

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

---

Gegründet 1892

## Redaktion

G. Fritz  
Karlsruhe

W. Hanke  
Berlin

R. Hoppe  
Gießen

## Wissenschaftlicher Beirat

M. Baudler, Köln  
G. Becker, Stuttgart  
J. D. Corbett, Ames/Iowa  
K. Dehnicke, Marburg  
H.-H. Emons, Berlin  
D. Fenske, Karlsruhe  
E. Fluck, Frankfurt/M.  
N. N. Greenwood, Leeds

P. Hagenmuller, Bordeaux  
E. Hoyer, Leipzig  
K. Issleib, Halle/S.  
H. Jacobs, Dortmund  
M. Jansen, Bonn  
Hk. Müller-Buschbaum, Kiel  
H. Oppermann, Dresden

H. W. Roesky, Göttingen  
H. G. v. Schnering, Stuttgart  
K. Seppelt, Berlin  
A. Simon, Stuttgart  
K.-H. Thiele, Merseburg  
E. Uhlig, Jena  
K. Wieghardt, Bochum  
W. Wieker, Berlin



Johann Ambrosius Barth Leipzig · Heidelberg

Hüthig Verlagsgemeinschaft

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 610 April 1992 S. 1–168

## Inhalt

E. Vielhaber, R. Hoppe (Gießen): Über Perrhenate. 3. Zum Aufbau des Mesoperrhenates $\text{Na}_3[\text{ReO}_5]$ . . . . .	7
B. Jung, G. Meyer (Hannover): Synthese, Kristallstruktur und thermischer Abbau von $\text{Cs}_{1,5}[\text{Re}_3\text{I}_3\text{Cl}_{7,5}(\text{H}_2\text{O})_{1,5}]$ . . . . .	15
E. Manek, G. Meyer (Hannover): $\text{Cs}_4[\text{La}(\text{NO}_3)_6](\text{NO}_3) \cdot \text{HNO}_3$ : Das erste Salpetersäureaddukt eines ternären Alkali-Lanthanidnitrats . . . . .	20
C. Michaelis, Hj. Mattausch, A. Simon (Stuttgart): $\text{LnHal}_2\text{H}_n$ — Neue Phasen in den ternären Systemen Ln/Hal/H. II.: Präparation . . . . .	23
W. Müller, M. Jansen (Bonn): $\text{A}_4\text{N}_2\text{O}_5$ (A = Na, K), neue Oxidnitrite der Alkalimetalle und eine Bemerkung zum quasi-binären System $\text{K}_3\text{NO}_3/\text{K}_3\text{OBr}$ . . . . .	28
G. Fritz, H. Rothmann, E. Matern (Karlsruhe): Die Phosphide $\text{LiR}_2\text{P}_7$ , $\text{Li}_2\text{RP}_7$ (R = $\text{Me}_3\text{Si}$ , Et, iPr, iBu) und alkyliert-silylierte Heptaphosphane(3) . . . . .	33
K. Brodersen, J. Hofmann (Erlangen): Quecksilberverbindungen mit Cyancarbanionen. II. Synthese und Kristallstruktur von Diquecksilber(I)-bis(1,1,3,3-tetracyanpropenid) . . . . .	46
G. Fritz, B. Mayer (Karlsruhe): Komplexchemie P-reicher Phosphane und Silylphosphane. VII. Carbonylkomplexe des Heptaphosphans(3) $\text{iPr}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{P}_7$ . . . . .	51
M. Lerch, W. Laqua (Gießen): Beiträge zu den Eigenschaften von Titanaten mit Ilmenitstruktur. II. Zur Thermodynamik und elektrischen Leitfähigkeit von $\text{NiTiO}_3$ und anderen oxidischen Phasen mit Ilmenitstruktur . . . . .	57
Th. Bremm, M. Jansen (Bonn): Verfeinerung der Kristallstruktur von $\text{K}_2\text{O}_2$ . . . . .	64
N. Ruchaud, J. Grannec, P. Gravereau, P. Nuñez, A. Tressaud, W. Massa, G. Frenzen, D. Babel (Talence/France, Marburg): Copper Weberites: Crystal Structure and Magnetic Investigation of $\text{Na}_2\text{CuGaF}_7$ and $\text{Na}_2\text{CuInF}_7$ . . . . .	67
P. Jutzi, S. Opiela (Bielefeld): Synthese und Eigenschaften Pentamethylcyclopentadienyl-substituierter PPC- bzw. AsPC-Dreiring-Systeme . . . . .	75
J. Bill, R. Riedel, G. Passing (Stuttgart): Amin-Borane als Precusoren für Borcarbidnitrid . . . . .	83
G. Demazeau, S. H. Byeon, J. H. Choy, P. Hagenmuller (Talence/France, Seoul/Korea): Influence des Liaisons Chimiques sur la Transition Spin Faible $\rightarrow$ Spin Fort du Cobalt(III) ( $3d^6$ ) au sein D'Oxydes de Type $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . . . . .	91
M. Jansen, S. Rings, H. P. Baldus (Bonn): Darstellung und Kristallstruktur von Tetrakis(pentafluorphenylamino)silan . . . . .	99

