

Von Wolfgang Schnick *

Unter den Nichtmetallnitriden sind vor allem die polymer aufgebauten binären Verbindungen BN und Si_3N_4 für die Entwicklung von Werkstoffen für Hochleistungsanwendungen von Interesse. Herausragende Merkmale beider Substanzen sind ihre thermische, mechanische und chemische Beständigkeit bei gleichzeitig geringer Dichte. Aufgrund ihrer besonderen Reaktionsträgheit wurden Bor- und Siliciumnitrid in der präparativen Chemie kaum als Ausgangssubstanzen zur Darstellung ternärer oder höherer Nitride eingesetzt, sondern in erster Linie als Tiegel-, Gefäß- oder Isolationsmaterialien. Die Chemie ternärer und höherer Nichtmetallnitride, die elektropositive Elemente enthalten und somit analog zu Oxoverbindungen wie Boraten, Silicaten, Phosphaten oder Sulfaten sind, wurde hingegen lange Zeit vernachlässigt. Ausgehend von dem kürzlich erstmals rein dargestellten P_3N_5 , einem weiteren binären Nichtmetallnitrid, welches sowohl strukturell als auch bezüglich seiner Eigenschaften Analogien zu Si_3N_4 aufweist, wird in diesem Übersichtsartikel die Festkörperchemie von ternären und höheren Phosphor(v)-nitriden beschrieben, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen diskutiert sowie Anwendungsmöglichkeiten vorgestellt. Aus der Sicht der präparativen Festkörperchemie werden ferner Synthesen, Strukturen und Eigenschaften der binären Nichtmetallnitride BN, Si_3N_4 und P_3N_5 einander gegenübergestellt. Ähnlich wie die Kombination Phosphor-Stickstoff zur umfangreichen Chemie von Phosphor(v)-nitriden führt, so lassen auch andere Nichtmetalle wie Bor, Silicium, Schwefel oder Kohlenstoff eine umfangreiche Nitridochemie erwarten, wofür es bereits erste Anhaltspunkte gibt.

1. Einleitung

Stickstoff ist als Hauptbestandteil der Atmosphäre allgegenwärtig. In chemischen Verbindungen spielt das leichteste Element der fünften Hauptgruppe vor allem in den Oxidationsstufen v und III (NO_3^- bzw. NO_2^-) sowie –III (NH_3 , $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, $>\text{N}-$) eine wichtige Rolle. Die Substanzklasse der Nitride mit Stickstoff in der Oxidationsstufe –III umfaßt bislang nur einige hundert Verbindungen, während beispielsweise das im Periodensystem benachbarte Element Sauerstoff weit mehr als zehntausend Oxide bildet. Trotz dieser relativ geringen Zahl finden sich sehr nützliche Materialien unter den Nitriden: Siliciumnitrid Si_3N_4 ist zu einem bedeutenden nichtoxidischen Werkstoff geworden, der beispielsweise als keramischer Turbolader oder in integrierten Halbleiterbauelementen eingesetzt wird und für den sich weitere vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten eröffnet haben^[1, 2]. Aufgrund seiner ungewöhnlich hohen Wärmeleitfähigkeit ($285 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ^[3]) ist Aluminiumnitrid für den Einsatz als Substratmaterial im Halbleiterbau prädestiniert. Bornitrid wird als hochtemperaturstabiles Tiegelmateriale, als Schmiermittel (hexagonales(*h*)-BN) sowie im Schleifmittelsektor (kubisches(*c*)-BN) eingesetzt. In den vergangenen Jahren erlangte *h*-BN auch zunehmend Bedeutung bei der Fabrikation von Verbundmaterialien. Die außerordentliche Stabilität dieser als Hochleistungskeramiken eingesetzten Substanzen resultiert zu einem erheblichen Teil aus der großen Stärke der überwiegend kovalenten heteronuclearen Bindungen zwischen den konstituierenden Elementen; we-

sentlich ist aber auch, daß im Festkörper hochvernetzte Strukturen vorliegen. Die hohe chemische, thermische und mechanische Belastbarkeit von nitridischen Materialien wie Siliciumnitrid oder Bornitrid resultiert allerdings erst aus dem Zusammenwirken beider Merkmale: der großen Bindungsstärke zwischen den beteiligten Elementen sowie dem gleichzeitigen Vorliegen stark vernetzter, kovalenter Strukturen.

Für die Beurteilung der thermischen Stabilität nitridischer Materialien ist neben den bereits erwähnten Kriterien die außerordentlich hohe Bindungsenergie von N_2 (941 kJ mol^{-1}) als möglichem Zersetzungsprodukt der Stickstoffverbindungen von Bedeutung. Im Vergleich zu den entsprechenden Oxiden setzt nämlich die thermische Dissoziation zahlreicher Nitride unter Freisetzung von N_2 (bei den Oxiden Freisetzung von O_2 , Bindungsenergie: 499 kJ mol^{-1}) bei deutlich tieferen Temperaturen ein. So beginnt die N_2 -Abspaltung aus Si_3N_4 unter Atmosphärendruck bereits bei etwa 1900°C , während SiO_2 ohne merkliche Dissoziation auf weit über 2000°C erhitzt werden kann, Aluminiumnitrid zersetzt sich ab etwa 1800°C , für Al_2O_3 wird ein Siedepunkt von etwa 3000°C extrapoliert.

Die meisten Elemente weisen eine deutlich größere Affinität zu Sauerstoff als zu Stickstoff auf. Entsprechend sind die Energien von Element-Sauerstoff-Bindungen höher als die der entsprechenden Element-Stickstoff-Bindungen (Einfachbindungsenergien: $\text{Si-O} = 444$, $\text{Si-N} = 335$, $\text{P-O} = 407$, $\text{P-N} = 290 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[4]). Demgemäß sind auch die Bildungsenthalpien der Oxide signifikant höher als die der jeweiligen Nitride ($\Delta H_f^0(\text{SiO}_2) = -911$, $\frac{1}{3}[\Delta H_f^0(\text{Si}_3\text{N}_4)] = -248$; $\frac{1}{2}[\Delta H_f^0(\text{B}_2\text{O}_3)] = -637$, $\Delta H_f^0(\text{BN}) = -254$; $\frac{1}{2}[\Delta H_f^0(\text{Al}_2\text{O}_3)] = -838$, $\Delta H_f^0(\text{AlN}) = -318 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[5]), obwohl ein quantitativer Vergleich wegen unterschiedlicher Zusammensetzungen schwierig ist.

Die Bildung von Oxiden ist also eine wichtige Konkurrenzreaktion bei der Synthese von Nitriden. Zu deren Rein-

[*] Prof. Dr. W. Schnick
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1
Neue Adresse:
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 101251, W-8580 Bayreuth
Telefax: Int. + 921/55-2535

Von den grundsätzlich denkbaren binären Hauptgruppennitriden mit Stickstoff in der Oxidationsstufe $-III$ und den elektropositiven Elementen in der jeweils ihrer Gruppennummer entsprechenden maximalen Oxidationsstufe sind eine große Zahl nicht existent oder bislang, bedingt durch ihre geringe Stabilität, nicht in reiner und definierter Form erhalten worden (Abb. 1). Eine ungewöhnlich hohe Bildungsten-

Li	Be
	Mg
	Ca
	Sr
	Ba

denz weist Li_3N auf. Hier setzt die Reaktion von Lithiummetall mit molekularem Stickstoff ohne weitere Aktivierung bereits bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur ein. Dagegen liegen für die Existenz und Stabilität analoger Verbindungen der schwereren Alkalimetalle keinerlei glaubhafte Hinweise vor. Offensichtlich kann sich bei den Nitriden M_3N ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) kein stabiles Ionengitter bilden, das bei der hohen formalen Ladung des Nitrid-Ions (N^{3-}) und dem ungünstigen molaren Verhältnis von Kationen zu Anionen (3:1) die elektrostatischen, koordinativen und gitterenergetischen Erfordernisse eines stabilen Festkörpers erfüllt. Von allen Erdalkalimetallen sind dagegen binäre Nitride der Zusammensetzung M_3N_2 bekannt.

Im Gegensatz zu den eher ionisch aufgebauten Nitriden von Lithium und den Erdalkalimetallen trifft man ab der dritten Hauptgruppe, bedingt durch geringere Elektronegativitätsdifferenzen, auf entsprechende Verbindungen mit überwiegend kovalentem Charakter (beispielsweise BN, AlN, Si₃N₄). Mit steigender Gruppennummer wird die Bereitschaft der jeweils schwereren Homologen in ihrer höchsten Oxidationsstufe zur Bildung stabiler, binärer Nitride deutlich geringer: In der dritten Hauptgruppe „fehlt“ TiN,

Im folgenden stehen die binären Nichtmetallnitride BN, Si_3N_4 und P_3N_5 im Vordergrund. Es handelt sich hierbei um die einzigen bislang gut untersuchten Nichtmetallnitride mit den elektropositiven Elementen in den jeweils ihrer Gruppennummer entsprechenden maximalen Oxidationsstufen. Synthesen, Strukturen und Eigenschaften von BN und Si_3N_4 sind seit langem bekannt. Beide Verbindungen wurden aber hauptsächlich im Hinblick auf eine Anwendung im Bereich der Hochleistungswerkstoffe untersucht. Aufgrund präparativer Schwierigkeiten gelang der Zugang zu reinem Phosphor(v)-nitrid erst vor kurzem. Obwohl P_3N_5 thermodynamisch deutlich instabiler als BN oder Si_3N_4 ist, hat sich dennoch eine variantenreiche Festkörperchemie der Phosphor(v)-nitride entwickelt. Dieser Erfolg gibt Anlaß zur weiteren systematischen Suche nach weiteren neuen ternären und höheren Nichtmetallnitriden.

2. Die binären Nichtmetallnitride BN, Si₃N₄ und P₃N₅

Die Grundlage zur Synthese ternärer oder höherer Nichtmetallnitride mit elektropositiven Elementen sind die binären Nitride. Zahllose Darstellungsverfahren für diese Verbindungen sind bekannt, doch kommen natürlich insbesondere solche Methoden in Frage, die reine, definierte Produkte liefern und mit möglichst geringem Aufwand unter laborüblichen Bedingungen durchgeführt werden können.



Wolfgang Schnick, geboren 1957 in Hannover, studierte Chemie an der Universität Hannover und promovierte dort 1986 bei Martin Jansen mit einer Arbeit über Alkalimetallozonide. Nach einem einjährigen Forschungsaufenthalt bei Albrecht Rabenau am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart wechselte er 1988 an die Universität Bonn. Dort habilitierte er sich Anfang 1992 für das Fach Anorganische Chemie. Sein Interesse gilt der präparativen Festkörperchemie und dabei insbesondere den Nitriden. Ein Forschungsschwerpunkt ist auch die präparative Erschließung neuer Verbindungsgruppen mit potentiellen Anwendungen als keramische Materialien, Ionenleiter, Pigmente oder Katalysatoren. Wolfgang Schnick erhielt 1989 den Bennisgen-Förder-Preis des Landes Nordrhein-Westfalen und 1992 ein Heisenberg-Stipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Er wurde außerdem ausgezeichnet mit einem Dozentenstipendium des Fonds der Chemischen Industrie sowie dem Akademiepreis Chemie der Göttinger Akademie der Wissenschaften. 1993 folgte er dem Ruf auf einen Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Universität Bayreuth.

2.1. Bornitrid BN

Unter den bekannten keramischen Materialien hat Bornitrid die niedrigste Dichte ($\rho = 2.27 \text{ g cm}^{-3}$). Die im Reinzustand farblose Verbindung sublimiert unter einem Stickstoffdruck von einer Atmosphäre bei etwa 2330°C ^[8]. Der Zersetzungsdampfdruck (N_2) beträgt 1.6 Pa bei 1900°C und 573 Pa bei 2300°C ^[8], unter hohem Stickstoffdruck (50 MPa) schmilzt Bornitrid bei etwa 3300°C ^[9]. Die thermodynamischen Daten sind bekannt^[8, 10]. Bornitrid ist isoelektronisch mit elementarem Kohlenstoff und tritt wie dieser in mehreren Modifikationen auf. Hexagonales Bornitrid ($h\text{-BN}$, $\alpha\text{-BN}$) ist unter Normalbedingungen die stabilste Form. Ähnlich Graphit liegen planare Schichten aus kondensierten $[\text{B}_3\text{N}_3]$ -Sechsringen vor ($d(\text{B-N}) = 145 \text{ pm}$). Im Gegensatz zu Kohlenstoff (versetzte Stapelung) sind diese Schichten direkt übereinandergestapelt, so daß die Boratome einer Schicht mit den Stickstoffatomen einer benachbarten Schicht in direkten Kontakten stehen ($d(\text{B} \cdots \text{N}) = 333 \text{ pm}$). Unter Normalbedingungen metastabil sind die kubische ($c\text{-BN}$, $\beta\text{-BN}$) und hexagonale ($\gamma\text{-BN}$) Form von Bornitrid mit Zinkblende- bzw. Wurtzit-analogen Strukturen^[8].

