

SYNTHESE TERNÄRER NITRIDE VON ALKALIMETALLEN: VERBINDUNGEN MIT TANTAL, MTaN_2 MIT $M \equiv \text{Na, K, Rb UND Cs}$

H. JACOBS und E. VON PINKOWSKI

Fachbereich Chemie der Universität Dortmund, Postfach 500 500, D-4600 Dortmund 50 (F.R.G.)

(Eingegangen am 23. Juni, 1988)

Zusammenfassung

Tantal(V)-verbindungen (z.B. Ta_3N_5 , Ta_2O_5 , TaCl_5 , NH_4TaF_6) reagieren mit überschüssigem Alkalimetallamid, MNH_2 mit $M \equiv \text{Na, K, Rb, Cs}$ in Autoklaven bei 400 bis 800 °C u.a. zu ternären Nitriden, MTaN_2 . Durch Auswaschen der Produkte mit H_2O (NaTaN_2) bzw. flüssigem NH_3 bei Raumtemperatur werden die reinen Verbindungen als feinkristalline Pulver isoliert.

NaTaN_2 ist gelb. Es kristallisiert nach Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten im $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -typ: $R\bar{3}m$, $Z = 3$ mit $a = 3,139(1)$ Å und $c = 16,925(5)$ Å. Die Verbindung ist chemisch sehr beständig; sie löst sich in heisser, konzentrierter H_2SO_4 .

KTaN_2 und RbTa_2N_2 sind gelbgrün. Ihre Röntgendiagramme ergeben analog zu KGaO_2 ausgewertet: $Pbca$, $Z = 16$ mit KTaN_2 : $a = 5,929(1)$ Å, $b = 11,862(3)$ Å, $c = 16,597(4)$ Å; RbTa_2N_2 : $a = 6,052(2)$ Å, $b = 12,103(5)$ Å, $c = 17,016(7)$ Å.

CsTa_2N_2 ist gelb und kristallisiert nach Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten kubisch in einem aufgefüllten β -Cristoballtyp: $Fd\bar{3}m$, $Z = 8$ mit $a = 8,7726(1)$. Die N-Lage ist wie diejenige von O in der entsprechenden SiO_2 -Modifikation fehlgeordnet. Die Strukturen von KTaN_2 und RbTa_2N_2 sind niedersymmetrische Varianten derjenigen von CsTa_2N_2 . Die Hydrolysebeständigkeit der Nitride ändert sich deutlich von der Na- zur K-Verbindung und nimmt zur Cs-Verbindung hin ab.

Summary

Tantalum(V)-compounds (e.g. Ta_3N_5 , Ta_2O_5 , TaCl_5 , NH_4TaF_6) react with an excess of alkali metal amides, MNH_2 with $M \equiv \text{Na, K, Rb, Cs}$, in autoclaves at 400 to 800 °C to form ternary nitrides MTaN_2 as well as other products. By washing with H_2O (NaTaN_2) or liquid NH_3 at room temperature the pure compounds are isolated as microcrystalline powders.

NaTaN_2 is yellow. It crystallizes, according to X-ray and neutron diffraction data, with the $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -type structure: $R\bar{3}m$, $N = 3$ with $a = 3.139(1)$ Å and $c = 16.925(5)$ Å. The compound is chemically very stable. It dissolves in hot concentrated H_2SO_4 .

KTaN_2 and RbTaN_2 are yellow-green. Their X-ray diagrams can be interpreted by analogy to KGaO_2 : *Pbca*, $N = 16$ with KTaN_2 , $a = 5.929(1) \text{ \AA}$, $b = 11.862(3) \text{ \AA}$, $c = 16.597(4) \text{ \AA}$; RbTaN_2 , $a = 6.052(2) \text{ \AA}$, $b = 12.103(5) \text{ \AA}$, $c = 17.016(7) \text{ \AA}$.

CsTaN_2 is yellow and crystallizes, according to X-ray and neutron diffraction data, in a filled β -cristobalite type of structure: *Fd3m*, $N = 8$ with $a = 8.7726(1)$. Nitrogen is disordered as oxygen in the corresponding SiO_2 -modification. The structures of KTaN_2 and RbTaN_2 are variants of lower symmetry of that of CsTaN_2 . The resistivity against moisture drops markedly from the sodium to the potassium compound and decreases to that of caesium.

1. Einführung

Nitride von Alkalimetallen ausser von Lithium scheinen als reine Substanzen nicht bekannt zu sein. Von Li_3N ist die Struktur bereits 1935 von Zintl und Brauer [1] bestimmt worden. In neuerer Zeit erlangte es wegen seiner hohen Ionenleitfähigkeit besonderes Interesse [2]. Auch ternäre Nitride mit Alkalimetallen sind nur von Lithium in grösserer Zahl charakterisiert worden. So konnten Juza, Gieren und Haug [3] z.B. $\text{Li}_7\text{Ta}_4\text{N}_4$ darstellen. Bei den schweren Homologen gibt es bisher nur ein Beispiel mit Natrium, NaGe_2N_3 [4].

Hier berichten wir über eine Synthesemethode für ternäre Nitride auch der schwereren Alkalimetalle. Am Beispiel von Tantalverbindungen, MTaN_2 mit $M \equiv \text{Na bis Cs}$ werden erste Ergebnisse vorgestellt.

2. Experimentelles

Bisher wurden ternäre Nitride wie z.B. $\text{Li}_7\text{Ta}_4\text{N}_4$ [3] durch Umsetzung von Gemengen binärer Verbindungen in Feststoffreaktionen unter NH_3 oder N_2 erhalten. Nach dieser Methode scheinen Verbindungen mit den schwereren Alkalimetallen nicht zugänglich zu sein. Dies gelingt jedoch, wenn Alkalimetallamide neben anderen Tantalverbindungen als Edukt eingesetzt werden.

