

Abfangen und Einspeisen von Energie in Farbstoff-Zeolith-Nanoantennen**

Huub Maas und Gion Calzaferri*

Die Lichtsammel­einheit der grünen Pflanzen ist eine supramolekulare Maschine, die Lichtenergie für die Photosynthese einfängt. Diese photonische Antenne hat zu vielen Studien und zum Versuch der Nachahmung angeregt. Für die Herstellung von photonischen Antennen wurden dabei unterschiedliche Ansätze entwickelt.^[1–5] Unsere Arbeitsgruppe konnte ausgehend von Wirt-Gast-Systemen erstaunliche Ergebnisse erzielen,^[6–10] wobei als Wirtverbindung Zeolith L eingesetzt wurde, ein Material mit eindimensionalen Kanälen entlang der Kristallachse, das hexagonale Kristalle bildet.^[11–13] Als Gastmoleküle verwendeten wir eine breite Palette von kräftig fluoreszierenden Farbstoffen. Aufgrund ihrer Größe und Form können die Farbstoffe zwar durch die freie Öffnung der Zeolithkanäle gelangen, im Innern jedoch keine Dimere bilden. Auf diese Weise entstehen hochorganisierte Systeme aus monomeren hochkonzentrierten Farbstoffen. Der Abstand zwischen zwei Farbstoffmolekülen hat die Größenordnung des Förster-Radius für die Energieübertragung,^[14] was einen raschen strahlungslosen Energietransport in solchen farbstoffbeladenen Zeolithkristallen ermöglicht. Wir stellten photonische Antennen mit zwei^[7] (siehe Abbildung 1 A) und drei^[9] Farbstoffen her sowie inverse Antennen, bei denen die Donormoleküle an beiden Enden der Kristalle angeordnet sind und die Acceptor­moleküle in der Mitte.^[15]

Die bisher beschriebenen Systeme können Energie strahlungslos innerhalb der Zeolithkristalle transportieren. Zur Nachahmung der natürlichen Lichtsammel­einheiten und für eine Reihe von technischen Anwendungen ist es wünschenswert, die Energie außerhalb des Kristalls einzufangen oder sie von außen einzuspeisen. Wir schlagen hierfür die Verwendung von zapfenförmigen Molekülen vor (Abbildung 1 B).^[6, 16] Diese bestehen aus einem Kopf, der zu groß ist um in freie Öffnung des Zeolithkanals einzudringen, und einem Label, der in den Kanal hineinragt. Kopf und Label sind über einen flexiblen Spacer miteinander verbunden. Wir zeigen hier erstmals, dass solche zapfenförmigen Moleküle auf der Oberfläche von farbstoffbeladenen Zeolith-L-Kristallen elektronische Anregungsenergie aus dem Innern abfangen oder, in einer inversen Anordnung, ins Innere einspeisen können.

Das Verhältnis von innerer zu äußerer Oberfläche der Zeolith-L-Kristalle ist proportional zum Verhältnis der Zahl der Moleküle, die im Kristallinnern und als Monoschicht auf der äußeren Oberfläche adsorbiert werden kann. Durch Verwendung kleiner Zeolithkristalle kann dieses Verhältnis

