

# Synthese und Kristallstruktur von $\text{Gd}_2\text{NCl}_3$

Synthesis and Crystal Structure of  $\text{Gd}_2\text{NCl}_3$

Ulrich Schwanitz-Schüller und Arndt Simon\*

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Z. Naturforsch. **40b**, 705–709 (1985); eingegangen am 31. Oktober 1984

Rare Earth Nitride Chloride, Synthesis, Crystal Structure

The new compound  $\text{Gd}_2\text{NCl}_3$  is formed from  $\text{GdCl}_3$  with Gd and  $\text{N}_2$  as well as from  $\text{GdCl}_3$  with GdN (at 1020 K). The crystal structure contains  $\text{NGd}_4$  tetrahedra, which are linked via opposite edges to form infinite chains (Orthorhombic, Pbcn;  $a = 1301.7(1)$ ,  $b = 673.10(6)$ ,  $c = 614.03(7)$  pm;  $R = 0.031$  for 578 independent reflections). The formal analogy with structures containing condensed clusters, e.g.  $\text{Gd}_2\text{Cl}_3$ , is discussed.

## 1. Einleitung

In der Literatur sind bisher nur wenige Nitridhalogenide beschrieben worden. Bei den Hauptgruppenmetallen kennt man nur  $\text{Mg}_3\text{NF}_3$  [1] und  $\text{Mg}_2\text{NF}$  [2], die in NaCl-(Defekt-)Varianten kristallisieren.

Juza und Mitarbeiter beschreiben Nitridhalogenide der Übergangsmetalle Ti, Zr, Th, U [3–7], die sämtlich die Formel  $\text{MNX}$  (X meist Cl, Br) besitzen und im BiOCl- oder FeOCl-Typ kristallisieren. Darüber hinaus existiert noch ein molekular aufgebautes  $\text{MoNCl}_3$  [8], das gewellte Mo–N-Achtringe enthält.

Als einziges Nitridhalogenid der Seltenerdmetalle ist bisher das  $\text{LaN}_x\text{F}_{3-3x}$  [9] mit  $\text{CaF}_2$ -Struktur bekannt. Ferner handelt es sich bei der mehrfach als  $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}$  beschriebenen Verbindung [10, 11] wahrscheinlich um  $\text{Sc}_7\text{NCl}_{12}$  [12].

Im Zusammenhang mit Arbeiten an Carbidhalogeniden des Gadoliniums [13–16] stellt sich die Frage, ob in diesen Verbindungen Kohlenstoff durch Stickstoff ersetzt werden kann und in welcher Weise dieser dann in den Kristall eingebaut wird.

Im folgenden berichten wir über das erste stöchiometrisch aufgebaute Nitridhalogenid des Gadoliniums,  $\text{Gd}_2\text{NCl}_3$ .

## 2. Experimentelle Angaben

### 2.1. Präparation

$\text{Gd}_2\text{NCl}_3$  entsteht bei der Reaktion von  $\text{GdCl}_3$  mit Gd und Stickstoff ebenso wie bei der Reaktion von  $\text{GdCl}_3$  mit GdN.

### 2.1.1. Ausgangsmaterialien

Wasserfreie Seltenerdtrihalogenide können aus dem Sesquioxid und Ammoniumhalogenid dargestellt werden [17]. Nach



erhält man die entsprechenden Trihalogenide [18]. Dazu wird  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (99,99%, Fa. Kelpin) mit dem dreifachen Überschuß an Ammoniumchlorid versetzt und im Argonstrom erhitzt. Das freiwerdende Reaktionswasser wird vom Schutzgas mitgeführt, womit die Bildung von unerwünschtem GdOCl unterdrückt wird. Die Reaktionstemperatur wird schrittweise auf 520 K gesteigert und vier Stunden bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wird der Überschuß an Ammoniumhalogenid bei 700 K im Vakuum abgezogen; das Rohprodukt fällt dabei als feiner Staub an. Zur weiteren Reinigung wird es in Tantalgefäßen sublimiert. Die Temperatur wird dabei auf 1250 K – entsprechend einem Dampfdruck des  $\text{GdCl}_3$  von ca. 2 Torr [19] – eingestellt. Hierbei erhält man klare, grobkristalline Produkte, die in dieser Form zur Reaktion eingesetzt werden.

