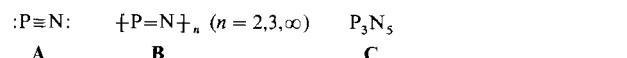


Phosphornitride – Stiefkinder der Phosphorchemie?

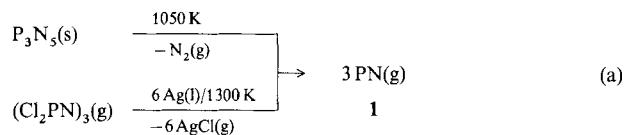
Von Otto J. Scherer*

In der neuesten Ausgabe der mehr als tausend Seiten umfassenden Monographie über Phosphorverbindungen^[1] von D. E. C. Corbridge nimmt das Kapitel über Moleküle, die ausschließlich aus Phosphor- und Stickstoffatomen aufgebaut sind, lediglich drei Seiten ein. Neben den explosiven, in Lösung ³¹P-NMR- und IR-spektroskopisch charakterisierten Aziden^[2] $P(N_3)_3$ und $P(N_3)_5$ werden nur noch wenige Phosphornitride des drei- und fünfbindigen Phosphors mehr oder minder vollständig beschrieben (Schema 1).



Schema 1. Die Phosphor(III)-nitride **A** und **B** sowie das Phosphor(v)-nitrid **C**.

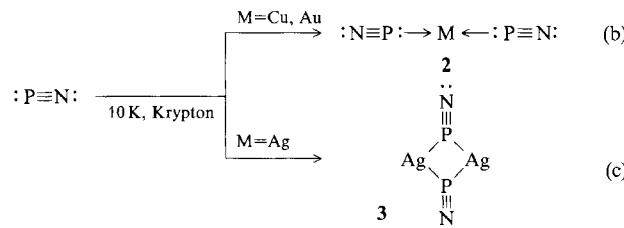
Beim gut untersuchten, monomeren, gasförmigen Phosphor(III)-nitrid **1**, das nach Gleichung (a) synthetisiert wer-



den kann^[3], weicht die mikrowellenspektroskopisch bestimmte P≡N-Bindungslänge von 1.49 Å nur geringfügig vom berechneten Wert von 1.462 Å ab^[4].

Für das bislang experimentell noch nicht nachgewiesene Dimer $(\text{PN})_2$ sagen SCF-Rechnungen als stabilste Moleküllstruktur eine mit D_{2h} -Symmetrie voraus^[5]. Deutlich stabiler als *cyclo*-(PN)₂ ist das Trimer $(\text{PN})_3$, das sich aus **1** beim Aufstauen der Krypton-Matrix von 10 K auf 40 K durch Cyclotrimerisierung bildet^[6a]. Sowohl das IR-Spektrum^[6a] als auch theoretische Studien^[3] belegen einen ebenen Sechsring mit D_{3h} -Symmetrie als Struktur.

Läßt man **1** mit Metallatomen der Kupfergruppe reagieren, dann bilden sich die bislang nur IR-spektroskopisch charakterisierten Komplexe **2** und **3** mit (η^1 -P)- bzw. (μ -P)-Koordination^[6b] [Gl. (b) und (c)]. Möglicherweise lassen



sich die IR-Daten von **3** auch als ein *cyclo*-(PN)₂-Molekül mit η^4 -koordiniertem Ag interpretieren^[3].

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer

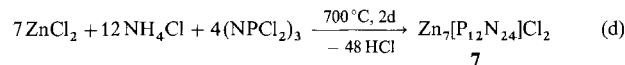
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern

Ebenfalls in einer Edelgas-Matrix wurde durch Cokondensation von PN und O₃ das Molekül PNO hergestellt. IR-Studien und ab-initio-Rechnungen zeigen, daß überraschenderweise PNO stabiler als NPO ist^[4].

