Reindarstellung und Kristallstruktur von Lithiumnitridtribromid, Li_5NBr_2

Preparation and Crystal Structure of Lithium Nitride Dibromide, Li_5NBr_2

Rupert Marx^a, Hans Michael Mayer^b

^a Freie Universität Berlin, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Fabeckstraße 34/36, D-14195 Berlin

^b Institut für Kristallographie, Universität Tübingen, c/o Hahn-Meitner-Institut Berlin, Abteilung NE, Glienickerstraße 100, D-14109 Berlin

Z. Naturforsch. **50b**, 1353–1358 (1995); eingegangen am 16. Februar 1995

Lithium Nitride Dibromide, Preparation, Crystal Structure

Single phase Li_5NBr_2 was prepared by the reaction of Li_3N and dry, OH-free LiBr under inert gas at 430 °C. In the quasi-binary system $\text{Li}_{3-2x}\text{N}_{1-x}\text{Br}_x$, Li_5NBr_2 is the second most nitride rich compound after $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$. Following unit cell indexing using laboratory X-ray powder data the previously unknown structure of Li_5NBr_2 was solved from neutron powder diffraction data recorded at the flat-cone and powder diffractometer E2 at the rebuilt reactor BER II in Berlin. The title compound crystallizes in the orthorhombic space group Immm (No. 71), $a = 603.79(4)$, $b = 1181.3(1)$, $c = 390.14(3)$ pm with two formula units per unit cell. The Li–N–sublattice comprises linear chains of vertex sharing Li_6N -octahedra which are aligned along the short c -axis and are separated by chains of bromine atoms. The N–Br arrangement may be regarded as an ordered AX_2 variant of a cubic close packing involving two kinds of atoms. Lithium atoms occupy the tetrahedral holes formed by one nitrogen and three bromine atoms, as well as the N–N edges of the N_2Br_2 tetrahedra.

Einleitung

$\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$, $\text{Li}_9\text{N}_2\text{Br}_3$, Li_6NBr_3 sowie eine weitere bisher nicht näher charakterisierte Verbindung entstehen beim Erhitzen geeigneter Mengen von Li_3N und LiBr. Sie gehören zur Verbindungsklasse der Lithiumnitridhalogenide, die erstmals von Sattlegger und Hahn 1964 beim Versuch erhalten wurden, eine zu Ammoniumhalogenid analoge Per-Lithiumverbindung darzustellen [1–3]. Ebenso wie das Randglied Li_3N als Lithiumionenleiter von Interesse, wurden sie bezüglich ihrer Leitfähigkeit und thermodynamischen Daten eingehend untersucht [4–7].

Wie die Strukturen des $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ [8] und des Li_6NBr_3 [1, 3] nahelegen, lassen sich die Li–N–Teilgitter dieser Verbindungen als Abbauprodukte $\text{Li}_{3n+m}\text{N}_n^{m+}$ des dreidimensionalen Raumnetzes der Lewisbase Li_3N durch die Lewisäure Li^+ deuten. Die charakteristischen Strukturelemente des $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$, lineare $(\text{Li–N})_\infty$ -Ketten und planare Li_7N_3 -Netze, sind denen des Li_3N noch sehr ähnlich. Li_6NBr_3 enthält nach Sattlegger bereits isolierte Li_6N^{3+} -Oktaeder.

Mit den Experimenten, die zur vorliegenden Arbeit führten, wurde der Versuch unternommen, die nächst dem $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ nitridreichste Phase im System $\text{Li}_{3-2x}\text{N}_{1-x}\text{Br}_x$ rein darzustellen, seine ge-

naue Zusammensetzung zu bestimmen, sowie seine Struktur aufzuklären.

Experimentelles

Zur Darstellung von Li_5NBr_2 wurden in Anlehnung an die Arbeit von Sattlegger und Hahn [1, 3] geeignete Mengen von Li_3N [9] und trockenem, hydroxidfreiem LiBr [8, 10] sehr fein verrieben, unter Argon in verschlossenen Reinsteisentiegeln mehrere Tage auf 430 °C erhitzt und langsam (50 °C/h) abgekühlt. In der Regel mußte, abhängig von der Korngröße der eingesetzten Edukte, mehrmals neu verrieben und erhitzt werden um homogene Proben zu erhalten.

