

Natriumnitridometallate, Na_3MN_3 , von Molybdän(VI) und Wolfram(VI) mit $[\text{CrO}_2\text{O}_{2/2}]$ -isosteren $[\text{MoN}_2\text{N}_{2/2}]^{3-}$ -Ketten

D. Ostermann, U. Zachwieja und H. Jacobs

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

(Eingegangen am 22. Juli 1992)

Abstract

Molybdenum as well as tungsten powder react with an excess of NaNH_2 in autoclaves in a temperature range of 450–600 °C to sodium nitrido metallates(VI), Na_3MN_3 . Na_3MoN_3 forms dark-red transparent crystals. Its structure was determinated from X-ray single crystal data: space group Cc , $Z=8$, $a=13.854(5)$ Å, $b=10.889(2)$ Å, $c=6.366(2)$ Å, $\beta=117.23(3)^\circ$, $R/R_w=0.065/0.072$ with $N(F_o^2) \geq 3\sigma(F_o^2) = 1745$, $N(\text{var})=68$. Na_3MoN_3 contains chains of corner-sharing $[\text{MoN}_2\text{N}_{2/2}]$ -tetrahedra in accordance with the extended Zintl-Klemm principle. Na_3WN_3 powder is yellow and Guinier data revealed an isotopic structure to the molybdenum compound: space group Cc , $Z=8$, $a=13.777(3)$ Å, $b=10.999(2)$ Å, $c=6.401(2)$ Å, $\beta=117.18(2)^\circ$.

Zusammenfassung

Molybdän- sowie Wolframpulver reagieren mit überschüssigem NaNH_2 in Edelstahlautoklaven bei Temperaturen von 450–600 °C zu Natriumnitridometallaten(VI), Na_3MN_3 . Beide Verbindungen hydrolysieren an der Luft innerhalb weniger Minuten zu Na_2MO_4 . Na_3MoN_3 bildet durchscheinende, dunkelrote Kristalle, deren Struktur durch Einkristallröntgendiffraktionsdaten geklärt werden konnte: Raumgruppe Cc , $Z=8$, $a=13,854(5)$ Å, $b=10,889(2)$ Å, $c=6,366(2)$ Å, $\beta=117,23(3)^\circ$, $R/R_w=0,065/0,072$ mit $Z(F_o^2) \geq 3\sigma(F_o^2) = 1745$, $Z(\text{var})=68$. Im Na_3MoN_3 liegen in Übereinstimmung mit dem erweiterten Zintl-Klemm-Konzept Ketten aus spitzenverknüpften $[\text{MoN}_2\text{N}_{2/2}]$ -Tetraedern vor. Na_3WN_3 ist gelb und nach Guinierdaten isotyp zur Molybdänverbindung: Raumgruppe Cc , $Z=8$, $a=13,777(3)$ Å, $b=10,999(2)$ Å, $c=6,401(2)$ Å, $\beta=117,18(2)^\circ$.

1. Einleitung

Der Kenntnisstand über ternäre Nitride von Metallen der 6. Nebengruppe beschränkt sich hauptsächlich auf Verbindungen mit Lithium [1, 2] und mit Erdalkalimetallen [3, 4], wobei die Präparation in den meisten Fällen ausgehend von den Elementen bzw. den binären Nitriden erfolgt. Nachdem Guyader u.a. [5] zum erstenmal durch Umsetzung des Oxidnitrids NaGeON mit NH_3 zu einem ternären Nitrid eines schwereren Alkalimetalls gelangte, erschlossen Jacobs und von Pankowski [6] durch die Reaktion von Tantal(V)-Verbindungen mit überschüssigem Alkalimetallamid einen neuen Syntheseweg zur Darstellung ternärer Nitride MTaN_2 mit $\text{M} \equiv \text{Na, K, Rb, Cs}$.

Hier werden Ergebnisse vorgestellt, die wir bei der modifizierten Anwendung dieses Syntheseprinzips auf Metalle der 6. Nebengruppe erhielten.

