

# Darstellung und Struktur eines neuen Nitridoxides mit Lithium und Tantal: $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$

Ch. Wachsmann, Th. Brokamp und H. Jacobs

Fachbereich Chemie der Universität Dortmund, Postfach 500 500, W-4600 Dortmund 50  
(FRG)

(Eingegangen am 14. Dezember 1991)

## Abstract

The substance often previously described as “ $\text{Li}_7\text{TaN}_4$ ” is a mixture of several phases. We obtained single crystals of one of these phases, which were suitable for X-ray structure determination.  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$  ( $a=5.984(1)$  Å;  $c=25.515(3)$  Å;  $Z=3$ ; space group  $R\bar{3}$ ) crystallizes in an ordered superstructure of the antifluorite type. Another phase with an as yet unknown but similar composition is cubic ( $a=9.828(1)$  Å).

## Zusammenfassung

Die bisher mehrfach als “ $\text{Li}_7\text{TaN}_4$ ” beschriebene Substanz besteht aus einem Gemisch mehrerer Phasen. Von einer dieser Phasen wurden zur röntgenographischen Strukturbestimmung geeignete Einkristalle erhalten.  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$  ( $a=5,984(1)$  Å;  $c=25,515(3)$  Å;  $Z=3$ ; Raumgruppe  $R\bar{3}$ ) kristallisiert in einer geordneten anti- $\text{CaF}_2$ -Überstrukturvarianten. Eine weitere Phase mit noch unbekannter, aber ähnlicher Zusammensetzung ist kubisch ( $a=9,828(1)$  Å).

## 1. Einführung

Im Rahmen von Untersuchungen über ternäre Alkalimetalltantalnitride wie  $\text{MTaN}_2$  ( $\text{M}=\text{Na, K, Rb, Cs}$ ) [1],  $\text{Li}_2\text{Ta}_3\text{N}_5$  [2],  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3+x}\text{N}_4$  [3] und  $\text{Li}_{2-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_4$  [3] haben wir uns auch mit der Darstellung der von Juza u. Mitarb. [4], Gieren [5] und Haug [6] mitgeteilten und von Gudat [7] in ihrer Existenz bestätigten Verbindung “ $\text{Li}_7\text{TaN}_4$ ” befasst. Unsere Untersuchungen zeigen, dass die von den genannten Autoren beschriebenen Substanzen aus mindestens zwei Phasen bestehen. Von einer dieser Phasen ( $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$ ) gelang uns die Herstellung von Einkristallen, die für eine röntgenographische Strukturbestimmung geeignet waren.

## 2. Experimentelles

### 2.1. Darstellung

$\text{Ta}_3\text{N}_5$  wird durch Umsetzung von  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (99,999%, Fa. Ventron, Karlsruhe) mit  $\text{NH}_3$  ( $\text{NH}_3$  2.8, Fa. Messer–Griesheim GmbH, Darmstadt) in einer Strö-

mungsapparatur [8, 9] dargestellt und röntgenographisch charakterisiert [8, 10]. Lithiumnitrid (Reinheit > 99,6%, Fa. Strem Chemicals GmbH, Kehl) wurde als Pulver bezogen. Gemenge (ca. 0,5 g) von  $\text{Li}_3\text{N}$  und  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  wurden in Molverhältnissen von 7 bis 30 zu 1 eingewogen und in eine Tantalampulle (aus Tantalrohr, Metallwerk Plansee Vertriebsgesellschaft mbH, Ostfildern) gegeben. Diese wurde mit einem Lichtbogenschweissgerät in einer Argonatmosphäre zugeschweisst und in einem Hochtemperaturofen (HT 1800 VAC, Fa. Linn Elektronik, Hirschbach-Eschenfelde) in einer Stickstoffatmosphäre ( $\text{N}_2$  4,6, Fa. Messer-Griesheim) auf 800 bis 1250 °C erwärmt. Grobkristalline Präparate wurden bei einem  $\text{Li}_3\text{N}/\text{Ta}_3\text{N}_5$ -Verhältnis von 20 bis 30 zu 1 erhalten. Der Ofen wurde dabei zunächst in 5 h auf 1200 °C bis 1250 °C aufgeheizt. Anschliessend wurde die Temperatur in 7 h auf 950 °C, in 60 h auf 800 °C und in 10 h auf 30 °C erniedrigt. Die so behandelten Ampullen erschienen "aufgebläht"; das Produkt lag darin als locker zusammengebackene "Schüttung" vor.

