

HO_2^- verglichen mit der von H_2O_2 . Im untersuchten pH-Bereich wird **2** an der Oxobrücke nicht protoniert.

Abbildung 4 zeigt nun einen möglichen Katalysezyklus, der die bekannte Chemie von Hämerythrin und seiner Modellkomplexe sowie die hier beschriebenen kinetischen Experimente berücksichtigt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Katalaseaktivität von **2** dürfte der Substitutionschritt bei der Bindung von H_2O_2 (oder HO_2^-) an ein Fe^{III} -Ion in **2** sein. Dieser Zyklus ist plausibel, weil er in wesentlichen Teilschritten die Rückreaktion der Hämerythrinchemie darstellt. Letztendlich bestimmen also nur das $\text{Fe}^{III}/\text{Fe}^{II}$ -Redoxpotential von Hämerythrin und der Modellkomplexe, ob die Oxyhämerythrinform stabilisiert werden kann oder ob es zur Oxidation von koordiniertem HO_2^- mit gleichzeitiger Bildung der Desoxyhämerythrinform (Fe^{II}) kommt.

Experimentelles

Synthesen der Komplexe: **1a**: Eine Acetonitrillösung (200 mL) von $[\text{bpy}]_2\text{Fe}_2\text{O}_2(\text{ac})_2(\text{PF}_6)_4$ (6.0 mmol), LFeCl_3 (4b) (12 mmol) und bpy (37 mmol) wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Filtrieren wurde $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (5.0 g) und Diethylether (400 mL, langsam, portionsweise) zugegeben. Nach etwa 30–40 min fiel rotes $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ aus, das abfiltriert wurde. Zur Lösung wurde nochmals Ether (100 mL) gegeben, und nach 30 min wurde erneut filtriert. Aus der Lösung fielen dann innerhalb von 12 h braune Kristalle von **1a** (30 %) aus. Das Perchlorsalz **1b** wurde ganz analog unter Verwendung von $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ hergestellt.

2: Eine Lösung von **1b** (1.0 mmol) und $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ (0.50 g) in wasserfreiem CH_2Cl_2 (80 mL) wurde mit einer Lösung von $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.0 mmol) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluol}$ (3:1; 3 mL) versetzt und gerührt. Nach 5 min wurde AgCl abfiltriert. Aus der Lösung fielen innerhalb 12 h braune Kristalle von **2** aus (30 %). **1a**, **1b** und **2** ergaben befriedigende Elementaranalysen ($\text{C}, \text{H}, \text{N}, \text{Fe}$).

Physikalische Eigenschaften [8]: UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\epsilon [\text{Lmol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$): **1**: 235 (2.6×10^4), 294 (1.3×10^3), 336 (8.6×10^3), 463 (1.1×10^3), 500 (970), 718 (202); **2**: 237 (2.6×10^4), 285 (1.3×10^3), 341 (7.9×10^3), 475 (1.2×10^3), 500 (sh), 766 (228). Magnetische Suszeptibilität (SQUID-Messung, 4–298 K): $H = -2JS_1 \cdot S_2$ ($S_1 = S_2 = 5/2$): $\text{J} [\text{cm}^{-1}]$: **1**: –124; **2**: –117. Resonanz-Raman-Spektrum (506 nm): v_{as} (Fe-O-Fe), v_s (Fe-O-Fe) [cm^{-1}]: **1**: 736, 530; **2**: 734, 532. Mößbauer-Spektrum bei 4.2 K (Dublett): $\delta [\text{mm s}^{-1}]$, $\Delta E_Q [\text{mm s}^{-1}]$: **1**: 0.49, 1.59; **2**: 0.51, 1.61.

Eingegangen am 21. September 1992 [Z 5586]

[1] Neuere Übersichtsartikel: S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 344; D. M. Kurtz, Jr., *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 585; J. B. Vincent, G. L. Olivier-Lilley, B. A. Averill, *ibid.* **1990**, *90*, 1447; L. Que, Jr., A. E. True, *Progr. Inorg. Chem.* **1990**, *38*, 97; J. Sanders-Loehr in *Iron Carriers and Iron Proteins* (Hrsg.: T. M. Loehr), VCH, Weinheim, **1989**, S. 373.

