

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

---

ISSN 0044-2313  
Z. anorg. allg. Chem.  
Leipzig 588 (1990)  
S. 1–208

Redaktion:

G. FRITZ, Karlsruhe

W. HANKE, Berlin

R. HOPPE, Gießen



Johann Ambrosius Barth  
Leipzig

ZAACAB 588, 1–208 (1990)

9/90

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 588. September 1990. S. 1-208

## Inhalt

Den Arbeiten ist das Datum des Einganges bei der Redaktion beigelegt

	Seite
J. BIRX und R. HOPPE, Gießen: Ein neues carbonatanaloges Oxocobaltat(II): $\text{RbNa}_7(\text{CoO}_3)_2$ . 22. Januar 1990 .....	7
W. SCHNICK und J. LÜCKE, Bonn: Zur Kenntnis von Lithium-phosphor(V)-nitrid. Reindarstellung und Verfeinerung der Kristallstruktur von $\text{LiPN}_2$ . 22. Dezember 1989 .....	19
L. RIESEL, H. VOGT und A. BRÜCKNER, Berlin: Zur Bildung von Difluorhalogenmethylarsanen durch Reaktion von Difluorcarben mit Arsenhalogeniden. 5. Dezember 1989 .....	26
G. BENNER und B. G. MÜLLER, Gießen: Zur Kenntnis binärer Fluoride des $\text{ZrF}_4$ -Typs: $\text{HfF}_4$ und $\text{ThF}_4$ . 11. Januar 1990 .....	33
U. SCHAFFRATH und R. GRUEHN, Gießen: Zum chemischen Transport von Verbindungen des Typs $\text{LnTa}_7\text{O}_{19}$ ( $\text{Ln} = \text{La}-\text{Nd}$ ) mit einer Bemerkung zur Strukturverfeinerung von $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$ . 22. Januar 1990 .....	43
H. KÖHLER, S. AHMED und L. JÄGER, Halle/Saale: Pseudochalkogenverbindungen. XXIV. Cyanamido-trimetaphosphimate. 29. Januar 1990 .....	55
L. JÄGER und H. KÖHLER, Halle/Saale: Pseudochalkogenverbindungen. XXV. Phenoxy-cyanamidoacetate $\text{M}[\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2-\text{C}(\text{O})\text{NCN}]$ ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Ag}$ ) — Darstellung und Methylierung. 20. Februar 1990 .....	59
M. PAULUS und G. THIELE, Freiburg i. Br.: Schwefeldichlorid als Ligand. Die Molekül- und Kristallstrukturen von Trans-bis(dichlorsulfan)platin(IV)-chlorid $\text{PtCl}_4(\text{SCl}_2)_2$ und Trans-bis(dichlorsulfan)palladium(II)-chlorid $\text{PdCl}_2(\text{SCl}_2)_2$ . 1. Februar 1990 .....	69
A. JESIH, K. LUTAR, B. ŽEMVA, B. BACHMANN, ST. BECKER, B. G. MÜLLER und R. HOPPE, Ljubljana (Jugoslawien) und Gießen: Einkristalluntersuchungen an $\text{AgF}_2$ . 22. Januar 1990 .....	77
G. STEINMANN, R. GRUEHN und B. LANGENBACH-KUTTERT, Gießen: Elektronenmikroskopische Untersuchung der Realstruktur von $\text{O-LaTa}_3\text{O}_9$ , $\text{M-CeTa}_3\text{O}_9$ und $\text{M}_2\text{-PrTa}_3\text{O}_9$ — Nachweis einer neuen $\text{M}_1\text{-CeTa}_3\text{O}_9$ -Modifikation. 2. Februar 1990 .....	84
I. RÜTER und Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, Kiel: Geordnete Oktaederbesetzung in $\text{Ba}_6\text{La}_2\text{Al}_5\text{Fe}_{25}\text{O}_{15}$ . 7. Februar 1990 .....	97
N. BERTEL, M. NOLTEMAYER und H. W. ROESKY, Göttingen: Darstellung und Struktur von Tris[2, 4, 6-tris(trifluormethyl)thiophenolato]indium(III)-diethyletherat. 8. Februar 1990 .....	102
I. PILCHOWSKI, A. MEWIS, M. WENZEL und R. GRUEHN, Köln und Gießen: $\text{BaCu}_5\text{P}_4$ und $\text{BaCu}_8\text{As}_4$ : Darstellung, Strukturbestimmung und elektronenmikroskopische Untersuchungen. 8. Februar 1990 .....	109
A. LALLA und Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, Kiel: Zur Atomverteilung in $\text{Ba}_2\text{SrIn}_2\text{O}_6$ mit einem Beitrag zur Existenz des Calciumferrat(III)-Typs bei Oxoindaten. 10. Februar 1990 .....	117
R. KRAUSZE, M. KHRISTOV, P. PESHEV, and G. KRABBES, Dresden and Sofia (Bulgaria): Crystal Growth of Chromium Silicides by Chemical Vapour Transport with Halogens. 2. Growth of the Cr-rich Silicide Crystals. 1. Februar 1990 .....	123
W. UHLIG, Halle/S.: Eine neue Methode zur Darstellung von Silicium-Element-Heterocyclen. 12. Februar 1990 .....	133