Bei der gezielten Synthese des hellgelben, hydrolyseempfindlichen  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$  aus  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  und  $\text{Li}_3\text{N}$  wurden die Edukte im Verhältnis 8,228:2,658:85,57 (insg. ca. 2,5 g) in eine Nickelampulle mit Schraubverschluss gefüllt. Die ungradzahligen Molverhältnisse lagen darin begründet, dass "Li" in einem Überschuss von 5% eingesetzt werden sollte und dass die Annahme gemacht wurde, dass das verwendete  $\text{Li}_3\text{N}$  ca. 2%  $\text{Li}_2\text{O}$  enthielt. Die Nickelampulle wurde im Hochtemperaturofen unter Stickstoff kurz auf 1100 °C erhitzt und anschliessend 30 h bei 1000 °C getempert. Das in der Ampulle fest zusammengebackene, gelbe Pulver konnte als phasenreines  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$  identifiziert werden. Wird die Synthesetemperatur um 200 °C erniedrigt, so erhält man fast ausschliesslich die noch nicht näher identifizierte kubische Phase.

## 2.2. Optische und Röntgenographische Untersuchungen

Bei den grobkristallinen Präparaten können unter dem Mikroskop klare farblose und klare gelbe Kristalle unterschieden werden. Die farblosen Kristalle sind von tafeligem Habitus und zeigen eine pinakoidale (annähernd sechseckige) Tracht. In polarisiertem Licht erkennt man, dass sie optisch einachsig sind. Die gelben Kristalle erscheinen relativ klein und haben Aufwachsungen bzw. sind verzwilligt. Guinier-Aufnahmen (Tabelle 1) von Präparaten mit einem Eduktverhältnis  $\text{Li}_3\text{N}/\text{Ta}_3\text{N}_5 \geq 8$  zu 1 zeigen stets ein identisches Linienmuster; das Verhältnis der Linien-Intensitäten weist jedoch deutliche Unterschiede auf. Mit steigendem  $\text{Li}_3\text{N}/\text{Ta}_3\text{N}_5$ -Verhältnis erhöht sich der Gehalt an  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$ ; dagegen wird diese Verbindung bei Präparaten, die mit einem  $\text{Li}_3\text{N}/\text{Ta}_3\text{N}_5$ -Verhältnis von 8 zu 1 dargestellt wurden, nur sehr schwach beobachtet.

Bei Präparaten mit einem Eduktverhältnis  $\leq 7$  zu 1 enthalten Guinier-Aufnahmen Linien einer weiteren Phase, die wahrscheinlich zu einem weiteren Lithiumtantalnitrid [9] gehören.

Für  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$  ergeben sich nach der Ausmessung von drei Filmen folgende Gitterkonstanten:  $a = 5,984(1)$  Å;  $c = 25,515(3)$  Å. Sie wurden für

TABELLE 1

Auswertung einer Guinier-Aufnahme<sup>a</sup> eines Produktgemisches von  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$  (i) und einer kubischen Phase (ii) mit geschätzten Intensitäten

$2\theta_{\text{gem}}$	$2\theta_{\text{ber}}$	$d$ (Å)	Int.	Ph.	$h$	$k$	$l$	$d^G$ (Å)	Int. <sup>G</sup>
15,61	15,60	5,6729	10	ii	1	1	1	5,6608	19,0
18,47	18,46	4,7992	100	i	0	1	2	4,7950	1,3
20,20	20,19	4,3926	40	ii	2	1	0	4,3903	100,0
20,87	20,87	4,2534	20	i	0	0	6		
22,07	22,08	4,0251	100	i	1	0	4		
22,14	22,14	4,0108	20	ii	2	1	1	4,0072	79,7
29,88	29,84	2,9878	50	i	1	1	0		
30,14	30,13	2,9626	15	ii	3	1	1	2,9596	21,6
31,51	31,53	2,8371	10	i	0	0	9		
31,51	31,51	2,8371		ii	2	2	2	2,8336	7,8
31,68	31,67	2,8223	10	i	1	1	-3		
32,81	32,83	2,7270	30	ii	3	2	0	2,7219	25,9
32,97	32,95	2,7141	40	i	0	1	8		
34,10	34,10	2,6269	40	ii	3	2	1	2,6238	60,3
35,31	35,32	2,5398	40	i	2	0	2		
36,56	36,54	2,4559	20	ii	4	0	0	2,4539	21,6
36,70	36,69	2,4469	50	i	1	1	6		
36,70	36,69	2,4469		i	1	1	-6		
37,44	37,43	2,4003	30	i	0	2	4		
39,34	39,33	2,2883	20	i	1	0	10		
39,98	39,95	2,2532	10	ii	3	3	1	2,2524	12,5
42,10	42,10	2,1447	25	ii	4	2	1	2,1420	33,2
42,49	42,48	2,1259	10	i	0	0	12		
43,16	43,14	2,0941	15	ii	3	3	2	2,0932	17,7
45,04	45,04	2,0111	20	i	2	0	8		
46,88	46,89	1,9365	40	i	2	1	-2		
46,88	46,89	1,8254		i	1	2	2		
48,06	48,06	1,8914	20	ii	5	1	1	1,8889	6,5
48,06	48,6	1,8914		ii	3	3	3	1,8889	
48,58	48,58	1,8724	5	i	2	1	4		
48,58	48,58	1,8724		i	1	2	-4		
49,93	49,93	1,8250	30	ii	5	2	0	1,8231	28,4
49,93	49,93	1,8250		ii	4	3	2	1,8231	
50,13	50,13	1,8182	15	i	0	2	10		
50,86	50,84	1,7938	20	ii	5	2	1	1,7926	15,5
52,64	52,64	1,7374	30	ii	4	4	0	1,7354	33,2
52,76	52,77	1,7337	40	i	1	1	12		
52,76	52,77	1,7337		i	1	1	-12		
52,96	52,96	1,7276	30	i	3	0	0		
53,22	53,23	1,7195	10	i	0	1	14		
54,95	54,97	1,6695	30	i	1	2	8		
54,95	54,97	1,6695		i	2	1	8		
55,25	55,25	1,6612	5	ii	5	3	1	1,6598	6,5
56,96	56,94	1,6154	5	ii	6	1	0	1,6142	6,0

