

Zeitschrift für Kristallographie

International Journal for Structural, Physical,
and Chemical Aspects of Crystalline Materials

Editors-in-Chief: H. Schulz, H. G. von Schnering.
With the assistance of W. Hönle

035

Editorial Board: G. E. Bacon, E. F. Bertaut, H. Fuess, A. Gieren,
M. Hart, P. Hartman, S. Haussühl, E. Hellner, K. Huml,
Jiang Min-hua, F. Liebau, E. Parthé, P. Paufler,
S. Rundqvist, L. A. Shuvalov, Y. Takéuchi

Volume 186 1989



R. Oldenbourg Verlag · München

Copyright. It is a general condition that submitted manuscripts have not been published and will not – without written consent by the publishers – be submitted or published elsewhere. By submitting a manuscript, the authors agree that the copyright for their article is transferred to the publisher if and when the article is accepted for publication. The copyright covers the exclusive rights to reproduce and distribute the article, including reprints, photographic reproduction, microform or any other reproductions of similar nature, and translations. Photographic reproduction, microform, or any other reproduction of text, figures, or tables from this journal is not allowed without permission obtained from the publisher.

The use of general descriptive names, trade marks etc. in this publication, even if the former are not specifically identified, is not to be taken as a sign that such names are exempt from the relevant protective laws and regulations and may accordingly be used freely by anyone. Authors are requested to present copyright releases of published materials used in their contributions.

Copyright in the USA: The appearance of the code at the top of the first page of an article in this journal indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This authorization to photocopy items is granted for users registered with the Copyright Clearance Center (CCC) Transactional Reporting Service, provided that the base fee of \$3.00 per copy is paid directly to CCC, 27 Congress St., MA 01970. For those organizations that have been granted a photocopy license by CCC, a separate system of payment has been arranged.

The fee code for users of the Transactional Reporting Service is: 0044 -2968.

This consent is given for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective works or for resale.

Herstellung: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH, Wiesbaden

Index of Volume 186 (1989)

Referate der 28. Diskussionstagung der Arbeitsgemeinschaft Kristallographie der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, der Deutschen Physikalischen Gesellschaft und der Gesellschaft Deutscher Chemiker, 1. – 3. März 1989 in Hannover	1
Errata und Ergänzungen	323
Author Index	325
Subject Index	331
Formulae Index	337

W. Schnick (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn). **Darstellung, Kristallstruktur und pyrolytischer Abbau von Thiophosphorsäuretriamid ($S = P(NH_2)_3$) [1].**

Im Rahmen der Untersuchung geeigneter molekularer Precursor, die bei ihrer pyrolytischen Zersetzung polymere Phosphornitride bilden, wird die Darstellung, Strukturaufklärung sowie die thermische Zersetzung von Thiophosphorsäuretriamid [$S = P(NH_2)_3$] beschrieben. Die Titelverbindung wurde nach einem (von uns modifizierten) Verfahren von Klement und Koch [2] dargestellt. Erstmals konnte die Kristallstruktur an Einkristallen bestimmt und das Pulverdiagramm dieser Verbindung indiziert werden (Tabelle 1).

Tabelle 1. Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall von $S = P(NH_2)_3$.

Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61), $Z = 8$		
Gitterkonstanten	$a = 921,7(1)$ pm, $b = 954,1(1)$ pm, $c = 1059,7(2)$ pm		
Datensammlung:	CAD4, Mo- K_{α} , ω -2 θ -Scan, $1 < 2\theta < 50^\circ$; 4048 beobachtete Reflexe, 1116 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{int} = 3,14\%$), davon 678 mit $I_o \geq 3 \sigma(I_o)$		
Strukturlösung	Direkte Methoden, SHELX. Wasserstofflagen aus Differenz-Fourier-Synthese, alle Atome (außer H) anisotrop verfeinert, $R = 6,6\%$, $R_w = 3,0\%$ mit $w = 5,08/\sigma^2(F_o)$.		
Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]			
P–S	195,3(1)	P–N(1)	164,7(3)
P–N(2)	164,9(3)	P–N(3)	164,7(4)
Verfeinerte N–H-Bindungsabstände: zwischen 75,5 und 94,9 pm			
N(1)–P–N(2)	100,1(2)	N(2)–P–N(3)	100,7(2)
N(1)–P–N(3)	116,7(2)	S–P–N(1)	109,1(1)
S–P–N(2)	120,7(1)	S–P–N(3)	109,6(2)

