

Diese bildet sich aufgrund der ungewöhnlichen Verzahnung der langen Alkylketten. Die Bildung dieser Mesophase resultiert aus einem Kompromiß zwischen aromatischen π -Wechselwirkungen, hydrophoben Wechselwirkungen der Alkylketten und durch Wasserstoffbrückenbindungen vermittelten Kräften zwischen den Anionen und C-H-Wasserstoffatomen. Momentan beschäftigen wir uns damit, Derivate von bimy- und imy-Salzen – unter anderem mit chiralen Anionen oder *N*-Alkylketten – einzuführen, um so ferroelektrische Systeme zu erzeugen.

Experimentelles

1 ($n = 16$) · H_2O : Einer Lösung von $[(C_{16}H_{33})_2\text{-bim}]Br$ (0.44 g, 0.68 mmol) in CH_2Cl_2 (30 mL) wurde zunächst $Au(SMe_2)Cl$ (0.10 g, 0.34 mmol), dann Cetyltrimethylammoniumbromid (0.02 mmol) und schließlich wäbrige $NaOH$ (0.25 N, 4 mL) hinzugefügt. Nach 5 h Röhren wurde die CH_2Cl_2 -Lösung vom Wasser abgetrennt und zu einer Lösung von $LiBr$ (0.12 g, 0.68 mmol) in Ethanol (95%, 10 mL) gegeben. Die vereinigten Lösungen wurden weitere 30 min gerührt und das Lösungsmittelgemisch dann an einem Rotationsverdampfer entfernt. Der weiße Festkörper wurde mehrmals mit Wasser gewaschen. Die Umkristallisation aus $CH_2Cl_2/EtOH$ (95%) lieferte ein weißes Produkt mit einer Ausbeute > 80%. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Eindampfen der oben beschriebenen Lösung erhalten. Elementaranalyse ber. für $C_{78}H_{142}BrN_4OAu$: C 65.67, H 10.02, N 3.92; gef. C 65.71, H 10.10, N 4.00. 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): $\delta = 0.8$ (t, $^3J = 7$ Hz, 12H, CH_3), 1.2–1.4 (m, 104H, CH_2), 2.0 (m, $^3J = 7$ Hz, 8H, CH_2), 4.65 (t, $^3J = 7$ Hz, 8H, CH_2), 7.50 und 7.62 (dd, $^3J = 6$ Hz, $^4J = 3$ Hz, 4H, CH). 1 ($n = 12$): Elementaranalyse ber. für $C_{62}H_{110}BrN_4OAu$: C 61.83, H 9.21, N 4.65; gef. C 62.15, H 8.90, N 4.71. 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): $\delta = 0.86$ (t, $^3J = 7$ Hz, 12H, CH_3), 1.20–1.39 (m, 96H, CH_2), 2.0 (m, $^3J = 7$ Hz, 8H, CH_2), 4.64 (t, $^3J = 7$ Hz, 8H, CH_2), 7.49 und 7.62 (dd, $^3J = 6$ Hz, $^4J = 3$ Hz, 4H, CH). 1 ($n = 14$): Elementaranalyse ber. für $C_{70}H_{126}BrN_4OAu$: C 63.86, H 9.65, N 4.26; gef. C 63.89, H 9.66, N 4.31. 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): $\delta = 0.87$ (t, $^3J = 7$ Hz, 12H, CH_3), 1.20–1.43 (m, 88H, CH_2), 2.03 (m, $^3J = 7$ Hz, 8H, CH_2), 4.65 (t, $^3J = 7$ Hz, 8H, CH_2), 7.50 und 7.61 (dd, $^3J = 6$ Hz, $^4J = 3$ Hz, 4H, CH).

