Darstellung, Schwingungsspektrum und Kristallstruktur des Decabromo- μ -nitrido-ditantalats(V) $\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}^{3-}$. Ein Komplex mit symmetrischer $\text{Ta}=\text{N}=\text{Ta}$ -Brücke

Preparation, Vibrational Spectra and Crystal Structure
of the Deca Bromo μ -Nitrido Ditantalate(V) $\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}^{3-}$.
A Complex with a Symmetrical $\text{Ta}=\text{N}=\text{Ta}$ Bridge

Klaus-Peter Frank und Joachim Strähle*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,
D-7400 Tübingen 1

und

Johann Weidlein

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart

Z. Naturforsch. **35b**, 300–306 (1980); eingegangen am 14. Dezember 1979

Decabromo(μ -nitrido)ditantalate(V), Preparation, IR Spectra, Crystal Structure

The salt $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$ can be prepared from NH_4Br und TaBr_5 at 400 °C in a sealed glass ampoule. The greenish yellow substance, which is sensitive to moist air, crystallizes in the tetragonal space group $P4/mnc$ with $Z = 2$. The crystal structure is closely related to that of $\text{K}_4\text{M}_2\text{OCl}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Ru}, \text{Re}$). It is built up by NH_4^+ cations and $\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}^{3-}$ anions. The anions possess the point symmetry D_{4h} and therefore show a symmetrical $\text{Ta}=\text{N}=\text{Ta}$ bridge. The $\text{Ta}-\text{N}$ distances of 185 pm can be interpreted by double bonds.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Metall-Nitridhalogenide interessierten wir uns auch für Umsetzungen zwischen Ammoniumhalogeniden und Metallhalogeniden, die häufig zu Metallnitridhalogeniden oder Metallnitriden führen. Unter anderem wird über die Bildung von NbNCl_2 [1] und TaNCl_2 [2, 3] aus NH_4Cl und den entsprechenden Penta-chloriden berichtet. Wir haben die gleichen Reaktionen durchgeführt [4], konnten die Bildung der Nitridhalogenide jedoch nicht reproduzieren. Vielmehr wurde festgestellt, daß NbCl_5 im angegebenen Temperaturbereich zu $(\text{NH}_4)\text{NbCl}_6$ reagiert und ab 500 °C mit überschüssigem NH_4Cl zum $(\text{NH}_4)_2\text{NbCl}_6$ reduziert wird. Bei höheren Temperaturen entsteht dann NbN . Im Falle des TaCl_5 beobachteten wir ebenfalls zunächst die Bildung des Hexachloro-komplexes NH_4TaCl_6 , der dann oberhalb 600 °C zum Nitrid des fünfwertigen Tantals Ta_3N_5 ammonolysiert wird, ohne daß die Zwischenstufe TaNCl_2 beobachtet wird [4].

Die Reaktion zwischen den Bromiden NH_4Br und TaBr_5 führt nach Angaben von Glushkova *et al.* [5] unter Reduktion des Tantals bei 325 °C zu

$\text{TaBr}_4(\text{NH}_3)$, das dann bei 400 °C zu TaNBr zer-
setzt werden kann.

Unsere eigenen präparativen Untersuchungen im System $\text{TaBr}_5/\text{NH}_4\text{Br}$ [6] führten auf eine Reihe bisher unbekannter Substanzen. Die Verbindungen $\text{TaBr}_4(\text{NH}_3)$ und TaNBr haben wir aber bisher nicht auffinden können. Im folgenden berichten wir über die neue Verbindung $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$.

Darstellung und Eigenschaften des Salzes $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$

Zum Studium der Reaktion zwischen NH_4Br und TaBr_5 füllten wir Mischungen aus frisch sublimiertem TaBr_5 und überschüssigem, gut getrocknetem NH_4Br unter strengem Feuchtigkeitsausschluß in Glasampullen, die dann unter Vakuum abgeschmolzen wurden. Am Ende der Reaktionsdauer von jeweils einem Tag wurden die Ampullen zunächst nur teilweise aus dem Ofen herausgezogen, um das überschüssige NH_4Br im kälteren Teil zu kondensieren. Nach dem Öffnen unter Schutzgas erfolgte die Untersuchung des Reaktionsprodukts röntgenographisch. Dabei zeigte sich, daß eine Umsetzung erst ab 375 °C eintritt und gemäß (1) zu $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$ führt.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Strähle.
0340-5087/80/0300-0300/\$ 01.00/0

Optimal für die Darstellung von $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$ ist die Anwendung eines achtfachen molaren Überschusses von NH_4Br und eine Reaktionstemperatur von 400°C , die mehrere Tage aufrecht erhalten wird. Unter diesen Bedingungen kann man schöne kompakte Kristalle mit quadratischer Grundfläche erhalten.

