

Die ersten Nitrid-Spinelle – neue Synthesewege für binäre Nitride der 4. Hauptgruppe**

Wolfgang Schnick*

Neben der Entdeckung neuer Elementmodifikationen^[1] wird die Synthese und Strukturaufklärung neuer binärer Verbindungen als wichtiger Meilenstein in der Chemie angesehen. Bei diesen aus zwei Elementen zusammengesetzten Verbindungen treten nämlich die strukturchemischen Eigenschaften der konstituierenden Atome und besonders ihr gegenseitiges Verhalten besonders klar zu Tage.

Bei den grundlegenden Festkörperverbindungen wie binären Oxiden oder Nitriden der Hauptgruppenelemente werden wegen ihrer begrenzten Zahl naturgemäß nur sehr selten neue Beispiele entdeckt oder zuvor unbekannte Strukturen aufgeklärt.^[2] Um so bemerkenswerter ist die Tatsache, daß kürzlich binäres Zinn(iv)-nitrid Sn_3N_4 ^[3] sowie die damit isotopen Hochdruckmodifikationen $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ ^[4] und $\gamma\text{-Ge}_3\text{N}_4$ ^[5] synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden konnten. Die drei Verbindungen kristallisieren in dem für Nitride zuvor nicht beobachteten Spinell-Typ (Abbildung 1). Obwohl es sich bei Si, Ge und Sn um drei homologe Elemente handelt und die drei Nitride isotyp sind, waren die Motivationen für diese Forschungsarbeiten und die eingeschlagenen Synthesewege sehr unterschiedlich: Siliciumnitrid ist chemisch, thermisch und mechanisch äußerst widerstandsfähig und hat deshalb als keramisches Material erhebliche Bedeutung erlangt.^[6] Dagegen wurde für die homologe Zinnverbindung eine sehr viel geringere Stabilität erwartet, bislang fehlten sogar jegliche Beweise für die Existenz von Sn_3N_4 .^[7]

Bei den aus MO_4 -Tetraedern ($\text{M}=\text{Si, Ge}$) aufgebauten Oxiden SiO_2 und GeO_2 waren unter hohem Druck stattfindende Umwandlungen bereits gut untersucht, und beide Oxide kristallisieren letztlich im Rutil-Strukturtyp. Die Umwandlung geht mit einer Erhöhung der Koordinationszahlen und der Bildung von MO_6 -Oktaedern einher. Bezuglich seiner Materialeigenschaften erlangte Stishovit – die auch natürlich vorkommende Hochdruck-Modifikation von SiO_2 – kürzlich Berühmtheit: Mikrohärte-Messungen hatten nämlich ergeben, daß es sich um das härteste Oxid und nach Diamant und kubischem Bornitrid um die dritthärdteste Substanz überhaupt handelt.^[8] Die Oxide MO_2 ($\text{T}=\text{Si, Ge, Sn, Pb}$) folgen somit der Druck-Homologen-Regel.^[9] Demnach wird in den Verbindungen der leichteren Homologen (SiO_2 , GeO_2) unter dem Einfluß von Hochdruck genau der Strukturtyp (Rutil) gebildet, der bei den schwereren (SnO_2 , PbO_2) bereits bei Normalbedingungen vorliegt.

[*] Prof. Dr. W. Schnick

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Butenandstraße 5–13 (Haus D), D-81377 München
Fax: (+49) 89-2180-7440
E-mail: wsc@cup.uni-muenchen.de

[**] Die eigenen der hier geschilderten Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Schwerpunkt-Programm „Nitridobrücke“ (Projekt SCHN 377/7) und insbesondere im Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Programm gefördert sowie durch den Fonds der Chemischen Industrie und das BMBF.