[2] N. Kitajima, F. Hideno, Y. Moro-oka, Y. Mizutani, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6401; S. Ménage, B. A. Brennan, C. Juarez-Garcia, E. Müncck, L. Que, Jr., *ibid.* **1990**, *112*, 6423; Y. Hayashi, M. Suzuki, A. Uehara, Y. Mizutani, T. Kitagawa, *Chem. Lett.* **1992**, 91.

[3] Der einzige röntgenographisch charakterisierte (μ -Peroxo)eisen(III)-Komplex $[\text{Fe}_6(\text{O})_2(\mu\text{-O}_2)(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{OH}_2)_2$ wurde so dargestellt: W. Micklitz, S. G. Bott, J. G. Bentsen, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 372.

[4] a) J. B. Vincent, H. C. Huffman, G. Christou, Q. Li, M. A. Nanny, D. N. Hendrickson, R. H. Fong, R. H. Fish, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6898; b) K. Wieghardt, K. Pohl, D. Ventur, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 392.

[5] Kristallstrukturanalysen: Syntex R3, MoK_{α} empirische Absorptionskorrektur, berechnete Positionen der H-Atome. **1**: Kristalldaten (295 K): $a = 8.852(3)$, $b = 24.824(8)$, $c = 14.740(4)$ Å, $\beta = 95.61(2)^\circ$, $V = 3223.5$ Å³; Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 1.10$ mm^{−1}, $2\theta_{\text{max}} = 57.5^\circ$; 9051 Reflexe, von denen 3875 unabhängig waren mit $I > 2.5\sigma(I)$, 389 Parameter (Fe, P, F, C, N, O, Cl anisotrop), $R_1 = 0.081$, $R_2 = 0.066$. **2**: Kristalldaten (295 K): $a = 18.275(5)$, $b = 16.847(8)$, $c = 23.571(7)$ Å, $\beta = 92.32(2)^\circ$, $V = 7251$ Å³; Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $Z = 8$, $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 1.01$ mm^{−1}, $2\theta_{\text{max}} = 52.5^\circ$; 7789 Reflexe, von denen 3883 unabhängig waren mit $I > 2.5\sigma(I)$, 410 Parameter, ClO_4^- und das Solvensmolekül stark fehlgeordnet, $R_1 = 0.091$, $R_2 = 0.082$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56752, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6] a) P. Chaudhuri, K. Wieghardt, B. Nutber, J. Weiss, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 774; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 778; b) K. L. Taft, A. Massche-

lein, S. Liu, S. J. Lippard, D. Garfinkel-Shweky, A. Bino, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 627.

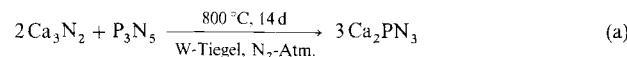
- [7] a) G. D. Armstrong, A. G. Sykes, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3514; b) Z. Bradic, P. C. Harrington, R. G. Wilkins, *Biochemical and Clinical Aspects of Oxygens*, Academic Press, New York, **1979**, S. 557.
[8] Wir danken Frau Prof. Sanders-Loehr (Oregon Research Center) für die Messung der Resonanz-Raman-Spektren sowie den Herren Dipl.-Phys. C. Butzlaff, Dr. E. Bill und Prof. Dr. A. X. Trautwein (Medizinische Universität Lübeck) für die Messung der magnetischen Suszeptibilität und der Mößbauer-Spektren.

Ca_2PN_3 – ein neues Phosphor(v)-nitrid mit eindimensional unendlichen Ketten eckenverknüpfter PN_4 -Tetraeder**

