

Darstellung und Struktur des Lithiumnitridotantalats(V) Li_7TaN_4

Ch. Wachsmann und H. Jacobs

Dortmund, Universität, Fachbereich Chemie, Dortmund (Deutschland)

(Eingegangen am 8. Juli, 1992)

Abstract

The previously reported compound " Li_7TaN_4 " [1–4] is a mixture of two phases. In addition to the already described $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$ [5], single crystals of the second phase identified as Li_7TaN_4 were obtained. Li_7TaN_4 ($a = 9.825(2)$ Å, $Z = 8$, spacegroup $Pa\bar{3}$) crystallizes in a superstructure of antiferrotype. Thereby tantalum is coordinated tetrahedrally by nitrogen (first coordination sphere (CS)) and octahedrally (second CS) and cuboctahedrally (third CS) by lithium.

Zusammenfassung

Die bisher mehrfach als " Li_7TaN_4 " beschriebene Substanz [1–4] ist ein Gemisch zweier Phasen. Neben der Verbindung $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$ [5] konnte die zweite Phase als Li_7TaN_4 identifiziert und einkristallin erhalten werden. Li_7TaN_4 ($a = 9.825(2)$ Å, $Z = 8$, Raumgruppe $Pa\bar{3}$) kristallisiert in einer anti- CaF_2 -Überstrukturvarianten. Dabei ist Tantal tetraedrisch von Stickstoff (1. Koordinationssphäre (KS)) sowie oktaedrisch (2. KS) und kuboktaedrisch (3. KS) von Lithium umgeben.

1. Einleitung

Unsere Untersuchungen über ternäre Alkalimetall-tantalnitride führten über MTaN_2 ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [6], $\text{Li}_2\text{Ta}_3\text{N}_5$ [7], $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3+x}\text{N}_4$ [8] und $\text{Li}_{2-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_4$ [8] auch zu der von Juza, Gieren und Haug [1–3] mitgeteilten Verbindung " Li_7TaN_4 ", die von Gudat [4] in ihrer Existenz und Zusammensetzung bestätigt wurde. Es konnte gezeigt werden, daß die von den genannten Autoren als Li_7TaN_4 postulierte Substanz ein Gemisch zweier Phasen ist [5]. Nach der Klärung der Struktur von $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$ [5] mit Hilfe einer Einkristallröntgenstrukturanalyse konnte auch die zweite Phase mit der Zusammensetzung Li_7TaN_4 in Form von Einkristallen erhalten werden, so daß eine röntgenographische Strukturbestimmung möglich war. Von Vennos und DiSalvo [9] ist zwischenzeitlich die Struktur von Li_7NbN_4 bestimmt worden. Sie ist isotyp mit der von Li_7TaN_4 .

2. Experimentelles

2.1. Darstellung

Die Darstellung von Li_7TaN_4 erfolgte analog zur Synthese von $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$ [5] aus Ta_3N_5 und Lithiumnitrid (Molverhältnis 1 zu 20) in einer zugeführten

Tantalampulle bei einer Maximaltemperatur von 1250 °C und einer Reaktionstemperatur zwischen 950 °C und 800 °C (60 h). Nähere Angaben zu den Edukten, der Synthese und dem verwendeten Heizprogramm finden sich in [5].

2.2. Röntgenographische Untersuchungen

Im grobkristallinen Präparat liegen neben klaren farblosen Kristallen mit tafeligem Habitus ($\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$ [5]) auch klare gelbe Kristalle vor, bei denen keine ausgezeichnete Tracht erkennbar ist.

Guinier-Aufnahmen des Präparats zeigen neben den Linien von $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$ auch kubisch indizierbare Linien ($a = 9.828(1)$ Å), so daß die Vermutung nahelag, daß es sich bei den hellgelben Kristallen um die zweite Phase der in der Literatur als Li_7TaN_4 beschriebenen Substanz handelt.