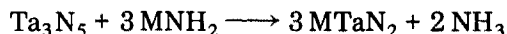
Tantal(V)-verbindungen wie Ta_3N_5 , Ta_2O_5 , TaCl_5 und NH_4TaF_6 reagieren mit überschüssigem Alkalimetallamid, MNH_2 mit $M \equiv \text{Na, K, Rb und Cs}$ in Autoklaven [5] bei Temperaturen $400^\circ\text{C} \leq T \leq 800^\circ\text{C}$ u.a. zu ternären Nitriden, MTaN_2 .

2.1. Edukte

Ta_3N_5 wurde durch Umsetzung von Ta_2O_5 (Fa. Ventron, Karlsruhe) mit NH_3 in einer Strömungsapparatur nach [6] dargestellt und röntgenographisch und nasschemisch charakterisiert. Ta_2O_5 , TaCl_5 und NH_4TaF_6 wurden von der Fa. Ventron bezogen, Amide der Alkalimetalle erhielten wir aus den Metallen (Na, p.a., Fa. E. Merck, Darmstadt; K purified, Fa. Baker Chem. Co., Phillipsburg, NJ, U.S.A., Rb und Cs 99,98% der Fa. Koch-Light

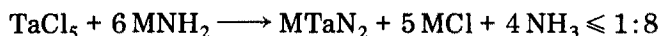
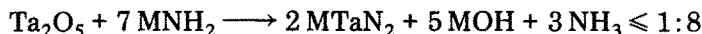
Laboratories Ltd., Colnbrook, U.K.) und NH_3 (99,999% der Fa. Air Liquide, Düsseldorf) in Autoklaven [5].

Ta_3N_5 reagiert ab 400 °C mit Alkalimetallamiden (Ta_3N_5 : $\text{MNH}_2 \leq 1:6$) innerhalb weniger Tage unter Bildung von ternären Nitriden



Analog führten die Umsetzungen mit anderen Tantalverbindungen zum Ziel:

Eduktverhältnis



Mit steigender Reaktionstemperatur sind die ternären Nitride besser kristallin, aber die im Überschuss eingesetzten Metallamide zersetzen sich zunehmend zu Alkalimetall, N_2 , H_2 etc. Daher ist bei hohen Temperaturen ein NH_3 -Druck ≥ 1 kbar erforderlich.

Die Handhabung der festen Edukte geschah durchweg in mit Ar gefüllten Handschuhkästen [5].

Zur Isolierung der Nitride MTaN_2 wurden die Produktgemenge im Falle der Na-Verbindung mit H_2O bei K bis Cs mit flüssigem NH_3 bei Raumtemperatur ausgewaschen. NaTa_2N_2 ist gegen H_2O und andere Lösungsmittel sowie gegen Sauerstoff beständig. Bis 950 °C zeigen DTA-Messungen geringe Zersetzung an. Die Verbindung sieht intensiv gelb aus.

KTaN_2 bis CsTa_2N_2 hydrolysieren an der Luft zunehmend. Daher müssen die Begleitprodukte mit flüssigem NH_3 herausgelöst werden. KTaN_2 und RbTa_2N_2 sehen grüngelb aus, CsTa_2N_2 ist gelb.

An den Nitriden wurden quantitativ analytische Untersuchungen durchgeführt: Nach Lösen von MTaN_2 in konzentrierter heisser Schwefelsäure und Aufbereitung der Lösungen wurden Na und K flammenphotometrisch (Spektralphotometer Modell 1248, Fa. Beckmann, München) sowie Na mit einer Na-selektiven Elektrode (Fa. Ingold, Frankfurt) bestimmt; K, Rb und Cs mit Natriumtetraphenylborat (Fa. E. Merck, Darmstadt), N- und H-Gehalte wurden mit einer Verbrennungsapparatur (Elemental Analyser 1106, Fa. Erba, Mailand) ermittelt. Die Verbindungen enthalten innerhalb der Erfassungsgrenze kein H. Das M:Ta-Molverhältnis ergab sich über EDAX-Analysen (EDAX Modell 711, Fa. EDAX Int. Inc., IL, U.S.A.). Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse.

2.2. Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten

Von den Verbindungen wurden Guinier Diagramme (Guinier-Simon, Fa. Enraf-Nonius, Cu $\text{K}\alpha_1$; α -Quarz [7]) angefertigt und ausgewertet. Für NaTa_2N_2 und CsTa_2N_2 diente auch die Neutronenbeugung zur Charakterisierung (NaTa_2N_2 bei 295 K, $\lambda = 1,09$ Å, DiDO, Jülich; CsTa_2N_2 16 K und 295 K, DiDO, Jülich; 10 K, $\lambda = 2,016$ Å, Risø; Röntgenbeugungsmessungen an NaTa_2N_2 (Stadi/2 PL, Fa. Stoe, Darmstadt) und CsTa_2N_2 (PW 1050/25, Fa.