Bei Umsetzung von Gadolinium mit Stickstoff auch bei hohen Temperaturen erhält man kein stöchiometrisches Nitrid GdN [20]. Der Stickstoffgehalt kann dabei nicht mit Hilfe von Röntgenaufnahmen überprüft werden, da sich die Gitterkonstante eines  $\text{GdN}_x$  in weiten Bereichen von  $x$  nicht meßbar ändert. Ein Produkt, das durch Reaktion von 2 g Gd-Stücken (Fa. Matthey, 99,99%) mit langsam strömendem Stickstoff (99,996%, gereinigt durch Molekularsieb und Oxysorb-Katalysator) bei 1400 K entstanden ist, erweist sich nach einer Analyse als  $\text{GdN}_{0,86}$ . Durch weitere Steigerung der Reaktionstemperatur auf 1600 K kann der Unterschub verringert werden. Zusätzlich wird das Produkt einer ersten Umsetzung nach 12 h Reaktionsdauer gemörsert und nochmals auf 1600 K im Stickstoffstrom erhitzt. Dieses Verfahren ergibt Produkte mit weniger als 2% Stickstoffunterschub [20].

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Simon.

### 2.1.2. Darstellung von $\text{Gd}_2\text{NCl}_3$

Bei ersten Versuchen werden offene Tantaltiegel mit äquimolaren Gemengen von Gd und  $\text{GdCl}_3$  beschickt, die Tantaltiegel werden ihrerseits in Ampullen aus Quarzglas gebracht. Die Ampullen werden mit hochreinem Stickstoffgas geflutet und anschließend abgeschmolzen, so daß bei einem typischen Ampullenvolumen von 15–20 cm<sup>3</sup> der Innendruck bei Raumtemperatur etwa eine Atmosphäre beträgt. Beim Erhitzen auf 1020 K steigt dann der Innendruck auf ca. 3–4 atm. Bei dieser Temperatur wird die Ampulle eine Woche lang gehalten, anschließend abgekühlt und geöffnet. Der Schmelzkuchen enthält kleine Anteile  $\text{Gd}_2\text{NCl}_3$  neben unreaktiertem Gd und  $\text{GdCl}_3$ . Die so dargestellte Verbindung kristallisiert in hellen Nadeln, die auf mechanischen Druck aufplatzen. Die Kristalle sind gegen Feuchtigkeit empfindlich und zersetzen sich bei Einwirkung von Wasser unter Bildung von  $\text{NH}_3$ .

Setzt man statt des Metalls das Nitrid ein, so erhält man bei Einwaage stöchiometrischer Mengen vollständigen Umsatz zu  $\text{Gd}_2\text{NCl}_3$ :

0,25 g GdN werden mit 0,38 g  $\text{GdCl}_3$  im offenen Tantaltiegel in eine Quarzglas-Ampulle gebracht, die mit Stickstoff geflutet und abgeschmolzen wird. Bei ausreichendem Volumen der Quarzglas-Ampulle (ca. 20 cm<sup>3</sup>) wird auf diese Weise genügend Stickstoffgas eingeschlossen, um den unvermeidlichen Unterschuß an Stickstoff im GdN auszugleichen. Die Ampulle wird auf 1020 K erhitzt und vier bis fünf Tage bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen erhält man außerordentlich harte, schwer zerkleinerbare und kompakte Schmelzkuchen. Auf Röntgenpulveraufnahmen dieser Produkte treten nur die Linien des  $\text{Gd}_2\text{NCl}_3$  auf, bei Untersuchungen zum Magnetismus werden jedoch Verunreinigungen

durch kleine Anteile (0,3 bis 1,0%)  $\text{GdCl}_3$ , GdN oder Gd gefunden.