Präzessionsaufnahmen von Li_7TaN_4 -Kristallen sind kubisch mit der Gitterkonstanten $a = 9.83$ Å zu indizieren und lassen die Reflexionsbedingungen $0kl: k = 2n$ erkennen. Ein Kristall wurde auf einem modifizierten Vierkreisdiffraktometer Hilger & Watts Y 290 [10] vermessen. Meßtechnische und kristallographische Daten finden sich in Tabelle 1. Nach Auswertung von Pattersonsynthesen konnte die Struktur mit Hilfe von

TABELLE 1. Tabelle meßtechnischer und kristallographischer Daten zur Strukturbestimmung an Li_7TaN_4

Strahlung	Mo K α
Monochromator	Graphit
Meßverfahren	$\omega/2\theta$
Kristallgröße	$(0,1 \times 0,15 \times 0,15) \text{ mm}^3$
$1/\mu$	0,043 mm
Absorptionskorrektur	keine
Extinktionskoeffizient	$3,27(3) \times 10^{-7}$
Meßbereich	$1^\circ \leq \theta \leq 35^\circ$
h, k, l	$\pm 15, \pm 15, \pm 14$
Gitterkonstante	$a = 9,825(2) \text{ \AA}$
Volumen der EZ V	$948,3 \text{ \AA}^3$
Röntgenogr. Dichte D_x	$4,18 \text{ g cm}^{-3}$
Formeleinheiten Z	8
Raumgruppe	$Pa\bar{3}$ (Nr. 205)
F_o asymm. Einheit	809
Davon $F_o \geq 3\sigma F_o$ (sin θ/λ)	432 (0,0-1,0)
Zahl der Parameter	31
$R; R_w$	1,29%; 1,45%
R_{int}	3,8%
Max. Restelektronendichte	$0,982 \text{ e \AA}^{-3}$

TABELLE 2. Punktlagen sowie Lage- und isotrope Temperaturparameter für Li_7TaN_4 ; Standardabweichung in Klammern

Lage	Atom	x	y	z	$B (\text{\AA}^2)$
Ta	8c	0,12779(1)	x	x	0,0870(6)
N(1)	8c	0,2426(3)	x	x	0,34(2)
N(2)	24d	0,5110(3)	0,2447(3)	0,4852(3)	0,36(4)
Li(1)	8c	0,3684(7)	x	x	1,0(1)
Li(2)	24d	0,1191(8)	0,4025(7)	0,1367(7)	0,90(7)
Li(3)	24d	0,3687(7)	0,3598(7)	0,1148(7)	0,91(8)

TABELLE 3. Koeffizienten anisotroper Temperaturparameter $U_{ij} \times 10^3$ in \AA^2 ; Standardabweichung in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ta	1,10(3)	U_{11}	U_{11}	0,03(4)	U_{12}	U_{12}
N(1)	4,4(9)	U_{11}	U_{11}	-0,4(9)	U_{12}	U_{12}
N(2)	4(1)	6(1)	4(1)	1,7(8)	2(1)	-1,8(8)

Differenz-Fourier-Synthesen mit dem Programmpaket SDP [11] in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ (Nr. 205) gelöst werden.

Lage- und isotrope Temperaturparameter sind in Tabelle 2, anisotrope Temperaturparameter von Ta und N in Tabelle 3 und ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in Tabelle 4 angegeben.

3. Diskussion

Die Struktur von Li_7TaN_4 ist in die Reihe der von Juza und Mitarbeitern (Übersichtsartikel bei [12]) sowie in neuerer Zeit von Gudat, Haag, Kniep und Rabenau

TABELLE 4. Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) in Li_7TaN_4 ; Standardabweichung in Klammern

