

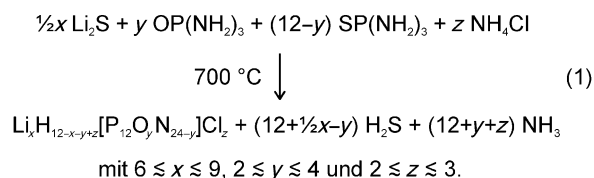
$\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{Cl}_z$ – ein Oxonitridophosphat mit zeolithartiger Gerüststruktur aus Dreieringen**

Sascha Correll, Oliver Oeckler,* Norbert Stock und Wolfgang Schnick*

Phosphoroxidnitrid PON ist wie HPN_2 isoelektronisch zu SiO_2 . Es besteht aus einem Netzwerk eckenverknüpfter $\text{P}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraeder und kristallisiert ähnlich wie die bekannten Polymorphe von SiO_2 .^[1] Der partielle Austausch von Silicium gegen Aluminium in Silicaten ermöglicht die Variation der Gerüstladung. Dies führt zur umfangreichen Verbindungsklasse der Alumosilicate, der ersten Gruppe nanoporöser Materialien, die als solche erkannt wurden.^[2] Durch formalen Ersatz von Silicium durch Phosphor und die partielle Substitution von Sauerstoff durch Stickstoff gelangt man zu Nitrido- und Oxonitridophosphaten, deren Gerüstladung über das O-N-Verhältnis variiert werden kann. Erweiterte strukturelle Möglichkeiten ergeben sich dadurch, dass Stickstoff im Gegensatz zu Sauerstoff nicht nur zweifach ($\text{N}^{[2]}$), sondern auch dreifach ($\text{N}^{[3]}$) verbrückend vorliegen kann. Daher könnte bei den (Oxo-)Nitridophosphaten eine größere Vielfalt von Strukturen mit Hohlräumen und Kanälen unterschiedlicher Porengröße auftreten als bei den Alumosilicaten. $\text{Zn}_7\text{P}_{12}\text{N}_{24}\text{Cl}_2$, ein Nitridophosphat mit Sodalithstruktur, ist ein Beispiel für eine zeolithähnliche Struktur, in der die verbrückenden Sauerstoffatome vollständig durch Stickstoffatome ersetzt sind.^[3] Durch gezielte partielle Substitution von Sauerstoff durch Stickstoff^[4] erhielten wir kürzlich auch die analog gebauten Oxonitridophosphate $\text{M}_{8-x}\text{H}_x[\text{P}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6]\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Li}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).^[5] Die Strukturen dieser Verbindungen wurden mithilfe pulverdiffraktometrischer Methoden bestimmt. Gerüststrukturen mit größeren Poren wurden in diesen Verbindungsklassen bislang jedoch nicht beobachtet. Mit dem hier vorgestellten $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{Cl}_z$ (**1**) gelang nun erstmals die Synthese eines zeolithartigen Oxonitridophosphates^[6] mit weiten Zwölferring-Kanälen, dessen Struktur durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte. Das Tetraedergerüst der Struktur beruht ausschließlich auf $\text{P}_3(\text{O},\text{N})_9$ -Dreieringen als strukturbildenden Baueinheiten

(fundamental building unit, FBU).^[7] Eine vergleichbare Topologie wurde bei Zeolithen bisher nicht beobachtet.^[8]

Zur Synthese von phasenreinem **1** wurden die Reaktionsgemenge $\text{Li}_2\text{S}/\text{HPN}_2/\text{OP}(\text{NH}_2)_3/\text{LiCl}$ oder $\text{Li}_2\text{O}/\text{SP}(\text{NH}_2)_3/\text{LiCl}$ in geschlossenen Druckampullen aus Kieselglas drei Tage auf 700°C erhitzt. Einphasige Produkte, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle ($40\text{--}80\ \mu\text{m}$) enthielten, entstanden auch aus $\text{Li}_2\text{S}/\text{SP}(\text{NH}_2)_3/\text{OP}(\text{NH}_2)_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ gemäß Reaktionsgleichung (1).