TABELLE 1

Ergebnisse quantitativ analytischer Untersuchungen an Alkalimetalltantalnitriden, MTaN_2 und $M = \text{Na, K, Rb, Cs}$

	M_{gem} (Gew.%)	M_{ber} (Gew.%)	N_{gem} (Gew.%)	N_{ber} (Gew.%)	EDAX $M:\text{Ta}$
NaTaN_2	9,9	9,9	12,0	12,1	1:1
KTaN_2	15,5	15,8	11,1	11,3	1:1
RbTaN_2	28,7	29,0	9,3	9,5	1:1
CsTaN_2	38,3	38,9	8,1	8,2	1:1

Philips, Eindhoven). NaTaN_2 kristallisiert rhomboedrisch. Es treten weder in den Röntgen- noch in den Neutronenbeugungsdiagrammen über die allgemeine Auslöschungsbedingung hinausgehende auf, noch wurden nicht erfassbare Reflexe beobachtet. Somit kommen für die Strukturbestimmung die Raumgruppen $R\bar{3}$, $R3$, $R32$, $R3m$ und $R\bar{3}m$ in Frage, die bei drei Formeleinheiten in der hexagonalen Elementarzelle für $R3$ und $R3m$ sowie für $R\bar{3}$, $R32$ und $R\bar{3}m$ zu jeweils äquivalenten Modellen führen. In $R3$ und $R3m$ wird neben zusätzlichen Lageparametern eine Aufspaltung in zwei Stickstoffpositionen notwendig. Sowohl die Auswertung von Neutronenbeugungsdaten [8] als auch mit $\text{Cu K}\alpha_1$ -Strahlung erhaltener [9] führten zu Ergebnissen, die den $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -typ [10] widerspiegeln. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen angegeben.

Tabelle 3 enthält für die ersten 20 Reflexe d -Werte sowie gemessene und berechnete Intensitäten für die Röntgen- und Neutronenbeugung an NaTaN_2 .

TABELLE 2

Kristallographische und messtechnische Daten zur Strukturbestimmung an NaTaN_2

	Röntgendaten		Neutronendaten	
	z	$B (\text{\AA}^{-2})$	z	$B (\text{\AA}^{-2})$
3 Ta in 3a		2,3(2)		0,5(1)
3 Na in 3b		4(1)		1,5(2)
6 N in 6c	0,268(4)	1(2)	0,2690(2)	0,73(5)
	$z(F_0) = 32$			
	$Z(\text{Var}) = 5$			
	$R = 0,073$		$R(I) = 0,059$	
	$R_w = 0,088$		$\lambda = 1,09 \text{\AA}$	
	$\lambda = 1,54051 \text{\AA}$		$2\theta \leq 85,4^\circ$	
	$2\theta < 90^\circ$		$a = 3,1342(6) \text{\AA}$	
	$a = 3,139(1) \text{\AA}$		$c = 16,978(2) \text{\AA}$	
	$c = 16,925(2) \text{\AA}$			
	$\rho = 8,00 \text{ g cm}^{-3}$			

TABELLE 3

Daten zu Röntgen- und Neutronenbeugungsdiagrammen von NaTaN_2 (vgl. Tabelle 2)

$h\ k\ l$	d_{gem}	d_{ber}	Röntgen		Neutronen	
			I_{gem}	I_{ber}	I_{gem}	I_{ber}
0 0 3	5,6385	5,6447	70	80	31	28
0 0 6	2,8217	2,8224	27	29	1	1
1 0 1	2,6840	2,6841	44	50	0	0
0 1 2	2,5891	2,5883	62	65	11	11
1 0 4	2,2873	2,2875	100	124	100	102
0 1 5	2,1198	2,1200	28	23	5	6
0 0 9	1,8802	1,8816	7	5	5	5
1 0 7	1,8033	1,8072	33	23	25	26
0 1 8	1,6711	1,6702	41	30	34	32
1 1 0	1,5695	1,5695	37	28	55	53
1 1 3	1,5121	1,5122	31	25	13	12
1 0 10	1,4370	1,4374	19	14	0	1
0 0 12	1,4103	1,4112	4	6	3	3
1 1 6	1,3720	1,3717	33	27	1	1
0 2 1	1,3552	1,3549	9	8	1	0
2 0 2	1,3414	1,3421	19	12	3	3
0 1 11		1,3396		11	22	21
0 2 4	1,2941	1,2942	15	17	31	30
2 0 5	1,2615	1,2614	7	7	1	2
1 1 9	1,2046	1,2050	12	13	11	11

 $a = 3,139(1)\ \text{\AA}$, $c = 16,925(5)\ \text{\AA}$.

KTaN_2 , RbTaN_2 und CsTaN_2 sind nach ihren Röntgenpulverdiagrammen strukturverwandt. Die K- und Rb-Verbindung zeigen in Guinierdiagrammen eine Reflexabfolge, deren Lage und Intensitäten klar einen verzernten CsTaN_2 -typ nahelegen. Da CsTaN_2 kubisch kristallisiert, haben wir uns bemüht, dessen Struktur weitgehend aus Pulverdaten zu klären, um Aussagen über die K- und Rb-Verbindung machen zu können.

CsTaN_2 lässt sich nach Guinierdaten eindeutig kubisch indizieren. Neutronenbeugung wurde durchgeführt, um Aussagen über die N-Verteilung machen zu können. Für die Strukturbestimmung [9] kommen bei acht Formeleinheiten in der Elementarzelle und nach den zusätzlichen Auslöschungen nur die Raumgruppen $Fd\bar{3}$ und $Fd\bar{3}m$ in Betracht. Die höhersymmetrische Anordnung in $Fd\bar{3}m$ ergab sich erst bei der Auswertung der Neutronenbeugungsmessungen [8] über die N-Teilstruktur. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 5 enthält charakteristische Daten für Pulverdiagramme von CsTaN_2 für die Röntgen- und Neutronenbeugung. KTaN_2 und RbTaN_2 lassen nach ihren Guinierdiagrammen eine verzernte CsTaN_2 -Anordnung erwarten. Für KGaO_2 [11] wurde z.B. eine derartige Struktur ermittelt. Die Indizierung der Messwerte und die mit den Strukturdaten von KGaO_2 als KTaN_2 und RbTaN_2 berechneten Intensitäten zeigen, dass mit dem

TABELLE 5

Daten zu Röntgen- und Neutronenbeugungsdiagrammen von CsTaN_2 (vgl. Tabelle 4)