Zur Präparation von Bornitrid wurden zahlreiche Verfahren vorgeschlagen^[10]. Zu besonders reinen Produkten führt die Umsetzung von Bortrichlorid BCl_3 mit NH_3 oder N_2/H_2 bei Temperaturen unter 1300°C oder in der Mikrowellenentladung^[10, 11]. Sauerstofffreies Bornitrid kann auch durch Umsetzung von $\text{K}[\text{BH}_4]$ mit NH_4Cl bei Temperaturen bis 1050°C erhalten werden^[10]. Daneben sind eine ganze Reihe industriell genutzter Verfahren zur Synthese von Bornitrid bekannt, die allerdings zum Teil keine reinen Produkte liefern: Hierzu zählen die Umsetzungen sauerstoffhaltiger Borverbindungen wie B_2O_3 oder $\text{B}(\text{OH})_3$ mit nitrierenden Verbindungen wie Harnstoff, Biuret ($\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$), Dicyandiamid oder Melamin sowie die carbothermische Reduktion von B_2O_3 mit Kohlenstoff und Stickstoff bei 1800 bis 1900°C ^[10]. Die Umsetzung von Erdalkalimetallcyanamiden (CaCN_2 , SrCN_2 , BaCN_2) mit Borsäure $\text{B}(\text{OH})_3$ führt zu Mischungen aus $h\text{-BN}$ sowie den entsprechenden Boraten und Cyaniden^[10, 12]. Auch die Direktnitridierung von elementarem Bor läßt sich bei Temperaturen oberhalb von 1200°C durchführen. Dieses Verfahren hat aber weder technisch noch präparativ Bedeutung^[10, 11]. Zur chemischen Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition, CVD) von Bornitrid wurde eine große Zahl flüchtiger, molekularer Borverbindungen eingesetzt, die insbesondere zur Herstellung amorpher oder kristalliner dünner Schichten oder feiner Pulver geeignet sind^[8]. Daneben wurden auch mehrere borhaltige Polymere als Quellen für BN vorgeschlagen^[13]. Unter laborüblichen Bedingungen wird bei den meisten Verfahren amorphes oder in seinem kristallinen Aufbau stark gestörtes $h\text{-BN}$ erhalten. Dieses kann allerdings durch thermische Nachbehandlung in einen geordneten kristallinen Zustand überführt werden^[8, 10]. Die Umwandlung von hexagonalem ($\alpha\text{-BN}$) zu kubischem ($\beta\text{-BN}$) Bornitrid bei hohen Drücken und hohen Temperaturen wird begünstigt durch die Verwendung von Li_3BN_2 oder Mg_3BN_3 ^[14].

2.2. Siliciumnitrid Si_3N_4

Siliciumnitrid ist für Hochleistungsanwendungen aufgrund seiner großen Härte (Vickers-Härte = 1400--

1700 MNm^{-2}), seiner hohen mechanischen Festigkeit (bis etwa 1300°C) sowie seiner geringen Dichte ($\rho \approx 3.2 \text{ g cm}^{-3}$) derzeit der wichtigste nitridische Werkstoff^[15]. Reines Si_3N_4 zersetzt sich oberhalb von etwa 1900°C . Kristallines Siliciumnitrid existiert in zwei polymorphen Modifikationen ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$); in beiden Fällen liegen dreidimensionale Raumnetzstrukturen eckenverknüpfter SiN_4 -Tetraeder ($d(\text{Si-N}) \approx 174 \text{ pm}$ (Mittelwert)) vor^[16], die topologisch ähnlich sind (Abb. 2). Beide Modifikationen unterscheiden sich nur sehr geringfügig in ihren Gitterenergien (Differenz $\approx 1.3\%$ ^[17]); die Umwandlungswärme wird auf etwa 30 kJ mol^{-1} geschätzt^[17]. Aufgrund dieses geringen Stabilitätsunterschiedes ist die Koexistenz beider Phasen möglich. Je niedriger die Temperatur bei der Darstellung von Si_3N_4 ist, um so höher ist der Anteil der α -Modifikation. Die rekonstruktive Phasenumwandlung (oberhalb von 1650°C) erfolgt nur in der Richtung $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Die Rückumwandlung dagegen scheint kinetisch gehemmt zu sein.

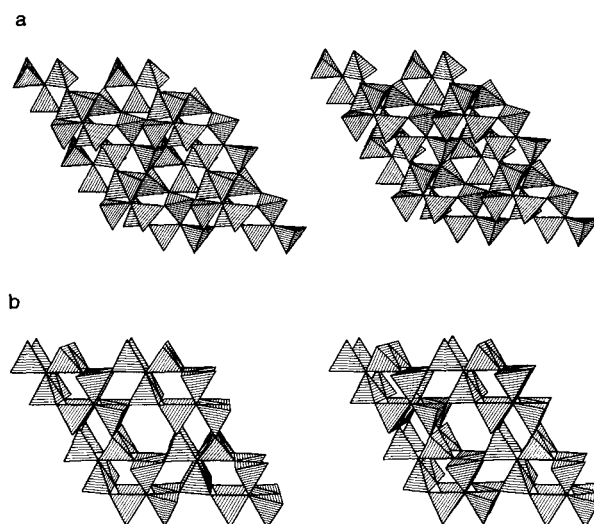


Abb. 2. Kristallstrukturen von $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (a) und $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (b) (stereoskopische Darstellung, Blickrichtung entlang $[001]$). Die SiN_4 -Tetraeder sind als geschlossene Polyeder dargestellt.

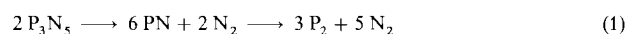
Zur Darstellung von reinem Siliciumnitrid sind insbesondere drei Methoden von Bedeutung, die auch technisch angewandt werden: die Direktnitridierung von elementarem Silicium^[15, 18–21], die carbothermische Reduktion von Siliciumdioxid unter Stickstoff- oder Ammoniakatmosphäre^[15, 22–26] sowie die Ammonolyse von SiCl_4 oder SiH_4 ^[15, 27–31]. Für präparative Zwecke besonders geeignet sind die Ammonolysen, die zunächst zu amorphem und relativ undefiniertem Siliciumdiimid $\text{Si}(\text{NH})_2$ führen, das sich bei Temperaturen oberhalb von etwa 900°C zunächst in amorphes Si_3N_4 und ab etwa 1300°C in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ umwandelt^[15, 27–29, 32].

2.3. Phosphor(v)-nitrid P_3N_5

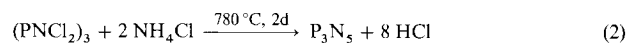
Im Gegensatz zu den gut untersuchten Nitriden BN und Si_3N_4 lagen lange Zeit nur wenig verlässliche und widersprüchliche Informationen über Synthese, Struktur und Eigenschaften von P_3N_5 vor. So wird Phosphor(v)-nitrid in

Allcocks Monographie über Phosphor-Stickstoff-Verbindungen nur beiläufig erwähnt^[33], und Corbridge widmet dieser Verbindung in seinem mehr als tausend Seiten umfassenden Buch über Phosphorverbindungen nur wenige Zeilen^[34].

Prinzipiell kommen für die Darstellung von P_3N_5 ähnliche Verfahren wie im Falle von BN und Si_3N_4 in Frage. Allerdings führt weder die direkte Nitridierung von elementarem Phosphor im Niederdruckplasma^[35] noch die einfache Ammonolyse molekularer Phosphorkomponenten wie PCl_5 , P_4S_{10} , $(PNCl_2)_3$, $(PN(NH_2)_2)_3$ oder $SP(NH_2)_3$ ^[36–42] zur Bildung von reinem, kristallinem und definiertem Phosphor(v)-nitrid. Bei entsprechenden Versuchen werden vielmehr amorphe, zum Teil noch chlor-, schwefel- oder wasserstoffhaltige Produkte erhalten, die oftmals eine sehr große Oberfläche aufweisen und nicht weiter charakterisiert werden können. Das Hauptproblem bei der Synthese von reinem und kristallinem P_3N_5 besteht darin, daß dieses Nitrid im Vergleich zu BN oder Si_3N_4 thermisch deutlich weniger belastbar ist. So tritt bereits ab etwa 850 °C Zersetzung unter Abspaltung von Stickstoff ein [Gl. (1)].



Bei dieser Reaktion bildet sich braunes, undefiniertes und amorphes Phosphor(III)-nitrid, so daß anders als bei Bor- oder Siliciumnitrid Temperaturerhöhung nicht zur Entfernung von Verunreinigungen (insbesondere H, Cl oder S) und zur Bildung von einphasigem P_3N_5 führt. Die Reindarstellung von kristallinem P_3N_5 ausgehend von molekularen Phosphorkomponenten gestaltet sich deshalb zur Gratwanderung zwischen beginnender thermischer Zersetzung und ausreichender Aktivierung der P-N-Bindungen (Lösen und Neuknüpfen) für den Aufbau eines geordneten kristallinen Festkörpers über die sich bildenden amorphen Polyphosphazene^[43]. Da die thermische Aktivierung hierfür alleine nicht ausreicht, bedarf die erforderliche P-N-Bindungsspaltung und -neuknüpfung einer chemischen Unterstützung. Tatsächlich führt die Ammonolyse von PCl_5 oder $(PNCl_2)_3$ unter Verwendung von NH_4Cl anstelle von NH_3 bei Temperaturen unterhalb von 800 °C zur Bildung von farblosem, feinkristallinem und kompaktem sowie wasserstoff- und chlorfreiem P_3N_5 [Gl. (2), (3)]. Wahrscheinlich führt das anwesende HCl, welches in reiner Form bei höheren Temperaturen P_3N_5 unter Bildung flüchtiger Verbindungen zersetzt, zur reversiblen und rekonstruktiven Bildung von kristallinem P_3N_5 ^[43].



Nach IR-, EXAFS-, ED-, HRTEM-, IR-, ^{15}N - und ^{31}P -Festkörper-MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen^[*] bildet Phosphor(v)-nitrid P_3N_5 eine dreidimensionale Raumnetzstruktur aus eckenverknüpften PN_4 -Tetraedern ($d(P-N) \approx 160$ pm)^[43]. Im Festkörper finden sich gemäß $^3_0[P^{[4]}_3N^{[3]}_2N^{[2]}_3]$ zwei Sorten von Stickstoffatomen im mola-

ren Verhältnis 2:3^[43]. Diese sind jeweils kovalent an drei bzw. zwei Phosphoratome gebunden^[43]. Aufgrund einer mit HRTEM nachweisbaren^[43] Stapelfehlordnung in P_3N_5 war eine vollständige Einkristallstrukturanalyse dieser Verbindung bislang nicht möglich. Kürzlich gelang jedoch die Darstellung vollständig geordneter Einkristalle von P_3N_5 ^[43].

3. Ternäre und höhere Phosphor(v)-nitride

Eine Kombination aus den beiden Elementen Phosphor und Stickstoff ist isoster mit einer entsprechenden Kombination aus Silicium und Sauerstoff. In der Molekülchemie war dies der Auslöser für die systematische Untersuchung von Siloxanen (typische Baueinheit: $-R_2Si-O-SiR_2-$)^[44, 45]; von den isosteren Phosphazenen (typische Baueinheit: $-R_2P=N-PR_2-$) waren aufgrund umfassender Arbeiten über molekulare P-N-Verbindungen bereits eine sehr große Zahl wohlcharakterisiert. Darunter befanden sich monomere, oligomere und polymere Phosphazene, welche mit ganz unterschiedlichen Substituenten versehen sein können (beispielsweise $R = F, Cl, Br, NH_2, NR_2, CF_3, N_3, NCS, NCO$). Auch konnten ketten- und ringförmige Phosphazene mit in großen Bereichen variierbarer Molekülgröße synthetisiert und ihre Baueinheiten vernetzt werden, wodurch polymere Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften zugänglich wurden^[33, 34, 46]. Im Gegensatz zu Phosphazenen sind Siloxane jedoch präparativ viel schwieriger zugänglich, so daß die systematische Erforschung dieser Verbindungsklasse erst spät einsetzte^[44, 45].

In der Chemie entsprechender Si-O- und P-N-Festkörperverbindungen bietet sich gerade ein umgekehrtes Bild: Der sehr umfangreichen Gruppe von präparativ seit langem gut erschlossenen Si-O-Verbindungen^[47] (Silicate, Siliciumdioxid), von denen auch eine große Zahl natürlich vorkommt (beispielsweise Quarz, Pyroxene, Amphibole, Kaolinit, Pyrophyllit, Glimmer, Feldspat), standen lediglich vereinzelte Hinweise auf die mögliche Existenz analoger P-N-Verbindungen gegenüber^[48, 49]. Die Analogie zwischen Siliciumoxiden (Silicaten) und Phosphor(v)-nitriden geht allerdings nicht so weit wie die zuvor diskutierte Isosterie zwischen molekularen Siloxanen und Phosphazenen, in denen jeweils ein molares Verhältnis von $Si:O = P:N = 1:1$ auftritt. Zu typischen Silicatbaugruppen isostere Anordnungen aus Phosphor und Stickstoff haben jeweils abweichende formale Ladungen: SiO_4^{4-}/PN_4^{7-} , $Si_3O_6^{9-}/P_3N_3^{12-}$, SiO_2/PN_2^- . Werden zur Kompensation dieser Ladungen in ternären Verbindungen Kationen elektropositiver Elemente (z.B. Alkali- oder Erdalkalimetalle) eingesetzt, sollten sich überwiegend kovalente P-N-Teilstrukturen sowie Kontakte zwischen Stickstoff und den Kationen mit deutlich ionischem Charakter ausbilden. Trotz abweichender Bruttozusammensetzungen sollten also bei den Phosphor(v)-nitriden P-N-Teilstrukturen auftreten, die isostere Analoga bei den Silicaten haben.