Ta-Ta	$1 \times 4,349(1)$	N(1)-Ta-N(1)	$3 \times 109,0(1)$
	$6 \times 5,468(1)$	N(2)-Ta-N(2)	$1 \times 110,0(1)$
	$6 \times 6,017(1)$		
-N(1)	$1 \times 1,955(2)$	Li(3)-Ta-Li(3)	$2 \times 88,0(2)$
-N(2)	$3 \times 1,967(3)$	Li(3)-Ta-Li(2)	$1 \times 91,0(2)$
-Li(3)	$3 \times 2,636(7)$	Li(3)-Ta-Li(2)	$1 \times 90,9(2)$
-Li(2)	$3 \times 2,702(7)$	Li(3)-Ta-Li(2)	$1 \times 178,6(2)$
-Li(3)	$3 \times 3,288(7)$		
-Li(2)	$3 \times 3,330(7)$		
-Li(1)	$3 \times 3,476(5)$		
-Li(3)	$3 \times 3,489(7)$		
-Rest	> 4		
Li(1)-Ta	$3 \times 3,476(5)$	Rest Li(1)-Li	$> 3,2$
-N(1)	$1 \times 2,139(4)$	-N	$> 3,9$
-N(2)	$3 \times 2,181(5)$	-Ta	$> 4,0$
-Li(2)	$3 \times 2,486(8)$		
-Li(3)	$3 \times 2,493(8)$		
Li(2)-Ta	$1 \times 2,702(7)$	Rest Li(2)-Li	$> 3,0$
	$1 \times 3,330(7)$	-N	$> 3,7$
-N(2)	$1 \times 2,055(8)$	-Ta	$> 4,0$
-N(2)	$1 \times 2,129(8)$		
-Li(3)	$1 \times 2,22(1)$		
-N(2)	$1 \times 2,228(8)$		
-N(1)	$1 \times 2,242(8)$		
-Li(2)	$2 \times 2,32(1)$		
-Li(1)	$1 \times 2,49(1)$		
-Li(3)	$1 \times 2,50(1)$		
Li(3)-Ta	$1 \times 2,686(7)$	Rest Li(3)-Li	$> 3,0$
	$1 \times 3,288(7)$	-N	$> 3,7$
	$1 \times 3,489(7)$	-Ta	$> 4,2$
-N(1)	$1 \times 2,105(7)$		
-N(2)	$1 \times 2,144(8)$		
-N(2)	$1 \times 2,152(8)$		
-Li(2)	$1 \times 2,217(9)$		
-N(2)	$1 \times 2,269(8)$		
-Li(3)	$2 \times 2,43(1)$		
-Li(1)	$1 \times 2,493(7)$		
-Li(2)	$1 \times 2,50(1)$		
N(1)-Ta	$1 \times 1,955(2)$		
-Li	$7 \times 2,105(7)$	-2,243(8)	
-N	$12 \times 3,192(4)$	-3,656(4)	
N(2)-Ta	$1 \times 1,967(3)$		
-Li	$7 \times 2,055(8)$	-2,269(8)	
-N	$12 \times 3,192(4)$	-3,655(4)	

[13] und Cordier, Gudat, Kniep und Rabenau [14] beschriebenen anti- CaF_2 -Strukturvarianten einzuordnen, zu der auch $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$ [5] gezählt werden muß. 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 sind. Bei einigen Verbindungen ist ein kleiner Teil der Lücken nicht besetzt; bei anderen wie beispielsweise bei $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ [13] und bei $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$ [5] ist der Einbau von Sauerstoff bekannt.

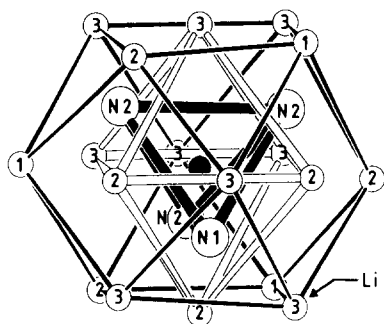


Abb. 1. Umgebung von Ta in Li_7TaN_4 ; Ta = schwarzer Kreis; ist kein Elementsymbol angegeben, so handelt es sich um Li-Atome = offene Kreise. (Alle Abbildungen wurden mit dem Programm Schakal [15] erstellt.)