$h k l$	d_{gem}	d_{ber}	Röntgen		Neutronen					
			I_{gem}	I_{ber}	295 K		16 K		10 K	
					I_{gem}	I_{ber}	I_{gem}	I_{ber}	I_{gem}	I_{ber}
1 1 1	5,0508	5,0604	7	6	100	100	100	101	91	90
2 2 0	3,0992	3,0989	100	112	76	75	78	77	84	82
3 1 1	2,6438	2,6427	1	1	44	45	51	49	53	51
2 2 2	2,5269	2,5302	1	0	64	65	69	67	63	65
4 0 0	2,1917	2,1912	18	18	0	2	1	1	0	1
3 3 1	2,0107	2,0108	3	2	31	33	33	33	Koinz. Al-Küvette	
4 2 2	1,7904	1,7891	50	47	58	56	69	69	78	78
5 1 1	1,6868	1,6868	1	1	8	6	5	5	6	7
3 3 3					1	1	0	0	1	1
4 4 0	1,5505	1,5494	15	17	72	76	87	85	100	98
5 3 1	1,4819	1,4815	2	1	37	34	40	37		
4 4 2	—	1,4608	0	0	1	1	8	3		
6 2 0	1,3875	1,3859	15	20	34	35	48	50		
5 3 3	—	1,3366	0	0	4	5	3	6		
6 2 2	—	1,3214	0	0	17	20	13	19		
4 4 4	1,2646	1,2651	3	5	0	0	0	1		

Modell ein sinnvoller Strukturvorschlag gegeben ist. Die Daten hierzu finden sich in Tabelle 6.

3. Diskussion der Ergebnisse

Über die neuartige Darstellungsmethode von ternären Tantalnitriden mit Alkalimetallen, MTaN_2 wobei $M \equiv \text{Na bis Cs}$ entspricht, ist gezeigt, dass derartige Substanzen als stabile Verbindungen zugänglich sind [12]. Es gelang uns bisher nicht, die Nitride durch röntgenographische Strukturbestimmung an Einkristallen zu charakterisieren. Für NaTaN_2 und CsTaN_2 waren die Auswertungen von Röntgen- und Neutronenbeugungsmessungen an Kristallpulvern soweit erfolgreich, dass ihre Strukturen vorgestellt und diskutiert werden sollen.

NaTaN_2 kristallisiert in $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -typ. In einer verzerrt kubisch dichten Nitridionenpackung sind alle Oktaederlücken schichtenweise abwechselnd durch Natrium bzw. Tantal besetzt (vgl. Abb. 1). Abbildung 2(a) und (b) zeigen die Koordinationspolyeder um Na und Ta. In Tabelle 7 sind Abstands- und Koordinationsverhältnisse nach Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten zusammengestellt. Das verzerrte N-Oktaeder um Ta ist in c -Richtung gestaucht, dasjenige um Na ist stark gestreckt. Wie NaTaN_2 kristallisieren eine Reihe von Oxiden, Sulfiden und Seleniden der Zusammensetzung ABX_2 in diesem Strukturtyp [13], bei dem das c/a -Achsenverhältnis von Substanz zu Substanz stark variiert; bei NaTaN_2 liegt mit $c/a = 5,41$ ein sehr hoher

TABELLE 6

Auswertung von Röntgenpulverdiagrammen (Cu $K\alpha_1$, α -Quarz) von KTaN_2 und RbTaN_2
 ($hkl_k \equiv$ pseudokubische; $hkl_o \equiv$ orthorhombische Indizierung)

