

Chemistry and Structural Chemistry of Phosphides and Polyphosphides 23*

Zur Struktur von LiP und KSb

W. Hönle und H. G. von Schnering

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung,
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80, Bundesrepublik Deutschland

Received: July 7, 1980

*Potassiummonoantimonide, Lithiummonophosphide, Crystal structure,
One Dimensional Polyanion*

Abstract. The structures of the compounds LiP and KSb have been redetermined with single crystal diffractometer data. They are isotypic with LiAs (space group $P2_1/c$; LiP: $a = 558.2$ pm; $b = 494.0$ pm; $c = 1025.5$ pm; $\beta = 118.15^\circ$; 564 reflections hkl ; $R = 0.021$; KSb: $a = 715.6$ pm; $b = 691.7$ pm; $c = 1335.5$ pm; $\beta = 115.17^\circ$; 1115 reflections hkl ; $R = 0.028$). The structures are characterized by one-dimensional infinite ${}_{\infty}^1[Y^-]$ helices with $d(P-P) = 220.5$ and 222.4 pm and $d(Sb-Sb) = 282.9$ and 285.2 pm, respectively. The alkali metal atoms are surrounded by a distorted octahedron of Y atoms with $\bar{d}(Li-P) = 268$ pm and $\bar{d}(K-Sb) = 362$ pm.

1. Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen über I/V-Verbindungen mit der Stöchiometrie $M:Y = 1:1$ konnten wir bei NaP einen neuen Strukturtyp nachweisen [1]. Weitere Vertreter dieses Typs sind KP [1], NaAs, KAs, RbAs [2] sowie RbSb und CsSb [3]. Die bereits seit längerer Zeit beschriebenen Verbindungen LiP [4, 5], LiAs [6], KSb [7] und NaSb [8, 9] gehören dagegen zum bekannten LiAs-Typ. Beide Strukturtypen besitzen als wesentliches Strukturmerkmal eindimensional unendliche ${}_{\infty}^1[Y^-]$ -Helices, die durch ihre Anordnung zueinander beide Strukturtypen differenzieren.

LiP ist bisher nur nach Debye-Aufnahmen charakterisiert worden [5]. Die Struktur von KSb wurde aus Einkristall-Filmdateien über zwei Projektionen bestimmt [7]. Auffällig war hier der beträchtliche Unterschied bei den (Sb-Sb)-Abständen der Sb-Helix (281 und 288 pm), der in den Strukturen der anderen Verbindungen dieses Typs nicht auftritt. Um auch zu einem besseren

* Chemistry and Structural Chemistry of Phosphides and Polyphosphides 22. W. Hönle und H. G. von Schnering, Z. Kristallogr. 153, 339–350 (1980)

Verständnis der Abgrenzung beider Strukturtypen zu gelangen, haben wir LiP und KSb erneut untersucht und berichten hier über das Ergebnis.

2. Darstellung

Beide Verbindungen können aus den Elementen in Solidex- bzw. Quarzampullen in stöchiometrischen Ansätzen in Pulverform präpariert werden. Zur Darstellung von Einkristallen, die zu Röntgenuntersuchungen geeignet sind, arbeitet man nach den vorliegenden Erfahrungen bei einem Verhältnis $M:Y = 1,1:1$. Es ist sinnvoll, die Verbindungen unterhalb des Schmelzpunktes zu synthetisieren, um so das Zerkleinern des Schmelzkuchens zu umgehen.

Darstellung von KSb. 380 mg Kalium ($\hat{=}$ 10 mmol) und 1080 mg Antimon ($\hat{=}$ 9 mmol) werden in einen offenen Quarztiegel gegeben, dieser unter Argon-Atmosphäre in eine Quarzampulle (10 cm Länge, $\varnothing = 20$ mm) eingeschmolzen und in 12 h auf 860 K aufgeheizt (Schmelzpunkt KSb nach Dorn [12] 883 K, kongruent). Nach 1 Woche Temperzeit bei dieser Temperatur wird auf 293 K abgekühlt. KSb fällt in Form koksartiger, schwarz metallisch glänzender spröder Nadelagglomerate an. Die Nadeln zeigen eine Längsriefung in Nadelrichtung (b -Achse).