B. WALLIS, G.-U. WOLF und P. LEIBNITZ, Berlin-Adlershof: Über die Struktur einer neuen Modifikation des Phosphorsulfids $P_4S_9$ , 23. Februar 1990 .....	139
B. NEUMÜLLER, H. RIFFEL und E. FLUCK, Stuttgart und Frankfurt/Main: Bemerkungen zur Synthese von Difluorphosphoranen. n-Butyl-bis(dimethylamino)alkylidenphosphorane. Der Komplex $\{(CO)_4FeC[OSi(CH_3)_3]CH=P(n-C_4H_9)[N(CH_3)_2]_2\}$ . 26. Februar 1990 .....	147
C. KRAFFERT, D. WALTHER, K. PETERS, O. LINDQVIST, V. LANGER, J. SIELER, J. REINHOLD und E. HOYER, Leipzig, Jena, Stuttgart und Göteborg (Schweden): Komplexe mit Dimethyltetrathiooxalat: Struktur und Eigenschaften von $[Ni(S_2C_2(SMe_2)_2)]$ und $[Pd(S_2C_2(SMe_2)_2)(PPh_3)_2]$ . 26. Februar 1990 .....	167
E. FLUCK, W. PLASS und G. HECKMANN, Frankfurt/Main und Stuttgart: Reaktion von 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -diphosphet mit monosubstituierten Acetylenen und Acetylen. $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Diphosphaenzole. IV. 21. März 1990 .....	181
E. NIETZSCHMANN, O. BÖGE, J. HEINICKE und A. TZSCHACH †, Halle/Saale: [1,3]-Carbanionische Umlagerungen — Synthese von Bis-(o-Hydroxyphenyl)silicium-Verbindungen. 15. Februar 1990 .....	192
D. HOEBBEL, I. PITSCH, H. JANCKE und B. COSTISELLA, Berlin: NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktion von 3-Aminopropyltriethoxysilan mit Kieselsäurelösungen. 19. Februar 1990 .....	199

### Vorbericht

M. WENZEL und R. GRUEHN, Gießen: Untersuchungen zum chemischen Transport im System $V_2O_5/VO_2$ . 23. Juli 1990 .....	203
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

