

Silicate und Perowskite: zwei Themen mit Variationen

Friedrich Liebau*

Silicate der allgemeinen Formel $\mathbf{A}_m\text{Si}_n\text{O}_p$ [***] sind nach den Kohlenstoffverbindungen und den Oxiden wohl die drittgrößte Klasse chemischer Verbindungen. Schon die Zahl der in der Natur vorkommenden Silicatminerale ist sehr groß: Zur Zeit sind ungefähr 1000 natürliche Silicate bekannt, und jährlich kommen im Durchschnitt etwa zehn neue hinzu. Darüber hinaus gibt es noch einmal mehrere hundert weitere synthetische Silicate. Die große Zahl synthetischer Silicate ist insbesondere darauf zurückzuführen, daß der Experimentalchemiker bei der Synthese im Labor nicht den Beschränkungen unterworfen ist, denen die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials in der Natur unterliegt. Diese große Vielfalt an chemischer Zusammensetzung geht einher mit einer außerordentlichen Vielfalt unterschiedlicher Strukturen. Lange und intensive Untersuchungen haben zu einer Klassifikation der Silicate auf strukturelchemischer Basis geführt, die zu einem weitgehenden Verständnis dieser wichtigen Verbindungen beigetragen hat.^[2, 3]

In jüngerer Zeit hat die Silicatforschung kräftige Impulse dadurch erhalten, daß verschiedene Arbeitsgruppen, ausgehend von den Silicaten $\mathbf{A}_m\text{Si}_n\text{O}_p$, den Sauerstoff teilweise oder ganz durch Stickstoff ersetzt haben und so den Übergang von den Oxosilicaten zu den Oxonitridosilicaten $\mathbf{A}_m\text{Si}_n(\text{O},\text{N})_p$ ^[4, 5] und den Nitridosilicaten $\mathbf{A}_m\text{Si}_n\text{N}_p$ ^[6] vollzogen haben. Dadurch werden die Gesetzmäßigkeiten der Tetraederverknüpfungen, die bei den Oxosilicaten noch vergleichsweise einfach und übersichtlich sind, wesentlich erweitert. Die kürzlich gemach-

te Entdeckung von oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen umgebenen Siliciumatomen im synthetischen Oxonitridosilicat $\text{Ce}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$ ^[5] mag als Anlaß für einen Vergleich dieser drei Arten von Silicaten dienen. Die Struktur dieser Verbindung, die von ihren Entdeckern auf den Perowskit-Typ zurückgeführt wird, wirft darüber hinaus ein Schlaglicht auf die Fähigkeit der Natur, einen einfachen, hochsymmetrischen Strukturtyp in vielfältiger Weise zu variieren.

Oxosilicate und Siliciumoxosalze

Die außerordentlich große Vielfalt an $\mathbf{A}_m\text{Si}_n\text{O}_p$ -Verbindungen ist in erster Linie auf die zentrale Stellung des Siliciums in der 4. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente zurückzuführen. Dadurch ist Silicium amphoter, d.h., sein Oxid verhält sich gegenüber Oxiden von metallischen Elementen, deren Elektronegativität niedriger ist als diejenige des Siliciums ($\chi_{\text{Si}} = 1.74$ ^[7]), wie eine Säure, gegenüber Oxiden von stark elektronegativen Nichtmetallen (z.B. P_2O_5 und As_2O_5) dagegen wie eine Base. Die erste dieser beiden Gruppen von $\mathbf{A}_m\text{Si}_n\text{O}_p$ -Verbindungen sind die Oxosilicate im eigentlichen Sinne. Sie stellen die bei weitem größte Gruppe von Silicatverbindungen dar. Die Vertreter der zweiten, weitaus kleineren dieser beiden Gruppen werden richtiger als Siliciumoxosalze der betreffenden Säuren bezeichnet, also beispielsweise SiP_2O_7 als Siliciumoxophosphat, meist kurz als Siliciumphosphat.

Oxosilicate: In den Oxosilicaten ist jedes Siliciumatom tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben, d.h., die Koordinationszahl von Silicium bezüglich Sauerstoff ist $\text{CN}(\text{Si}/\text{O}) = 4$. Die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder können in vielfältiger Weise über gemeinsame Ecken ($L = 1$)^[8] zu Mehrfachtetraedern, Ringen, Ketten, Schichten und Gerüsten verknüpft sein.^[2] Eine Verknüpfung der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder über gemeinsame Kanten ($L = 2$) oder gar Flächen ($L = 3$) ist wegen der damit verbundenen Abnahme des Abstandes zwischen den Siliciumatomen (Abbildung 1) und der daraus resultierenden Zunahme der zwischen ihnen wirkenden abstoßenden Kräfte (3. Pauling-Regel) energetisch sehr ungünstig und daher bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen.^[***] Läßt man die Kationen \mathbf{A} unberücksichtigt und betrachtet nur die einem Sauerstoffatom benachbarten Siliciumatome, so nimmt die

[*] Prof. Dr. F. Liebau

Institut für Geowissenschaften der Universität
Lehrstuhl für Mineralogie/Kristallographie
Olshausenstraße 40–60, D-24098 Kiel
Fax: (+49) 431-880-4457
E-mail: liebau@min.uni-kiel.de

[**] Entsprechend einem Vorschlag von Smith, Roberts, Bayliss und Liebau^[1] wird in Strukturformeln unterschieden zwischen den üblichen chemischen Elementsymbolen B, C, F, H, I, K, N, O, P, S, U, V, W und Y und den sich durch Fettdruck davon abhebenden Symbolen für ein- oder mehratomige Spezies, die bestimmte kristallographische Positionen (structure sites) besetzen. Die letztgenannten Symbole sind für Kationen: **A** (unabhängig von deren Koordination), **D** (Koordinationszahl (coordination number) $\text{CN} \geq 9$), **E** ($\text{CN} = 8, 7$), **G** ($\text{CN} = 6$), **J** ($\text{CN} = 5$), **Q** ($\text{CN} = 4$, planar, oder 2, linear), **T** ($\text{CN} = 4$, tetraedrisch) und **L** (Kationen mit freiem Elektronenpaar) sowie **M** (für Moleküle), **X** (für einatomige Anionen) und **Z** (mehratomige Anionen). – Strukturelle Parameter wie CN für Koordinationszahl, L für Verknüpfungstyp (linkedness) und andere werden kursiv und mit Fettdruck geschrieben.^[2]

[***] Die 1954 beschriebene Struktur von faserigem SiO_2 , das Ketten aus kantenverknüpften $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern enthalten soll,^[9] wurde bisher nicht verifiziert.