Die Charakterisierung der Reaktionsprodukte erfolgte optisch (Stereolupe) sowie röntgenografisch nach der Guinier-Simon-Methode mittels gepulverter, in Glaskapillaren eingeschmolzener Proben. Alle Arbeiten wurden unter Ar-Schutzgas (H_2O - und O_2 -Anteil < 1 ppm) durchgeführt, die verwendeten Geräte sorgfältig im Vakuum ausgeheizt.

Das Neutronendiffraktionsexperiment wurde am Flat-Cone- und Pulverdiffraktometer E2 am umgebauten Forschungsreaktor BER II des Hahn-Meitner-Instituts, Berlin durchgeführt, das erhaltene Pulverdiagramm nach der Rietveldmethode der Profilverfeinerung mit dem Programmsystem CN13LS12 [11] bzw. Fullprof [12] ausgewertet.

Tab. I. Daten zur Strukturbestimmung.

Instrument	Flat-cone diffractometer
Wellenlänge [pm]	121,7
Kollimator vor Monochromator	10'
2 θ -Bereich [°]	10–90
Schrittweite [°]	0,1
Raumgruppe	Immm
Z	2
a [pm]	603,79(5)
b [pm]	1181,3(1)
c [pm]	390,14(3)
V [10 ⁶ pm ³]	278,27(4)
Zahl der Reflexe	151
Zahl der verfeinerten Strukturparameter	9
Zahl der verfeinerten Profilparameter	16
R _I	3,7
R _{wp}	3,0
R _c	2,3
Experimentell bestimmte Streulänge von Li [10 ⁻¹⁵ m]	–1,94

Experimentelle Einzelheiten sind in Tab. I zusammengefaßt und finden sich in einer früheren Arbeit [8].

Die Stöchiometrie der Titelverbindung

Sattlegger wies die Titelverbindung im Rahmen einer systematischen Untersuchung des Systems $\text{Li}_{3-2x}\text{N}_{1-x}\text{Br}_x$ für x zwischen 0,35 und 0,65 als Reaktionsprodukt nach und erhielt sie für $x = 0,6$ als Hauptprodukt neben geringen Mengen von $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$, Li_6NBr_3 und einer weiteren Phase [3]. Die dadurch nahegelegte Zusammensetzung $\text{Li}_9\text{N}_2\text{Br}_3$, obzwar in einer späteren Arbeit übernommen [7], ist zweifelhaft, da die hohen Darstellungstemperaturen von 650 °C einen Li_3N -Verlust infolge Abdampfens oder Reaktion mit dem Tiegelmaterial denkbar machen. Es wurden deshalb für x zwischen 0,6 und 0,67 nach dem oben beschriebenen Verfahren ($T = 430$ °C) Proben hergestellt und auf Homogenität geprüft. Für kurze Reaktionszeiten wurde, unabhängig von den Einwaagen, für alle Ansätze ein dreiphasiges Reaktionsprodukt erhalten. Erst mit längerer Versuchsdauer reagierten die Nebenprodukte $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ und Li_6NBr_3 zu der gewünschten Verbindung ab, wobei für die nitridreicheren Ansätze, für $x = 0,65$ röntgenografisch gerade noch nachweisbar, $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ verblieb, für $x = 0,67$ dagegen bereits eine Spur Li_6NBr_3 auftrat. Die Zusammensetzung

der Titelverbindung war damit zu $x = 0,66$, also Li_5NBr_2 bestimmt.

Ein Rückschluß auf die genauen Stöchiometrien der von Sattlegger oder Hartwig bei hohen Temperaturen synthetisierten Proben $\text{Li}_{3-2x}\text{N}_{1-x}\text{Br}_x$, $x = 0,6(?)$ ist nicht ohne weiteres möglich, da die Zellparameter solcher Produkte* mit $a = 599,7$, $b = 1177,5$, $c = 392,4$ pm und einem b/c -Verhältnis von 3,001 geringfügig von den für Li_5NBr_2 bestimmten Werten ($b/c = 3,028$, siehe Tab. I) abweichen (Abb. 1). Eine mögliche Ursache für das geänderte Achsverhältnis wäre aber eine durch die hohen Temperaturen eingeführte Fehlordnung, etwa eine Substitution von Br durch N.

Abb. 1. Strichdiagramme von röntgenographisch (Debye-Scherrer- bzw. Guinier-Simon-Methode) charakterisierten Proben der Zusammensetzung $\text{Li}_{3-2x}\text{N}_{1-x}\text{Br}_x$, $x = 0,6(?)$ (Einwaage), sowie phasenreinem Li_5NBr_2 , a) Sattlegger 1964, b) Hartwig *et al.* 1981, c) eigene Arbeit. Mit + bzw. * markierte Linien gehören wohl zu $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ bzw. Li_6NBr_3 .