## Contents

	Page
J. BIRX and R. HOPPE, Giessen: A New Carbonat-Analogous Oxocobaltate(II): $\text{RbNa}_7(\text{CoO}_3)_2$ . Received January 22nd, 1990 .....	7
W. SCHNICK and J. LÜCKE, Bonn: On Lithium Phosphorus Nitride. Preparation and Refinement of the Crystal Structure of $\text{LiPN}_2$ . Received December 22nd, 1989 .....	19
L. RIESEL, H. VOGT, and A. BRÜCKNER, Berlin: Formation of Difluorohalomethyl Arsanes by Interacting Difluorocarbene with Arsenic Halides. Received December 5th, 1989 .....	26
G. BENNER and B. G. MÜLLER, Giessen: On Binary Tetrafluorides of the $\text{ZrF}_4$ Type. Received January 11th, 1990 .....	33
U. SCHAFFRATH and R. GRUEHN, Giessen: Chemical Transport Reactions of Compounds $\text{LnTa}_7\text{O}_{19}$ ( $\text{L} = \text{La}-\text{Nd}$ ) and Structure Refinement of $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$ . Received January 22nd, 1990 .....	43
H. KÖHLER, S. AHMED, and L. JÄGER, Halle/Saale: Pseudochalcogeno Compounds. XXIV. Cyanamido Trimetaphosphimates. Received January 29th, 1990 .....	55
L. JÄGER and H. KÖHLER, Halle/Saale: Pseudochalcogeno Compounds. XXV. Phenoxy-cyanamidoacetates $\text{M}[\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2-\text{C}(\text{O})\text{NCN}]$ ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Ag}$ ) — Synthesis and Methylation. Received February 20th, 1990 .....	59
M. PAULUS and G. THIELE, Freiburg i. Br.: Sulfur Dichloride as a Ligand. The Molecular and Crystal Structures of Trans-bis(dichlorosulfane)platinum(IV)chloride $\text{PtCl}_2(\text{SCl}_2)_2$ and Trans-bis(dichlorosulfane)palladium(II)chloride $\text{PdCl}_2(\text{SCl}_2)_2$ . Received February 1st, 1990 .....	69
A. JESIĆ, K. LUTAR, B. ŽEMVA, B. BACHMANN, ST. BECKER, B. G. MÜLLER, and R. HOPPE, Ljubljana (Yugoslavia) and Giessen: Single Crystal Investigation on $\text{AgF}_3$ . Received January 22nd, 1990 .....	77
G. STEINMANN, R. GRUEHN, and B. LANGENBACH-KUTTERT, Giessen: Electronmicroscopic Investigations on Disordered Crystals of $\text{O-LaTa}_3\text{O}_9$ , $\text{M-CeTa}_3\text{O}_9$ , and $\text{M2-PrTa}_3\text{O}_9$ — Proof of a New $\text{M1-CeTa}_3\text{O}_9$ -Modification. Received February 2nd, 1990 .....	84
I. RÜTER and H. K. MÜLLER-BUSCHBAUM, Kiel: Ordered Occupation of Octahedra in $\text{Ba}_6\text{La}_2\text{Al}_{15}\text{Fe}_{25}\text{O}_{15}$ . Received February 7th, 1990 .....	97
N. BERTEL, M. NOLTEMEYER, and H. W. ROESKY, Göttingen: Preparation and Structure of Tris[2,4,6-tris(trifluoromethyl)thiophenolato]indium(III) Etherate. Received February 8th, 1990 .....	102
I. PILCHOWSKI, A. MEWIS, M. WENZEL, and R. GRUEHN, Cologne and Giessen: $\text{BaCu}_8\text{P}_4$ and $\text{BaCu}_8\text{As}_4$ : Preparation, Structure Determination, and HRTEM Investigations. Received February 8th, 1990 .....	109
A. LALLA and H. K. MÜLLER-BUSCHBAUM, Kiel: On the Atomic Distribution in $\text{Ba}_9\text{SrIn}_2\text{O}_6$ with a Contribution to the Existence of the Calciumferrite-Type of Oxoindates. Received February 10th, 1990 .....	117
R. KRAUSZE, M. KHRISTOV, P. PESHEV, and G. KRABBES, Dresden and Sofia (Bulgaria): Crystal Growth of Chromium Silicides by Chemical Vapour Transport with Halogens. 2. Growth of the Cr-rich Silicide Crystals. Received February 1st, 1990 .....	123
W. UHLIG, Halle/S.: A New and Convenient Synthesis of Silicon Element Heterocycles. Received February 12th, 1990 .....	133
B. WALLIS, G.-U. WOLF, and P. LEIBNITZ, Berlin-Adlershof: On the Structure of a New Modification of Phosphorus Sulfide $\text{P}_4\text{S}_9$ . Received February 23rd, 1990 .....	139

B. NEUMÜLLER, H. RIFFEL, and E. FLUCK, Stuttgart and Frankfurt/Main: Remarks to the Synthesis of Difluorophosphoranes. n-Butyl-bis(dimethylamino)alkylidenephosphoranes. Complex $\{(\text{CO})_4\text{FeC}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]\text{CH}=\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\}$ . Received February 26th, 1990	147
C. KRAFFERT, D. WALTHER, K. PETERS, O. LINDQVIST, V. LANGER, J. SIELER, J. REINHOLD, and E. HOYER, Leipzig, Jena, Stuttgart, and Göteborg (Sweden): Structure and Properties of Homo- and Mixed-Ligand Bis-Complexes of Dimethyltetrathio-oxalate: $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{SMe})_2)_2]$ and $[\text{Pd}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{SMe})_2)(\text{PPh}_3)_2]$ . Received February 26th, 1990	167
E. FLUCK, W. PLASS, and G. HECKMANN, Frankfurt/Main and Stuttgart: Reactions of 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)- $1\lambda^5, 3\lambda^5$ -diphosphete with Monosubstituted Acetylenes and Acetylene. $1\lambda^5, 3\lambda^5$ -Diphosphabenzene. IV. Received March 21st, 1990	181
E. NIETZSCHMANN, O. BÖGE, J. HEINICKE, and A. TZSCHACH †, Halle/Saale: [1.3]-Carbanionic Rearrangements. Synthesis of Bis-(o-hydroxyphenyl)silane Derivatives. Received February 15th, 1990	192
D. HOEBBEL, I. PITSCH, H. JANCKE, and B. COSTISELLA, Berlin: N.M.R. Spectroscopic Investigation on the Reaction of 3-Aminopropyltriethoxysilane with Silicic Acid Solutions. Received February 19th, 1990	199

### Prereport

M. WENZEL and R. GRUEHN, Giessen: Investigations of Chemical Transport in the $\text{V}_2\text{O}_3/\text{VO}_2$ System. Received July 23rd, 1990.	208
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