(Fortsetzung)

TABELLE 1 (Fortsetzung)

$2\theta_{\text{gem}}$	$2\theta_{\text{ber}}$	$d$ (Å)	Int.	Ph.	$h$	$k$	$l$	$d^G$ (Å)	Int. <sup>G</sup>
57,52	57,54	1,6010		i	0	3	6		
57,52	57,54	1,6010	25	i	3	0	6		
57,77	57,78	1,5947		ii	6	1	1	1,5932	
57,77	57,78	1,5947	20	ii	5	3	2	1,5932	16,6
59,43	59,44	1,5539		i	1	2	-10		
59,43	59,44	1,5539	30	i	2	1	-10		
60,70	60,71	1,5244	15	i	1	0	16		
61,94	61,98	1,4969		i	2	2	0		
61,94	61,85	1,4969	15	ii	5	3	3	1,4974	2,6
62,24	62,22	1,4904	10	i	2	0	14		
62,99	62,95	1,4745		i	3	0	9		
62,99	63,04	1,4745		i	0	3	9		
62,99	63,04	1,4745	5	i	2	2	3		
63,42	63,44	1,4653		ii	6	3	0	1,4640	
63,42	63,44	1,4653	20	ii	5	4	2	1,4640	14,7
64,21	64,22	1,4492	20	ii	6	3	1	1,4481	9,9
65,24	65,27	1,4289		i	3	1	2		
65,24	65,27	1,4289	25	i	1	3	-2		
65,79	65,83	1,4183		i	0	0	18		
65,79	65,77	1,4183	10	ii	4	4	4	1,4177	5,2
								1,4135	3,0
66,15	66,16	1,4114		i	2	2	-6		
66,15	66,16	1,4114	25	i	2	2	6		
66,63	66,64	1,4024		i	3	1	-4		
66,63	66,64	1,4024	25	i	1	3	4		
68,07	68,07	1,3763		ii	7	1	1	1,3754	
68,07	68,07	1,3763	5	ii	5	5	1	1,3754	3,4
69,59	69,58	1,3498		ii	7	2	0	1,3491	
69,59	59,58	1,3498	15	ii	6	4	1	1,3491	8,2
								1,3460	6,0
70,12	70,13	1,3409		i	0	3	12		
70,12	70,13	1,3409	20	i	3	0	12		
70,33	70,35	1,3374		i	1	3	7		
70,33	70,35	1,3374		i	3	1	-7		
70,33	70,33	1,3374		ii	7	2	1		
70,33	70,33	1,3374	20	ii	5	5	2		
70,33	70,33	1,3374		ii	6	3	3	1,3366	13,4
70,52	70,52	1,3343		i	2	1	-14		
70,52	70,52	1,3343	20	i	1	2	14		
72,01	72,00	1,3103		i	3	1	8		
72,01	72,00	1,3103	20	i	1	3	-8		

Cu K $\alpha$ , Strahlung. (i)  $\alpha = 5,984(1)$  Å;  $c = 25,515(3)$  Å. (ii)  $\alpha = 9,828(1)$  Å. Die  $d$ -Werte wurden aus den gemessenen  $2\theta$ -Werten (Grad) berechnet. Zum Vergleich sind die von Gudat [7] mitgeteilten Messwerte (Pulverdiffraktometer, bezeichnet als  $d^G$  und Int.<sup>G</sup>) ebenfalls angegeben.