Lange Zeit war es unmöglich, Phosphor(v)-nitride in reiner und kristalliner Form darzustellen, und ebensowenig war deshalb über Aufbau und Eigenschaften einzelner dieser Verbindungen bekannt. Die größte Schwierigkeit bestand darin, daß reines P_3N_5 als binäre Basis dieser Substanzklasse nicht zur Verfügung stand. Mit der Entwicklung eines Zugangs zu definiertem Phosphor(v)-nitrid (vgl. Abschnitt 2.3) war deshalb die Voraussetzung zur systematischen Untersu-

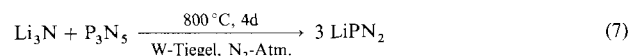
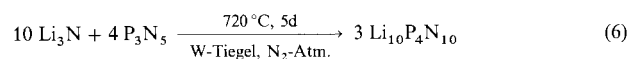
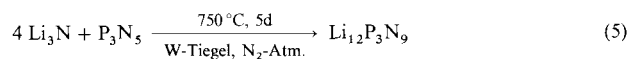
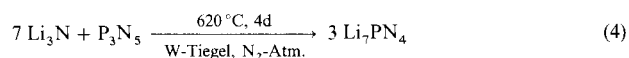
[*] EXAFS = Röntgenabsorption-Feinstrukturanalyse, ED = Elektronenbeugung, HRTEM = hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie, MAS = Probenrotation unter dem magischen Winkel.

chung ternärer und höherer Phosphor(v)-nitride mit elektropositiven Elementen geschaffen.

3.1. Alkali- und Erdalkalimetallphosphor(v)-nitride

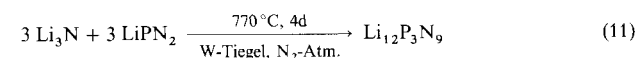
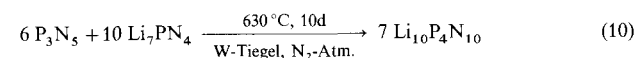
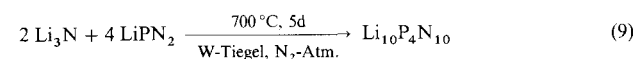
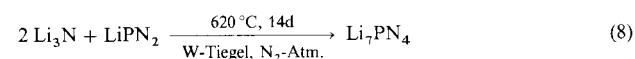
Ternäre Phosphor(v)-nitride mit Metallen sollten aus den jeweiligen binären Nitriden zugänglich sein. In Analogie zur Oxochemie bietet sich hier die Umsetzung von „saurem“ Nichtmetallnitrid (P_3N_5) mit „basischem“ Metallnitrid an. Aus mehreren Gründen schien das quasibinäre System Li_3N/P_3N_5 für die systematische Untersuchung ternärer Phosphor(v)-nitride besonders geeignet zu sein: Von den Alkalimetallen bildet nur Lithium ein binäres Nitrid der Zusammensetzung M_3N ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$). Lithiumnitrid ist leicht aus den Elementen zugänglich^[50] und zudem ausreichend stabil für Umsetzungen mit Phosphor(v)-nitrid, die im Temperaturbereich zwischen 600 und 850 °C durchgeführt werden.

Im quasibinären System Li_3N/P_3N_5 wurden bislang vier Lithiumphosphor(v)-nitride in reiner Form dargestellt und strukturell sowie bezüglich ihrer Eigenschaften charakterisiert: Li_7PN_4 ^[51], $Li_{12}P_3N_9$ ^[52, 53], $Li_{10}P_4N_{10}$ ^[54] und $LiPN_2$ ^[55] können jeweils durch Festkörperreaktion stöchiometrischer Mengen der binären Nitride Li_3N und P_3N_5 dargestellt werden [Gl. (4)–(7)]. Besonders achten sollte man



bei diesen Umsetzungen auf das Tiegelmateriale, da Lithiumnitrid bei den eingesetzten Temperaturen mit allen gängigen Materialien reagiert. Sehr gut geeignet für die angegebenen Umsetzungen ist reines Wolframmetall. Unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen bildet sich an der Tiegelinneiseite eine passivierende Schicht aus Wolframnitridd, die bei optimaler Wahl aller Versuchsparameter (Temperaturführung, Reaktionszeit, Verteilungsgrad (Korngröße) des eingesetzten Li_3N) einen weiteren Angriff des Tiegels unter Bildung von Li_6WN_4 verhindert.

Neben der Umsetzung der binären Nitride können auch Reaktionen zwischen Lithiumphosphor(v)-nitriden selbst und Li_3N oder P_3N_5 zur Darstellung entsprechender ternärer Phasen angewandt werden [Gl. (8)–(11)].



Die Lithiumphosphor(v)-nitride fallen bei den angegebenen Synthesen in Form farbloser Pulver oder transparenter Einkristalle an. Die Verbindungen werden mit zunehmendem Lithiumgehalt deutlich hydrolyseempfindlicher, und ihre thermische Stabilität nimmt ab. Während $LiPN_2$ bis etwa 900 °C stabil ist und unter Einfluß von Luftfeuchtigkeit oder Wasser kaum hydrolysiert, zersetzt sich Li_7PN_4 oberhalb von 650 °C sowie beim Zutritt von Feuchtigkeit in heftiger Reaktion. Die beiden anderen ternären Verbindungen $Li_{12}P_3N_9$ und $Li_{10}P_4N_{10}$ ordnen sich gemäß ihres mittleren Lithiumgehaltes zwanglos in diese Abstufung von thermischer Stabilität (Zersetzung ab etwa 780 °C) und Hydrolyseverhalten (beide Verbindungen sind mäßig hydrolyseempfindlich) ein.

Sämtliche Lithiumphosphor(v)-nitride sind ionisch aus Li^+ -Ionen sowie komplexen P-N-Anionen aufgebaut. Gemeinsames Strukturmerkmal sind PN_4 -Tetraeder, die auf unterschiedliche Weise über gemeinsame Ecken verknüpft sein können: In Li_7PN_4 finden sich „isolierte“ $[PN_4]^{7-}$ -Ionen (mittlere P-N-Bindungslänge = 171 pm), die mit Orthosilicat- $[SiO_4]^{4-}$ und Orthophosphat-Baugruppen $[PO_4]^{3-}$ isoelektronisch sind. Die komplexen Anionen sind in der kubischen Elementarzelle von Li_7PN_4 analog dem β -Wolfram-Typ (A15) angeordnet (Abb. 3), für die Li^+ -Ionen ergibt sich eine tetraedrische Koordination durch die Stickstoffatome der PN_4 -Tetraeder. Die Kristallstruktur von

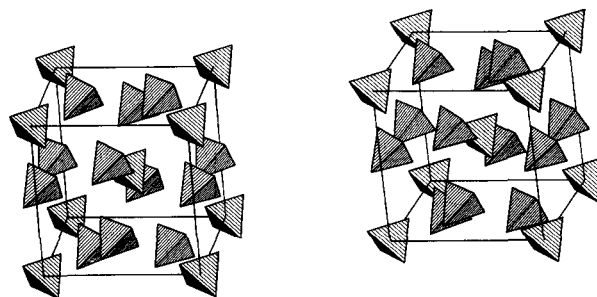


Abb. 3. Elementarzelle von Li_7PN_4 (stereoskopische Darstellung). Die PN_4 -Tetraeder sind als geschlossene Polyeder dargestellt, die Li^+ -Ionen wurden der besseren Übersicht halber nicht eingezeichnet [51].

Li_7PN_4 läßt sich auch als Anti-Flußspat-Variante auffassen. Danach bilden die Stickstoffatome eine verzerrt kubischdichte Kugelpackung, in der Li^+ -Ionen und Phosphoratome in geordneter Weise sämtliche Tetraederlücken besetzen^[51].

Als Verbindung mit dem geringsten Lithiumgehalt findet sich $LiPN_2$ im quasibinären System Li_3N/P_3N_5 . Charakteristisches Bauelement der P-N-Teilstruktur sind wieder PN_4 -Tetraeder. Entsprechend einem molaren Verhältnis von P:N = 1:2 liegen diese allerdings nicht isoliert vor, sondern bilden vielmehr eine dreidimensional unendlich verknüpfte Raumnetzstruktur ${}^3[PN_{4/2}]$, die topologisch äquivalent und isoelektronisch zu β -Cristobalit (SiO_2) ist ($d(P-N) = 164.5(7)$ pm, $\angle P-N-P = 123.6(8)^\circ$ ^[55]). Gegenüber dem C9-Typ, der idealisierten β -Cristobalit-Struktur, liegt in $LiPN_2$ allerdings eine nennenswerte Verzerrung vor, da sämtliche PN_4 -Tetraeder um ihre Drehinversionsachsen in einem Winkel $\varphi = 34.2^\circ$ verdreht sind. Nach O’Keeffe und Hyde wird durch eine solche Verzerrung ausgehend von einer aufgefüllten Variante des C9-Typs ($\varphi = 0^\circ$) ein kontinuierlicher Übergang zum Chalcopyrit-Typ ($\varphi = 45^\circ$), einer Überstruktur

turvariante von Zinkblende, realisiert^[56]. Demnach kann die Kristallstruktur von LiPN_2 (Abb. 4) ebenfalls mit dem Konzept der Kugelpackungen erklärt werden: Li^+ -Ionen und Phosphoratome besetzen systematisch die Hälfte aller Tetraederlücken in einer verzerrt kubisch-dichten Packung aus Stickstoffatomen. Scheinbar unbeeinflusst von der signifikant unterschiedlichen Bindungssituation zwischen P und N einerseits und Li und N andererseits (überwiegend kovalent bzw. ionisch) zeigen Li^+ -Ionen und Phosphoratome in Li_7PN_4 und LiPN_2 überraschenderweise strukturell chemisch diese großen Ähnlichkeiten.

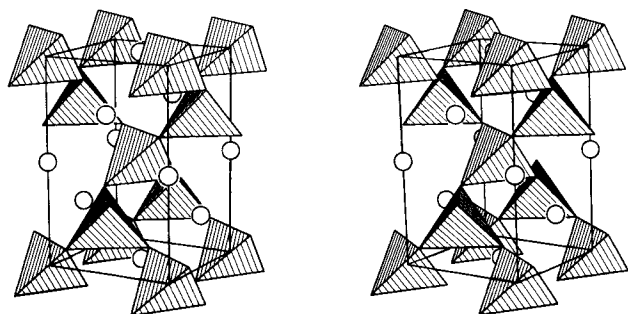


Abb. 4. Kristallstruktur von LiPN_2 (stereoskopische Darstellung). Die über sämtliche Ecken kondensierten PN_4 -Tetraeder sind als geschlossene Polyeder, die Li^+ -Ionen als offene Kreise dargestellt [55].

Li_7PN_4 und LiPN_2 sind im quasibinären System $\text{Li}_3\text{N}/\text{P}_3\text{N}_5$ die beiden ternären Verbindungen mit dem höchsten bzw. niedrigsten Lithiumgehalt. Ihre anionischen P-N-Teilstrukturen $[\text{PN}_4]^{7-}$ und $[\text{PN}_{4/2}]^{3-}$ sind isostere Analoga zu Orthosilicat bzw. Siliciumdioxid, den Si-O-Verbindungen mit dem niedrigsten bzw. höchsten Kondensationsgrad von SiO_4 -Tetraedern. In Analogie zur großen Strukturfamilie der Silicate lag es deshalb nahe, auch nach Phosphor(v)-nitriden zu suchen, die einen mittleren Kondensationsgrad eckenverknüpfter PN_4 -Tetraeder aufweisen, etwa analog den Insel-, Ketten- oder Schichtsilicaten.

Im System $\text{Li}_3\text{N}/\text{P}_3\text{N}_5$ wurden zwei weitere ternäre Verbindungen mit den Bruttozusammensetzungen Li_4PN_3 sowie $\text{Li}_5\text{P}_2\text{N}_5$ rein dargestellt und strukturell charakterisiert. Im Vergleich zu Li_7PN_4 und LiPN_2 haben beide Lithiumphosphor(v)-nitride einen mittleren Lithiumgehalt. Es lag deshalb nahe, bei beiden Verbindungen einen mittleren Kondensationsgrad eckenverknüpfter PN_4 -Tetraeder zu erwarten. Tatsächlich wurden in Li_4PN_3 , analog zum Cyclotrisilicat $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, komplexe Anionen aus jeweils drei eckenverknüpften PN_4 -Tetraedern gefunden^[52, 53], so daß sich als Summenformel für dieses Lithiumphosphor(v)nitrid

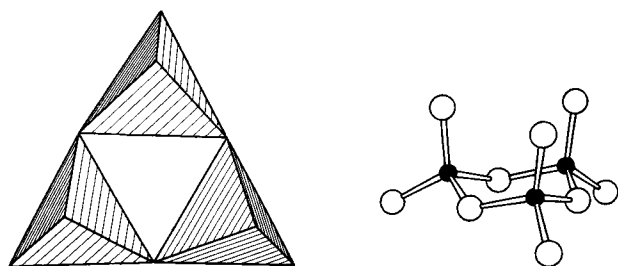


Abb. 5. Cyclotrisilicat-analoge $[\text{P}_3\text{N}_9]^{12-}$ -Ionen (Sesselform) in $\text{Li}_{12}\text{P}_3\text{N}_9$ [52, 53].