Eingegangen am 7. Februar,
veränderte Fassung am 29. April 1997 [Z 10088]

Stichworte: Carbenkomplexe · Flüssigkristalle · Gold · Phasentransferkatalyse

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995.
- [2] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 113.
- [3] a) S. A. Hudson, P. M. Maitlis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 861; b) J. L. Serrano, *Metallomesogens*, VCH, Weinheim, 1996; c) F. Neve, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 277.
- [4] a) J. A. McCleverty, M. M. M. Da Mota, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2571; b) J. E. Parks, A. L. Balch, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *57*, C103; c) R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1853; d) L. G. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *730*; e) J. F. Britten, C. J. L. Lock, Z. Wang, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1992**, *48*, 1600.
- [5] a) I. J. B. Lin, C. W. Liu, L.-K. Liu, Y.-S. Wen, *Organometallics* **1992**, *14*, 447; b) I. J. B. Lin, H. I. Shen, *J. Chin. Chem. Soc.* **1992**, 583.
- [6] I. J. B. Lin, H. I. Shen, D. F. Feng, *J. Chin. Chem. Soc.* **1995**, 783.
- [7] Kristallographische Daten von 1 ($n = 16$): Kristallabmessungen $0.5 \times 0.5 \times 0.3$ mm; triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 16.647(7)$, $b = 18.83(2)$, $c = 26.667(8)$ Å, $\alpha = 74.00(3)$, $\beta = 89.57(2)$, $\gamma = 88.97(6)$ °, $V = 8035(10)$ Å 3 , $Z = 2$, $\mu = 2.369$ mm $^{-1}$, $\rho_{ber} = 1.179$ g cm $^{-3}$, $T = 293(2)$ K; $1.96^\circ < \theta < 22.5^\circ$; 21609 Reflexe gemessen, davon 20721 unabhängig, $R_1 = 0.0899$, $wR_2 = 0.1652$ (1164 Parameter). Die Daten wurden auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit $MoK\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) im ω -Scan gemessen. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und nach der Kleinste-Fehlerquadrate-Technik mit der vollständigen Matrix auf Basis der F^2 -Werte aller unabhängigen Daten verfeinert (Siemens SHELXTL V. 5.03). Die Angaben für die R -Werte sind R_1 (bezogen auf alle beobachteten Daten mit $I > 2\sigma$) und wR_2 (bezogen auf alle Daten). Nicht-Wasserstoffatome, mit Ausnahme jener der Alkylketten, wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als Supplementary publication no. CCDC-100417 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [8] K. Vongbupnimit, K. Noguchi, K. Okuyama, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1995**, *51*, 1940.

- [9] D. L. Smith, H. R. Luss, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 2793.
- [10] J. F. Britten, C. J. L. Lock, Z. Wang, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1992**, *48*, 1600.
- [11] a) T. Kaharu, R. Ishii, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1349; b) R. Ishii, T. Kaharu, N. Pirio, S.-W. Zhang, S. Takahashi, *ibid.* **1995**, 1215; c) M. Benouazzane, S. Coco, P. Espinet, J. M. Martin-Alvarez, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 441; d) J. Barbera, A. Elduque, R. Gimenez, L. A. Oro, J. L. Serrano, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3048; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2832, zit. Lit.
- [12] F. Henrich, S. Diele, C. Tschierske, *Liq. Cryst.* **1994**, *17*, 827.

Synthese und Kristallstruktur von Phosphor(v)-nitrid α - P_3N_5 **

Stefan Horstmann, Elisabeth Irran und Wolfgang Schnick *

Professor Hans Georg von Schnerring gewidmet

Polymer aufgebaute Nichtmetallnitride sind von erheblichem Interesse für die Entwicklung anorganischer Materialien.^[1] Unter den binären Verbindungen dieser Substanzklasse haben dimorphes Bornitrid (BN) und Siliciumnitrid (Si_3N_4) große Bedeutung erlangt. Ihr Anwendungspotential reicht vom Substratmaterial im Halbleiterbau (Si_3N_4) bis zu Hochtemperaturwerkstoffen (z. B. Tiegelmaterial aus hexagonalem BN oder Ventilstöbel und Turbolader aus Si_3N_4).

Chemisch und strukturell verwandt ist auch Phosphor(v)-nitrid P_3N_5 , das ähnlich kubischem BN und Si_3N_4 ebenfalls aus einer polymeren Raumnetzstruktur verknüpfter TN_4 -Tetraeder aufgebaut sein soll ($T = B, Si, P$). Während die Kristallstrukturen von BN und Si_3N_4 bereits detailliert untersucht wurden,^[1] gelang es trotz intensiver Anstrengungen^[2, 3] bislang noch nicht, ein Strukturmodell für P_3N_5 aufzustellen, da weder einkristalline noch phasenreine polykristalline Präparate von P_3N_5 zugänglich waren. Bei der kürzlich von uns entwickelten Synthese von Phosphor(v)-nitrid [Gl. (1)] erhielten wir stets Gemenge aus den Polymorphen α - und β - P_3N_5 , die mit Elektronenbeugung (ED) und hochauflösender Elektronenmikroskopie (HRTEM), Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS) sowie ^{31}P - und ^{15}N -Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert wurden.^[3]