Darstellung von LiP. 177 mg Lithium ($\hat{=}$ 26 mmol) und 718 mg Roter Phosphor ($\hat{=}$ 23 mmol) werden in einen offenen Durantiegel eingefüllt und dieser unter Argon zusammen mit wenigen mg Iod in eine etwa 10 cm lange Duranampulle ($\varnothing = 20$ mm) eingeschmolzen. Nach Aufheizen in 12 h auf 720 K wird etwa 3 Tage bei dieser Temperatur getempert und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. LiP fällt in Form metallisch grauschwarzer Nadeln mit Längsriefung in Nadelrichtung an.

3. Strukturverfeinerung

Von jeder Verbindung wurden geeignete Einkristalle unter dem Mikroskop ausgewählt und in der bereits früher beschriebenen Weise [10] in Glaskapillaren montiert. Die Messung der Intensitäten erfolgte auf einem Vierkreisdiffraktometer Syntex $P2_1$ im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ bzw. 65° mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung im ω -Modus [KSb: 1239 Reflexe hkl , davon 1115 Reflexe mit $I_0 > 3\sigma(I_0)$; empirische Absorptionskorrektur mit 11 Reflexen hkl im ψ -Modus; LiP: 821 Reflexe hkl , davon 564 Reflexe hkl mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$; empirische Absorptionskorrektur mit 14 Reflexen hkl im ψ -Modus]. Die Gitterkonstanten ergaben sich nach Ausgleichsrechnungen aus den Beugungswinkeln von Simon-Guinier-Aufnahmen [11] mit 22 Reflexen hkl ($2\theta_{\max} = 53^\circ$) für KSb und 33 Reflexen hkl ($2\theta_{\max} = 56^\circ$) für LiP. Die Strukturverfeinerung wurde ausgehend von den für LiAs angegebenen

Tabelle 1. Röntgenographische Charakterisierung von LiP und KSb: hkl , d -Werte [\AA] und Intensitäten (d -Werte bezogen auf $\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 154,056 \text{ \AA}$ für die Guinier-Geometrie)

LiP					KSb														
h	k	l	I	d	h	k	l	I	d	h	k	l	I	d	h	k	l	I	d
1	0	0	71	492,2	2	2	$\bar{1}$	22	182,9	1	0	0	80	647,7	2	1	1	83	262,8
1	0	$\bar{2}$	60	457,4	2	1	$\bar{5}$		182,6	0	0	2	61	604,4	0	2	3		262,4
0	0	2	50	452,1	2	2	$\bar{3}$	53	179,1	1	0	$\bar{2}$	54	582,3	1	2	2	16	252,7
1	1	$\bar{1}$	100	369,4	1	0	4	10	176,3	1	1	1	68	495,6	2	2	$\bar{1}$	19	246,9
1	1	$\bar{2}$	75	335,6	3	1	$\bar{2}$	16	173,0	0	1	2	79	455,1	2	2	$\bar{3}$	70	238,8
0	1	2	99	333,5	2	1	2	19	171,5	1	1	$\bar{2}$	43	445,5	2	1	2	17	231,2
1	1	1	65	294,0	0	1	5	19	169,8	1	1	1	53	400,2	0	1	5	19	228,2
1	0	$\bar{4}$	48	256,4	2	0	$\bar{6}$	12	168,8	1	0	$\bar{4}$	68	333,5	3	1	2	39	224,9
2	0	0	60	246,1	3	1	$\bar{4}$	22	168,1	0	2	1		68	332,5	1	1		4
2	1	$\bar{1}$	36	238,4	1	0	$\bar{6}$	22	168,0	2	0	0	87	323,8	1	2	3	48	222,7
1	1	$\bar{4}$	52	227,5	1	1	4	12	166,0	2	1	$\bar{1}$	49	314,1	3	0	0	37	215,9
1	2	$\bar{1}$	28	225,8	3	0	0	14	164,1	1	2	$\bar{1}$	52	311,0	3	1	$\bar{4}$		215,9
1	2	1	35	204,7	1	2	3	28	162,5	1	1	$\bar{4}$	100	300,4	3	1	$\bar{5}$	17	202,6
0	2	3	42	191,0	3	1	$\bar{5}$	13	158,1	1	2	1	55	282,7	3	1	$\bar{7}$	16	170,8
															2	1	$\bar{8}$	16	162,1

