

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet 1892

Redaktion

G. Fritz
Karlsruhe

W. Hanke
Berlin

R. Hoppe
Gießen

Wissenschaftlicher Beirat

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

P. Hagenmuller, Bordeaux
E. Hoyer, Leipzig
H. Jacobs, Dortmund
M. Jansen, Bonn
B. Krebs, Münster
G. Meyer, Hannover
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
W. Wieker, Berlin



Johann Ambrosius Barth Leipzig · Berlin · Heidelberg

Hüthig Verlagsgemeinschaft

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 620 Heft 11 November 1994 S. 1845–2020

Inhalt

- Ch. Druska, P. Böttcher (Düsseldorf, Dresden): Darstellung und Kristallstruktur von Ca_3Hg_3 und Sr_5Cd_3 1845
- T. Gressling, Hk. Müller-Buschbaum (Kiel): Zur Kenntnis einer modifizierten Form des β - CuNdW_2O_8 -Typs: γ - CuTbW_2O_8 1850
- M. S. Schriewer-Pöttgen, W. Jeitschko (Münster): The Crystal Structures of Two Mercury Perrhenates 1855
- B. Harbrecht, A. Selmer (Bonn): Rheniumselenidtelluride $\text{Re}_2\text{Se}_x\text{Te}_{5-x}$: Die Struktur von $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Te}_7$ 1861
- M. Schläger, R. Hoppe (Gießen): Darstellung und Kristallstruktur von CsBO_2 1867
- St. Uhrlandt, G. Meyer (Hannover): Trigonal-bipyramidale Cluster mit interstitiellen C_2 -Hanteln in den Chloriden $\text{K}[\text{M}_5(\text{C}_2)]\text{Cl}_{10}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$) und $\text{Rb}[\text{M}_5(\text{C}_2)]\text{Cl}_{10}$ ($\text{M} = \text{Pr}, \text{Nd}$) 1872
- E. Herrmann, M. Nouaman, Z. Žák, G. Großmann, G. Ohms (Dresden, Brno): Tetraarylester der μ -Imido-diphosphorsäure und ihre Thioderivate – Strukturuntersuchungen 1879
- Hj. Mattausch, H. Borrmann, R. Eger, R. K. Kremer, A. Simon (Stuttgart): $\text{Gd}_4\text{I}_6\text{CN}$: Ein Carbidnitrid mit Ketten aus $\text{Gd}_6(\text{C}_2)$ -Oktaedern und Gd_6N_2 -Tetraederdoppeln 1889
- A. Hammerschmidt, J. Küper, L. Stork, B. Krebs (Münster): $\text{Na}_2\text{B}_2\text{Se}_7$, $\text{K}_2\text{B}_2\text{S}_7$ und $\text{K}_2\text{B}_2\text{Se}_7$: Drei Perchalkogenoborate mit neuem polymeren Anionengerüst 1898
- U. Steiner, T. Morgenstern, W. Reichelt, H. Borrmann, A. Simon (Dresden, Stuttgart): Struktur und Eigenschaften von Cu_xMoO_3 1905
- P. J. Gross, M. Jansen (Bonn): Synthese und Kristallstruktur von $\text{Cu}_2\text{Pt}^{\text{II}}\text{Pt}_3^{\text{IV}}\text{S}_8$ 1909
- H. Stephan, K. Gloe, U. Wiesner, G. Krabbes (Dresden): Preparation of Fine Spherical Particles of Precursors for Yttrium Barium Cuprate Superconductors via Thermal Decomposition of Triethylene Glycol Solution 1915
- E. Kernnitz, C. Werner, S. Trojanov, H. Worzala (Berlin, Moskau/Rußland): Ein neues Kaliumhydrogensulfat, $\text{K}(\text{H}_3\text{O})(\text{HSO}_4)_2$ – Synthese und Struktur 1921
- R. Blachnik, A. Hepp, P. Lönnecke, J. A. Donkin, B. W. Tattershall (Osnabrück, Newcastle upon Tyne/England): Reaktionen von Tetraphosphortrichalkogeniden mit Alkyljodiden 1925
- Ch. Krüger, H. Schwer, J. Karpinski, K. Conder, E. Kaldis, C. Rossel, M. Maciejewski (Zürich/Schweiz): Effect of Carbonate Incorporation on the Structural and Superconducting Properties of the Double Chain Compound $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-x}$ 1932
- M. Kant, M. Meisel (Berlin): Salze von Halogenophosphorsäuren. XIX. Über die Bildung und den Nachweis stabiler Intermediate bei der Reaktion von Fluorid mit Phosphoroxidchlorid 1937
- M. Prien, G. Koske, H. J. Seifert (Kassel): Metall-Koordinationsverbindungen aus Essigsäure. I. Chlorometallate(III) des Eisens, Chroms und Vanadiums 1943

