

Binäre Stickstoffverbindungen der Hauptgruppenelemente durch Hochdrucksynthesen

Edwin Kroke*

In memoriam Holger Behrends (1975–2000)

Bei der Suche nach neuen Materialien erfordert der Einsatz von Hochdruckmethoden in der Synthese einen zusätzlichen Aufwand. Je nach angestrebtem p/T -Bereich können ganz unterschiedliche Verfahren angewendet werden. Spezielle Methoden und Apparaturen wie Stoßwellen-Technik, Diamantstempelzellen und Multianvil-Pressen, die in der Vergangenheit hauptsächlich von Geowissenschaftlern und Physikern eingesetzt wurden, werden in den letzten Jahren zunehmend auch von Synthesechemikern und Materialwissenschaftlern genutzt. Dass dabei eine Reihe faszinierender Entdeckungen gemacht wurde, wird in diesem Kurzaufsatz anhand dreier Beispiele aus dem Bereich binärer Stickstoffverbindungen gezeigt: 1) die phasenreine Herstellung und strukturelle Charakterisierung von Diazeniden, Verbindungen mit N_2^{2-} -Ionen; 2) ein bei 11 GPa und 1800 K erhaltenes Phosphor(v)-nitrid, das tetragonale PN_5 -Pyramiden als neuartiges Strukturelement enthält; 3) die Stoßwellen-Synthese von Spinell-Siliziumnitrid in makroskopischen Mengen, die den Weg für eine umfassende Charakterisierung und mögliche Anwendungen dieses neuen Hartstoffs geebnet hat.

1. Einleitung

Die mit Abstand am meisten genutzten und variierten Parameter in der präparativen Chemie sind Temperatur, Reaktionszeit und Konzentration der Reaktanten. Eine weitere wichtige Stellschraube, der Druck, wird dagegen wesentlich seltener genutzt. Hauptgrund hierfür ist sicherlich der hohe experimentelle Aufwand bei der Anwendung von

Hochdruckmethoden.^[1] Die Standardhochdrucktechnik in der präparativen Chemie basiert in erster Linie auf der Verwendung von Autoklaven und Hochdruckbomben. In den letzten Jahren wurden diese Methoden stärker etabliert, beispielsweise bei Reaktionen in überkritischen Medien.^[2] In den Geowissenschaften wurden Verfahren zur Erzeugung extrem hoher Drücke ($p > 1$ GPa) entwickelt. Gegenwärtig zeichnet sich ein zunehmender Einsatz dieser Methoden in der präparativen Anorganischen Chemie und in den Materialwissenschaften ab, wie mehrere jüngere Übersichten belegen.^[3]

In Tabelle 1 sind die derzeit gebräuchlichsten Hochdrucktechniken zusammengestellt. Man sieht, dass jede dieser Methoden ein Kompromiss ist hinsichtlich Maximaldruck, Temperatur, Probenmenge, Kosten und experimentellem Aufwand. So sind Autoklaven und Hochdruckbomben leicht zu bedienen, preisgünstig und lassen sich mit großen Probenmengen bestücken, der erreichbare p/T -Bereich ist aber recht eng begrenzt. „Große“ Pressen wie Belt- oder Multianvil-Apparaturen (Abbildung 1) sind wesentlich teurer und aufwändiger zu bedienen,^[1c,d] ermöglichen dafür aber Drücke und Temperaturen bis zu 25 GPa bzw. 3000 K und liefern Produktmengen, die eine einfache Charakterisierung mit gängigen Methoden erlauben. Noch höhere Drücke und Temperaturen sind mit laserbeheizten Diamantstempelzellen erreichbar (Abbildung 2).^[1e,f] Sie ermöglichen wegen der Transparenz der Diamantstempel In-situ-Untersuchungen an den Proben, beispielsweise durch Schwingungsspektroskopie oder Röntgenbeugung. Ein Nachteil sind die geringen Probenmengen. So kann die Elementzusammensetzung meist nur im Transmissionselektronenmikroskop durch energie-dispersive Röntgenbeugung (EDX; energy-dispersive X-ray analysis) und Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS; electron energy loss spectroscopy) abgeschätzt werden. Schock- oder Stoßwellen-Synthesen^[1g,h] lassen sich in drei Klassen einteilen: 1) Flyer-Plate- oder Impakt-Methoden, bei denen ein Projektil (Flyer) auf ein speziell präpariertes Edukt(gemisch) geschossen wird, 2) Schock-Kompaktierungen, bei denen eine Sprengladung, die in direktem Kontakt mit den zu verdichtenden Edukten steht, eine Druckwelle erzeugt und 3) Detonativsynthesen, bei denen ein Vorstufen-Sprengstoff-Gemisch in einem speziellen Behälter gezündet wird. Alle drei Verfahren bieten die Möglichkeit, größere Produktmengen zu erzeugen. Der prinzipielle

[*] Dr. E. Kroke^[+]

Technische Universität Darmstadt
FB 11, FG Disperse Feststoffe
Petersenstraße 23, 64287 Darmstadt (Deutschland)
Fax: (+49) 6151-16-6346
E-mail: kroke@hrzpub.tu-darmstadt.de

[+] Derzeitige Adresse:

Materials Department
University of California at Santa Barbara
Santa Barbara, CA 93106 (USA)
Fax: (+1) 805-893-8486

Tabelle 1. Übersicht über derzeit in der präparativen Chemie gebräuchliche Hochdruckverfahren und -apparaturen.