Von Wolfgang Schnick* und Verena Schultz-Coulon

Bei der systematischen Untersuchung binärer und höherer Phosphor(v)-nitride wurden unterschiedliche P-N-Teilstrukturen ermittelt, die trotz der vergleichsweise niedrigen Zahl von bekannten Verbindungen deutliche Analogien zur Strukturvielfalt der Silicate oder Phosphate aufweisen^[1–6]. Als charakteristisches Bauelement haben alle Phosphor(v)-nitride PN_4 -Tetraeder, die bei unterschiedlichen Kondensationsgraden über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sein können: Isolierte PN_4^{2-} -Anionen finden sich in Li_7PN_4 ^[1], jeweils drei PN_4 -Einheiten bilden Cyclotrisilicatanaloge $\text{P}_3\text{N}_9^{2-}$ -Anionen in $\text{Li}_{12}\text{P}_3\text{N}_9$ ^[2]. Der kleinste denkbare Käfig aus eckenverknüpften PN_4 -Tetraedern wurde mit dem $\text{P}_4\text{N}_{10}^{10-}$ -Anion in $\text{Li}_{10}\text{P}_4\text{N}_{10}$ nachgewiesen^[3]. Es handelt sich hierbei um das Nitrido-Analogon von molekularem Phosphor(v)-oxid. Dreidimensional unendliche Raumnetzstrukturen allseitig eckenverknüpfter PN_4 -Tetraeder $\text{P}_\infty[\text{PN}_4]_2$, topologisch äquivalent mit β -Cristobalit oder einem Sodalith-Grundgerüst, liegen in HPN_2 und LiPN_2 ^[4, 5] bzw. $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ vor^[6]. Niederdimensionale Strukturen mit eckenverknüpften PN_4 -Tetraedern konnten bislang bei den Phosphor(v)-nitriden nicht nachgewiesen werden. Es fehlten Ketten- oder Schichtsilicat-analoge Verbindungen mit einem zu erwartenden P:N-Verhältnis von 1:3 bzw. 2:5. Stattdessen wurden bei den Lithiumphosphor(v)-nitriden in entsprechenden Verbindungen Dreier-Ringe bzw. $\text{P}_4\text{N}_{10}^{10-}$ -Käfige gefunden.

Durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen der binären Nitride Ca_3N_2 und P_3N_5 gelang uns nun die Reinherrstellung [Gl. (a)] und Strukturaufklärung^[7] von Calciumphos-



phor(v)-nitrid Ca_2PN_3 ^[8]. Im Festkörper liegen hier eindimensional unendliche Zweierketten mit einer Periodizität von zwei PN_4 -Tetraedern parallel [100] vor (Abb. 1). Diese Ketten weisen einen extremen Streckungsfaktor $f_s = 1.0$ auf, wie er im Bereich der Silicate etwa bei Johannsenit $\text{CaMn}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ($f_s = 0.98$) gefunden wird^[9]. Die P-N-Bindungslängen zu den terminalen Stickstoffatomen (Mittelwert: 162.5 pm) sind kürzer als die innerhalb der Ketten (167.4 pm). Dieser Befund stimmt qualitativ mit der Bindungssituation in $\text{Li}_{12}\text{P}_3\text{N}_9$ und $\text{Li}_{10}\text{P}_4\text{N}_{10}$ überein und kann mit erhöhten Doppelbindungsanteilen bzw. Beiträgen pola-

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Schnick, Dipl.-Chem. V. Schultz-Coulon
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

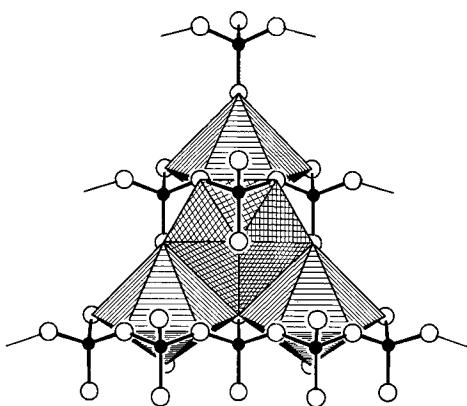


Abb. 1. Struktur von Ca_2PN_3 im Kristall (Blick entlang [001]). Deutlich sichtbar sind die PN_3 -Ketten entlang [100]. Für die beiden kristallographisch unabhängigen Ca-Atome ergeben sich verzerrt pentagonal-bipyramidal Koordinationsumgebungen durch die Stickstoffatome der PN_3 -Ketten. Die Koordinationsphären um die Ca^{2+} -Ionen sind als geschlossene Polyeder dargestellt. Phosphor: schwarz, Stickstoff: weiß.

erer Bindungen erklärt werden. Die Ca^{2+} -Ionen in Ca_2PN_3 werden verzerrt pentagonal bipyramidal durch die Stickstoffatome der PN_3 -Ketten koordiniert, wobei ein Ca^{2+} -Ion jeweils drei Ketten miteinander verknüpft^[10]. Die Ca-N-Kontaktabstände (242–300 pm) liegen etwa im Bereich der Summe der Ionenradien.