Im Verlauf der Strukturanalyse konnten die Lagen der Wasserstoffatome nach Bestimmung des S–P–N-Grundgerüsts über Direkte Methoden durch Auswertung entsprechender Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt und anschließend eindeutig verfeinert werden.

Im Kristall wurde ein unabhängiges Molekül [annähernd tetraedrisch, C_s -Symmetrie des S–P–N-Grundgerüsts mit einer Spiegelebene durch S, P und N(2)] gefunden (Abb. 1). Der Schwefel-Phosphor-Abstand beträgt 195 pm und ist somit etwa 7 pm länger als der entsprechende Abstand in $SPCl_3$ [3], was auf eine Schwächung der P–S-Bindung zurückgeführt wird.

Die drei P–N-Bindungen besitzen mit einer mittleren Bindungslänge von 164,8 pm offensichtlich einen erheblichen Doppelbindungsanteil (P–N: 177 pm; P=N: 157 pm [4]).

Der Einfluß (schwacher) Wasserstoffbrückenbindungen (N–H...S sowie N–H...N) auf die relative Anordnung der $SP(NH_2)_3$ -Moleküle

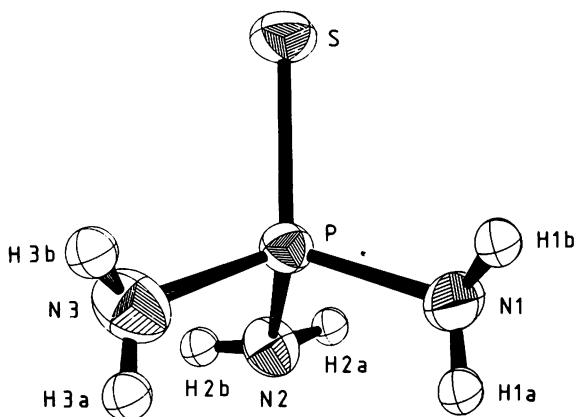


Abb. 1. Struktur von $S = P(NH_2)_3$ im Kristall.

sowie dadurch bedingte Abweichungen von deren idealer Molekülgeometrie werden diskutiert.

Der pyrolytische Abbau von $SP(NH_2)_3$ (Fpkt.: $115^\circ C$) wurde mittels kombinierter DTA/TG-Methoden sowie massenspektroskopisch untersucht. Die Pyrolyse führt zu polymerem Phosphornitrid (P_3N_5), welches unter den gegebenen Bedingungen in amorpher Form anfällt.

Literatur

1. Schnick, W.: Z. Naturforsch. **b**, in Vorbereitung.
2. Klement, R., Koch, O.: Chem. Ber. **87** (1954) 333.
3. Moritani, T.: Kochitsu, K., Morino, Y.: Inorg. Chem. **10** (1971) 344.
4. Corbridge, D. E. C.: *The Structural Chemistry of Phosphorus*, p. 7. New York: Elsevier 1974.

H. Schrader, U. Ellinghaus, F. Frey und H. Boysen (Inst. f. Kristallographie und Mineralogie der Universität München). **Neutronenpulveruntersuchung von reinem ZrO_2 im Bereich der martensitischen Phasenumwandlung monoklin-tetragonal.**

Reines ZrO_2 durchläuft im Temperaturbereich zwischen ca. 1300 K und 1400 K eine martensitische Phasenumwandlung von einer monoklinen ($P2_1/c$) in eine tetragonale Phase ($P4_2/nmc$). Solche Umwandlungen sind stark von der Probenbeschaffenheit (Korngröße), chemischen Reinheit,