	Autoklaven/Hochdruckbomben	Zylinder-Stempel-Pressen	„große“ Pressen ^[a]	Schock-Synthesen ^[b]	Diamantstempelzellen
p_{\max} [GPa]	1.5	5	25 (40 ^[c])	150 ^[d]	500
T_{\max} [K]	1200 (2000 ^[e])	2000	3000	5000	7000
Probenmenge	< 1 kg (10 g) ^[f]	< 10 g ^[f,g]	0.001 – 1 g ^[g]	0.1 – 500 g ^[h]	<< 1 mg
Anschaffungskosten [€]	500 – 25 000	2500 – 75 000	50 000 – 400 000	> 25 000 ^[i]	75 000 – 150 000 ^[j]
Betriebskosten	niedrig	niedrig – moderat	hoch	moderat – sehr hoch	niedrig – moderat

[a] Beispielsweise Multianvil-Pressen. [b] Beispielsweise Flyer-Plate- oder Detonativsynthesen. [c] Bei Verwendung von Diamantwerkstoffen für die Stempel. [d] Durch Impakt-Experimente lassen sich noch wesentlich höhere Drücke erreichen, allerdings besteht kaum eine Möglichkeit, die Probe zurückzugewinnen. [e] Bei Verwendung innenbeheizter Autoklaven. [f] Je nach Druckbereich unterschiedliche Gerätetypen. [g] Probenmenge stark abhängig vom angestrebten Druckbereich. [h] Für sehr große Probenmengen (> 10 g) nehmen die Kosten überproportional zu, sodass besser mehrere Experimente nacheinander durchgeführt werden. [i] Stark abhängig von Probenmenge und Methode. [j] Einschließlich CO₂- oder YAG-Laser zum Heizen sowie Vorrichtungen zur In-situ-Temperatur- und In-situ-Druckmessung (Rubin-Fluoreszenz).

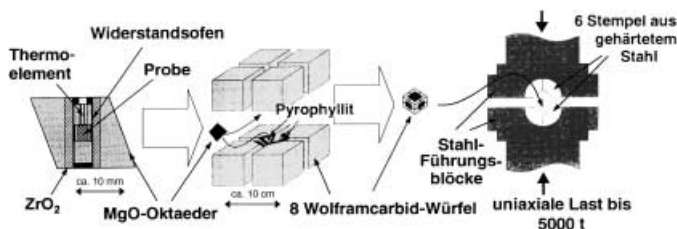


Abbildung 1. Zweistufige kubisch-oktaedrische Multianvil-Apparatur.

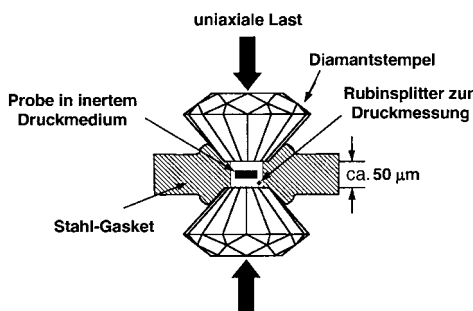


Abbildung 2. Schematischer Aufbau einer Diamantstempelzelle.

Nachteil der Stoßwellen-Methoden liegt auf der Hand: Der gewünschte p/T -Zustand kann nur für kurze Zeit (ca. 1 μ s) aufrechterhalten werden. Weitere häufig eingesetzte Apparaturen wie Bridgman- oder Belt-Pressen werden oft modifiziert und den besonderen Anforderungen angepasst. Darüber hinaus gibt es bislang selten genutzte Methoden wie Volumenschrumpfung bei der Erstarrung von Schmelzen. Für alle statischen Hochdruckverfahren gilt, dass der Maximaldruck mit zunehmender Temperatur sinkt (Festigkeitsabnahme) und mit abnehmendem Probenvolumen steigt.

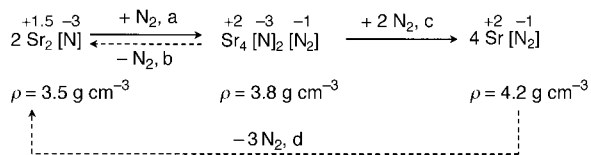
Ähnlich wie bei den Sauerstoffverbindungen hat man sich bei den Stickstoffverbindungen in den letzten Jahren auf ternäre, quaternäre und multinäre Phasen konzentriert.^[4] Dass durch Hochdruckmethoden auch noch heute neue binäre Phasen hergestellt werden können, soll im Folgenden anhand einiger Beispiele von Stickstoffverbindungen der Hauptgruppenelemente demonstriert werden.