## Zur Kenntnis von Lithium-phosphor(V)-nitrid Reindarstellung und Verfeinerung der Kristallstruktur von $\text{LiPN}_2$

W. SCHNICK\* und J. LÜCKE

Bonn, Institut für Anorganische Chemie der Universität

**Inhaltsübersicht.** Reines Lithium-phosphor(V)-nitrid ( $\text{LiPN}_2$ ) wurde durch Festkörperreaktion der binären Nitride  $\text{Li}_3\text{N}$  und  $\text{P}_3\text{N}_5$  erhalten. Die Kristallstruktur von  $\text{LiPN}_2$  wurde auf der Basis von Röntgen-Pulverdiffraktometerdaten mit Hilfe der Rietveld-Methode verfeinert ( $I\bar{4}2d$ ;  $a = 457,5(2)$  pm;  $c = 711,8(3)$  pm; 31 beob. Reflexe  $20^\circ < 2\theta < 105^\circ$ ; Germanium-Monochromator,  $\text{CuK}\alpha_1$ ;  $R(\text{wp}) = 0,059$ ;  $R(\text{I, hkl}) = 0,061$ ). Die Kristallstruktur von  $\text{LiPN}_2$  leitet sich vom Chalcopyrit-Typ ab. Phosphor und Stickstoff bilden ein dreidimensionales Netz eckenverknüpfter  $\text{PN}_4$ -Tetraeder ( $\text{P}-\text{N}$  164,5(7) pm;  $\text{P}-\text{N}-\text{P}$  123,6(8)°). Die Lithium-Kationen besetzen die verbleibenden Lücken. Sie sind verzerrt tetraedrisch von jeweils vier Stickstoff-Atomen koordiniert ( $\text{Li}-\text{N}$  209,3(10) pm).

### On Lithium Phosphorus Nitride. Preparation and Refinement of the Crystal Structure of $\text{LiPN}_2$

**Abstract.** Pure lithium phosphorus nitride ( $\text{LiPN}_2$ ) has been prepared by solid state reaction of the binary nitrides  $\text{Li}_3\text{N}$  and  $\text{P}_3\text{N}_5$ . X-ray powder diffraction data have been used to refine the crystal structure of  $\text{LiPN}_2$  by the Rietveld full-profile technique ( $I\bar{4}2d$ ;  $a = 457.5(2)$  pm,  $c = 711.8(3)$  pm; 31 reflections observed; scan-range:  $20^\circ < 2\theta < 105^\circ$ ; germanium monochromator,  $\text{CuK}\alpha_1$ ;  $R(\text{wp}) = 0.059$ ,  $R(\text{I, hkl}) = 0.061$ ). The atomic arrangement derives from the chalcopyrite type of structure. Phosphorus and nitrogen form a threedimensional net of corner sharing  $\text{PN}_4$ -tetrahedra ( $\text{P}-\text{N}$  164.5(7) pm,  $\text{P}-\text{N}-\text{P}$  123.6(8)°). Lithium cations occupy positions which are nearly tetrahedrally coordinated by nitrogen ( $\text{Li}-\text{N}$  209.3(10) pm).

### Einleitung

Phosphor-Stickstoff-Verbindungen sind in großer Zahl in Form molekularer Spezies wie z. B. Phosphazanen, Phosphazenen oder Phosphorsäureamiden intensiv untersucht und beschrieben worden [1–3]. Demgegenüber ist die Kenntnis über binäres Phosphor(V)-nitrid und seine ternären Verbindungen mit elektropositiven Elementen völlig unzureichend. Weder für das binäre Nitrid  $\text{P}_3\text{N}_5$  noch für ternäre Phosphornitride, z. B. der Alkalimetalle, sind zufriedenstellende Darstellungsmethoden mitgeteilt worden. Weiterhin fehlen für die gesamte Substanzklasse genaue Daten bezüglich grundlegender physikalischer und chemischer

Eigenschaften sowie der auftretenden Kristallstrukturen. Dieser Mangel begründet sich insbesondere darin, daß die entsprechenden Substanzen bislang nicht in reiner Form zugänglich waren.

Kürzlich haben wir ein optimiertes Darstellungsverfahren für binäres  $P_3N_5$  entwickelt [4] und daraufhin mit der systematischen Untersuchung ternärer Phosphornitride begonnen. Die ersten Ergebnisse wurden im quasibinären System  $Li_3N-P_3N_5$  erhalten [5]. In diesem System hatten bereits RABENAU u. Mitarb. [6, 7] die Verbindung  $LiPN_2$  dargestellt und beschrieben. Auf der Basis von Debye-Scherrer-Aufnahmen wurde ein qualitatives Strukturmodell für diese Verbindung vorgeschlagen. Danach leitet sich die P-N-Teilstruktur von  $LiPN_2$  vom  $\beta$ -Cristobalit-Typ ab [6, 7]. Aus den bisher verfügbaren Pulverdaten [6–8] war es jedoch nicht möglich, die genaue Lage aller Atome in  $LiPN_2$  zu ermitteln.

