

Ba₂[Ni₃N₂] – ein niedervalentes Nitridonickelat

A. Mehta, P. Höhn, R. Kniep*

Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe,
Nöthnitzer Str. 40, D-01187 Dresden

Keywords: Nitridonickelates; Crystal structure; Properties

Die Kristallchemie der Nitridonickelate [1] des Lithiums wurde erstmals von Juza (Li₂[(Li_{1-x}Ni_x)N]) [2] untersucht und in den letzten Jahren mit Li[NiN] [3] und Li₅[(Li_{1-x}Ni_x)N]₃ [3, 4] erweitert. In den Kristallstrukturen liegen, wie auch in Ca[(Li_{1-x}Ni_x)N] [5], lineare Ketten $\frac{1}{2}$ [(Li,Ni)N_{2/2}] vor. Zick-Zack-Ketten mit kurzen Ni···Ni Abständen werden in den Kristallstrukturen von Sr[NiN] [6], Ba[NiN] [7] und Ba₈[NiN]₆N [8] beobachtet. Eine zweidimensionale Verknüpfung von Li, Ni und N liegt in der Kristallstruktur von Ba₂[Ni₂(Li_{1-x}Ni_x)N₂] [9] vor.

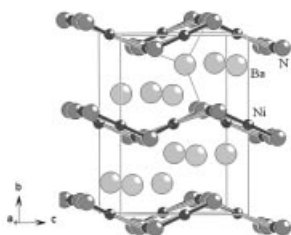


Abb. 1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Ba₂[Ni₃N₂].

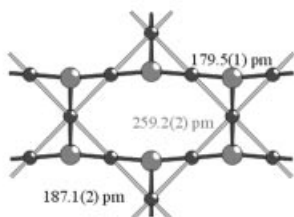


Abb. 2 Ausschnitt aus den gewellten Schichten $\frac{1}{2}$ [Ni₃N₂].

Die Kristallstruktur von Ba₂[Ni₃N₂] (*Cmca*, *a* = 715.3(2) pm, *b* = 1033.0(2) pm, *c* = 740.1(2) pm) ist isotyp zu Ba₂[Ni₂(Li_{1-x}Ni_x)N₂] und enthält lineare Ketten $\frac{1}{2}$ [NiN_{2/2}]. Diese Ketten werden über ebenfalls zweifach koordiniertes Ni zu gewellten Schichten verknüpft, die entlang [010] mit der Abfolge ··AB·· gestapelt sind. Ba ist dreifach durch N koordiniert. Die mittlere Oxidationszahl von Ni beträgt +0.67, der niedrigste bisher in Nitridonickelaten beobachtete Wert (Ba[NiN]: Ni +1, Ba₈[NiN]₆N: Ni +0.83).

Elektrische Leitfähigkeit, magnetische Eigenschaften und Strukturbeziehungen von Ba₂[Ni₃N₂] zu anderen Nitridonickelaten und den entsprechenden Lithium-substituierten Verbindungen werden zur Zeit untersucht.

- [1] R. Kniep, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 181.
- [2] W. Sachsze, R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1948**, *259*, 278.
- [3] M. G. Barker et al., *Chem. Commun.* **1999**, 1999, 1187.
- [4] J. Klatyk, P. Höhn, R. Kniep, *Z. Kristallogr. NCS* **1998**, *213*, 31.
- [5] A. Gudat, R. Kniep, J. Maier, *J. Alloys Compd.* **1992**, *186*, 339, M. Y. Chern, F. J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* **1990**, *88*, 459.
- [6] A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau, *Thermochim. Acta* **1990**, *160*, 49.
- [7] A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau, *J. Less-Common Met.* **1990**, *159*, L29.
- [8] A. Gudat, W. Milius, R. Kniep, A. Rabenau, *J. Less-Common Met.* **1991**, *168*, 305.
- [9] A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *607*, 8.