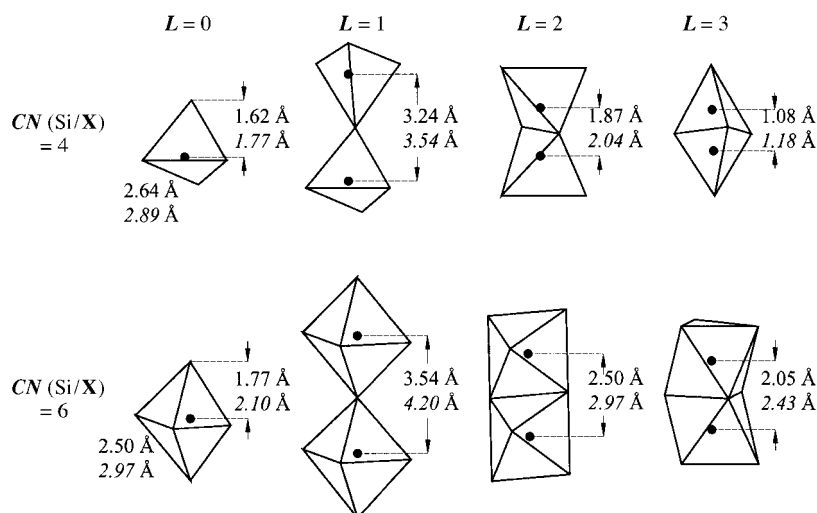


Abbildung 1. Mittlere Atomabstände $d(Si-X)$ und $d(X...X)$ von $[SiX_4]$ -Tetraedern und $[SiX_6]$ -Oktaedern sowie maximale Abstände $d(Si...Si)$ für ecken-, kanten- und flächenverknüpfte Polyeder dieser Typen. Steile Ziffern: $X=O$; kursive Ziffern: $X=N$.

Koordinationszahl $CN(O/Si)$ der O-Atome die Werte 0 (nicht an Si gebundenes $O^{[0]}$), 1 (an ein Si-Atom gebundenes, terminales $O^{[1]}$) oder 2 (an zwei Si-Atome gebundenes Brücken-Sauerstoffatom $O^{[2]}$) an. Aus diesen in Tabelle 1 angege-

Tabelle 1. Vergleich der Koordinationsverhältnisse in Oxo- und Nitridosilicaten und der sich daraus ergebenden theoretisch möglichen molaren Si:X-Verhältnisse ihrer $[Si_nX_n]$ -Polyederverbindungen.^[a]

| | | $X=O$ | $X=N$ |
|--------------|-------------------|-----------------------------|--|
| $CN(Si/X)=4$ | L | 0, ^[b] 1, (2) | (0), ^[b] 1, 2 |
| | $CN(X/Si)$ | 0, ^[b] 1, 2 | (0), ^[b] 1, 2, 3, 4 |
| | $(Si:X)_{theor.}$ | 0.25 bis 0.5 | 0.25 bis 0.75 |
| | $(Si:X)_{beob.}$ | 0.25 bis 0.5 | 0.333 bis 0.75 |
| | | | |
| $CN(Si/X)=6$ | L | 0, ^[b] 1, 2, (3) | (0), ^[b] (1), (2), (3) |
| | $CN(X/Si)$ | 0, ^[b] 1, 2, 3 | (0), ^[b] (1), (2), (3), (4) |
| | $(Si:X)_{theor.}$ | 0.1667 bis 0.5 | 0.1667 bis 0.75 |
| | $(Si:X)_{beob.}$ | 0.1667 bis 0.5 | – |
| | | | |

[a] Die in Klammern angegebenen Werte sind theoretisch möglich, bisher aber nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden. [b] Nicht an Silicium gebundenes („freies“) Sauerstoffatom ($O^{[0]}$).

benen Bedingungen für $CN(Si/O)$, $CN(O/Si)$ und L ergibt sich, daß der Kondensationsgrad der Oxosilicatanionen zwischen den Werten $Si:O=0.25$ für Monosilicate mit isolierten $[SiO_4]^{4-}$ -Anionen und $Si:O=0.5$ für Siliciumdioxid, SiO_2 , mit seinen dreidimensional unbegrenzten Tetraeder-Verbindungen variieren kann.

Siliciumoxosalze: Die typischen Verbindungen dieser Gruppe, wie SiP_2O_7 ,^[10] enthalten Silicium in oktaedrischer Koordination. Die Tendenz des Siliciums, $[SiO_6]$ -Oktaeder und nicht $[SiO_4]$ -Tetraeder zu bilden, ist um so größer, je höher die Elektronegativität der A-Atome ist.^[11]

Da der O-O-Abstand von ca. 2.50 Å im $[SiO_6]$ -Oktaeder deutlich kleiner ist als der entsprechende Abstand von ca. 2.64 Å im $[SiO_4]$ -Tetraeder, ist der Übergang der Koordinationszahl $CN(Si/O)$ von 4 nach 6 mit einer Volumenabnahme verbunden und läßt sich daher auch durch eine Erhöhung des

Druckes herbeiführen. Tatsächlich ist die Mehrzahl der derzeit bekannten Phasen, die $[SiO_6]$ -Oktaeder enthalten, bei Drücken von mehr als 8 GPa entstanden.

