

Diese Mitteilung wurde durch eine Studie von *Dalibor*<sup>6)</sup> veranlaßt.  
Eingegangen am 11. Dezember 1958 [Z 729]

<sup>1)</sup> *B. Sansoni*, Naturwissenschaften 39, 281 [1952]. — <sup>2)</sup> *H. Lindt*, Marburg/L. April 1958. — <sup>3)</sup> *B. Sansoni*, Dissert. Univers. München, Juni 1956. — <sup>4)</sup> *B. Sansoni*, Unveröffentl. Versuche. — <sup>5)</sup> *B. Sansoni* u. *K. Jörger*, DB-P.-Anm. S 417951Vb/12d (2. 12. 1954). — <sup>6)</sup> *H. Dalibor*, Chem. Ber. 91, 1955 [1958]. — <sup>7)</sup> *W. M. Latimer*: The Oxydation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions, New York 1952.

## Die Struktur von $\text{Li}_3\text{MnP}_2$

Von Prof. Dr. R. JUZA und Dipl.-Chem. TH. BOHMANNS  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel

Die Struktur der von uns hergestellten Verbindung  $\text{Li}_3\text{MnP}_2$  weicht von den Strukturen ähnlicher zusammengesetzter Verbindungen<sup>1-3)</sup> ab. Sie kristallisiert tetragonal,  $a = 5,88 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,98 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,016$ , mit zwei Formeleinheiten im Elementarkörper, Raumgruppe  $D_{2d}^1$ . Das Gitter wird von einer schwach tetragonal deformierten kubisch-dichten Anordnung von Phosphor-Ionen gebildet mit

$4 \text{ P in } 4 \text{ (n) } \text{xxz}, \overline{\text{xxz}}, \overline{\text{xxz}}, \overline{\text{xxz}}$  mit  $x = 0,25, z = 0,26$ .

In den Tetraederlücken befinden sich die Metallionen. Die Lücken mit  $z = 0$  werden durch Lithium-Ionen besetzt:

$4 \text{ Li in } 1\text{(a) } 000; 1\text{(d) } 1/2, 1/2, 0; 2\text{(e) } 1/2, 0, 0, 0 1/2, 0$ .

Die Lücken mit  $z = 1/2$  sind in statistischer Verteilung halb durch Lithium- und halb durch Mangan-Ionen besetzt:

$4/2 \text{ Li} + 4/2 \text{ Mn in } 1\text{(b) } 1/2, 1/2, 1/2; 1\text{(c) } 0, 0, 1/2;$   
 $2\text{(f) } 1/2, 0 1/2, 0, 1/2, 1/2$ .

Diese in der Mitte des Elementarkörpers horizontal liegende Schicht ist oben und unten von je einer Phosphorionen-Schicht eingeschlossen. In  $z = 0$  bzw. 1 ist eine Lithiumionen-Schicht. Die Phosphor-Ionen befinden sich etwas näher an der Li-Mn-Schicht als an der Li-Schicht.

Es ist bemerkenswert, daß sich die Manganionen nicht in den größtmöglichen Abständen ( $a/2 \sqrt{3}$ ), sondern in  $a/2 \sqrt{2}$  oder  $a/2$  befinden. Wahrscheinlich sind die Abstände in Richtung der beiden  $a$ -Achsen durch Wechselwirkungen der Mangan(III)-Ionen verkürzt. In Richtung der  $c$ -Achse ist jedoch jeder durch  $1/2 \text{ Mn} + 1/2 \text{ Li}$  besetzte Punkt von dem nächsten gleich besetzten Punkt durch ein Lithiumion getrennt. Die genannten Wechselwirkungen sind somit in Richtung der  $c$ -Achse nicht möglich und die Abstände sind demzufolge größer.

Eingegangen am 22. Dezember 1958 [Z 732]

<sup>1)</sup> *R. Juza* u. *W. Uphoff*, Z. anorg. allg. Chem. 292, 65 [1957]. — <sup>2)</sup> *R. Juza* u. *W. Schulz*, ebenda 275, 65 [1954]. — <sup>3)</sup> *Dieselben*, ebenda 269, 1 [1952].