2. Experimentelles

Vorangegangene Arbeiten [7] haben gezeigt, daß Molybdän(VI)- und Wolfram(VI)-oxide im Gegensatz zu den entsprechenden Tantal(V)-oxiden [6] mit NaNH_2 zu quaternären Oxidnitriden reagieren. Aus diesem Grund wurde auf die Metalle in elementarer Form als Edukte zurückgegriffen.

3. Darstellung

NaNH_2 wurde durch Umsetzung des Metalls (Fa. E. Merck, Darmstadt, 99,9%) mit NH_3 (Fa. Messer-Griesheim, 99,999%) in einem Autoklav [8] erhalten. Mo und W (Reinheit: 99,95% bzw. 99,98%) wurden von der Fa. Ventron GmbH, Karlsruhe bezogen und im Fall von Wolfram durch Reduktion mit H_2 in einer

Strömungsapparatur [9] bei 950 °C von oberflächlichen Oxidkontaminationen befreit.

Molybdänpulver reagiert innerhalb von 6 d bei 600 °C mit überschüssigem NaNH₂ in einem Edelstahlautoklav ($n_{\text{Na}}:n_{\text{Mo}} = 10:1$) zu Na₃MoN₃, welches unter den gewählten Bedingungen nicht phasenrein vorlag. Röntgenographisch war NaH als Nebenprodukt nachweisbar. Bei niedrigeren Temperaturen sinkt der Umsatzgrad, während bei niedrigeren $n_{\text{Na}}:n_{\text{Mo}}$ -Verhältnissen eine weitere offenbar molybdänreichere Phase als Hauptprodukt anfällt. Sie sieht metallisch grau aus und ist sehr duktil.

Wolframpulver setzt sich innerhalb von 6 d bei 600 °C in Autoklaven mit NaNH₂ ($n_{\text{Na}}:n_{\text{W}} = 6:1$) zu Na₃WN₃ um. Niedrigere Temperaturen und stöchiometrische Eduktverhältnisse rufen geringere Umsatzgrade hervor, während höhere $n_{\text{Na}}:n_{\text{W}}$ -Verhältnisse die Bildung von Nebenprodukten zur Folge haben, welche röntgenographisch an Einkristallen und am Pulver als trikline Phase Na₄WX₄ mit X = O, N, NH [10] charakterisiert werden konnten. NaH konnte als Begleitprodukt nicht nachgewiesen werden. Unter den gewählten Synthesebedingungen liegt Na₃WN₃ ausschließlich mikrokristallin vor.

Alle Edukte und Produkte wurden in mit getrocknetem Argon gefüllten Handschuhkästen [8] gehandhabt. Die Phasengemische wurden zur Entfernung von NH₃-löslichen Verunreinigungen, wie z. B. durch Zersetzung überschüssigen Amids nach NaNH₂ → Na + 1/2N₂ + H₂ entstanden, elementaren Natrium mit flüssigem NH₃ bei Raumtemperatur gewaschen.

Wir nehmen an, daß die Nitride sich folgendermaßen bilden: NaNH₂ zerstetzt sich bei den Synthesetemperaturen in Autoklaven langsam. Der entstehende Wasserstoff diffundiert durch das Autoklavmaterial. Dadurch wird ein erheblicher N₂-Druck aufgebaut. Dieser begünstigt die Bildung der Nitride. Inwieweit Mo bzw. W vorher zu Amidometallaten o. ä. reagieren, kann von uns nicht beantwortet werden.

4. Thermochemische Untersuchungen

DTA-Untersuchungen von optisch separierten Na₃MoN₃-Kristallen bis einschließlich 550 °C auf einem Thermoanalyser (TA 2000 der Fa. Mettler, Zürich) bei einer Aufheizrate von 4 °C min⁻¹ in Al-Pfännchen unter N₂-Schutzgas zeigten bei 490 °C einen reversiblen, endothermen DTA-Effekt, der nicht auf einem Schmelzvorgang beruht, da die Kristalle ihre äußere Form beibehielten.