Parametern in wenigen Schritten durchgeführt (KSb: $R_{\text{iso}} = 0,048$; $R_{\text{aniso}} = 0,028$; LiP: $R_{\text{iso}} = 0,027$; $R_{\text{aniso}} = 0,021$). Zur röntgenographischen Identifizierung können die in Tabelle 1 angegebenen hkl , d -Werte und relativen Intensitäten dienen.

Die numerische Auswertung erfolgte mit den Programmen SHELXTL auf einer Eclipse S/250 sowie mit dem System SHELX-76 auf der Rechanlage HB 66/80 der Max-Planck-Institute Stuttgart. Die Berechnung der Bindungsabstände wurde mit dem Programm ORFFEE und die Stereozeichnungen mit dem Programm ORTEP durchgeführt.

Ergebnis

Kaliummonoantimonid KSb kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten $a = 715,6(3)$ pm; $b = 691,7(6)$ pm; $c = 1335,5(6)$ pm; $\beta = 115,17(3)^\circ$ und $Z = 8$ Formeleinheiten ($d_{\text{ber}} = 3,571$ g/cm³) in der Elementarzelle.

Lithiummonophosphid LiP kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten $a = 558,2(1)$ pm; $b = 494,0(1)$ pm; $c = 1025,5(2)$ pm; $\beta = 118,15(2)^\circ$ und $Z = 8$ Formeleinheiten ($d_{\text{ber}} = 2,022$ g/cm³) in der Elementarzelle.

Alle Atome besetzen die allgemeine Punktlage 4(e) mit den in Tabelle 2 angegebenen Parametern. Strukturfaktorlisten werden auf Anforderung zugesandt (HGS). Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 3 aufgeführt.

4. Diskussion

Die Strukturverfeinerung für KSb und die Bestimmung der Struktur von LiP bestätigen in beiden Fällen, daß die Verbindungen im LiAs-Typ kristallisieren. Auf die Unterschiede dieses Typs zum NaP-Typ sind wir bereits in einer früheren Arbeit ausführlich eingegangen [1], so daß wir uns hier nur auf die Diskussion der für die Verbindungen LiP und KSb typischen Größen beschränken wollen. Wesentliches Ergebnis der Verfeinerung beim KSb ist die Annäherung der beiden kristallographisch verschiedenen (Sb-Sb)-Abstände auf 282,9 pm und 285,2 pm (früher 281 pm und 288 pm [7]). Die Differenzierung entspricht jetzt derjenigen bei NaSb (284,5 pm; 285,7 pm [9]) und bei den im NaP-Typ kristallisierenden Verbindungen RbSb (285,2 pm; 286,4 pm) und CsSb (284,3 pm; 286,3 pm).