## Die Struktur von $\text{Li}_2\text{VN}_4$ und $\text{Li}_2\text{MnN}_4$ <sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. R. JUZA, Dr. E. ANSCHÜTZ  
und Dr. H. PUFF  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel

In der Reihe der von uns hergestellten ternären Übergangsmetallnitride  $\text{Li}_2\text{TiN}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{VN}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CrN}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{MnN}_4$  befinden sich bei den ersten drei Verbindungen die Übergangsmetalle in ihrer maximalen Oxydationsstufe. Mit Mangan wird jedoch kein Nitrid der Oxydationsstufe 7 gebildet, sondern nur eines der Oxydationsstufe 5, das also in seiner Zusammensetzung der Vanadin-N Verbindung entspricht. Die röntgenographische Untersuchung zeigte, daß die beiden Verbindungen von gleicher Formel isotyp sind. Es gelang nun, die Struktur an Hand der Mangan-Verbindung aufzuklären, die zunächst die besseren Röntgendiagramme gab.

$\text{Li}_2\text{VN}_4$ :  $a = 9,60 \text{ \AA}$ ,  $d_r = 2,33$   
 $\text{Li}_2\text{MnN}_4$ :  $a = 9,57 \text{ \AA}$ ,  $d_r = 2,42$ ,  $d_{\text{pyk.}} = 2,35$ .

Für beide Verbindungen gilt: in der Elementarzelle sind acht Formeleinheiten.

Auslöschungsgesetze:  $hkl$  in allen Ordnungen vorhanden,  $hhl$  nur mit  $l = 2n$ ,  $h00$  nur mit  $h = 2n$ ; Raumgruppe:  $T_d^4$ . Punktlagen:  $V$  bzw.  $\text{Mn}$  in 2a) und 6e);  $N$  in 8e) mit  $x = 0,115, 24i$ ) mit  $x = y = 3/8, z = 1/8$ ;  $\text{Li}$  in 6b), 6d), 8e) mit  $x = 1/4, 12f$ ) mit  $x = 1/4, 24i$ ) mit  $x = y = 1/4, z = 0$ .

Die Verbindung kristallisiert in einer Überstruktur des Flußspatgitters mit verdoppelter Gitterkonstante. Das Flußspatgitter ist in dieser Raumgruppe mit  $F$  in 000 aufgestellt. Die Metallionen besetzen die Punktlagen des Fluors. Bemerkenswert ist die Anordnung der Vanadin- bzw. Mangan-Ionen: Die Ecken und die Mitte der Elementarzelle sind von  $V$  bzw.  $\text{Mn}$  besetzt (Punktlage 2a). Je zwei der sechs weiteren  $V$  bzw.  $\text{Mn}$  befinden sich auf den Flächenhalbierenden mit dem Abstand  $a/2$ . Wenn man in die übliche Aufstellung des Flußspat-Gitters mit  $\text{Ca}$  in 000

umdenkt, ist jeder der acht „Fluorwürfel“ durch sieben  $\text{Li}$  und ein  $V$  bzw.  $\text{Mn}$  besetzt. Die Verteilung der  $V$  bzw.  $\text{Mn}$  ist in dieser Aufstellung aber schwer zu übersehen.

Eingegangen am 22. Dezember 1958 [Z 733]

<sup>1)</sup> 36. Mitteilung über Metallnitride und -amide. 35. Mittlg.: *R. Juza* u. *H. Puff*, Z. Elektrochem. 61, 810 [1957].

## Die Kristallstruktur des Zirkonnitridiodids<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. R. JUZA und Dr. W. KLOSE

Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel

Es ist uns gelungen,  $\text{ZrN}_2$  röntgenographisch rein herzustellen. Es bildet langgestreckte, orangefarbene Blättchen von etwa  $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$  Länge und  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$  Breite. Es ist unter Ausschluß von Feuchtigkeit haltbar. Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer und dem Guinier-Verfahren — Intensitäten z. T. mit dem Zählrohr gemessen — ergaben:  $\text{ZrN}_2$  kristallisiert rhombisch im  $\text{EO}_5$ -Typ<sup>2)</sup> ( $\text{FeOCl}$ -Typ) mit den Gitterkonstanten  $a_0 = 4,114 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 3,724 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 9,431 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ; Formeleinheiten pro Elementarzelle  $Z = 2$ ; Röntgenographische Dichte  $d_r = 5,34$ ; Auslöschungsgesetze:  $h00, 0k0$  und  $hk0$  nur mit  $h + k = 2n$ ,  $h01, 0kl$ ,  $00l$  und  $hkl$  in allen Ordnungen vorhanden; Raumgruppe:  $D_{2h}^{13}$ , Punktlagen:  $2 \text{ Zr in } 2b) 01/2, z; 1/2, 0 \bar{z}$  mit  $z = 0,092$ ,  $2 \text{ N in } 2a) 00z; 1/2, 1/2, z$  mit  $z = 0,977$ ,  $2 \text{ J in } 2a) 00z; 1/2, 1/2, \bar{z}$  mit  $z = 0,335$ .