Na₃MoN₃ und Na₃WN₃ wurden in abgeschmolzenen Quarzglasampullen unter Vakuum bis maximal 950 °C erhitzt. Na₃MoN₃ zerfällt noch unterhalb von 600 °C in Mo und die kubisch flächenzentrierte Hochtempe-

raturphase γ-Mo₂N, welche unterhalb von 600 °C in einem engen Homogenitätsbereich stabil ist [11]. Der Zerfall von Na₃WN₃ setzt erst bei 800 °C ein, offenbar ohne die Bildung eines binären Nitrids als Zwischenstufe. Da sich bei Umsetzungen von Cr-Pulver mit NaNH₂ unter analogen Bedingungen lediglich die binären Nitride CrN und Cr₂N bilden, ist eine Abnahme

TABELLE 1. Meßtechnische und kristallographische Daten zur röntgenographischen Strukturbestimmung von Na₃MoN₃

Strahlung	Mo Kα (Graphit-Monochromator)
Kristallgröße	0,2 × 0,1 × 0,2 mm ³
1/μ	0,321 mm
Meßbereich	1° ≤ Θ ≤ 30°
h, k, l	± 19, -1 bis 15, -1 bis 8
R _{intern} (F _o)	1,9%
Zellparameter	a = 13,854(5) Å b = 10,889(2) Å c = 6,366(2) Å β = 117,23(3)° V = 853,9 Å ³
Dichte (rö)	3,219 g cm ⁻³
Formeleinheiten	8
Absorptionskorrektur	empirisch [14]
Raumgruppe	57,5% min. rel. Transmission
F _o asymm. Einheit	Cc (Nr. 9)
davon F _o ² ≥ 3σF _o ²	1775
Z (Var.)	68
R/R _w (w = 1)	0,065/0,072
Extinktionskoeff.	1,53(5) × 10 ⁻⁶
Max. Restel.-dichte	2,8 e Å ⁻³

TABELLE 2a. Punktlagen, Besetzungen, Lageparameter und isotrope Temperaturparameter in Å² für Na₃MoN₃

Lage	Besetzung	x	y	z	B
4a	4 Mo(1)	0	0,23793(8)	0	0,50(1)
4a	4 Mo(2)	0,25034(9)	0,2511(1)	0,5752(2)	0,94(2)
4a	4 N(1)	0,004(1)	0,393(1)	0,906(3)	2,1(2)
4a	4 N(2)	0,022(1)	0,126(2)	0,822(4)	3,8(4)
4a	4 N(3)	0,242(1)	0,384(2)	0,735(3)	2,4(3)
4a	4 N(4)	0,2920(9)	0,127(1)	0,781(2)	1,0(2)
4a	4 N(5)	0,605(1)	0,285(1)	0,823(3)	2,1(2)
4a	4 N(6)	0,356(1)	0,290(2)	0,469(4)	3,6(4)
4a	4 Na(1)	0,4918(5)	0,2163(5)	0,015(1)	1,54(9)
4a	4 Na(2)	0,3806(6)	0,0206(6)	0,578(1)	2,0(1)
4a	4 Na(3)	0,6249(5)	0,0201(5)	0,814(1)	0,85(7)
4a	4 Na(4)	0,2379(7)	0,2483(8)	0,037(2)	3,2(2)
4a	4 Na(5)	0,6173(5)	0,5256(6)	0,628(1)	1,6(1)
4a	4 Na(6)	0,3641(7)	0,4864(9)	0,120(2)	3,8(2)

TABELLE 2b. Koeffizienten anisotroper Temperaturfaktoren $U_{ij} \times 10^3$ in Å² für Na₃MoN₃

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Mo(1)	8,4(3)	2,7(3)	10,7(3)	-0,3(4)	6,8(2)	-1,1(5)
Mo(2)	11,4(4)	10,4(4)	11,0(4)	2,4(4)	2,6(3)	2,5(4)