Für die Diskussion der (Sb-Sb)-Einfachbindungslänge gilt das bereits in [3] Gesagte. Die Abstände K-Sb liegen mit $\bar{d}(\text{K-Sb}) = 361,9$ pm im Rahmen der Erwartungen und entsprechen der Radiensumme $r_{\text{e}}^{(6)}(\text{Sb}^-) = 233$ pm nach Klemm [14] und dem Ionenradius $r^{(6)}(\text{K}^+) = 133$ pm. Beide

Tabelle 2. Ortsparameter und U_{ij} -Werte (pm^2) der isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren für LiP und KSb (Standardabweichungen). Die anisotropen U_{ij} sind definiert für $\exp [-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + \dots + 2U_{12} hka^*b^* \dots)]$

Atom	x	y	z	U	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Li(1)	0,2151(8)	0,3876(8)	0,3299(5)	249(20)	226(18)	213(19)	294(20)	16(16)	146(16)	-22(16)
Li(2)	0,2257(8)	0,6597(9)	0,0293(5)	250(21)	245(19)	210(19)	266(19)	-21(16)	82(16)	14(16)
P(1)	0,3165(1)	0,8952(1)	0,29198(5)	122(3)	113(2)	129(3)	128(3)	7(2)	63(2)	10(2)
P(2)	0,3050(1)	0,1565(1)	0,11252(5)	116(3)	114(2)	116(2)	103(2)	-3(2)	38(2)	0(2)
Atom	x	y	z	U	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
K(1)	0,2189(2)	0,3990(2)	0,3318(1)	319(6)	316(7)	306(7)	347(7)	-45(6)	140(6)	-48(6)
K(2)	0,2395(3)	0,6668(2)	0,0317(1)	352(7)	408(8)	303(7)	327(7)	37(7)	113(6)	-9(5)
Sb(1)	0,32222(6)	0,89906(6)	0,28645(3)	257(2)	255(2)	258(2)	292(2)	-16(2)	136(2)	-11(2)
Sb(2)	0,31909(6)	0,16620(6)	0,12312(3)	246(2)	263(2)	235(2)	221(2)	35(2)	68(2)	-10(1)

Tabelle 3. Interatomare Abstände (pm) und Bindungswinkel in den Y-Helices (Standardabweichungen) für LiP und KSb

LiP				KSb			
P(1)–P(1)	356,4(1) 2 × ;	390,2(1)		Sb(1)–Sb(1)	463,6(2) 2 ×		
–P(2)	220,5(1);	222,4(1)		–Sb(2)	282,9(1);	285,2(1)	
–Li(1)	256,8(4);	262,1(4);	264,0(4)	–K(1)	350,5(2);	364,0(3);	364,1(3)
–Li(2)	267,9(4);	272,3(6);	275,3(5)	–K(2)	356,2(2);	357,7(2);	359,6(2)
P(2)–P(1)	220,5(1);	222,4(1)		Sb(2)–Sb(1)	282,9(1);	285,2(1)	
–P(2)	344,9(1);	360,5(1) 2 ×		–Sb(2)	476,3(3) 2 ×		
–Li(1)	270,7(5);	275,3(6);	279,2(5)	–K(1)	354,6(2);	360,8(2);	367,2(2)
–Li(2)	256,7(4);	259,8(4);	276,6(4)	–K(2)	362,7(3);	363,5(3);	381,5(3)
Li(1)–P(1)	256,8(4);	262,1(4);	264,0(4)	K(1)–Sb(1)	350,5(2);	364,0(3);	364,1(3)
–P(2)	270,7(5);	275,3(6);	279,2(5)	–Sb(2)	354,6(2);	360,8(2);	367,2(2)
–Li(1)	329,2(5) 2 × ;	357,2(8);	361,3(7)	–K(1)	455,3(3) 2 × ;	479,0(3)	
–Li(2)	297,4(6);	301,2(7)	333,6(6)	–K(2)	386,2(3);	397,9(3);	458,1(3)
	337,4(7);	338,9(8);	357,2(8)		466,4(3);	470,4(4)	
Li(2)–P(1)	267,9(4);	272,3(6);	275,3(5)	K(2)–Sb(1)	356,2(2);	357,7(2);	359,6(2)
–P(2)	256,7(4);	259,8(4);	276,6(4)	–Sb(2)	362,7(3);	363,5(3);	381,5(3)
–Li(1)	297,4(6);	301,2(7);	333,6(6)	–K(1)	386,2(3);	397,9(3);	447,4(3)
	337,4(7);	338,9(8);	357,2(8)		458,1(3);	466,4(3);	470,4(4)
–Li(2)	278,8(9);	373,7(11)		–K(2)	391,4(4);	475,7(4)	
P(2)–P(1)–P(2)	109,00(3)°			Sb(2)–Sb(1)–Sb(2)		113,95(4)°	
P(1)–P(2)–P(1)	107,18(3)°			Sb(1)–Sb(2)–Sb(1)		109,38(4)°	