Strukturbestimmung

Eine systematische Vorgehensweise bei der Bestimmung komplizierter Strukturen aus Röntgen- oder Neutronenpulverdiffraktionsdaten wurde be-

* Hartwig gibt eine tetragonal I-zentrierte Zelle mit $a = 1176,1$, $c = 599,3$ pm und einem gegenüber der orthorhombischen Zelle verdreifachten Zellvolumen an. Dieser Vorschlag führt jedoch zu einer großen Zahl von berechneten, aber nicht beobachteten Reflexen. Zudem durchbricht ein starker Reflex bei 49,7° die Auslöschungsbedingung für I-zentrierte Gitter (Li_6NBr_3 -Fremdlinie?). Eigene Indizierungsversuche (Programm ITO [13]) an den von Hartwig gegebenen Röntgenpulverdaten führen ebenso wie für Li_5NBr_2 zu einer orthorhombisch innenzentrierten Zelle, lassen aber zwei schwache Reflexe bei 22,5° und 34,8° wie auch den starken Reflex bei 49,7° ohne Indizierung.

Abb. 2. Das über Raumerfüllungs- und Abstandsbeurteilungen abgeleitete Li_5NBr_2 -Startmodell für die Profilverfeinerung nach Rietveld (leere Atome in $z = 0$, schraffierte Atome in $z = 1/2$).

reits in einer früheren Arbeit [8] nebst Literaturzitate skizziert. Im vorliegenden Fall wurden zunächst die aus Röntgenpulverdaten ermittelten orthorhombischen Zellparameter [13] gemeinsam

Tab. II. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für Li_5NBr_2 .

Atome	in	x/a	y/b	z/c	U [pm^2]
N	2a	0	0	0	100(10)
Br	4g	0	0,3276(4)	0	178(13)
Li1	2c	1/2	1/2	0	280(63)
Li2	8n	0,2141(13)	0,1197(6)	0	223(27)

mit anderen Profilparametern verfeinert. Diese sogenannte Intensitäten- oder Pawleyverfeinerung [14] (Intensitäten von nicht komplett überlappenden Reflexen werden als freie, zu verfeinernde Parameter behandelt) zeigt keine ungefiteten Peaks und beweist damit die ursprüngliche Indizierung wie auch die Reinheit der Probe. In einem 2θ -Bereich von 10° bis 50° für die Raumgruppe Pmm extrahierte Intensitäten (81 nicht komplett überlappende Reflexe) zeigen die Auslöschungen eines innenzentrierten Gitters und engen die möglichen Raumgruppen auf Immm, Imm2, I222 und $I2_12_12_1$ ein.

Das Startmodell für eine Rietveldverfeinerung läßt sich über Raumerfüllungs- und Abstandsbeurteilungen gewinnen. Wie ein Vergleich von Zellvolumen ($278 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$) und aus den Ioneninkrementen [15] abgeschätztem Volumen pro

Abb. 3. Beobachtetes, berechnetes und Differenz-Profil für Li_5NBr_2 .

Abb. 4. Eine schematische Darstellung der Struktur des Li_5NBr_2 in einer Projektion entlang c (leere Atome in $z = 0$, schraffierte Atome in $z = 0,5$).

Formeleinheit ($131 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$) zeigt, enthält die orthorhombisch innenzentrierte Elementarzelle ($a = 603,79(5)$, $b = 1181,3(1)$, $c = 390,14(3) \text{ pm}$) zwei Formeleinheiten Li_5NBr_2 . So besetzt also N die Ecken sowie die Mitte der Zelle und liegt Br in $y \approx 1/3$ und $y \approx 2/3$ auf den langen Zellkanten sowie in $y \approx 1/6$ und $y \approx 5/6$ auf der Parallelen durch die Zellmitte (ebenfalls denkbare, um $z = 1/2$ verschobene Br-Lagen führen zu sehr ungleichen N-Br- bzw. Br-Br-Abständen). In dieser

Anordnung von N und Br besetzt Li die Mitten von entlang c benachbarten N-Atomen sowie alle NBr_3 -Tetraeder (kurze Li-Li-Abstände machen eine Besetzung der N_2Br_2 -Tetraeder unwahrscheinlich). Abb. 2 zeigt das beschriebene Startmodell in einer Projektion entlang c .