$3(\text{Li}_4\text{PN}_3) = \text{Li}_{12}\text{P}_3\text{N}_9$ ergibt. Die ringförmigen Anionen liegen in Sesselkonformation vor (Abb. 5).

Mit einem molaren Verhältnis von $\text{P}:\text{N} = 2:5$ in $\text{Li}_5\text{P}_2\text{N}_5$ erwartet man in Analogie zu den Silicaten entweder schichtartige Anordnungen (Beispiel: $\text{Ba}[\text{Si}_2\text{O}_5]^{157}$) oder aber Doppelringe (Beispiel: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_3][\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 26 \text{H}_2\text{O}^{[58]}$) aus eckenverknüpften PN_4 -Tetraedern. Tatsächlich finden sich in diesem Lithiumphosphor(v)-nitrid allerdings komplexe $[\text{P}_4\text{N}_{10}]^{10-}$ -Ionen, die das hier erstmals nachgewiesene Nitrido-Analogon zu molekularem Phosphor(v)-oxid P_4O_{10} sind (Abb. 6)^[54]. Ähnlich der Situation in molekularem P_4O_{10} und übereinstimmend mit der Annahme erhöhter Doppelbindungsanteile oder polarer Bindungen finden sich deutlich kürzere Bindungen zu den terminalen Atomen als zu den Brückenatomen (P_4O_{10} : $d(\text{P}-\text{O}_{\text{term}}) = 141-151$, $d(\text{P}-\text{O}_{\text{Br.}}) = 153-160 \text{ pm}^{[59]}$; $[\text{P}_4\text{N}_{10}]^{10-}$: $d(\text{P}-\text{N}_{\text{term}}) = 158$, $d(\text{P}-\text{N}_{\text{Br.}}) = 168 \text{ pm}^{[54]}$).

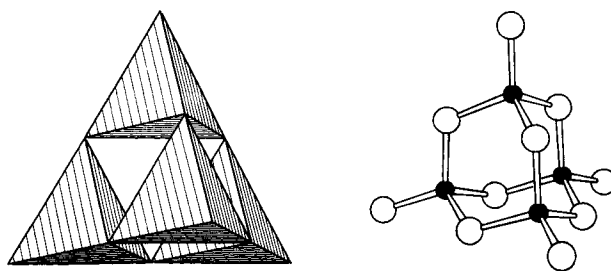


Abb. 6. Struktur des $[\text{P}_4\text{N}_{10}]^{10-}$ -Ions in $\text{Li}_{10}\text{P}_4\text{N}_{10}$. Das komplexe Anion hat T_d -Symmetrie im Festkörper und die Gestalt eines regulären Tetraeders [54].

Zwischen dem $[\text{P}_4\text{N}_{10}]^{10-}$ -Käfig und den ebenfalls käfigartigen Doppelringen bei Silicaten^[58] besteht eine enge Verwandtschaft. So sind sowohl die $[\text{P}_4\text{N}_{10}]^{10-}$ -Ionen als auch die $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]^{6-}$ -Doppelringe aus Dreier-Ringen^[*] aufgebaut. Eine dem $[\text{P}_4\text{N}_{10}]^{10-}$ -Ion isostere $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ -Baueinheit, die der kleinstmögliche Käfig aus eckenverknüpften SiO_4 -Tetraedern ist, konnte allerdings bislang nicht nachgewiesen werden.

Die komplexen Anionen in $2(\text{Li}_5\text{P}_2\text{N}_5) = \text{Li}_{10}\text{P}_4\text{N}_{10}$ weisen im Festkörper ideale T_d -Symmetrie auf, die zehn Stickstoffatome für sich bilden einen nahezu unverzerrten Ausschnitt aus einer kubisch-dichten Kugelpackung. Gegenüber der Situation bei molekularem Phosphor(v)-oxid wird hier eine sehr viel günstigere Packung der komplexen Baugruppen im Festkörper erreicht: Während molekulares P_4O_{10} analog Urotropin eine bezogen auf die Molekülschwerpunkte verzerrt-innenzentrierte Anordnung ausbildet^[60], läßt sich die Packung der $[\text{P}_4\text{N}_{10}]^{10-}$ -Einheiten auf den kubisch-flächenzentrierten Zinkblende-Typ zurückführen^[54]. Im Festkörper stehen sich benachbarte $[\text{P}_4\text{N}_{10}]^{10-}$ -Ionen, die selbst die Gestalt eines annähernd regulären Tetraeders haben, mit parallelen und um 60° verdrehten Dreiecksdeckflächen gegenüber (Abb. 7). Die Erweiterung dieses Packungsprinzips zu einem dreidimensional unendlichen Festkörper bewirkt die Bildung „freier“ Schichten, die sich aufgrund der kubischen Symmetrie des Kristalls in alle Raumrichtungen

[*] Der Ausdruck „Dreier-Ring“ geht auf Liebau [47] zurück und bezeichnet einen sechsgliedrigen Ring, der aus drei tetraedrischen Baueinheiten und drei elektronegativen Atomen besteht (vgl. Abb. 5). Entsprechendes gilt für Vierer-, Fünfer- und Sechseringe.

erstrecken (Abb. 7). In diesen Zwischenräumen befinden sich die Li^+ -Ionen. Aufgrund der Topologie der komplexen Anionen in $\text{Li}_{10}\text{P}_4\text{N}_{10}$ kann bei der beschriebenen Packung im Festkörper die relativ hohe Zahl von Kationen ($\text{Li}^+ : [\text{P}_4\text{N}_{10}]^{10-} = 10:1$) allerdings nicht einheitlich von den Stickstoffatomen koordiniert werden. Neben trigonal-planar koordinierten Li^+ -Ionen werden auch solche mit tetraedrischer sowie eine dritte Sorte mit verzerrt oktaedrischer Stickstoffumgebung im molaren Verhältnis von 6:1:2 gefunden. Ein Zehntel der Li^+ -Ionen verteilt sich schließlich unter Fehlordnung auf eine höherzählige Lage. Gitterenergie- sowie Punktpotentialrechnungen^[61] bestätigen, daß in der hochsymmetrischen Packung der komplexen Anionen in $\text{Li}_{10}\text{P}_4\text{N}_{10}$ nur ein Teil der Kationen auf Positionen mit tiefen Potentialmulden untergebracht werden können (tetraedrisch und oktaedrisch koordinierte Li^+ -Ionen). Für die verbleibenden Kationen finden sich dagegen nur flache Potentialmulden, die zum Teil zu intrinsischer Fehlordnung führen.

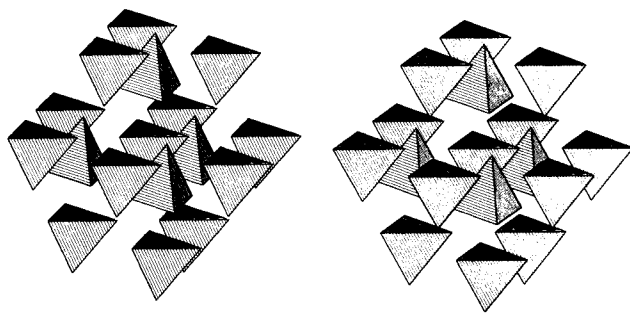


Abb. 7. Packung der $[\text{P}_4\text{N}_{10}]^{10-}$ -Ionen im Festkörper (stereoskopische Darstellung).

In sämtlichen Lithiumphosphor(v)-nitriden entsprechen die ermittelten Li-N-Kontaktabstände ($d(\text{Li-N}) = 192\text{--}224\text{ pm}$) etwa der Summe der Ionenradien und nehmen jeweils wie erwartet mit der Koordinationszahl der Kationen zu. Unter Berücksichtigung der Elektronegativitätsunterschiede $\Delta\chi$ zwischen Lithium und Stickstoff ($\Delta\chi = 2.0$) sowie Phosphor und Stickstoff ($\Delta\chi = 1.0$) sind für ternäre Lithiumphosphor(v)-nitride in einer einfachen Abschätzung nach Pauling^[62] P-N-Teilstrukturen mit überwiegend kovalentem Bindungscharakter (78% kovalent) zu erwarten. Zwischen Lithium und Stickstoff sollten dagegen ionische Wechselwirkungen dominieren (63% ionisch). Eine systematische Untersuchung von Lithiumphosphor(v)-nitriden erschien auch deshalb interessant, weil diese Verbindungen aufgrund ihrer kovalenten und polarisierbaren P-N-Teilstrukturen sowie ihrer ionischen Li-N-Kontakte im Festkörper eine merkliche Mobilität der Li^+ -Ionen aufweisen und somit eine neue Gruppe von Ionenleitern sein könnten. Impedanzspektroskopische Untersuchungen an LiPN_2 und LiPN_4 ^[63] (Abb. 8) bestätigten diese Vermutung. Die ermittelten Li^+ -Ionenleitfähigkeiten im Festkörper liegen allerdings niedriger als die sehr hohen Leitfähigkeiten von binärem Li_3N ^[50], die einerseits aus einer nennenswerten Dotierung mit Wasserstoff gemäß $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{N}$ und andererseits aus der ungewöhnlichen Kristallstruktur von Lithiumnitrid resultieren. Li_7PN_4 weist eine höhere Leitfähigkeit und eine niedrigere Aktivierungsenergie auf als LiPN_2 (Tabelle 1). Dieser Unter-

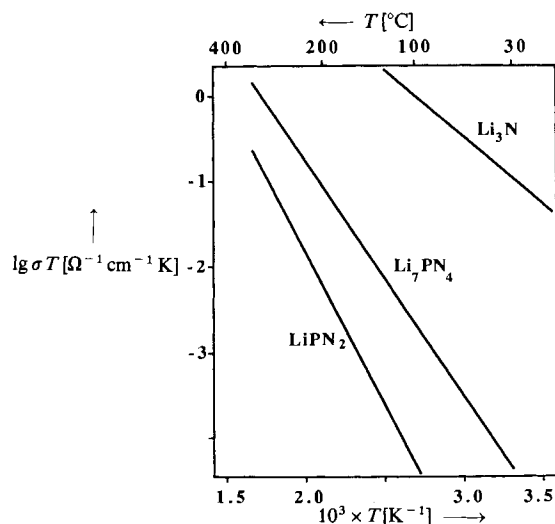


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Li^+ -Ionenleitfähigkeiten in Li_3N , LiPN_2 und Li_7PN_4 [63].

schied zwischen den beiden Lithiumphosphor(v)-nitriden wird bei Berücksichtigung der jeweiligen Kristallstrukturen, der Koordinationen der Li^+ -Ionen sowie der Zahl der im Festkörper verfügbaren Ladungsträger beider Verbindungen verständlich: In Li_7PN_4 wie auch in LiPN_2 treten ausschließlich tetraedrisch durch Stickstoff koordinierte Kationen auf, wobei die beobachteten Kontaktabstände Li-N im Mittel identisch sind (Li_7PN_4 : 209 pm; LiPN_2 : 209 pm^[51, 55]). Die Zahl der für Ionenleitung verfügbaren

Tabelle 1. Spezifische Li^+ -Ionenleitfähigkeiten und Aktivierungsenergien von Li_3N , Li_7PN_4 und LiPN_2 .

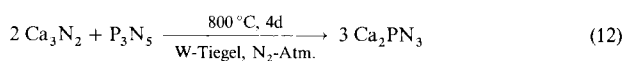
	$\sigma_{400\text{ K}}$ [$\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$]	E_a [kJ mol ⁻¹]	Lit.
Li_3N	4.0×10^{-3}	24	[50]
Li_7PN_4	1.7×10^{-5}	47	[51, 63]
LiPN_2	6.9×10^{-7}	59	[55, 63]

Ladungsträger ist jedoch in Li_7PN_4 deutlich höher. So enthält Li_7PN_4 schon bezüglich seiner Zusammensetzung deutlich mehr Lithium; weiterhin hat diese Verbindung, die im Anti-Flußpat-Typ kristallisiert (identisch einem Defekt-CsCl-Typ), eine bedeutende Zahl für Ionenleitung nutzbarer Zwischengitterplätze. Dagegen hat LiPN_2 eine dicht gepackte Anordnung im Festkörper (Chalkopyrit-Typ, identisch einer Zinkblende-Variante). Hier stehen keine Zwischengitterplätze ähnlicher Geometrie zur Verfügung. Eine Diffusion der Li^+ -Ionen im Festkörper ist somit in LiPN_2 erheblich behindert, was sich in der höheren Aktivierungsenergie sowie einer im Vergleich zu Li_7PN_4 niedrigeren Leitfähigkeit ausdrückt^[63].