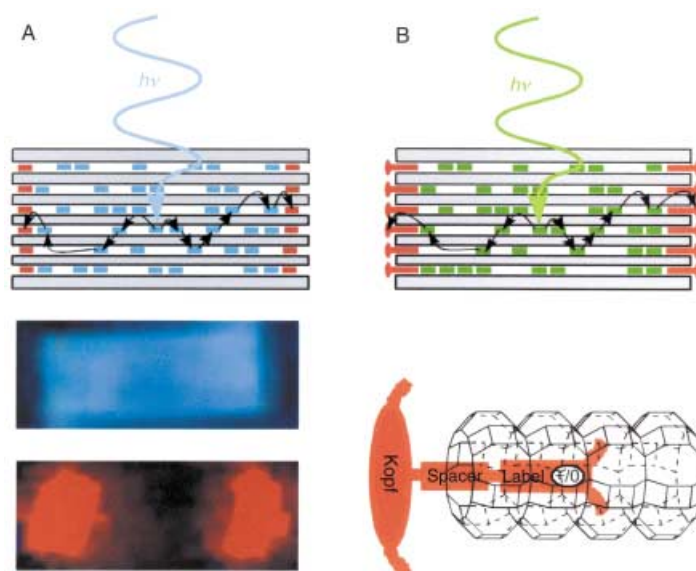


Abbildung 1. Farbstoff-Zeolith-L-Antennen: A) Blau lumineszierende Donormoleküle im Innern des Zeoliths übertragen elektronische Anregungsenergie auf rot emittierende Acceptor­moleküle an den beiden Enden der zylinderförmigen Kristalle. B) Antennensystem mit zapfenförmigen Molekülen als externe Fänger. Der Zapfen am Ausgang eines Zeolith-L-Kanals (vergrößert dargestellt) besteht aus einem Kopf, einem Spacer und einem Label.

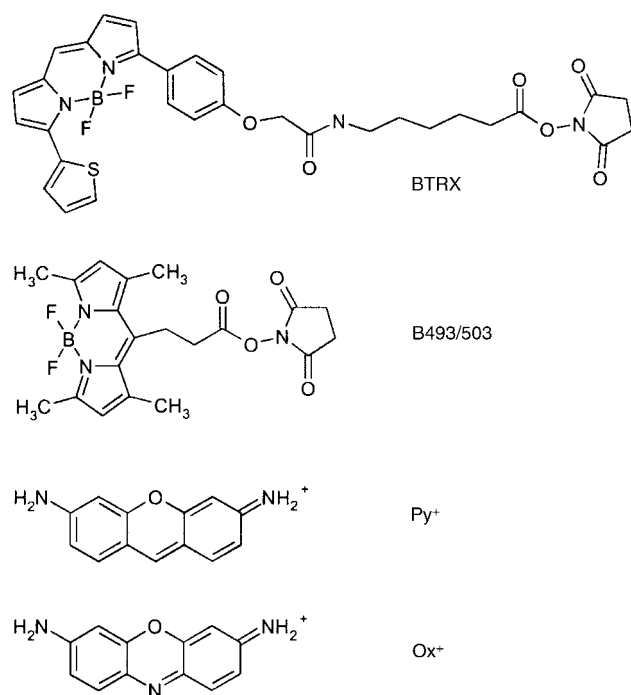
klein gehalten werden; die Synthese von etwa 30 nm großen Zeolith-L-Kristallen wurde beschrieben.^[7, 17] Die große äußere Oberfläche dieser Nanokristalle macht sie zu guten Wirtmaterialien für Studien zur Energieübertragung aus dem Kristallinnern nach außen und umgekehrt.

Wegen der zylinderförmigen Morphologie der Zeolithkristalle liegen zwei Arten von äußerer Oberfläche vor: Mantelfläche und Deckfläche(n). Die Kanalöffnungen befinden sich ausschließlich auf den Deckflächen; die gekrümmte Mantelfläche weist keine Öffnungen auf. Dies hat eine unterschiedliche Adsorptionsaffinität der beiden Oberflächenarten zur Folge.

Die von uns als Zapfen verwendeten Farbstoffmoleküle BTRX und B493/503 sind in Schema 1 gezeigt. Ihr Kopf besteht aus einem BODIPY-Fluorophor, als Label wurde eine Succinimidylester-Gruppe angebracht,^[18] die ihm polare Eigenschaften verleiht. Es ist bekannt, dass Keto-Gruppen mit Adsorptionsstellen innerhalb der Zeolithkanäle spezifisch wechselwirken. BTRX und B493/503 sind trotz ihrer polaren Gruppen in apolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan etwas löslich. Wird eine Suspension von Nanokristallen im gleichen Lösungsmittel zu einer verdünnten Farbstofflösung gegeben, so extrahiert die polare Zeolithoberfläche die Farbstoffmoleküle aus der Lösung. Entsprechend dem Adsorptionsgleichgewicht werden die bevorzugten Adsorptionsstellen von den Molekülen besetzt. Wegen der unterschiedlichen Adsorptionsaffinitäten von Mantel- und Deckflächen werden diese im Gleichgewicht unterschiedlich belegt. Bei zu hoher Farbstoffkonzentration entstehen auf der Kristalloberfläche Aggregate, die zu einer erheblichen Fluoreszenzlöschung führen.^[19] Daher ist es notwendig, die Farbstoffmengen genau zu kontrollieren, sodass nur Monomere auf der Oberfläche adsorbiert werden.