$h k l_k$	$h k l_o$	KTaN_2					RbTaN_2				
		$2\theta_{\text{gem}}$	d_{gem}	d_{ber}	I_{gesch}	I_{ber}^a	$2\theta_{\text{gem}}$	d_{gem}	d_{ber}	I_{gesch}	I_{ber}^a
1 1 1	{ 0 2 2 }	18,390	4,8203	4,8253	50	{ 34,3	17,960	4,9347	4,9313	25	{ 11,4
	{ 1 0 2 }			4,8239		{ 34,2			4,9315		{ 11,3
	0 0 4	21,366	4,1551	4,1492	3	0,0	—	—	4,2540	—	0,0
	1 2 1	21,841	4,0658	4,0653	5	0,6	—	—	4,1499	—	0,6
	1 2 3	26,651	3,3419	3,3416	3	1,1	26,003	3,4237	3,4160	3	1,2
2 2 0	1 1 4	27,271	3,2673	3,2678	8	1,4	26,727	3,3326	3,3447	3	1,6
	{ 0 4 0 }	30,094	2,9670	2,9655	30	{ 21,6	29,383	3,0371	3,0257	30	{ 21,4
	{ 2 0 0 }			2,9642		{ 19,5			3,0259		{ 19,4
	1 2 4	30,300	2,9473	2,9493	100	79,6	29,677	3,0077	3,0169	100	80,7
	2 1 1	31,380	2,8482	2,8336	3	2,2	30,671	2,9124	2,8928	8	1,6
3 1 1	1 2 5	34,475	2,5993	2,6025	6	1,3	33,549	2,6689	2,6635	8	1,2
	{ 1 4 2 }	35,520	2,5252	2,5263	15	{ 7,8	34,732	2,5806	2,5790	15	{ 2,0
	{ 2 2 2 }			2,5257		{ 6,7			2,5791		{ 1,7
	{ 0 2 6 }	35,820	2,5047	2,5069	25	{ 3,4	34,891	2,5692	2,5680	15	{ 0,7
	{ 1 0 6 }			2,5067		{ 3,4			2,5680		{ 0,8
2 2 2	{ 0 4 4 }	—	—	2,4127	—	0,2	—	—	2,4656	—	0,1
	{ 2 0 4 }	—	—	2,4120	—	0,2	—	—	2,4657	—	0,2
	2 1 4	38,050	2,3629	2,3636	8	0,1	37,243	2,4122	2,4161	8	0,1
4 0 0	{ 2 4 0 }	43,211	2,0919	2,0965	30	12,4	42,183	2,1404	2,1396	25	12,6
	{ 0 0 8 }	43,564	2,0757	2,0746	20	7,6	42,351	2,1323	2,1270	25	8,0
	{ 0 6 2 }	47,261	1,9216	1,9232	10	{ 2,9	46,182	1,9640	1,9627	8	{ 1,0
3 3 1	{ 3 0 2 }			1,9224		{ 2,1			1,9629		{ 0,6
	{ 1 4 6 }	47,521	1,9117	1,9144	20	{ 4,7	46,419	1,9545	1,9579	10	{ 1,5
	{ 2 2 6 }			1,9141		{ 4,9			1,9579		{ 1,5
	2 5 1	—	—	1,8408	—	1,4	—	—	1,8786	—	1,1
	3 1 3	—	—	1,8385	—	0,9	48,390	1,8794	1,8776	8	0,6
4 2 2	1 6 3	51,373	1,7771	1,7762	8	1,4	50,287	1,8129	1,8133	10	1,6
	3 2 3			1,7756		0,2			1,8132		0,2
	3 1 4	51,710	1,7663	1,7643	8	1,7	50,589	1,8027	1,8024	8	2,0
	3 3 1	51,991	1,7574	1,7577	8	0,2	—	—	1,7942	—	0,2
	{ 1 6 4 }	53,538	1,7102	1,7090	30	{ 16,7	52,294	1,7479	1,7452	30	{ 16,5
5 1 1	{ 3 2 4 }			1,7085		{ 14,2			1,7453		{ 14,2
	0 4 8	53,818	1,7019	1,6999	30	9,0	—	—	1,7401	—	9,2
	2 0 8	53,948	1,6981	1,6997	8	8,7	52,631	1,7375	1,7401	25	8,9
	3 3 3	54,527	1,6815	1,6838	3	1,6	53,220	1,7196	1,7194	6	1,3
	2 1 8			1,6825		1,0			1,7224		1,1
3 3 3	1 6 5	56,291	1,6329	1,6329	8	1,4	54,984	1,6686	1,6680	3	1,5
	3 3 4	56,536	1,6264	1,6263	6	1,2	55,306	1,6596	1,6611	3	1,5
	{ 2 6 2 }	—	—	1,6134	—	2,5	—	—	1,6467	—	0,8
	{ 3 4 2 }	—	—	1,6131	—	2,4	—	—	1,6467	—	0,8
	0 6 6	57,236	1,6082	1,6084	15	{ 1,8	55,847	1,6448	1,6438	3	{ 0,6
4 4 0	{ 3 0 6 }			1,6080		{ 1,4			1,6438		{ 0,5
	{ 0 2 10 }	57,566	1,5997	1,5983	15	{ 1,6	56,078	1,6386	1,6381	3	{ 0,5
	{ 1 0 10 }			1,5982		{ 1,9			1,6381		{ 0,6
	3 3 5	59,195	1,5595	1,5602	3	1,2	—	—	1,5941	—	1,0
	{ 0 8 0 }	62,583	1,4830	1,4828	6	{ 2,3	61,103	1,5153	1,5129	8	{ 2,3
4 4 0	{ 4 0 0 }			1,4821		{ 1,5			1,5130		{ 1,5
	2 4 8	63,031	1,4735	1,4746	30	10,9	61,410	1,5085	1,5084	15	11,0

(Fortsetzung)

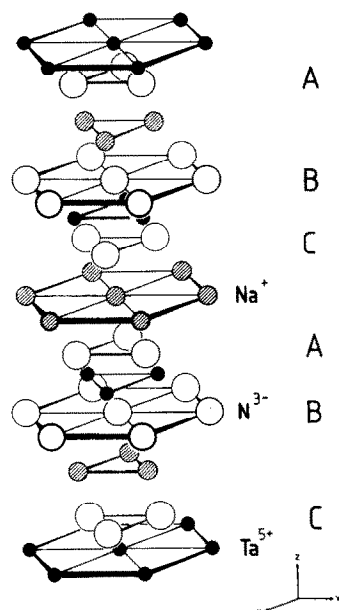
TABELLE 6 (Fortsetzung)