### 2.2. Analytische Charakterisierung

Eine Analyse, die nach Verbrennung von etwa 12 mg Substanz in  $\text{O}_2$  unter Zusatz von  $\text{V}_2\text{O}_5$  durchgeführt wird, ergibt folgendes Ergebnis (berechnete Werte in Klammern): Gd 73,7% (72,3%), Cl 23,2% (24,5%), N 3,2% (3,22%), Summe 100,1%. Dies entspricht einer chemischen Zusammensetzung von  $\text{Gd}_{2,05}\text{N}_{1,00}\text{Cl}_{2,86}$ . Die Abweichungen von der oben angegebenen Formel erklären sich durch den Einschluß von überschüssigem Gd bzw. GdN.

### 2.3. Röntgenographische Strukturuntersuchung

Polykristalline Proben werden nach der modifizierten Guinier-Technik [21] untersucht ( $\text{CuK}\alpha_1$ , Si als Standard).

Zur Strukturbestimmung werden Einkristalle unter Argon-Schutzgas ausgesucht und in Glaskapillaren eingeschmolzen. Bei der Datensammlung werden auf einem Vierkreisdiffraktometer ( $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Pl. Fa. Syntex) im  $\omega$ -scan-Verfahren 759 Reflexe gemessen, die zu 578 symmetrieunabhängigen Reflexen mit  $I > 3\sigma(I)$  gemittelt werden. Die Reflexintensitäten werden empirisch ( $\psi$ -scan-Verfahren, XEMP des SHELXTL-Systems, mit dem auch die Verfeinerungsrechnungen durchgeführt werden [22]) auf Absorptionsverfälschungen korrigiert.

Mit Hilfe von Patterson-Synthesen können die Metallatome lokalisiert werden, sukzessive Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen führen zu den Lagen der Chlor- und Stickstoffatome. Die Verfeinerung der Parameter konvergiert ohne weitere Korrekturen auf  $R = 0,031$ . Die zugehörigen kristallographischen Daten sowie die interatomaren Abstände sind in Tab. I bzw. Tab. II zusammengestellt.

Tab. I. Kristallographische Daten für  $\text{Gd}_2\text{NCl}_3$  (Standardabweichungen der letzten Stellen in Klammern). Orthorhombisch: Raumgruppe  $Pbcn$  (No. 60). Gitterkonstanten (28 Reflexe einer Pulveraufnahme):  $a = 1301,7(1)$  pm;  $b = 673,10(6)$  pm;  $c = 614,03(7)$  pm.

| Atom  | $x$            | $y$            | $z$            | $U_{11}$       | $U_{22}$       | $U_{33}$       | $U_{12}$        | $U_{13}$       | $U_{23}$        |
|-------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| Gd    | 0,09216<br>(4) | 0,17355<br>(8) | 0,00720<br>(9) | 0,0094<br>(2)  | 0,0139<br>(3)  | 0,0121<br>(3)  | −0,0016<br>(2)  | −0,0001<br>(2) | 0,0001<br>(2)   |
| Cl(1) | 0,0            | 0,4973<br>(7)  | 0,25           | 0,0337<br>(20) | 0,0187<br>(17) | 0,0141<br>(18) | 0,0             | 0,0002<br>(17) | 0,0             |
| Cl(2) | 0,2783<br>(2)  | 0,3644<br>(5)  | −0,1099<br>(5) | 0,0194<br>(13) | 0,0261<br>(14) | 0,0230<br>(14) | −0,0090<br>(12) | 0,0069<br>(11) | −0,0046<br>(12) |
| N     | 0,0            | −0,012<br>(2)  | 0,25           | 0,0093<br>(50) | 0,0115<br>(55) | 0,0095<br>(58) | 0,0             | 0,0014<br>(14) | 0,0             |

$R$  (konventionell definiert): 0,031. Für den Temperaturfaktor gilt:  
 $\exp(-2\pi^2(U_{11} \cdot h^2 \cdot a^{*2} + U_{22} \cdot k^2 \cdot b^{*2} + U_{33} \cdot l^2 \cdot c^{*2} + 2 \cdot (U_{12} \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* + U_{13} \cdot h \cdot l \cdot a^* \cdot c^* + U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*)))$ .