- A. Polte, H. Langbein (Dresden): Zur Bildung und Umwandlung von Oxidphasen im quasibinären System $V_2O_5-Nb_2O_5$ 1947
- K. Nocker, R. Gruehn (Gießen): Chemischer Transport von Cr_2O_3 mit CrI_3/I_2 – Experimente und Modellrechnungen zur Beteiligung von $CrOI_{2,g}$ 1953
- T. Gaewdang, J. P. Chaminade, P. Gravereau, A. Garcia, C. Fouassier, M. Pouchard, P. Hagenmuller, B. Jacquier (Talence, Villeurbanne/France): Structural Investigations and Luminescence of $In_2Ge_2O_7$ and $In_2Si_2O_7$.. 1965
- J. Beck, G. Bock (Gießen): Tellur-Polykationen stabilisiert durch Nioboxidhalogenide: Synthese und Kristallstrukturen von Te_7NbOBr_5 und Te_7NbOCl_5 1971
- D.-H. Menz, G. Scholz, D. Becker, M. Binnewies (Hannover, Berlin): Der Gaskomplex $MnAlF_5$ und sein Einfluß auf die sublimative Reinigung von AlF_3 1976
- W. Bronger, M. Gehlen, G. Auffermann (Aachen): Synthese und Struktur von Li_3RhH_6 , einem ternären Hydrid mit isolierten $[RhH_6]^{3-}$ -Oktaedern 1983
- H. Folkerts, D. Nußhär, F. Weller, K. Dehnicke, J. Magull, W. Hiller (Marburg, Karlsruhe, Garching): Phosphaniminato-Komplexe des Schwefels. Synthese und Kristallstrukturen von $[SO(Cl)(NPPH_3)]$, $[SO_2(Cl)(NPPH_3)]$ und $[SCl(PPh_3)_2]Cl$ 1986
- A. Pfitzner (Stuttgart): Cu_3SbS_3 : Zur Kristallstruktur und Polymorphie 1992
- F. Lissner, Th. Schleid (Hannover): Nitridsulfidchloride der Lanthanide. I. Der Formeltyp $M_4NS_3Cl_3$ ($M = La-Nd$) 1998
- F. Lissner, Th. Schleid (Hannover): Ein neues Samariumnitridsulfid: $Sm_4N_2S_3$ 2003
- O. Seeger, M. Hofmann, J. Strähle, J. P. Laval, B. Frit (Tübingen, Limoges/France): Synthesis and Structure of $Ba[ZrN_2]$ and $Ba_2[NbN_3]$ 2008
- W. Schnick, J. Lücke (Bayreuth): Nitrido-Sodalithe. I. Synthese, Struktur und Eigenschaften von $Zn_{7-x}H_{2x}[P_{12}N_{24}]Cl_2$ mit $0 \leq x \leq 3$ 2014

Nitrido-Sodalithe. I**Synthese, Struktur und Eigenschaften von $\text{Zn}_{7-x}\text{H}_{2x}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ mit $0 \leq x \leq 3$** **W. Schnick* und J. Lücke^{a)}**Bayreuth, Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität und ^{a)} Institut für Materialforschung der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1994.

Inhaltsübersicht. Die Nitrido-Sodalithe $\text{Zn}_{7-x}\text{H}_{2x}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ mit $0 \leq x \leq 3$ wurden durch heterogene Druckammonolyse von P_3N_5 in Gegenwart von ZnCl_2 ($T = 650^\circ\text{C}$) dargestellt. Die Verbindungen sind auch zugänglich durch Umsetzung von ZnCl_2 , $(\text{PNCl}_2)_3$ und NH_4Cl bei 700°C . Die Kristallstrukturen von vier ausgewählten Vertretern der obigen Verbindungsreihe wurden auf der Basis von Röntgen-Pulverdiffraktometerdaten mit Hilfe der Rietveld-Methode verfeinert ($I43m$, $a = 821,61(4)$ bis $824,21(1)$ pm, $Z = 1$). Im Festkörper liegt eine dreidimensionale Gerüststruktur allseitig eckenverknüpfter PN_4 -Tetraeder

vor (P—N : 163,6 pm, P—N—P : $125,6^\circ$, Mittelwerte), die dem Sodalith-Typ entspricht. Im Zentrum der β -Käfige befinden sich Cl^- -Ionen, die ihrerseits tetraedrisch durch Zn^{2+} -Ionen umgeben sind. Die Zn^{2+} -Positionen sind statistisch besetzt und gemäß der angegebenen Phasenbreite ($0 \leq x \leq 3$) kann ein Teil der Zn^{2+} -Ionen durch jeweils zwei H-Atome ersetzt werden, die ihrerseits kovalent an Stickstoffatome des P—N -Gerüsts gebunden sind. Im IR-Spektrum der Verbindungen werden charakteristische Schwingungsbanden beobachtet.