In $\text{Li}_{10}\text{P}_4\text{N}_{10}$ wurden Strukturmerkmale gefunden, die eine hohe Mobilität der Li^+ -Ionen im Festkörper als sehr wahrscheinlich erscheinen läßt: Durch die symmetrische Packung der komplexen $[\text{P}_4\text{N}_{10}]^{10-}$ -Ionen treten freie Schichten auf, die sich in allen Raumrichtungen durch den Festkörper ziehen. Die in dieser Verbindung gefundene intrinsische Fehlordnung der Kationen verbunden mit breiten und flachen Potentialmulden als wahrscheinlichste Aufenthaltsorte der Li^+ -Ionen sowie für Ionenleitung besonders

günstige Koordination eines Teils der Li^+ -Ionen (trigonal-planar) würden ebenfalls eine hohe Li^+ -Ionenleitfähigkeit im Festkörper begünstigen^[53, 54].

Bei den bislang vorgestellten Lithiumphosphor(v)-nitriden wurden entweder diskrete komplexe P-N-Anionen (Li_7PN_4 , $\text{Li}_{12}\text{P}_3\text{N}_9$, $\text{Li}_{10}\text{P}_4\text{N}_{10}$) oder eine dreidimensionale Raumnetzstruktur (LiPN_2) aus PN_4 -Tetraedern gefunden. Bei den Silicaten sind Cyclosilicate weniger stabil als entsprechende kettenförmige Verbindungen. Harte Kationen wie Li^+ und Mg^{2+} verstärken diesen Effekt, während weiche Kationen wie K^+ und Ca^{2+} ringförmige Anordnungen stabilisieren^[47]. Der Austausch der einwertigen Li^+ -Ionen gegen zweiwertige Erdalkalimetall-Ionen unter Beibehaltung des stöchiometrischen Verhältnisses P:N = 1:3 führt entgegen den Erfahrungen bei Silicaten^[47] zu einem überraschenden Ergebnis: Durch Festkörperreaktion entsprechender Mengen der binären Nitride Ca_3N_2 und P_3N_5 [Gl. (12)] ist ein ternäres Erdalkalimetallphosphor(v)-nitrid der Zusammensetzung Ca_2PN_3 zugänglich.



Während in $\text{Li}_{12}(\text{PN}_3)_3 = \text{Li}_{12}\text{P}_3\text{N}_9$ Dreier-Ringe vorliegen, finden sich in diesem Erdalkalimetallphosphor(v)-nitrid unendliche Ketten $[\text{PN}_2\text{N}_{4/2}^-]_\infty$ aus eckenverknüpften PN_4 -Tetraedern (Abb. 9)^[64]. Die hier gefundene Zweier-Kette

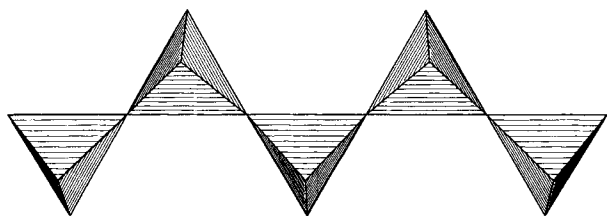


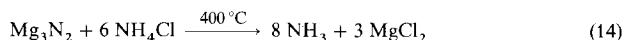
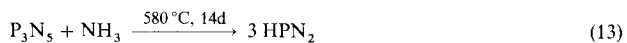
Abb. 9. Unendliche Zweierketten aus eckenverknüpften PN_4 -Tetraedern in Ca_2PN_3 [64].

weist einen extremen Streckungsfaktor $f_s = 1.0$ auf, wie er etwa bei dem Kettensilicat $\text{CaMn}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ gefunden wird^[47, 65]. Neben der erwähnten Calciumverbindung ist auch Magnesiumphosphor(v)-nitrid Mg_2PN_3 bekannt^[66], dessen Kristallstruktur eine geordnete Wurtzit-Variante ist. Neuere Untersuchungen^[67] lassen vermuten, daß auch in diesem Phosphor(v)-nitrid unendliche Zweierketten aus eckenverknüpften PN_4 -Tetraedern vorliegen.

3.2. Phosphor(v)-nitridimide und P-N-Sodalithe

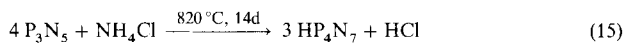
Als erstes Zwischenprodukt der Ammonolyse von Phosphorpentachlorid könnte prinzipiell das entsprechende Pentaamid $\text{P}(\text{NH}_2)_5$ entstehen. Tatsächlich setzt jedoch bereits nach teilweiser Substitution der Chloratome durch NH_2 -Gruppen Kondensation ein, die zu Oligocyclo- und Polyphosphazenen führt^[68]. Abhängig von der Temperatur sowie dem Konzentrationsverhältnis NH_3/PCl_5 entstehen dabei chlorreichere Verbindungen wie $[\text{NPClNH}_2]_x$ oder solche mit vollständiger Substitution wie $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_x$. Als Endprodukt von Substitution und Kondensation bei der Ammonolyse von PCl_5 wurde bereits im letzten Jahrhundert

eine polymere Verbindung ${}^3_0[\text{PN}_{2/2}(\text{NH})_{2/2}] \cong \text{HPN}_2$ postuliert^[69–71]. Ausgehend von Phosphorpentachlorid entstehen allerdings bei der Umsetzung mit Ammoniak eine unüberschaubare Zahl unterschiedlicher oligomerer und polymerer Phosphazene; ein homogenes Reaktionsprodukt der Zusammensetzung HPN_2 wird nicht erhalten. Erst die heterogene Ammonolyse von reinem Phosphor(v)-nitrid unter Druck [Gl. (13)] führt zu definiertem, kristallinem HPN_2 . Besonders bewährt^[72] hat sich hierbei die in-situ-Darstellung des erforderlichen NH_3 durch Umsetzung entsprechender Mengen Ammoniumchlorid mit Magnesiumnitrid [Gl. (14)].



Phosphor(v)-nitridimid HPN_2 hat ebenso wie LiPN_2 eine Gerüststruktur ${}^3_0[\text{PN}_{4/2}]_\infty$ aus allseitig eckenverknüpften PN_4 -Tetraedern, die sich vom isosteren β -Cristobalit-Typ ableitet ($d(\text{P-N}) = 160 \text{ pm}$, $\angle \text{P-N-P} = 130^\circ$ ^[72]). Die Wasserstoffatome sind kovalent an die Hälfte der Stickstoffatome des P-N-Gerüsts gebunden^[72].

Als weiteres Phosphor(v)-nitridimid kann HP_4N_7 ^[73] durch Umsetzung entsprechender Mengen P_3N_5 mit Ammoniumchlorid in geschlossenen Quarzampullen erhalten werden [Gl. (15)].



Rein rechnerisch ergibt sich die Bruttozusammensetzung HPN_2 durch Abspaltung von einer Formeleinheit NH_3 aus HP_4N_7 [Gl. (16)], präparativ läßt sich diese Umsetzung allerdings nicht durchführen, da die thermische Zersetzung von HPN_2 nicht auf der Stufe von HP_4N_7 angehalten werden kann.



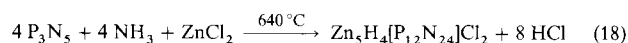
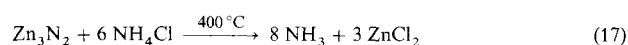
Bezüglich ihres Aufbaus scheint eine enge Beziehung zwischen beiden Phosphor(v)-nitridimiden zu bestehen. Demnach kann HP_4N_7 als Scherstrukturvariante von HPN_2 aufgefaßt werden. Die Struktur von HP_4N_7 ergibt sich, wenn jeweils ein Stickstoffatom (als NH_3) pro vier Formeleinheiten HPN_2 abgespalten wird und jeweils zwei verbleibende Stickstoffatome des P-N-Gerüsts die nun freigewordenen Bindungen an den Phosphoratomen absättigen. Gegenüber der β -Cristobalit-analogen P-N-Teilstruktur ${}^3_0[\text{P}^{[4]}\text{N}_{4/2}^{[2]}]_\infty$ in HPN_2 müssen dann in HP_4N_7 ein Teil (zwei Siebtel) aller Stickstoffatome jeweils drei P-N-Bindungen bilden gemäß ${}^3_0[\text{P}^{[4]}\text{N}_5^{[2]}\text{N}_2^{[3]}]_\infty$ ^[73].

Die bislang diskutierten ternären Phosphor(v)-nitride mit elektropositiven Elementen (Wasserstoff, Alkali- oder Erdalkalimetalle) haben überwiegend P-N-Teilstrukturen mit isosteren Analoga aus dem Bereich der Silicate. Aus diesem Grund lag es nahe, besonders attraktive Si-O-Verbindungen wie Gerüstsilicate und Zeolithe als strukturelle Vorbilder für die Darstellung neuer Phosphor(v)-nitride zu nehmen.

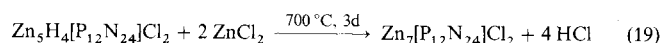
Zeolithe finden Verwendung als Katalysatoren, Molekularsiebe, Adsorbentien oder Ionenaustauscher. Ihre nützlichen Eigenschaften beruhen insbesondere auf der charakteristischen Topologie ihrer Tetraeder-Gerüststrukturen der

allgemeinen Zusammensetzung TO_2 ($T = \text{Si}, \text{Al}$)^[74]. Durch Austausch von Aluminium oder Silicium gegen andere Elemente (beispielsweise B, P, Ga, Ge, As, Sb, Ti, Zr, Hf, Fe, Cr) gelang es, die katalytischen Eigenschaften der Zeolithe für bestimmte Anwendungen maßzuschneidern^[74, 75]. Über Substitutionen im Anionen-Teilgitter der Gerüststrukturen, etwa Austausch von Sauerstoff gegen andere elektronegative Elemente, lagen dagegen kaum gesicherte Erkenntnisse vor. Dabei sollte insbesondere die Darstellung von Nitrido-Zeolithen im Hinblick auf wünschenswerte Materialeigenschaften (Stabilität) sowie Modifizierung der chemischen Eigenschaften (Basizität) von Zeolithen besonders lohnend sein.

Die Synthese einer Zeolith-analogen $^3[\text{PN}_{4/2}]$ -Gerüststruktur gelingt^[76], wenn bei der Druckammonolyse von P_3N_5 zur in-situ-Darstellung von Ammoniak Zn_3N_2 anstelle von Mg_3N_2 mit Ammoniumchlorid umgesetzt wird [Gl. (17)]. In quantitativer Umsetzung wird dabei $\text{Zn}_5\text{H}_4[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ erhalten [Gl. (18)]. Analog der Darstel-



lung von HPN_2 bildet sich ebenfalls ein Phosphor(v)-nitrid mit einem molaren Verhältnis $\text{P}:\text{N} = 1:2$, gleichzeitig werden jedoch Zink und Chlor über das unter den gegebenen Bedingungen über die Gasphase flüchtige ZnCl_2 in den entstehenden Festkörper eingebaut. Ein vollständiger Austausch der Wasserstoffatome im erhaltenen Produkt gelingt schließlich durch Umsetzung mit weiterem ZnCl_2 unter Freisetzung von HCl [Gl. (19)].



In $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ bauen Phosphor und Stickstoff eine Sodalith-analoge dreidimensionale Raumnetzstruktur $^3[\text{PN}_{4/2}]$ aus allseitig eckenverknüpften PN_4 -Tetraedern auf ($d(\text{P}-\text{N}) = 163.7 \text{ pm}$, $\angle \text{P}-\text{N}-\text{P} = 126^\circ$; Abb. 10). Während in HPN_2 und LiPN_2 analog β -Cristobalit ausschließlich dreidimensional verknüpfte $[\text{P}_6\text{N}_6]$ -Sechser-Ringe auftreten, findet man beim Sodalith-analogen Gerüst daneben auch $[\text{P}_4\text{N}_4]$ -Vierer-Ringe. Beide Ringsorten gemeinsam bilden

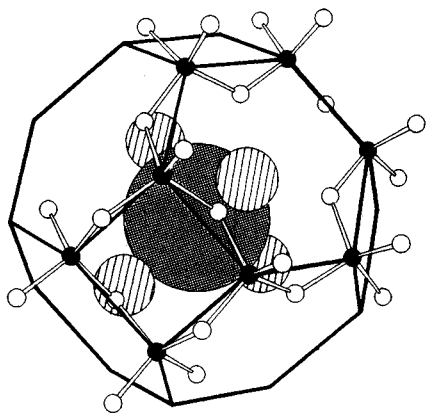
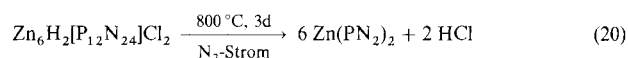


Abb. 10. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$. Der Zeolith-analoge β -Käfig aus kondensierten $[\text{P}_4\text{N}_4]$ - und $[\text{P}_6\text{N}_6]$ -Ringen ist eingezeichnet. P: schwarz, N: weiß, Cl: grau, Zn: gestreift. Die Größe von Zn^{2+} und Cl^- entspricht den jeweiligen Ionenradien [76].