[*] Prof. Dr. G. Calzaferri, Dipl.-Chem. H. Maas
Departement für Chemie und Biochemie
Universität Bern
Freiestrasse 3, 3012 Bern (Schweiz)
Fax: (+41) 31-631-3994
E-mail: Gion.Calzaferri@iac.unibe.ch

[**] Diese Arbeit ist Teil des Projekts NFP 47 (4047-057481) des Schweizerischen Nationalfonds. Wir danken René Bühler für die Synthese der Zeolith-L-Nanokristalle.



Schema 1. Verwendete Farbstoffe: BODIPY TR-X SE (BTRX), BODIPY 493/503 SE (B493/503), Pyronin⁺ (Py⁺) und Oxonin⁺ (Ox⁺).

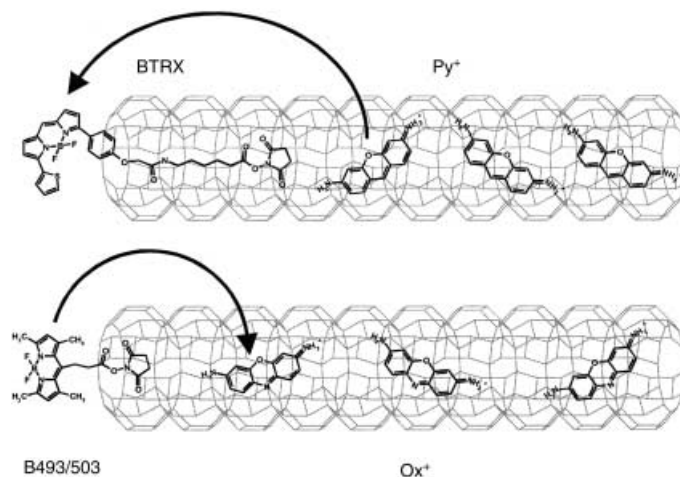


Abbildung 2. Oben: Py⁺-gefüllte Zeolith-L-Kanäle; die Kanalenden sind mit BTRX-Zapfen zum externen Abfangen elektronischer Anregungsenergie modifiziert. Unten: Ox⁺-gefüllte Zeolith-L-Kanäle; die Kanalenden sind mit B493/503-Zapfen zum Einspeisen elektronischer Anregungsenergie modifiziert.

Folge der Energieübertragung von elektronisch angeregten Py⁺-Molekülen im Innern der Kristalle auf die BTRX-Moleküle auf der äußeren Oberfläche (Abbildung 2, oben).

Mit den beiden in Abbildung 2 gezeigten Systemen wurden Energieübertragungsexperimente durchgeführt. Das Py⁺/BTRX-System wurde zur Untersuchung der Energieübertragung von Py⁺-Molekülen im Innern der Kanäle auf die BTRX-Zapfen eingesetzt, das Ox⁺/B493/503-System für den inversen Prozess, d.h. die Energieübertragung von B493/503-Zapfen auf Ox⁺-Moleküle im Innern der Kanäle. In beiden Fällen wurde mit etwa 30 nm großen Zeolith-L-Kristallen gearbeitet.