Die Rietveldverfeinerung [16] dieses Modells in der Raumgruppe Immm ergab einen R_1 -Wert von 3,7 % (Tab. I, Tab. II, Abb. 3). Es wurde kein Versuch unternommen, in einer niederersymmetrischen Raumgruppe zu verfeinern. Das erhaltene Strukturmodell für Li_5NBr_2 enthält individuelle isotrope Temperaturfaktoren für alle Atome. Die Streulänge des Lithiums wurde im Zuge der Verfeinerung über einen gemeinsamen Besetzungsfaktor für die beiden Li-Lagen zu $-1,94 \cdot 10^{-15} \text{ m}$, das entspricht einer Isotopenzusammensetzung von 9,4% ^6Li und 90,6% ^7Li , bestimmt. Es wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt.

Strukturbeschreibung

In der Struktur des Li_5NBr_2 besetzen die Stickstoffatome die Ecken und die Mitte der orthorhombischen Elementarzelle (Abb. 4). 4/5 der Li-Atome (Li2) bilden mit Stickstoff planare, voneinander isolierte Li_4N -Einheiten, in denen N annähernd quadratisch von Li umgeben ist; die Seiten dieser Li_4 -Quadrate liegen parallel zur a - bzw. b -Achse. Die restlichen Metallatome (Li1) sitzen genau zwischen entlang der kurzen c -Achse benachbarten N-Atomen, bilden mit diesen lineare

Abb. 5. Eine schematische Darstellung der NBr_2 -Schichten entlang der orthorhombischen $(\bar{1}01)$ -Ebene (Schichten dieses Typs finden sich bei allerdings anderer Stapelung in Siliciden der Zusammensetzung MSi_2 , $M = \text{Ti, Cr, Mo}$ [17]), sowie der orthorhombischen (130) -Ebene als Baueinheiten der kubisch dichtesten Anionenpackung des Li_5NBr_2 (kleine graue bzw. schwarze Kugeln bezeichnen die N-Atome darunter bzw. darüber liegender gleichartiger Schichten).

Abb. 6. Die Struktur des Li_5NBr_2 in einer Projektion entlang a und ihre Deutung als ein Abkömmling der Li_2O -Struktur (leere Atome in $x = 0$, schraffierte Atome in $x = 0,5$, volle Atome in $x \approx 0,25$). In den Strukturausschnitt des Li_2O ist neben der kubisch F-zentrierten Elementarzelle gestrichelt eine tetragonal I-zentrierte Zelle eingezeichnet, aus der sich die orthorhombische Zelle des Li_5NBr_2 durch Verdreifachen erhalten läßt ($a:b:c \approx \sqrt{2}:3:1$).

$(\text{Li}-\text{N})_\infty$ -Ketten und ergänzen die quadratische Koordination an Stickstoff zu einer oktaedrischen. Zwischen die Ketten von eckenverknüpften Li_6N -Oktaedern eingelagerte Br-Atome komplettieren die Struktur.

Eine durch das charakteristische orthorhombische Achsverhältnis von $a/b/c \approx \sqrt{2}/3/1$ angeregte nähere Betrachtung der Anionenordnung zeigt,

Abb. 7. Die verzerrt oktaedrische Koordination des Stickstoffs (Abstände in pm, Schwingungssphäroide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

daß Stickstoff und Brom geordnet die Plätze einer kubisch dichtesten Kugelpackung besetzen (Abb. 5), die Struktur des Li_5NBr_2 also verwandt ist mit der Struktur des Li_2O (Abb. 6). Die Ordnung von N und Br ist derart, daß entlang einer der kubischen Flächendiagonalen jeweils gleichartige Atome aufeinanderfolgen, entlang aller anderen Diagonalen aber auf ein N-Atom jeweils zwei Br-Atome folgen. Die Metallatome besetzen dann die Tetraederlücken aller NBr_3 -Tetraeder sowie die N–N-Kantenmitten der unbesetzten N_2Br_2 -Tetraeder.

Der Koordinationspolyeder von Li um Stickstoff ist ein Oktaeder mit D_{2h} -Punktsymmetrie (Abb. 7). Die Li–N-Abstände zu den verbrückenden Li1-Atomen (195,1 pm) sind etwas länger als zu den, läßt man die Bromatome unberücksichtigt, endständigen Li2-Atomen (191,7(7) pm). Die etwas ungleichen Li2–N–Li2-Bindungswinkel (85° und 95°) sind wohl induziert durch ungleiche Li–Br-Abstände, die auf diese Weise einander ähnlicher werden.