- C. Schneidersmann, R. Hoppe (Gießen): Neue Alkalioxoarsenate(V). Zur Kenntnis von  $\text{Rb}_2\text{Li}[\text{AsO}_4]$  und  $\text{Cs}_2\text{Li}[\text{AsO}_4]$  ..... 103
- St. Vogler, W. Massa, K. Dehnicke (Marburg):  $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})][\text{ReFCl}_3(\text{NO})(\text{CH}_3\text{CN})]$  — Synthese, IR-Spektrum und Kristallstruktur ..... 112
- I. Sens, H. Stenger, U. Müller, K. Dehnicke (Marburg): Die Kristallstruktur von  $[\text{MoO}_2\text{F}_2(2,2'\text{-Bipyridyl})]$  ..... 117
- W. Schnick, J. Lücke (Bonn): Darstellung, Kristallstruktur und IR-spektroskopische Untersuchung von Phosphor(V)-nitridimid,  $\text{HPN}_2$  ..... 121
- A. Zschunke, C. Mügge, M. v. Löwis, F. Krech, L. Weber, H. Schumann, H. G. Stammler (Berlin, Halle/S., Bielefeld):  $\gamma$ -anti-Effekt an 1-Phosphabicyclo[3.3.1]nonan-Derivaten mit Substituenten am Phosphor. Synthese und Struktur von Pentacarbonyl(1-phosphabicyclo[3.3.1]nonan)chrom ..... 127
- G.-Q. Wu, Z. Tang, Y. Yu, P. Lin, M. Jansen, K. Königstein (Beijing/China, Bonn): A New Type of Divalent Europium Compound  $\text{MEuPO}_4$  ( $\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ), its Synthesis, Crystal Structure, and Properties ..... 135
- M. Jansen, B. Begemann, J. Geb (Bonn): Mischkristallbildung in den Systemen  $\text{As}_2\text{O}_5/\text{SbAsO}_5$  und  $\text{As}_2\text{O}_5/\text{AsPO}_5$ . Bestimmung der spontanen Deformationen und Verfeinerung der Kristallstrukturen der ternären Randsphasen ..... 139
- K. Hensen, H. Rossmann, W. Bensch (Frankfurt/M.): Die Kristallstrukturen von  $\text{Me}_3\text{SiI} \cdot \beta\text{-Picolin}$  und  $\text{Me}_3\text{SiI} \cdot \gamma\text{-Picolin}$ . Vergleich der Lewis-Basen Pyridin,  $\beta\text{-Picolin}$  und  $\gamma\text{-Picolin}$  ..... 145
- B. Bovio, A. Cingolani, F. Bonati (Pavia/Italy, Camerino/Italy): Bis(pyrazol-1-yl)propane as a bulky Ligand: X-ray Crystal Structure Determination of its Adduct with Zinc(II) Chloride ..... 151
- Y. Soneda, M. Inagaki (Sapporo/Japan): Conditions for the Formation of a New Type of Graphite Intercalation Compounds with  $\text{FeCl}_3$  in Chloroform ..... 157
- D. Labahn, S. Brooker, G. M. Sheldrick, H. W. Roesky (Göttingen): Synthese und Kristallstrukturen und monomeren Bis(thiophenolato)metall(II)-Komplexen ..... 163

## Darstellung, Kristallstruktur und IR-spektroskopische Untersuchung von Phosphor(V)-nitrid-imid, $\text{HPN}_2$

W. Schnick\* und J. Lücke

Bonn, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 25. August 1991.

**Inhaltsübersicht.** Reines und feinkristallines Phosphor(V)-nitrid-imid ( $\text{HPN}_2$ ) wurde durch heterogene Ammonolyse von  $\text{P}_3\text{N}_5$  mit gasförmigem  $\text{NH}_3$  ( $T = 580^\circ\text{C}$ ,  $p = 30$  bar, 6d) dargestellt. Die Kristallstruktur von  $\text{HPN}_2$  wurde auf der Basis von Röntgen-Pulverdiffraktometrierdaten mit Hilfe der Rietveld-Methode verfeinert ( $\bar{I}42d$ ,  $a = 461,82(2)$  pm,  $c = 702,04(3)$  pm;  $Z = 4$ ; 41 beobachtete Reflexe,  $17^\circ < 2\theta < 125^\circ$ ;  $\text{Cu-K}\alpha_1$ ,

Germanium-Monochromator;  $R(\text{wp}) = 0,072$ ;  $R(I, \text{hkl}) = 0,048$ ). Im Festkörper ist  $\text{HPN}_2$  aus einem dreidimensionalen Netz allseitig eckenverknüpfter  $\text{PN}_4$ -Tetraeder ( $\text{P-N}$ : 159,9(4) pm;  $\text{P-N-P}$ :  $130,1(4)^\circ$ ) aufgebaut. Die H-Atome sind kovalent an die Hälfte der N-Atome gebunden. Im IR-Spektrum werden sechs Schwingungsbanden ( $\nu(\text{N-H})$ : 3224;  $\nu_{\text{as}}(\text{PNP})$ : 1330, 1223;  $\nu_{\text{as}}(\text{PNHP})$ : 971, 901;  $\delta(\text{PNP})$ :  $531\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet.