Trotz der hier, wie auch in anderen Phosphor(v)-nitriden, beobachteten topologischen Ähnlichkeit der P-N-Teilstrukturen mit isosteren Silicat-Analoga scheinen sich die von Liebau formulierten Strukturregeln für Silicate^[11] nicht ohne weiteres auf die Phosphor(v)-nitride übertragen zu lassen: Ringförmige Silicatbaugruppen sind aufgrund elektrostatischer Repulsionskräfte der Sauerstoffatome weniger stabil als kettenförmige Anordnungen. Im Falle der Phosphate nivelliert sich dieser Unterschied bedingt durch niedrigere Ladungsdichten in den PO_4^{3-} -Einheiten. Bei Phosphor(v)-nitriden (PN_4^{4-}) sollte dagegen aufgrund höherer Ladungen eine signifikante Verstärkung dieses Effektes zu erwarten sein. Bei Silicaten findet man außerdem eine deutliche Destabilisierung ringförmiger und verzweigter Anordnungen durch den Einfluß harter, elektropositiver Gegenionen (Li^+ , Mg^{2+}), während weiche Kationen (Ca^{2+} , Na^+ , K^+) den entgegengesetzten Effekt zeigen. Obwohl jegliche Verallgemeinerung aufgrund der geringen Zahl bislang bekannter Phosphor(v)-nitride noch schwierig ist, überrascht doch das Vorliegen von $[\text{PN}_2\text{N}_{2/2}^-]$ -Ketten in der Calciumverbindung und $[\text{P}_3\text{N}_9^{12-}]$ -Dreier-Ringen in der Lithiumverbindung. Auch die Existenz von $\text{P}_4\text{N}_{10}^{10-}$ -Käfigen in $\text{Li}_{10}\text{P}_4\text{N}_{10}$, für die es kein isosteres Silicat-Analogon gibt, ist ein weiteres Beispiel für das strukturremisch abweichende Verhalten der Phosphor(v)-nitride gegenüber Silicaten. Als Ursachen kommen dafür insbesondere der – im Vergleich zu Si-O-Bindungen – erhöht kovalente Charakter der P-N-Bindungen, längere P-N-Bindungen und damit verbunden auch größere P ··· P-Abstände benachbarter Tetraederzentren sowie eine Bevorzugung kleinerer Bindungswinkel an den verbrückenden Stickstoffatomen in Betracht. So sind P-N-Bindungen im Durchschnitt etwa 10 pm länger als Si-O-Bindungen vergleichbarer Stärke^[12]. In einer einfachen Abschätzung auf der Basis der auftretenden Elektronegativitätsdifferenzen nach Pauling^[13] ergibt sich für den Kovalenzgrad der P-N-Bindungen ein deutlich höherer Wert als bei den polareren Si-O-Bindungen (P-N: 78%, Si-O: 50% kovalent). Aus beiden Faktoren resultiert eine geringere elektrostatische Abstoßung benachbarter Tetraederzentren im Falle der Phosphor(v)-nitride. Dadurch ergeben sich im

Mittel P-N-P-Bindungswinkel von etwa 120° , die im Vergleich zu dem von Liebau^[14] angegebenen Idealwert für Si-O-Si-Bindungswinkel in Silicaten (140°) deutlich kleiner sind^[15].

Bei Ca_2PN_3 könnten die koordinativen Bedürfnisse der Ca^{2+} -Ionen als Ursache für die Bildung der hier gefundenen PN_3 -Zweierketten verantwortlich sein. Auch in Mg_2PN_3 , das in einer geordneten Wurtzit-Überstrukturvariante kristallisiert^[16], liegen möglicherweise unendliche Ketten eckenverknüpfter PN_4 -Tetraeder vor. An der Ermittlung genauer Strukturdaten für diese Verbindung arbeiten wir gegenwärtig.