2. Hochdrucksynthese und strukturelle Charakterisierung von Diazeniden

Sauerstoffionen wie Oxide (O²⁻), Ozonide (O₃⁻), Peroxide (O₂²⁻) und Superoxide (O₂⁻) sind schon seit langem be-

kannt;^[5] für Stickstoffverbindungen stellt sich die Frage, ob neben den Nitriden und Aziden weitere anionische Spezies – beispielsweise „Pernitride“ (N₂²⁻) – in kondensierter Phase stabil sind. Bekanntlich gibt es zahlreiche Metallkomplexe, in denen die N₂-Liganden als N₂²⁻- oder N₂⁴⁻-Ionen aufgefasst werden können.^[6] Dies trifft insbesondere für Komplexe der frühen Übergangsmetalle zu, die μ - η^1 : η^1 -verbrückende N₂-Moleküle enthalten. Darüber hinaus wurden durch Ionenimplantation in CdS erzeugte N₂²⁻-Ionen ESR-spektroskopisch nachgewiesen.^[7] Bereits 1953 wurde über die Hochdrucksynthese von BaN₂ berichtet.^[8] Salzartige Erdalkalimetallpernitride, die das N₂⁴⁻-Ion enthalten sollen, sind ebenfalls in der Literatur erwähnt.^[9] Die Existenz dieser Verbindungen wurde dabei durch Elementaranalysen, IR-Spektroskopie sowie durch den Nachweis von Hydrazin in den Hydrolyseprodukten gestützt.^[9] Die strukturelle Charakterisierung einer Verbindung mit N₂^{x-}-Ionen wurde bisher allerdings nicht beschrieben.

Die Zahl der binären Stickstoffverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle ist derzeit noch überschaubar: Für das System Sr/N wurden bis vor kurzem Sr₃N₂, Sr₈N₅ und SrN in der Literatur zwar erwähnt,^[10a] strukturell charakterisiert wurden allerdings nur das Subnitrid Sr₂N^[10b,c] und das Azid Sr(N₃)₂.^[10d] Vor diesem Hintergrund ist die Hochdrucksynthese und strukturelle Charakterisierung der „Diazenide“ SrN und SrN₂, also von Verbindungen mit N₂²⁻-Ionen, durch Kniep et al.^[11] ausgesprochen bemerkenswert (Schema 1).



Schema 1. Synthese und Zersetzung der Strontiumdiazenide SrN und SrN₂: a) 920 K, 0.04 GPa, 3 d; b) 573–673 K, 100 kPa; c) 920 K, 0.55 GPa, 3 d; d) 618–673 K, 100 kPa.

Die Synthese von phasenreinem SrN gelang ausgehend von Sr₂N bei 920 K, 0.04 GPa und einer Reaktionszeit von 72 h. Durch Druckerhöhung auf 0.55 GPa wurde unter sonst gleichen Bedingungen SrN₂ erhalten. Die Synthese wurde in einem Spezialautoklav durchgeführt, in dem ein N₂-Anfangsdruck von 0.02 bzw. 0.275 GPa herrschte.

Die Strukturen der beiden bei 20 °C und 100 kPa metastabilen Phasen SrN und SrN₂ wurden durch Röntgen- und

Neutronenbeugung an Pulvern bestimmt. SrN_2 kristallisiert isotyp zu entsprechenden Erdalkalimetallacetylenen in einer tetragonal verzerrten NaCl-Struktur (Abbildung 3, links). SrN ist als Nitrid-Diazenid ($\text{Sr}^{2+}_4[\text{N}^{3-}]_2[\text{N}_2^{2-}]$) zu beschreiben. Die Struktur lässt sich von Sr_2N (inverser CdCl_2 -Typ) durch Einbau von N_2^{2-} -Ionen in Oktaederlücken zwischen den Sr_2N -Schichten ableiten. Der N-N-Abstand der Diazenidionen entspricht mit ca. 122.5 pm dem in $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-N}_2$ -Komplexen, für die eine $\text{M}(\text{N}_2^{2-})\text{-M}$ -Einheit postuliert wurde.^[6] Ebenfalls in diesem Bereich liegen die N-N-Abstände in organischen *cis*- (124.5 pm) und *trans*-Dialkyldiazoverbindungen (122.2 pm) sowie der O-O-Abstand im Sauerstoffmolekül (120.7 pm).^[12] Ab-initio-Rechnungen für Singulett- N_2^{2-} -Ionen ergaben einen Abstand von 123.8 pm,^[13] der ebenfalls gut mit der Bindungslänge im Festkörper übereinstimmt.

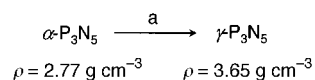
Simon et al. berichten außerdem über die Synthese von Bariumpernitrid BaN_2 ,^[14] das bei 0.56 GPa und 920 K aus den Elementen oder durch vorsichtige thermische Zersetzung von trockenem Bariumazid $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ bei 100–300 kPa und 470–530 K erhalten wurde. Die Kristallstruktur von BaN_2 wurde ebenfalls durch Röntgen- und Neutronenbeugung an Pulvern bestimmt. Während SrN_2 in der Raumgruppe $I4/mmm$ kristallisiert, wobei die N_2 -Hanteln in Richtung der *c*-Achse orientiert sind, ließen sich die Beugungsdaten für BaN_2 besser in der Raumgruppe $C2/c$ verfeinern. Hier sind die oktaedrisch koordinierten N_2 -Einheiten senkrecht zur *c*-Achse und um 90° alternierend angeordnet. Der N-N-Abstand ist mit dem von SrN_2 fast identisch. Interessanterweise zeigen Messungen der magnetischen Suszeptibilität, dass die Verbindung metallischen Charakter hat, was laut Bandstruktur-Rechnungen auf $\text{Ba}(5d)\text{-N}(2p)$ -Wechselwirkungen zurückzuführen ist.