## Preparation, Crystal Structure, and IR-spectroscopic Investigation of Phosphorus Nitride Imide, $\text{HPN}_2$

**Abstract.** Pure and fine crystalline phosphorus nitride imide ( $\text{HPN}_2$ ) is obtained by heterogeneous ammonolysis of  $\text{P}_3\text{N}_5$  with gaseous  $\text{NH}_3$  ( $T = 580^\circ\text{C}$ ,  $p = 30$  bar, 6d). X-ray powder diffraction data has been used to refine the crystal structure of  $\text{HPN}_2$  by the Rietveld full-profile technique ( $\bar{I}42d$ ;  $a = 461.82(2)$  pm,  $c = 702.04(3)$  pm;  $Z = 4$ ; 41 reflections observed,  $17^\circ < 2\theta < 125^\circ$ ,  $\text{CuK}\alpha_1$ , germanium monochromator;  $R(\text{wp}) = 0.072$ ,  $R(I, \text{hkl}) = 0.048$ ). In the solid  $\text{HPN}_2$

contains a three-dimensional framework of corner-sharing  $\text{PN}_4$ -tetrahedra ( $\text{P-N}$ : 159.9(4) pm;  $\text{P-N-P}$ :  $130.1(4)^\circ$ ). The hydrogen atoms are covalently bonded to half of the nitrogen atoms. The IR spectrum exhibits six vibrational modes ( $\nu(\text{N-H})$ : 3224;  $\nu_{\text{as}}(\text{PNP})$ : 1330, 1223;  $\nu_{\text{as}}(\text{PNHP})$ : 971, 901;  $\delta(\text{PNP})$ :  $531\text{ cm}^{-1}$ ).

**Key words:** Phosphorus nitride imide; preparation; crystal structure; i. r. data

### Einleitung

Gemeinsames strukturelles Bauelement von Phosphor(V)-nitriden sind  $\text{PN}_4$ -Tetraeder, die unterschiedlich über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sein können. Von „isolierten“ Ortho-Anion  $\text{PN}_4^{7-}$  in  $\text{Li}_7\text{PN}_4$  [1] bis zu einer dem  $\beta$ -Cristobalit isosteren P—N-Teilstruktur  $\frac{3}{8}[\text{PN}_4]_{1/2}$  in  $\text{LiPN}_2$  [2] werden dabei ganz verschiedene Kondensationsgrade beobachtet: In  $\text{Li}_{12}\text{P}_3\text{N}_9$  erhält man Cyclotriphosphat-analoge  $\text{P}_3\text{N}_9^{12-}$ -Ringe [3], das Nitrido-Analogon zu molekularem Phosphor(V)-oxid wurde als  $\text{P}_4\text{N}_{10}^{10-}$ -Anion in  $\text{Li}_{10}\text{P}_4\text{N}_{10}$  entdeckt [4]. Als weiteres

Beispiel einer dreidimensional unendlich verknüpften P—N-Teilstruktur fanden wir kürzlich  $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ , einen Sodalith mit einem Phosphor-Stickstoff-Grundgerüst [5].

Im Gegensatz zu diesen gut charakterisierten Metall-Phosphor(V)-nitriden lagen bislang nur unzureichende und widersprüchliche Erkenntnisse über Darstellung, Eigenschaften und Strukturen von wasserstoffhaltigen Phosphor(V)-nitriden vor. Obwohl bereits 1846 eine Verbindung der empirischen Zusammensetzung  $\text{HPN}_2$  erwähnt wurde, die später die Bezeichnung „Phospham“ erhielt [6–8], ist es in der Vergangenheit nicht gelungen,

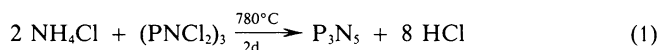
HPN<sub>2</sub> in reiner, definierter und kristalliner Form darzustellen. Vielmehr entstanden bei früheren Arbeiten oft undefinierte Mischungen verschiedener oligomerer und polymerer H—P—N-Phasen, welche in röntgenamorphem Zustand anfielen und sich nicht weiter charakterisieren ließen [9–12]. Miller und Mitarb. berichteten zwar über kristallines HPN<sub>2</sub> und vermuteten strukturelle Analogie zu LiPN<sub>2</sub> [13], offensichtlich die gleiche Substanz wurde jedoch von anderen Autoren als  $\gamma$ -P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> bezeichnet [14]. Da bislang weder eine verlässliche Darstellungsmethode noch genaue strukturelle Daten für kristallines HPN<sub>2</sub> mitgeteilt wurden, haben wir uns im Rahmen systematischer Untersuchungen binärer und ternärer Phosphor(V)-nitride [1–5] mit der Reindarstellung und Strukturuntersuchung von Phosphor(V)-nitrid-imid HPN<sub>2</sub> beschäftigt, worüber wir in dieser Arbeit berichten.

## 1 Darstellung und Eigenschaften

Obwohl wasserstoffhaltige P—N-Verbindungen wechselnder Zusammensetzung bei der Darstellung von P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> durch heterogene Umsetzung von gasförmigem Ammoniak mit Hexachlorcyclotriphosphazen ((PNCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) als Zwischen- und Nebenprodukte auftreten, gelingt es nicht, die Ammonolyse und Kondensation der oligomeren bzw. polymeren Produkte auf der Stufe definierter, einphasiger wasserstoffhaltiger Phosphor(V)-nitride anzuhalten. Aus diesem Grund erschien uns die Ammonolyse von reinem P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> für die Darstellung von HPN<sub>2</sub> am besten geeignet zu sein.

### 1.1 P<sub>3</sub>N<sub>5</sub>

Phosphor(V)-nitrid P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> [15] wird durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen NH<sub>4</sub>Cl (p. A., Riedel-de Haen, Seelze) und (PNCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (p. A., Merck-Schuchardt) in dickwandigen, druckstabilen Quarzampullen (Innendurchmesser: 10 mm, Länge: 150 mm) bei 780 °C (Reaktionsdauer: 2 d, Ansatz: 1/2 mmol) dargestellt (Gl. (1)).