Obwohl Stock und Hoffmann bereits 1903 das Phosphor(v)-nitrid P_3N_5 **C** durch Ammonolyse von Tetraphosphordecasulfid P_4S_{10} synthetisierten^[7], ist dessen Struktur noch immer unbekannt. Analoges gilt für polymeres Phosphornitrid (PN)_n, das sich sowohl aus monomerem PN als auch bei der Umsetzung von PH₃/N₂ oder PCl₃/NH₃ bildet^[1].

Ausgehend von der Reindarstellung und der Verfeinerung der Kristallstruktur von LiPN₂ **4**^[8a], einem Lithiumphosphor(v)-nitrid, dessen mit SiO₂ isoelektronische PN₂⁻-Teilstruktur (isoster zum β -Cristobalit) ein dreidimensionales Netz eckenverknüpfter PN₄-Tetraeder aufspannt (P-N = 1.65 Å), gelangen W. Schnick et al. soeben zwei bahnbrechende Erfolge auf dem Gebiet ternärer Phosphor(v)-nitride:

Sie setzten die binären Nitride P_3N_5 und Li_3N miteinander um und erhielten neben **4**^[8a] und Li_7PN_4 **5**^[8b], dessen mit PO₄³⁻ isoelektronische PN₄⁷⁻-Teilstruktur „isolierter“, tetraedrische PN₄-Anionen bildet ($\text{d}(\text{P-N}) = 1.71$ Å), noch $\text{Li}_{10}\text{P}_4\text{N}_{10}$ **6**^[8c]. Verbindung **6** kann auch aus LiPN₂/Li₃N oder Li₇PN₄/P₃N₅ in einer Hochtemperatur-Festkörperreaktion (700–720 °C, 5d) synthetisiert werden. Zn₇[P₁₂N₂₄]Cl₂ **7**, ein Sodalith mit Phosphor-Stickstoff-Grundgerüst, läßt sich ebenfalls überraschend einfach herstellen^[8d] [Gl. (d)].



Das $\text{P}_4\text{N}_{10}^{10-}$ -Ion von ionisch aufgebautem **6** veranschaulicht wiederum auf sehr einfache und gleichzeitig faszinierende Weise das Prinzip isoelektronischer Moleküle (Abb. 1). Das Pendant von molekularem Phosphor(v)-oxid P₄O₁₀ hat im Festkörper ideale $T_{\bar{4}}$ -Symmetrie. Die terminalen P-N-Bindungen (P1-N2 = 1.58 Å) sind gegenüber den verbrückenden (P1-N1 = 1.68 Å) deutlich verkürzt. Im Festkörper ordnen sich die $\text{P}_4\text{N}_{10}^{10-}$ -Ionen in einer zur Zinkblende analo-

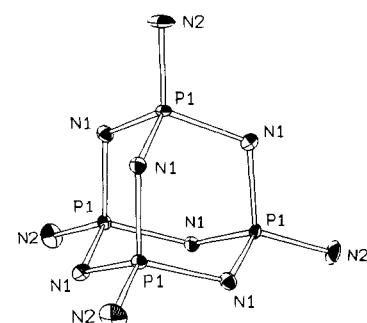


Abb. 1. Struktur des $\text{P}_4\text{N}_{10}^{10-}$ -Ions im Festkörper.

gen Weise an, so daß hier – verglichen mit P_4O_{10} – eine wesentlich günstigere Packung der Anionen resultiert^[8c].

Das zum Anionenteilgitter von Sodalith, $Na_8[Al_6Si_6O_{24}]Cl_2$, analoge $[P_{12}N_{24}]$ -Gerüst von 7 (Abb. 2) ist aus $[P_4N_4]$ - und $[P_6N_6]$ -Ringen ($P-N = 1.64 \text{ \AA}$) aufgebaut, die ihrerseits gekappte Oktaeder – sogenannte β -Käfige – als typische sekundäre Baueinheiten des Sodalith-Typs bilden. Im Zentrum dieser Käfige befindet sich jeweils ein tetraedrisch von Zn^{2+} -Ionen umgebenes Cl^- -Ion.