$(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$ ist eine gelbgrüne Substanz, die an feuchter Luft rasch hydrolysiert. Die Messung der magnetischen Eigenschaften zwischen -180°C und 15°C ergab, daß die Verbindung diamagnetisch ist ($\chi_{\text{Mol}} = -3,56 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$).

Beim Erhitzen im Vakuum oder unter Schutzgas zersetzt sich $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$ erst oberhalb 600°C . Bei Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren erfolgt Hydrolyse zum bisher unbekannten Oxidbromid $\text{Ta}_3\text{O}_4\text{Br}_7$, über dessen Kristallstruktur gesondert berichtet wird.

Nach Angaben von Glushkova, Ershova und Buslaev [5] entsteht bei der Umsetzung von TaBr_5 mit überschüssigem NH_4Br bei 400°C in einem offenen System TaNBr . Wir haben die Reaktion auch nach den Angaben dieser Autoren durchgeführt und $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$ als schlecht kristallines Produkt erhalten. Gegen die Bildung von TaNBr spricht auch der Diamagnetismus des Reaktionsprodukts, da beim Vorliegen von Ta(IV) entweder paramagnetisches Verhalten oder eine antiferromagnetische Koppelung der freien Elektronen auftreten muß.

Das Schwingungsspektrum des $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$

In Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Kristallstrukturanalyse kann man im Schwingungsspektrum des $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$ die Absorption der

NH_4^+ -Kationen und $\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}^{3-}$ -Anionen beobachten.

Das freie NH_4^+ -Ion erzeugt zwei IR-aktive Schwingungen, die im $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$ genau bei den zu erwartenden Frequenzlagen [7] gefunden werden (Tab. I). Eine zusätzlich auftretende schwache Absorption bei 3045 cm^{-1} kann als Kombinationsschwingung aus ν_2 und ν_4 des NH_4^+ -Ions angesehen werden.

Da sich das $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$ im Laserstrahl trotz Rotation der Probe rasch zersetzte, wurde das Ramanspektrum nur im Bereich der Schwingungen des $\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}^{3-}$ -Ions registriert.

Bei der Zuordnung der Schwingungen des Anions $\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}^{3-}$ erweist es sich als zweckmäßig, die Einheiten TaBr_5 und $\text{Ta}=\text{N}=\text{Ta}$ getrennt voneinander zu diskutieren, da die Masse der Br-Atome und die feste $\text{Ta}=\text{N}=\text{Ta}$ -Brückenbindung eine merkliche Kopplung zwischen den Schwingungen der beiden TaBr_5 -Gruppen nicht erwarten lassen. Tatsächlich zeigt eine Betrachtung der registrierten Spektren, daß im Bereich der Ta-Br-Valenzschwingungen eine Aufspaltung in Gleichtakt- und Gegentakt-schwingungen bzw. ein Alternativverbot, wie es die Punktsymmetrie D_{4h} des Anions fordert (siehe Diskussion der Kristallstruktur), nicht beobachtet werden kann.

Unter Zugrundelegung der Symmetrie C_{4v} für die TaBr_5 -Gruppe ergeben sich 3 IR-aktive und 4 Raman-aktive Ta-Br-Valenzschwingungen. Letztere konnten allerdings wegen der schlechten Qualität des Ramanspektrums nicht alle erfaßt werden. In Tab. I sind die registrierten Frequenzen mit ihrer Zuordnung angegeben.