Das entstehende Produkt ist farblos und mikrokristallin (Kristallitgröße unter dem Rasterelektronenmikroskop  $\leq 10 \mu\text{m}$ ). Phosphor(V)-nitrid ist luftstabil und unter

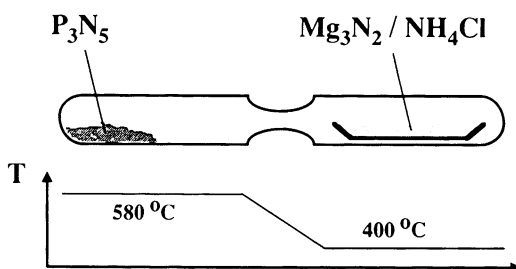


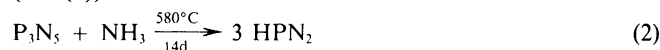
Abb. 1 Gefüllte Quarzampulle im Temperaturgradienten zur Darstellung von HPN<sub>2</sub> durch Druck-Ammonolyse von P<sub>3</sub>N<sub>5</sub>

Normalbedingungen unlöslich in Säuren, Basen und allen gängigen Lösemitteln. Die thermische Zersetzung von P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> im Vakuum bzw. unter Argonatmosphäre setzt oberhalb von etwa 900 °C unter N<sub>2</sub>-Abspaltung ein, wobei röntgenamorphe und undefinierte braune Produkte entstehen. In der DTA/TG-Untersuchung wird eine allmähliche Dissoziation beobachtet, ein definierter Zersetzungspunkt tritt nicht auf.

Zur *Elementaranalyse* wurden die erhaltenen Proben in einem speziellen Aufschlußsystem [16] bei 190 °C und 12 bar (Reaktionsdauer: 2 d) in verd. Schwefelsäure gelöst, wobei Phosphor(V)-nitrid zu Ammonium-hydrogen-phosphat hydrolysiert. Phosphor wurde photometrisch als Molybdo-vanadato-phosphat, Stickstoff als Indophenol bestimmt. Chlor oder Silicium konnten weder im Festkörper (EDX-Analyse) noch in den gelösten Proben nachgewiesen werden. Sauerstoff ließ sich im Festkörper mittels WDX-Analyse ebenfalls nicht nachweisen (Nachweisgrenze: ca. 0,5 Gew.-%). Die Abwesenheit von Wasserstoff (N—H) wurde IR-spektroskopisch überprüft.

### 1.2 HPN<sub>2</sub>

Die heterogene Ammonolyse (Gl. (2)) von P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> wurde in dickwandigen Quarzampullen durchgeführt (Innendurchmesser: 10 mm, Länge: 200 mm; Ansatz: 1,5 mmol P<sub>3</sub>N<sub>5</sub>). Das benötigte Ammoniak (3facher Überschuß) wurde direkt in der Glasampulle durch räumlich getrennte Umsetzung von NH<sub>4</sub>Cl und Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (röntgenrein, dargestellt aus Magnesium-Spänen und NH<sub>3</sub>, 900 °C; Mg 99,9%, Ventron; NH<sub>3</sub> 99,8%, BASF) erzeugt (Gl. (3)).



Zur Durchführung der Reaktion wurde die in Abb. 1 dargestellte Quarzampulle in einen horizontal angebrachten Zwei-Zonen-Röhrenofen (580 °C/400 °C) überführt. Phosphor(V)-nitrid-imid fällt bei dieser Darstellung in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers an. Die Substanz ist luftstabil und unter Normalbedingungen unlöslich in Säuren, Basen und allen gängigen Lösemitteln. Nach kombinierten DTA/TG-Untersuchungen ist HPN<sub>2</sub> im Vakuum bis 570 °C thermisch stabil. Oberhalb dieser Temperatur tritt allmähliche endotherme Zersetzung unter Ammoniak-Abspaltung und Bildung von röntgenamorphem Phosphor(V)-nitrid (P<sub>3</sub>N<sub>5</sub>) ein.

Das erhaltene Produkt (HPN<sub>2</sub>) wurde ebenfalls, wie für P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> beschrieben, analysiert. Dabei konnten weder Silicium- noch Sauerstoffspuren im Festkörper nachgewiesen werden (WDX- und EDX-Analysen).

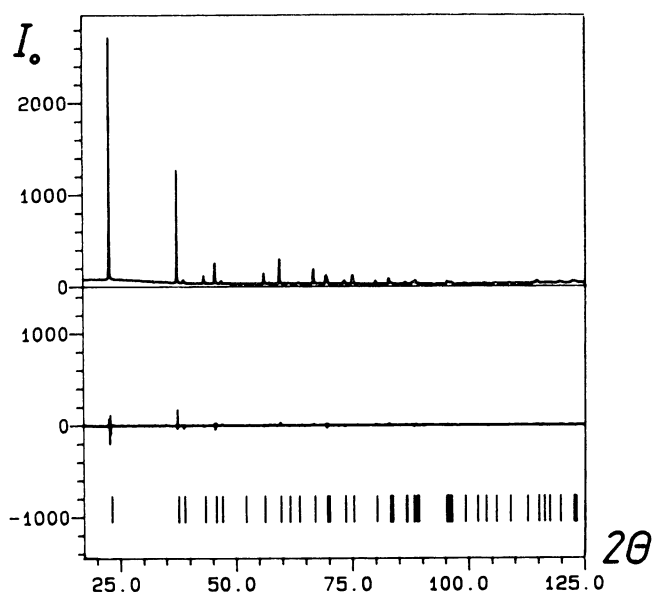
## 2 Röntgenographische Untersuchungen

Die Strukturverfeinerung von HPN<sub>2</sub> (vgl. Tab. 1) wurde auf der Basis von Röntgen-Pulverdiffraktometer-Daten durchgeführt. Die Messungen erfolgten auf einem fokussierenden Transmissions-Pulverdiffraktometer STADI/P [17] unter Verwendung

monochromatischer  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung. Die untersuchten Pulverproben wurden in verschlossenen Glaskapillaren (0,3 mm) in Debye-Scherrer-Geometrie vermessen. Die Beugungsintensitäten wurden unter Verwendung eines linearen ortsempfindlichen Proportionaldetektors (MINI-PSD, Fa. Stoe [17], Öffnungswinkel:  $6,7^\circ$ ) aufgezeichnet.