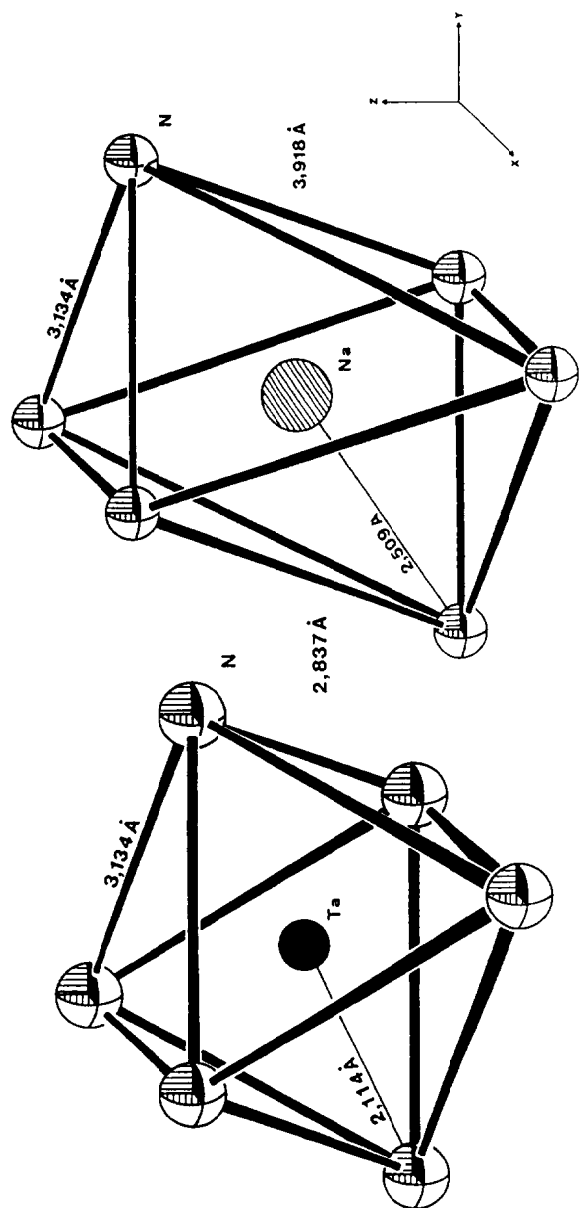
$h k l_k$	$h k l_o$	$KTaN_2$					$RbTaN_2$				
		$2\theta_{\text{gem}}$	d_{gem}	d_{ber}	I_{gesch}	I_{ber}^a	$2\theta_{\text{gem}}$	d_{gem}	d_{ber}	I_{gesch}	I_{ber}^a
531	1 8 1	65,018	1,4332	1,4331	3	0,7	—	—	1,4623	—	0,2
	3 5 4	65,437	1,4251	1,4259	5	1,4	63,827	1,4571	1,4561	8	1,5
	1 8 2	65,796	1,4181	1,4173	3	1,7	—	—	1,4463	—	0,6
	4 2 2	—	—	1,4168	—	1,0	—	—	1,4464	—	0,3
	2 6 6	66,056	1,4132	1,4137	8	2,2	—	—	1,4444	—	0,7
	3 4 6			1,4135		1,8	—	—	1,4444	—	0,6
	1 4 10	66,425	1,4062	1,4069	15	2,5	64,647	1,4405	1,4405	1	8,1
	2 2 10			1,4068		2,1			1,4405		0,6
	4 3 1	66,712	1,3826	1,3830	3	0,6	66,137	1,4117	1,4117	1	0,3
	2 5 8			1,3817		0,2			1,4129		0,3
	2 8 0	70,992	1,3266	1,3261	6	2,9	69,502	1,3513	1,3532	25	2,9
	4 4 0			1,3256		2,4			1,3524		2,3
6 2 0	3 6 4	71,151	1,3240	1,3245	8	6,1	—	—	1,3524	—	6,1
	2 8 1	71,291	1,3217	1,3219	15	1,2	—	—	1,3489	—	1,3
	1 2 12	71,782	1,3139	1,3135	15	10,7	69,750	1,3471	1,3460	6	10,6

$KTaN_2$, $a = 5,929(1)$ Å, $b = 11,862(3)$ Å, $c = 16,597(4)$ Å; $RbTaN_2$, $a = 6,052(2)$ Å, $b = 12,103(5)$ Å, $c = 17,016(7)$ Å.

^a I wurde nach Strukturdaten von $KGaO_2$ [11] berechnet (für $KTaN_2$ als " $KTaO_2$ " und für $RbTaN_2$ als " $RbTaO_2$ ").

Wert vor, der deutlich durch die Streckung der N-Oktäeder um Na bedingt ist. Der Abstand $d(\text{Na-N}) = 2,51$ Å entspricht ebenso wie $d(\text{Ta-N}) = 2,11$ Å den Erwartungswerten nach dem Ionenradienkonzept [14].

Abb. 1. Atomanordnung in NaTaO_2 – $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -typ.



(a)

(b)

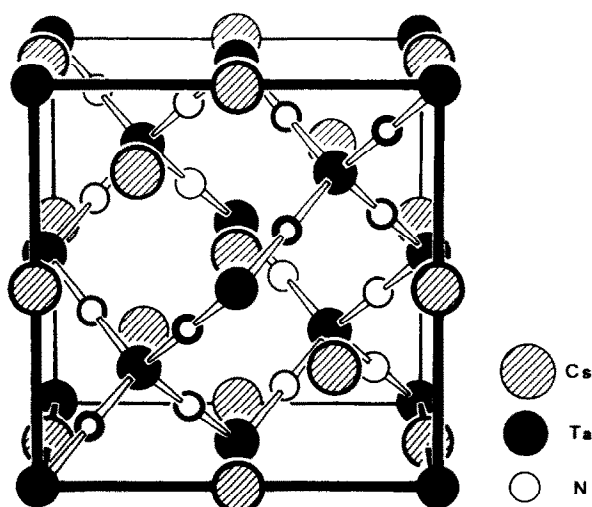
Abb. 2. N-Koordinationspolyeder um Na und Ta für NaTaN_2 mit Abständen.

TABELLE 7

Abstands- und Koordinationsverhältnisse in NaTaN_2 (Abstände in Å)

	<i>Röntgen</i>	<i>Neutronen</i>
Ta-6 N	2,12(4)	2,114(1)
Na-6 N	2,50(5)	2,509(2)
Ta-6 Na	3,35(0)	3,359(0)
N-3 N	2,86(7)	2,837(4)
6 N	3,14(0)	3,134(0)
3 N	3,89(8)	3,918(4)
Rest $\geq$	4,24(5)	4,227(3)