Die relativ niedrige Frequenz der Schwingung $\nu\text{TaBr}_{\text{ax}}$ bei 153 cm^{-1} kann mit Hilfe des Ergeb-

Zuordnung	Rasse	IR Frequenz [cm^{-1}]	Int.	Raman Frequenz [cm^{-1}]	Int.
$\nu_{\text{as}}\text{NH}_4$ (ν_3)	F_2	3140	sst		
$\nu_2 + \nu_4$	—	3045	s (Schulter)		
$\delta_{\text{as}}\text{NH}_4$ (ν_4)	F_2	1405	sst		
$\nu_{\text{as}}\text{TaNTa}$	Σ_u^+	985	st		
δTaNTa	π_u	735	m-st		
$2 \times \nu\text{TaBr}_{\text{ax}}$	—	294	s		
$\nu_s\text{TaBr}_2$	B_1	—		251	s
$\nu_s\text{TaNTa}$	Σ_g^+	—		228	m-st (scharf)
$\nu_{\text{as}}\text{TaBr}_4$	E	208 } 202 }	st	208	m (breit)
$\nu_s\text{TaBr}_4$	A_1				
$\nu\text{TaBr}_{\text{ax}}$	A_1	153	sst		

Tab. I. Schwingungsspektrum des $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$.

s = schwach, m = mittel,
st = stark, sst = sehr stark.

nisses der Kristallstrukturanalyse erklärt werden, das zeigt, daß das axiale Bromatom wegen des Transeffektes des Nitridoliganden deutlich schwächer gebunden ist. Die Valenzschwingung $\nu_s\text{TaBr}_2$ der Rasse B_1 ist IR-inaktiv, sie muß daher der nur im Ramanspektrum beobachteten Absorption bei 251 cm^{-1} zugeordnet werden.

Der Einheit $\text{Ta}=\text{N}=\text{Ta}$ kommt aufgrund der Strukturanalyse die Punktsymmetrie $D_{\infty h}$ zu. Somit sind im IR-Spektrum die asymmetrische Valenzschwingung in Σ_u^+ und die entartete Deformationsschwingung in Π_u zu erwarten, während das Ramanspektrum nur die symmetrische Valenzschwingung in Σ_g^+ zeigen darf. Letztere wird wegen der hohen Masse der TaBr_5 -Gruppe sehr niedrig bei 228 cm^{-1} beobachtet. Sie unterscheidet sich aufgrund ihrer Bandenschärfe und Intensität deutlich von den im gleichen Bereich liegenden Ta-Br-Valenzschwingungen.

Die IR-aktiven Schwingungen liegen bei 985 cm^{-1} ($\nu_{as}\text{TaNTa}$) und 735 cm^{-1} (δTaNTa). Der hohe Frequenzwert der Deformationsschwingung überrascht zunächst. Er wird jedoch verständlich, wenn man die hohe Masse der TaBr_5 -Einheiten berücksichtigt. Man kann annehmen, daß bei den IR-aktiven Brückenschwingungen die TaBr_5 -Gruppen weitgehend in Ruhe bleiben und nur das Stickstoffatom Bewegungen ausführt. Vergleichbare Massenverhältnisse findet man beim ClHCl^- -Ion [7]. Die hier gefundenen Absorptionen bei 210 cm^{-1} (ν_s), 1185 cm^{-1} (δ) und 1575 cm^{-1} (ν_{as}) bestätigen die beim $\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}^{3-}$ getroffene Zuordnung.

Die Oxokomplexe $\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$ [8, 9], $\text{Ru}_2\text{OBr}_{10}^{4-}$ [8], $\text{Os}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$ [8], $\text{W}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$ [8] und $\text{Ta}_2\text{OF}_{10}^{2-}$ [10] weisen die gleiche Struktur auf wie der hier diskutierte Nitridokomplex $\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}^{3-}$. In den Publikationen über die Schwingungsspektren [8–10] dieser Komplexe findet man allerdings keine Hinweise auf die Lage der Brückendeformationsschwingung. Am besten vergleichbar mit dem $\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}^{3-}$ ist die

Bromverbindung $\text{Ru}_2\text{OBr}_{10}^{4-}$. Von ihr wird nur das Ramanspektrum angegeben. Es zeigt die symmetrische Brückenschwingung bei 243 cm^{-1} in guter Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen. Die Ru-Br-Valenzschwingungen werden bei 199 cm^{-1} (νRuBr_{eq}) und 154 cm^{-1} (νRuBr_{ax}) gefunden.