3. Synthese von $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$ in einer Multianvil-Press: eine Verbindung mit tetragonalen PN_5 -Pyramiden

Im Unterschied zu den Diazeniden sind P/N-Phasen als kovalent aufgebaute anorganische Polymere aufzufassen. Sie ähneln den B/N- und Si/N-Verbindungen, indem sie tetraedrische EN_4 -Einheiten bilden, die zu oligomeren und polymeren Netzwerken verknüpft sind.^[15] Anders als bei Bornitrid und Siliciumnitrid erwies sich die Charakterisierung bei den

Phosphornitriden PN und P_3N_5 als ein schwieriges Unterfangen.^[16] So gelang die strukturelle Charakterisierung von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ durch Pulverdiffraktometrie unter Verwendung von Synchrotronstrahlung erst 1997, nachdem eine Syntheseroute entwickelt worden war, die zu phasenreinem Material führte.^[17] Diese Phase kristallisierte in einem neuen Strukturtyp, einem dreidimensionalen Netzwerk aus ecken- und kantenverknüpften PN_4 -Tetraedern. Zwei Fünftel der N-Atome sind durch drei und die anderen drei Fünftel durch zwei P-Atome koordiniert. Die Struktur von amorphem PN ist ebenso wie die Kristallstruktur von $\beta\text{-P}_3\text{N}_5$ (laut Hochauflösungs-TEM eine geordnete Stapelvariante von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$) noch nicht im Detail bekannt.^[15–17]

Mit der Multianvil-Technik (Abbildung 1) wurde bei 11 GPa und 1800 K eine weitere Hochdruckphase von Phosphor(v)-nitrid, das $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$, hergestellt (Schema 2).^[18] Die



Schema 2. Synthese von $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$ in einer Multianvil-Press: a) 1773 K, 11 GPa, 5 min.

Verbindung besteht zu einem Drittel aus PN_4 -Tetraedern und zu zwei Dritteln aus tetragonalen PN_5 -Pyramiden. Anders als in der α -Phase ist der größere Teil der N-Atome (vier Fünftel) dreifach durch Phosphor koordiniert, während ein Fünftel an zwei P-Atome bindet. Somit hat sich aus einer ${}^3[\text{P}_3^{[4]}\text{N}_3^{[2]}\text{N}_2^{[3]}]$ -eine ${}^3[\text{P}_4^{[4]}\text{P}_2^{[5]}\text{N}^{[2]}\text{N}_4^{[3]}]$ -Raumnetzstruktur gebildet (Abbildung 3, Mitte). Die dreifach koordinierten N-Atome sind in beiden Phasen sp^2 -hybridisiert (Winkelsumme ca. 360°), während der P-N^[2]-P-Winkel von 142–171° in $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ auf 111° in $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$ abnimmt.

Bemerkenswert an der P_3N_5 -Hochdruckphase ist die neue PN_5 -Koordinationsgeometrie. Zwar wurden verzerrte trigonale PN_5 -Bipyramiden in molekular aufgebauten Verbindungen nachgewiesen, quadratische und tetragonale PN_5 -Pyramiden waren bislang aber unbekannt.^[18] Mit der Erhöhung der mittleren Koordinationszahlen ist nach der Druck-Abstands-Regel eine Verlängerung der mittleren Bindungslängen verbunden; daneben wird eine starke Volumenabnahme von 32 % beobachtet. Eine ähnliche Erhöhung der Koordina-

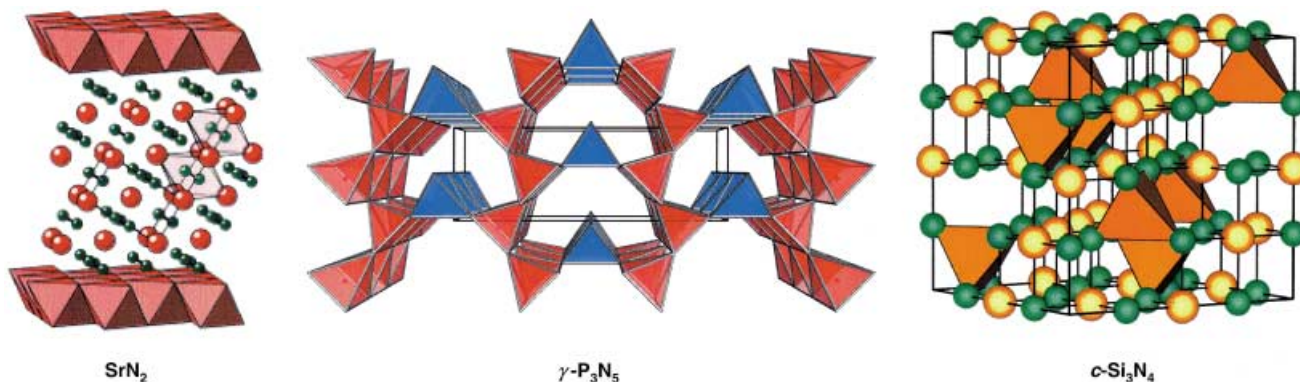


Abbildung 3. Links: Kristallstruktur von SrN_2 ;^[11] die Schichten am oberen und unteren Rand sind als $(\text{N}_2)\text{Sr}_{6/3}$ -Oktaeder wiedergegeben, dazwischen ist eine Kugel-Stab-Darstellung gewählt; rot: Sr^{2+} , grün N_2^{2-} . Mitte: dreidimensionale Raumnetzstruktur von $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$;^[18] rot: PN_5 -Pyramiden, blau: PN_4 -Tetraeder. Rechts: Si_3N_4 -Spinellstruktur;^[24a,b] grün: N; gelb: oktaedrisch koordiniertes Si; orange: SiN_4 -Tetraeder.

tionszahl, verknüpft mit einer entsprechenden Volumenabnahme, wurde auch für eine kürzlich entdeckte Hochdruckphase von Si_3N_4 ermittelt (siehe Abschnitt 4). Aus einem ${}^3[\text{Si}_3^{[4]}\text{N}_4^{[3]}]$ - bildet sich dabei bei 12 GPa und 1600 K ein ${}^3[\text{Si}_2^{[6]}\text{Si}^{[4]}\text{N}_4^{[4]}]$ -Netzwerk.