TABELLE 3. Na_3WN_3 : Indizierung, gemessene und berechnete d-Werte (Guinier-Daten, Cu $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung) sowie Vergleich geschätzter und mit den Lage- und isotropen Temperaturparametern von Tabelle 2 berechneten Intensitäten (Programm LAZY-PULVERIX [13])

$h \ k \ l$	d_{gem}	d_{ber}	I_{gesch}	I_{ber}
1 1 -1	5,538	5,532	100	51,9
0 2 0	5,514	5,500	100	100
1 1 1	4,131	4,122	100	84,6
3 1 -1	4,101	4,091	100	81,0
1 3 -1	3,184	3,182	20	17,2
4 0 0	3,070	3,064	20	24,1
0 0 2	2,850	2,847	20	21,9
1 3 1 } 4 0 -2 }	2,829 } 2,827 }	2,829 } 2,827 }	30	18,2 17,8
3 3 -1	2,822	2,819	20	18,4
2 2 -2	2,768	2,766	20	12,6
0 4 0	2,753	2,750	20	32,6
4 2 0	2,678	2,677	50	69,5
0 2 2	2,529	2,528	40	31,7
4 2 -2	2,516	2,514	40	37,8
2 0 2	2,225	2,223	10	6,3
3 3 1	2,212	2,212	10	4,7
6 0 -2	2,205	2,204	10	6,2
5 3 -1	2,205	2,202	10	4,8
3 1 -3	2,094	2,095	10	11,0
1 5 -1	2,081	2,080	10	5,5
2 2 2	2,062	2,061	5	2,8
4 4 0 } 6 2 -2 }	2,047 } 2,045 }	2,047 } 2,045 }	10	9,4 2,8
0 4 2	1,977	1,978	20	21,4
4 4 -2	1,970	1,971	20	18,0
5 1 1	1,920	1,921	10	11,1
7 1 -1	1,911	1,912	10	10,4
3 3 -3	1,843	1,844	20	13,9
0 6 0	1,833	1,833	10	5,3
1 1 3	1,736	1,736	10	9,3
4 0 2 } 5 3 1 }	1,729 } 1,722 }	1,729 } 1,722 }	10	4,9 5,8
7 1 -3 }	1,722 }	1,722 }	10	9,2
4 2 2	1,649	1,649	10	12,1
8 2 -2	1,636	1,637	10	10,5
4 6 0	1,573	1,573	10	13,2

$a = 13,777(3)$ Å, $b = 10,999(2)$ Å, $c = 6,401(2)$ Å, $\beta = 117,18(2)$ ° und $V = 862,9$ Å³.

der thermodynamischen Stabilität von Alkalimetallnitridometallaten innerhalb der 6. Nebengruppe vom W zum Cr hin anzunehmen.

5. Röntgenographische Untersuchungen

An dunkelroten Na_3MoN_3 -Kristallen wurden Präzessionsaufnahmen (Mo $\text{K}\alpha$) angefertigt. Die ließen sich ebenso wie Guinierdiagramme mit einer monoklinen C-Zelle interpretieren. Das Sammeln von Intensitätsdaten geschah auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD 4, Fa. Enraf-Nonius) mit Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung. Aufgrund der Auslösungsbedingung $h0l$ nur mit $l = 2n$

vorhanden, standen die Raumgruppen Cc und C2/c zur Diskussion. Bei der Strukturrechnung (Direkte Methoden, Programmsystem SDP [12]) zeigte sich eindeutig, daß die azentrische Raumgruppe Cc zutrifft. Die Verfeinerung anisotroper Temperaturfaktoren gelang nur für die Mo-Atome. Meßtechnische und kristallographische Daten sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Im Falle von Na_3WN_3 zeigt die Auswertung von Guinieraufnahmen (Vakuum Guinierkamera FR 552, Fa. Enraf-Nonius, Cu $\text{K}\alpha_1$) in Tabelle 3, daß die Mo- und W-Verbindung isotyp sind.