Abbildung 1 zeigt die Umgebung von Tantal in Li_7TaN_4 . Ta ist in der ersten Koordinationssphäre (innerhalb der Fehlergrenzen) perfekt tetraedrisch von Stickstoff umgeben; der Abstand $d(\text{Ta}-\text{N}) = 1,96 \text{ \AA}$ stimmt sehr gut mit dem in $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$ überein. Sowohl die zweite als auch die dritte Koordinationssphäre wird von Lithium gebildet. Das Lithium-Oktaeder (2. KS) wird nur von 3 Li(2)- und 3 Li(3)-Atomen gebildet, während das Lithium-Kuboktaeder (3. KS) aus 3 Li(1)-, 3 Li(2)- und 6 Li(3)-Atomen aufgebaut ist. Da insgesamt auf jedes Ta 7 Li kommen, muß jede Anzahl der Li-Atome durch die Zahl der Ta-Atome

dividiert werden, mit denen das entsprechende Li-Atom koordiniert. Aus den Bindungsabständen (Tabelle 4) ist zu erkennen, daß Li(1) und Li(3) mit je 3 Ta-Atomen koordinieren, während Li(2) nur 2 Ta-Atomen zuzuordnen ist. Nach obigem "Abzählmuster" ergibt sich, daß auf jedes Ta – wie erforderlich – sieben Li kommen.

Die Abb. 2(a) bis (c) zeigen die unterschiedliche Verknüpfung der Ta-Koordinationspolyeder. Bei dem langen Ta-Ta-Abstand ($d(\text{Ta}-\text{Ta}) = 6,017(1) \text{ \AA}$) – vgl. Tabelle 4 – erfolgt die Verknüpfung über zwei Lithiumatome der Kuboktaeder (Abb. 2(a)). Bei kürzerem Abstand ($d(\text{Ta}-\text{Ta}) = 5,468(1) \text{ \AA}$) haben die beiden Tantalatome in ihrer Koordination sowohl ein Lithium aus einem Li-Oktaeder als auch aus dem Kuboktaeder gemeinsam (Abb. 2(b)). Bei dem kürzesten Ta-Ta-Abstand ($d(\text{Ta}-\text{Ta}) = 4,349(1) \text{ \AA}$) durchdringen sich die Polyeder noch stärker, so daß eine Dreiecksfläche des Oktaeders einer Dreiecksfläche des zweiten Kuboktaeders entspricht; die Verknüpfung erfolgt somit über sechs Lithiumatome (Abb. 2(c)).

Diese etwas ungewöhnliche Koordination der Tantalatome ist vermutlich die einzige Möglichkeit, im kubischen Kristallsystem 7 Lithium-Atome auf 1 Tantal-Atom gleichmäßig zu verteilen. Obwohl keine konkrete Koordination angegeben ist, ist dies auch bei der zur Tantal-Verbindung isotypen Niob-Verbindung [9] der