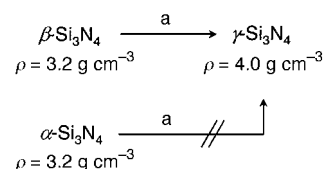
Die Hochdruckphasen von Si_3N_4 und P_3N_5 bieten sich wegen ihrer Temperaturbeständigkeit, Härte und chemischen Resistenz als neue keramische Werkstoffe an. Ähnliches gilt für verwandte ternäre und multinäre nitridische Hochdruckphasen wie die SiAlON-Spinelle^[19] und die Nitridophosphate^[20] sowie möglicherweise auch für die Nitridosilicate und Nitridoborate.

4. Spinell- Si_3N_4 durch Stoßwellen-Experimente

Bis 1999 waren sechs binäre EN_x -Phasen der schweren Elemente der vierten Hauptgruppe bekannt: α - und β - Si_3N_4 , α - und β - Ge_3N_4 sowie α - und β - $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$. Daneben wurde über einige Subnitride berichtet, die allerdings oft amorph und strukturell schlecht charakterisiert waren, aber dennoch als Funktionswerkstoffe Anwendung finden.^[21] Außerdem ist eine Vielzahl molekularer CN_x -Verbindungen bekannt.^[22] Die Existenz eines Hartstoffs mit der Summenformel C_3N_4 , also eines Kohlenstoff(iv)-nitrids, gilt trotz einiger Berichte über dessen erfolgreiche Synthese noch nicht als gesichert.^[23]

1999 wurden fast gleichzeitig drei neue nitridische Spinellphasen der Elemente Si, Ge und Sn entdeckt. Während c - Si_3N_4 (γ - Si_3N_4 , siehe Abbildung 3, rechts)^[24a,b] und c - Ge_3N_4 (γ - Ge_3N_4)^[24c,d] in Diamantstempelzellen und Multianvil-Pressen bei $p \geq 12$ GPa hergestellt wurden, gelang die Synthese der ersten binären Sn/N-Verbindung Sn_3N_4 ^[24e] bei Normaldruck. Wegen der großen Bedeutung^[25] von β -Siliciumnitrid als keramischer Werkstoff für Schneidwerkzeuge, für Maschinen- und Motorenkomponenten sowie in Elektronikbauteilen wurde der Synthese einer weiteren Si_3N_4 -Modifikation enorme Beachtung geschenkt.^[26] Mit einer etwa 25 % höheren Dichte (4.0 g cm^{-3}) als bei den vorher bekannten Modifikationen (3.2 g cm^{-3}) und einem Kompressionsmodul von etwa 310 GPa kommt diese kubische Si_3N_4 -Phase für eine Verwendung als Hartstoff in Frage. Für die weitere Untersuchung der Materialeigenschaften und für die Herstellung von Werkstoffen auf c - Si_3N_4 -Basis oder gar für die Erschließung von industriellen Anwendungen sind allerdings Synthesen in größerem Maßstab erforderlich, als dies mit Diamantstempel- oder Multianvil-Pressen möglich ist. Mit den in der Industrie zur Diamant- und c -BN-Synthese derzeit eingesetzten Apparaturen lässt sich ein Druck von etwa 6 GPa erreichen,^[27] was für die Synthese von c - Si_3N_4 nicht ausreicht. Eine Alternative zu statischen Hochdrucksynthesen sind dynamische Verfahren, welche erfolgreich für die Herstellung der Ultrahartstoffe c -BN und Diamant eingesetzt wurden.^[1,g,h]

Bereits kurz nach der erstmaligen Synthese des Spinell-Siliciumnitrids gelang Sekine et al. die Herstellung von c - Si_3N_4 in hohen Ausbeuten durch Stoßwellen-Experimente (Schema 3).^[28] Dabei wurden Submikrometer-Pulver aus reinem β - Si_3N_4 oder einer α -/ β - Si_3N_4 -Mischung mit Kupfer versetzt. Die so hergestellten und in Kupfer- oder Platinhüllen verkapselten Targets wurden dann mit Stahl- oder



Schema 3. Synthese von γ - Si_3N_4 aus β - Si_3N_4 durch Stoßwellen-Experimente: a) 3000 K, 50 GPa, 1 μs . Die Bildung aus α - Si_3N_4 unter gleichen Bedingungen gelingt nicht.