6. Strukturbeschreibungen und Diskussion

Die Struktur von Na_3MoN_3 ist aus eindimensional unendlich über Spitzen verknüpften $[\text{MoN}_4]$ -Tetraedern aufgebaut, welche untereinander durch Na-Atome verbunden sind. Die auf diese Weise gebildeten $[\text{MoN}_2\text{N}_{2n}]$ -Ketten verlaufen zickzackförmig längs der Flächendiagonalen in Richtung [101] (vgl. Abb. 1).

Abstände und Winkel im Na_3MoN_3 sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Die Abstände $d(\text{Mo}-\text{N})$ der terminalen Stickstoffatome sind im Mittel etwa 0,1 Å kürzer als diejenigen der verbrückenden (vgl. Abb. 2).

Vergleichbare Abstandsdifferenzen beobachtet man z. B. auch in den $[\text{CrO}_2\text{O}_{2/2}]$ -Tetraederketten von Chrom(VI)-oxid ($d(\text{Cr}-\text{O})_{\text{terminal}} = 1,60$ Å und

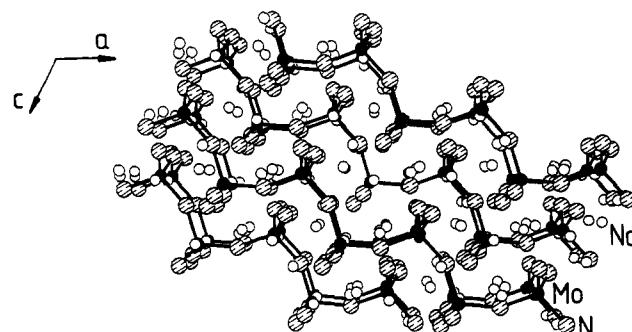


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Struktur von Na_3MoN_3 in Richtung [010].

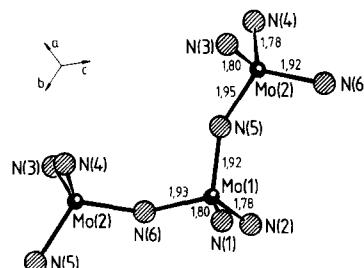


Abb. 2. Ausschnitt einer $(\text{MoN}_2\text{N}_{2n})$ -Kette im Na_3MoN_3 .

TABELLE 4. Abstände und Winkel im Na_3MoN_3 sind

Mo(1)-1 N(1)	1,80(2)	Mo(2)-1 N(3)	1,80(2)
Mo(1)-1 N(2)	1,78(2)	Mo(2)-1 N(4)	1,78(1)
Mo(1)-1 N(5)	1,92(1)	Mo(2)-1 N(5)	1,95(1)
Mo(1)-1 N(6)	1,93(1)	Mo(2)-1 N(6)	1,92(1)
\angle N(1)-Mo(1)-N(2)	112,7(7)	\angle N(3)-Mo(2)-N(4)	105,9(7)
\angle N(1)-Mo(1)-N(5)	110,7(6)	\angle N(3)-Mo(2)-N(5)	108,4(5)
\angle N(1)-Mo(1)-N(6)	107,5(6)	\angle N(3)-Mo(2)-N(6)	106,4(7)
\angle N(2)-Mo(1)-N(5)	109,1(7)	\angle N(4)-Mo(2)-N(5)	108,5(5)
\angle N(2)-Mo(1)-N(6)	107,3(7)	\angle N(4)-Mo(2)-N(6)	112,5(6)
\angle N(5)-Mo(1)-N(6)	109,5(6)	\angle N(5)-Mo(2)-N(6)	114,7(7)
\angle Mo(1)-N(5)-Mo(2)	147,9(7)	\angle Mo(1)-N(6)-Mo(2)	148(1)
Na(1)-1 N(2)	2,48(2)	Na(2)-1 N(4)	2,35(1)
Na(1)-1 N(5)	2,51(1)	Na(2)-1 N(1)	2,44(2)
Na(1)-1 N(4)	2,65(1)	Na(2)-1 N(4)	2,45(1)
Na(1)-1 N(1)	2,69(2)	Na(2)-1 N(1)	2,60(1)
		Na(2)-1 N(6)	2,99(2)
Na(4)-1 N(3)	2,44(2)	Na(5)-1 N(4)	2,42(1)
Na(4)-1 N(4)	2,47(1)	Na(5)-1 N(2)	2,43(2)
Na(4)-1 N(5)	2,51(2)	Na(5)-1 N(2)	2,44(2)
Na(4)-1 N(2)	2,97(2)	Na(5)-1 N(5)	2,78(2)
		Na(5)-1 N(5)	2,94(2)
Na-Na \geq 3,00		Na-Mo \geq 3,06	