Abbildung 3 A zeigt die optischen Eigenschaften der Py⁺-beladenen und BTRX-modifizierten Nanokristalle. Die spektrale Überlappung des Py⁺-Fluoreszenz- und des BTRX-Anregungsspektrums ist gut – eine Voraussetzung für eine effektive Energieübertragung. Py⁺-Zeolith-L-Kristalle mit unterschiedlicher Beladung p_{Py} wurden mit zwei BTRX-Zapfen pro Kanal belegt. Py⁺ wurde bei 22000 cm⁻¹ selektiv angeregt. Abbildung 3 B zeigt die entsprechenden Fluoreszenzspektren bei unterschiedlichen Py⁺-Beladungen. Die spezifische elektronische Anregung von Py⁺ führt zu einer BTRX-Emission bei etwa 16000 cm⁻¹. Diese Emission ist eine

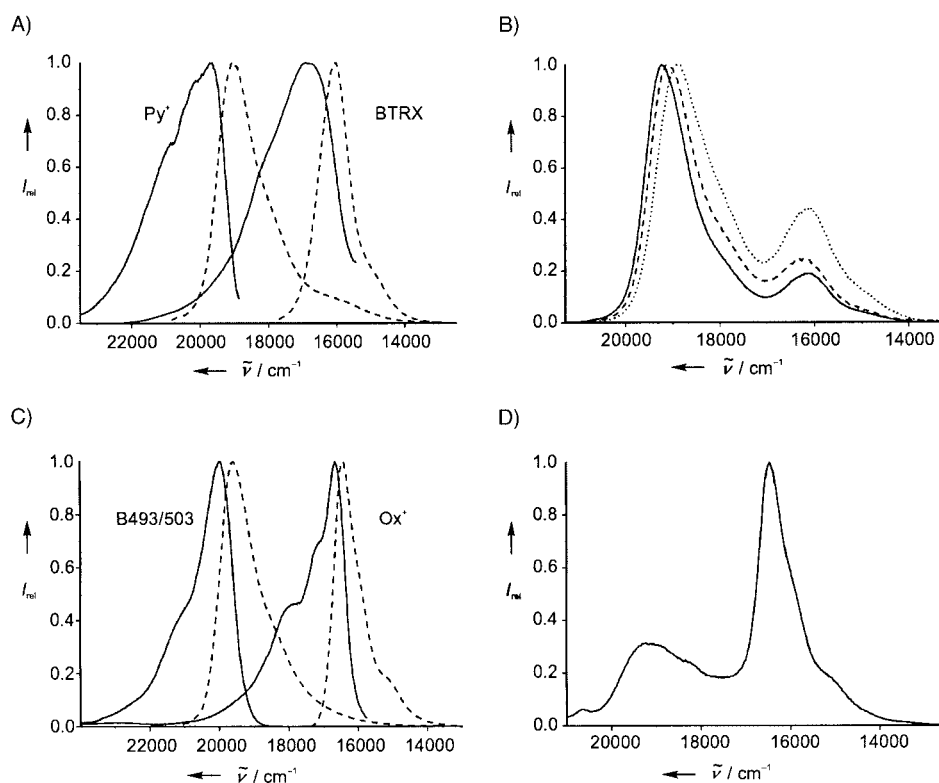


Abbildung 3. A) Fluoreszenz- (---) und Anregungsspektren (—) von Py⁺ im Innern und von BTRX auf der äußeren Oberfläche von Zeolith-L-Nanokristallen; $\epsilon_{Py^+}(\lambda_{max}) \approx 83\,200\text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$, $\epsilon_{BTRX}(\lambda_{max}) \approx 68\,000\text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$; $J_{Py^+,BTRX} = 3 \times 10^{-10}\text{ cm}^3\text{M}^{-1}$, $p_{Py} = 0.06$; BTRX-modifizierte Kristalle sind mit zwei Molekülen pro Kanal belegt. —: $p_{Py} = 0.02$, ---: $p_{Py} = 0.06$, ----: $p_{Py} = 0.10$. C) Fluoreszenz- (---) und Anregungsspektren (—) von Ox⁺ im Innern und B493/503 auf der äußeren Oberfläche von Zeolith-L-Nanokristallen; $\epsilon_{Ox^+}(\lambda_{max}) \approx 84\,100\text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$, $\epsilon_{B493/503}(\lambda_{max}) \approx 84\,000\text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$; $J_{B493/503-Ox^+} = 1.5 \times 10^{-10}\text{ cm}^3\text{M}^{-1}$, $p_{Ox} = 0.008$; B493/503-modifizierte Kristalle sind mit einem Molekül pro Kanal belegt. D) Fluoreszenzspektrum für Ox⁺-Zeolith-L-Nanokristalle, modifiziert mit einem Molekül B493/503 pro Kanal. Sämtliche Spektren sind auf $I_{max} = 1$ normiert.