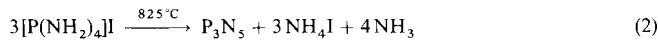


Einphasiges α - P_3N_5 synthetisierten wir jetzt durch thermische Kondensation von Tetraaminophosphoniumiodid $[P(NH_2)_4]I$ gemäß Gleichung (2).^[4] Die bei der Zersetzung von $[P(NH_2)_4]I$ entstehende NH_4I -Atmosphäre ist offenbar von essentieller Bedeutung für die Bildung von geordnetem α - P_3N_5 , da bei der Verwendung von $[P(NH_2)_4]Cl$ unter analogen Bedingungen stark fehlgeordnetes P_3N_5 entsteht. Phosphor(v)-nitrid α - P_3N_5 entsteht bei unserem Verfahren als feinkristallines, beiges Pul-

[*] Prof. Dr. W. Schnick, Dipl.-Chem. S. Horstmann, Mag. E. Irran
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
D-95440 Bayreuth
Telefax: Int. +921/55-2788
E-mail: wolfgang.schnick@uni-bayreuth.de

[**] Diese Arbeit wurde gefördert durch den Fonds der Chemischen Industrie, die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Projekt SCHN 377/2-2 und Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Programm), das Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie mit Verbundprojekt „Erforschung kondensierter Materie“ (Projekt 03-SC4 BAY) sowie das ESRF, Grenoble. Die Autoren danken Dr. P. Pattison (ESRF, Grenoble) für Unterstützung bei der Synchrotronmessung.

ver, das in gängigen Lösungsmitteln sowie heißen Säuren und Laugen unlöslich ist.



Die Aufklärung und Verfeinerung der Kristallstruktur von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ wurde auf der Basis von Pulver-Röntgenbeugungsdaten vorgenommen. Aufgrund zahlreicher, sich überlappender Beugungsreflexe genügte die erreichbare Auflösung konventioneller Pulverdiffraktometer (typische Halbwertsbreite der Reflexe: 0.09°) jedoch nicht zur Entfaltung des Beugungsdiagramms von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$. Deshalb führten wir Untersuchungen mit höherer Auflösung unter Verwendung von Synchrotronstrahlung an der *European Synchrotron Radiation Facility* in Grenoble durch (ESRF, Beamline BM1, typische Halbwertsbreite: 0.03°). Das Pulverdiffraktogramm (Abb. 1) ließ sich eindeutig indizieren,

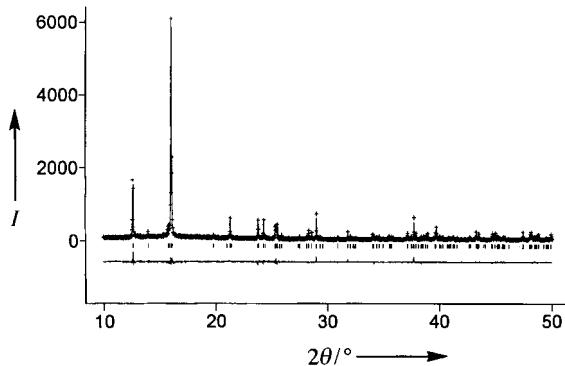


Abb. 1. Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ (nur Ausschnitt abgebildet bis $2\theta = 50^\circ$). Erlaubte Positionen der Reflexe sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet. Das Diffraktogramm wurde an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble) an der Beamline BM1 erhalten ($\lambda = 99.963(4)$ pm).

und es gelang die Strukturaufklärung mit Direkten Methoden sowie die anschließende Verfeinerung mit dem Rietveld-Verfahren (siehe Tabelle 1 und Experimentelles).