### Darstellung und Eigenschaften von $LiPN_2$

Das quasibinäre System  $Li_3N-P_3N_5$  wurde im Bereich 10:1 bis 1:7 untersucht. Als phosphorreichste Phase wurde dabei  $LiPN_2$  erhalten. Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung äquimolarer Mengen der binären Nitride (Reaktionstemperatur:  $800^\circ C$ ). Auf Grund der hohen Aggressivität der Ausgangsverbindungen unter den angegebenen Reaktionsbedingungen sowie der Empfindlichkeit von Lithiumnitrid wurde die Reaktion in kleinen Wolframtiegeln, welche unter reiner Stickstoffatmosphäre in Quarzampullen eingeschmolzen wurden, durchgeführt. Da Lithiumnitrid unter den gegebenen Reaktionsbedingungen bereits eine spürbare Flüchtigkeit (thermische Dissoziation und Rekombination) aufweist, wurde die Reaktion unterbrochen, die Reaktionsmischung nach dem Abkühlen unter Schutzgas fein zerrieben und der  $Li_3N$ -Verlust durch Zugabe von etwa 1 bis 2 mol% Lithiumnitrid ausgeglichen. Anschließend wurde die Mischung wieder zur Reaktion gebracht. Diese Prozedur wurde so oft wiederholt (2–3 mal), bis röntgenreine (einphasige) Proben von  $LiPN_2$  erhalten wurden (Gesamtreaktionszeit 4 d).

Die Substanz fiel in Form eines hellbeigen, feinkristallinen Pulvers an. Weder längere Reaktionszeiten (bis zu mehreren Wochen) noch Variation der Temperatur ( $600-900^\circ C$ ) führten zur Ausbildung größerer Kristalle von  $LiPN_2$ . Lithiumphosphor(V)-nitrid ist an der Luft beständig und unter Schutzgas bis etwa  $900^\circ C$  thermisch belastbar.

Zur Analyse wurden die Produkte in einem speziellen Aufschlußsystem [9] bei  $190^\circ C$  und 12 bar (Reaktionsdauer: 6 h) in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Die Analyse ergab: Lithium (flammenphotometrisch) 9,9% (theor. 10,5%); Phosphor (photometrisch als Molybdo-vanadato-phosphat) 46,3% (theor. 46,9%); Stickstoff (photometrisch als Indophenol) 41,9% (theor. 42,5%). Die Abwesenheit von Wasserstoff (N-H) wurde IR-spektroskopisch überprüft.

### Röntgenbeugungsuntersuchungen, Strukturverfeinerung

Die Strukturbestimmung von  $LiPN_2$  (vgl. Tab. 1) wurde auf der Basis von Röntgen-Pulverdiffraktometer-Daten durchgeführt. Die Messungen erfolgten auf einem fokussierenden Transmissions-Pulverdiffraktometer STADI/P (Fa. Stoe, Darmstadt [10]) unter Verwendung fokussierter

monochromatischer CuK $\alpha_1$ -Strahlung (Germanium-Monochromator;  $\lambda = 154,056$  pm). Die untersuchten Pulverproben wurden in verschlossenen Glaskapillaren (0,5 mm) in Debye-Scherrer-Geometrie vermessen. Die Beugungsintensitäten wurden unter Verwendung eines linearen ortsempfindlichen Proportionaldetektors (MINI-PSD, Fa. Stoe [10], Öffnungswinkel 6,7°) aufgezeichnet. Die Entfernung von Röntgenröhre zu Monochromator und von Monochromator zu Detektor wurde jeweils auf 260 mm eingestellt. So wurde ein günstiger Kompromiß zwischen maximaler Reflexintensität bei möglichst hoher Winkelauflösung (etwa 0,08°) erhalten.

Tabelle 1 LiPN<sub>2</sub>, kristallographische Daten

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I $\bar{4}2d$ -D $_{2d}^{12}$ (Nr. 122)
Gitterkonstanten	a = 457,5(2) pm, c = 711,8(3) pm
Volumen der Elementarzelle	V = 1,49 · 10 <sup>8</sup> pm <sup>3</sup>
Anzahl Formeleinheiten pro EZ.	Z = 4
Strahlung, Monochromator	CuK $\alpha_1$ , Germanium ( $\lambda = 154,056$ pm)
Dichte (röntgenographisch)	$\rho = 2,94$ g · cm <sup>3</sup>
linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 109,6$ cm <sup>-2</sup>
Diffraktometer/Detektor	STOE STADI/P Transmissions-Pulverdiffraktometer linearer ortsempfindlicher Zähler (STOE-PSD 2)
Beugungswinkelbereich	20° < 2 $\theta$ < 105°
Anzahl Datenpunkte	5564
Gesamtmeßzeit	12 h
Anzahl beobachteter Reflexe	31
Anzahl verfeinerter Ortsparameter	1
Anzahl verfeinerter Temperaturfaktoren	3
R(wp) (Profil)	5,86%
R(I, hkl) (Struktur)	6,14%