Die Kristallstruktur wurde durch Röntgenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen ermittelt.^[9] Die Reflexindizierung ergab zunächst eine hexagonale Elementarzelle mit $a = 1641(1)$ und $c = 475(1)$ pm, aus den Auslöschungsbedingungen konnte jedoch keine trigonale oder hexagonale Raumgruppe eindeutig identifiziert werden. Die beste Lösung der Struktur gelang in der Raumgruppe $P31c$, obwohl Anzeichen für eine Verletzung der Auslöschungsbedingung der c -Gleitspiegelebene vorlagen. Die Strukturverfeinerung zeigte allerdings nicht erklärbare Auslenkungen der Phosphoratome in Richtung der trigonalen Achse und Splitlagen für die Positionen der Stickstoff- bzw. Sauerstoffatome. Bei der genauen Analyse von aus Imaging-Plate-Daten berechneten Ebenenschnitten durch den reziproken Raum fällt auf, dass in der nullten Schichtebene senkrecht zur trigonalen Achse systematische Auslöschungen auftreten, die im trigonalen oder hexagonalen Kristallsystem in dieser Form nicht möglich sind. Erst unter Annahme einer partiell pseudomeroedrischen Verdrillung vom Index 2 mit einer verkleinerten orthorhombischen Elementarzelle ($a = 475.3(1)$, $b = 1420.8(3)$, $c = 820.3(2)$ pm) konnten die Beugungsbilder hinreichend erklärt und die Struktur in der Raumgruppe $Pna2_1$ verfeinert werden. Die Pseudosymmetrie äußert sich auch in der Verbreiterung einiger Reflexe im Pulverdiffraktogramm einer phasenreinen Probe (Abbildung 1).^[10] Außerdem

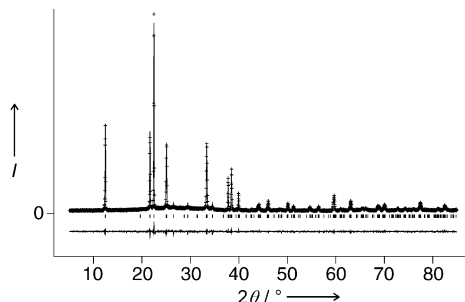


Abbildung 1. Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenz-Profil der LeBail-Anpassung einer phasenreinen Probe von **1**. Erlaubte Positionen der Reflexe sind durch Striche gekennzeichnet.^[10]

[*] Prof. Dr. W. Schnick, S. Correll, Dr. N. Stock
Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität
Butenandtstraße 5–13, 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-77440
E-mail: wolfgang.schnick@uni-muenchen.de

Dr. O. Oeckler
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)
E-mail: oliver.oeckler@gmx.de

[**] Die Autoren danken Prof. Dr. Arndt Simon und Viola Duppel vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, für die Durchführung der Elektronenbeugungs-Experimente am Transmissions-Elektronenmikroskop. Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie und die DFG gefördert.

wurden in Elektronenbeugungsuntersuchungen^[11] Kristallite beobachtet, die in gleicher Orientierung an verschiedenen Stellen unterschiedliche Beugungsmuster zeigten (Abbildung 2). Diese Beugungsdiagramme konnten nur mit der

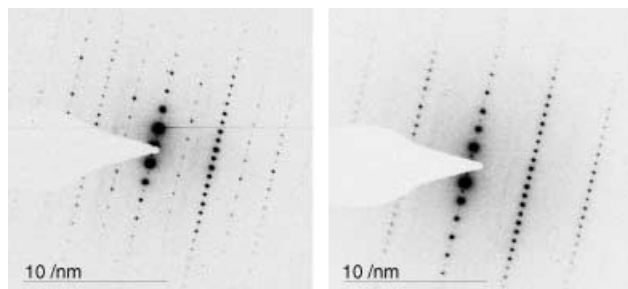


Abbildung 2. Elektronenbeugungsbilder verschiedener Stellen eines verdrillten Kristallites von **1** (Blick entlang Zonenachse [111] bezogen auf die hexagonale Zelle).

orthorhombischen Elementarzelle unter der Annahme indiziert werden, dass es sich um verschiedene Bereiche eines verdrillten Kristallits handelt. Das Fehlen eines Inversionszentrums wurde durch SHG-Messungen^[12] nachgewiesen. Eine kristallographische Unterscheidung von Sauerstoff- und Stickstoffatomen konnte anhand der Röntgenstrukturdaten nicht getroffen werden. Die ungefähre Zusammensetzung der Einkristalle wurde durch EDX-Analyse^[13] bestimmt und mit chemischen Elementaranalysen abgesichert (siehe *Experimentelles*).