Nitrido Sodalites. I**Synthesis, Crystal Structure, and Properties of $\text{Zn}_{7-x}\text{H}_{2x} [\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ with $0 \leq x \leq 3$**

Abstract. The nitrido sodalites $\text{Zn}_{7-x}\text{H}_{2x}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ with $0 \leq x \leq 3$ are obtained by heterogeneous pressure-ammonolysis of P_3N_5 at presence of ZnCl_2 ($T = 650^\circ\text{C}$). These compounds are available too by reaction of ZnCl_2 , $(\text{PNCl}_2)_3$, and NH_4Cl at 700°C . The crystal structures of four representatives of the above mentioned compounds have been refined by the Rietveld full-profile technique using X-ray powder diffractometer data ($I43m$, $a = 821.61(4)$ to $824.21(1)$ pm, $Z = 1$). In the solid a three-dimensional framework of corner-sharing PN_4 -tetrahedra occurs (P—N : 163.6 pm, P—N—P : 125.6° , mean values) which is isosteric with the sodalite type of structure. In the

center of the β -cages Cl^- ions have been found, which are tetrahedrally coordinated by Zn^{2+} ions. The Zn^{2+} ions are statistically disordered. According to the phase-width observed ($0 \leq x \leq 3$) the Zn^{2+} ions may be partially replaced each by two hydrogen atoms which on the other hand are covalently bonded to nitrogen atoms of the P—N framework. The IR-spectra of these compounds show characteristic vibrations.

Keywords: Phosphorus nitrides; nitrido sodalites; synthesis; crystal structure; i.r. data.

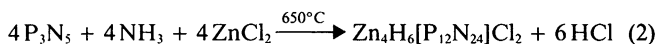
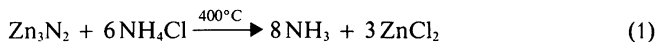
1 Einleitung

Als charakteristische Bauelemente werden in Phosphor(V)-nitriden PN_4 -Tetraeder gefunden, die auf ganz unterschiedliche Weise über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sein können. Die strukturelle Variationsbreite bei den P—N -Teilstrukturen reicht von „isolierten“ PN_4^{7-} -Ionen in Li_7PN_4 [1] über Ringe, Käfige und Ketten bis hin zu dreidimensionalen Raumnetzstrukturen $[\text{PN}_{4/2}]^-$ in LiPN_2 oder HPN_2 [2]. Die in Phosphor(V)-

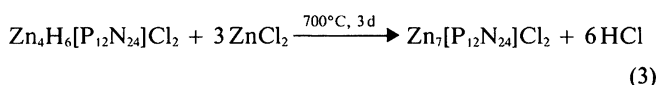
nitriden beobachteten Verknüpfungsmuster erinnern somit an die vielfältige Strukturchemie von Silicaten und Phosphaten [3]. Es lag deshalb nahe, besonders attraktive Si—O -Verbindungen, wie Gerüstsilicate und Zeolithe, als strukturelle Vorbilder bei der Synthese neuer Phosphor(V)-nitride zu nehmen.

Die Synthese einer Zeolith-artigen Gerüststruktur gelang uns, als wir für die *in-situ*-Erzeugung von Ammoniak bei der Druckammonolyse von P_3N_5 Zinknitrid (Zn_3N_2) mit Ammoniumchlorid umsetzten (Gl. (1)). Un-

ter den gegebenen Versuchsbedingungen wurde analog der Bildung von HPN_2 [4] ebenfalls ein Phosphor(V)-nitrid mit einem molaren Verhältnis $\text{P}:\text{N} = 1:2$ gebildet. Gleichzeitig wurden Zink und Chlor über das unter den gegebenen Bedingungen entstehende, flüchtige ZnCl_2 in den Festkörper eingebaut (Gl. (2)).



Durch nachfolgende Umsetzung des zunächst gewonnenen, wasserstoffhaltigen Produktes mit weiterem ZnCl_2 (Gl. (3)) gelang schließlich die Synthese von phasenreinem $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$, einem Nitrido-Sodalith mit einem Phosphor–Stickstoff-Grundgerüst [5].



Wir berichten in dieser Arbeit über die Reindarstellung, Kristallstruktur und Eigenschaften von Nitrido-Sodalithen der Zusammensetzung $\text{Zn}_{7-x}\text{H}_{2x}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ mit $0 \leq x \leq 3$.

2 Experimenteller Teil

Ausgangssubstanzen: Phosphor(V)-nitrid wurde nach einem bereits publizierten Verfahren durch Umsetzung von NH_4Cl und $(\text{PNCI}_2)_3$ in dickwandigen, druckstabilen Quarzampullen bei 780°C dargestellt [4]. Zuvor wurden NH_4Cl (p.A., Riedel-de Haen, Seelze) und $(\text{PNCI}_2)_3$ (p.A., Merck-Schuchardt) im Hochvakuum zur Reinigung und Trocknung sublimiert. Zinknitrid (röntgenrein) wurde aus Zink-Pulver (p.A., Merck-Schuchardt) in einem kräftigen Strom aus getrocknetem NH_3 bei $500\text{--}600^\circ\text{C}$ dargestellt [6]. Zinkchlorid (röntgenrein, wasserfrei) wurde durch Umsetzung von Zink-Pulver im Chlorwasserstoffstrom bei 630°C bei sich anschließender Sublimation des Produktes erhalten [7].