Platinprojektilen beschossen.^[28a] Durch Variieren der Projektilgeschwindigkeit zwischen 1.5 und 2.1 km s^{-1} wurden für etwa eine Mikrosekunde Drücke zwischen 12 und 115 GPa und Temperaturen über 3000 K erzeugt. Die Produkte wurden nach Entfernen des Kupfers mit HNO_3 durch Röntgenstrukturanalyse, TEM und EDX charakterisiert. Bei 50 GPa und 2400 K wurde eine maximale c - Si_3N_4 -Ausbeute von 80 % erzielt! (Bei noch höheren Drücken und Temperaturen zersetzte sich das Siliciumnitrid.) Die Korngröße des so hergestellten c - Si_3N_4 lag zwischen 10 und 50 nm. Interessanterweise wurde beobachtet, dass α - Si_3N_4 unter diesen Bedingungen nicht in die Spinell-Phase umgewandelt wird. Dies deutet auf eine diffusionslose (martensitische) Umwandlung von β - zu c - Si_3N_4 hin.

In einem weiteren Experiment der Arbeitsgruppe um Sekine^[28b] wurden dichtgesinterte β - Si_3N_4 -Scheiben ($1 \times 1.2 \times 0.3 \text{ cm}$) mit Polycarbonat-, Stahl- und Wolframprojektilen beschossen. Der für die Bildung von c - Si_3N_4 erforderliche Minimaldruck von 36 GPa war wesentlich höher als bei den statischen Experimenten, was auf die niedrige Temperatur von nur 460 K zurückzuführen ist. Eine vollständige Umwandlung in die Hochdruckphase war bei einem Maximaldruck von 150 GPa noch nicht erreicht, konnte aber für $p_{\text{max}} = 180 \text{ GPa}$ extrapoliert werden. Neuere Rechnungen für diesen Druckbereich sagen allerdings die Bildung einer weiteren Hochdruckmodifikation voraus, die der CaTi_2O_4 -Struktur ähneln und SiN_6 -Prismen sowie SiN_6 -Oktaeder enthalten soll.^[29] Jüngste Untersuchungen in einer Diamantstempelzelle zeigen, dass sich bereits bei 34 GPa und Raumtemperatur eine weitere Si_3N_4 -Phase bildet: δ - Si_3N_4 .^[30]

Durch eine sorgfältige Vorbereitung und Auswertung der Impakt-Experimente konnte die Druck/Dichte-Funktion (Hugoniot-Kurve) für Si_3N_4 ermittelt werden. Mit diesen Daten wurde mit der Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung ein Wert von etwa 300 GPa für den Kompressionsmodul errechnet. Dieses Ergebnis stimmt sowohl mit den theoretischen Voraussagen^[24a] als auch mit einer kürzlich durchgeführten statischen Kompressibilitätsmessung an c - Si_3N_4 in einer Diamantstempelzelle gut überein.^[31]

5. Fazit

Dass die Anwendung von Hochdruck sehr nützliche EN_x -Verbindungen und -Werkstoffe liefern kann, ist spätestens seit der Entwicklung der Ammoniaksynthese und der Herstellung von c -BN bekannt. Aber auch heutzutage werden mit Hochdruckverfahren interessante neue Materialien erzeugt: Kniep et al. gelang der Nachweis, dass außer den drei bekannten

homopolyatomaren Stickstoffspezies N_2 , N_3^- und N_5^+ auch N_2^{2-} -Ionen in kondensierter Phase existieren.^[11] Schnick et al. konnten demonstrieren, dass neben PN_4 -Tetraedern auch tetragonale PN_5 -Pyramiden als Struktur motive in P/N-Verbindungen auftreten.^[18] Sekine et al. haben bewiesen, dass sich dynamische Methoden zur Herstellung und Charakterisierung neuer Verbindungen eignen, die mit statischen Methoden nur in sehr geringen Mengen zugänglich sind.^[28]

Eine weitere Gruppe von EN_x -Hochdruckphasen der Hauptgruppenelemente bilden die Nitride AlN, GaN und InN mit Kochsalzstruktur.^[32] Diese Phasen sind wegen der enormen Bedeutung der entsprechenden Wurtzit-Phasen in der Halbleiterforschung interessant, und es ist erstaunlich, dass bislang wenig über diese Materialien berichtet wurde.^[32]

Natürlich sind die faszinierenden Ergebnisse, die in letzter Zeit durch Hochdruckexperimente erzielt wurden, nicht auf binäre Stickstoffverbindungen der Hauptgruppenelemente beschränkt. So gelangen vor kurzem die strukturelle Charakterisierung einer bei 3–5 GPa hergestellten graphitischen BC_2N -Modifikation^[33] und die Synthese einer diamantartigen BC_2N -Phase in einer Multianvil-Pressen bei 18 GPa und 2200 K.^[34] Diese erste kubische B/C/N-Phase ist das zweit härteste Material nach Diamant.

Bei Hochdruckexperimenten in Diamantstempelzellen erhielt man kürzlich auch für „einfache“ Verbindungen wie elementaren Stickstoff, elementaren Kohlenstoff in Form von Fullerenen oder Kohlendioxid Aufsehen erregende Ergebnisse. So gelang bei einem Druck von 140 GPa die Synthese von polymerem N_2 , das bei Normaldruck bis 100 K stabil ist.^[35] In ähnlicher Weise kann man CO_2 bei > 35 GPa und 1800 K in einen Feststoff mit Tridymit-ähnlicher SiO_2 -Struktur umwandeln, der sich bei Raumtemperatur bis zu einem Druck von 1 GPa nachweisen lässt.^[36] Fullerene lassen sich je nach p/T -Bedingungen in ein-, zwei- oder dreidimensionale (z.T. kristalline) Polymere umwandeln,^[37] die sich u.a. durch interessante magnetische Eigenschaften auszeichnen.^[38]

Die hier präsentierten Beispiele zeigen, wie nützlich Hochdruckmethoden in der präparativen Chemie sein können und dass sich der damit verbundene zusätzliche Aufwand durchaus lohnen kann. Bei einer größeren Verbreitung wird der zunehmende Einsatz von Hochdrucktechniken auch in Zukunft interessante und nützliche neue Materialien zu Tage fördern.