Im Festkörper bildet **1** ein Netzwerk allseitig eckenverknüpfter $\text{P}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraeder mit einer bislang experimentell nicht beobachteten Topologie.^[14] Gemäß ${}^3[(\text{P}^{[4]}_{12}\text{O}^{[2]}_{24}\text{N}^{[2]}_{24-y})^{(12-y)-}]$ verbrücken alle Sauerstoff- und Stickstoffatome jeweils zwei Phosphoratome.^[15] Dreieringe aus $\text{P}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraedern fungieren als strukturbildende Bausteine (FBU) (Abbildung 3a). Entlang [100] sind diese FBUs über je drei (O,N)-P-(O,N)-Verbrückungseinheiten in einer Zickzack-Anordnung zu Ketten verbunden, welche Sechseringe enthalten (Abbildung 3b). Diese Ketten von Dreieringen sind in der *b,c*-Ebene zu einem dreidimensionalen PON-Gerüst verknüpft. Dadurch entstehen entlang [100] Zwölferring-Kanäle, in deren Zentren sich die Cl^- -Ionen befinden (Abbildung 3c). Die Li^+ -Ionen besetzen die Innenwände dieser Kanäle und werden jeweils durch ein Cl^- -Ion sowie drei O- bzw. N-Atome tetraedrisch koordiniert. Durch Elementaranalyse und Strukturverfeinerung wurde die partielle Besetzung der Li-Positionen nachgewiesen, die durch Substitution mit Wasserstoffatomen kompensiert wird. Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen^[16] zeigen, dass die Wasserstoffatome kovalent an Stickstoffatome gebunden sind und somit für den Ladungsausgleich sorgen. Diese Imidogruppen konnten durch IR- und Raman-Spektroskopie^[17] eindeutig nachgewiesen werden.

Die Cl^- -Ionen in den Kanälen besetzen die bevorzugten Positionen nahe $x=0$ und $x=1/2$ nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit. Schnitte durch die aus der Differenz-Fourier-Synthese erhaltene Elektronendichteverteilung entlang [100] zeigen im Zentrum der Kanäle verschmierte