Tab. II. Interatomare Abstände (pm) in  $\text{Gd}_2\text{NCl}_3$  (Standardabweichungen in Klammern).

|             |              |             |             |
|-------------|--------------|-------------|-------------|
| Gd–Gd       | 335,0(1)     | Gd–Cl(1)    | 290,1(4)    |
|             | 382,7(1)     |             | 297,3(4)    |
|             | 2× 385,80(7) | Gd–Cl(2)    | 277,3(3)    |
|             | 396,7(1)     |             | 283,5(3)    |
| Gd–N        | 226,2(6)     |             | 290,5(3)    |
|             | 228,5(7)     |             |             |
| Cl(1)–Cl(1) | 2× 307,03(4) | Cl(2)–Cl(2) | 2× 344,5(1) |
|             |              |             | 2× 351,3(3) |
| Cl(1)–Cl(2) | 2× 383,8(3)  |             | 2× 357,2(3) |
|             | 2× 387,3(4)  |             |             |

$F_o/F_c$ -Tabellen stehen auf Anforderung (A. S.) zur Verfügung.

### 3. Strukturdiskussion

Die erstmals dargestellte Verbindung  $\text{Gd}_2\text{NCl}_3$  stellt einen neuen Strukturtyp dar, von dem bisher auch der Antityp nicht bekannt ist. In ihm sind die Metallatome tetraedrisch um die Stickstoffatome angeordnet, die Tetraeder sind ihrerseits über *trans*-ständige Kanten zu unendlichen Ketten verknüpft. Die umgebenden Halogenatome liegen über den Kanten der Tetraeder. Abb. 1 zeigt eine Projektion auf die *a-b*-Ebene, in Abb. 2 ist ein Ausschnitt aus der Struktur perspektivisch dargestellt.

Die tetraedrische Anordnung der Metallatome ist dabei durch Verbindungslinien graphisch hervorgehoben, ohne daß diese Metall-Metall-Bindungen darstellen sollen. Vielmehr ergibt sich bei dieser Betrachtungsweise ein lediglich formaler Zusammen-

hang zu den Strukturen, die sich im Konzept kondensierter Cluster beschreiben lassen. Analog zur Schreibweise für oktaedrische Baugruppen [24] kann man auch hier die Halogenatome über den Tetraederkanten als  $\text{X}^i$ , die Atome über den Tetraeder- spitzen als  $\text{X}^a$ , verknüpfende Halogenatome als  $\text{X}^{i-i}$  bzw.  $\text{X}^{i-a}$  bezeichnen. Das Bauprinzip läßt sich dann als



beschreiben.

Die Tetraeder aus Metallatomen sind längs der Kettenrichtung deutlich aufgeweitet. So beträgt der Gd–Gd-Abstand längs der verknüpfenden Kante 335,0 pm, in Richtung der Ketten dagegen 382,7–396,7 pm. Der Mittelwert aller Abstände liegt bei 370,2 pm und ist damit vergleichbar zum  $\text{Gd}_2\text{Cl}_3$  (Mittelwert 371,5 pm [25]). Die Aufweitung der Ketten längs [001] ist die Reaktion auf einen Zwang, der offensichtlich vor allem von den umgebenden Halogenatomen ausgeht: In einem Strang regulärer Tetraeder mit Halogenatomen über den Kanten der Tetraeder bilden die Halogenatome lineare Ketten parallel zu der Tetraederkette. Die Tetraederkanten liegen im Winkel von  $45^\circ$  zur Kettenrichtung. Daraus erhält man eine Beziehung zwischen Metall-Metall- und Halogen-Halogen-Abstand: Bei einer Kantenlänge  $d$  des Tetraeders beträgt der Interhalogenabstand  $1/\sqrt{2} \cdot d$ , bei gegebener Kantenlänge  $d = 370$  pm ergibt sich für die vollkommen reguläre Anordnung ein Interhalogenabstand von nur 262 pm. In Seltenerdhalogeniden werden dagegen Chlor-Chlor-Abstände zwischen *ca.* 320