2.1 Heterogene Druckammonolyse von P_3N_5

Die Darstellung von wasserstoffhaltigem Zn–P–N-Sodalith der ungefähren Zusammensetzung $\text{Zn}_4\text{H}_6[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ wurde in dickwandigen Quarzampullen (*in situ*) durchgeführt (Innendurchmesser 10 mm, Länge 200 mm; Ansatz 1,5 mmol P_3N_5 , $p_{\text{max}} = 2,5 \times 10^6$ Pa). Das benötigte Ammoniak (3facher Überschuß) wurde direkt in der Quarzampulle durch räumlich getrennte Umsetzung von NH_4Cl und Zn_3N_2 bei 400°C erzeugt. Die heterogene Druckammonolyse von P_3N_5 unter gleichzeitiger Umsetzung mit unter den Reaktionsbedingungen flüchtigem Zinkchlorid (Gl. (2)) wird in einer in Abb. 1 skizzierten Quarzampulle durchgeführt, die sich in einem horizontal angebrachten Zwei-Zonen-Röhrenofen ($400^\circ\text{C}/650^\circ\text{C}$) befindet. Nach einer Reaktionszeit von etwa 5 Tagen wird ein einphasiges, farbloses Produkt der Zusammensetzung $\text{Zn}_4\text{H}_6[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ in feinkristalliner Form erhalten. Durch nachfolgende Umsetzung (Gl. (3)) dieser Verbindung mit weiterem Zinkchlorid in dickwandigen Quarzampullen bei 690°C werden einphasige Produkte der variablen Zusammensetzung $\text{Zn}_{7-x}\text{H}_{2x}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ mit $0 \leq x \leq 3$ erhalten.

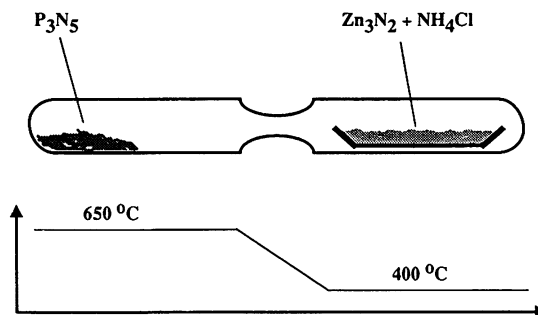
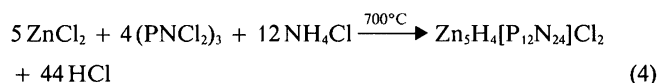


Abb. 1 Gefüllte Quarzampulle im Temperaturgradienten zur Darstellung von $\text{Zn}_4\text{H}_6[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ durch Druckammonolyse von P_3N_5 unter gleichzeitiger Umsetzung mit flüchtigem ZnCl_2

2.2 Direkte Synthese aus Hexachlorcyclotriphosphazen (PNCI_2)₃

Besonders einfach lassen sich die hier beschriebenen Nitrido-Sodalithe aus der molekularen Phosphorkomponente 2,2,4,4,6,6-Hexachlor-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -cyclotriphosphaza-1,3,5-trien $(\text{PNCI}_2)_3$ („Hexachlorcyclotriphosphazen“) durch Umsetzung mit wasserfreiem Zinkchlorid und Ammoniumchlorid erhalten (Gl. (4)).



Die Reaktion muß in druckstabilen Quarzampullen durchgeführt werden, wobei die unvermeidliche Bildung großer Mengen gasförmigen Chlorwasserstoffs bei den hier eingesetzten Ampullengrößen (Innendurchmesser 10 mm, Länge 200 mm) die Ansatzgröße auf etwa 1/12 mmol beschränkt.

Die erhaltenen Nitrido-Sodalithe sind luftstabil und unter Normalbedingungen unlöslich in Säuren, Basen und allen gängigen Lösungsmitteln. Unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff (Argon-Schutzgas) sind diese Verbindungen bis etwa 850°C stabil.

Zur Elementaranalyse wurden die erhaltenen Proben in Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz [8] bei 190°C und 12 bar (Reaktionsdauer: 2 d) in verd. Schwefelsäure unter Zusatz von Wasserstoffperoxid gelöst. Phosphor wurde photometrisch als Molybdo-vanadato-phosphat, Stickstoff als Indophenol, Chlor potentiometrisch und Zink titrimetrisch bestimmt. Zusätzlich wurde die Zusammensetzung der erhaltenen Feststoffe mittels EDX-Analyse kontrolliert (Zn, P und Cl). Sauerstoff ließ sich im Festkörper mittels WDX-Analyse nicht nachweisen (Nachweisgrenze: ca. 0,5 Gew.-%). Die Anwesenheit von Wasserstoff (N–H) wurde IR-spektroskopisch verfolgt.

3 Röntgenographische Untersuchungen

Insgesamt wurden vier Zn–P–N-Sodalithe $\text{Zn}_{7-x}\text{H}_{2x}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ mit $x = 0,0, 0,9, 1,5$ und $2,2$ mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die Messungen wurden auf einem fokussierenden Transmissions-Pulverdiffraktometer STADI/P [9] unter Verwendung monochromatischer $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung durchgeführt. Die Pulverproben wurden in verschlossenen Glaskapillaren (0,3 mm) in Debye-Scherrer-Geometrie vermessen. Die Beugungsintensitäten wurden unter Verwen-