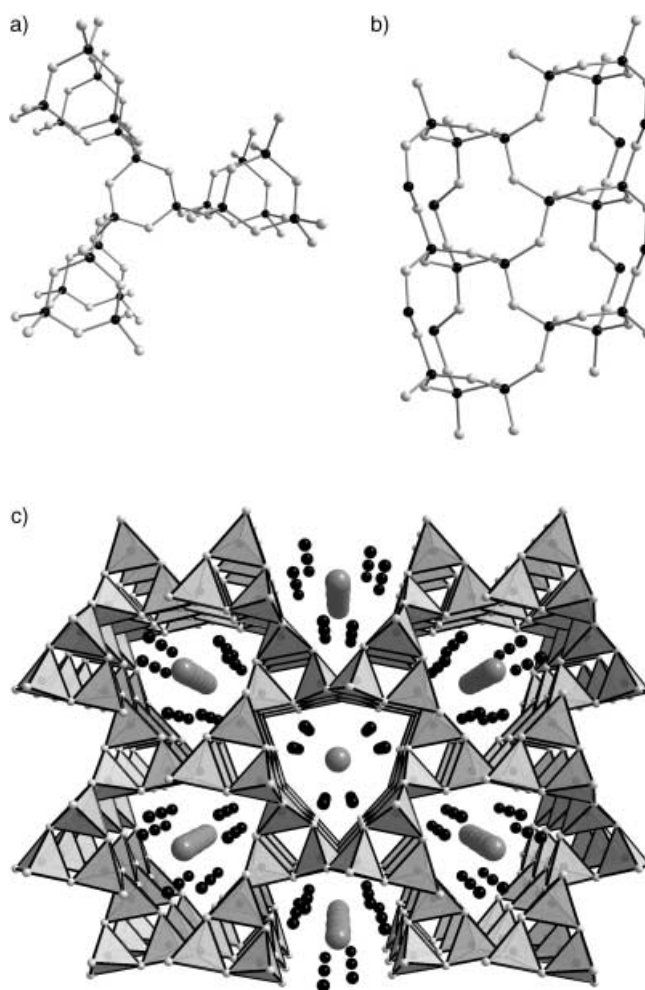


Abbildung 3. a) Anordnung der $\text{P}_3(\text{O},\text{N})_9$ -Dreieringe in **1**: Die Dreierringe fungieren als FBUs, aus denen die Struktur aufgebaut ist. P: schwarz; O/N: hellgrau; Ansicht entlang [100]. b) Verknüpfung der FBUs über je drei (O,N)-P-(O,N)-Verbrückungseinheiten entlang [100]. Es entstehen Ketten, die Sechseringe enthalten. Ansicht entlang [001]. c) Kristallstruktur von **1**: Die Dreiering-Ketten sind in der *b,c*-Ebene zu einem dreidimensionalen PON-Gerüst verbunden, wodurch Zwölferring-Kanäle gebildet werden. $[\text{P}(\text{O},\text{N})_4]$: graue Polyeder; O/N: hellgrau; Cl: dunkelgrau; Li: schwarz; Ansicht entlang [100].

Elektronendichte entlang der gesamten Kanallänge mit Maxima bei den bevorzugten Positionen (Abbildung 4). Dies lässt auf Fehlordnung der Cl^- -Ionen schließen. Bei Vollbesetzung der bevorzugten Positionen würden sich benachbarte Cl^- -Ionen auf 223 pm nähern (Summe der Ionenradien: 334 pm). Andererseits könnte bei einer geordneten Besetzung nur jeder zweiten Position der Gehalt an vermutlich strukturdirektierenden Cl^- -Ionen zu gering sein, um das Netzwerk zu stabilisieren. Der Austausch von Cl^- oder Li^+ gegen ähnliche Ionen wie F^- und Br^- bzw. Mg^{2+} gelang in wässriger Phase bislang nicht. Jedoch wird Cl^- partiell durch Br^- ersetzt, wenn bei der Synthese NH_4Br zugesetzt wird. Der freie Durchmesser der Kanäle beträgt 352 pm, die Gerüstichte FD (Framework Density) $21.7 \text{ T}/(1000 \text{ \AA}^3)$, was an der Obergrenze oxidischer Zeolithe liegt.^[8] Bei vielen Röntgen- und Elektronenbeugungsuntersuchungen an **1**, vor allem aber an bromhaltigen Varianten, wurden

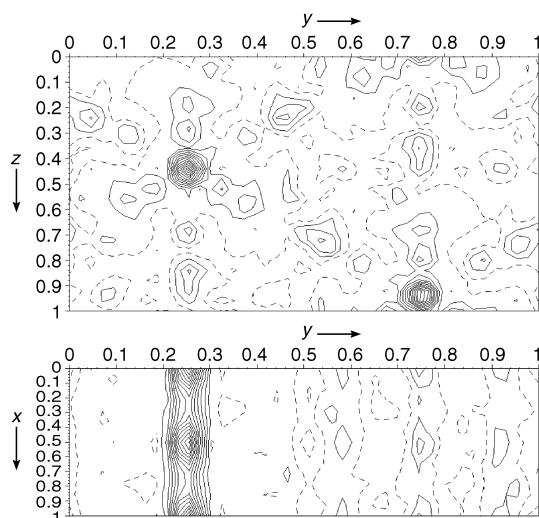


Abbildung 4. Projektion der durch Differenz-Fourier-Synthese berechneten Elektronendichteverteilung entlang [100] (oben) und Schnitt bei $z=0.44$, Blick entlang [001] (unten), jeweils nach Verfeinerung des PON-Gerüsts. Die Cl^- -Ionen befinden sich im Zentrum der Kanäle längs [100] mit erhöhter Wahrscheinlichkeit für eine Position nahe $x=0$ und $x=1/2$.

jeweils in den höheren Schichtebenen des reziproken Raumes senkrecht zur pseudotrigonalen Achse diffuse Beugungsintensitäten beobachtet (z.B. Abbildung 5). Kristallstrukturen der betreffenden Einkristalle konnten nur unter Annahme von Verdrillingung und einer zusätzlichen Fehlordnung befriedigend verfeinert werden. Für das PON-Tetraedernetzwerk wurden geringe Anteile von Splitpositionen angenommen, wie sie im zuvor in der falschen Raumgruppe $P31c$ verfeinerten Strukturmodell als mögliche Positionen für Phosphor- und Stickstoff- bzw. Sauerstoffatome gefunden wurden. Vermutlich existieren Bereiche in diesen Kristallen, in denen die Größe der Drillingsdomänen unterhalb der Kohärenzlänge der Röntgenstrahlen liegt. Diese sind besser als fehlgeordnet zu beschreiben. Der Anteil dieser fehlgeordneten Bereiche betrug in den meisten Fällen maximal 10%. Die betreffenden Kristalle und Kristallite bestehen