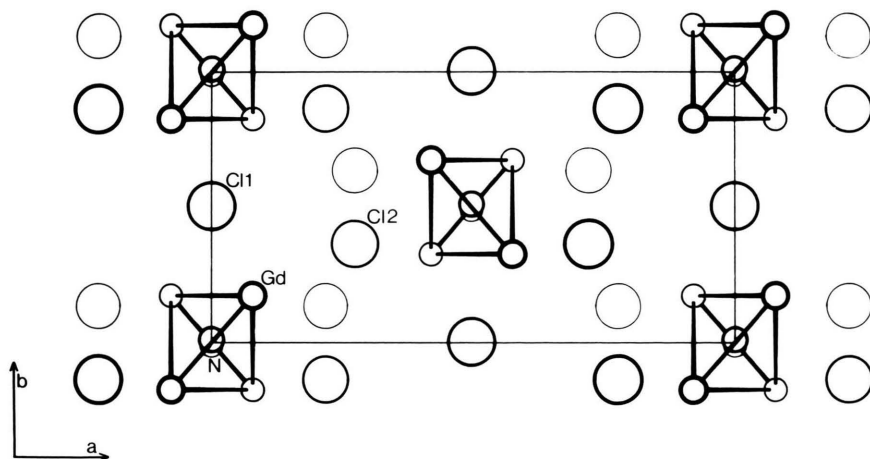


Abb. 1. Projektion der Struktur von  $\text{Gd}_2\text{NCl}_3$  auf (001).

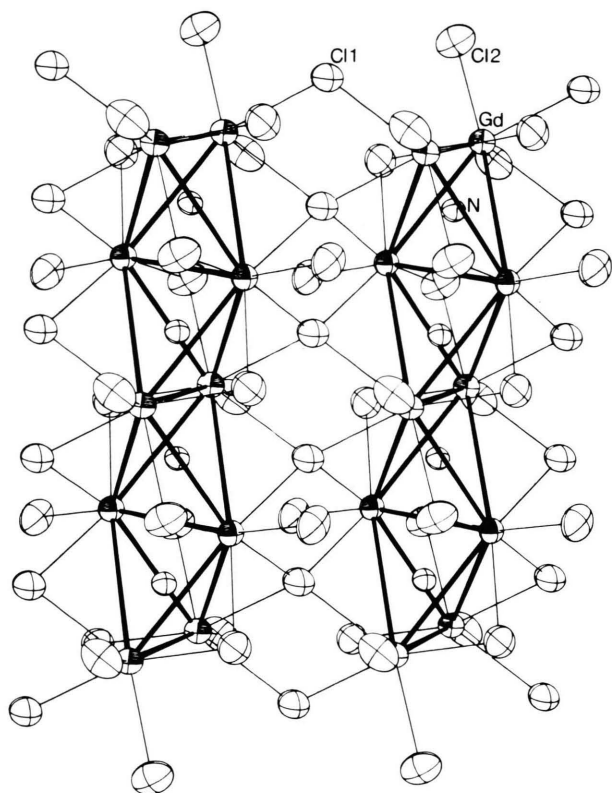


Abb. 2. Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{Gd}_2\text{NCl}_3$ , Tetraederstränge sind hervorgehoben.

und 390 pm gefunden. Dies macht deutlich, daß ein starker Zwang zur Streckung der Kette einerseits sowie zur Verzerrung der Halogenumgebung andererseits besteht.