Kristalldaten und Strukturbestimmung von $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$

$(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$ kristallisiert tetragonal. Die bei der Synthese der Verbindung nach kurzem Tempern erhaltenen Einkristalle führten auf eine innenzentrierte Elementarzelle und die in Tab. II angegebenen Gitterkonstanten. Ein Versuch, die Struktur unter dieser Voraussetzung zu lösen, ergab ein fehlgeordnetes Strukturmodell, das in der Raumgruppe $I4/mmm$ beschrieben werden kann (Tab. III) und bei dem das Atom Br(1) die Punktlage 32o statistisch zur Hälfte besetzt.

Es wurde nun versucht, durch langes Tempern bei 400°C voll geordnete Kristalle zu erhalten. Tatsächlich zeigten Kristalle, die mehrere Wochen in einer abgeschmolzenen Glasampulle erhitzt worden waren, zusätzliche Beugungsreflexe, die bei etwa gleichen Gitterkonstanten einen Verlust der Innenzentrierung bewirken. Als mögliche Raumgruppen kamen jetzt $P4/mnc$ und $P4nc$ in Frage, von denen sich die zentrosymmetrische bei der Strukturbestimmung als richtig erwies. In dieser Raumgruppe ($P4/mnc$) besetzen alle Atome bis auf Br(1) die gleiche Position wie in der fehlgeordneten innenzentrierten Struktur; Br(1) liegt jetzt auf der Lage 16i geordnet vor (Tab. III).

Es handelt sich hier um ein Ordnungs-Unordnungs-Phänomen, das gruppentheoretisch beschrieben werden kann. $P4/mnc$ ist klassengleiche, maximale Untergruppe der Raumgruppe $I4/mmm$, und zwar erfolgt ein Symmetrieabbau vom Index 2.

Zur Bestimmung der geordneten Struktur diene

Tab. II. Kristalldaten der Verbindungen $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$, $\text{K}_4\text{Ru}_2\text{OCl}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [13] und $\text{K}_4\text{Re}_2\text{OCl}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [14]. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

	$(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$		$\text{K}_4\text{Ru}_2\text{OCl}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_4\text{Re}_2\text{OCl}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	geordnet	fehlgeordnet	[13]	[14]
a [pm]	726,9(3)	737,2(5)	710	707,0
c [pm]	1919(1)	1869(1)	1695	1771,9
z	2	2	2	2
Raumgruppe	$P4/mnc$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$

Tab. III. Ortskoordinaten und Temperaturparameter der Atome in den zwei Modifikationen des $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$ und Vergleich mit den entsprechenden Werten des $\text{K}_4\text{Re}_2\text{OCl}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [14]. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Punktlage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B [$\text{pm}^2 \cdot 10^4$]
$(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$ in $P4/mnc$ (geordnet)					
$\text{NH}_4(1)$	2b	0	0	0,5	3(2)
$\text{NH}_4(2)$	4d	0	0,5	0,25	3(2)
Ta	4e	0	0	0,0963(1)	0,85(1)
Br(1)	16i	0,1922(5)	0,2865(5)	0,1058(2)	2,5(1)
Br(2)	4e	0	0	0,2390(3)	2,4(1)
N	2a	0	0	0	1(1)
$(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$ in $I4/mmm$ (fehlgeordnet)					
$\text{NH}_4(1)$	2b	0	0	0,5	
$\text{NH}_4(2)$	4d	0	0,5	0,25	
Ta	4e	0	0	0,0999(3)	
Br(1)	32o	0,221(2)	0,261(2)	0,1066(5)	
Br(2)	4e	0	0	0,244(1)	
N	2a	0	0	0	
$\text{K}_4\text{Re}_2\text{OCl}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in $I4/mmm$					
H_2O	2b	0	0	0,5	
K(2)	4d	0	0,5	0,25	
Re	4e	0	0	0,1051	
Cl(1)	16m	0,238	0,238	0,112	
Cl(2)	4e	0	0	0,239	
O	2a	0	0	0	
K(1)	4c	0	0,5	0	

ein Einkristall mit den Abmessungen $0,25 \times 0,25 \times 0,15 \text{ mm}^3$, der auf dem Automatischen Einkristalldiffraktometer [11] im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3$ bis 28° mit monochromatischer MoK_α -Strahlung vermessen wurde. Es ergaben sich 518 symmetrieunabhängige Reflexe, deren Intensität sich genügend stark vom Untergrund abhob. Die Lagen der Ta- und Br-Atome wurden durch Auswertung der Harker-Symmetrien einer Pattersonsynthese [12] erhalten. Die N-Atome konnten danach einer Differenzfouriersynthese entnommen werden.