Im Festkörper ist $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ aus einer dreidimensionalen Raumnetzstruktur verknüpfter PN_4 -Tetraeder aufgebaut (Abb. 2). Entsprechend dem molaaren Verhältnis $\text{P:N} = 3:5$ sind gemäß $[\text{P}_3^{[4]} \text{N}_3^{[2]} \text{N}_2^{[3]}]$ zwei Fünftel der Stickstoffatome ($\text{N}^{[3]}$) jeweils an drei benachbarte P-Atome und die restlichen Stickstoffatome ($\text{N}^{[2]}$) an zwei P-Atome gebunden.^[*] Die Koordinationsver-

hältnisse weisen somit Gemeinsamkeiten sowohl mit Siliciumdioxid ($[\text{Si}^{[4]} \text{O}_2^{[2]}]$) wie auch mit Siliciumnitrid ($[\text{Si}_3^{[4]} \text{N}_4^{[3]}]$) auf. Beispiele für $\text{N}^{[3]}$ -Verknüpfungen wurden in ternären Phosphor(v)-nitriden erst kürzlich in $\text{P}_4\text{N}_6\text{O}^{[5]}$ und $\text{K}_3\text{P}_6\text{N}_{11}^{[6]}$ nachgewiesen, während in geringer kondensierten Phosphornitriden (molares Verhältnis $\text{P:N} \leq 1:2$) ausschließlich terminale ($\text{N}^{[1]}$) und einfach verbrückende Stickstoffatome ($\text{N}^{[2]}$) zu finden sind.^[11] In höher kondensierten Nitridosilicaten^[7] sind dagegen zahlreiche Beispiele für $\text{N}^{[3]}$ -Verknüpfungen zwischen Si-Tetraederzentren bekannt (z. B. $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$, $\text{Ce}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$) und überraschenderweise wurden in Nitridosilicaten sogar $\text{N}^{[4]}$ -Verknüpfungen gefunden (MYbSi_4N_7 , $\text{M} = \text{Sr, Ba}$).^[8]

In $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ treten Zweier-Einfachketten entlang [110] und [1 $\bar{1}$ 0] auf, in denen die PN_4 -Tetraeder abwechselnd über Kanten und Ecken verknüpft sind. Diese Zweier-Einfachketten werden über weitere PN_4 -Tetraeder durch Eckenverknüpfung miteinander verbunden. Erste Hinweise auf die Kantenverknüpfung der Tetraeder traten bereits bei der Analyse des EXAFS-Spektrums von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ auf, als ein interatomarer Abstand von etwa 250 pm erhalten wurde.^[3] Dieser entspricht dem transanularen $\text{P} \cdots \text{P}$ -Abstand in P_2N_2 -Ringen. In nahezu allen bekannten, kondensierten Phosphor(v)-nitriden tritt die Verknüpfung der PN_4 -Tetraeder ausschließlich über gemeinsame Ecken auf. Eine entsprechende Kantenverknüpfung wurde bislang lediglich in dem Phosphor(v)-nitridoxid $\text{P}_4\text{N}_6\text{O}^{[5]}$ und in dem kürzlich von uns charakterisierten Phosphor(v)-nitridimid HP_4N_7 nachgewiesen.^[9] Bei Nitridosilicaten wurden mit $\text{Ba}_5\text{Si}_2\text{N}_6^{[10]}$ und $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}^{[11]}$ Beispiele für eine analoge Kantenverknüpfung von SiN_4 -Tetraedern gefunden. „Faseriges“ SiO_2 soll nach älteren Arbeiten^[12] kantenverknüpfte SiO_4 -Tetraeder enthalten. Allerdings gelang die Bestätigung dieser Angabe mit moderner Experimentiertechnik bislang nicht.

Die Raumnetzstruktur verknüpfter PN_4 -Tetraeder in $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ lässt sich in Analogie zu kondensierten Silicaten durch die spezifische Verteilung der auftretenden P_nN_n -Ringgrößen charakterisieren.^[13] Dabei finden sich in $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ mit Ausnahme von $n = 3$ alle Ringgrößen. Entsprechende kondensierte Si_3N_3 -Ringe treten dagegen in hochkondensierten Nitridosilicaten ($\text{Si:N} > 1:2$) häufig auf.^[7]