TABELLE 2

Kristallographische, mess- und auswertungstechnische Daten zur Strukturbestimmung an  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$

Diffraktometer	Modifiziertes Hilger & Watts Y 290 [11]
Auswertungsprogramm	SDP [12]
Kristallsystem	Hexagonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$ , Nr. 148
Gitterkonstanten ( $\text{\AA}$ )	$a = 5,982(1)$ ; $c = 25,48(1)$
$V$ ( $\text{\AA}^3$ )	789,6
$Z$	3
Strahlung	Mo $\text{K}\alpha$ , Graphit-Monochromator
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 60$ (Grad) $h: -8 \dots 8$ ; $k: -8 \dots 8$ ; $l: -37 \dots 37$
Gem. Reflexe	2985
Unabh. beob. Reflexe	530
Unabh. beob. Reflexe mit $F^2 \geq \sigma(F^2)$	339
Extinktionsfaktor	$2,38(9) \times 10^{-6}$
$R_{\text{int}}(F)$	0,041
Zahl der verf. Parameter	23
$R$ ; $R_w$	0,036; 0,041

TABELLE 3

Strukturparameter für  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$

Atom	Lage	$x$	$y$	$z$	$B$ ( $\text{\AA}^2$ )
Ta	6c	0	0	0,24924(4)	0,230(8)
N1	18f	0,308(2)	0,312(2)	0,2240(4)	0,5(1)
N2	6c	0	0	0,3254(7)	0,7(3)
O	3a	0	0	0	0,8(3)
Li1	18f	0,350(4)	0,303(4)	0,4754(8)	0,8(3)
Li2	18f	0,043(5)	0,344(5)	0,0247(9)	1,4(4)
Li3	6c	0	0	0,077(2)	1,4(7)
Li4	6c	0	0	0,418(2)	0,9(6)

die Berechnung von Abständen (vgl. Tabelle 4) in der Kristallstruktur von  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$  eingesetzt.

Die *nicht* zum  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$  gehörenden Linien (vgl. Tabelle 1) lassen sich alle kubisch mit einer Gitterkonstanten von  $a = 9,828(1)$   $\text{\AA}$  ( $V_{\text{kub}} = 949,3 \text{ \AA}^3$ ) indizieren. Nach den beobachtbaren Reflexen kommen für die Strukturermittlung der kubischen Phase folgende Raumgruppen in Frage:  $P23$ ,  $P2_13$ ,  $Pm3$ ,  $P432$ ,  $P4_232$ ,  $P4_332$ ,  $P4_132$ ,  $P\bar{4}3m$  und  $Pm\bar{3}m$ .

Während die Reflexe des von Gudat [7] mitgeteilten Röntgenpulverdiffraktogramms fast ausschliesslich der kubischen Phase zuzuordnen sind, zeigt das von Gieren [5] mitgeteilte Strichdiagramm sowohl die Linien der kubischen als auch die der hier vorgestellten rhomboedrischen Phase. Das von Haug [6] angegebene Strichdiagramm zeigt neben  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$  noch Reflexe einer weiteren, z. Z. noch nicht identifizierten Phase.

TABELLE 4

Bindungsabstände (Å) und -winkel (Grad) für  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$ 

Ta–N2	1,94(2)	O–Li3	1,95(4) (2×)
Ta–N1	1,96(1) (3×)	O–Li2	2,04(2) (6×)
Ta–Li1	2,67(2) (3×)	O–N	≥ 3,46
Ta–Li2	2,69(2) (3×)		
N1–Ta	1,96(1)	N2–Ta	1,94(2)
N1–Li1	2,08(2)	N2–Li2	2,02(2) (3×)
N1–Li1	2,10(2)	N2–Li2	2,26(2) (3×)
N1–Li4	2,15(1)	N2–Li4	2,37(4)
N1–Li1	2,18(2)		
N1–Li2	2,19(3)	N2–O	3,461(1)
N1–Li3	2,25(2)	N2–N	≥ 3,18
N1–Li1	2,28(2)		
N1–O	3,482(1)		
N1–N	≥ 3,18		
Li1–N1	2,08(2)	Li2–N2	2,02(3)
Li1–N1	2,10(2)	Li2–O	2,04(2)
Li1–N1	2,18(2)	Li2–N1	2,19(3)
Li1–N1	2,28(2)	Li2–N2	2,26(2)
Li1–Li	≥ 2,34	Li2–Li	≥ 2,32
Li3–O	1,95(4)	Li4–N1	2,15(1) (3×)
Li3–N1	2,25(2) (3×)	Li4–N2	2,37(4)
Li3–Li	≥ 2,35	Li4–Li	≥ 2,40
N2–Ta–N1	109,2(3)		
N1–Ta–N1	109,8(3)		

Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen von  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$ -Kristallen sind hexagonal mit den Gitterkonstanten  $a = 5,98 \text{ \AA}$  und  $c = 25,53 \text{ \AA}$  zu indizieren. Die Aufnahmen lassen niedere Lauesymmetrie und die Reflexionsbedingungen  $-h + k + l = 3n$  erkennen. Die Struktur der Substanz muss daher in einer der rhomboedrischen Raumgruppen  $R\bar{3}$  (Nr. 146),  $R\bar{3}$  (Nr. 148) oder  $R\bar{3}2$  (Nr. 155) beschrieben werden können.

Ein Kristall von  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$  wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer vermessen. Kristallographische und messtechnische Daten finden sich in Tabelle 2. Nach Auswertung von Pattersonsynthesen konnte die Struktur mit Hilfe von Differenz-Fourier-Synthesen in der Raumgruppe  $R\bar{3}$  (Nr. 148) gelöst werden. Auf die Angabe der Koeffizienten anisotroper Temperaturparameter wird verzichtet, da N1 bereits "non-positive definite" verfeinert wurde.

Die Strukturparameter sind in Tabelle 3 angegeben; ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in Tabelle 4.

### 3. Diskussion

Die Anwesenheit von Sauerstoff neben Stickstoff in  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$  lässt sich wegen der fast gleichen Streufaktoren mit röntgenographischen Methoden

nicht mit Sicherheit nachweisen. Es gibt jedoch einige Argumente für eine Besetzung der Lage 3a (vgl. Tabelle 3) mit Sauerstoff:

(i) Die Stöchiometrie der Verbindung erfordert – unter den Voraussetzungen, dass die Elemente ihre üblichen Oxidationszahlen besitzen und dass nur Tetraederlücken der kubisch dichten Anionenpackung besetzt sind – die Anwesenheit von drei zweifach geladenen Anionen in der Elementarzelle.

(ii) Besetzt man die Lage 3a mit Stickstoff, so verschlechtern sich die *R*-Werte gegenüber der Besetzung mit Sauerstoff etwas und der isotrope Temperaturparameter *B* fällt für dieses Atom auf einen sehr niedrigen Wert von  $0,2(3) \text{ \AA}^2$ .

(iii) Die mittleren Abstände  $\bar{d}(\text{Li–O}) = 2,00 \text{ \AA}$  sind in Übereinstimmung mit dem kleineren Ionenradius des Sauerstoffs kleiner als die mittleren Abstände  $\bar{d}(\text{Li–N}) = 2,19 \text{ \AA}$  (vgl. Tabelle 4).

(iv) Die direkte Synthese von  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$  aus  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  und  $\text{Li}_3\text{N}$  ist ohne einen röntgenographischen Hinweis auf weitere Nebenprodukte möglich.

Insbesondere Punkt zwei spricht gegen die Anwesenheit von Imidionen in der Verbindung, die auch IR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden konnten. Ein geplantes Neutronenbeugungsexperiment wird dieses Problem eindeutig klären. Für die Richtigkeit des Verhältnisses Li/Ta sprechen die von Juza, Gieren und Haug [4–6] durchgeführten Tensieudiometerexperi-

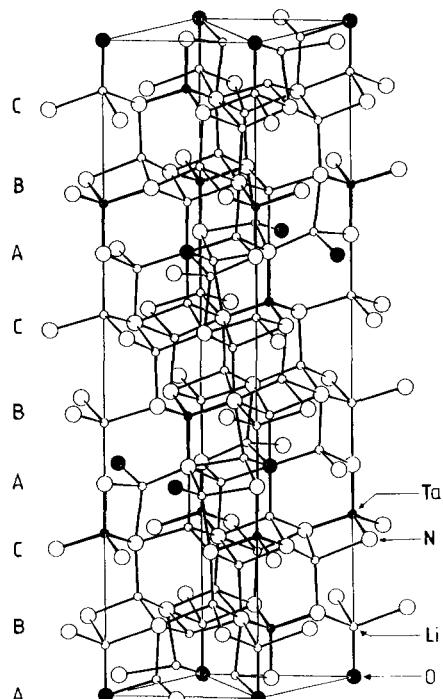


Abb. 1. Struktur von  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$ ; links ist die einer kubisch dichten Packung entsprechende Stapelfolge der Anionen Stickstoff und Sauerstoff angegeben. (Alle Abb. wurden mit dem Programm Schakal [16] erstellt.)