**Tabelle 1**  $\text{HPN}_2$ , kristallographische Daten

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I\bar{4}2d - D_{2d}^{13}$ (Nr. 122)
Gitterkonstanten	$a = 461,82(2)$ pm; $c = 702,04(3)$ pm
Volumen der Elementarzelle	$1,497 \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>
Anzahl Formeleinheiten pro EZ.	$Z = 4$
Strahlung, Monochromator	$\text{CuK}\alpha_1$ , Germanium ( $\lambda = 154,056$ pm)
Dichte (röntgenographisch)	$\rho = 2,6$ g · cm <sup>-3</sup>
lin. Absorptionskoeffizient	$\mu = 108,9$ cm <sup>-2</sup>
Diffraktometer/Detektor	STOE STADI/P Transmissions-Pulverdiffraktometer lin. ortsempfindlicher Proportionalzähler (STOE-MINI-PSD)
Beugungswinkelbereich	$17^\circ < 2\theta < 125^\circ$
Anzahl Datenpunkte	5401
Gesamtmeßzeit	12 h
Anzahl beob. Reflexe	41
Anzahl Profilparameter	17
Profilfunktion	Mod. 2 Lorentz-Funktion
Anzahl verf. Ortsparameter	1
Anzahl verf. Temperaturfaktoren	2
R(wp) (Profil)	0,072
R(I,hkl) (Struktur)	0,048



**Abb. 2** Beobachtetes (oben) und Differenz-Röntgenpulverdiagramm ( $I_{\text{beob}} - I_{\text{calc}}$ ) sowie theoretische Lage der symmetrieerlaubten Beugungsreflexe von  $\text{HPN}_2$

**Tabelle 2** Beobachtete und berechnete Röntgenpulverintensitäten  $\text{HPN}_2$  ( $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung)

h k l	$2\theta_{\text{beob.}} [^\circ]$	FWHM [7]	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{theor.}}$
1 0 1	23,03	0,14	2884,7	2871,6
1 1 2	37,59	0,14	1129,1	1099,2
2 0 0	38,97	0,14	51,5	66,2
1 0 3	43,32	0,15	92,3	107,6
2 1 1	45,76	0,15	302,5	287,0
2 0 2	47,07	0,16	51,2	32,1
0 0 4	52,08	0,17	0,0	3,8
2 2 0	56,30	0,18	139,1	146,5
2 1 3	59,67	0,20	336,9	316,5
3 0 1	61,63	0,20	23,1	26,2
3 1 0	63,67	0,21	25,2	21,9
2 0 4	66,92	0,23	260,1	241,5
3 1 2	69,68	0,25	216,5	218,9
1 0 5	69,99	0,25	29,4	29,4
3 0 3	73,60	0,27	90,7	87,9
3 2 1	75,37	0,28	184,1	176,7
2 2 4	80,25	0,32	58,5	52,2
2 1 5	83,13	0,34	128,5	111,3
4 0 0	83,70	0,35	31,3	35,5
3 2 3	86,57	0,37	38,7	33,7
3 1 4	86,67	0,37	14,9	13,1
4 1 1	88,28	0,39	87,1	90,5
1 1 6	88,77	0,39	84,6	68,9
4 0 2	89,23	0,39	15,2	15,1
2 0 6	95,15	0,45	3,6	2,0
3 3 2	95,62	0,46	59,0	52,5
3 0 5	95,91	0,46	45,7	45,2
4 2 0	96,48	0,46	69,1	67,0
4 1 3	99,36	0,49	26,9	30,7
4 2 2	102,07	0,52	4,7	8,1
1 0 7	103,65	0,54	22,6	34,0
4 0 4	106,00	0,57	34,0	41,8
3 2 5	109,00	0,61	40,5	25,1
4 3 1	114,53	0,68	22,0	21,3
5 0 1	114,53	0,68	20,9	20,2
3 1 6	115,06	0,69	89,1	89,1
5 1 0	116,53	0,71	13,0	9,2
2 1 7	117,30	0,72	29,2	32,5
4 2 4	119,88	0,75	52,8	64,4
0 0 8	122,80	0,79	27,8	25,8
5 1 2	122,89	0,80	95,6	91,2
4 1 5	123,24	0,80	32,0	29,7

Das Röntgenbeugungsdiagramm von  $\text{HPN}_2$  (Abb. 2) hat eine auffallende Ähnlichkeit mit dem von  $\text{LiPN}_2$  [2] und läßt sich ebenfalls tetragonal indizieren (vgl. Tab. 1)

Für die Strukturverfeinerung nach dem Rietveld-Verfahren [17] wurden Meßdaten (Tab. 2) im Beugungswinkelbereich von  $17^\circ < 2\theta < 125^\circ$  (erster beobachteter Reflex bei  $23,03^\circ$ ) herangezogen, welche zuvor durch einen Standard (Silicium) bezüglich der  $2\theta$ -Skala linear korrigiert worden waren. Die Winkelabhängigkeit der Reflexhalbwidths (FWHM) sowie des Untergrundes konnte durch geeignete Tchebychev-Polynome beschrieben und mitverfeinert werden. Für alle beobachteten Reflexe wurde ein Integrationsbereich von jeweils 2,5 Halbwertsbreiten auf jener Seite der Reflexposition berücksichtigt.