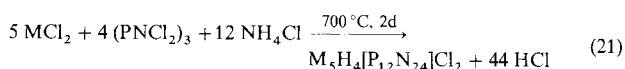
hier gekappte Oktaeder (β -Käfige), die die typischen Baueinheiten von Sodalith sowie von Zeolithen sind. Im Zentrum der β -Käfige befindet sich jeweils ein Cl^- -Ion, das tetraedrisch von Zn^{2+} -Ionen koordiniert ist. Die Metallkationen selbst haben neben dem $\text{Zn}-\text{Cl}$ -Kontakt (260 pm) jeweils drei Kontakte zu Stickstoffatomen des P-N-Gerüsts ($d(\text{Zn}-\text{N}) = 196 \text{ pm}$). Gemäß einer Zusammensetzung $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ tritt bei der Zn-Position eine statistische Fehlbesetzung (Besetzungsgrad 7/8) auf. Ein Teil der Zn^{2+} -Ionen kann jeweils durch zwei Protonen ersetzt werden, die ihrerseits kovalent an Stickstoffatome des P-N-Gerüsts gebunden werden. Der P-N-Sodalith hat eine Phasenbreite im Bereich $\text{Zn}_{(7-x)}\text{H}_{2x}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ ($0 \leq x \leq 2$). Ausgehend von einer metallärmeren Zusammensetzung $\text{Zn}_6\text{H}_2[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ läßt sich durch Abspaltung von HCl ein chlorfreies Phosphor(v)-nitrid $\text{Zn}(\text{PN}_2)_2$ herstellen [Gl. (20)], das allerdings



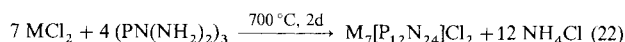
in seinem Aufbau stark gestört ist und seine Kristallinität weitgehend verloren hat^[73, 77]. Wahrscheinlich liegt aber auch bei dieser Verbindung eine dreidimensionale Raumnetzstruktur eckenverknüpfter PN_4 -Tetraeder unter Bildung von $[\text{P}_4\text{N}_4]$ - und $[\text{P}_6\text{N}_6]$ -Ringen vor^[73, 77].

Zur Darstellung modifizierter P-N-Sodalithe mit anderen Metallkationen, beispielsweise von Erdalkali- und Übergangsmetallen sowie von Lanthanoiden, ist der zuvor beschriebene Syntheseweg wenig geeignet. Einerseits erfordert das beschriebene Verfahren die Existenz und Stabilität des entsprechenden binären Metallnitrides (M_3N_2), andererseits muß das bei der Umsetzung mit NH_4Cl entstehende Metallchlorid (MCl_2) eine gewisse Flüchtigkeit aufweisen.

Überraschend einfach lassen sich P-N-Sodalithe $\text{M}_5\text{H}_4[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$) auch durch Umsetzung entsprechender Mengen Metallchlorid MCl_2 , Hexachlorcyclotriphosphazen $(\text{PNCl}_2)_3$ und Ammoniumchlorid darstellen [Gl. (21)]. Limitierend auf die Ansatzgröße wirkt sich bei

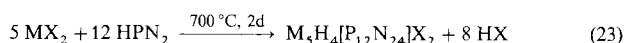


dieser Reaktion, die in geschlossenen Ampullen durchgeführt wird, der hohe zwangsläufige Anfall von HCl aus. Hier bietet sich die Verwendung der vollständig durch Aminogruppen substituierten molekularen Phosphorkomponente $(\text{PN}(\text{NH}_2)_2)_3$ an [Gl. (22)]. Gleichzeitig entsteht bei



dieser Umsetzung ein wasserstofffreier P-N-Sodalith $\text{M}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ ^[77].

Ein besonders elegantes Darstellungsverfahren für unterschiedlich modifizierte P-N-Sodalithe ist die einfache Umsetzung von Phosphor(v)-nitridimid HPN_2 mit dem entsprechenden Metallhalogenid MX_2 [Gl. (23)]. Mit diesem



Verfahren können entsprechende Verbindungen mit ganz unterschiedlichen Metallkationen und Halogenid-Ionen dar-

gestellt werden (beispielsweise $M = \text{Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb}$; $X = \text{Cl, Br}$)^[73, 77].

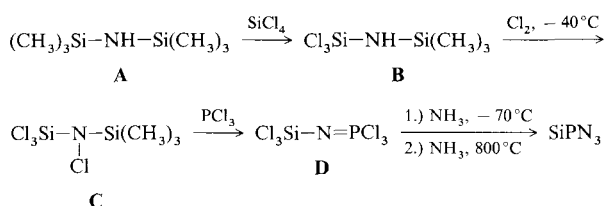
Mit den vorgestellten Synthesewegen sind inzwischen eine ganze Reihe verschiedener P-N-Sodalithe zugänglich geworden. Neben zweiwertigen Kationen wie Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} können auch dreiwertige wie Cr^{3+} , Fe^{3+} sowie einwertige wie Cu^+ eingebaut werden. In allen Fällen treten Phasenbreiten auf, indem ein Teil der Metall-Ionen jeweils durch die entsprechende Menge Wasserstoffatome ersetzt wird, die dann kovalent an Stickstoffatome des P-N-Gerüsts gebunden sind^[73, 77].

Die P-N-Sodalithe zeigen beachtliche Eigenschaften: Neben einer thermischen Stabilität bis zu etwa 800 °C (in nicht-oxidierender Atmosphäre) sind die Verbindungen gegenüber allen gängigen Lösemitteln sowie heißen Säuren und Laugen beständig. Besonders auffällig ist bei einigen P-N-Sodalithen – abhängig von den eingebauten Metallkationen – ihre intensive Farbe (intensiv blau (Co, Ni), braun (Fe), dunkelgrün (Cr)), die eine Anwendung als farbgebende Substanzen (Pigmente) aussichtsreich erscheinen läßt.

3.3. Siliciumphosphor(v)-nitrid SiPN_3

Für die Entwicklung neuer keramischer Hochleistungsmaterialien auf der Basis von Phosphor(v)-nitriden könnten ternäre Verbindungen von Bedeutung sein, die ausschließlich kovalent aufgebaut sind und neben Phosphor ein weiteres elektropositives Element enthalten, das selbst ein stabiles Nitrid aus dem Bereich der bekannten keramischen Grundsubstanzen zu bilden vermag (B, Al, Si). Frühere Darstellungsversuche von ternären Nitriden im System Si-P-N oder B-P-N durch Umsetzung der jeweiligen binären Nitride scheiterten an den geringen Selbstdiffusionskoeffizienten dieser Substanzen sowie an der Tatsache, daß die binären Nitride nicht kongruent schmelzen.

Siliciumphosphor(v)-nitrid SiPN_3 ist jedoch über die molekulare Vorstufe **D** zugänglich, in der bereits das gewünschte Strukturelement $\equiv\text{Si}-\text{N}=\text{P}\equiv$ vorgebildet ist (Schema 1). **D** kann in einer dreistufigen Synthese über die Zwischenstufen **B** und **C** aus Bis(trimethylsilyl)azan („Hexamethyldisilazan“) **A** dargestellt werden. Tieftemperaturammonolyse von **D** führt nach Entfernung des entstehenden Ammoniumchlorids und Pyrolyse im Ammoniakstrom zu SiPN_3 ^[78].



Schema 1.

Siliciumphosphor(v)-nitrid hat eine dreidimensionale Gerüststruktur aus eckenverknüpften, alternierenden PN_4 - und SiN_4 -Tetraedern. Analog den isosteren Verbindungen $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ^[79] und $\text{Si}_2\text{N}_2\text{NH}$ ^[80] leitet sich die Kristallstruktur von SiPN_3 ebenfalls von einer Defekt-Wurtzit-Variante ab. Es liegen zweidimensional unendlich verknüpfte Schichten

kondensierter $[\text{Si}_3\text{N}_3]$ -Dreier-Ringe in Wannenform vor, in denen jeweils die Hälfte der Siliciumatome durch Phosphoratome ersetzt sind. Die im Festkörper parallel zueinander angeordneten ${}^2_\infty[(\text{Si/P})_3\text{N}_3]$ -Schichten sind durch verbrückende Stickstoffatome miteinander verbunden, die die verbleibenden freien Valenzen an Phosphor und Silicium absättigen (Abb. 11)^[78].

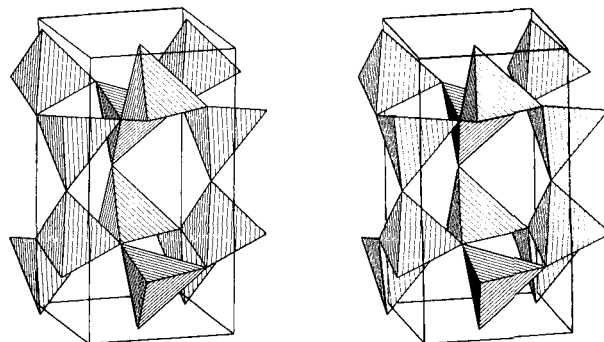
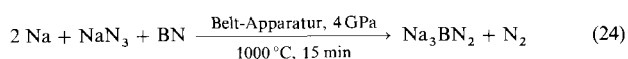


Abb. 11. Kristallstruktur von SiPN_3 (stereoskopische Darstellung). Die SiN_4 - und PN_4 -Tetraeder sind als geschlossene Polyeder dargestellt [78].

Oberhalb von etwa 1000 °C zersetzt sich SiPN_3 unter Bildung von Si_3N_4 und gasförmigem Phosphor (P_4), der als Sauerstoffgetter wirkt. Nach 3 h bei 1400 °C bildet sich als Zersetzungsprodukt reines $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, das als Kristallisationskeim wirkt. Beim Calzinieren von käuflichem, amorphem Si_3N_4 unter Zugabe kleiner Mengen von SiPN_3 entsteht reines und kristallines Si_3N_4 mit einem niedrigen Sauerstoffgehalt und einem hohen Anteil von für Sintervorgänge bevorzugtem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ^[78].

4. Ternäre Bornitride

Nur sehr wenige ternäre Bornitride konnten bislang dargestellt werden. Gut untersucht und strukturell charakterisiert sind das dimorphe Lithiumbornitrid Li_3BN_2 ^[81–83] sowie die analoge Natriumverbindung Na_3BN_2 ^[84]. Daneben kennt man Magnesiumbornitrid Mg_3BN_3 ^[85], das ähnlich Li_3BN_2 eine katalytische Wirkung auf die Umwandlung von hexagonalem (*h*-BN) zu kubischem Bornitrid (*c*-BN) unter Hochtemperatur-Hochdruck-Bedingungen aufweist^[14], sowie ein komplizierter zusammengesetztes Cerbornitrid $\text{Ce}_{15}\text{B}_8\text{N}_{25}$ ^[86]. Bis auf Na_3BN_2 sind diese ternären Verbindungen durch Umsetzung der jeweiligen binären Nitride bei Temperaturen zwischen 800 °C ($\alpha\text{-Li}_3\text{BN}_2$) und 1480 °C ($\text{Ce}_{15}\text{B}_8\text{N}_{25}$) präparativ zugänglich. Da binäres Natriumnitrid als Ausgangssubstanz zur Darstellung von Na_3BN_2 nicht existiert, mußte ein Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung entwickelt werden, bei dem formal Na_3N intermediär entsteht. Hierzu hat sich die Umsetzung einer Mischung aus elementarem Natrium und Natriumazid bewährt [Gl. (24)]. Unter den gegebenen Bedingungen scheint sich das ansonsten instabile Alkalimetallnitrid sofort zum gewünschten Produkt umzusetzen^[84].

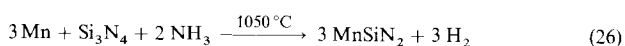
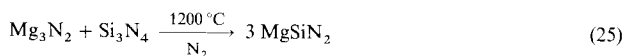


In den bislang bekannten ternären Bornitriden wurden nur „isolierte“ B-N-Anionen und keine kondensierten Struktureinheiten gefunden. So sind Li_3BN_2 und Na_3BN_2 ionisch aus Alkalimetall-Ionen sowie der linearen, symmetrischen Baugruppe NBN^{3-} aufgebaut. Das komplexe Anion hat 16 Valenzelektronen und ist somit isoelektronisch zu CO_2 , NCO^- , CNO^- , N_2O , N_3^- , CN_2^{2-} , C_3^{4-} [87, 88] und CBN^{4-} [89]. Die recht kurze B-N-Bindungslänge von 134 pm [82–84] kann auf beträchtliche Doppelbindungsanteile oder polare Anteile zurückgeführt werden. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit spektroskopischen Untersuchungen [81]. Die beiden dimorphen Modifikationen von Li_3BN_2 unterscheiden sich vor allem durch eine Umorientierung der linearen $[\text{BN}_2]^{3-}$ -Ionen. Hierdurch erhalten alle Li^+ -Ionen in $\beta\text{-Li}_3\text{BN}_2$ (isostrukturell mit Na_3BN_2), von denen ein Teil in $\alpha\text{-Li}_3\text{BN}_2$ linear koordiniert ist, einheitlich eine annähernd tetraedrische Koordination durch Stickstoffatome [82, 83].