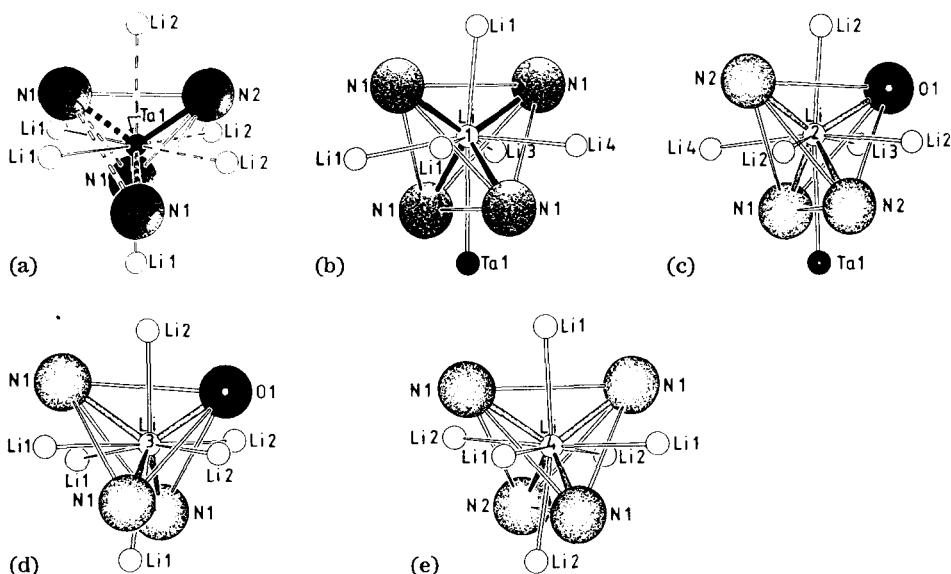


Abb. 2. Umgebung von (a) Ta1; (b) Li1; (c) Li2; (d) Li3; (e) Li4 in  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$ .

mente: dort wird zur Erreichung der Oxidationsstufe +5 für Ta ein Li/Ta-Verhältnis von 8:1 benötigt. Die für die Produkte angegebenen Strichdiagramme stimmen – abgesehen von Reflexen der kubischen Phase – insbesondere bei Gieren [5] in Lage und Intensität gut mit einem für  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$  berechneten Diagramm überein.

Eine mögliche Sauerstoffquelle für die von uns hergestellten Präparate ist das eingesetzte  $\text{Li}_3\text{N}$ . Ansätze, denen kein Überschuss von  $\text{Li}_3\text{N}$  beigegeben wurde, zeigen den geringsten Gehalt an  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$ . Bei den anderen Ansätzen ist eine Anreicherung von Sauerstoff dadurch möglich, dass erhebliche Mengen des im Überschuss eingesetzten  $\text{Li}_3\text{N}$  durch das Material der Ampulle diffundieren (Die Ampullen sind nach der Reaktion deutlich aufgebläht, und die Produkte enthalten keine optisch oder röntgenographisch nachweisbaren Mengen an  $\text{Li}_3\text{N}$ !). Zudem erhält man  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$  aus  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  nur dann phasenrein, wenn bei der Synthese davon ausgegangen wird, dass das verwendete  $\text{Li}_3\text{N}$  einen Gehalt von ca. 2%  $\text{Li}_2\text{O}$  hat.

Die Struktur von  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$  lässt sich in die Reihe der von Juza u. Mitarb. (Übersichtsartikel bei [13]) sowie in neuerer Zeit von Gudat u. a. [14] und Cordier u. a. [15] beschriebenen anti- $\text{CaF}_2$ -Strukturvarianten einordnen. Bei diesen Strukturen liegt jeweils eine (annähernd) kubisch dichte Packung von Anionen (in der Regel nur Nitridionen) vor, in deren Tetraederlücken Lithium und zum Ladungsausgleich ein Element mit höherer Wertigkeit eingebaut werden. Bei einigen Verbindungen ist ein kleiner Teil der Lücken nicht besetzt. Der Einbau von Sauerstoff in eine derartige Struktur ist beispielsweise bei  $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$  bekannt [14].