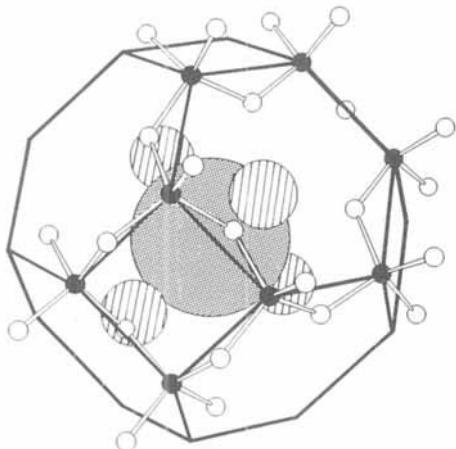


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $Zn_5[P_{12}N_{24}]Cl_2$. P = schwarze, N = weiße, Cl = grau-gepunktete, Zn = schraffierte Kugeln.

Aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten, beispielsweise als Ionenaustauscher, Waschmittelinhaltsstoffe, Molekularsiebe und vor allem Katalysatoren^[9a], haben Zeolithe wie kaum eine andere Substanzklasse der Anorganischen Chemie bis zum heutigen Tag uneingeschränktes Interesse gefunden. Ihre wissenschaftliche Bedeutung wird

durch zahlreiche aktuelle Monographien, Übersichtsartikel zur Topologie und Geometrie^[9b] sowie zu theoretischen Aspekten^[9c] und nicht zuletzt durch die seit zehn Jahren erscheinende Zeitschrift „Zeolites“ eindrucksvoll dokumentiert.

Vor diesem Hintergrund eröffnet der Nitrido-Sodalith 7, ein Zeolith, bei dem in der anionischen Teilstruktur der ubiquitäre Sauerstoff erstmals durch Stickstoff ersetzt wurde, interessante Perspektiven. Den in der Phosphorchemie bis heute so stiefmütterlich behandelten Phosphornitriden wurden mit diesen neuen Substanzklassen ternärer Phosphor(v)-nitride „Geschwister“ zur Seite gestellt, die „prächtig gedeihen“ sollten. Die bei $LiPN_2$ 4 und Li_7PN_4 5 gefundene Lithium-Ionenleitfähigkeit^[10] deutet dies bereits an.

- [1] D. E. C. Corbridge, *Phosphorus: An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, 4th Ed., Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [2] W. Buder, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *415*, 263–267; K. B. Dillon, A. W. G. Platt, T. C. Waddington, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1978**, *14*, 511–513.
- [3] R. Ahlrichs, M. Bär, H. S. Plitt, H. Schnöckel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *161*, 179–184.
- [4] R. Ahlrichs, S. Schunck, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 418–420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 421–423.
- [5] H. Schnöckel, T. Mehner, H. S. Plitt, S. Schunck, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4578–4582.
- [6] a) R. M. Atkins, P. L. Timms, *Spectrochim. Acta Part A* **1977**, *33*, 853–857; b) *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1978**, *14*, 113–115.
- [7] A. Stock, B. Hoffmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 314–319.
- [8] a) W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *588*, 19–25; b) *J. Solid State Chem.* **1990**, *87*, 101–106; c) W. Schnick, U. Berger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 857–858; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 830–831; d) W. Schnick, J. Lücke, *ibid.* **1992**, *104*, 208 bzw. **1992**, *31*, Nr. 2.
- [9] a) W. Hölderlich, M. Hesse, F. Näumann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 232–251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 226–246; b) J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 149–182; siehe auch: S. Andersson, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 67–80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 69–81; c) J. Sauer, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 199–255; siehe auch: G. J. Kramer, A. J. M. de Man, R. A. van Santen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6435–6441.
- [10] W. Schnick, J. Lücke, *Solid State Ionics* **1990**, *38*, 271–273.