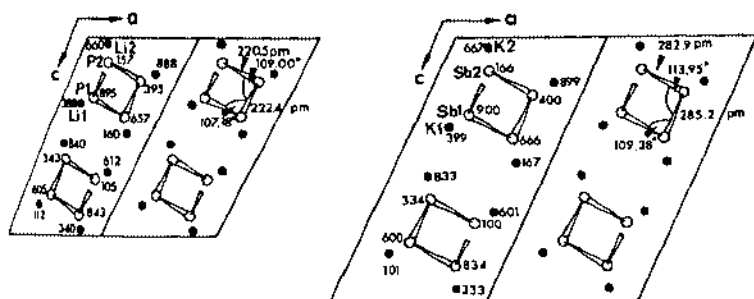


Abb. 1. Projektionen der Strukturen von LiP (links) und KSb (rechts) längs [010]. Der Verlauf der $[Y^-]$ -Helices ist angedeutet (offene Kreise). Die z-Parameter ($\times 1000$) sind jeweils in der linken Hälfte, die Y-Y-Bindungsabstände und -winkel auf der rechten Hälfte angegeben

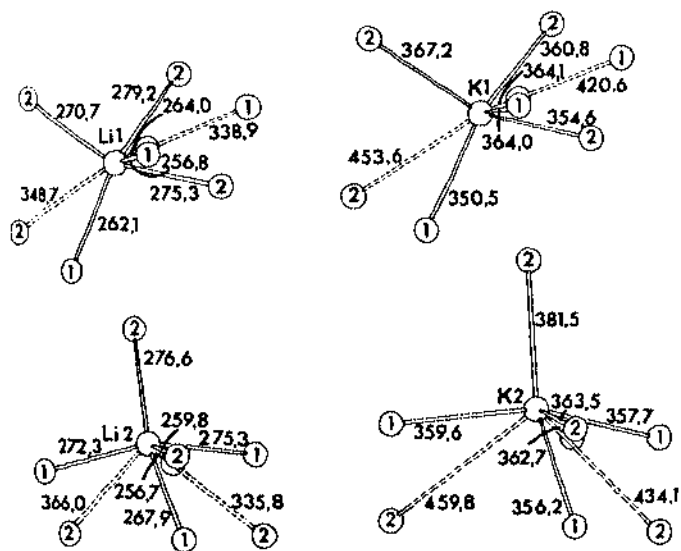


Abb. 2. Koordinationspolyeder der Metallatome. Die Bindungsabstände (pm) sind zusammen mit der kristallographischen Benennung der Y^- -Atome angegeben (vgl. Tabelle 3). Die Bindungen der nicht zum Koordinationspolyeder gehörenden Y^- -Atome sind gestrichelt gezeichnet

Kaliumatome sind verzerrt oktaedrisch von Sb-Atomen umgeben. Das in diesem Strukturtyp auftretende Koordinationspolyeder ist erheblich regelmäßiger als das vergleichbare im NaP-Typ (vergl. [1]). Ebenso sind die Abweichungen von der Radienadditivität mit 4 pm nur noch halb so groß wie bei RbSb und CsSb [3]. Die Strukturbestimmung von LiP bestätigte die von Langer und Juza [5] ausgesprochene Vermutung der Isotypie zu LiAs. Die P-P-Abstände in der Helix sind mit 220,5 pm und 222,4 pm kleiner als die in NaP gefundenen Werte (223,9 pm). Man kann dies auf die stärkere

Kontrapolarisation durch das kleinere Lithium zurückführen. Die Abstände Li-P entsprechen mit $d(\text{Li}-\text{P}) = 268,1 \text{ pm}$ recht gut der Radiensumme $r_u^{[6]}(\text{P}^-) = 204 \text{ pm}$ nach Klemm [14] und $r^{[6]}(\text{Li}^+) = 65 \text{ pm}$.