Das punktiert dargestellte Spektrum in Abbildung 3B stammt von einer Probe, die die doppelte Menge Py^+ -Moleküle im Innern als BTRX-Moleküle auf der äußeren Oberflächen aufweist. Eine Zunahme der Donorkonzentration hat nicht nur eine Verkleinerung des mittleren Donor-Donor-Abstands zur Folge, sondern auch eine Verkleinerung des mittleren Donor-Acceptor-Abstands. Mit steigender Donorkonzentration sollte daher die Energieübertragung von Innen nach Außen effektiver werden, was auch tatsächlich beobachtet wird (Abbildung 3B). Die bathochrome Verschiebung der Py^+ -Fluoreszenzbande führen wir auf eine Eigenabsorption und Re-Emission zurück.^[8]

Der zum Abfangen inverse Prozess ist die Einspeisung elektronischer Anregungsenergie. Hierfür benötigt man ein Material wie das von uns verwendete B493/503-modifizierte Ox^+ -Zeolith-L-System mit zapfenförmigen Donormolekülen an den Kanalausgängen und Acceptormolekülen im Innern (Abbildung 2, unten). Sowohl die ausschließlich Ox^+ -haltigen als auch die B493/503-modifizierten Nanokristalle wurden charakterisiert (Abbildung 3C). Man beobachtet auch hier eine gute spektrale Überlappung des B493/503-Emissions- und des Ox^+ -Anregungsspektrums. Die B493/503-Zapfen können bei $21\,740\text{ cm}^{-1}$ selektiv angeregt werden. Die Ox^+ -Zeolith-L-Kristalle wurden mit einem Molekül B493/503 pro Kanal modifiziert. Es wurde eine niedrige Ox^+ -Belegung von 0.008 gewählt, sodass 3.5-mal mehr Donor- als Acceptormoleküle vorlagen. Nach spezifischer Anregung der B493/503-Zapfen bei $21\,740\text{ cm}^{-1}$ wurde das in Abbildung 3D gezeigte Lumineszenzspektrum erhalten. Das Spektrum belegt eine beachtliche Energieübertragung von den B493/503-Zapfen auf die Ox^+ -Moleküle. Die Lumineszenzbande bei $16\,000\text{ cm}^{-1}$ entsteht infolge der Energieeinspeisung vom B493/503-Zapfen auf Ox^+ , die deutlich effizienter ist als das Energieabfangen von elektronisch angeregtem Py^+ durch BTRX. Die Länge des BTRX-Schwanzes beträgt 1.8 nm , die des B493/503-Schwanzes 0.9 nm . Der kürzere Schwanz des B493/503-Moleküls sorgt für kürzere Donor-Acceptor-Abstände R_{DA} . Da die Förster-Energieübertragungsgeschwindigkeit mit R_{DA}^{-6} abfällt, dürfte der kürzere Abstand der Hauptgrund für die höhere Übertragungseffizienz sein.

Um die Anordnung der einzelnen Farbstoffmoleküle mit optischer Mikroskopie zu untersuchen, verwendeten wir $2\text{ }\mu\text{m}$ lange Kristalle, da solche Studien mit Nanokristallen derzeit technisch nicht möglich sind. Ziel war es, die bevorzugten Adsorptionsstellen für zapfenförmige Moleküle auf Zeolithen zu untersuchen. Die mit zwei BTRX-Molekülen pro Kanal modifizierten Py^+ -Zeolith-L-Kristalle lieferten die in Abbildung 4 gezeigten fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen. Die Zeolithkristalle wurden nur kurz der Py^+ -Lösung ausgesetzt, sodass die Py^+ -Moleküle keine Gelegenheit hatten, tief in die Kanäle einzudringen. Aus diesem Grund erscheint der mittlere Bereich der Kristalle dunkel.