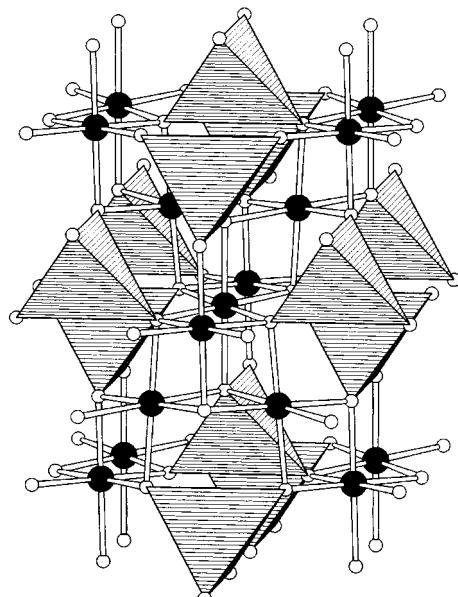


Abbildung 1. Zinn(iv)-nitrid Sn_3N_4 sowie die Hochdruckmodifikationen $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ und $\gamma\text{-Ge}_3\text{N}_4$ kristallisieren im Spinell-Strukturtyp, der bislang vor allem bei Oxiden wie MgAl_2O_4 und Fe_3O_4 gefunden wurde. Hier bilden die Anionen (weiße Kreise) eine kubisch dichte Kugelpackung, in der die Metallionen (schwarze Kugeln bzw. Zentren der als geschlossene Polyeder dargestellten Tetraeder) geordnet die Hälften der Oktaederlücken und ein Achtel der Tetraederlücken besetzen. Im Falle ionischer Verbindungen sind beim Spinell-Typ nach den Paulingschen Regeln die noch unbesetzten Lücken elektrostatisch blockiert und können nicht besetzt werden.

Wegen seiner anwendungstechnischen Bedeutung waren auch die nun angestellten Hochdruckuntersuchungen an Si_3N_4 ^[4] materialwissenschaftlich motiviert. Die Herstellung verdichteter Siliciumnitrid-Keramiken erfordert die Einwirkung hoher Temperaturen und Drücke, und es finden sich in der materialwissenschaftlichen Literatur zahllose Untersuchungen zu diesem Thema. Bislang war aber noch nicht von entsprechenden Experimenten bei Drücken oberhalb von 9 GPa berichtet worden. Für eine potentielle Hochdruckmodifikation von Si_3N_4 , das wegen seiner Härte und Stabilität schon in Form seiner unter Normaldruck zugänglichen Varianten α - und $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ als Material geschätzt wird, werden spektakuläre Materialeigenschaften und eine Härte vergleichbar mit der von Stishovit erwartet.^[4]

Die Hochdruckmodifikation $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ wurde bei 2000 K und 15 GPa in einer laserbeheizten Diamantstempelzelle aus den Elementen bzw. ausgehend von N_2 und Si_3N_4 synthetisiert.^[4] Die auf diese Weise hergestellten Probenmengen sind allerdings außerordentlich gering und reichten nur für schwungsspektroskopische und elektronenmikroskopische Untersuchungen. Die Spinell-Struktur von $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ wurde dabei aus der durch Elektronenbeugung ermittelten kubischen Metrik und den beobachteten Auslösungsbedingungen abgeleitet.^[4] Die durch Hochdruck induzierte Erhöhung der

Koordinationszahl von Si in $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ erscheint im Nachhinein plausibel, denn kurz zuvor wurde mit $\text{Ce}_{15}\text{Si}_{16}\text{O}_6\text{N}_{32}$ die erste Verbindung mit SiN_6 -Oktaedern gefunden.^[10] In der Spinell-Struktur von $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ finden sich ebenfalls SiN_6 -Oktaeder. Gemäß $(\text{Si}^{[6]})_2[\text{Si}^{[4]}\text{N}_4]$ ist jedoch ein Drittel aller Si-Atome noch immer tetraedrisch von N koordiniert, wie es auch in den ausschließlich aus SiN_4 -Tetraedern aufgebauten Modifikationen α - und $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ der Fall ist.^[7] Im Sinne von Liebau^[11] kann $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ somit als Disilicium-nitridosilicat bezeichnet werden.