Beim Übergang von der Na- zur K-Verbindung tritt ein neuer Strukturtyp auf, der hochsymmetrisch im CsTaN_2 ermittelt wurde. In den K-, Rb- und Cs-Tantalnitriden bilden N und Ta eine dreidimensional verknüpfte Tetraedergerüststruktur vom β -Cristobalittyp [15]. Die Alkalimetallionen besetzen darin alle Lücken der Koordinationszahl 12 durch N. Bisher haben wir nur die Struktur von CsTaN_2 eindeutig erfasst. Daher soll sie vorerst als Grundlage der weiteren Diskussion dienen. In Abb. 3 ist das bisher beschriebene Modell der Atomanordnung gezeichnet. Erst die Neutronenbeugungsdaten von CsTaN_2 mit N als starkem Streuer weisen auf ein Problem für diese Verbindung hin, dass auch bei SiO_2 in der β -Cristobalitform seit langem bekannt ist [15, 16]: die N-Lagen sind wie O im SiO_2 statistisch fehlgeordnet. In Abb. 4 ist die Lagefehlordnung dargestellt. Um die Verbindungslinie Ta-Ta benachbarter Tantalatome befinden sich 6/6 N-Atome fehlgeordnet. Der Radius des umschreibenden Kreises beträgt 0,34 Å. Mit dieser Lagefehl-

Abb. 3. Idealisierte Atomanordnung in CsTaN_2 dargestellt als aufgefüllter β -Cristobalittyp.

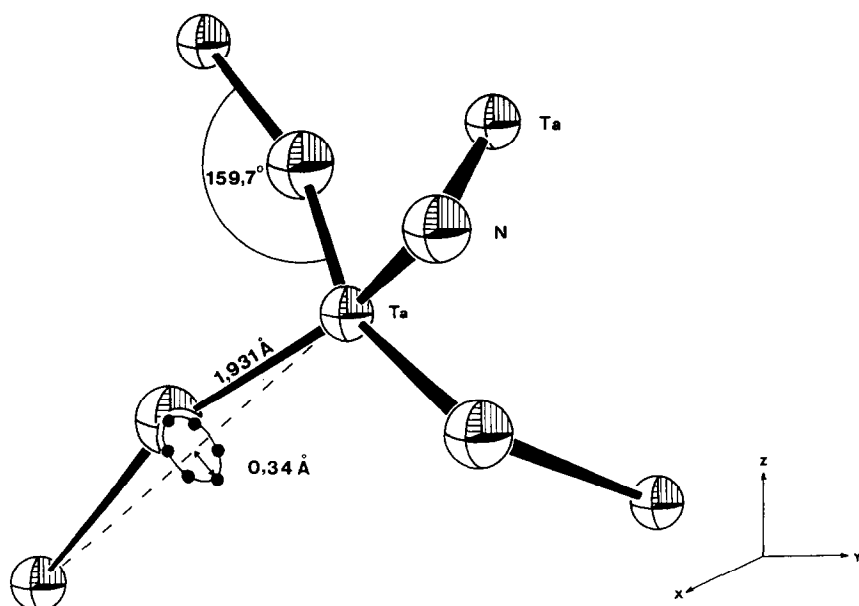
Abb. 4. Lagefehlordnung von N in CsTaN_2 nach Neutronenbeugungsdaten.

TABELLE 8

Abstands- und Koordinationsverhältnisse in CsTaN_2 (Abstände in Å; vgl. Tabellen 4 und 5)

	Röntgenbeugung		Neutronenbeugung		
		mit $x = 0$	295 K	16 K	10 K
Ta–4 Ta	3,799		3,801	3,778	3,786
4 N $\equiv$ 24/6	1,92(5)	$4 \times 1,899$	1,931(5)	1,930(4)	1,931(6)
4 Cs	3,799		3,801	3,778	3,786
Cs–4 Cs	3,799		3,801	3,778	3,786
4 N $\equiv$ 24/6 N	3,40(5)	$12 \times 3,637$	3,355(5)	3,286(4)	3,303(5)
4 N $\equiv$ 24/6 N	3,65(5)		3,655(5)	3,639(4)	3,645(5)
4 N $\equiv$ 24/6 N	3,89(5)		3,933(5)	3,961(2)	3,957(5)
N–1/3 N $\equiv$ 2/6 N	2,81(7)		2,764(7)	2,689(5)	2,707(8)
1/3 N $\equiv$ 2/6 N	2,83(6)		2,785(6)	2,718(4)	2,734(7)
2/3 N $\equiv$ 4/6 N	2,97(9)		2,949(9)	2,907(6)	2,918(9)
2/3 N $\equiv$ 4/6 N	3,00(8)		2,987(7)	2,961(6)	2,968(9)
1/3 N $\equiv$ 2/6 N	3,10(9)	$6 \times 3,102$	3,104(9)	3,085(7)	3,091(9)
2/3 N $\equiv$ 4/6 N	3,13(7)		3,141(7)	3,135(5)	3,138(8)
2/3 N $\equiv$ 4/6 N	3,14(8)		3,159(7)	3,160(6)	3,162(8)
1/3 N $\equiv$ 2/6 N	3,16(9)		3,177(9)	3,185(7)	3,185(9)
2/3 N $\equiv$ 4/6 N	3,26(9)		3,287(6)	3,301(7)	3,300(9)
2/3 N $\equiv$ 4/6 N	3,28(9)		3,322(8)	3,348(7)	3,344(9)
1/3 N $\equiv$ 2/6 N	3,39(7)		3,443(7)	3,481(5)	3,475(8)
1/3 N $\equiv$ 2/6 N	3,40(8)		3,460(7)	3,504(6)	3,496(8)
Rest >	4,88(9)		4,788(8)	4,657(7)	4,689(9)
Ta–N–Ta	163(4)°	180°	159,7(4)°	156,3(3)°	157,1(4)°

ordnung ändert sich der Bindungswinkel Ta-N-Ta von 180° auf $159,7^\circ$ und die Bindungslänge $d(\text{Ta-N})$ von $1,899 \text{ \AA}$ auf $1,931 \text{ \AA}$. In Tabelle 8 sind für CsTaN_2 aus Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten ermittelte Abstands- und Koordinationsverhältnisse — auch temperaturabhängig — aufgelistet. Die Bindungslänge $d(\text{Ta-N})$ ändert sich zwischen 10 K und Raumtemperatur wenig, der Bindungswinkel $\angle \text{Ta-N-Ta}$ wird deutlich um ca. 3° grösser. Die thermische Ausdehnung ist in den Abständen $d(\text{Cs-N})$ und $d(\text{N-N})$ bemerkbar. Weiterhin sind in Tabelle 8 auch für ein nicht fehlgeordnetes Modell Werte eingetragen. Sie erlauben einen direkten Vergleich mit den durch Neutronenbeugung ermittelten Daten.