Abbildung 1 zeigt die Struktur von  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$ . Zu erkennen ist die gemeinsam durch Sauerstoff und Stickstoff gebildete annähernd kubisch dichte

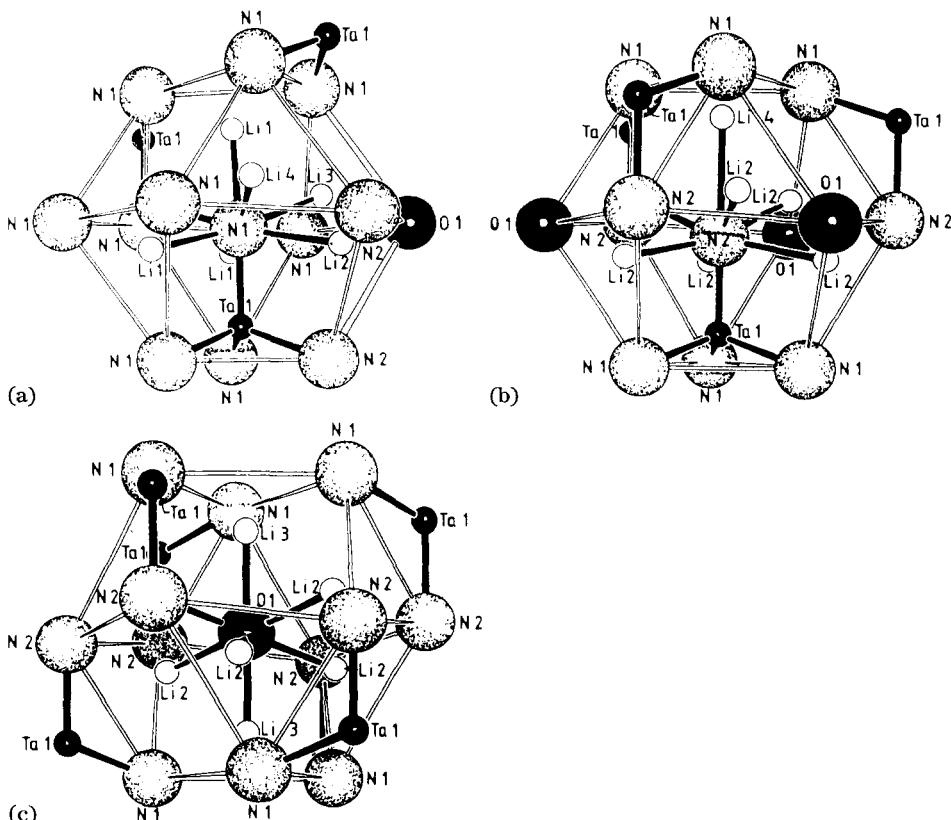


Abb. 3. Umgebung der Anionen (a) N1; (b) N2 und (c) O1 in  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$ ; kurze Abstände  $d(\text{Ta}-\text{N})$  werden deutlich.

Packung der Anionen, in der alle Tetraederlücken geordnet mit Ta und Li besetzt sind.

Abbildung 2 zeigt in 2(a) die innerhalb der Fehlerngrenzen perfekt tetraedrische Anordnung von N um Ta. Der Abstand  $d(\text{Ta}-\text{N}) = 1,95 \text{ \AA}$  ist sehr gut mit dem in  $\text{CsTaN}_2$  (aufgefüllter  $\beta$ -Cristobalit-Typ) gefundenen Abstand von  $1,931(5) \text{ \AA}$  vergleichbar [1]. Die Umgebung der vier kristallographisch unabhängigen Li-Atome ist in Abb. 2(b)–2(e) dargestellt. Die Abstände  $d(\text{Li}-\text{N})$  sind in Tabelle 4 angegeben.

Die Abb. 3 zeigt die Umgebung der Anionen. Stärkere Verzerrungen der "kubisch dicht gepackten" Anionen durch  $\text{Ta}^{5+}$  im Vergleich zu  $\text{Li}^+$  sind deutlich erkennbar. Ähnlich wie im  $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$  wird Sauerstoff nur von Li und nicht von Ta koordiniert. Die Abstände  $d(\text{Li}-\text{N})$  und  $d(\text{Li}-\text{O})$  liegen im Rahmen der Ergebnisse anderer Untersuchungen [7, 13–15].