Der Autor dankt R. Riedel (TU Darmstadt) und F. F. Lange (UCSB) für die großzügige Förderung sowie A. Zerr (TU Darmstadt), S. Buhre (Universität Frankfurt), U. Hornemann (Freiburg), B. Poe (Universität Bayreuth) und P. McNutt (Rockland Research Inc.) für die Informationen über Anwendungen und Kosten der verschiedenen Hochdrucktechniken. Weiterhin dankt der Autor U. Schwarz, G. Auffermann und R. Kniep (MPI für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden), W. Schnick (Ludwig-Maximilians-Universität München), A. Simon (MPI für Festkörperforschung, Stuttgart) sowie P. Kroll (RWTH Aachen) für kritische Anmerkungen zum Manuskript und für die Bereitstellung unveröffentlichter Daten. Finanzielle Unterstützung gewährte die Alexander von Humboldt-Stiftung (Feodor Lynen-Stipendium), die Deutsche

Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie.

Eingegangen am 20. Juni 2001 [M1520]

- [1] Siehe z.B.: a) *Inorganic High Pressure Chemistry* (Hrsg.: R. van Eldik), Elsevier, Amsterdam, **1986**; b) J. Jurzak, B. Baranowski, *High Pressure Chemical Synthesis*, Elsevier, Amsterdam, **1989**; c) *High-Pressure Techniques in Chemistry and Physics—A Practical Approach* (Hrsg.: W. B. Holzapfel, N. S. Isaacs), Oxford University Press, Oxford, **1997**; d) D. C. Rubie, *Phase Transitions* **1999**, 68, 431–451; e) R. Boehler, *Hyperfine Interact.* **2000**, 128, 307–321; f) A. Zerr, G. Serghiou, R. Boehler in *Handbook of Ceramics and Hard Materials, Bd. 1* (Hrsg.: R. Riedel), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 41–65; g) *High-Pressure Shock Compression of Solids* (Hrsg.: J. R. Asay, M. Shahinpoor), Springer, New York, **1993**; h) R. A. Graham, *Solids under High-Pressure Shock Compression*, Springer, New York, **1993**, zit. Lit.
- [2] Siehe z.B.: a) *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids* (Hrsg.: P. G. Jessop, W. Leitner), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; b) W. H. Hauthal, *Chemosphere* **2001**, 43, 123–135; c) S. L. Wells, J. DeSimone, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 534–544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 518–527; d) „Supercritical Fluids: Fundamentals and Applications“: *NATO ASI Ser. Ser. E* **2000**, 366; e) D. Bröll, C. Kaul, A. Krämer, P. Krammer, T. Richter, M. Jung, H. Vogel, P. Zehner, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3180–3196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2999–3014.
- [3] a) J. S. Schilling, *J. Phys. Chem. Solids* **1998**, 59, 553–568; b) J. S. Schilling, *Hyperfine Interact.* **2000**, 128, 3–27; c) P. F. McMillan, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, 4, 171–178; d) J. V. Badding, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, 28, 631–658; e) R. J. Hemley, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2000**, 51, 763–800.
- [4] a) R. Kniep, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 185–191; b) R. Niewa, F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2733–2752; c) D. H. Gregory, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 259–270.
- [5] Übersicht: W. Hesse, M. Jansen, W. Schnick, *Prog. Solid State Chem.* **1989**, 19, 47–110.
- [6] Übersicht: M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200–202, 379–409.
- [7] Y. Shiraki, T. Shimada, K. F. Komatsubara, *J. Appl. Phys.* **1972**, 43, 710–718.
- [8] a) S. M. Ariya, E. A. Prokofyeva, *Sb. Statei Obshch. Khim.* **1953**, 1, 9–18 (*Chem. Zentralbl.* **1956**, 14290); b) S. M. Ariya, E. A. Prokofyeva, *Zh. Obshch. Khim.* **1955**, 25, 849–851; *J. Gen. Chem.* **1955**, 25, 813–815.
- [9] a) K.-H. Linke, K. Schrödter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 413, 165–170; b) S. Salot, J. C. Warf, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1776–1778, zit. Lit.
- [10] a) D. H. Gregory, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 301–345; b) J. Gaude, P. L'Hardion, Y. Laurent, J. Lang, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1972**, 95, 56–60; c) N. E. Brese, M. O'Keeffe, *J. Solid State Chem.* **1990**, 87, 134–140; d) H. Kirschner, G. Kelz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 494, 203–206.
- [11] G. Auffermann, Yu. Prots, R. Kniep, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 565–567; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 547–548.
- [12] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79. Aufl., CRC, Boca Raton, **1998**, S. 9–21.
- [13] a) P. Kroll, RWTH Aachen, persönliche Mitteilung: QCISD-6-311 + G*-Rechnungen für Singulett- N_2^{2-} ; b) eine Literaturrecherche ergab, dass offenbar noch keine theoretischen Arbeiten über das N_2^{2-} -Ion veröffentlicht wurden. Dies ist angesichts der Bedeutung von Stickstoffverbindungen und des zu N_2^{2-} isoelektronischen Disauerstoffs in der Atmosphärenchemie erstaunlich.
- [14] G. V. Vajenine, G. Auffermann, Yu. Prots, W. Schnelle, R. K. Kremer, A. Simon, R. Kniep, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4866–4870.
- [15] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 846–858; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 806–818.
- [16] a) O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 177–178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 170–171; b) K. Seppelt, *Chemtracts: Inorg. Chem.* **1998**, 11, 314–318.
- [17] a) S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1938–1940; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1873–1875; b) S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 620–628.