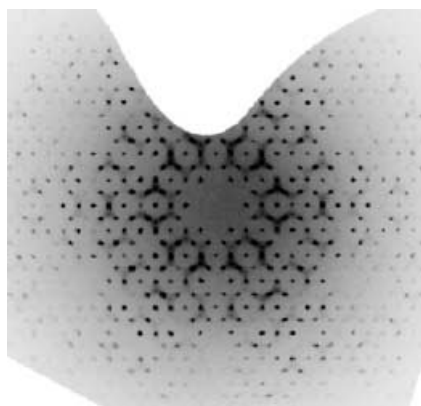


Abbildung 5. Aus Imaging-Plate-Daten berechnete (3kl)-Schichtebene des reziproken Raumes eines mit Br^- dotierten Kristalles von 1. Diffuse Beugungseffekte in Form dieser bienenwabenartigen Anordnung treten in allen höheren Schichten mit $h > 0$ auf.

also neben den größeren Domänen, die in der Drillingsverfeinerung berücksichtigt werden, auch aus kleineren Domänen. Letztere werden nicht kohärent vom Röntgenstrahl erfasst und erscheinen, wenn man nur Bragg-Intensitäten berücksichtigt, als gemittelte Struktur. Die Domänengrenzen sind für die diffuse Streuung verantwortlich. Diese tritt in den Ebenen senkrecht zu [100] in Form einer bienenwabenartigen Anordnung auf; Abbildung 5 zeigt beispielsweise die (3kl)-Ebene. Daraus schließen wir, dass eine Stabfehlordnung vorliegt. Die kleinen Domänen sind also „Mikrofasern“, die in unregelmäßiger Abfolge die Struktur des Kristalls oder Kristallits aufbauen.

Experimentelles

In einem typischen Ansatz wurden Li_2S (15.9 mg, 0.347 mmol; Alfa Aesar, 99.9%), $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$ (82.5 mg, 0.742 mmol; synthetisiert nach Lit. [18]), $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ (21.9 mg, 0.231 mmol; synthetisiert nach Lit. [19]) und NH_4Cl (13.0 mg, 0.243 mmol; Fluka, puriss. p. a.) umgesetzt. Die Edukte wurden in einer Glove-Box vermischt und in Druckampullen aus Kieselglas überführt (Innendurchmesser: 11 mm, Wandstärke: 2 mm). Die geschlossenen, evakuierten Ampullen (Länge: 100 mm) wurden mit 1°C min^{-1} auf 200°C (Reaktionsdauer 24 h), dann auf 700°C (Reaktionsdauer 48 h) erwärmt und schließlich mit 1°C min^{-1} auf Raumtemperatur abgekühlt. NH_4Cl sowie während der Reaktion entstandenes $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ schieden sich beim Abkühlen am oberen Ende der Ampulle ab. Die Proben wurden zum Entfernen von Verunreinigungen mit H_2O gewaschen. EDX-Untersuchungen^[13] ergaben ein Verhältnis $\text{P}:\text{Cl} \approx 5:1$. Zur Überprüfung der Phaseneinheit wurden Gesamtanalysen vom Mikroanalytischen Labor Pascher, Remagen, durchgeführt. Für das Produkt des beschriebenen Ansatzes wurde folgende Zusammensetzung gefunden: $\text{Li}_8\text{H}_{4.5}[\text{P}_{12}\text{O}_{22}\text{N}_{22}]\text{Cl}_{2.5}$.