Die H-Atome der NH_4^+ -Ionen ließen sich nicht lokalisieren. Es muß angenommen werden, daß diejenigen NH_4^+ -Ionen, die die Punktlage 2b besetzen (Tab. III) fehlgeordnet sind, da die zugehörige Punktsymmetrie 4/m nicht mit der Tetraedersymmetrie verträglich ist.

Die Verfeinerung [12] des Strukturmodells mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Schweratome Ta und Br führte auf einen Gütefaktor von $R = 0,085$.

Eine genaue Interpretation der Pattersonsynthese zeigte, daß auch bei dem vermessenen Kristall

ein geringer Teil noch – bezüglich der Lage des Atoms Br(1) – fehlgeordnet ist, da der Vektor zwischen den beiden alternativen Positionen xyz und yxz noch mit geringer Intensität auftritt.

Das Ergebnis der Strukturverfeinerung ist in Form der Ortskoordinaten und Temperaturparameter der Atome in Tab. III angegeben.

Diskussion der Struktur

Das Salz $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$ ist aus NH_4^+ -Kationen und $\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}^{3-}$ -Anionen aufgebaut (Abb. 1). Die Tantalatome sind über eine lineare Ta–N–Ta-Brücke mit zwei gleichlangen Ta–N-Abständen verknüpft. Zusätzlich wird die Koordination des Tantalats durch endständige Br-Atome zu einem Oktaeder ergänzt. Die äquatorialen Br-Atome der beiden Ta-Koordinationsoktaeder sind ekliptisch zueinander angeordnet (Abb. 2), so daß für die $\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}^{3-}$ -Anionen die Punktsymmetrie D_{4h} resultiert.

Analog gebaute Komplexionen mit Oxobrücken sind schon seit längerer Zeit bekannt. Interessant sind in diesem Zusammenhang insbesondere die isotypen Salze $\text{K}_4\text{Ru}_2\text{OCl}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [13] und

Abb. 1. Darstellung der Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$ in der Raumgruppe $P4/mnc$.

Abb. 2. Struktur des μ -Nitrido-komplexes $\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}^{3-}$.

$\text{K}_4\text{Re}_2\text{OCl}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [14], die eine dem $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$ nahe verwandte Struktur in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$ ausbilden (Tab. II und III).

Die Oxoanionen $\text{M}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$ liegen wie die $\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}^{3-}$ -Ionen auf den vierzähligen Achsen der Elementarzelle. Im Unterschied zum $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$ sind sie jedoch um diese Symmetrieachsen verdreht, so daß die dem Br(1) entsprechenden äquatorialen Atome Cl(1) die Lage xzx einnehmen. Sie liegen damit auf einer Spiegelebene, die aufgrund der höheren Symmetrie der Raumgruppe $I4/mmm$ gegenüber der Struktur des $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$ hinzukommt. Außerdem ist die Position des Kations $\text{NH}_4(1)$ im Falle der Ru- und Re-Salze durch das H_2O -Molekül besetzt. Die fehlenden Kationen K(1) füllen dafür die im $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$ freie Punktlage $4c$ ($1/2\ 0\ 0$) auf.

Die enge strukturelle Verwandtschaft zwischen $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$ und den Salzen $\text{K}_4\text{Ru}_2\text{OCl}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{K}_4\text{Re}_2\text{OCl}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ spiegelt sich auch in der gruppentheoretischen Beziehung zwischen den beteiligten Raumgruppen wider. $P4/mnc$ ist maximale Untergruppe der Raumgruppe $I4/mmm$.