Aus den Molvolumina MV von LiP bzw. KSb [MV(LiP) = $18,77 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, MV(KSb) = $45,04 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$] ergeben sich nach Subtraktion der Rauminkremente nach Biltz [13] für Li^- und K^- ($1,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bzw. $16,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) die Inkremente $V(\text{P}^-) = 17,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und $V(\text{Sb}^-) = 29,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Diese Werte stimmen im wesentlichen mit den aus den anderen Monopniktiden ableitbaren Werten überein [2, 3], zeigen jedoch in Abhängigkeit vom Strukturtyp und der Größe der Kationen systematische Schwankungen, über die wir später berichten werden.

Danksagung. Herrn Dr. K. Peters (Stuttgart) danken wir für die Messung der Beugungsintensitäten und Frau M. Höcker (jetzt I.L. Grenoble) für die Mithilfe bei der Präparation. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie gewährten uns materielle Hilfe.

Literatur

1. Schnering, H. G., v. Höhle, W.: Darstellung, Struktur und Eigenschaften der Alkalimetallmonophosphide NaP und KP. *Z. anorg. allg. Chem.* **456**, 194 (1979)
2. Schnering, H. G., v. Höhle, W.: Monoarsenide der Alkalimetalle Natrium, Kalium und Rubidium. *Z. Naturforsch.* (in Vorbereitung)
3. Schnering, H. G., v. Höhle, W., Krogull, G.: Die Monoantimonide RbSb und CsSb. *Z. Naturforsch.* **346**, 1678 (1979)
4. Maak, I., Rabenau, A.: Zur Kenntnis des LiP. *Angew. Chem.* **72**, 268 (1960)
5. Langer, K., Juza, R.: Über das Lithiummonophosphid. *Naturwissenschaften* **54**, 225 (1967)
6. Cromer, D. T.: The crystal structure of LiAs. *Acta Crystallogr.* **12**, 36 (1959)
7. Busmann, E., Lohmeyer, S.: Die Kristallstruktur von KSb. *Z. anorg. allg. Chem.* **312**, 53 (1961)
8. Zintl, E., Dullenkopf, W.: Polyantimonide, Polywismutide und ihr Übergang in Legierungen. *Z. Phys. Chem.* **16B**, 183 (1932)
9. Cromer, D. T.: The crystal structure of NaSb. *Acta Crystallogr.* **12**, 41 (1959)
10. Höhle, W., Schnering, H. G., v.: Die Strukturen der Heptahetero-Nortricyclene $\text{P}_7(\text{SiMe}_2)_3$ und $\text{P}_4(\text{SiMe}_2)_3$. *Z. anorg. allg. Chem.* **440**, 171 (1978)
11. Simon, A.: Eine Methode zur Untersuchung extrem luftempfindlicher Substanzen mit der Guinier-Methode. *J. Appl. Crystallogr.* **3**, 11 (1970)
12. Dorn, F. W., Klemm, W.: Die Systeme des Antimons mit Kalium, Rubidium und Cäsium. *Z. anorg. allg. Chem.* **309**, 189 (1961)
13. Biltz, W.: *Raumchemie der festen Stoffe*. Leipzig: L. Voss-Verlag 1934
14. Klemm, W.: Untersuchungen an Halbmatalen und die Radien ihrer einfach negativ geladenen Ionen. In: *Festkörperprobleme III*, S. 233. Braunschweig: Vieweg und Sohn 1967