Homologes $\gamma\text{-Ge}_3\text{N}_4$, das zunächst unter analogen Bedingungen (14 GPa) erhalten wurde,^[5a] konnte inzwischen in größeren Mengen (ca. 100 mg) bei 1000 bis 1200 °C und 12 GPa in einer Multianvil-Hochdruckzelle synthetisiert werden.^[5b] Rietveld-Verfeinerungen der Pulver-Röntgenbeugungsdaten bestätigten die postulierte Spinell-Struktur. Analog sollte sich nun auch $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ im präparativen Maßstab herstellen lassen, so daß Röntgenbeugungsuntersuchungen angestellt und die prognostizierten Materialeigenschaften^[4] dieser Verbindung experimentell verifiziert werden können.

Die Druck-Homologen-Regel konnte zur Vorhersage der Hochdruckmodifikationen $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ und $\gamma\text{-Ge}_3\text{N}_4$ nicht herangezogen werden, da die Existenz von Sn_3N_4 oder Pb_3N_4 mehr als zweifelhaft war und keine Strukturinformationen vorlagen. Gleichzeitig mit den Untersuchungen an $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ und $\gamma\text{-Ge}_3\text{N}_4$ gelang jedoch Jacobs et al. die Synthese und Strukturaufklärung von Sn_3N_4 .^[3] Obwohl auch eine Hochtemperatur-Hochdruck-Synthese aus den Elementen (analog der Synthese von $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ und $\gamma\text{-Ge}_3\text{N}_4$) zur Bildung von Sn_3N_4 führen könnte, wählten Jacobs et al. eine andere, weniger aufwendige Syntheseroute: Kristallines Sn_3N_4 läßt sich demnach durch Umsetzung von SnI_4 oder SnBr_4 mit KNH_2 in flüssigem NH_3 und anschließende vorsichtige thermische Nachbehandlung bei 573 K im Vakuum als Nebenprodukt erhalten. Im Unterschied zu den oben geschilderten Hochdruck-Synthesen ist die Herstellung präparativer Mengen von Sn_3N_4 nach diesem Verfahren möglich, so daß durch Pulver-Röntgenbeugungsuntersuchungen, Neutronenstreuexperimente und ^{119}Sn -Festkörper-NMR-Messungen die Spinell-Struktur von Sn_3N_4 eindeutig belegt werden konnte.^[3]

Die geschilderten Ergebnisse können als Meilenstein in der Erforschung der Hauptgruppenelementnitride gewertet werden. Noch immer offen bleibt aber die in den letzten Jahren intensiv von zahlreichen Arbeitsgruppen untersuchte Frage nach der Existenz und den Eigenschaften von Kohlenstoff(IV)-nitrid C_3N_4 . Für diese Verbindung wurde auf der Grundlage theoretischer Arbeiten eine spektakulär hohe mechanische Härte prognostiziert; diese sollte diejenige von Diamant noch übertreffen.^[12] In Ermangelung genauer Daten wurde eine Struktur analog $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ - oder Willemit-II (Zn_2SiO_4) für C_3N_4 angenommen. Eine nach den hier geschilderten Untersuchungen aber ebenso denkbare Spinell-Struktur wurde bislang bei den Untersuchungen zu C_3N_4 nicht in Erwähnung gezogen.^[4]

Es stellt sich die Frage, ob nicht die Nitride M_3N_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) bei noch höheren Drücken in eine weitere Hochdruck-Modifikation mit noch höherer Dichte umgewandelt werden, die ausschließlich höher koordinierte (>4) M-Atome enthält. Denkbar wäre hier eine zu Zr_3N_4 isotype Struktur,^[13] das in einem verzerrten Eu_3O_4 -Typ kristallisiert. Eine andere

Möglichkeit mit oktaedrischer Koordination der M-Atome wäre der Mg_3NF_3 -Typ,^[14] eine Defekt-NaCl-Strukturvariante, die auch bei dem bislang schlecht charakterisierten Nitrid W_3N_4 auftreten soll.^[15]