Die Profilparameter wurden vor Freigabe der Strukturparameter verfeinert. Als Startparameter für die Strukturverfeinerung dienten die für  $\text{LiPN}_2$  bestimmten Ortsparameter für Phosphor und Stickstoff [2]. Die isotropen thermischen Schwingungsparameter wurden nach der Strukturverfeinerung unter Fixierung der Ortsparameter verfeinert. Die Rechnungen konvergierten gegen  $R(\text{wp}) = 0,072$  für das Profil und  $R(\text{I,hkl}) = 0,048$  für die Struktur. In einer sich anschließenden Differenz-Fourier-Synthese mit  $[F_o - F_c(\text{PN}_2^-)]$  als Fourierkoeffizienten wurden keine signifikanten Maxima mehr ermittelt.

**Tabelle 3** Verfeinerte Ortsparameter und „isotrope“ Temperaturfaktoren <sup>a)</sup> mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle

Atom	Wyckoff-Symbol	x/a	y/b	z/c	U(iso)
P	4a	0	0	0	0,008(1)
N	8d	0,1462(21)	1/4	1/8	0,012(8)
H	8d <sup>b)</sup>	0,358	1/4	1/8	—

<sup>a)</sup> Temperaturfaktorexponent in der Form  $-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2$

<sup>b)</sup> theoretisch berechnete H-Position (nicht verfeinert, H—N: 98 pm), Lage halbbesetzt

**Tabelle 4** Interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] in  $\text{HPN}_2$

P—N	159,9(4)	(4 mal)
N—H	98	(H-Position nicht verfeinert)
P—N—P	130,1(4)	
N—P—N	107,5(5)	(4 mal)
	113,4(5)	(2 mal)

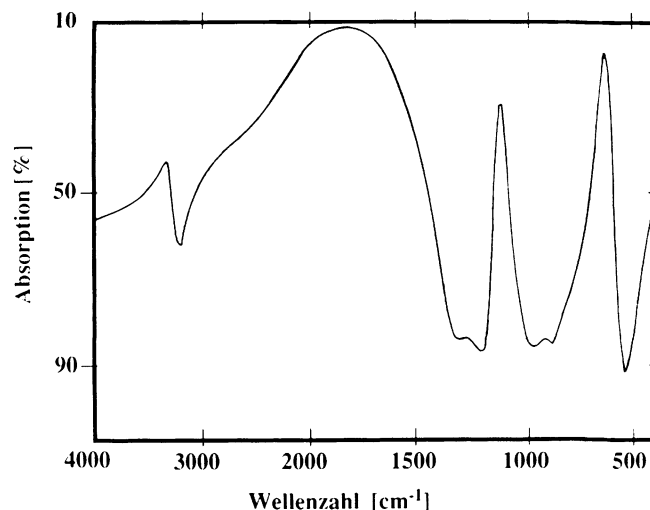
Die endgültigen Atomparameter für  $\text{HPN}_2$  sind in Tab. 3 angegeben. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden unter Annahme einer N—H-Bindungslänge von 98 pm berechnet. Die Übereinstimmung zwischen beobachtetem und berechnetem Röntgenbeugungsdiagramm ist in Abb. 2 bzw. Tab. 2 dargestellt.

### 3 IR-spektroskopische Untersuchungen

Das IR-Spektrum (Abb. 3) von kristallinem Phosphor(V)-nitrid-imid ( $\text{HPN}_2$ ) wurde auf einem Fourier-Transform-Spektrometer IFS 113 v der Fa. Bruker, Karlsruhe unter Verwendung eines KBr-Preßlings (1 mg  $\text{HPN}_2$ /500 mg KBr präpariert in einer Glove-Box unter Argon-Schutzgasatmosphäre) aufgenommen. Die Bandenlagen und -zuordnungen sind in Tabelle 5 angegeben. Im Bereich von 400 bis  $4000 \text{ cm}^{-1}$  werden 6 Schwingungen beobachtet. Gegenüber früheren IR-spektroskopischen Untersuchungen, welche an röntgenamorphen und undefinierten  $\text{HPN}_2$ -Proben durchgeführt wurden [9, 24], erhielten wir aufgrund des höheren Ordnungszustandes im kristallinen Festkörper wesentlich geringere Halbwertsbreiten der beobachteten Schwingungsbanden. So gelang es, die jeweils doppelt aufgespaltenen Banden bei etwa  $1300$  und  $950 \text{ cm}^{-1}$  aufzulösen.