Die Aufnahmen 1 und 2 zeigen die Emission nach spezifischer BTRX-Anregung von zwei orthogonal liegenden Kristallen; Pfeile markieren die Polarisation des durchgelassenen Lichts. Man erkennt deutlich, dass nur die beiden Zylinderenden von den zapfenförmigen Molekülen belegt sind und die BTRX-Emission senkrecht zur Kristallachse polarisiert ist. Das $\text{S}_0 \leftarrow \text{S}_1$ -Übergangsdipolmoment des

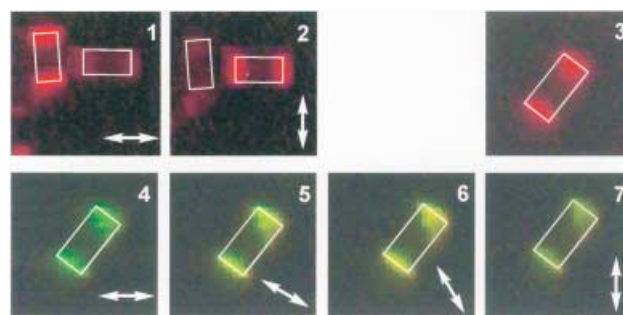


Abbildung 4. Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von $2\text{ }\mu\text{m}$ langen Py^+ -Zeolith-L-Kristallen, modifiziert mit zwei BTRX-Molekülen pro Kanal. Die weißen Rechtecke markieren die Zeolithkristalle, die Doppelpfeile die Durchlassrichtung des Polarisators. 1, 2) Aufnahmen von BTRX-modifizierten Zeolithen unter Verwendung eines Polarisators nach Anregung bei $545\text{--}580\text{ nm}$ und Detektion mit einem 610-nm -Kantenfilter; 3) Aufnahme eines Kristalls ohne Polarisator; 4–7) Aufnahmen desselben Kristalls wie in 3 nach Anregung bei $470\text{--}490\text{ nm}$ mit einem 515-nm -Kantenfilter bei unterschiedlicher Polarisation.

BODIPY-Fluorophors liegt entlang der Achse des Chromophors.^[20] Molekülorbitalrechnungen zeigen, dass das $\text{S}_0 \leftarrow \text{S}_1$ -Übergangsdipolmoment von BTRX ähnlich polarisiert ist.^[10c, 21] Wenn die BTRX-Moleküle mit ihrem Schwanzteil in die Kanäle eindringen, sollte aufgrund ihrer Form die Emission senkrecht zur Kristallachse von Zeolith L polarisiert sein.

Die Aufnahmen 3–7 in Abbildung 4 wurden jeweils mit dem selben Kristall angefertigt. Die Aufnahme 3 zeigt die Emission nach BTRX-Anregung. Die Aufnahmen 4–7 wurden nach Py^+ -Anregung angefertigt. Die Farbe des emittierten Lichts ändert sich deutlich mit der Polarisation. Je nach Polarisation dominiert eine grüne bis gelbe Lumineszenz. Die gelbe Farbe entsteht aus der Überlagerung von grün (Py^+) und rot (BTRX). Je nach Orientierung sollten die Py^+ - und BTRX-Moleküle in Abhängigkeit von der Polarisation unterschiedlich zur Lumineszenzfarbe beitragen. Bei Polarisation senkrecht zur Kristallachse (wie bei Aufnahme 5 ungefähr der Fall) erreicht der Beitrag der roten BTRX-Emission ein Maximum, weshalb der Kristall gelb erscheint.