Beides wird hier gefunden: die Chloratome der Lage Cl(2) weichen seitlich aus der linearen Kette aus, dies führt zu einer zickzack-förmigen Anordnung. Im Gegensatz dazu befinden sich die Atome der Lage Cl(1) zwischen zwei Tetraedersträngen; jedes Ausweichen ergäbe stark verkürzte Metall-Halogen-Abstände. Hier kann nur die Tetraederkette durch Aufweitung nachgeben. Dieses Zusammenspiel manifestiert sich in den verlängerten Gd–Gd-Abständen und verkürzten Cl–Cl-Abständen längs und parallel zu der Tetraederkette. Darüber hinaus unterstützen auch abstoßende Coulomb-Kräfte zwischen den Stickstoffatomen einerseits sowie den Metallatomen andererseits die Kettendehnung. Senkrecht zu den Ketten gibt es keine vergleichbaren Abstoßungen zwischen Chloratomen.

Im Gegensatz zu vielen anderen Seltenerd-Clusterverbindungen läßt sich die hier aufgefundene Struktur nicht auf eine dichte Packung der Anionen zurückführen. In der Projektion erkennt man zwar gewellte Schichten von Atomen der Lage Cl(2), dazwischen liegen jedoch die Atome der Lage Cl(1) und N, die ein exakt rechtwinkliges Netz bilden, das keine Ähnlichkeit zu der trigonalen Anordnung dichter Schichten hat.

Überträgt man die früher entwickelten Vorstellungen zur Bindung des Kohlenstoffs in Carbidhalogeniden [13], insbesondere die vereinfachten MO-Betrachtungen für eine  $\text{C}_2^{n-}$ -Gruppe auf eine  $\text{N}_2^{n-}$ -Gruppe, so genügen im zweiten Fall 6 Elektronen zur Besetzung aller antibindenden Molekülorbitale und damit zur Spaltung der N–N-Bindung. In der ionischen Formulierung (bezogen auf zwei N-Atome) stellt das Gerüst exakt diese 6 Elektronen zur Verfügung; im  $\text{Gd}_2\text{NCl}_3$  ist demnach eine  $\text{N}_2$ -Gruppierung nicht existenzfähig. Bisher gibt es keine Anzeichen für die Existenz von Halogenidpernitriden.

Die voranstehende Elektronenbilanz steht im Einklang mit der Formulierung ausschließlich salzartiger Bindungen entsprechend der Schreibweise  $(\text{Gd}^{3+})_2\text{N}^{3-}(\text{Cl}^-)_3$ . Dies steht wiederum im Einklang mit der Durchsichtigkeit und Farblosigkeit der Verbindung. Metall-Metall-Bindungen liegen (trotz der suggestiven Darstellung in Abb. 1 und 2) nicht vor. Dabei ist bemerkenswert, daß im  $\text{Gd}_2\text{Cl}_3$  (Oktaederkette mit M–M-Bindungen [26]) und im  $\text{Gd}_2\text{NCl}_3$  (Tetraederkette ohne M–M-Bindungen) nahezu identische Metall-Metall-Abstände gefunden werden.

In der ionischen Formulierung  $(\text{Gd}^{3+})_2\text{N}^{3-}(\text{Cl}^-)_3$  gewinnt man eine einfache Deutung für den Aufbau der Verbindung. Danach ordnen sich im Kristall die Kationen tetraedisch um die hochgeladenen  $\text{N}^{3-}$ -Anionen an. Die Verknüpfung dieser Baueinheit zu Ketten wird von dem Zahlenverhältnis der Ionen zueinander bestimmt. Die aufgefundene Anordnung reduziert einerseits das Verhältnis der Gd-Atome zu N-Atomen auf 2:1 und läßt andererseits genügend Raum für 3 Cl-Atome je N-Atom.