Eine höhere thermische Stabilität von  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$  gegenüber einem hypothetischen  $\text{Li}_7\text{TaN}_4$  mit  $\text{Li}_7\text{VN}_4$ -Struktur [4] wird verständlich, wenn man die Abstände  $d(\text{Ta}-\text{Ta})$  in beiden Atomanordnungen analysiert. Abbildungen 4(a) und 4(b) zeigen zum Vergleich die Anordnung von Ta-Atomen in einem

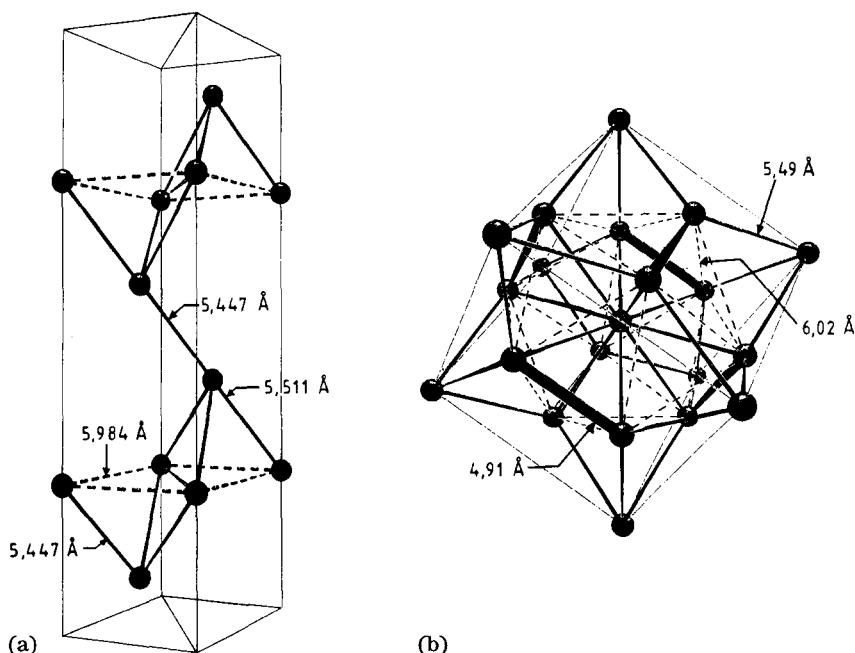


Abb. 4. Verteilung von Ta (a) im  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$  und (b) in einem hypothetischen  $\text{Li}_7\text{TaN}_4$  mit  $\text{Li}_7\text{VN}_4$ -Struktur [4] mit Abständen  $d(\text{Ta-Ta})$ .

hypothetischen  $\text{Li}_7\text{TaN}_4$  und in  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$ . Man erkennt, dass in "Li<sub>7</sub>TaN<sub>4</sub>" drei sehr unterschiedliche Abstände  $d(\text{Ta-Ta})$  auftreten sollten. Bei einer geschätzten Gitterkonstanten von  $a = 9,83$  Å findet man  $d(\text{Ta-Ta}) = 4,91$  Å, 5,49 Å und 6,02 Å. Im Gegensatz dazu sind in  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$   $d(\text{Ta-Ta}) = 5,447$  Å, 5,511 Å und 5,984 Å, d.h. der kurze und damit elektrostatisch ungünstige Abstand von 4,91 Å tritt hier nicht auf.

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sachbeihilfen.

## Literatur

- 1 H. Jacobs und E. von Pinkowski, *J. Less-Common Met.*, 146 (1989) 147.
- 2 Th. Brokamp und H. Jacobs, *J. Alloys Comp.*, 176 (1) (1991) 47.
- 3 Th. Brokamp und H. Jacobs, *J. Alloys Comp.*, im Druck.
- 4 R. Juza, W. Gieren und J. Haug, *Z. anorg. allg. Chem.*, 300 (1959) 61.
- 5 W. Gieren, *Dissertation*, Universität Kiel, 1957.
- 6 J. Haug, *Dissertation*, Universität Kiel, 1959.
- 7 A. Gudat, *Dissertation*, Universität Düsseldorf, 1990.
- 8 G. Brauer, J. Weidlein und J. Strähle, *Z. anorg. allg. Chem.*, 348 (1966) 298.
- 9 Th. Brokamp, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1991.

- 10 J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **402** (1973) 47.
- 11 J. Lange und H. Burzlaff, *J. Appl. Crystallogr.*, **24** (1991) 1990.
- 12 B. A. Frenz, in H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld und G. C. Bassi (eds.), *Computing in Crystallography*, Delft University Press, Delft, 1978, p. 64.
- 13 R. Juza, K. Langer und K. v. Benda, *Angew. Chem.*, **80** (1968) 373.
- 14 A. Gudat, S. Haag, R. Kniep und A. Rabenau, *Z. Naturforsch.*, Teil B, **45** (1990) 111.
- 15 G. Cordier, A. Gudat, R. Kniep und A. Rabenau, *Angew. Chem.*, **101** (1989) 1689.
- 16 E. Keller, *Schakal 88B/V16: Ein FORTRAN-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Kristallogr. Institut der Universität Freiburg, 1990.