- [18] K. Landskron, H. Huppertz, J. Senker, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2713–2716; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2643–2645.
- [19] M. Schwarz, B. Poe, A. Zerr, E. Kroke, R. Riedel, I.-W. Chen, *Angew. Chem.*, angenommen.
- [20] a) K. Landskron, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2001**, *156*, 390–393; b) K. Landskron, E. Irran, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 248–253.
- [21] a) Si/N: O. N. Carlson, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1990**, *11*, 569–73, zit. Lit.; b) Ge/N: A. R. Zanatta, R. Landers, S. G. C. de Castro, G. G. Kleiman, I. Chambouleyron, *AIP Conf. Proc.* **1996**, *378*, 305–309; c) Sn/N: B. J. Neudecker, R. A. Zuhr, *Proc. Electrochem. Soc.* **1999**, 99-24, 295–304; d) Pb/N: M. Strammiller, J. E. Abel, J. V. R. Kaufman, *Nature* **1960**, *185*, 456–458.
- [22] Übersichten: a) E. Fischer, *Z. Chem.* **1968**, *8*, 280–291; b) N. S. Zerfirov, D. I. Makhon'kov, *Russ. Chem. Rev.* **1980**, *49*, 337–356; c) R. P. Subrayan, P. G. Rasmussen, *Trends Polym. Sci.* **1995**, *5*, 165–172.
- [23] Neuere Übersichten: a) T. Malkow, *Mater. Sci. Eng. A* **2001**, *302*, 311–324; b) S. Matsumoto, E.-Q. Xie, F. Izumi, *Diamond Relat. Mater.* **1999**, *8*, 1175–1182; Erratum: S. Matsumoto, E.-Q. Xie, F. Izumi, *Diamond Relat. Mater.* **2000**, *9*, 94–95; c) L. R. Shaginyan, *Powder Metall. Met. Ceram.* **1999**, *37*, 648–658; d) V. J. Badding, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 877–886; e) S. Muhl, J. M. Méndez, *Diamond Relat. Mater.* **1999**, *8*, 1809–1830.
- [24] c-Si₃N₄: a) A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fueß, P. Kroll, R. Boehler, *Nature* **1999**, *400*, 340–343; b) M. Schwarz, G. Miehe, A. Zerr, E. Kroke, B. T. Poe, H. Fuess, R. Riedel, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 883–887; c-Ge₃N₄: c) G. Serghiou, G. Miehe, O. Tschauner, A. Zerr, R. Boehler, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 4659–4661; d) K. Leinenweber, M. O'Keeffe, M. Somayazulu, H. Hubert, P. F. McMillan, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3076–3078; Sn₃N₄: e) N. Scotti, W. Kockelmann, J. Senker, S. Traßel, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1435–1439.
- [25] Übersicht: F. L. Riley, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 245–265.
- [26] Siehe z. B.: a) R. J. Brook, *Nature* **1999**, *400*, 312–313; b) W. Schnick, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3511–3512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3309–3310; c) A. Rosenflanz, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2000**, *4*, 453–459.
- [27] I. Sigalas, De Beers Industrial Diamonds, Südafrika, persönliche Mitteilung.
- [28] a) T. Sekine, H. He, T. Kobayashi, M. Zhang, F. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 3706–3708; b) H. He, T. Sekine, T. Kobayashi, H. Hirotsaki, I. Suzuki, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 11412–11417.
- [29] P. Kroll, J. von Appen, *Phys. Status Solidi B* **2001**, *226*, R6–R7.
- [30] A. Zerr, *Phys. Status Solidi B* **2001**, *227*, R4–R6.
- [31] A. Zerr, M. Kempf, M. Schwarz, E. Kroke, M. Göken, R. Boehler, R. Riedel, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [32] G. J. Ackland, *Rep. Prog. Phys.* **2001**, *64*, 483–516, zit. Lit.
- [33] J. P. Nicolich, F. Hofer, G. Brey, R. Riedel, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *84*, 279–282.
- [34] V. L. Solozhenko, D. Andrault, G. Fiquet, M. Mezouar, D. C. Rubie, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1385–1387.
- [35] M. I. Eremets, R. J. Hemley, H. Mao, E. Gregoryanz, *Nature* **2001**, *411*, 170–174.
- [36] a) V. Iota, C. S. Yoo, H. Cynn, *Science* **1999**, *283*, 1510–1513; b) V. Iota, C. S. Yoo, *Phys. Status Solidi B* **2001**, *223*, 427–433.
- [37] B. Sundqvist, *Adv. Phys.* **1999**, *48*, 1–134.
- [38] T. L. Makarova, B. Sundqvist, R. Höhne, P. Esquinazi, Y. Kopelevich, P. Scharff, V. A. Davydov, L. S. Kashevarova, A. V. Rakhmanina, *Nature* **2001**, *413*, 716–718.