

NOTIZEN

Die Kristallstruktur einer neuen Modifikation des Kaliumamids, KNH_2

The Crystal Structure of a New Modification of Potassium Amide, KNH_2

H. JACOBS und E. VON OSTEN

Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen

(Z. Naturforsch. **31b**, 385-386 [1976];
eingegangen am 24. November 1975)

Potassium-Compound, Crystal Structures, Amides

In the temperature range from 54 to 75 °C a new modification of KNH_2 was found, which crystallizes tetragonally $a = 4.282 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $c = 6.182 \pm 0.003 \text{ \AA}$, and $c/a = 1.444$ (60 °C), in $P4/nmm$ - No. 129-, $Z = 2$,

2 K in $2c$ 0 1/2 z , $z = 0.202(5)$,

2 N in $2c$ 0 1/2 z , $z = 0.737(15)$.

Its structure is of a deformed sodium chloride type.

Bisher sind zwei Modifikationen des Kaliumamids beschrieben worden. Danach gibt es unterhalb 50 °C ein monoklin kristallisierendes $\alpha\text{-KNH}_2$ ^{1,2}, oberhalb dieser Temperatur sollte sich die Verbindung in den NaCl-Typ- $\beta\text{-KNH}_2$ ³ umwandeln. Bei unseren Untersuchungen über Bewegungsvorgänge der Amidionen in oktaedrisch koordinierten binären Metallamiden konnten wir eine weitere Modifikation des KNH_2 nachweisen.

Untersuchungsmethoden und -ergebnisse

KNH_2 wurde mit einer Guinier-Simon-Kamera (Typ FR 533, Fa. Enraf-Nonius, Delft, Holland) im Temperaturbereich von -180 bis 120 °C röntgenographisch untersucht. Außerdem wurde die DTA-Methode angewandt (Thermoanalyzer, Fa. Mettler Instrumente AG, Zürich, Schweiz). Über die gesamte Auswertung dieser Untersuchungen werden wir im Zusammenhang mit Ergebnissen der Neutronenbeugung an den drei KNH_2 -Modifikationen⁴ berichten.

Kaliumamid kristallisiert danach zwischen 54 und 75 °C tetragonal mit $a = 4,282 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c = 6,182 \pm 0,003 \text{ \AA}$ und $c/a = 1,444$ bei 60 °C.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. JACOBS, Institut f. Anorganische Chemie d. T.H. Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen, BRD.

Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten, $d_4^{25} = 1,65$ und $\rho_{r0} = 1,62 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die systematische Auslöschung von $hk0$ -Reflexen mit $h+k = 2n+1$ führt zu einer Reihe möglicher Raumgruppentypen⁵: $P\bar{4}$ (Nr. 81), $P4/n$ (Nr. 85), $P\bar{4}2_1m$ (Nr. 113), $P\bar{4}m2$ (Nr. 115) und $P4/nmm$ (Nr. 129). Für alle ist eine sinnvolle Anordnung der schweren Atome K und N nur in der zweizähligen Punktlage $0 \ 1/2 \ z$ und $1/2 \ 0 \ \bar{z}$ möglich. In der azentrischen Aufstellung in $P4/nmm$ ist dies die Punktlage $2c$.

Zur Parameterbestimmung wurden die Intensitäten der Reflexe aus den Guinieraufnahmen ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung) durch Vergleich mit den bekannten Intensitäten der monoklinen und der kubischen Modifikation denen des tetragonalen KNH_2 zugeordnet. Damit ließen sich die freien z -Parameter berechnen:

$$z_K = 0,202(5), \quad B_K = 6,8(1,5) \text{ \AA}^2$$

$$z_N = 0,737(15), \quad B_N = 5,9(2,0) \text{ \AA}^2$$

In der Tab. I ist das zugehörige Pulverdiagramm aufgeführt, das die gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten zeigt. Als Atomformfaktoren wurden die Werte für K^+ und N^{1-} eingesetzt⁶.