Da die Si-O-Abstände im $[SiO_6]$ -Oktaeder größer sind als diejenigen im $[SiO_4]$ -Tetraeder, folgt, daß auch die Abstände zwischen den Si-Atomen miteinander verknüpfter $[SiO_6]$ -Oktaeder größer und damit die abstoßenden Kräfte zwischen ihnen schwächer sind als diejenigen zwischen verknüpften Tetraedern (Abbildung 1). In Übereinstimmung damit kommt eine Kantenverknüpfung ($L=2$) zwischen $[SiO_6]$ -Oktaedern nicht selten vor, und selbst die Verknüpfung über eine gemeinsame Fläche zweier $[SiO_6]$ -Gruppen scheint energetisch etwas günstiger zu sein als die Verknüpfung zweier $[SiO_4]$ -Tetraeder über eine gemeinsame Kante.

Eine Erhöhung der Koordinationszahl $CN(Si/O)$ von 4 auf 6 zieht eine Erhöhung der mittleren Koordinationszahl $CN(O/Si)$ nach sich. Tatsächlich treten in Strukturen mit verknüpften $[SiO_6]$ -Oktaedern – neben den Sauerstoff-Spezies $O^{[0]}$, $O^{[1]}$ und $O^{[2]}$ – auch $O^{[3]}$ -Atome auf, die in Strukturen mit verknüpften $[SiO_4]$ -Tetraedern bisher nicht gefunden worden sind (Tabelle 1). Das molare Atomverhältnis Si:O von Polyederverbindungen, die ausschließlich aus $[SiO_6]$ -Oktaedern bestehen, kann daher zwischen 0.1667 (z. B. in SiP_2O_7) und 0.5 (in Stishovit, einer Hochdruckphase von SiO_2) variieren.

Neben den reinen Oxosilicaten und reinen Siliciumoxosalzen gibt es eine Reihe von Verbindungen, die sowohl $[SiO_4]$ -Tetraeder als auch $[SiO_6]$ -Oktaeder enthalten.^[12] Nachdem aufgrund spektroskopischer Befunde auf die Existenz von fünffach koordiniertem Silicium in Silicatschmelzen, die bei wenigen GPa gehalten wurden, und in daraus durch Abschrecken entstandenen Gläsern geschlossen worden war,^[13a,b] wurden kürzlich $[SiO_5]$ -Polyeder neben $[SiO_6]$ -Oktaedern in Hochdruck- $CaSi_2O_5$ durch Kristallstrukturbestimmung nachgewiesen.^[13c] Solche $[SiO_5]$ -Polyeder werden seit langem als Zwischenzustand bei der Kondensation und Hydrolyse in wäßrigen Lösungen und bei rheologischen und Diffusionsprozessen in Schmelzen von Silicaten angenommen.^[14] Diese Verbindungen mit $[SiO_5]$ -Polyedern sowie Verbindungen mit gemischter Koordinationszahl $CN(Si/O)$, die beide bei mittleren Drücken stabil sind, nehmen eine Mittelstellung zwischen Oxosilicaten und Siliciumoxosalzen ein.

Nitridosilicate und Oxonitridosilicate

Bisher sind zwar nur die Strukturen von gut zwei Dutzend Nitridosilicaten $A_mSi_nN_p$ und vier Oxonitridosilicaten $A_mSi_nO_pN_q$ hinreichend gut bekannt, doch lassen sich schon daraus einige kristallchemisch interpretierbare Gesetzmäßigkeiten ableiten. Diese Gesetzmäßigkeiten werden in Tabelle 1 mit denen für die Oxoverbindungen $A_mSi_nO_p$ verglichen. Tabelle 2 gibt die Werte von einigen Eigenschaften der Elemente Silicium, Sauerstoff und Stickstoff an, die für eine grobe Interpretation hilfreich sind.

Tabelle 2. Einige Größen, die zur Interpretation der Silicatstrukturen hilfreich sind.

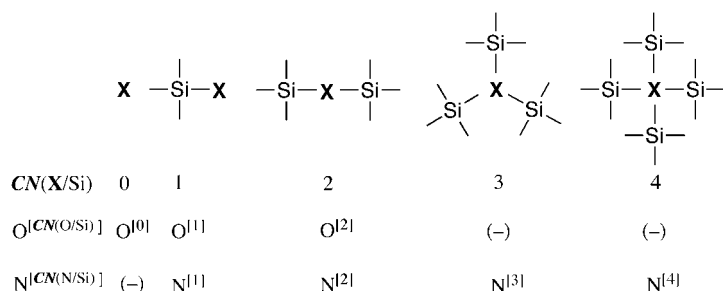
| | Si | X = O | X = N |
|---------------------------------------|------|-------|-------|
| $r^{[4]}$ [Å] ^[a] | 0.26 | 1.38 | 1.46 |
| $\chi^{[b]}$ | 1.74 | 3.50 | 3.07 |
| $\Delta\chi^{[c]}$ | – | 1.76 | 1.33 |
| $I_{\text{Si-X}} [\%]$ ^[d] | – | 53 | 36 |

[a] Effektiver Radius der vierfach koordinierten Ionen.^[15] [b] Elektronegativität.^[7] [c] $\Delta\chi = \chi_X - \chi_{\text{Si}}$. [d] $I_{\text{Si-X}} = 1 - \exp[-0.25(\chi_X - \chi_{\text{Si}})^2]$ (Ionenbindungsanteil).^[16]

Nitridosilicate: In allen bisher bekannten $\text{A}_m\text{Si}_n\text{N}_p$ -Strukturen ist Silicium ausnahmslos tetraedrisch koordiniert; es handelt sich also um echte Nitridosilicate. Selbst bei Phasen, die bei hohen Drücken synthetisiert worden sind, wurden bisher keine Hinweise auf $[\text{SiN}_6]$ -Oktaeder gefunden. Das heißt, den Siliciumoxosalzen entsprechende Siliciumnitridosalze sind bisher nicht bekannt. Das ist in Übereinstimmung damit, daß wegen der Radienquotienten-Regel (1. Pauling-Regel) die Tendenz zur Sechser-Koordination des Siliciums beim größeren Nitridion N^{3-} geringer sein sollte als beim kleineren Oxidion O^{2-} . Diese geringe Tendenz zur Bildung von $[\text{SiN}_6]$ -Oktaedern wird weiter dadurch verringert, daß aufgrund der geringeren Elektronegativität von Stickstoff die Si-N-Bindung deutlich stärker kovalent ist als die Si-O-Bindung, wodurch der Nichtmetallcharakter von Silicium und damit sein sp^3 -Charakter verstärkt werden.