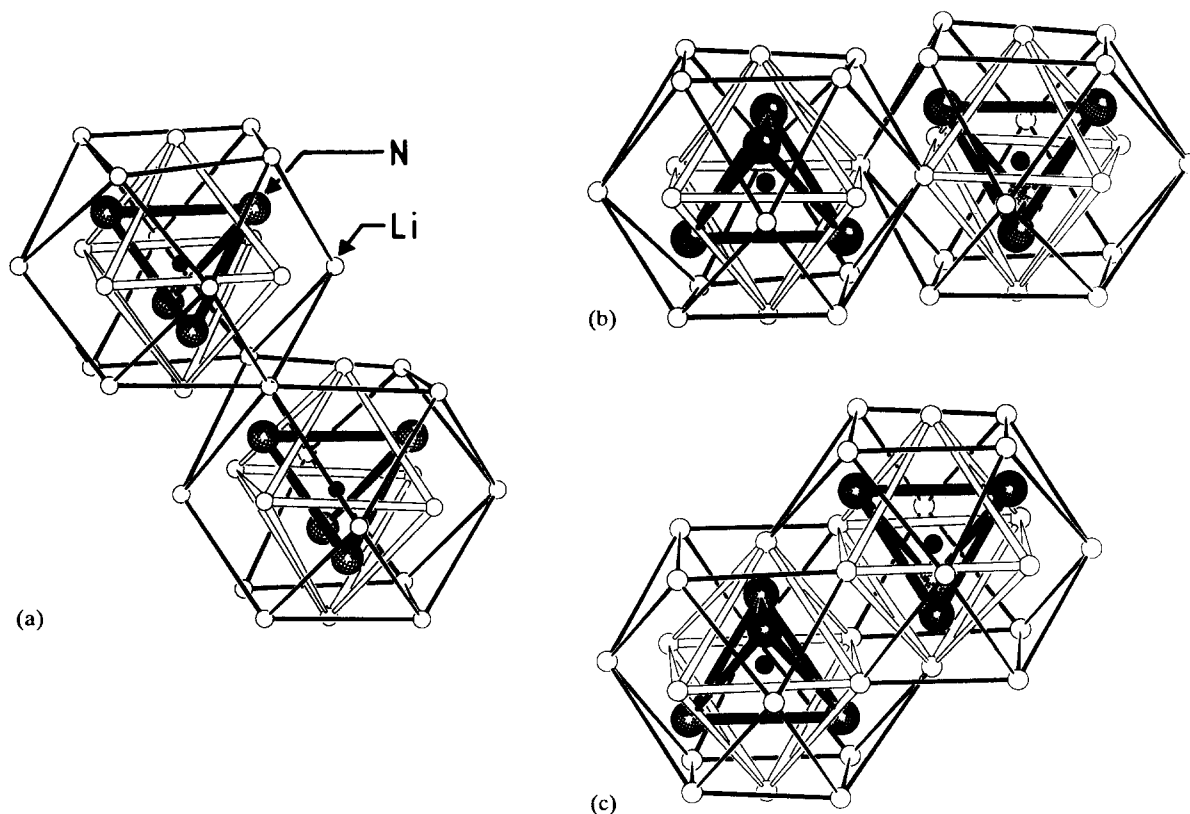


Abb. 2. Verknüpfung der Ta-Koordinationspolyeder bei: (a) $d(\text{Ta}-\text{Ta}) = 6,017(1) \text{ \AA}$; (b) $d(\text{Ta}-\text{Ta}) = 5,468(1) \text{ \AA}$; (c) $d(\text{Ta}-\text{Ta}) = 4,349(1) \text{ \AA}$; Ta = schwarze Kreise.

Fall; die Atomlagen in Li_7NbN_4 stimmen mit denen für Li_7TaN_4 sehr gut überein.

Dank

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

Literatur

- 1 R. Juza, W. Gieren und J. Haug, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **300** (1959) 61.
- 2 W. Gieren, *Dissertation*, Universität Kiel, 1957.
- 3 J. Haug, *Dissertation*, Universität Kiel, 1959.
- 4 A. Gudat, *Dissertation*, Universität Düsseldorf, 1990.
- 5 Ch. Wachsmann, Th. Brokamp und H. Jacobs, *J. Alloys Comp.*, **185** (1992) 109.
- 6 H. Jacobs und E. von Pinkowski, *J. Less-Common Met.*, **146** (1989) 147.
- 7 Th. Brokamp und H. Jacobs, *J. Alloys Comp.*, **176** (1991) 47.
- 8 Th. Brokamp und H. Jacobs, *J. Alloys Comp.*, **183** (1992) 325.
- 9 D. A. Vennos und F. J. DiSalvo, *Acta Crystallogr.*, **C48** (1992) 610.
- 10 J. Lange und H. Burzlaff, *J. Appl. Crystallogr.*, **24** (1991) 190.
- 11 B. H. Frenz, in H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld und G. C. Bassi (eds.), *Computing in Crystallography*, Delft University Press, 1978, pp. 64–71.
- 12 R. Juza, K. Langer und K. von Benda, *Angew. Chem.*, **80** (1968) 373.
- 13 A. Gudat, S. Haag, R. Kniep und A. Rabenau, *Z. Naturforsch.*, **45b** (1990) 111.
- 14 G. Cordier, A. Gudat, R. Kniep und A. Rabenau, *Angew. Chem.*, **101** (1989) 1689.
- 15 E. Keller, Schakal 88B/V16 Ein FORTRAN-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Kristallogr. Institut der Universität Freiburg, 1990.