**Tabelle 5** Schwingungsbanden im IR-Spektrum von kristallinem  $\text{HPN}_2$

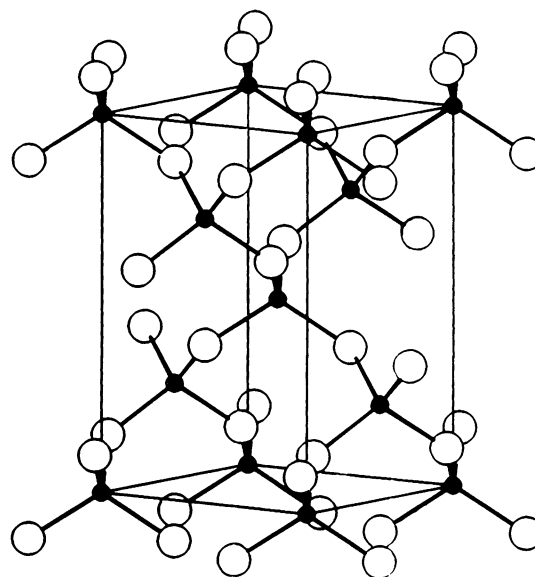
$3224 \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{N—H})$	$971 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{as}}(\text{P—NH—P})$
$1330 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{as}}(\text{P=N—P})$	$901 \text{ cm}^{-1}$	
$1223 \text{ cm}^{-1}$		$531 \text{ cm}^{-1}$	$\delta(\text{PNP})$



**Abb. 3** IR-Spektrum von  $\text{HPN}_2$

### 4 Strukturbeschreibung, Diskussion

Phosphor(V)-nitrid-imid zeigt im kristallinen Festkörper eine Gerüststruktur  ${}^3[\text{PN}_{4/2}^-]$  aus eckenverknüpften  $\text{PN}_4$ -Tetraedern, die sich vom isoelektronischen  $\beta$ -Cristobalit-Typ ableitet (Abb. 4). Gegenüber dem „idealen“ C9-Typ (Cristobalit) sind die  $\text{PN}_4$ -Tetraeder jedoch um einen Drehwinkel  $\varphi = 30,3^\circ$  um ihre Drehinversionsachse



**Abb. 4**  $\beta$ -Cristobalit analoge P—N-Teilstruktur in  $\text{HPN}_2$ , Phosphor: schwarz, Stickstoff: weiß

parallel zur kristallographischen c-Achse verdreht. Benachbarte  $\text{PN}_4$ -Tetraeder sind dabei gegensinnig ausgelekt. Die beschriebene Verzerrung der Struktur bewirkt einen Übergang vom kubischen (C9-Typ) in das tetragonale Kristallsystem ( $\text{HPN}_2$ ) gemäß der Basistransformation  $(1/2\ 1/2\ 0; 1/2\ -1/2\ 0; 0\ 0\ 1)$ . Die P—N-Teilstruktur von  $\text{HPN}_2$  ist damit isotyp der in  $\text{LiPN}_2$  [2]. Gegenüber der Lithium-Verbindung wird allerdings eine signifikante Verkürzung der P—N-Bindungslänge von 164,5(7) pm ( $\text{LiPN}_2$  [2]) auf 159,9(4) pm in  $\text{HPN}_2$  gefunden. Damit einher geht eine Verringerung des Drehwinkels von  $\varphi = 34,2^\circ$  in  $\text{LiPN}_2$  [2] auf  $\varphi = 30,3^\circ$  in  $\text{HPN}_2$ . Gleichzeitig vergrößert sich der P—N—P-Bindungswinkel am Stickstoff von  $123,6(8)^\circ$  in  $\text{LiPN}_2$  auf  $130,1(4)^\circ$  in  $\text{HPN}_2$ , während die N—P—N-Bindungswinkel in  $\text{LiPN}_2$  ( $107,0(5)^\circ$  und  $114,5(2)^\circ$  [2]) nahezu identisch denen in  $\text{HPN}_2$  ( $107,5(5)^\circ$  und  $113,4(5)^\circ$ ) sind.

Die Ursache der beschriebenen strukturellen Variationen zwischen  $\text{LiPN}_2$  und  $\text{HPN}_2$  ist offensichtlich in dem unterschiedlichen strukturchemischen Verhalten von Lithium bzw. Wasserstoff zu finden. In  $\text{LiPN}_2$  besetzen die  $\text{Li}^+$ -Ionen tetraedrisch durch Stickstoff koordinierte Lücken der  $\text{PN}_2^-$ -Teilstruktur, wobei eine Chalcopyrit-analoge Anordnung resultiert [2]. Demgegenüber sind die Wasserstoffatome in  $\text{HPN}_2$  weitgehend kovalent an die Hälfte der Stickstoff-Atome des  $\text{PN}_2^-$ -Gerüsts gebunden. Die N—H-Valenzschwingung im IR-Spektrum von  $\text{HPN}_2$  tritt bei  $3224\text{ cm}^{-1}$  auf, einem Wert, wie er typischerweise in Imino-Gruppen gefunden wird [18].

Eine endgültige Entscheidung, ob die Wasserstoffatome in  $\text{HPN}_2$  statistisch über die Hälfte der Stickstoffatome des  $\text{PN}_2^-$ -Gerüsts oder geordnet unter Symmetrieebnen verteilt sind, kann aufgrund der vorliegenden röntgenographischen und spektroskopischen Ergebnisse nicht getroffen werden. Allerdings bieten sich weder aus der genauen Analyse der Röntgenpulverdaten noch aus den ebenfalls angefertigten Elektronenbeugungsaufnahmen an Mikro-Einkristallen von  $\text{HPN}_2$  Hinweise auf eine Symmetrieebnenverteilung gegenüber der Kristallstruktur von  $\text{LiPN}_2$ . Zur genauen Ermittlung der Wasserstoff-Positionen in Phosphor(V)-nitrid-imid sind Neutronenbeugungsuntersuchungen an deuterierten  $\text{HPN}_2$ -Proben geplant.