Sämtliche beobachteten Röntgenreflexe von LiPN<sub>2</sub> ließen sich unter Annahme eines tetragonal-innenzentrierten Bravais-Typs indizieren (Tab. 2). Unter Berücksichtigung der systematischen Auslöschungen kommen lediglich die beiden Raumgruppen I4<sub>1</sub>md und I $\bar{4}2d$  infrage. In Übereinstimmung mit den früheren Arbeiten von RABENAU u. Mitarb. [6, 7] erwies sich von diesen I $\bar{4}2d$  (Nr. 122) im Verlauf der Strukturverfeinerung als sinnvoll.

Die Strukturverfeinerung, die mit Hilfe einer Profilverfeinerungsmethode nach RIETVELD [10] durchgeführt wurde, basierte auf Meßdaten, welche im Bereich 20° < 2 $\theta$  < 105° aufgezeichnet wurden (erster beobachteter Reflex bei 2 $\theta$  = 23,09°). Die verwendete Aufnahmegeometrie in Kombination mit einem ortsempfindlichen Zähler führte zu Reflexprofilen, die eine symmetrische Form besaßen und so mittels einer modifizierten Lorentz-Funktion (Mod. 2 Lorentz) approximiert werden konnten. Die Winkelabhängigkeit der Reflexhalbwertsbreiten (FWHM) sowie des Untergrundes konnte durch geeignete Tchebychev-Polynome beschrieben und mitverfeinert werden. Für alle beobachteten Reflexe wurde ein Integrationsbereich von jeweils drei Halbwertsbreiten auf jeder Seite der Reflexposition berücksichtigt. Die Halbwertsbreiten-Parameter, der Nullpunkt und der Skalierungsfaktor wurden vor Freigabe der Strukturparameter verfeinert.



Tabelle 2 Beobachtete und berechnete Röntgenpulverintensitäten für  $\text{LiPN}_2$ 

h k l	$2\theta_{\text{beob.}}$	FWHM	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{theor.}}$
1 0 1	23,09	0,30	1354,5	1293,2
1 1 2	37,54	0,43	921,8	879,6
2 0 0	39,36	0,44	39,6	53,5
1 0 3	42,90	0,48	49,4	49,2
2 1 1	46,12	0,51	150,0	134,2
2 0 2	47,19	0,52	11,5	7,4
0 0 4	51,30	0,55	0,3	7,2
2 2 0	56,88	0,61	131,7	146,1
2 1 3	59,62	0,63	159,5	144,7
3 0 1	62,20	0,66	2,9	6,7
3 1 0	64,34	0,68	7,6	6,1
2 0 4	66,52	0,70	216,0	206,0
1 0 5	69,04	0,73	16,0	14,1
3 1 2	70,16	0,74	184,5	180,6
3 0 3	73,80	0,78	52,6	47,1
3 2 1	76,14	0,80	84,1	92,3
2 2 4	80,11	0,84	33,6	29,7
2 1 5	82,47	0,87	50,7	52,5
4 0 0	84,67	0,89	32,9	32,4
3 1 4	86,66	0,91	5,3	4,0
3 2 3	87,01	0,91	14,5	12,5
1 1 6	87,51	0,92	52,6	54,5
4 1 1	89,27	0,94	45,9	44,1
4 0 2	90,04	0,95	6,0	5,5
2 0 6	94,01	0,99	0,3	0,5
3 0 5	95,49	1,00	26,7	24,7
3 3 2	96,55	1,02	40,0	37,3
4 2 0	97,69	1,03	34,7	34,6
4 1 3	100,05	1,06	16,6	17,5
1 0 7	101,79	1,07	15,6	16,1
4 2 2	103,15	1,09	5,6	3,7

Als Startwerte für die Strukturverfeinerung von  $\text{LiPN}_2$  wurden die dem (mit  $\text{Li}^+$ -Kationen) aufgefüllten  $\beta$ -Cristobalit-Typ ( $\text{PN}_2$ -Teilstruktur) entsprechenden Atompositionen [6, 7] eingesetzt. Die isotropen thermischen Schwingungsparameter wurden anschließend unter Fixierung der Ortsparameter verfeinert. Die Rechnungen konvergierten gegen  $R(\text{wp}) = 5,86\%$  für das Profil und  $R(I, hkl) = 6,14\%$  für die Strukturverfeinerung.

Trotz einer relativ hohen Überbestimmung (31 beobachtete Reflexe, 1 Orts- und 3 Temperaturparameter verfeinert) blieben die Standardabweichungen der ausverfeinerten isotropen Temperaturparameter relativ hoch. Dieser Umstand könnte auf einer breiten Verteilung der Korngrößen der untersuchten Präparate beruhen, die sich auch in vergleichsweise hohen Halbwertsbreiten der Röntgenreflexe bemerkbar macht (vgl. Tab. 2).