Die P-N-Bindungslängen (151–174 pm) und P-N^[2]-P-Bindungswinkel (142–170°) liegen in für Phosphor(v)-nitride typischen Bereichen.^[11] Die Winkelsummen an den $\text{N}^{[3]}$ -Brücken betragen 360°, so daß diese N-Atome als sp^2 -hybridisiert anzusehen sind. Entsprechend den Erfahrungen bei den Nitridosilicaten sind die Abstände P-N^[2] (151–160 pm) signifikant kürzer als die Werte für P-N^[3] (164–174 pm). Aufgrund der spezifischen Bindungssituation erscheint die Annahme von Doppelbindungsanteilen zwischen P und N allerdings nicht gerechtfertigt. Für die beobachtete Bindungsverkürzung müssen vielmehr polare Bindungsanteile verantwortlich sein.^[14]

$\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ kristallisiert in einem neuen Strukturtyp, für den es bislang kein Beispiel gibt. Für die beiden anderen polymeren und aus TN_4 -Tetraedern ($\text{T} = \text{B, Si}$) aufgebauten Nichtmetallnitride, kubisches BN und Si_3N_4 , gibt es dagegen isotype Verbindungen. So entspricht die Kristallstruktur von kubischem BN dem Zinkblende-Typ und Si_3N_4 kristallisiert analog Phenakit Be_2SiO_4 . Isovalenzelektronisch mit P_3N_5 wäre BeSi_2O_5 . Im quasi-binären System BeO-SiO_2 finden sich jedoch im entsprechenden Bereich nur glasartige Phasen und keine kristalline Verbindung der angegebenen Zusammensetzung. Auch unter den bislang bekannten binären Verbindungen des Formeltyps A_3X_5 , z. B. Ti_3O_5 , V_3O_5 , Ta_3N_5 , Si_3Mn_5 , Si_3W_5 , finden sich keine zu $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ isotypen Beispiele. Stattdessen liegen hier höhere Koordinationszahlen von entweder 6 (Ti_3O_5 , V_3O_5 , Ta_3N_5 , Si_3Mn_5) oder 8 (Si_3W_5) für die A-Atome vor.

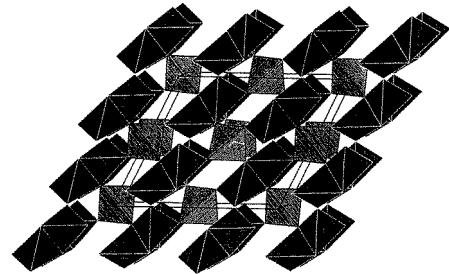


Abb. 2. Kristallstruktur von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$, Blick entlang [010]. Sich kreuzende Zweier-Einfachketten (schwarz), in denen die PN_4 -Tetraeder abwechselnd über gemeinsame Ecken und Kanten verknüpft sind, werden durch weitere PN_4 -Tetraeder verbunden.

[*] Die nach den Elementsymbolen hochgestellten Ziffern in eckigen Klammern bezeichnen die jeweilige Koordinationszahl.

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$.

x/a	y/b	z/c	U_{iso} [a]
P(1)	0.0 [b]	0.5182(3)	0.0 [b]
P(2)	0.136(1)	0.2000(8)	0.309(1)
P(3)	0.365(2)	0.2924(8)	0.196(1)
N(1)	0.009(2)	-0.003(2)	0.269(1)
N(2)	0.129(1)	0.341(1)	0.450(1)
N(3)	0.370(1)	0.119(1)	0.066(1)
N(4)	0.142(2)	0.351(2)	0.147(1)
N(5)	0.356(2)	0.135(2)	0.348(1)
			0.0017(7)

[a] U_{iso} ist definiert als $\exp(-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda)$; die Temperaturfaktoren für P und N wurden jeweils abhängig verfeinert. [b] Atomkoordinaten bei der Verfeinerung festgehalten.

Auf der Grundlage der nun aufgeklärten Kristallstruktur von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ arbeiten wir gegenwärtig an der Ermittlung eines Strukturmodells für $\beta\text{-P}_3\text{N}_5$ sowie für stapelfehlgeordnetes P_3N_5 . Die HRTEM-Befunde^[3] weisen darauf hin, daß ähnlich der Situation in den Polytypen von SiC ^[15] jeweils identische aber unterschiedlich verknüpfte Strukturbauusteine den verschiedenen Stapelvarianten zugrunde liegen.

Experimentelles

Zur Synthese von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ werden unter Argon 200 mg $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{I}$ (0.9 mmol) in das untere Ende einer 30 cm lange Quarzampulle gegeben und die Öffnung mit einem paraffingefüllten Blasenzähler verbunden. Dann wird das untere Ende in einem Röhrenofen drei Tage auf 825 °C erhitzt. Nach Gleichung (2) entstehendes NH_3 entweicht über den Blasenzähler. Ammoniumiodid schlägt sich an der Ampullenwand nieder. Als Produkt bleiben 12.0 mg beigebarbener Feststoff am Ampullenboden zurück (Ausbeute: 24.5%). Elementaranalyse durch die Fa. Mikroanalytisches Labor Pascher, Remagen (theoretische Werte): P 56.8 % (57.0%), N 42.7% (43.0%). Die Abwesenheit von Wasserstoff (N-H) wurde IR-spektroskopisch überprüft.

Die Beugungsuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung erfolgten in Debye-Scherer-Geometrie. Dabei war die Probe in einer Glaskapillare (Durchmesser 0.3 mm) eingeschlossen. Mit einem Si(111)-Kristall-Monochromator wurde eine Wellenlänge von 99.963(4) pm eingestellt, als Analysator diente ebenfalls ein Si(111)-Kristall. Es wurde ein Szintillationszähler verwendet und die gemessenen Beugungsintensitäten gegenüber dem Abfall des Speicherringstromes mit Hilfe einer Ionisierungskammer korrigiert. Die Indizierung des Diffraktogrammes mit den Programmen ITO^[16] und TREOR-90^[17] gelang eindeutig (de-Wolff-Gütekriterium $M_{20} = 131$). Aufgrund der systematischen Auslöschen kamen die Raumgruppen Cc (Nr. 9) und $C2/c$ (Nr. 15) in Frage. Mit dem Programm EXTRA^[18] wurden 184 integrierte Intensitäten erhalten und diese als Eingabe für das Programm SIRPOW92^[19] zur Strukturlösung mit Direkten Methoden verwendet. Dabei ließen sich auf Anhieb alle P und N lokalisieren. Die Verfeinerung (Programmsystem GSAS^[20]) wurde in der Raumgruppe Cc durchgeführt; $C2/c$ erfordert bei sonst gleicher Topologie strukturchemisch ungewöhnliche Bindungswinkel P-N-P von 180° oder die Annahme von Fehlordnung. P_3N_5 : $Cc, a = 812.077(4)$, $b = 583.433(4)$, $c = 916.005(5)$ pm, $\beta = 115.809(1)$ °, $Z = 4$, $F(000) = 320$, $\mu = 5.283 \text{ mm}^{-1}$, Meßbereich $10^\circ \leq 2\theta \leq 97.4^\circ$, 17203 Datenpunkte, 699 beobachtete Reflexe, 22 Ortsparameter verfeinert, $wR_p = 0.113$, $R_p = 0.091$, $R_F = 0.060$. Zu Beginn der Rechnungen wurden Skalierungsfaktor, Gitterkonstanten, Nullpunktverschiebung und Untergrund verfeinert. Die Profilform der Beugungsreflexe wurden durch eine Pseudo-Voigt-Funktion^[21] angeglichen und ihre Asymmetrie nach Lit.^[22] korrigiert. Ausgehend von der ursprünglichen, auf der Basis von Elektronenbeugungsdaten abgeleiteten Elementarzelle von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ ^[3] ergibt sich die hier angegebene Metrik über die Transformationsmatrix (0, 0, 1/2, 0, -1, 0; 1, 0, -1/2). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-406599 angefordert werden.

Eingegangen am 21. Februar 1997 [Z 10144]

Stichworte: Festkörperchemie · Nitride · Phosphor · Strukturaufklärung · Tetraederstrukturen

- [1] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 806.
 [2] a) A. A. Baltkaula, T. N. Miller, I. A. Puzinja, G. W. Ozolinsch, A. Ja. Wajwad, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis* **1968**, *6*, 761; b) A. A. Baltkaula, T. N. Miller, *ibid.* **1971**, *4*, 389; c) G. Boden, G. Sadowski, H.-A. Lehmann, *Z. Chem.* **1971**, *11*, 114; d) J. V. Ronis, A. A. Kuzjukevic, B. J. Bondars, V. E. Avotins, A. A.

Vitola, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis* **1986**, *3*, 366; e) S. Veprek, Z. Iqbal, J. Brunner, M. Schärl, *Philos. Mag. B* **1981**, *43*, 527; f) T. N. Miller, A. A. Vitola, *Neorganicheskie Soedineniya Fosfora s Azotom, Zinatne*, Riga, **1986**.