Tab. I. Auswertung der Guinier-Aufnahme von KNH_2 bei 60 °C, $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$.

$h \ k \ l$	$2 \vartheta_{\text{gem.}}$	$2 \vartheta_{\text{ber.}}$	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$
0 0 1	14,31	14,32	15	15
1 0 1	25,29	25,28	60	60
0 0 2	28,86	28,86	50	41
1 1 0	29,49	29,48	100	100
1 1 1	32,91	32,91	5	5
1 0 2	35,81	35,80	20	20
1 1 2	41,72	41,72	40	35
2 0 0	42,18	42,18	15	22
0 0 3	43,92	43,90	2	3
2 0 1	—	44,76	1	1
1 0 3	—	49,02	1	1
2 1 1	49,82	49,81	5	9
2 0 2	51,92	51,91	10	11
1 1 3	53,75	53,76	4	4
2 1 2	56,47	56,48	4	4
0 0 4	—	59,79	0	0
2 2 0	—	61,17	3	3
2 0 3	—	62,51	2	2
2 2 1	—	63,18	0	0
1 0 4	63,99	63,99	5	3

Mit den angegebenen Gitterkonstanten und Lageparametern gelten folgende Abstands- und Koordinationsverhältnisse:

K — 12K 4 · 3,925(39), 4 · 4,282(3), 4 · 4,769(48) Å,
 — 6N 1 · 2,87(10), 4 · 3,05(1), 1 · 3,31(10) Å,
 N — 12N 4 · 4,21(13), 4 · 4,282(3), 4 · 4,44(14) Å.

Die beim Kaliumamid auftretenden Modifikationen weisen daraufhin, daß Bewegungsvorgänge der Anionen stattfinden. In der Hochtemperaturform ist die freie Rotation der NH_2^- -Ionen anzunehmen. Beim tetragonalen KNH_2 vermuten wir eine Rotation, bei der die Drehachse des Amidions parallel [001] liegt und für die monokline Form nur noch eine Schaukelbewegung der Anionen.

Die hier untersuchte Modifikation des KNH_2 leitet sich von der Hochtemperaturform-NaCl-Typ $a = 6,109 \pm 0,002$ Å bei 80 °C, durch eine Verzerrung bei 75 °C in [001] ab:

- ¹ R. JUZA, H. JACOBS u. W. KLOSE, *Naturwissenschaften* **49**, 35 [1962].
- ² R. JUZA, H. JACOBS u. W. KLOSE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **338**, 171 [1965].
- ³ R. JUZA u. H. LIEDTKE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **290**, 205 [1957].
- ⁴ M. NAGIB, E. VON OSTEN u. H. JACOBS, unveröffentlicht.

$$a_{\text{tetragonal}} \cdot \sqrt{2} \approx c_{\text{tetragonal}} \approx a_{\text{kubisch}}$$

Sie geht bei 54 °C sprunghaft in das monoklin kristallisierende KNH_2 über ($a = 4,602 \pm 0,005$ Å, $b = 3,866 \pm 0,003$ Å, $c = 6,226 \pm 0,008$ Å und $\beta = 95,58 \pm 0,06^\circ$ bei 0 °C).

Für das Rubidiumamid konnte keine tetragonale Modifikation nachgewiesen werden, obwohl die Verbindung in der Hoch-⁷ und Tieftemperaturform^{1,2} Isotypie zum Kaliumamid zeigt. Dieser Befund läßt sich mit der geringeren Proton-Kation-Wechselwirkung beim größeren Rb^+ -Ion deuten.

Die Strukturberechnungen wurden im Rechenzentrum der RWTH Aachen durchgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

- ⁵ Intern. Tables for x-ray Cryst. **Vol. I**, Kynoch Press, Birmingham 1969.
- ⁶ Intern. Tables for x-ray Cryst. **Vol. III**, Kynoch Press, Birmingham 1968.
- ⁷ R. JUZA u. A. MEHNE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **299**, 33 [1959].