Die unterschiedlichen Koordinationszahlen der Si-Atome in $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ (oktaedrisch und tetraedrisch von N koordiniertes Si im molaren Verhältnis 2:1) wirken zunächst ungewöhnlich. In $\text{La}_2(\text{O}^{[4]})_2\text{O}^{[6]}$ findet sich jedoch mit tetraedrisch bzw. oktaedrisch von La koordinierten O-Atomen eine ähnliche Situation.^[16] Bei $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ und La_2O_3 deuten sich also bereits in den binären Verbindungen die Möglichkeiten für ternäre Substitutionsvarianten an, die im Falle von La_2O_3 auch tatsächlich gefunden wurden (z.B. $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ^[17] oder das im Antityp kristallisierende CaMg_2N_2 ^[18]). Es wäre also durchaus denkbar, daß entsprechende ternäre Nitride im Spinell-Typ existierten.

Ungeklärt bleibt die Frage nach der Existenz von Blei(IV)-nitrid. Da Sn_3N_4 aber bereits deutlich instabiler ist als Ge_3N_4 , werden möglicherweise bei Pb_3N_4 die präparativen Grenzen erreicht. Somit bleibt die Existenz dieses Nitrides ungewiß.

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3309–3310

Stichwörter: Festkörperstrukturen • Hauptgruppenelemente
• Nitride

- [1] a) Zur Entdeckung molekularer Kohlenstoff-Modifikationen (Fullerenen): H. W. Kroto, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 113; *Angew. Chem. Int. Engl.* **1992**, *31*, 111; b) eine neue, metastabile Comodifikation: D. P. Dinega, M. G. Bawendi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1906; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1788; c) unter Hochdruckbedingungen synthetisiertes Caesium-V: U. Schwarz, K. Takemura, M. Hanfland, K. Syassen, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 2711.
- [2] Beispiele für die Strukturaufklärung binärer Festkörperverbindungen von Hauptgruppenelementen: a) Arsen(V)-oxid: M. Jansen, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 326; *Angew. Chem. Int. Engl.* **1977**, *16*, 314; b) Phosphor(V)-nitrid: S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1938; *Angew. Chem. Int. Engl.* **1997**, *36*, 1873.
- [3] N. Scotti, W. Kockelmann, J. Senker, S. Traßel, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1435.
- [4] A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fueß, P. Kroll, R. Boehler, *Nature* **1999**, *400*, 340.
- [5] a) G. Serghiou, G. Miehe, O. Tschauner, A. Zerr, R. Boehler, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 4659; b) K. Leinenweber, M. O'Keeffe, M. Somayazulu, H. Hubert, P. F. McMillan, G. H. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3077.
- [6] H. Lange, G. Wötting, G. Winter, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1579.
- [7] W. Schnick; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 806.
- [8] J. M. Léger, J. Haines, M. Schmidt, J. P. Petit, A. S. Pereira, J. A. H. da Jornada, *Nature* **1996**, *383*, 401.
- [9] A. Neuhaus, *Chimia* **1964**, *18*, 93.
- [10] K. Köllisch, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 368; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 357.
- [11] F. Liebau, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1733.
- [12] a) A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science* **1989**, *245*, 841; b) D. M. Teter, R. J. Hemley, *Science* **1996**, *271*, 53.
- [13] a) M. Lerch, E. Füglein, J. Wrba, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 367; b) W. H. Baur, M. Lerch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1729.
- [14] S. Andersson, *J. Solid State Chem.* **1970**, *1*, 306.
- [15] F. Guenther, H. G. Schneider, *Kristallografiya* **1966**, *11*, 683.
- [16] M. O'Keeffe, *Struct. Bonding* **1989**, *71*, 161.
- [17] a) W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1948**, *1*, 265; b) W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1949**, *2*, 60.
- [18] V. Schultz-Coulon, W. Schnick, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 619.