- [3] W. Schnick, J. Lücke, F. Krumeich, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 281.
 [4] a) W. Schnick, S. Horstmann, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 785; b) S. Horstmann, W. Schnick, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1381; c) W. Schnick, S. Horstmann, M. Häser, *Phosphorus Sulfur* **1996**, *109/110*, 93.
 [5] J. Ronis, B. Bondars, A. Vitola, T. Millers, J. Schneider, F. Frey, *J. Solid State Chem.* **1995**, *115*, 265.
 [6] H. Jacobs, R. Nymwegen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 429.
 [7] W. Schnick, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 679.
 [8] a) H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1983; b) H. Huppertz, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 212.
 [9] S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, im Druck (Nr. 18).
 [10] Kantenverknüpfte Tetraederdoppel $[\text{Si}_2\text{N}_6]^{10-}$ finden sich in $\text{Ba}_5\text{Si}_2\text{N}_6$: H. Yamane, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compounds* **1996**, *240*, 33.
 [11] Vierer-Einfachketten mit alternierender Ecken- und Kantenverknüpfung von SiN_4 -Tetraedern finden sich in $\text{BaSi}_3\text{N}_{10}$: H. Huppertz, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 249.
 [12] A. Weiss, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *276*, 95.
 [13] Raumnetzstrukturen verknüpfter TX_4 -Tetraeder ($T = \text{Si, P, X = O, N}$) lassen sich topologisch mit Hilfe der sogenannten Kreisklassespektren charakterisieren, die die relative Häufigkeit der pro Elementarzelle auftretenden $T_n\text{X}_n$ -Ringgrößen (für $n = 1, 2, 3, \dots$) angeben. Kreisklassespektrum von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$: $\{-, 4, 0, 4, 16, 52, 104, 336, \dots\}$. Vgl. auch: a) W. E. Klee, *Z. Kristallogr.* **1987**, *179*, 67; b) A. Beukemann, W. E. Klee, *ibid.* **1994**, *209*, 709.
 [14] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272.
 [15] P. Pirouz, J. W. Yang, *Ultramicroscopy* **1993**, *51*, 189.
 [16] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 89.
 [17] P.-E. Werner, *TREOR 90, Trial and Error Program for Indexing of Unknown Powder Patterns*, Universität Stockholm, 1990; P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 367.
 [18] A. Altomare, M. C. Burla, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 842.
 [19] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.
 [20] R. B. von Dreele, A. C. Larson, *General Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, **1990**.
 [21] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 79.
 [22] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcott, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 892.

Das donorstabilisierte $[\text{PS}_2]^+$ -Kation **

Manfred Meisel,* Peter Lönnecke, Arnd-Rüdiger Grimmer und Dirk Wulff-Molder

Professor Roger Blachnik zum 60. Geburtstag gewidmet

Im Rahmen unserer Untersuchungen zum Einfluß der Substituenten auf Bindungsverhältnisse und Reaktivität der donorstabilisierten Dithiometaphosphorsäurehalogenide ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\text{PS}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Halogen}$)) **1** wurden sowohl die Amin-Donorfunktion als auch an die Halogenfunktion variiert. Versuche, das bislang unbekannte Säureiodid ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\text{PS}_2\text{I}$) **1c** zu synthetisieren, führten überraschenderweise zum donorstabilisierten ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\text{PS}_2$)⁺-Kation mit tetrakoordiniertem Phosphor.

Trimethylolidsilan und ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\text{PS}_2\text{Cl}$) **1a** reagieren in Pyridin wahrscheinlich zunächst unter Bildung von $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]^+$ -Kationen^[1] und stark nucleophilen Iodid-Ionen, die in der Lage

[*] Prof. Dr. M. Meisel, Dr. P. Lönnecke, Dr. A.-R. Grimmer, D. Wulff-Molder
 Institut für Chemie der Humboldt-Universität
 Hessische Straße 1–2, D-10115 Berlin
 Telefax: Int. +30/2093-7468

[**] Diese Arbeit wurde im Rahmen des Wissenschaftler-Integrations-Programms (WIP) gefördert. Wir danken A. Rabis für die Aufnahme der ³¹P-Festkörper-NMR-Spektren.