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

Atom	Position	x/a	y/b	z/c	U(iso)
Li	4b	0	0	1/2	0,025(15)
P	4a	0	0	0	0,0109(25)
N	8d	0,1699(31)	1/4	1/8	0,0127(72)

<sup>a)</sup> Temperaturfaktorexponent in der Form  $-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2$

Die endgültigen Atomparameter für LiPN<sub>2</sub> sind in Tab. 3 angegeben. Die Übereinstimmung zwischen beobachtetem und berechnetem Röntgenpulverdiagramm von LiPN<sub>2</sub> ist in Abb. 1 dargestellt.

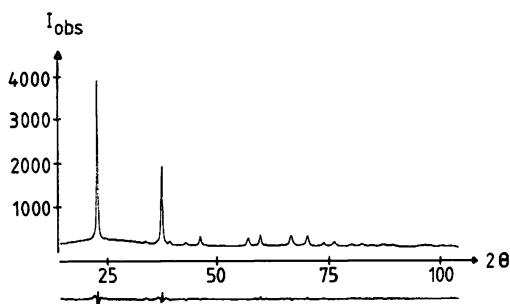


Abb. 1

Abb. 1 Beobachtetes und Differenz-Röntgenpulverdiffraktogramm von LiPN<sub>2</sub>

Abb. 2 Kristallstruktur von LiPN<sub>2</sub>

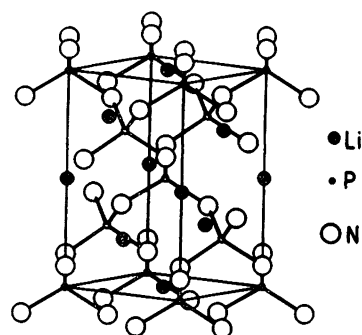


Abb. 2

### Beschreibung der Kristallstruktur, Diskussion

Der Aufbau von LiPN<sub>2</sub> im Festkörper stellt einen Übergang zwischen dem (mit Li<sup>+</sup>-Kationen) aufgefüllten C9-Typ und der Chalcopyrit-Struktur dar. Beide Anordnungen entsprechen einem Formeltyp ABX<sub>2</sub> und können nach O'KEEFE und HYDE durch Rotation der auftretenden BX<sub>4</sub>-Tetraeder um einen Drehwinkel  $\varphi$  ineinander überführt werden (aufgefüllter C9-Typ  $\varphi = 0$ ; idealer Chalcopyrit-Typ,  $\varphi = 45^\circ$ ) [11].

Die dem SiO<sub>2</sub> isoelektronische PN<sub>2</sub>-Teilstruktur in LiPN<sub>2</sub> besteht aus einem polymeren Netzwerk über gemeinsame Ecken verknüpfter PN<sub>4</sub>-Tetraeder. Ausgehend von der kubischen Elementarzelle des aufgefüllten C9-Typs sind allerdings sämtliche PN<sub>4</sub>-Tetraeder um  $\varphi = -\tan^{-1}(4x) = 34,2^\circ$  ( $x = x$ -Koordinate von Stickstoff [11]) um ihre  $\bar{4}$ -Achse (parallel zur  $c$ -Achse) verdreht. Der Drehsinn direkt benachbarter Tetraeder ist dabei jeweils gegensinnig. Die beschriebene Verzerrung der Struktur bewirkt einen Übergang in das tetragonale Kristallsystem gemäß der Basistransformation  $(1/2 \ 1/2 \ 0; -1/2 \ 1/2 \ 0; 0 \ 0 \ 1)$ . Im idealen Fall regulärer PN<sub>4</sub>-Tetraeder sollte das  $c/a$ -Verhältnis der resultierenden tetra-

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

P—N	164,5(7)	(4mal)
Li—N	209,3(10)	(4mal)
P—N—P	123,6(8)	
N—P—N	107,0(5)	(4mal)
	114,5(2)	(2mal)

gonalen Elementarzelle  $c/a = \sqrt{(2+32x^2)} = 1,71$  betragen [11]. Durch Stauchung der  $\text{PN}_4$ -Tetraeder in Richtung der c-Achse wird jedoch ein verkleinertes Verhältnis  $c/a = 1,56$  beobachtet. Entsprechend weisen die  $\text{PN}_4$ -Tetraeder zwei verschiedene N—P—N-Bindungswinkel auf (4 mal  $107^\circ$  und 2 mal  $114,5^\circ$ ; vgl. Tab. 4). Die beschriebene Verdrehung der  $\text{PN}_4$ -Tetraeder führt zu einem P—N—P-Bindungswinkel von  $123,6(8)^\circ$ , welcher deutlich niedriger ist als die entsprechenden Si—O—Si-Winkel in den beiden polymorphen Modifikationen des Cristobalit ( $147^\circ$  bzw.  $151^\circ$ ).

Mit den in dieser Arbeit bestimmten genauen Atomkoordinaten kann die von RABENAU u. Mitarb. aufgeworfene Frage nach dem Drehwinkel der  $\text{PN}_4$ -Tetraeder in  $\text{LiPN}_2$  [6,7] nun zufriedenstellend beantwortet werden. Mit  $\varphi = 34,2^\circ$  ähnelt der Aufbau von  $\text{LiPN}_2$  im Festkörper eher dem Chalcopyrit-Typ ( $\varphi = 45^\circ$ ) als einer aufgefüllten C9-Variante ( $\varphi = 0^\circ$ ).

Die beobachteten P—N-Bindungslängen (P—N 164,5(7) pm, vgl. Tab. 4) entsprechen etwa einer Bindungsordnung von 1,5 [2]. Gegenüber  $\text{Li}_7\text{PN}_4$ , über dessen Kristallstruktur wir kürzlich berichtet haben, wird überraschenderweise eine signifikante Verkürzung der P—N-Bindungslängen beobachtet. Im Gegensatz zum polymeren Netzwerk eckenverknüpfter  $\text{PN}_4$ -Tetraeder in  $\text{LiPN}_2$  liegen hier „isolierte“  $\text{PN}_4$ -Tetraeder mit einer mittleren P—N-Bindungslänge von 171 pm vor [12]. Aufgrund höherer polarer Bindungsanteile werden die kürzeren P—N-Bindungsabstände eigentlich in den „isolierten“  $\text{PN}_4$ -Tetraedern erwartet. Andererseits könnte eine gegenseitige elektrostatische Abstoßung der formal relativ hoch geladenen Stickstoffatome ( $\text{Li}_7\text{PN}_4 = (\text{Li}^+)_7(\text{PN}_4^{7-})$ ) die beobachtete Verlängerung der P—N-Bindungslängen in  $\text{Li}_7\text{PN}_4$  erklären.

Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, besetzen die Lithium-Kationen die verbleibenden Lücken der Struktur. Es ergibt sich eine bisphenoidisch verzerrte tetraedrische Koordination der  $\text{Li}^+$ -Kationen durch die Stickstoffatome des  $\text{PN}_2$ -Gerüsts. Die auftretenden Li—N-Abstände (Li—N: 209,3(10) pm, vgl. Tab. 4) sind etwas länger als die entsprechenden Abstände in binärem Lithiumnitrid [13].

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. M. JANSEN für die freundliche Unterstützung. Die vorliegende Arbeit wurde dankenswerterweise vom Fonds der Chemischen Industrie sowie vom Minister für Wissenschaft und Forschung, Nordrhein-Westfalen, gefördert. Das verwendete Lithiumnitrid wurde freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. A. RABENAU, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, zur Verfügung gestellt.

**Literatur**

- [1] NIELSEN, M. L.: Develop. Inorg. Nitrog. Chem. **1** (1966) 307.
- [2] ALLCOCK, H. R.: Phosphorus Nitrogen Compounds; New York, London: Academic Press 1972.
- [3] SCHNICK, W.: Z. Naturforsch. **44b** (1989) 942.
- [4] SCHNICK, W.; LÜCKE, J.: unveröffentlicht.
- [5] SCHNICK, W.; JANSEN, M.; LÜCKE, J.: 22. Hauptversammlung der GDCh, Bonn, 18.—22. September 1989; Weinheim: Verlag Chemie 1989; S. 328 (Tagungsabstract).
- [6] ECKERLIN, P.; LANGEREIS, C.; MAAK, I.; RABENAU, A.: Angew. Chem. **72** (1960) 268.
- [7] ECKERLIN, P.; LANGEREIS, C.; MAAK, I.; RABENAU, A.: Spec. Ceram.; Proc. Symp. Brit. Ceram. Res. Assoc., (Hrsg. P. POPPER); New York, London: Academic Press 1964, S. 79.
- [8] MARCHAND, R.; L'HARIDON, P.; LAURENT, Y.: J. Solid State Chem. **43** (1982) 126.
- [9] BURESCH, O.; v. SCHNERING, H. G.: Fresenius Z. Anal. Chem. **319** (1984) 418.
- [10] STADI/P-Fast Powder Diffractometer System; Fa. Stoe, Darmstadt 1988.
- [11] O'KEEFE, M.; HYDE, B. G.: Acta Crystallogr. **B 32** (1976) 2923.
- [12] SCHNICK, W.; LÜCKE, J.: J. Solid State Chem. (im Druck).
- [13] RABENAU, A.: Solid State Ionics **6** (1982) 277.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Dezember 1989.

Anshr. d. Verf.: Dr. WOLFGANG SCHNICK, Dipl.-Chem. JAN LÜCKE, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ.,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1