Wir haben gezeigt, dass durch zapfenförmige Moleküle, die an den Deckflächen der Zeolith-L-Zylinder angebracht sind, elektronische Anregungsenergie außerhalb der Nanoantennen abgefangen oder von Außen nach Innen eingespeist werden kann. Dies eröffnet einen Zugang zur Nachahmung des natürlichen Photosynthese-Apparats, zu supramolekularen Nanosonden sowie farbstoffsensibilisierten Solarzellen oder Leuchtdioden.^[16]

Experimentelles

Chemisch reine Zeolith-L-Materialien wurden wie in Lit. [7] beschrieben synthetisiert und charakterisiert. Kaliumzeolith-L-Kristalle wurden 1 h in einem pH-6-Puffer vorbehandelt und dreimal mit Wasser (bidest.) gewaschen. Py^+ und Ox^+ wurden nach Lit. [10b] synthetisiert und gereinigt. BTRX (BODIPY TR-X SE) und B493/503 (BODIPY 493/503 SE) wurden von der Firma Molecular Probes bezogen. Py^+ - und Ox^+ -Moleküle wurden durch Ionenaustausch aus Wasser in Zeolith L eingebaut. Eine wässrige Zeolith-L-Suspension wurde 20 min in einem Ultraschallbad behandelt und anschließend zu einer wässrigen Lösung gegeben, die die benötigte Farbstoffmenge enthielt. Die Mischung wurde 1 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden die farbstoffbeladenen Kristalle zweimal mit MeOH

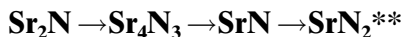
unter Ultraschall (15 min) gewaschen, um Farbstoff quantitativ von der Oberfläche zu entfernen. Zur Adsorption von BTRX und B493/503 wurden die Zeolith-L-Kristalle in Cyclohexan suspendiert und 20 min im Ultraschallbad behandelt. Die Suspension wurde mit einer Farbstofflösung in Cyclohexan versetzt und 30 min im Ultraschallbad behandelt. Eine Verarmung an kationischen Farbstoffmolekülen im Innern des Zeoliths wurde bei Adsorption von BTRX und B493/503 nicht festgestellt. Für die Fluoreszenzmessungen wurden Proben dieses Materials auf ein rundes Quarzplättchen (16 mm Durchmesser) gegeben. Die Messungen erfolgten am gleichen Tag wie die Herstellung der Proben.

Fluoreszenz- und Anregungsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-LS-50B-Spektrometer unter Verwendung geeigneter Kantenfilter durchgeführt. Die Py^+ -, BTRX-, Ox^+ - und B493/503-Moleküle wurden bei 455, 550, 560 bzw. 460 nm angeregt; detektiert wurde bei 550, 690, 670 bzw. 575 nm. Die Absorptionsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Lambda-900-Spektralphotometer gemessen. Optische Fluoreszenzmikroskopie erfolgte bei 100-facher Vergrößerung unter Verwendung von Immersionsöl mit einem Olympus-BX-60-Gerät, ausgerüstet mit einer Kappa-CF-20-DCX-Air-K2-CCD-Kamera. Licht aus einer Hg-Lampe wurde durch eine optische Anordnung bestehend aus 438-nm-Kantenfilter, Anregungskubus, dichroitischen Spiegel und Interferenzfilter geleitet. Py^+ und BTRX wurden bei 470–490 nm bzw. 545–580 nm angeregt und hinter einem 515- bzw. 610-nm-Kantenfilter detektiert. Ein Polarisator am Kameraeingang ermöglichte eine Detektion bei unterschiedlichen Polarisationswinkeln.

Eingegangen am 5. Dezember 2001 [Z18332]

- [1] V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, 38, 159.
- [2] H. Bücher, K. H. Drexhage, M. Fleck, H. Kuhn, D. Möbius, F. P. Schäfer, J. Sondermann, W. Sperling, P. Tillmann, J. Wiegand, *Mol. Cryst.* **1967**, 2, 199.
- [3] B. A. Gregg, U. Resch, *J. Photochem. Photobiol. A* **1995**, 87, 157.
- [4] S. E. Webber, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 1469.
- [5] V. Balzani, P. Ceroni, S. Gestermann, M. Gorka, C. Kauffmann, M. Maestri, F. Vögtle, *ChemPhysChem* **2000**, 1, 224.
- [6] G. Calzaferri, H. Maas, M. Pauchard, M. Pfenniger, S. