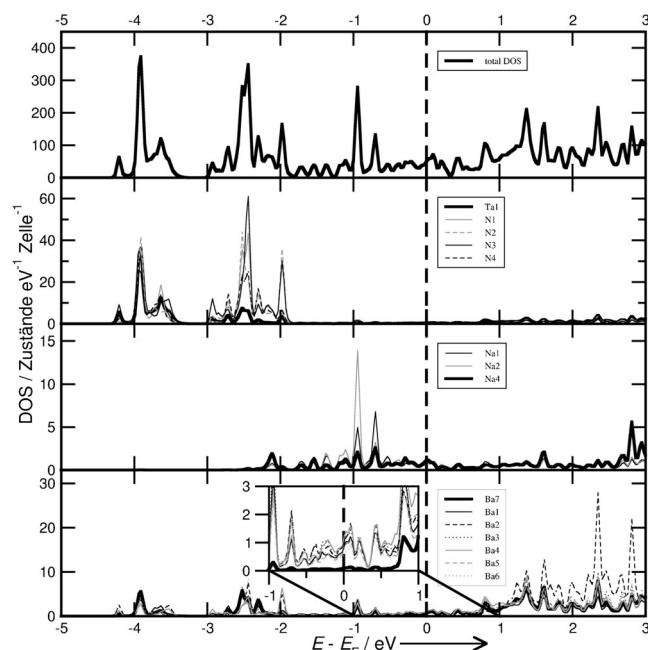


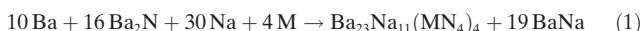
Abbildung 4. Berechnete DOS für $\text{Ba}_{23}\text{Na}_{11}-(\text{TaN}_4)_4$. Von oben nach unten: vollständige DOS, partielle DOS der Atome der TaN_4 -Anionen, partielle DOS der Na-Atome des metallischen $[\text{Na}@\text{Na}_8]$ -Würfels, partielle DOS aller Ba-Atome. Einschub: vergrößerte Ansicht des Bereichs nahe E_F .

vor. Es gibt allerdings keinen triftigen Grund, der die Chemie der Nitridometallate ausschließlich auf diese Metalle beschränken sollte. Eine Erweiterung der Vielfalt dieser Strukturklasse sollte auf mehreren Wegen möglich sein. Sowohl Übergangsmetalle mit zu V, Nb oder Ta ähnlichen Radien und Valenzelektronenkonzentrationen als auch fünfwertige Hauptgruppenelemente wie As, Sb, Bi oder sogar P könnten in das anionische Untergitter eingebaut werden. Mischkristallreihen der isotypen Verbindungen sollten ähnlich wie bei den Suboxometallaten^[1,2] in großer Breite zugänglich sein. Auch das metallische Untergitter sollte modifizierbar sein. Ähnlich wie bei den Erdalkalimetallsubnitriden und den Alkalimetallsuboxiden könnte es möglich sein, die Zahl rein metallisch gebundener Alkalimetallatome zu erhöhen oder zu verringern. Der Hohlraum im Ba/Na-Ikosaeder scheint ausreichend groß zu sein, um Metallatome wie K, Rb oder Cs oder vielleicht sogar Erdalkalimetalle aufzunehmen. Somit eröffnen sich neue Möglichkeiten, ionische und metallische Strukturaspekte und Eigenschaften in einem Material zu vereinen und diese unabhängig zu verändern, da die Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Teilstrukturen nur marginal sind.

Experimentelles

Die Subnitridometallate wurden durch Reaktion von Ba_2N (aus den Elementen synthetisiert; die Reinheit wurde durch Rietveld-Verfeinerung mit der Software TOPAS Academic4 überprüft,^[13] siehe Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen), mit Ba (destilliert, 99.95 %, SMT Metalle Wimmer, Weinburg, Österreich), M (M = V, Nb, Ta; Pulver, 99.5 %, Alfa Aesar, Karlsruhe, oder Merck, Darm-

stadt) und Na (destilliert, MPI für Festkörperforschung Stuttgart) bei 500 °C unter Argon synthetisiert. Typische Probengrößen waren 1.5 g mit einem Molverhältnis Ba₂N:Ba:M:Na = 8:5:2:15. Die Verwendung von Tantaltiegeln führte zu partieller Besetzung der Vanadiumpositionen in Ba₂₃Na₁₁(VN₄)₄ mit 7.0(5) % Ta, wie anhand einer Einkristallstrukturverfeinerung gezeigt werden konnte. Die Bildungstemperatur der Subnitridometallate ist niedrig im Vergleich zu den Schmelztemperaturen von Ba (729 °C) und Ba₂N (> 900 °C laut temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie; siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Höhere Temperaturen führten zur Bildung einfacher ionischer Nitridometallate und zur Reaktion der Edukte mit den Tiegelmaterialien. Die notwendigerweise niedrigen Synthesetemperaturen konnten mithilfe eines Ba/Na-Fluxes erreicht werden. Geeignete Reaktionstemperaturen und die zugehörigen Ba/Na-Verhältnisse wurden dem Phasendiagramm des binären Ba-Na-Systems^[5] entnommen. Gemäß Reaktionsgleichung (1) waren die Reaktionsprodukte immer mit BaNa^[6] verunreinigt, wie in Rietveld-Verfeinerungen sichtbar wurde (siehe Abbildungen S3 bis S5 in den Hintergrundinformationen).



Die Synthese phasenreiner Produkte würde einen höheren Nitridgehalt im Eduktgemisch erfordern. Da ein Bariumnitrid Ba₃N₂ nicht bekannt ist und Natriumnitrid Na₃N nicht in größeren Mengen verfügbar ist, wäre Ta₃N₅ die einzige praktikable Möglichkeit, mehr Nitrid anzubieten; doch V₃N₅ und Nb₃N₅ sind unbekannt. Die Verwendung von Aziden wie Ba(N₃)₂ oder NaN₃ ist nicht sonderlich erfolgversprechend, da das entstehende Stickstoffgas bei niedrigen Temperaturen nicht ausreichend reaktiv wäre. Wir arbeiten derzeit an alternativen Synthesewegen, die keine oder nur geringe Beimengungen von Begleitphasen zur Folge haben. Die Schwierigkeit dabei ist allerdings, dass zur Entstehung der subnitridischen Phasen eine niedrige Reaktionstemperatur erforderlich ist, die zur vollständigen Reaktion aller Edukte erforderliche Temperatur aber mit dem Nitridanteil zunimmt.

Die Frage, ob Hydrid-Anionen vorliegen, die röntgenographisch nur sehr schwierig (wenn überhaupt) zu detektieren sind, tritt bei Ba-reichen Phasen, die ausgehend von metallischem Barium erhalten wurden, immer auf, insbesondere bei Verbindungen, die ihre Besonderheit aus einer nichtelektronenpräzisen Ladungsaufteilung beziehen. Ein deutlicher Hinweis auf Hydridfreiheit ist die Beobachtung, dass die Subnitride in allen Experimenten als Hauptbestandteile und nicht als geringfügige Beimengungen entstanden. Wir konnten darüber hinaus mit Festkörper-¹H-NMR-Spektroskopie den Nachweis erbringen, dass keine Hydridspezies in den Subnitridometallaten enthalten sind (siehe Abbildung S6 in den Hintergrundinformationen). Bei quantitativem Einbau von Hydrid-Anionen würde man selbst bei statischen Messungen ein scharfes Signal hoher Signifikanz bei einer Verschiebung im Bereich von ca. -6 bis -8 ppm erwarten.^[15] Das erhaltene breite und schwache Signal um 0 ppm stammt viel wahrscheinlicher von geringfügiger Verunreinigung mit Hydrolyseprodukten der empfindlichen Substanzen oder von Feuchtigkeitsspuren in der Wandung des NMR-Rotors.

Für Einkristallstrukturanalysen^[7] wurden geeignete Kristalle unter wasserfreiem Paraffinöl isoliert, in mit wasserfreiem Öl gefüllten Glaskapillaren eingeschweißt und auf den jeweiligen Diffraktometersystemen auf ihre Kristallqualität getestet (siehe Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen).

Die DFT-Berechnungen der elektronischen Bandstruktur wurden mit dem Programm paket WIEN200 unter Anwendung der FP-LAPW-Methode durchgeführt. Das Austausch- und Korrelationsfunktional von Perdew, Burke und Ernzerhof mit GGA wurde eingesetzt. Die Muffin-Tin-Radien wurden auf 2.5 a_0 für Ba und Na, auf 1.97 a_0 für Ta und auf 1.61 a_0 für N gesetzt. Die Zahl der Basisfunktionen wurde durch den Wert $r_{\text{mt}} k_{\text{max}} = 7$ mit k_{max} als größtem k -Vektor festgelegt. Die Separationsenergie wurde auf -6 Ry gesetzt.

18 k -Punkte in der Brillouin-Zone (3 davon in der irreduziblen Brillouin-Zone) wurden in einem $3 \times 3 \times 2$ -Monkhorst-Pack-Gitter berechnet.^[16]

Zur Aufnahme der Raman-Spektren wurde ein He-Ne-Laser mit 1-mm-Fokus in einem konfokalen Raman-Mikroskop (LabRSM HG UV/Vis, Horiba Jobin Ivon GmbH, München, kombiniert mit einem Olympus-BX-41-Mikroskop), das mit einem CCD-Detektor ausgerüstet war, auf einen Ba₂₃Na₁₁(MN₄)₄-Einkristall in einer mit Paraffinöl gefüllten Kapillare fokussiert. Als Referenzmaterial wurde ein Ba₅(NbN₄)₄N_x-Einkristall unter identischen Bedingungen vermessen.

Danksagung

Wir danken Prof. Dr. Wolfgang Schnick für die großzügige finanzielle Unterstützung und die Bereitstellung hervorragender Ressourcen, Prof. Dr. Thomas Bein für die Hilfe bei den Raman-spektroskopischen Messungen und Martin Daiger für die Probenpräparation. Christian Minke und Dr. Thomas Bräuniger danken wir für die NMR-Messungen.

Stichwörter: Bandstrukturrechnungen · Polare Metalle · Raman-Spektroskopie · Strukturaufklärung · Subnitridometallate

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10868–10871
Angew. Chem. **2016**, *128*, 11026–11030

- [1] a) C. Hoch, J. Bender, A. Simon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2415; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2451; b) C. Hoch, J. Bender, A. Wohlfarth, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1777; c) C. Hoch, I. Schellenberg, R. Pöttgen, *Z. Naturforsch. B* **2011**, *66*, 441.
- [2] M. Wörsching, C. Hoch, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7058.
- [3] a) K.-R. Tsai, P. M. Harris, E. N. Lassettre, *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 345; b) A. Simon, H.-J. Deiseroth, E. Westerbeck, B. Hillekötter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 203; c) A. Simon, E. Westerbeck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 187; d) A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *481*, 5.
- [4] a) U. Steinbrenner, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 228; b) O. Reckeweg, F. J. DiSalvo, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 575.
- [5] A. D. Pelton, *Bull. Alloy Phase Diagr.* **1985**, *6*, 26.
- [6] a) G. J. Snyder, A. Simon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1159; b) G. J. Snyder, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *49*, 189.
- [7] a) Ba₂₃Na₁₁(VN₄)₄; $T = 293$ K; tetragonal, Raumgruppe $P4_3/n$ (Nr. 86), $a = 14.131(17)$, $c = 18.537(2)$ Å, $V = 3703.0(9)$ Å³, $Z = 2$, $\rho = 3.476$ g cm⁻³; Diffraktometer: Bruker D8-Quest (Mo_{Kα}-Strahlung, Göbel-Spiegel); $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 12.927$ mm⁻¹; $2\theta_{\text{max}} = 50.00^\circ$; 29461 beobachtete Intensitäten, davon 3217 symmetrie-unabhängig; Lorentz-, Polarisations- und semiempirische Absorptionskorrektur;^[14] Verfeinerung auf I (alle Atome anisotrop) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELXL97;^[14] 125 freie Variable, R -Werte ($I \geq 2\sigma(I)$): $RI = 0.0823$, $wR2 = 0.1259$; min./max. Restelektronendichte: -2.461/+2.303 e⁻ Å⁻³. b) Ba₂₃Na₁₁(NbN₄)₄; $T = 293$ K; tetragonal, Raumgruppe $P4_3/n$ (Nr. 86), $a = 14.3724(9)$, $c = 18.8431(47)$ Å, $V = 3892.3(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho = 3.419$ g cm⁻³; Diffraktometer: STOE IPDS-1 (Mo_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator); $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 12.047$ mm⁻¹; $2\theta_{\text{max}} = 55.00^\circ$; 39074 beobachtete Intensitäten, davon 4479 symmetrieunabhängig; Lorentz-, Polarisations- und numerische Absorptionskorrektur;^[14] Verfeinerung auf I (alle Atome anisotrop) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELXL97;^[14] 123 freie Variable, R -Werte ($I \geq 2\sigma(I)$): $RI = 0.0373$, $wR2 = 0.0653$; min./max. Restelektronendichte: -1.359/+1.375 e⁻ Å⁻³. c) Ba₂₃Na₁₁(TaN₄)₄; $T = 293$ K; tetragonal, Raumgruppe $P4_3/n$ (Nr. 86), $a = 14.3603(12)$,

- $c = 18.7552(17)$ Å, $V = 3867.7(6)$ Å³, $Z = 2$, $\rho = 3.744$ g cm⁻³; Diffraktometer: STOE IPDS-1 (Mo_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator); $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 17.186$ mm⁻¹; $2\theta_{\max} = 55.00^\circ$; 38628 beobachtete Intensitäten, davon 4447 symmetrieeinabhängig; Lorentz-, Polarisations- und semiempirische Absorptionskorrektur;^[14] Verfeinerung auf I (alle Atome anisotrop) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELXL97;^[14] 123 freie Variable, R -Werte ($I \geq 2\sigma(I)$): $RI = 0.0387$, $wR2 = 0.0590$; min./max. Restelektronendichte: $-1.007/ +1.719$ e⁻ Å⁻³. d) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland (Fax: (+49)7247-7808-259; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-431345 ($\text{Ba}_{23}\text{Na}_{11}(\text{VN}_3)_4$), -431343 ($\text{Ba}_{23}\text{Na}_{11}(\text{NbN}_4)_4$) und -431344 ($\text{Ba}_{23}\text{Na}_{11}(\text{TaN}_4)_4$) angefordert werden.
- [8] a) D. H. Gregory, M. G. Barker, P. P. Edwards, D. J. N. Siddons, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3912; b) O. Seeger, M. Hofmann, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 2008; c) F. K.-J. Helmlinger, P. Höhn, R. Kniep, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 1015.
- [9] O. Reckeweg, C. Lind, A. Simon, F. DiSalvo, *J. Alloys Compd.* **2004**, 384, 98.
- [10] a) J. Weidlein, U. Müller, D. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie – eine Einführung*, Georg Thieme, Stuttgart, **1988**, S. 135; b) H. Ibach, H. Lüth, *Festkörperphysik*, Springer, Heidelberg, **2006**; b) Bruker, Apex2, Version 11, Billerica, Madison (USA), **2014**; c) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112; d) E. Parthé, L. M. Gelato, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1984**, 40, 169; e) L. M. Gelato, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 20, 139.
- [11] N. W. Johnson, *Can. J. Math.* **1966**, 18, 169.
- [12] a) P. E. Rauch, A. Simon, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1519; *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1505; b) R. Berliner, O. Fajen, H. G. Smith, R. L. Hitterman, *Phys. Rev. B* **1989**, 40, 12086.
- [13] A. A. Coelho, TOPAS-Academic, Version 4.1, Coelho Software, Brisbane (Australien), **2007**.
- [14] a) STOE & Cie GmbH, X-AREA, Version 1.39, Darmstadt, **2006**; b) Bruker, Apex2, Version 11, Billerica, Madison (USA), **2014**; c) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112; d) E. Parthé, L. M. Gelato, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1984**, 40, 169; e) L. M. Gelato, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 20, 139.
- [15] M. Wendorff, H. Scherer, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1038.
- [16] a) P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave and Local Orbitals Programme for Calculating Crystal Properties, Technische Universität Wien, **2006**; b) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.

Eingegangen am 25. Mai 2016

Online veröffentlicht am 2. August 2016