Neben den erwähnten Oxoionen $\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$ und $\text{Re}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$ haben auch die Anionen $\text{Ta}_2\text{OF}_{10}^{2-}$ [15], $\text{Ru}_2\text{OBr}_{10}^{4-}$ [16] und $\text{W}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$ [8, 16] die gleiche Struktur wie der Nitridokomplex $\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}^{3-}$.

Tab. IV. Wichtige interatomare Abstände und Winkel im $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$ in $P4/mnc$.

Abstände in pm		Winkel in Grad	
Ta–N	184,9(2)	Ta–N–Ta	180
Ta–Br(1)	251,4(3)	N–Ta–Br(2)	180
Ta–Br(2)	273,8(6)	Br(1)–Ta–Br(1')	90
Br(1)–Br(1')	354,7(7)	Br(1)–Ta–Br(2)	85,9(1)
Br(1)–Br(2)	358,1(7)	N–Ta–Br(1)	94,1(1)
Br(1)–N	323(13)		
$\text{NH}_4(1)$ –Br(1')	340(1)		
$\text{NH}_4(2)$ –Br(1)	347(1)		
$\text{NH}_4(2)$ –Br(2)	364(1)		
$\text{NH}_4(2)$ –Br(1')	412(1)		

Ein Vergleich der Ta–N-Abstände im $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$ (185 pm, Tab. IV) mit der Summe der Radien bei kovalenter Einfachbindung (208 pm nach Pauling [17]) deutet auf das Vorliegen eines beträchtlichen π -Bindungsanteils hin. Ein einfaches Bindungsmodell, das mit der gefundenen Geometrie des $\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}^{3-}$ -Ions verträglich ist, spricht für Ta–N-Doppelbindungen. Danach kann man annehmen,

daß der Stickstoff sp -hybridisiert ist und die sp -Orbitale mit den d^2sp^3 -Hybridorbitalen des Tantal zu Ta–N- σ -Bindungen überlappen. Darüber hinaus können die am Stickstoff verbleibenden Orbitale p_x und p_y mit den Orbitalen d_{xz} bzw. d_{yz} der Ta-Atome π -Bindungen ausbilden. Notwendige Folge ist eine ekliptische Anordnung der Br-Atome, die auch beobachtet wird. Ein analoges Bindungsmodell haben bereits Dunitz und Orgel [18] für das Oxoion $\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$ postuliert.

Auch im $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2[\text{O}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2]_3$ [19] werden Ta–N- π -Bindungen angenommen, deren Bindungsgrad nahe bei 2,0 liegt. Die zugehörigen Abstände Ta–N = 196 und 197 pm sind jedoch länger als im $\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}^{3-}$. Möglicherweise wirken sich hierbei sterische Effekte aus, die durch die höhere Koordinationszahl des Tantal im $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2[\text{O}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2]_3$ hervorgerufen werden.

Im $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{Ta}\equiv\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ [20] und im $\text{Cl}_3(\text{THF})_2\text{Ta}\equiv\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{N}\equiv\text{TaCl}_3(\text{THF})_2$ [21] liegen Ta–N-Dreifachbindungen vor. Entsprechend sind die Abstände mit 177 und 175 pm kürzer als im $\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}^{3-}$.

Symmetrische Nitridobrücken $\text{M}=\text{N}=\text{M}$ sind bisher schon für die Metalle $\text{M} = \text{Ru}$ und Fe gefunden worden. Der Rutheniumkomplex $\text{Ru}_2\text{NCl}_8(\text{H}_2\text{O})_2^{3-}$ [22, 23] ist dabei dem $\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}^{3-}$ geometrisch analog. Es sind lediglich die axialen Halogenatome durch Wassermoleküle ersetzt. Der Ru–N-Abstand von 172 pm ist gut mit dem im $\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}^{3-}$ gemessenen Wert vergleichbar, sofern man berücksichtigt, daß das Tantal einen um etwa 10 pm größeren Kovalenzradius aufweist. Eine symmetrische $\text{Fe}=\text{N}=\text{Fe}$ -Brücke mit einem Abstand $\text{Fe}-\text{N} = 166$ pm wird im μ -Nitrido-bis-[tetraphenylporphyrinatoeisen] gefunden [24].