Experimentelles

Stöchiometrische Mengen der binären Nitride Ca_3N_2 (hergestellt aus reinem Erdalkalimetall im Stickstoffstrom, 950°C , 1 h, Aufheizrate: 150°h^{-1}) und P_3N_5 werden unter Argon-Schutzgas (Glove-Box, Fa. MBRAUN, Garching, $\text{O}_2 < 0.4 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} < 0.1 \text{ ppm}$) in einer Mikrokugelmühle homogenisiert. Die Reaktionsmischungen werden unter reiner N_2 -Atmosphäre in Fingertiegel aus Wolfram in Quarzampullen eingeschmolzen und bei 800°C zur Reaktion gebracht (Dauer: 14 d). Ca_2PN_3 fällt unter diesen Bedingungen phasenrein in mikrokristalliner Form als hellbeiges Pulver an.

Eingegangen am 5. Oktober 1992 [Z 5612]

- [1] W. Schnick, J. Lücke, *J. Solid State Chem.* **1990**, *87*, 101.
- [2] W. Schnick, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, im Druck.
- [3] W. Schnick, U. Berger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 857; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 830.
- [4] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *610*, 121.
- [5] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *588*, 19.
- [6] W. Schnick, J. Lücke, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 213.
- [7] Ca_2PN_3 : *Cmca*, $a = 519.14(4)$, $b = 1031.60(8)$, $c = 1128.91(10)$ pm; $Z = 8$, Stoe-Stadi/P-Transmissions-Pulverdiffraktometer, $\text{Cu}_{K\alpha_1}$ -Strahlung, Germanium-Monochromator, linearer ortsempfindlicher Zähler (Stoe-Mini-PSD), Röhrenmessung, Anzahl Datenpunkte: 4001, Meßbereich: $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, Gesamtbereitzeit: 12 h, Strukturlösung: Direkte Methoden (Multan) und Differenz-Fourier (Programmpaket C.S.D. Fa. STOE, Darmstadt); Strukturverfeinerung: modifiziertes Rietveld-Verfahren. Anzahl beobachteter Reflexe: 138, Anzahl verfeinerter Profilparameter: 14, Anzahl verfeinerter Orts- und Temperaturparameter: 17, Gütekriterien: $R_p = 0.049$, $R_{wp} = 0.0636$, $R_{(0, m)} = 0.0939$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56 915, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] Zur Elementaranalyse wurden die erhaltenen Produkte bei 180°C und 10 bar in verdünnter H_2SO_4 aufgeschlossen. Anschließend wurde Calcium komplexometrisch mit EDTA, Phosphor photometrisch als Molybdo-vanadatophosphat und Stickstoff photometrisch als Indophenol bestimmt. Parallel dazu wurde die Zusammensetzung im Festkörper durch energiedispersive und wellenlängendiffusiv Röntgenmikroanalyse (EDX: Ca, P und WDX: Abwesenheit von O) überprüft. Das Vorliegen von Wasserstoff (als N-H-Gruppen) wurde IR-spektroskopisch ausgeschlossen.
- [9] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, 1985, S. 80f.
- [10] Ca_2PN_3 ist isotop mit Rb_2TiO_3 (vgl. W. Schartau, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *408*, 60) sowie mit Alkalimetallocobaltaten(iv) $[\text{M}_2\text{CoO}_3]$ mit $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ (vgl. M. Jansen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *408*, 75).
- [11] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, 1985, S. 191f.
- [12] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 192.
- [13] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960, S. 97ff.
- [14] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, 1985, S. 168f.
- [15] Die bislang in Phosphornitriden beobachteten P-N-P-Bindungswinkel an verbrückenden Stickstoffatomen variieren von 116° bis 148° , dabei wird der größte Wert bei den in Ca_2PN_3 vorliegenden Zweierketten mit maximalem Streckungsfaktor $f_s = 1.0$ beobachtet. Die für den Bindungswinkel am Stickstoff beobachtete Spannbreite bei den Phosphor(v)-nitriden entspricht etwa dem entsprechenden Bereich bei molekularen Phosphazenen (vgl. H. R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York, 1972, S. 44f).
- [16] R. Marchand, Y. Laurent, *Mater. Res. Bull.* **1982**, *17*, 399.