Die Parameter von Zirkon und Jod ergaben sich aus der Intensitätsdiskussion, der Parameter des Stickstoffs ist aus Abstands betrachtungen errechnet.

Die Struktur ist eine ausgesprochene Schichtenstruktur mit der Schichtenfolge in Richtung der  $z$ -Achse:

$\text{N Zr J} | \text{J Zr N N Zr} | \text{J J Zr N}$

Der Abstand der beiden Jod-Schichten ist verhältnismäßig groß ( $3,12 \text{ \AA}$ ), der der beiden Stickstoff-Schichten klein ( $0,43 \text{ \AA}$ ). Es ist zu vermuten, daß der Stickstoff eine Zwischenstellung einnimmt zwischen einerseits einem die Schichtenstruktur aufbauenden Anion und andererseits dem Bestandteil der Baugruppe  $[\text{ZrNNZr}]_{\text{ctd}}^{2+}$ .

Eingegangen am 22. Dezember 1958 [Z 734]

<sup>1)</sup> 37. Mitteilung über Metallnitride und -amide. 36. Mittlg.: vorangehende Arbeit. — <sup>2)</sup> *S. Goldschaub*, Bull. Soc. France, Mineral. 58, 6 [1935]; Strukturbericht, Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1937, III. 67, 376.

## Darstellung von Tetravinyl-blei

Von Dr. LUDWIG MAIER  
Monsanto Research SA., Zürich

Während viele Alkyl- und Aryl-blei-Verbindungen beschrieben wurden<sup>1)</sup>, ist bisher noch keine Vinylblei-Verbindung bekannt geworden. Vinylmagnesiumbromid, das nach *Normant*<sup>2)</sup> in Tetrahydrofuran leicht darstellbar ist, wurde mit großem Erfolg zur Darstellung von Vinyl-Verbindungen der Elemente der zweiten<sup>3)</sup>, vierten<sup>4)</sup> und fünften<sup>5)</sup> Gruppe angewandt. Analog läßt sich auch Tetravinylblei (I) darstellen.

a)  $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6 + 4 \text{ MgBrCH=CH}_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{CH=CH}_2)_4 + 2 \text{ NH}_4\text{Cl} + 2 \text{ MgCl}_2 + 2 \text{ MgBr}_2$   
b)  $\text{PbCl}_4 + 4 \text{ MgBrCH=CH}_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{CH=CH}_2)_4 + 2 \text{ MgCl}_2 + 2 \text{ MgBr}_2$

I nach a: 155 g  $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$  gibt man in kleinen Anteilen zu einer auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 1,5 Mol Vinylmagnesiumbromid in 750 ml Tetrahydrofuran. Anschließend läßt man die Reaktionsmischung über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, kocht dann noch unter kräftigem Rühren 1 h unter Rückfluß und hydrolysiert nach dem Abkühlen mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung. Nach dem Abnutschen der ausgeschiedenen Salze fraktioniert man das Filtrat. Hierbei erhält man (I) als farblose Flüssigkeit;  $K_p$  (18 mm)  $74-77^\circ\text{C}$  (18 g = 17,2% d.Th.).

Nach b: Man erhält I in 9,1% Ausbeute.

Über die Reaktionen des Tetravinylbleis mit Phosphorhalogeniden und Aluminiumhalogeniden, die Vinylphosphorhalogenide resp. Vinylaluminiumhalogenide ergeben, wird an anderer Stelle berichtet werden.

Eingegangen am 12. Januar 1959 [Z 726]

<sup>1)</sup> *F. Krause* u. *A. v. Grosse*: Die Chemie der metall-organischen Verbindungen, Verlag von Gebrüder Borntraeger, Berlin 1937, S. 372. — <sup>2)</sup> *H. Normant*, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 239, 1510 [1954]. — <sup>3)</sup> a) *B. Bartocha* u. *F. G. A. Stone*, Z. Naturforsch. 7b, 347 [1952]. — b) *G. F. Reynolds*, *R. E. Derry* u. *H. H. Jaffé*, J. org. Chemistry 23, 1217 [1958]. — <sup>4)</sup> *D. Seyereth* u. *F. G. A. Stone*, J. Amer. chem. Soc. 79, 515 [1957]. — <sup>5)</sup> *Ludwig Maier*, *D. Seyereth*, *F. G. A. Stone* u. *Eugene G. Rochow*, J. Amer. chem. Soc. 79, 5884 [1957].