Wie bereits erwähnt, kristallisieren viele Nitridhalogenide von Übergangsmetallen im BiOCl- oder FeOCl-Typ. Dort treten Schichten auf, in denen die N-Atome tetraedisch von den Metallatomen umgeben und die Tetraeder entsprechend  $\text{NM}_{4/4}$  kantenverknüpft sind. Diese Schichten sind ihrerseits durch Halogendoppelschichten voneinander getrennt. Im  $\text{Gd}_2\text{NCl}_3$  liegt eine eindimensionale Kantenverknüp-

fung der Tetraeder gemäß  $\text{NM}_{4/2}$  vor. Damit ergibt sich zwischen dem  $\text{BiOCl}$ -( $\text{FeOCl}$ -)Typ und dem  $\text{Gd}_2\text{NCl}_3$ -Typ eine ähnliche Beziehung wie zwischen

den Verbindungen mit  $\text{ZrCl}$ -( $\text{ZrBr}$ -)Struktur [27] und  $\text{Gd}_2\text{Cl}_3$ , in denen (leere) Metalloctaeder zwei- bzw. eindimensional kantenverknüpft vorliegen.

- 
- [1] S. Andersson, *Acta Crystallogr.* **B25**, 1009 (1969).  
[2] S. Anderson, *J. Solid State Chem.* **1**, 306 (1970).  
[3] R. Juza und W. Klose, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **327**, 207 (1964).  
[4] R. Juza und J. Heners, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **332**, 159 (1964).  
[5] R. Juza und H. Friedrichsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **332**, 173 (1964).  
[6] R. Juza und R. Sievers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **363**, 258 (1968).  
[7] R. Juza und W. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **366**, 43 (1969).  
[8] J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **375**, 238 (1970).  
[9] B. Tanguy, M. Pezat, J. Portier und P. Hagenmüller, *Mat. Res. Bull.* **6**, 57 (1971).  
[10] J. D. Corbett, R. L. Daake, K. R. Poeppelmeier und D. H. Guthrie, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 652 (1978).  
[11] J. D. Corbett, K. R. Poeppelmeier und R. L. Daake, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **491**, 51 (1982).  
[12] S.-J. Hwu, J. D. Corbett und K. R. Poeppelmeier, *J. Solid State Chem.*, im Druck (1984).  
[13] A. Simon, E. Warkentin und R. Masse, *Angew. Chem.* **93**, 1071 (1981).  
[14] E. Warkentin, R. Masse und A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **491**, 323 (1982).  
[15] A. Simon und E. Warkentin, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **497**, 79 (1983).  
[16] E. Warkentin und A. Simon, *Rev. Chim. Min.* **20**, 488 (1983).  
[17] M. D. Taylor und C. P. Carter, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 387 (1962).  
[18] G. Meyer und P. Ax, *Mat. Res. Bull.* **17**, 1447 (1982).  
[19] D. E. Fox und F. K. Fong, *J. Cryst. Growth* **20**, 233 (1962).  
[20] M. D. Lyntaya und A. B. Goucharuk, *Zh. Prikl. Khim.* **44**, 1410 (1971).  
[21] A. Simon, *J. Appl. Cryst.* **3**, 11 (1970).  
[22] G. M. Sheldrick, unveröffentlicht (1981).  
[23] A. Simon, *Angew. Chem.* **93**, 23 (1981).  
[24] H. Schäfer und H. G. v. Schnering, *Angew. Chem.* **76**, 883 (1964).  
[25] A. Simon, N. Holzer und H. Mattausch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **456**, 207 (1979).  
[26] J. E. Mee und J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **4**, 88 (1965).  
[27] H. Mattausch, A. Simon, N. Holzer und R. Eger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **466**, 7 (1980).