Die Ta–Br-Abstände zu den äquatorialen Br-Atomen entsprechen kovalenten Einfachbindungen. Der gegenüber der Summe der Kovalenzradien (248 [17]) geringfügig erhöhte Abstandswert (251 pm, Tab. IV) erklärt sich durch die negative Ladung der $\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}^{3-}$ -Ionen, die zu einer zusätzlichen Abstoßung der Br-Atome führt. Der Abstand zum axialen Br-Atom ist mit 274 pm deutlich länger. Hier wirkt sich der Transeffekt der Ta–N- π -Bindung aus.

Die Kationen $\text{NH}_4(1)$ haben 8 Br-Atome im Abstand von 340 pm als nächste Nachbarn. Diese bilden einen Würfel mit der Symmetrie D_{4h} , der

längs der vierzähligen Achse leicht gedehnt ist. Das Koordinationspolyeder der Ammoniumionen $\text{NH}_4(2)$ ist ebenfalls ein Würfel, der allerdings stärker verzerrt ist. Seine Punktsymmetrie ist D_2 . Vier deutlich weiter entfernte Br-Atome, die mit einem Abstand $\text{NH}_4(2)\text{--Br}(1') = 412 \text{ pm}$ nur noch bedingt zur Koordinationssphäre gerechnet werden können, er-

gänzen den Würfel zu einem verzerrten Kuboktaeder.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft in dankenswerter Weise gefördert. Dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung und ein Promotionsstipendium (K. P. F.).

- [1] Yu. A. Buslaev, Yu. Ya. Kharitonov u. S. M. Sinitsyna, *Zh. Neorg. Khim.* **10**, 533 (1965); *Russ. J. Inorg. Chem.* **10**, 287 (1965).
- [2] Yu. A. Buslaev, M. A. Glushkova, M. M. Ershova u. E. M. Shustorovich, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.* **2**, 2120 (1966); *Inorg. Materials* **2**, 1833 (1966).
- [3] M. A. Glushkova u. M. M. Evteeva, *Zh. Neorg. Khim.* **6**, 18 (1961); *Russ. J. Inorg. Chem.* **6**, 9 (1961).
- [4] M. Weishaupt u. J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **429**, 261 (1977).
- [5] M. A. Glushkova, M. M. Ershova u. Yu. A. Buslaev, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.* **3**, 2259 (1967); *Inorg. Materials* **3**, 1971 (1967).
- [6] K.-P. Frank, Staatsexamensarbeit, Tübingen 1976.
- [7] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, New York 1970.
- [8] J. San Filippo (Jr.), R. L. Grayson u. H. J. Sniadoch, *Inorg. Chem.* **15**, 269 (1976).
- [9] R. J. H. Clark, M. L. Franks u. P. C. Turtle, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2473 (1977).
- [10] J. Sala-Pala, J. Y. Calves, J. E. Guerschais, S. Brownstein, J. C. Dewan u. A. J. Edwards, *Can. J. Chem.* **56**, 1545 (1978).
- [11] Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD 4, Firma Enraf-Nonius, Delft. $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator.
- [12] G. M. Sheldrick, *SHELX-Programmsystem*, Cambridge 1976. Durchführung der Rechnungen im Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen.
- [13] A. M. Mathieson, D. P. Mellor u. N. C. Stephenson, *Acta Crystallogr.* **5**, 185 (1952).
- [14] J. C. Morrow, *Acta Crystallogr.* **15**, 851 (1962).
- [15] J. C. Dewan, A. J. Edwards, J. Y. Calves u. J. E. Guerschais, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 978.
- [16] R. Colton u. G. G. Rose, *Aust. J. Chem.* **21**, 883 (1968).
- [17] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca, New York 1960.
- [18] J. D. Dunitz u. L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2594.
- [19] M. H. Chisholm, F. A. Cotton u. M. W. Extine, *Inorg. Chem.* **17**, 2000 (1978).
- [20] W. A. Nugent u. R. L. Harlow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 579.
- [21] F. A. Cotton u. W. T. Hall, *Inorg. Chem.* **17**, 3525 (1978).
- [22] M. Chiechanowicz u. A. C. Skapski, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1792.
- [23] R. J. D. Gee u. H. M. Powell, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1795.
- [24] W. R. Scheidt, D. A. Summerville u. I. A. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6623 (1976).