KaN_2 und RbTa_2 kristallisieren nach Röntgenpulverdaten in einer rhombisch verzerrten Struktur mit einer dem CsTa_2 sehr ähnlichen Atomordnung. Die Gitterkonstanten von K- und RbTa_2 lassen sich mit den Beziehungen $a_R \cdot (2)^{1/2} \approx a_K$, $b_R/(2)^{1/2} \approx a_K$, $c_R/2 \approx a_K$ direkt mit derjenigen (a_K) von CsTa_2 vergleichen. In Abb. 5 ist dieser Zusammenhang dargestellt.

Offenbar tritt in der K- und Rb-Verbindung eine stärkere Verkipfung der $\text{Ta}_{4/2}$ -Tetraeder gegeneinander ein, die zum einen die Koordination der kleineren Alkalimetallkationen begünstigt zum anderen zu einer klaren Fernordnung der Tetraeder zueinander führt. Die Fehlordnung von N ist dann sicherlich nicht mehr vorhanden. Wir bemühen uns, diese Annahme durch Röntgenbeugung an Einkristallen von KTa_2 bzw. RbTa_2 zu klären. Die unterschiedliche thermische und chemische Stabilität beim Übergang von NaTa_2 zu KTa_2 bis CsTa_2 korreliert mit dem Strukturwechsel. In NaTa_2

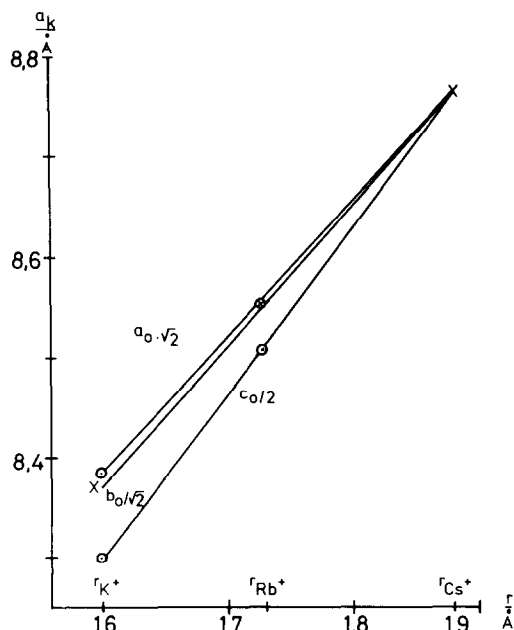


Abb. 5. Vergleich der Gitterkonstanten von KTa_2 und RbTa_2 (vgl. Text) mit derjenigen von CsTa_2 .

besetzen beide Metallatome Oktaederlücken einer verzerrt kubisch dichten Nitridionenpackung. Die Koordination von Ta durch N verringert sich auf vier und die der Alkalimetalle ist deutlich ≥ 6 in K-Ta-N_2 bis Cs-Ta-N_2 . Na-Ta-N_2 besitzt auch die grösste Dichte innerhalb dieser Verbindungsreihe, die Abnahme von der Na- zur K-Verbindung ($8,00 \text{ g cm}^{-3}$ und $5,65 \text{ g cm}^{-3}$) ist erheblich.

Dank

Wir danken dem Landesamt für Forschung NRW für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sachbeihilfen ebenso wie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie. Herrn Dr. W. Schäfer, Universität Bonn, Mineralogisches Institut und den Herren Dr. P. Müller sowie Dr. J. Huster, RWTH Aachen, Institut für Anorganische Chemie gilt unser Dank für die Durchführung der Neutronenbeugungsmessungen in der KFA Jülich bzw. im Risø National Laboratory in Roskilde sowie der Messung am Stadi/2 PL.

Literatur

- 1 E. Zintl und G. Brauer, *Z. Elektrochem.*, **41** (1935) 102.
- 2 U. von Alpen, *J. Solid State Chem.*, **29** (1979) 379.
- 3 R. Juza, W. Gieren und J. Haug, *Z. anorg. allg. Chem.*, **300** (1959) 61.
- 4 J. Guyader, P. L'Haridon, Y. Laurent, R. Jacquet und G. Raoult, *J. Solid State Chem.*, **54** (1984) 251.
- 5 H. Jacobs und D. Schmidt, *Curr. Topics Mater. Sci.*, **8** (1982) 381.
- 6 J. Strähle, *Z. anorg. allg. Chem.*, **402** (1973) 47.
- 7 *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. II, p. 122, Kynoch, Birmingham, 1968.
- 8 H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2** (1969) 65.
- 9 *Structure Determination Package*, Enraf-Nonius, Delft.
- 10 S. Goldsztaub, *Bull. Soc. Fr. Minér.*, **58** (1935) 6.
- 11 E. Vielhaber und R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.*, **369** (1969) 14.
- 12 E. von Pinkowski, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1988.
- 13 R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. II, Interscience, 1964, p. 291.
- 14 R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **32** (1976) 751.
- 15 D. R. Peacor, *Z. Kristallogr.*, **138** (1973) 274.
- 16 A. F. Wright und A. J. Leadbetter, *Philos. Mag.*, **31** (1975) 1391.