Na-Na \geq 3,00 Na-Mo \geq 3,06

$d(\text{Cr}-\text{O}_{\text{verbrückend}}) = 1,75 \text{ \AA}$ [15]. Den kürzeren $d(\text{Cr}-\text{O})$ der terminalen O-Atome werden Doppelbindungsanteile zugeschrieben. Auch hier zeigt sich die Tragweite des erweiterten Zintl-Klemm-Konzeptes [16]. Die isoelektronischen Baueinheiten $[\text{MoN}_2\text{N}_{2/2}]^{3-}$ und $[\text{CrO}_2\text{O}_{2/2}]$ weisen das gleiche Verknüpfungsmuster auf.

Die Abstände $d(\text{Na}-\text{N})$ liegen bei stark variierender Koordination der Na-Atome in der gleichen Größenordnung wie z. B. bei NaTaN_2 [6]. Neben einer offensichtlichen Zunahme der thermodynamischen Stabilität von Natriumnitridometallaten innerhalb der 6. Nebengruppe ist die Realisierung der für Mo und W höchstmöglichen Oxidationsstufe +6 unter reduzierenden Synthesebedingungen bemerkenswert. Die Kristalle von Na_3MoN_3 sind in den Autoklaven bei Raumtemperatur in festem Na – entstanden durch Zersetzung von überschüssigem NaNH_2 – eingebettet.

Dank

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

Literatur

- R. Juza und J. Haug, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 309 (1961) 276.
- A. Gudat, S. Haag, R. Kniep und A. Rabenau, *Z. Naturforsch.*, 45b (1990) 111.
- R. Karam und R. Ward, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1849.
- A. Gudat, P. Höhn, R. Kniep und A. Rabenau, *Z. Naturforsch.*, 46b (1991) 566.
- J. Guyader, P. L'Haridon, Y. Laurent, R. Jacquet und G. Raoult, *J. Solid State Chem.*, 54 (1984) 251.
- H. Jacobs und E. von Pinkowski, *J. Less-Common Met.*, 146 (1989) 147.
- D. Ostermann, *Diplomarbeit*, Universität Dortmund, 1988.
- H. Jacobs und D. Schmidt, *Curr. Topics Mater. Sci.*, 8 (1982) 381.
- D. Ostermann, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1992.
- D. Ostermann, B. Harbrecht und H. Jacobs, in Vorbereitung.
- P. Ettmayer, *Monatsh. f. Chem.*, 101 (1970) 127.
- B. A. Frenz, in H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsfeld und G. C. Bassi (Hrsgn.), *Computing in Crystallography*, Delft University Press, Delft, 1978.
- K. Yvon, W. Jeitschko und E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.*, 10 (1977) 73.
- A. C. T. North, D. C. Phillips und F. Scott Mathews, *Acta Crystallogr.*, A24 (1968) 351.
- J. S. Stephens und D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.*, B26 (1970) 222.
- W. Bronger und P. Müller, *J. Less-Common Met.*, 100 (1984) 241.