Phosphor(V)-nitrid-imid ist isoelektronisch zu  $\text{SiO}_2$  und stellt eine interessante Modellsubstanz für strukturelle Studien an  $\beta$ -Cristobalit dar. Erst kürzlich konnten Welberry und Mitarb. überzeugend das Auftreten einer dynamischen Fehlordnung in  $\beta$ -Cristobalit nachweisen [19–21]. Elektronenbeugungsuntersuchungen im Zusammenhang mit gitterdynamischen Berechnungen führten zu der Annahme gekoppelter Rotationen von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern in Säulen entlang [110] der kubischen Elementarzelle von  $\beta$ -Cristobalit, wobei die Sauerstoffatome Präzessionsbewegungen um die Verbindungslinie benachbarter Siliciumatome ausführen. Als Folge dieser dynamischen Fehlordnung wird beim Röntgenbeugungsexperiment im zeitlichen Mittel die kubische C9-Struktur von  $\beta$ -Cristobalit ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ) ge-

funden. Im Rahmen einer gitterdynamischen Interpretation wird die beschriebene Präzessionsbewegung durch energetisch tiefliegende und dispersionslose Phononen erklärt [19–21]. Diese führen zu charakteristischen diffusen Ebenen in Elektronenbeugungsaufnahmen von  $\text{SiO}_2$ . Damit war das von Wright und Leadbetter [22] sowie O'Keefe und Hyde [23] geforderte statische Fehlordnungsmodell widerlegt, nach dem die beobachtete kubische Symmetrie von  $\beta$ -Cristobalit durch Überlagerung von 6 tetragonalen Domänen in der Raumgruppe  $\text{I}\bar{4}2\text{d}$  vorgetäuscht werde.

In dem zu  $\text{SiO}_2$  isostemem Phosphor(V)-nitrid-imid wird nun die im statischen Modell für  $\beta$ -Cristobalit geforderte tetragonal-verzerrte Ordnungsvariante als Struktur unter Normalbedingungen gefunden, welche beim  $\text{SiO}_2$  selbst gar nicht auftritt. Bei längerer Untersuchungsdauer im Elektronenmikroskop fanden wir jedoch bei  $\text{HPN}_2$  identische diffuse Ebenen im Beugungsbild wie im Falle des  $\beta$ -Cristobalit. Während  $\text{HPN}_2$  unter Normalbedingungen in der geordneten tetragonalen Struktur kristallisiert, wird offensichtlich durch Aufheizung der Kristallite im Elektronenstrahl eine dem  $\beta$ -Cristobalit analoge dynamische Fehlordnung thermisch induziert. Dieser Ordnungs-/Unordnungsübergang in  $\text{HPN}_2$  ereignet sich direkt vor der thermischen Zersetzung der Substanz, so daß bislang ein Nachweis mittels temperaturabhängiger Guinier-Aufnahmen nicht gelang.

Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Die Autoren danken Herrn Dr. Frank Krumeich, Arbeitsgemeinschaft Festkörper-Analytik der Universität Bonn, für die Elektronenbeugungsuntersuchungen.

## Literatur

- [1] W. Schnick, J. Lücke: J. Solid State Chem. **87** (1990) 101
- [2] W. Schnick, J. Lücke: Z. anorg. allg. Chem. **588** (1990) 19
- [3] W. Schnick, U. Berger: Veröffentlichung in Vorbereitung
- [4] W. Schnick, U. Berger: Angew. Chem. **103** (1991) 857
- [5] W. Schnick, J. Lücke: Angew. Chem. **104** (1992) (im Druck)
- [6] M. C. Gerhardt: Ann. Chim. Phys. **18** (1846) 188
- [7] M. C. Gerhardt: C. R. Acad. Sci. **22** (1846) 858
- [8] E. Steger: Angew. Chem. **69** (1957) 145
- [9] E. Steger: Chem. Ber. **94** (1961) 266
- [10] D. B. Sowerby, L. F. Audrieth: Chem. Ber. **94** (1961) 2670
- [11] M. C. Miller, R. A. Shaw: J. Chem. Soc. **1963**, 3233
- [12] J. M. Sullivan: Inorg. Chem. **15** (1976) 1055
- [13] T. N. Miller, A. P. Lodzinya, B. Y. Bondars, A. A. Luzyukovich, A. A. Vitola: Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **15** (1979) 611
- [14] G. Boden, G. Sadowski, H. A. Lehmann: Z. Chem. **11** (1971) 114
- [15] W. Schnick, J. Lücke: Veröffentlichung in Vorbereitung
- [16] O. Buresch, H. G. v. Schnering: Fresenius Z. Anal. Chem. **319** (1984) 418



- [17] STADI/P-Fast Powder Diffractometer System; Fa. Stoe, Darmstadt 1988
- [18] *J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke*: Schwingungsfrequenzen I, Hauptgruppenelemente; Stuttgart, New York: Thieme Verlag 1981; S. 252 ff.
- [19] *G. L. Hua, T. R. Welberry, R. L. Withers, J. G. Thompson*: J. Appl. Crystallogr. **21** (1988) 458
- [20] *T. R. Welberry, G. L. Hua, R. L. Withers*: J. Appl. Crystallogr. **22** (1989) 87
- [21] *G. L. Hua, T. R. Welberry, R. L. Withers*: J. Phys. Chem. Solids **50** (1989) 207
- [22] *A. F. Wright, A. J. Leadbetter*: Philos. Mag. **31** (1975) 1391
- [23] *M. O'Keefe, B. G. Hyde*: Acta Crystallogr. **B32** (1976) 2923
- [24] *J. Goubeau, R. Pantzer*: Z. anorg. allg. Chem. **390** (1972) 25

Korrespondenzanschrift:

Dr. W. Schnick  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Str. 1  
W-5300 Bonn 1, Bundesrepublik Deutschland