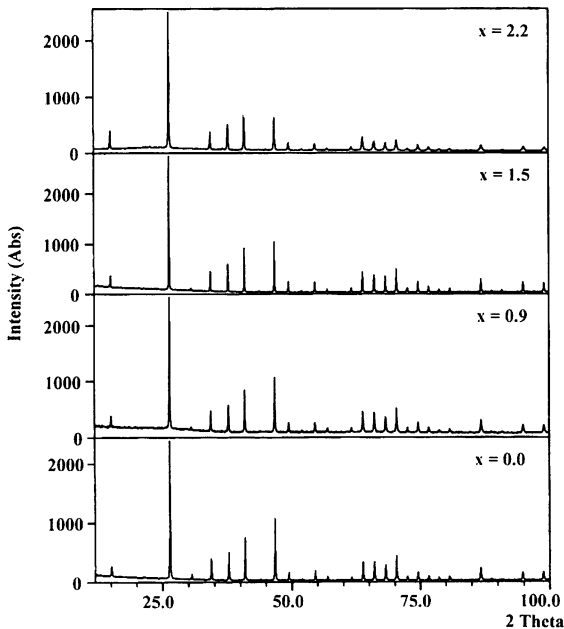


Abb. 2 Pulver-Röntgenbeugungsdiagramme von $\text{Zn}_{7-x}\text{H}_{2x}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ mit $x = 0,0, 0,9, 1,5$ und $2,2$ (von unten nach oben), $\lambda = 154,056 \text{ pm}$

dung eines ortsempfindlichen Proportionaldetektors (MINI-PSD, Fa. Stoe [9], Öffnungswinkel: $6,7^\circ$) aufgezeichnet.

Die Röntgenbeugungsdiagramme der erhaltenen Produkte (Abb. 2) sind untereinander recht ähnlich und weisen eine enge Beziehung zu denen der Sodalithe $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]\text{O}_2$ bzw. $\text{Zn}_8[\text{B}_{12}\text{O}_{24}]\text{O}_2$ auf [10, 11]. Die erhaltenen Beugungsdiagramme ließen sich vollständig kubisch indizieren (Tab. 1) und die Strukturverfeinerung (Abb. 3) mit dem Rietveld-Verfahren [9] bestätigte die angenommene Strukturverwandtschaft zum Sodalith-Typ. Neben den Orts- und Temperaturparametern wurden auch die Besetzungsfaktoren für die Zink-Lage verfei-

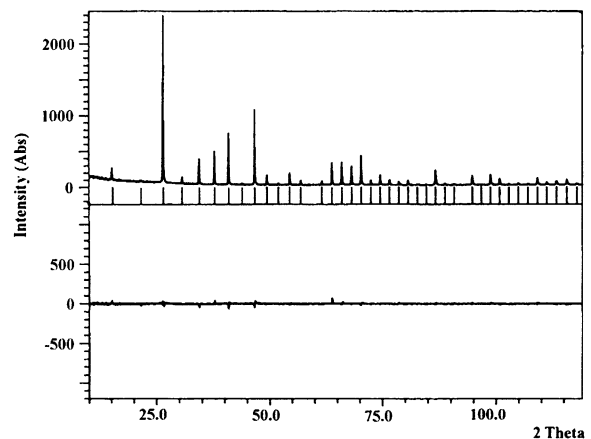


Abb. 3 Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$. Beobachtetes (oben) und Differenz-Röntgenbeugungsdiagramm ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{calc.}}$) sowie theoretische Lage der symmetrieerlaubten Beugungsreflexe

nert. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung sind in Tab. 1 zusammengefaßt, die endgültigen Strukturparameter sind in Tab. 2 und 3 angegeben. Interatomare Abstände und Winkel in den untersuchten Verbindungen enthält Tab. 4.

4 IR-spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren (Abb. 4) von kristallinen Nitrido-Sodalithen $\text{Zn}_{7-x}\text{H}_{2x}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ wurden auf einem Fourier-Transform-IR-Spektrometer IFS 113v der Fa. Bruker, Karlsruhe, unter Verwendung von KBr-Preßlingen (1 mg Substanz/500 mg KBr, präpariert in einer Glove-Box unter Argon-Schutzgasatmosphäre) aufgenommen. Charakteristisch für alle bislang untersuchten P—N-Sodalithe ist die intensitätsstärkste asymmetrische PN_4 -Tetraederschwingung bei etwa 1075 cm^{-1} . Ebenfalls charakteristisch und weitgehend unabhängig vom Metallgehalt finden sich $\nu_{\text{as}}(\text{P—N})$ bei 860 und 920 cm^{-1} sowie $\delta(\text{PNP})$ bei

Tabelle 1 Kristallographische Daten und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Zn}_{7-x}\text{H}_{2x}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ mit $x = 2,2, 1,5, 0,9$ und $0,0$

	$\text{Zn}_{4,8}\text{H}_{4,4}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$	$\text{Zn}_{5,5}\text{H}_{3,0}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$	$\text{Zn}_{6,1}\text{H}_{1,8}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$	$\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$
Kristallsystem	kubisch			
Raumgruppe	$\bar{1}43 \text{ m}$ (Nr. 217)			
Gitterkonstanten a [pm]	821,61(4)	822,56(1)	823,11(3)	824,21(1)
Anzahl Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 1$			
Strahlung [pm]	$\text{CuK}\alpha_1, \lambda = 154,056$			
röntgenogr. Dichte $[\text{g}/\text{cm}^3]$	3,115	3,357	3,487	3,667
Beugungswinkelbereich $[\circ]$	10–103	12–120	12–119	10–119
Anzahl Datenpunkte	4636	5401	5366	5451
Gesamtmeßzeit [h]	12	9,5	10	11,5
Anzahl beob. Reflexe	45	57	57	57
Anzahl Profilparameter	16			
Profilfunktion	Pearson-VII, $m = 2, x = 6$			
Anzahl Strukturparameter	9			
$R(\text{wp})$ (Profil) [%]	6,3	6,9	7,7	8,0
$R(I, \text{hkl})$ (Struktur) [%]	6,1	4,9	8,4	6,5