Überraschenderweise finden sich auch in Mg_3BN_3 entsprechend einer Formulierung $[(\text{Mg}^{2+})_3(\text{BN}_2^{3-})(\text{N}^{3-})]$ lineare $[\text{BN}_2]^{3-}$ -Ionen, daneben liegen allerdings auch „isolierte“ N^{3-} -Ionen vor, die keinen direkten Kontakt zu Boratomen aufweisen [85]. Ein dem Orthoborat $[\text{BO}_3]^{3-}$ isoelektronisches trigonal planares Anion $[\text{BN}_3]^{6-}$ ($d(\text{B-N}) = 146$ pm) wurde in $\text{Ce}_{15}\text{B}_8\text{N}_{25}$ nachgewiesen, allerdings liegen auch hier neben den komplexen B-N-Anionen „isolierte“ N^{3-} -Ionen vor, die ihrerseits oktaedrisch von Ceratomen umgeben sind [86]. Bemerkenswert kurze Ce-Ce-Abstände ($d(\text{Ce-Ce}) \geq 363$ pm) lassen Metall-Metall-Bindungen sowie das Vorliegen einer gemischvalenten Verbindung gemäß $[(\text{Ce}^{4+})_6(\text{Ce}^{3+})_9(\text{BN}_3^{6-})_8(\text{N}^{3-})]$ wahrscheinlich erscheinen [86].

5. Ternäre Siliciumnitride

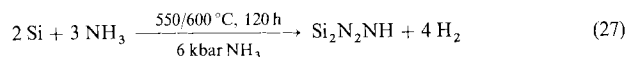
Trotz zahlreicher Anstrengungen konnten bislang nur wenige ternäre Siliciumnitride mit elektropositiven Elementen in reiner Form dargestellt und strukturell sowie bezüglich ihrer Eigenschaften zweifelsfrei charakterisiert werden. Als ternäre Substitutionsvarianten von Aluminiumnitrid (AlN) mit einer gleichen Valenzelektronenkonzentration (VEC) von 4 [90] können die isotypen Verbindungen MSiN_2 ($\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Zn}$) angesehen werden [91–97]. Ihre Reindarstellung gelingt durch Festkörperreaktion der jeweiligen binären Nitride [Gl. (25)], im Falle der Manganverbindung durch Umsetzung von Si_3N_4 mit elementarem Mangan in Ammoniak-Atmosphäre [Gl. (26)] [94].



Im Festkörper liegen dreidimensional unendliche Raumnetzstrukturen allseitig eckenverknüpfter SiN_4 -Tetraeder aus kondensierten $[\text{Si}_6\text{N}_6]$ -Sechser-Ringen vor ($d(\text{Si-N}) = 174\text{--}180$ pm, $\angle \text{Si-N-Si} = 122^\circ$; MgSiN_2 [96]). Unter Einbeziehung der Metallkationen ergibt sich insgesamt ein Wurtzit-artiger Aufbau.

Defekt-Wurtzit-Varianten liegen in LiSi_2N_3 [98] und dem strukturell sehr ähnlichen Siliciumnitridimid $\text{Si}_2\text{N}_2\text{NH}$ [80]

vor. Die Lithiumverbindung ist präparativ zugänglich durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen der binären Nitride (100 h, 1000°C). Kristallines Siliciumnitridimid [80] entsteht aus Silicium und Ammoniak mit Kaliumamid als Mineralisator unter ammonothermalen Bedingungen [Gl. (27)].



Analog $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ und SiPN_3 (vgl. Abschnitt 3.3) liegen in LiSi_2N_3 und $\text{Si}_2\text{N}_2\text{NH}$ zweidimensional unendliche, parallele Schichten aus kondensierten $[\text{Si}_6\text{N}_6]$ -Sechser-Ringen in Wannenform vor, die durch verbrückende Stickstoffatome miteinander verknüpft sind ($d(\text{Si-N}) = 172\text{--}176$ pm). In $\text{Si}_2\text{N}_2\text{NH}$ sind die Wasserstoffatome kovalent an die verbrückenden Stickstoffatome gebunden, in LiSi_2N_3 besetzen die Li^+ -Ionen verbleibende Tetraederlücken der Defekt-Wurtzit-Anordnung. Siliciumnitridimid, das ebenso wie das bislang nur in undefinierter und röntgenamorpher Form erhaltene Siliciumdiimid $\text{Si}(\text{NH})_2$ als Zwischenprodukt bei der technischen Darstellung von Si_3N_4 durch Ammonolyse von Siliciumtetrachlorid auftritt, zersetzt sich oberhalb von etwa 1050°C unter Ammoniakabspaltung zu Si_3N_4 [80].

Lanthansiliciumnitrid LaSi_3N_5 ist durch Umsetzung der binären Nitride unter Druck (1830°C , 270 bar N_2) zugänglich [99] und soll einkristallin auch durch Reaktion von Si_3N_4 mit La_2O_3 gebildet werden (2000°C , 50 bar N_2) [100]. Wie in allen bislang strukturell charakterisierten ternären Siliciumnitriden liegt auch in LaSi_3N_5 eine dreidimensionale Raumnetzstruktur allseitig eckenverknüpfter SiN_4 -Tetraeder vor. Im Festkörper finden sich Dreier-, Vierer-, Fünfer- und Sechser-Ringe aus alternierenden Si- und N-Atomen. Entsprechend einem molaren Verhältnis von $\text{Si:N} = 3:5$ sind zwei Fünftel aller Stickstoffatome jeweils an drei Siliciumatome gebunden ($d(\text{Si-N}) = 173\text{--}181$ pm), während der Rest (drei Fünftel) nur zwei Siliciumatome als direkt gebundene Nachbarn aufweist ($d(\text{Si-N}) = 162\text{--}173$ pm). Lanthan ist insgesamt von neun Stickstoffatomen der Si-N-Teilstruktur koordiniert ($d(\text{La-N}) = 244\text{--}312$ pm) [100].

Neben den bereits erwähnten Verbindungen wurde die Existenz weiterer ternärer Siliciumnitride wie Li_2SiN_2 , Li_5SiN_3 , Li_8SiN_4 postuliert, ohne daß es bislang möglich war, genaue Strukturdaten dieser Verbindungen zu ermitteln oder ihre Zusammensetzungen zweifelsfrei zu klären [101–104]. Bei der Untersuchung des quasibinären Systems $\text{Li}_3\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$ wurden außerdem Hinweise auf die Existenz ternärer Lithiumsiliciumnitride mit im Festkörper ionenleitenden Eigenschaften gefunden [105]. Auch im System $\text{Be}_3\text{N}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ wurden mehrere Phasen identifiziert [106, 107].

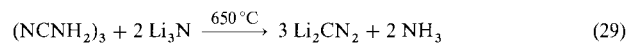
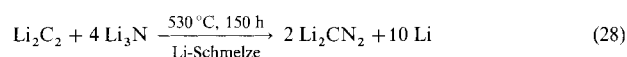
Auch die zu einigen erwähnten Siliciumnitriden isotypen Germaniumverbindungen sind bekannt [49, 93, 94, 97, 101, 103, 108].

6. Sonderfälle: Kohlenstoff und Schwefel

In Übereinstimmung mit der von Allen dargelegten Quantifizierung des Van-Arkel-Ketelaar-Dreiecks [109, 110] finden sich bei den im Vergleich zu Bor, Silicium oder Phosphor elektronegativeren Nichtmetallen Kohlenstoff, Schwefel oder Selen binäre Nitride mit einer deutlichen Bevorzugung

molekularer Strukturen. Als binäre Stickstoffverbindungen in niedrigeren Oxidationsstufen findet man hier häufig diskrete Moleküle mit homonuclearen Bindungen wie $(\text{CN})_2$, S_4N_4 , S_4N_2 oder S_5N_6 ^[111], es finden sich jedoch auch polymer aufgebaute Verbindungen wie $(\text{CN})_x$ und $(\text{SN})_x$. In der jeweils ihrer Gruppennummer entsprechenden maximalen Oxidationsstufe (IV bzw. VI) gibt es bei Kohlenstoff bzw. Schwefel bislang keine Hinweise auf die Existenz der binären Nitride C_3N_4 bzw. SN_2 . Zwar wurde für ein hypothetisches, binäres Kohlenstoff(IV)-nitrid mit $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -analoger Struktur aufgrund von ab-initio-Rechnungen eine außergewöhnliche mechanische Stabilität vorausgesagt^[112, 113], experimentell konnte bislang aber keine Verbindung der Zusammensetzung C_3N_4 in reiner, definierter Form dargestellt werden^[114–116].

Mit den Cyanamiden existieren jedoch Verbindungen, die formal als ternäre Kohlenstoff(IV)-nitride aufgefaßt werden können ($\text{M}^{\text{I}}\text{CN}_2$, $\text{M} = \text{Li, Na, K, Ag, Tl}$; $\text{M}^{\text{II}}\text{CN}_2$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca, Sr, Ba, Zn, Pb}$) und die das lineare, 16-Valenzelektronen-Anion CN_2^{2-} enthalten^[117–120]. Zur Darstellung von Lithiumcyanamid kann die Umsetzung zwischen Lithiumcarbid und Lithiumnitrid in einer Lithiumschmelze [Gl. (28)] benutzt werden, präparativ schwierig ist allerdings die Trennung von Produkt und Lithiummetall^[117, 118]. In präparativen Mengen kann reines Li_2CN_2 besonders einfach durch Umsetzung von Melamin mit Lithiumnitrid im Molverhältnis 1:2 [Gl. (29)] erhalten werden^[121].



Auch Alkalimetallhydrogencyanamide (NaHCN_2 , $\text{Na}_4\text{H}_2(\text{CN}_2)_3$ ^[122, 123]) sowie kristallines Cyanamid H_2CN_2 ^[124, 125] wurden dargestellt und strukturell charakterisiert. Durch Umsetzung von Dicyandiamid mit Cesiumcarbonat ist Cesiumdicyanamid $\text{Cs}[(\text{CN})_2\text{N}]$ präparativ zugänglich, das im Festkörper das gewinkelte fünfatomige Anion $\text{N}\equiv\text{C}-\ddot{\text{N}}-\text{C}\equiv\text{N}^-$ enthält^[126].

Im Falle von Schwefel(VI) konnten bislang noch keine ternären oder höheren Nitride erhalten werden. In diesem Zusammenhang erwähnenswert ist lediglich die Schwefel(IV)-Verbindung K_2SN_2 , die im Festkörper das gewinkelte und mit SO_2 isostere Anion SN_2^{2-} enthalten soll^[127]. Genaue Strukturdaten liegen jedoch für diese Verbindung noch nicht vor.

7. Ausblick

Zahlreiche neuere Arbeiten nicht nur auf dem Gebiet der Nichtmetallnitride beweisen, daß die Chemie mit Stickstoff und der Nitride erst am Anfang steht^[128] und noch viele faszinierende Ergebnisse zu erwarten sind. Wie die bei systematischen Untersuchungen auf dem Gebiet der Phosphornitride erhaltenen Resultate belegen, bietet sich bei Nichtmetallnitriden die Möglichkeit – mit der technisch, industriell und wissenschaftlich bedeutungsvollen Gruppe der wohlbekannten Sulfate, Phosphate und Silicate als Vorbild – sowohl mit diesen Substanzklassen verwandte als auch neuartige Festkörper mit interessanten Eigenschaften zu ent-

wickeln. Im Gegensatz zu Sauerstoff bietet Stickstoff erweiterte strukturelle Möglichkeiten, da kovalente Bindungen nicht nur zu einem oder zwei, sondern auch zu drei oder vier benachbarten Atomen ausgebildet werden können^[129]. Im Hinblick auf wünschenswerte Materialeigenschaften sowie die Modifizierung bekannter Verbindungen erscheint in diesem Zusammenhang der Aufbau von Nitrido-Zeolithen nach dem Vorbild der Alumosilicate als besonders attraktiv. Aufgrund der erweiterten strukturellen Möglichkeiten von Stickstoff sollten jedoch auch völlig neue Baumuster möglich sein.

Abgesehen von denkbaren Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungen als keramische Materialien, Ionenleiter, Katalysatoren oder Pigmente wird die systematische Erforschung neuer Nichtmetallnitride eine grundlegende Kenntnislücke in der Chemie der Hauptgruppenelemente schließen.

Ich danke herzlich meinen Mitarbeitern Ute Berger, Verena Schultz-Coulon und Jan Lücke sowie Martin Volkmann für ihr Engagement auf dem Gebiet der Phosphornitride. Für finanzielle Unterstützung danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen. Besonders dankbar bin ich Monika Schmitt für ihr Verständnis, ihre Unterstützung und viele Anregungen.