Nitridometallat-Cyanamide von Molybdän und Wolfram

P. Höhn, R. Kniep*

Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe,
Nöthnitzer Str. 40, D-01187 Dresden

Keywords: Cyanamides; Nitridometallates; Crystal structure

Nitridometallate der Übergangsmetalle mit Alkali- und Erdalkalimetallen [1] sind, wie auch Cyanamid-Nitride [2], bereits seit längerer Zeit Gegenstand intensiver Forschungen. Es sind jedoch nur wenige Verbindungen bekannt (z. B. Ba₉[(Ta,Nb)N₄]₂[N₃N] [3]), die unterschiedliche komplexe Anionen in einer Kristallstruktur enthalten; mit (Ba₆N)₂[WN₄][CN₂]₆ [4] und Ba₈[CuN₂]₂[CuN][In₄] [5] wurden kürzlich weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse beschrieben.

Die Darstellung der Barium-Nitridowolfram-/-molybdäat-Cyanamide erfolgt durch Umsetzung stöchiometrischer Gemenge von Bariumnitrid, Bariumcyanamid und Molybdän bzw. Wolfram unter Stickstoff bei Temperaturen zwischen 1073 K und 1273 K.

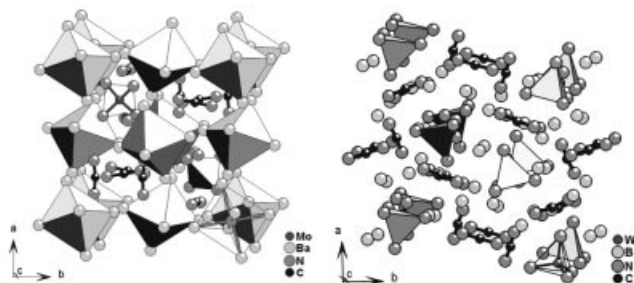


Abb 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von (Ba₆N)₂[MoN₄][CN₂]₆

Abb 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Ba₈[WN₄][CN₂]₅

(Ba₆N)₂[MoN₄][CN₂]₆ (*Pn* $\bar{3}$, *a* = 1122.8(1) pm) kristallisiert isotyp zu (Ba₆N)₂[WN₄][CN₂]₆ und ist als Überstrukturvariante der Fluoritstruktur zu beschreiben. Ba₈[WN₄][CN₂]₅ (*P2*₁/*a*, *a* = 1179.3(1) pm, *b* = 1499.6(2) pm, *c* = 1153.2(1) pm, β = 94.258(4)°) kristallisiert in einem eigenen Strukturtyp, die isotype Molybdänverbindung konnte in mikrokristalliner Form erhalten werden (*P2*₁/*a*, *a* = 1174.6(1) pm, *b* = 1494.7(2) pm, *c* = 1152.6(3) pm, β = 94.21(1)°). Beide Kristallstrukturen enthalten isolierte komplexe Anionen [MN₄]⁶⁻ (M = Mo, W) neben [CN₂]²⁻; in (Ba₆N)₂[MoN₄][CN₂]₆ sind zusätzlich noch isolierte Nitridionen (Ba₆N-Oktaeder) enthalten. Die Bindungsabstände sind in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten verwandter Verbindungen.

- [1] R. Kniep, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 181.
- [2] N. G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* **1962**, *16*, 2263, P. Höhn, R. Niewa, R. Kniep, *Z. Kristallogr. NCS* **2000**, *215*, 323; O. Reckweg, F. J. DiSalvo, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 397.
- [3] P. Höhn, R. Kniep, J. Maier, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1409, S. J. Clarke, F. J. DiSalvo, *Z. Kristallogr. NCS* **1997**, *212*, 309.
- [4] P. Höhn, R. Kniep, in Vorbereitung.
- [5] H. Yamane, S. Sasaki, S.-I. Kubota, R. Inoue, M. Shimada, *J. Solid. State Chem.* **2002**, *163*, 449.