Brom zeigt eine $(4+2)$ -Koordination durch die Atome Li2, die grob trigonal prismatisch angeordnet sind (Abb. 8). Mit Blick auf die Li_2O -Struktur wäre dieses Koordinationspolyeder aus einem

Abb. 8. Die verzerrt trigonalprismatische Koordination des Br (Abstände in pm, Schwingungssphäroide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Abb. 9. Die Koordination des Lithiums (Abstände in pm, Schwingungssphäroide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Würfel durch Entfernen von zwei benachbarten Ecken entstanden. Charakteristisch sind vier Li-Br-Abstände, die mit 268 pm etwas kürzer sind als die Summe der Ionenradien (271 pm) neben zwei etwas längeren Li-Br Abständen (278 pm).

Li1 zeigt eine lineare Zweifach-Koordination durch Stickstoff, wie sie auch für Li_3N gefunden wird [18] (Li-N-Abstand in Li_3N 193,7 pm). Li2 ist verzerrt tetraedrisch von N und drei Br-Atomen umgeben (Abb. 9). Innerhalb des annähernd regulären Tetraeders (N-Br- und Br-Br-Abstände zwischen 387 und 413 pm) ist das zentrierende Metallatom zum einen in Richtung des Stickstoffs, zum anderen auf eine der NBr_2 -Dreiecksflächen hin verschoben (Li-Li-Abstoßung).

Li_5NBr_2 ist nach $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ das zweite Lithiumnitridhalogenid, das mittels Neutronenpulverdiffraktion strukturell charakterisiert werden konnte. Mit der gleichen Zielsetzung sind weitere Experimente im System $\text{Li}_{3-2x}\text{N}_{1-x}\text{Br}_x$ geplant, etwa an Li_6NBr_3 oder an einer weiteren, bisher nur als Nebenprodukt erhaltenen Phase.

Das Neutronenpulverexperiment wurde im Rahmen des Berlin Neutron Scattering Center BENSCH am Flat-Cone- und Pulverdiffraktometer E2 durchgeführt. E2 wird vom BMFT finanziell unterstützt.

Dank

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. K. Seppelt für die freundliche Unterstützung.

- [1] H. Sattlegger, H. Hahn, *Naturwissenschaften* **51**, 534 (1964).
- [2] H. Sattlegger, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **379**, 293 (1970).
- [3] H. Sattlegger, Dissertation, Univ. Würzburg (1964).
- [4] P. Hartwig, W. Weppner, W. Wichelhaus, *Mater. Res. Bul.* **14**, 493 (1979).
- [5] P. Hartwig, W. Weppner, W. Wichelhaus, A. Rabenau, *Solid State Commun.* **30**, 601 (1979).
- [6] P. Hartwig, W. Weppner, W. Wichelhaus, A. Rabenau, *Angew. Chem.* **92**, 72 (1980).
- [7] P. Hartwig, A. Rabenau, W. Weppner, J. Less-Common Metals **80**, 81 (1981).
- [8] R. Marx, *Z. Naturforsch.* **50b**, 1061 (1995).
- [9] M. G. Down, M. J. Haley, P. Hubberstey, R. J. Pulham, A. E. Thunder, *J. Chem. Soc. (Dalton)* **1978**, 1407.
- [10] C. R. Boston, G. P. Smith, *J. Phys. Chem.* **62**, 409 (1958).
- [11] Unveröffentlicht. Das Programm CN13LS wurde von W. I. F. David (ISIS Science Division, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, England) unter Benutzung der Cambridge Crystallography Subroutine Library (CCSL) entwickelt und gestattet die Auswertung von Neutronenpulverdiffraktionsdaten nach der Rietveld oder Pawley Methode.
- [12] Das Programm Fullprof von J. Rodriguez-Carvajal (Institut Laue-Langevin, Grenoble, France) erlaubt die Auswertung von Röntgen- oder Neutronenpulverdiffraktionsdaten nach Rietveld.
- [13] J. W. Visser, Autoindizierprogramm ITO V.13 Technisch physikalischer Dienst, P. O. Box 155, Delft, Niederlande (1988).
- [14] G. S. Pawley, *J. Appl. Cryst.* **14**, 357 (1981).
- [15] W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Leipzig (1934).
- [16] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- [17] W. J. Duffin, E. Parthe, J. T. Norton, *Acta Crystallogr.* **17**, 450 (1964).
- [18] A. Rabenau, H. Schulz, *J. Less-Common Metals* **50**, 155 (1976).