Eingegangen am 11. März 2003 [Z51372]

Stichwörter: Festkörperstrukturen · Oxonitridophosphate · Phosphor · Strukturaufklärung · Zeolithanaloga

- [1] a) L. Boukbir, R. Marchand, Y. Laurent, P. Bacher, G. Roult, *Ann. Chim.* **1989**, *14*, 475–481; b) J.-M. Léger, J. Haines, L. S. De Oliveira, C. Chateau, A. Le Sauze, R. Marchand, S. Hull, *J. Phys. Chem. Solids* **1999**, *60*, 145–152; c) C. Chateau, J. Haines, J.-M. Léger, A. Le Sauze, R. Marchand, *Am. Mineral.* **1999**, *84*, 207–210; d) J. Haines, C. Chateau, J.-M. Léger, A. Le Sauze, N. Diot, R. Marchand, S. Hull, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1999**, *55*, 677–682.
- [2] a) A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3466–3492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268–3292; b) G. Férey, A. K. Cheetham, *Science* **1999**, *283*, 1125–1126; c) M. E. Davis, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1745–1750.
- [3] W. Schnick, J. Lücke, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 208–209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 213–215.
- [4] R. Marchand, W. Schnick, N. Stock, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, *50*, 193–233.
- [5] N. Stock, E. Irran, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1822–1828.
- [6] N. Stock, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1998**.
- [7] a) L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 381–394; b) L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *58*, 3–13.
- [8] C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2001**; <http://www.iza-structure.org/databases/>

- [9] Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung: Stoe-IPDS-II-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ (71.073 pm), $2\theta_{\text{max}} = 56.5^\circ$; Kristall ($80 \times 50 \times 40 \mu\text{m}^3$) ohne diffuse Beugungseffekte, orthorhombisch, Raumgruppe $\text{Pna}2_1$ (Nr. 33); $a = 475.3(1)$, $b = 1420.8(3)$, $c = 820.3(2)$ pm, $V = 554.0(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 1$; Kleinste-Quadrat-Verfeinerung auf F^2 (G. M. Sheldrick, SHELXL-97, program for the refinement of crystal structures, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland), 1997); $R_1 [I \geq 2\sigma(I)] = 0.051$ für 5929 Reflexe, wR_2 [alle Daten] = 0.127 für 7595 Reflexe und 108 Parameter; Restelektronendichte (max./min.) = $0.637/-0.550 \text{ e \AA}^{-3}$; Alle O- bzw. N-Positionen wurden als Stickstoffatome verfeinert, Wasserstoffpositionen wurden nicht gefunden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-391200 beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland, angefordert werden (Fax: (+49) 7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de).
- [10] Das Diffraktogramm wurde mit einem STOE-Stadi-P-Pulverdiffraktometer erhalten ($\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 154.05 \text{ pm}$).
- [11] Elektronenbeugungsuntersuchungen wurden mittels eines Philips-CM30-ST-Elektronenmikroskops durchgeführt (300 kV, LaB_6 -Kathode).
- [12] Die Autoren danken Prof. Dr. Alois Seilmeier und Petra Lehmeier vom Lehrstuhl Experimentalphysik III der Universität Bayreuth für die Durchführung der SHG-Messungen.
- [13] Für EDX-Analysen wurde ein Rasterelektronenmikroskop vom Typ JSM 6500F (Jeol, USA) verwendet.
- [14] Die Topologie des Netzwerkes wurde experimentell zwar noch nicht beobachtet, ihre Existenz aber bereits 1992 von M. O'Keeffe vorhergesagt (M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1992**, *48*, 670–673). Wir danken Herrn Dr. R. Bell, Royal Institution of Great Britain, London, für diesen Hinweis.
- [15] Die ausführliche kristallchemische Formel nach F. Liebau (F. Liebau, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *58*, 15–72) lautet: $_{\text{g}}[\text{Li}_x\text{Cl}_z]_{\text{h}}[\text{P}_{12}^{\text{V}[4][1;4]}\text{O}_y]_{\text{h}}[\text{N}_{12+x-z}^{\text{I}[2]}(\text{NH})_{12-x-y+z}^{\text{I}[2]}]_{\text{h}}[\text{3/FR: uB, 3, 1, 0; uB, 3, 1}]_{\text{p}}[1/[6^612^2]^1[100]: 12\text{R} (3.55 \times 3.60), (3.52 \times 3.52 \times \infty); 2; 46.22] (\text{O}/\text{Pna}2_1/4.75, 14.21, 8.20/554)$.
- [16] S. Correll, O. Oeckler, N. Stock, J. Senker, W. Schnick, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen wurden an einem IR-Spektrometer IFS 66v/S mit Raman-Modul FRA 106/S von Bruker durchgeführt.
- [18] W. Schnick, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 942–945.
- [19] R. Klement, O. Koch, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 333–340.