

Über ein Mangan-Quecksilber-Nitrid mit Perowskitstruktur

Von

P. Ettmayer

Aus dem Institut für chem. Technologie anorganischer Stoffe
der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 6. April 1967)

Bei der Umsetzung von Manganamalgam mit Ammoniak wurde die Bildung eines Mangan-Quecksilber-Nitrids mit kubischer Perowskitstruktur beobachtet. Das Nitrid besitzt die Zusammensetzung $\text{Mn}_{3+x}\text{Hg}_{1-x}\text{N}$ mit einem ausgeprägten Homogenitätsbereich. Für $x = 0,10$ beträgt die Gitterkonstante $a = 4,069 \text{ \AA}$.

A complex nitride with a perovskite-type structure has been prepared by reacting ammonia with manganese amalgam. The composition was found to be $\text{Mn}_{3+x}\text{Hg}_{1-x}\text{N}$ with an appreciable range of homogeneity. At the composition for $x = 0,10$ the lattice parameter is $a = 4,069 \text{ \AA}$.

Bei der Umsetzung von Manganamalgam mit Ammoniak unterhalb 350°C wird die Bildung eines ternären Mangan-Quecksilber-Nitrids beobachtet. Dieses Nitrid besitzt Perowskitstruktur und ist identisch mit einem schon früher von *Lihl, Ettmayer* und *Kutzelnigg*¹ beschriebenen ternären Nitrid, über dessen Struktur damals jedoch keine näheren Angaben gemacht wurden.

Je nach Darstellungsbedingungen können Produkte verschiedener Zusammensetzung und verschiedener Gitterkonstante erhalten werden. Allerdings ist eine eindeutige Zuordnung zwischen Zusammensetzung und Gitterkonstante schwierig, da es bisher nicht gelungen ist, vollständig homogene Produkte zu erhalten. In den Beugungsaufnahmen gibt sich stets die Gegenwart einer zweiten Phase durch eine Reihe schwacher, in wechselnder Intensität auftretender Beugungslinien zu erkennen. Diese schwachen Beugungslinien lassen sich kubisch mit $a = 8,91 \text{ \AA}$ indizieren

¹ *F. Lihl, P. Ettmayer* und *A. Kutzelnigg*, *Z. Metallkde.* **53**, 715 (1962).

und stimmen in Lage und Intensität mit den Beugungslinien von α -Mangan überein.

Trotz der nicht vollständigen Homogenität der Proben kann vermutet werden, daß der Homogenitätsbereich des Perowskitnitrids $Mn_{3+x}Hg_{1-x}N$ von $x = 0,10$ bis zu etwa $x = 0,30$ reicht. Der Gitterparameter für $x = 0,10$ wurde zu $4,069 \text{ \AA}$ bestimmt, der höchste beobachtete Wert liegt bei $a = 4,078 \text{ \AA}$ für $x = 0,25$ bis $0,30$.

In ihrem Bauprinzip reiht sich die Verbindung in die Reihe der Perowskitnitride bzw. -carbide ein, von denen bereits eine große Zahl von Vertretern bekannt ist, s. a. *H. Nowotny*². In üblicher Darstellung des Perowskitgitters ist das Stickstoffatom im Zentrum der Elementarzelle von sechs Manganatomen oktaedrisch umgeben. In den Eckpunkten der Elementarzelle sitzen die Quecksilberatome. Um dem beobachteten Homogenitätsbereich gerecht zu werden, muß eine teilweise ungeordnete Ersetzung der Quecksilberatome durch Manganatome angenommen werden. Nur so lassen sich beobachtete und berechnete Intensitäten der Pulveraufnahmen miteinander in Einklang bringen (Tab. 1). Daß die

Tabelle 1

Beugungsdiagramm des Mangan-Quecksilber-Nitrids $Mn_{3+x}Hg_{1-x}N$
 $x = 0,10$, $a = 4,069 \text{ \AA}$, Cu-K α -Strahlung

<i>hkl</i>	$\sin^2 \theta \cdot 10^2$ beob.	$\sin^2 \theta \cdot 10^2$ ber.	Intens. beob.	Intens. ber.
(100)	35,96	35,89	34	32,8
(110)	71,87	71,79	42	45,4
(111)	107,61	107,68	100	100,0
(200)	143,37	143,57	55	56,1
(210)	179,28	179,46	20	16,9
(211)	215,36	215,36	17	18,2
(220)	286,32	287,14	33	34,9
(300)	322,45	323,04	12	8,9
(221)				
(310)	358,83	358,93	8	8,1
(311)	393,49	394,82	35	36,1
(222)	428,69	430,72	12	11,7
(320)	466,09	466,61	4	4,4
(321)	501,74	502,50	10	10,6
(400)	573,92	574,29	8	6,2
(410)	609,07	610,18	6	7,4
(322)				
(330)	644,52	646,07	9	7,0
(411)				
(331)	679,18	681,97	22	21,3
(420)	716,04	717,86	24	24,1

² *H. Nowotny*, Berg- u. Hüttenmänn. Mh. **110**, 171 (1965).

Zusammensetzung der Verbindung nicht genau der Formel T_3BX ($T =$ Übergangsmetall-, $B = B$ -Metall-, $X =$ Nichtmetallatom) entspricht, findet Parallelen in analog gebauten Nitriden Fe_3GaN ; Fe_3InN und anderen mehr³.

Da bei Verwendung von Ammoniak als Nitridierungsmittel stets die Gefahr besteht, daß Wasserstoff in das Gitter eingebaut wird, wurde auch der Wasserstoffgehalt des ternären Nitrids bestimmt. Die Analysenwerte lagen unter 0,05 Gew% = 3,0 at% Wasserstoff, eine Stabilisierung des Perowskitgitters durch Wasserstoff kann also ausgeschlossen werden.

Eine weitere Untersuchung der Bildungsbedingungen ergab, daß die ternäre Phase nur dann auftritt, wenn Manganamalgam mit Ammoniak oder Ammoniak—Wasserstoffmischungen mit mindestens 10 Vol% NH_3 bei 300° C umgesetzt wird. Stickstoff von Normaldruck führt bei sonst gleichen Bedingungen nur zur binären Phase Mn_5N_2 . Da der äquivalente Stickstoffdruck eines strömenden Ammoniak—Wasserstoffgemisches bei 300° C rund 5 at beträgt, muß angenommen werden, daß auch der Stickstoffgleichgewichtsdruck über der ternären Verbindung bei 300° C mehr als 1 at Stickstoff beträgt. Dies steht in Übereinstimmung mit der Ansicht *Stadelmaiers*³, daß durch den Einbau des B -Metallatoms (Hg) die Bindung zwischen T -Metall (Mn) und Nichtmetall (N) gelockert wird.

Bei der Umsetzung von Amalgamen der Metalle Fe, Co, Ni, Cr, Ti, U mit Ammoniak konnte eine Komplexnitridbildung nicht beobachtet werden.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danke ich für die sehr fördernde Diskussion dieser Arbeit.

³ *H. H. Stadelmaier* und *A. C. Fraker*, *Z. Metallkde.* **53**, 48 (1962).