Tabelle 2 Verfeinerte Ortsparameter für $\text{Zn}_{7-x}\text{H}_{2x}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle

Atom	Wyckoff-symbol	Lage		Zinkgehalt in $\text{Zn}_{7-x}\text{H}_{2x}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$			
				$x = 2,20(8)$	$x = 1,49(8)$	$x = 0,91(9)$	$x = 0,01(6)$
Zn	8c	x, x, x	x/a	0,1768(6)	0,1788(3)	0,1800(5)	0,1818(3)
P	12d	1/4, 1/2, 0					
N	24g	x, x, z	x/a	0,1408(11)	0,1409(7)	0,1425(14)	0,1404(9)
			z/c	0,4133(17)	0,4109(10)	0,4114(20)	0,4124(13)
Cl	2a	0, 0, 0					

Tabelle 3 Verfeinerte „isotrope“ Temperaturfaktoren^{a)} und Besetzungsfaktoren für Zink in $\text{Zn}_{7-x}\text{H}_{2x}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle

Besetzungsfaktor für Zink ^{b)}	0,60(1)	0,69(1)	0,76(3)	0,87(2)
„isotrope“ Temperaturfaktoren $U_{\text{iso}} [10^3 \text{pm}^2]$				
Zn	53(26)	100(12)	49(22)	77(13)
P	54(26)	82(11)	8(21)	45(14)
N	15(15)	53(26)	5(52)	86(38)
Cl	407(57)	363(31)	122(45)	298(39)

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

^{b)} Ein Besetzungsfaktor von 0,875 für die Zinklage (8c) entspricht 7 Zn-Atomen pro Elementarzelle

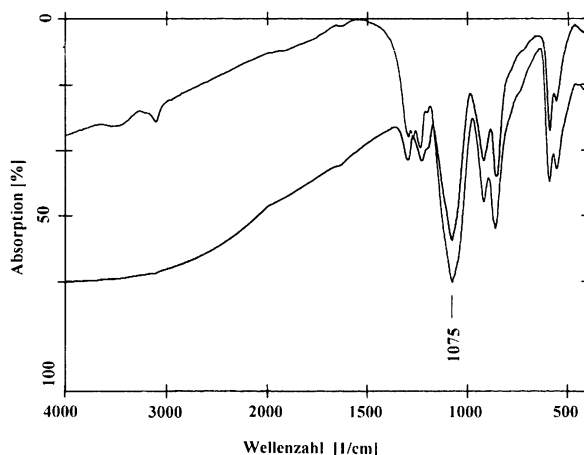
Tabelle 4 Interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] in $\text{Zn}_{7-x}\text{H}_{2x}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle

		Zinkgehalt			
		$x = 2,20(8)$	$x = 1,49(8)$	$x = 0,91(9)$	$x = 0,01(6)$
P—N	(4 mal)	162,8(9)	163,9(6)	164,2(14)	163,5(8)
N—P—N	(4 mal)	107,7(5)	107,4(4)	106,6(7)	107,3(4)
	(2 mal)	113,2(4)	113,7(3)	115,3(6)	114,0(4)
P—N—P		126,3(7)	125,0(5)	124,8(10)	126,1(5)
P—N—Zn		116,8(6)	117,5(4)	117,5(9)	117,0(4)
Zn—N	(3 mal)	198,8(12)	195,9(8)	195,1(18)	196,4(8)
Zn—Cl	(1 mal)	251,6(4)	254,7(2)	256,7(4)	259,6(2)
N—Zn—N	(3 mal)	105,6(4)	106,5(3)	106,2(6)	107,3(3)
N—Zn—Cl	(3 mal)	113,1(3)	112,3(2)	112,6(4)	111,6(2)

556 und 593 cm^{-1} . Form und Intensität der Schwingungen $\nu_{\text{as}}(\text{P}=\text{N}-\text{P})$ bei 1235 , 1273 und 1294 cm^{-1} reagieren dagegen empfindlich auf den Metallgehalt der Verbindungen. Die N—H-Valenzschwingungsbande $\nu(\text{N}-\text{H})$ bei 3110 cm^{-1} verschwindet beim wasserstofffreien Präparat der Zusammensetzung $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$.

5 Strukturbeschreibung und Diskussion der Ergebnisse

Die in dieser Arbeit beschriebenen Nitrido-Sodalithe $\text{Zn}_{7-x}\text{H}_{2x}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ weisen eine Phasenbreite im Bereich $0 \leq x \leq 3$ auf. Die Zusammensetzung der untersuchten

**Abb. 4** IR-Spektrum von $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ (unten) und $\text{Zn}_{6,1}\text{H}_{1,8}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ (oben) (KBr-Preßling)

Verbindungen wurde durch Elementaranalysen und in Übereinstimmung damit auch durch Verfeinerung der Besetzungsfaktoren für die Zn-Lage ermittelt.