Eingegangen am 6. Oktober 1992 [A 907]

- [1] C. Boberski, R. Hamminger, M. Peuckert, F. Aldinger, R. Dillinger, J. Heinrich, J. Huber, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, 101, 1592; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* **1989**, 28, 1560; *Adv. Mater.* **1989**, 1, 378.
- [2] G. Petzow, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, 93, 1173.
- [3] G. A. Slack, *J. Phys. Chem. Solids* **1987**, 48, 641.
- [4] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1985**, S. 139.
- [5] G. H. Aylward, T. J. Findlay, *Datensammlung Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1975**, S. 80 ff.
- [6] Vereinzelt finden sich Hinweise auf die Darstellung von Zinn-nitrid. In allen Fällen wurden bislang jedoch nur unzureichend charakterisierte Proben erhalten: a) R. S. Lima, P. H. Dionisio, W. H. Schreiner, *Solid State Commun.* **1991**, 79, 395; b) R. G. Gordon, D. M. Hoffman, U. Riaz, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 68; c) L. Maya, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1958.
- [7] W. Neubert, H. Pritzkow, H. P. Latscha, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 287.
- [8] R. T. Paine, C. K. Narula, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 73.
- [9] V. L. Vinogradov, A. V. Kostanovskü, *High Temp. (Engl. Transl.)* **1991**, 29, 901.
- [10] a) A. Meller, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Boron Compounds, 1st Suppl., Vol. 2*, Springer, Berlin, **1980**, S. 1; b) *ibid.* 2nd Suppl., Vol. 1, **1983**, S. 20; c) *ibid.* 3rd Suppl., Vol. 3, **1988**, S. 1, zit. Lit.
- [11] Yu. I. Krasnokutskii, S. N. Ganz, V. D. Parkhomenko, *J. Appl. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1976**, 49, 307.
- [12] S. Podsiadlo, J. Orzel, *Pol. J. Chem.* **1984**, 58, 323.
- [13] a) M. G. L. Mirabelli, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3271; b) D. Seyferth, W. S. Rees, Jr., *Chem. Mater.* **1991**, 3, 1106; c) L. Maya, H. L. Richards, *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, 74, 406.
- [14] a) C. Hohlfeld, *J. Mater. Sci. Lett.* **1989**, 8, 1082; b) M. Kagamida, H. Kanda, M. Akaishi, A. Nukui, T. Osawa, S. Yamaoka, *J. Crystal Growth* **1989**, 94, 261; c) S. Nakano, H. Ikawa, O. Fukunaga, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, 75, 240.
- [15] H. Lange, G. Wötting, G. Winter, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1579.
- [16] M. Billy, J.-C. Labbe, A. Selvaray, *Mater. Res. Bull.* **1983**, 18, 921.
- [17] R. Grün, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 800.
- [18] G. Schwier, G. Nietfeld, *Werkstoffe und Konstruktion* **1988**, 2, 149.
- [19] G. Schwier, G. Nietfeld, *Sprechsaal*, **1988**, 121, 174.
- [20] G. Boden, S. Klemm, K. Quaritsch, *Silikattechnik* **1987**, 38, 161.
- [21] G. Boden, R. Irmisch, G. Himpel, T. Reetz, *Sprechsaal* **1989**, 122, 224.
- [22] Y. Tuohino, R. Laitinen, K. Torkell in *Proc. 3rd Int. Conf. Powder Proc. Sci.* (Hrsg.: G. L. Messing, S. Hirano, H. Hausner), American Ceramic Society, Westerville, USA, **1990**, S. 337 ff.
- [23] K. Komeya, H. Inoue, *J. Mater. Sci.* **1975**, 10, 1243.
- [24] H. Inoue, K. Komeya, A. Tsuge, *J. Am. Ceram. Soc.* **1982**, 65, 205.
- [25] M. Mori, H. Inoue, T. Chirai in *Progress in Nitrogen Ceramics* (Hrsg.: F. L. Riley), Nijhoff, Den Haag, **1983**, S. 149 ff.

- [26] T. Ishii, A. Sano, I. Imai in *Silicon Nitride-1* (Hrsg.: S. Somiya, M. Mitomo, M. Yoshimura), Elsevier, London, **1989**, S. 59ff.
- [27] M. Blix, W. Wirbelauer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, 36, 4220.
- [28] O. Glemser, P. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, 298, 134.
- [29] K. S. Mazdiyasi, C. M. Cooke, *J. Am. Ceram. Soc.* **1973**, 56, 628.
- [30] S. Prochazka, C. Greskovich, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1987**, 57, 579.
- [31] W. M. Shen (Union Carbide), EP-B 365295, **1989**; *Chem. Abstr.* **1990**, 113, P11030n.
- [32] Y. Kohtoku in *Silicon Nitride-1* (Hrsg.: S. Somiya, M. Mitomo, M. Yoshimura), Elsevier, London, **1989**, S. 71ff.
- [33] H. R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York, **1972**, S. 288.
- [34] D. E. C. Corbridge, *Phosphorus – An Outline of its Chemistry, Biochemistry, and Technology*, Elsevier, Amsterdam, **1990**, S. 120.
- [35] S. Vepřek, Z. Iqbal, J. Brunner, M. Schärli, *Philosoph. Mag. B* **1981**, 43, 527.
- [36] J. Cremer, H. Harnisch (Hoechst AG), DE-A 2608018, **1977**; *Chem. Abstr.* **1978**, 88, 9160b.
- [37] J. Cremer, E. Joerchel, H. Harnisch (Hoechst AG), DE-A 2516915, **1976**; *Chem. Abstr.* **1977**, 86, 57574v.
- [38] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, 39, 1967.
- [39] A. Stock, B. Hoffman, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, 36, 314.
- [40] A. M. Ficquelmont, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1935**, 200, 1045.
- [41] H. Jacobs, R. Kirchgässner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 581, 125.
- [42] W. Schnick, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 942.
- [43] W. Schnick, J. Lücke, unveröffentlicht.
- [44] U. Wannagat, G. Bogedain, A. Schervan, H. C. Marsmann, D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, G. Pawelke, C. Krüger, K. H. Claus, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 931.
- [45] U. Wannagat, D. Burgdorf, H. Bürger, G. Pawelke, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 1039.
- [46] H. R. Allcock, *Chem. Rev.* **1972**, 72, 315.
- [47] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1985**.
- [48] E. V. Borisov, E. E. Nifant'ev, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1977**, 46, 842.
- [49] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Struct. Bonding (Berlin)* **1992**, 79, 307.
- [50] A. Rabenau, *Solid State Ionics* **1982**, 6, 277.
- [51] W. Schnick, J. Lücke, *J. Solid State Chem.* **1990**, 87, 101.
- [52] W. Schnick, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, im Druck.
- [53] W. Schnick, U. Berger, unveröffentlicht.
- [54] W. Schnick, U. Berger, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 857; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 830.
- [55] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 588, 19.
- [56] M. O'Keeffe, B. G. Hyde, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 2923.
- [57] K. F. Hesse, F. Liebau, *Z. Kristallogr.* **1980**, 153, 33.
- [58] J. Smolin, *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)* **1970**, 15, 23.
- [59] M. Jansen, B. Lüer, *Z. Kristallogr.* **1986**, 177, 149.
- [60] M. Jansen, M. Möbs, *Z. Kristallogr.* **1982**, 159, 283.
- [61] R. Nesper, ETH Zürich, persönliche Mitteilung.
- [62] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**, S. 97ff.; *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1962, S. 93ff.
- [63] W. Schnick, J. Lücke, *Solid State Ionics* **1990**, 38, 271.
- [64] W. Schnick, V. Schultz-Coulon, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 308; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 280.
- [65] R. L. Freed, D. R. Peacor, *Am. Mineral.* **1967**, 52, 709.
- [66] R. Marchand, Y. Laurent, *Mater. Res. Bull.* **1982**, 17, 399.
- [67] W. Schnick, V. Schultz-Coulon, unveröffentlicht.
- [68] A. Schmidpeter, C. Weingand, F. Hafner-Roll, *Z. Naturforsch. B* **1969**, 24, 799.
- [69] H. Schiff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1857**, 101, 299.
- [70] W. Couldridge, *J. Chem. Soc.* **1888**, 53, 398.
- [71] C. Gerhardt, *Ann. Chim. Phys.* **1846**, 18, 188.
- [72] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 610, 121.
- [73] J. Lücke, Dissertation, Universität Bonn, **1993**.
- [74] J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 149.
- [75] W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 226.
- [76] W. Schnick, J. Lücke, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 213.
- [77] W. Schnick, J. Lücke, M. Volkmann, unveröffentlicht.
- [78] H. P. Baldus, W. Schnick, J. Lücke, U. Wannagat, G. Bogedain, *Chem. Mater.*, im Druck.
- [79] I. Idrestedt, C. Brosset, *Acta Chem. Scand.* **1964**, 18, 1879.
- [80] D. Peters, H. Jacobs, *J. Less-Common Met.* **1989**, 146, 241.
- [81] J. Goubeau, W. Anselment, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 310, 248.
- [82] H. Yamane, S. Kikkawa, H. Horiuchi, M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* **1986**, 65, 6.
- [83] H. Yamane, S. Kikkawa, M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* **1987**, 71, 1.
- [84] J. Evers, M. Münsterkötter, G. Oehlinger, K. Polborn, B. Sendlinger, *J. Less-Common Met.* **1990**, 162, 117.
- [85] H. Hiraguchi, H. Hashizume, O. Fukunaga, A. Takenaka, M. Sakata, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 286.
- [86] J. Gaude, P. L'Haridon, J. Guyader, J. Lang, *J. Solid State Chem.* **1985**, 59, 143.
- [87] H. J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 593, 185.
- [88] W. Jeitschko, R. Pöttgen, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 427.
- [89] H. J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 594, 113.
- [90] E. Parthé, *Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures*, Gordon and Breach, New York, **1964**, S. 3ff.
- [91] P. Eckerlin, A. Rabenau, H. Nortmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 353, 113.
- [92] P. Eckerlin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 353, 225.
- [93] J. David, Y. Laurent, J. Lang, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1970**, 93, 153.
- [94] M. Maunay, R. Marchand, J. Guyader, Y. Laurent, J. Lang, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1971**, 94, 561.
- [95] M. Wintenberger, R. Marchand, M. Maunay, *Solid State Commun.* **1977**, 21, 733.
- [96] M. Wintenberger, F. Tcheou, J. David, J. Lang, *Z. Naturforsch. B* **1980**, 35, 604.
- [97] T. Endo, Y. Sato, H. Takizawa, M. Shimada, *J. Mater. Sci. Lett.* **1992**, 11, 424.
- [98] J. David, Y. Laurent, J. P. Charlot, J. Lang, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1973**, 96, 21.
- [99] C. E. Holcombe, L. Kovach, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1981**, 60, 546.
- [100] Z. Inoue, M. Mitomo, N. Ii, *J. Mater. Sci.* **1980**, 15, 2915.
- [101] R. Juza, H. H. Weber, E. Meyer-Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, 273, 48.
- [102] J. Lang, J. P. Charlot, *Rev. Chim. Miner.* **1970**, 7, 121.
- [103] J. David, J. P. Charlot, J. Lang, *Rev. Chim. Miner.* **1974**, 11, 405.
- [104] A. T. Dadd, P. Hubberstey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2175.
- [105] H. Yamane, S. Kikkawa, M. Koizumi, *Solid State Ionics* **1987**, 25, 183.
- [106] I. C. Huseby, H. L. Lukas, G. Petzow, *J. Am. Ceram. Soc.* **1975**, 58, 377.
- [107] T. M. Shaw, G. Thomas, *J. Solid State Chem.* **1980**, 33, 63.
- [108] R. Marchand, Y. Laurent, J. Guyader, P. L'Haridon, P. Verdier, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1991**, 8, 197.
- [109] L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9003.
- [110] L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1510.
- [111] J. D. Woollins, *Non-Metal Rings, Cages and Clusters*, Wiley, New York, **1988**, S. 96ff.
- [112] A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science* **1989**, 245, 841.
- [113] A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1990**, 41, 10727.
- [114] H. X. Han, B. J. Feldman, *Solid State Commun.* **1988**, 65, 921.
- [115] L. Maya, L. A. Harris, *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, 73, 1912.
- [116] L. Maya, D. R. Cole, E. W. Hagaman, *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, 74, 1686.
- [117] M. G. Down, M. J. Haley, P. Hubberstey, R. J. Pulham, A. E. Thunder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 52.
- [118] M. G. Down, M. J. Haley, P. Hubberstey, R. J. Pulham, A. E. Thunder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1407.
- [119] K. M. Adams, M. J. Cooper, M. J. Sole, *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 1449.
- [120] M. J. Cooper, *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 1452.
- [121] U. Berger, W. Schnick, unveröffentlicht.
- [122] M. G. Barker, A. Harper, P. Hubberstey, *J. Chem. Res. Synop.* **1978**, 432.
- [123] A. Harper, P. Hubberstey, *J. Chem. Res. Synop.* **1989**, 194.
- [124] B. H. Torrie, *J. Raman Spectrosc.* **1992**, 23, 465.
- [125] B. H. Torrie, R. Von Dreele, A. C. Larson, *Mol. Phys.* **1992**, 76, 405.
- [126] P. Starynowicz, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, 47, 2198.
- [127] M. Herberhold, W. Ehrenreich, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 633; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1346.
- [128] Vergleiche beispielsweise a) K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 955; b) F. J. DiSalvo, *Science* **1990**, 247, 649.
- [129] Vergleiche beispielsweise die Koordinations- und Bindungsverhältnisse in SiO₂ und Si₃N₄, P₂O₅ und P₃N₅ oder B₂O₃ und BN.