Da einerseits die $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder größer sind als die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder, $r(\text{N}^{3-}) > r(\text{O}^{2-})$, und andererseits wegen des stärkeren kovalenten Charakters der Si-N-Bindung die effektive Ladung der Si-Atome im $[\text{SiN}_4]$ - geringer ist als im $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder, sind die abstoßenden Kräfte zwischen den Si-Atomen miteinander verknüpfter $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder von Nitridosilicaten geringer als die entsprechenden Kräfte in Oxosilicaten. In Einklang damit steht der Befund, daß – trotz der geringen Zahl bekannter Nitridosilicatstrukturen – in $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ sowohl Eckenverknüpfung ($L = 1$) als auch Kantenverknüpfung ($L = 2$) zwischen Tetraedern gefunden wurde,^[6] während bei den viel zahlreicheren Oxosilicaten eine Kantenverknüpfung zwischen $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden ist (siehe Fußnote [***] auf S. 1845).

Während Oxosilicate nur Sauerstoffatome enthalten, die entweder an kein, an ein oder an zwei Siliciumatome gebunden sind ($\text{O}^{[0]}$, $\text{O}^{[1]}$, $\text{O}^{[2]}$), wurden in Nitridosilicaten neben den Spezies $\text{N}^{[1]}$ und $\text{N}^{[2]}$ auch Stickstoffatome gefunden, die an drei oder an vier Siliciumatome gebunden sind ($\text{N}^{[3]}$, $\text{N}^{[4]}$) (Schema 1, Tabelle 1). Das Histogramm der



Schema 1. Verknüpfungen der X-Anionen mit Silicium in Oxosilicaten ($\text{X} = \text{O}$) und Nitridosilicaten ($\text{X} = \text{N}$); (–): nicht beobachtet.

Abbildung 2 zeigt die Häufigkeitsverteilung der bisher bekannten Nitridosilicate bezogen auf das Vorkommen der verschiedenen $\text{X}^{[\text{CN}(\text{X/Si})]}$ -Spezies.

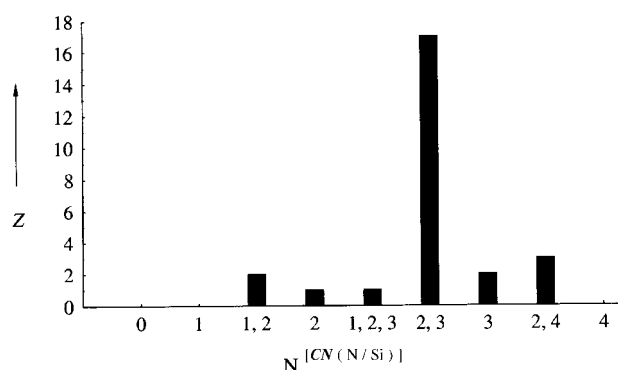


Abbildung 2. Anzahl Z der Nitridosilicat-Strukturen, in denen die verschiedenen $\text{N}^{[\text{CN}(\text{N/Si})]}$ -Spezies gefunden wurden.

Aus den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen für $\text{CN}(\text{Si/N})$, $\text{CN}(\text{N/Si})$ und L folgt, daß sich der Kondensationsgrad der $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder in den Nitridosilicaten über den Bereich 0.25 für isolierte Einfachtetraeder (bisher wohl wegen ihrer hohen formalen Ladung von -8 nicht beobachtet) und 0.75 (verwirklicht in den Tetraedergerüsten von α - und β - Si_3N_4) erstrecken kann.

Oxonitridosilicate: Von den Oxonitridosilicaten ist zu erwarten, daß sie strukturell zwischen den Oxo- und den Nitridosilicaten stehen. Das trifft für die wenigen Vertreter dieser Verbindungsgruppe, von denen genauere Strukturbestimmungen vorliegen,^[4,5] ebenso zu wie für eine Reihe weiterer Beispiele, bei denen man aus Daten von Röntgenpulverdiffraktionsmessungen auf Isotypie mit bekannten Oxosilicaten wie Ca_2SiO_4 , Åkermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) und Pseudowollastonit ($\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$) geschlossen hat.^[17] Sie enthalten $[\text{SiX}_4]$ -Tetraeder mit unterschiedlichen molaren O:N-Verhältnissen von 3:1 in $\text{LaEu}^{\text{II}}[\text{SiO}_3\text{N}]$ ^[17a] bis hin zu 1:3 in $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.^[4b]

$\text{Ce}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$

Diese außergewöhnliche, kürzlich von Köllisch und Schnick^[5] bei ca. 1500°C und Normaldruck synthetisierte und durch Einkristall-Röntgenbeugung strukturell gut untersuchte Phase enthält sowohl tetraedrisch als auch oktaedrisch koordinierte Siliciumatome. Sie ist also formal kein reines Oxonitridosilicat, doch kommt das molare Atomverhältnis $\text{Si}^{[4]}:\text{Si}^{[6]} = 14:1$ demjenigen in einem solchen sehr nahe.

Auf den ersten Blick erscheint die Existenz von $\text{Si}^{[6]}$ in dieser Phase überraschend, da sie weder stark elektronegative Kationen enthält ($\chi_{\text{Ce}} = 1.08$) noch unter hohem Druck synthetisiert wurde. Mehr noch: Obwohl die Tendenz zur Bildung von $[\text{SiX}_6]$ -Oktaedern für $\text{X} = \text{N}^{3-}$ geringer ist als für $\text{X} = \text{O}^{2-}$, sind nach der Kristallstrukturbestimmung die 14 $\text{Si}^{[4]}$ -Atome pro Formeleinheit, wahrscheinlich statistisch, von Sauerstoff- und Stickstoffatomen umgeben, während das $\text{Si}^{[6]}$ -Atom mit großer Wahrscheinlichkeit nur von Stickstoffatomen koordiniert ist. Es muß also einen besonderen Grund dafür geben, daß in $\text{Ce}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$ entgegen den Erwartungen ein Teil der

Siliciumatome, wenn auch nur ein kleiner, oktaedrisch koordiniert ist.

Einen Hinweis auf einen solchen Grund gibt die Feststellung der Autoren, daß die Struktur dieses Ceraxonitridosilicats eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Perowskit-Typ $\text{A}^{12}\text{G}^{6}\text{X}_3$ (siehe Fußnote ^[**] auf S. 1845) hat. Danach läßt sich die Struktur als eine kubische $4 \times 4 \times 4$ -Überstruktur des idealen kubischen Perowskit-Typs beschreiben, in der von den 64 G^{6} -Positionen pro Überstrukturzelle vier mit $\text{Si}^{[6]}$, 56 mit $\text{Si}^{[4]}$ und vier nicht besetzt sind, während die 64 A^{12} -Positionen alle mit Ce^{3+} -Ionen besetzt sind. Der Valenzausgleich erfolgt durch 24 O^{2-} - und 128 N^{3-} -Ionen, so daß 40 X -Positionen der Perowskit-Überstrukturzelle unbesetzt bleiben. Das Ceraxonitridosilicat ist also eine Perowskit-Variante mit geordneter Verteilung von Leerstellen, sowohl im Teilgitter der oktaedrisch koordinierten G -Kationen als auch im Anionen-Teilgitter, und mit sehr weitgehendem Ersatz dieser $\text{G}^{[6]}$ -Kationen durch $\text{Si}^{[4]}$ -Kationen. Es läßt sich also durch die Formel $\text{Ce}_{16}(\text{Si}^{[6]}\text{Si}^{[4]})_{14}(\text{O}_6\text{N}_{32}\square_{10})$ beschreiben, wobei die Koordinationszahl der Ce^{3+} -Ionen wegen der Leerstellen (\square) im Anionen-Teilgitter erheblich kleiner ist als zwölf. Der Koordinationswechsel von $\text{G}^{[6]}$ zu $\text{Si}^{[4]}$ bedingt außerdem, daß die Lagen der O^{2-} - und N^{3-} -Ionen erheblich von den X -Positionen im idealen Perowskit abweichen.

Dieser große Unterschied zwischen der Struktur der Cer-Verbindung und der des idealen Perowskit-Typs wirft natürlich die Frage auf, ob diese Verwandtschaftsbeziehungen kristallchemisch und energetisch noch relevant oder ob sie weitgehend zufälliger Natur oder gar phantasievolle, aber unrealistische Interpretation sind. Um diese Frage beantworten zu können, seien im folgenden verschiedenartige Abwandlungen des idealen Perowskit-Typs aufgeführt.

Stöchiometrische Perowskite

Ausgangspunkt bildet die ideale Perowskit-Struktur mit einer kubischen Elementarzelle ($a \approx 3.93 \text{ \AA}$) der Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ und einer Formeleinheit $\text{A}^{12}\text{G}^{6}\text{X}_3$. Sie wird meist dargestellt als ein dreidimensionales Gerüst eckenverknüpfter, regulärer Oktaeder, deren Zentren von den G -Kationen besetzt sind, während die großen A -Kationen die dodekaedrischen Zentren zwischen je acht Oktaedern besetzen.

Diese Aristotyp-Struktur kann, unter Beibehaltung der Topologie der Bindungen, nach drei Mechanismen zu Hettotyp-Strukturen^[*] mit geringerer Symmetrie im Sinne von Megaw^[18] verzerrt werden:

a) Verzerrung der $[\text{X}_6]$ -Oktaeder, b) Herausrücken der $\text{G}^{[6]}$ -Kationen aus den Oktaederzentren und c) kooperative Verkipfung der $[\text{X}_6]$ -Oktaeder um zwei-, drei-, oder vierzählige Drehachsen.

Zwei oder alle drei dieser Mechanismen können gleichzeitig auftreten, und die resultierenden Strukturen können entweder geordnet oder statisch oder dynamisch ungeordnet sein. Als Symmetrie derart verzerrter Perowskit-Strukturen

[*] Der Aristotyp eines Strukturtyps weist dessen höchstmögliche Raumgruppensymmetrie auf. Die Varianten eines Strukturtyps, die aus dem Aristotyp durch Erniedrigung seiner Symmetrie zu einer Untergruppe der Aristotyp-Symmetrie abgeleitet werden können, werden als Hettotypen bezeichnet.

kommen kubische, tetragonale, rhomboedrische und orthorhombische bis hin zu triklinen Untergruppen von $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ in Frage.^[19]

Ursache für solche Verzerrungen können Änderungen der Temperatur, des Druckes oder der Wahl der jeweiligen chemischen Spezies in den Positionen A^{12} , $\text{G}^{[6]}$ und X sein. Stöchiometrische Perowskite der allgemeinen Formeln $\text{A}^{\text{I}}\text{G}^{\text{I}}\text{X}_3^{\text{I}}$, $\text{A}^{\text{II}}\text{G}^{\text{I}}\text{X}_3^{\text{I}}$, $\text{A}^{\text{I}}\text{G}^{\text{V}}\text{X}_3^{\text{II}}$, $\text{A}^{\text{II}}\text{G}^{\text{IV}}\text{X}_3^{\text{II}}$ und $\text{A}^{\text{III}}\text{G}^{\text{III}}\text{X}_3^{\text{II}}$ sind bekannt, wobei die Kationen A und G ebenso wie die Anionen X bezüglich ihrer Größe in weiten Grenzen variieren können. Auch ThTaN_3 ,^[20] ein Nitridoperowskit der allgemeinen Formel $\text{A}^{\text{IV}}\text{G}^{\text{V}}\text{X}_3^{\text{III}}$, und die Oxonitridoperowskite $\text{LaWO}_{0.6}\text{N}_{2.4}$ und BaTaO_2N ^[21] wurden synthetisiert. Die geordnete Verteilung von zwei verschiedenen Kationen A und A' oder/und G und G' auf die A - bzw. G -Position führt häufig zu einer Vervielfachung des Volumens der Elementarzelle der idealen Perowskit-Struktur, z.B. in $(\text{CaFe})\text{Ti}_2\text{O}_6$ und in $(\text{CaCu}_3)\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ zu einer tetragonalen bzw. kubischen $2 \times 2 \times 2$ -Überstrukturzelle.^[22] Im Zusammenhang mit dem von Köllisch und Schnick beschriebenen Ceraxonitridosilicat^[5] ist erwähnenswert, daß stöchiometrische Perowskite der Zusammensetzung CaSiO_3 ^[23] und MgSiO_3 ^[24] bei hohen Drücken synthetisiert und strukturell analysiert worden sind.

Nichtstöchiometrische Perowskite (Defekt-Perowskite)

Wird die A -Position oder die G -Position oder werden gar beide, jede für sich, durch Kationen unterschiedlicher Wertigkeit besetzt, so erfolgt der Valenzausgleich über Leerstellen in der A - und/oder X -Teilstruktur, seltener in der G -Teilstruktur. So sind viele Phasen AGO_3 bekannt, bei denen das Element in der G -Position, z.B. Nb, Ta, Ti, Fe, Mn, Cr oder W, relativ leicht verschiedene Oxidationsstufen annehmen kann. In manchen Fällen ist es dann außerordentlich schwierig oder bisher nicht möglich, stöchiometrische Perowskit-Phasen AGO_3 mit solchen Kationen zu synthetisieren. In der keramischen und geowissenschaftlichen Literatur werden die Zusammensetzungen dann sehr oft als AGO_x oder A_xGO_3 angegeben, da nicht genau bekannt ist, in welcher Weise der Valenzausgleich bewirkt wird. Bei den kubischen Wolframbronzen A_xWO_3 beispielsweise kann der x -Wert bis auf $x=0$ erniedrigt werden, so daß WO_3 , ebenso wie das damit isotype ReO_3 , als ein Defekt-Perowskit mit maximaler Leerstellenkonzentration in der A -Teilstruktur angesehen werden kann. – Die G -Position kann auch mit Atomen verschiedener chemischer Elemente unterschiedlicher Wertigkeit besetzt werden, wie in $\text{Ca}_2\text{AlSiO}_{2.5}$.^[25]

Werden die G -Positionen mit kleineren Kationen, z.B. Si, besetzt, die eine starke Präferenz für tetraedrische Koordination haben, dann „verkräftet“ der Perowskit-Typ auch den Ersatz von $[\text{GO}_6]$ -Oktaedern durch $[\text{TO}_4]$ -Tetraeder. Dies geht einher mit dem Auftreten von Leerstellen in der Anionen-Teilstruktur. So lassen sich die Calciumnatrium- und Europiumnatriumsilicate $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)_3$, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SiO}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{Eu}(\text{SiO}_3)_2$ und $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SiO}_3)_3$, die als Cyclosilicate mit Ringen aus sechs bzw. zwölf $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern beschrieben wurden,^[26] als Defekt-Perowskite $[(\text{Na,Ca})_6\square_2]_{\text{A}} [(\text{Na,Ca})_2^{[6]}\text{Si}_6^{[4]}]_{\text{G}} [\text{O}_{18\square_6}]_{\text{X}}$, $[(\text{Na,Ca})_7\square]_{\text{A}} [(\text{Na,Ca})_2^{[6]}\text{Si}_6^{[4]}]_{\text{G}} [\text{O}_{18\square_6}]_{\text{X}}$ und $[(\text{Na,Eu})_7\square]_{\text{A}} [(\text{Na,Eu})_2^{[6]}\text{Si}_6^{[4]}]_{\text{G}} [\text{O}_{18\square_6}]_{\text{X}}$ mit

rhomboedrischer $2 \times 2 \times 2$ -Überstruktur bzw. $[(\text{Na,Ca})_8]_{\text{A}} [(\text{Na,Ca})_{1.92}\text{Si}_6^{[4]}\square_{0.08}]_{\text{G}} [\text{O}_{18}\square_6]_{\text{X}}$ mit kubischer $4 \times 4 \times 4$ -Überstruktur auffassen. Zu dieser homöotypen Gruppe von Silicaten gehören auch die zahlreichen Minerale der Lovozerit-Gruppe.^[27] Es ist offensichtlich, daß die von Köllisch und Schnick^[5] beschriebene Phase $[\text{Ce}_{16}]_{\text{A}} [\text{Si}^{[6]}\text{Si}_4^{[4]}\square]_{\text{G}} [\text{O}_6\text{N}_{32}\square_{10}]_{\text{X}}$ ebenfalls zu dieser Gruppe von Defekt-Perowskiten gehört.

Die hier in der Reihenfolge abnehmenden Verwandtschaftsgrades zur idealen Perowskit-Struktur beschriebenen Derivate bestätigen einerseits, daß die angegebene Deutung der Cer-Verbindung als Defekt-Perowskit^[5] berechtigt ist; andererseits läßt sich diese große Variabilität des Perowskit-Typs als Ausdruck seiner großen Stabilität ansehen. Diese Stabilität nimmt zwar mit abnehmendem Verwandtschaftsgrad ab, liefert aber offensichtlich noch immer einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zur Stabilität derart komplizierter Strukturen. Dieser Beitrag könnte der Grund dafür sein, daß $\text{Ce}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$ entgegen der Erwartung einen, wenn auch kleinen Anteil an $[\text{SiN}_6]$ -Oktaedern enthält (siehe oben).

Was macht aber den stabilisierenden Einfluß in einem derart variationsfähigen Strukturtyp wie dem der Perowskite aus? Ein Vergleich der verschiedenen Perowskit-Derivate zeigt, daß die Kationen auf den A-Positionen nicht oder höchstens sehr wenig von den hochsymmetrischen speziellen Lagen der idealen Perowskit-Struktur abweichen. Die Abweichungen der Kationenpositionen der G-Teilstruktur von den speziellen Positionen sind selbst dann noch gering, wenn ihre Koordinationszahl von sechs auf vier verringert ist. Lediglich die Anionenpositionen der X-Teilstruktur weichen zum Teil erheblich von den idealen, hochsymmetrischen Positionen ab. Das könnte versuchsweise so interpretiert werden, daß die Stabilität der Strukturen in erster Linie durch die hochsymmetrische Potentialverteilung der Kationen bestimmt wird. Die Anionen übernehmen die Funktion der Abschirmung der Kationen voneinander, wobei ihr Beitrag zur Stabilisierung auch dann noch beträchtlich ist, wenn ihre Anordnung stärker von den speziellen Lagen des idealen Perowskites abweicht.

Einen Hinweis darauf, daß diese sehr vereinfachende Interpretation sinnvoll ist, geben Untersuchungen von Vegas et al.,^[28] die mit Hilfe statistischer Analysen feststellten, daß sowohl in den Spinellen $\text{G}_2^{[6]}\text{T}^{[4]}\text{O}_4$ als auch in den Delafossiten $\text{Q}^{[2]}\text{G}^{[6]}\text{O}_2$ und Bixbyiten $\text{G}_2^{[6]}\text{O}_3$ nicht nur die Topologie der Kationen in den Oxiden derjenigen in den entsprechenden Metallen gleicht, sondern daß darüber hinaus sogar die Abstände zwischen den Kationen sehr ähnlich den Abständen in den jeweiligen Metallen sind. Ähnlich verhalten sich die Boride vom Typ AB_2 , AB_4 und AB_6 .^[29]

Ausblick

Das von Köllisch und Schnick^[5] beschriebene $\text{Ce}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$ ist kein unbedeutender Exot aus dem Raritätenkabinett der chemischen Grundlagenforschung, sondern es fordert zu Schlüssen von weitreichender kristallchemischer Bedeutung heraus. Seine hohe Leerstellenkonzentration in der Anionen-Teilstruktur läßt eine hohe Ionenleitfähigkeit erwarten. Die nahe Verwandtschaft zu anderen Defekt-Perowskiten regt zur

gezielten Synthese neuer Materialien mit interessanten elektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften an.

Wenn es auch wegen des hohen Sauerstoff-Partialdruckes an der Erdoberfläche unwahrscheinlich ist, daß Oxonitrido- oder gar Nitridosilicate als Minerale in der Erdkruste und im oberen Erdmantel vorkommen, so ist ihre Existenz in noch größerer Erdtiefe, auf Planeten und planetenähnlichen Himmelskörpern mit niedrigem Sauerstoff- aber hohem Stickstoff-Partialdruck ebenso möglich wie im interstellaren Raum. Die Entdeckung des Minerals Sinoit ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) in Meteoriten und im kosmischen Staub^[30] wäre als erstes Beispiel hierfür zu werten.

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1733–1737

Stichwörter: Cer • Festkörperstrukturen • Nichtstöchiometrische Verbindungen • Perowskit-Phasen • Silicate

- [1] D. K. Smith, A. C. Roberts, P. Bayliss, F. Liebau, *Am. Mineral.* **1998**, 83, 126–132.
- [2] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1985**.
- [3] a) F. Machatschki, *Zentralbl. Mineral. Teil 1* **1928**, 97–104; b) S. Náray-Szabó, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1930**, 9, 356–377; c) W. L. Bragg, *Z. Kristallogr.* **1930**, 74, 237–305; d) H. Strunz, *Z. Kristallogr.* **1938**, 98, 60–83; e) T. Zoltai, *Am. Mineral.* **1960**, 45, 960–973.
- [4] a) M. Woike, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1997**, 129, 312–319; b) I. Idrestedt, C. Brosset, *Acta Chem. Scand.* **1964**, 18, 1879–1886.
- [5] K. Köllisch, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 368–370; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 357–359.
- [6] a) H. Jacobs, H. Mengis, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1993**, 30, 45–53; b) M. Woike, W. Jeitschko, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 813; c) T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1037–1041; T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 1535–1538; d) T. Schlieper, W. Milius, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1380–1384; e) H. Yamane, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compd.* **1996**, 240, 33–36; f) T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 254; g) H. Huppertz, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 212–217; h) H. Huppertz, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 371–374; i) H. Huppertz, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 249–252; j) H. Huppertz, W. Schnick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1997**, 53, 1751–1753; k) H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2765–2767; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2651–2652; l) für eine kurze Übersicht siehe: W. Schnick, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 679–683.
- [7] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 5, 264–268.
- [8] Nach Lit. [2] ist der Verknüpfungstyp (linkedness) *L* eines $[\text{SiO}_4]$ -Polyeders die Anzahl der Sauerstoffatome, die es mit einem benachbarten $[\text{SiO}_4]$ -Polyeder gemeinsam hat.
- [9] A. Weiss, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, 276, 95–112.
- [10] a) G. Bissert, F. Liebau, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, 26, 233–240; b) F. Liebau, K.-F. Hesse, *Z. Kristallogr.* **1971**, 133, 213–224; c) E. Tillmanns, W. Gebert, W. H. Baur, *J. Solid State Chem.* **1973**, 7, 69–84.
- [11] F. Liebau, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1971**, 94, 239–249.
- [12] R. M. Hazen, *Science* **1996**, 272, 1769–1771.
- [13] a) X. Xue, J. F. Stebbins, M. Kanzaki, P. F. McMillan, B. Poe, *Am. Mineral.* **1991**, 76, 8–26; b) D. C. Rubie, C. R. Ross II, M. R. Carroll, S. C. Elphick, *Am. Mineral.* **1993**, 78, 574–582; c) R. J. Angel, N. L. Ross, F. Seifert, T. F. Fliervoet, *Nature* **1996**, 384, 441–444.
- [14] a) R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York **1979**; b) C. A. Angell, P. A. Cheeseman, S. Tomaddon, *Science* **1982**, 218, 885–887; c) F. Liebau, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 89, 1–7.
- [15] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751–767.
- [16] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, New York, **1960**, S. 98.
- [17] a) R. Marchand, C. R. Seances Acad. Sci. Ser. C **1976**, 283, 281–283; b) R. R. Wills, R. W. Stewart, J. A. Cunningham, J. M. Wimmer, *J.*

- Mater. Sci.* **1976**, *11*, 749–759; c) P. E. D. Morgan, P. J. Carroll, F. F. Lange, *Mater. Res. Bull.* **1977**, *12*, 251–260.
- [18] H. D. Megaw, *Crystal Structures: A Working Approach*, Saunders, Philadelphia, **1973**.
- [19] a) P. M. Woodward, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1997**, *53*, 32–43, 44–66; b) C. J. Howard, H. T. Stokes, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1998**, *54*, 782–789.
- [20] N. E. Brese, F. J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* **1995**, *120*, 378–380.
- [21] a) P. Bacher, P. Antoine, R. Marchand, P. L'Haridon, Y. Laurent, R. Roullet, *J. Solid State Chem.* **1988**, *77*, 67–71; b) F. Pors, R. Marchand, Y. Laurent, P. Bacher, G. Roullet, *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 1447–1450.
- [22] a) K. Leinenweber, J. Parise, *J. Solid State Chem.* **1995**, *114*, 277–281; b) Y. Ozaki, M. Ghedira, J. Chenavas, J. C. Joubert, M. Marezio, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 3615–3617.
- [23] a) L.-G. Liu, A. E. Ringwood, *Earth Planet. Sci. Lett.* **1975**, *28*, 209–211; b) Y. Wang, D. J. Weidner, F. Guyot, *J. Geophys. Res. B* **1996**, *101*, 661–672.
- [24] a) H. Horiuchi, E. Ito, D. J. Weidner, *Am. Mineral.* **1987**, *72*, 357–360; b) N. L. Ross, R. M. Hazen, *Phys. Chem. Miner.* **1989**, *16*, 415–420; c) S. K. Saxena, L. S. Dubrovinsky, P. Lazor, J. Hu, *Eur. J. Mineral.* **1998**, *10*, 1275–1281.
- [25] J. D. Fitz Gerald, A. E. Ringwood, *Phys. Chem. Miner.* **1991**, *18*, 40–46.
- [26] a) H. Ohsato, Y. Takéuchi, I. Maki, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1990**, *46*, 125–131; b) H. Ohsato, I. Maki, Y. Takéuchi, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1985**, *41*, 1575–1577; c) H. Jacobsen, G. Meyer, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 363; d) R. X. Fischer, E. Tillmanns, *Z. Kristallogr.* **1984**, *166*, 245–256.
- [27] Yu. A. Malinovsky, H. Burzlaff, W. Rothammel, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1993**, *49*, 158–164.
- [28] a) R. Isea, A. Vegas, A. Ramos-Gallardo, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1998**, *54*, 35–40; b) A. Ramos-Gallardo, A. Vegas, *J. Solid State Chem.* **1995**, *119*, 131–133.
- [29] a) A. Vegas, L. A. Martinez-Cruz, A. Ramos-Gallardo, A. Romero, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 574–580; b) A. Vegas, L. A. Martinez-Cruz, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 581–584.
- [30] M. Wada, A. Inoue, S. Okutani, E. Sakamoto, K. Takahashi, M. Okano, K. Izumo, T. Katou, H. Kumagal, M. Nishida, Y. Tendow, M. Shima, H. Yabuki, A. Okada, S. Yabuki, H. Nakatani, Y. Chiba, N. Tazima, S. Moriuchi, R. Sakamoto, K. Fujitaka, S. Abe, K. Aral, I. Urabe, K. Yamasaki, T. Tsujimoto, T. Yoshimoto, K. Okamoto, K. Katsurayama, I. Aoyama, F. Tohyama, *Rep. Inst. Phys. Chem. Res.* **1983**, *59*, 1–19.

Zitieren von Zeitschriften

Im Literaturverzeichnis von Beiträgen in der *Angewandten Chemie* soll der Name einer Zeitschrift nicht durch „*ibid.*“ ersetzt werden, wenn sie mehrmals hintereinander zitiert wird, da in elektronischen Datenbanken eine Suche nach „*ibid.*“ nicht sinnvoll ist und für die Zukunft geplante Hyperlinks zu zitierten Beiträgen der *Angewandten Chemie* bei der elektronischen Version der Zeitschrift nicht möglich sind, wenn die Abkürzung „*ibid.*“ verwendet wird. Deshalb sollen *immer* die nach dem Chemical Abstracts Service Source Index abgekürzten Namen einer Zeitschrift aufgeführt werden. Entsprechend sollten stets alle Autoren angegeben werden, wenn mehrere Beiträge derselben Autoren hintereinander zitiert werden. Beispiele:

- [1] a) J. Guo, K. J. Duffy, K. L. Stevens, P. I. Dalko, R. M. Roth, M. M. Hayward, Y. Kishi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 198–202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 187–190; b) M. M. Hayward, R. M. Roth, K. J. Duffy, P. I. Dalko, K. L. Stevens, J. Guo, Y. Kishi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 202–206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 190–196.
- [2] a) R. Mokaya, W. Jones, *Chem. Commun.* **1996**, 981–982; b) R. Mokaya, W. Jones, *Chem. Commun.* **1996**, 983–984.