Im Festkörper liegt eine dreidimensionale Gerüststruktur aus allseitig eckenverknüpften PN_4 -Tetraedern vor, die aus $[\text{P}_4\text{N}_4]$ -Vierer-Ringen und $[\text{P}_6\text{N}_6]$ -Sechser-Ringen besteht. Beide Ringsorten gemeinsam bilden gekappte Oktaeder (sog. β -Käfige), die die typischen Baueinheiten von zahlreichen Zeolithen sind [12]. In diesem Fall liegt eine Sodalith-analoge dreidimensionale Raumnetzstruktur vor. Im Zentrum der β -Käfige befindet sich ein Cl^- -Ion, das tetraedrisch von Zn^{2+} -Ionen koordiniert ist (Abb. 5). Ein Teil der Metall-Ionen kann durch jeweils zwei H-Atome ersetzt werden, die ihrerseits kovalent an Stickstoffatome des P—N-Gerüsts gebunden sind. Die Wasserstoffatome können nicht direkt durch röntgenographische Untersuchungen lokalisiert werden, ihr Nachweis gelingt aber indirekt durch die entsprechende N—H-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum bei etwa 3110 cm^{-1} . Die Zn^{2+} -Ionen weisen neben dem Zn—Cl-Kontakt jeweils drei Kontakte zu Stickstoff-Atomen des P—N-Gerüsts auf. Gemäß einer Zusammensetzung $\text{Zn}_{7-x}\text{H}_{2x}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ tritt bei den hier untersuchten Nitrido-Sodalithen im Vergleich zu den Oxo-Sodalithen $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]\text{O}_2$ und $\text{Zn}_8[\text{B}_{12}\text{O}_{24}]\text{O}_2$ eine statistische Fehlbesetzung der Metall-Positionen auf. Bei der wasserstoff-

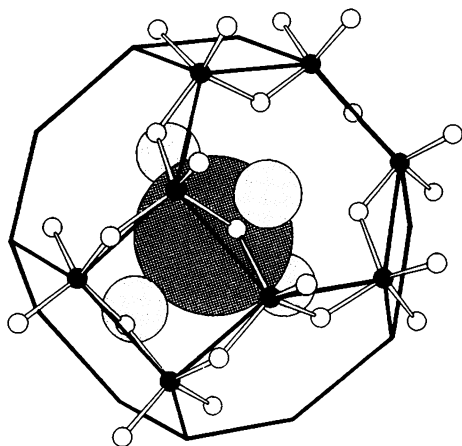


Abb. 5 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$. P: schwarz, N: weiß, Cl: grau, Zn: hellgrau

freien Verbindung $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ wird dabei der höchste Besetzungsgrad der Zn-Position (7/8) beobachtet. Im Rahmen des Existenzbereichs der hier untersuchten Nitrido-Sodalithe wird eine leichte Zunahme der kubischen Gitterkonstante mit steigendem Zinkgehalt beobachtet ($a = 821,61(4)$ bzw. $824,21(1)$ pm für $\text{Zn}_{7-x}\text{H}_{2x}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ mit $x = 2,2$ bzw. $0,0$). Wie die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen an den hier untersuchten Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Zn}_{7-x}\text{H}_{2x}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ mit vier unterschiedlichen Metallgehalten belegen, ergibt sich keine signifikante Abhängigkeit der P—N-Bindungslängen vom Metallgehalt (P—N: $163,6$ pm (Mittelwert)). Die hier gefundene mittlere P—N-Bindungslänge entspricht etwa dem Wert in LiPN_2 (P—N: $164,5(7)$ pm [2]), wo ebenfalls eine dreidimensionale Raumnetzstruktur eckenverknüpfter PN_4 -Tetraeder vorliegt, die bei LiPN_2 allerdings dem β -Cristobalit-Typ entspricht. Auch die N—P—N- und P—N—P-Bindungswinkel zeigen innerhalb der Meßgenauigkeit keinen signifikanten Gang mit dem Metallgehalt (N—P—N: $107,3^\circ$ (4 mal, Mittelwert), $114,1^\circ$ (2 mal, Mittelwert); P—N—P: $125,6^\circ$ (Mittelwert)). Auch die Bindungswinkel am Stickstoff entsprechen somit etwa dem für LiPN_2 ermittelten Wert (P—N—P: $123,6(8)^\circ$ [2]). Die beobachteten Kontaktabstände der Zn^{2+} -Ionen zu Stickstoff (Mittelwert: $196,6$ pm) sind in der Größenordnung der Summe der Ionenradien [13]. Im Vergleich zu Zinkchlorid ZnCl_2 (tetragonale Modifikation, Zn—Cl: $230,6$ pm [7], orthorhombische Modifikation, Zn—Cl: $226,5$ pm [14]) wird ein deutlich erhöhter Zn—Cl-Abstand (Mittelwert: $255,7$ pm) gefunden. Dieser Befund könnte darauf hindeuten, daß Chlor statistisch auf einer Position 8c ($x = 0,02$, Besetzungsfaktor $1/4$) um das Zentrum der β -Käfige verteilt ist. Ein Hinweis auf ein Abweichen der Chloratome aus der Position 2a (000) findet sich auch in den relativ hohen Werten, die für die Temperaturfaktoren der Chloratome bestimmt wurden (Tab. 3). Auf der Grundlage der hier durchgeführten Rietveld-Verfeinerungen auf der Basis von Röntgenpul-

verdaten ist jedoch eine weitere Verfeinerung des Strukturmodells nicht möglich.

Bei den hier untersuchten Nitrido-Sodalithen zeigen die Gitterkonstanten (Tab. 1) nur eine geringe Zunahme mit dem Metallgehalt. Im Gegensatz hierzu reagiert das Al/Si—O-Gerüst vom isotypen Natrium-Sodalith $\text{Na}_{6+x}[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}](\text{Cl})_x$ wesentlich empfindlicher. Je nach Zusammensetzung werden in diesem System Gitterkonstanten von $a = 887,0(4)$ ($x = 2$) bzw. $910,0(5)$ pm ($x = 0$) beobachtet [15, 16]. Eine Vergrößerung der β -Käfige als Folge der Verringerung seines Inhalts ($\text{Na}_4\text{Cl}^{3+} \rightarrow \text{Na}_3^{3+}$) erscheint zunächst verwunderlich. Ursache der Aufweitung ist jedoch eine mit dem Entfernen der Cl^- -Ionen zunehmende elektrostatische Abstoßung zwischen den einfach positiv geladenen Na^+ -Ionen. Diese rücken aus ihren ursprünglichen Positionen ($x = 0,15$) im Inneren der Sodalith-Käfige in Richtung der Zentren der Sechser-Ringe ($x = 0,235$), wobei die Al/Si—O-Bindungslängen im Sodalithgerüst geringfügig abnehmen und die Si—O—Al-Bindungswinkel von $138,2^\circ$ auf $156,3^\circ$ zunehmen [15–17]. Im Gegensatz zu Alumo-Silicaten weisen die in den hier untersuchten Nitrido-Sodalithen auftretenden P—N-Gerüststrukturen Bindungen mit deutlich höherem kovalenten Anteil auf. Sie sind dadurch entscheidend starrer bezüglich einer Variation ihrer Bindungslängen und -winkel als die entsprechenden Si/Al—O-Gerüststrukturen. Selbst bei dem kürzlich von uns entdeckten isotypen, chlorfreien P—N-Sodalith $\text{Zn}_6[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]$ wird nur eine geringfügige Veränderung der kubischen Gitterkonstante von $a = 824,21(1)$ pm in $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ auf $823,35(2)$ pm in $\text{Zn}_6[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]$ beobachtet, wobei Bindungslängen und -winkel des P—N-Gerüsts praktisch konstant bleiben. An der genauen Strukturuntersuchung dieser Verbindung wird gegenwärtig gearbeitet [18].

Die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn durchgeführt – die Autoren danken Herrn Prof. Dr. M. Jansen für die Unterstützung mit Institutsmitteln. Die Arbeit wurde außerdem gefördert vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Schn377/2-1 und Heisenberg-Stipendium für W.S.) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

- [1] W. Schnick, J. Lücke, J. Solid State Chem. **87** (1990) 101
- [2] W. Schnick, Angew. Chem. **105** (1993) 846
- [3] F. Liebau, Structural Chemistry of Silicates; Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag 1985
- [4] W. Schnick, J. Lücke, Z. anorg. allg. Chem. **610** (1992) 121
- [5] W. Schnick, J. Lücke, Angew. Chem. **104** (1992) 208
- [6] R. Juza, A. Neuber, H. Hahn, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938) 273
- [7] H. Winkler, B. Brehler, Naturwissenschaften **46** (1959) 553
- [8] O. Buresch, H. G. v. Schnering, Fresenius Z. Anal. Chem. **319** (1984) 418

- [9] STADI/P-Fast Powder Diffractometer System; Fa. Stoe, Darmstadt 1988
- [10] *V. I. Ponomarev, D. M. Kheiker, N. V. Belov, Kristallografiya* **15** (1970) 918
- [11] *P. Smith-Verdier, S. Garcia-Blanco, Z. Kristallogr.* **151** (1980) 175
- [12] *J. V. Smith, Chem. Rev.* **88** (1988) 149
- [13] a) *W. H. Baur, Crystallogr. Rev.* **1** (1987) 59;
b) *A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry*, Oxford: Clarendon (1987); S. 313
- [14] *H. L. Yakel, J. Brynestad, Inorg. Chem.* **17** (1978) 3294
- [15] *G. Engelhardt, J. Felsche, P. Sieger, J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 1173
- [16] *J. Löhn, H. Schulz, Acta Crystallogr.* **23** (1967) 434
- [17] *J. Felsche, S. Luger, C. Baerlocher, Zeolites* **6** (1982) 367
- [18] *W. Schnick, F. Wester, Veröffentlichung in Vorbereitung*
- Anschr. d. Verf.:
Prof. Dr. W. Schnick
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
D-95440 Bayreuth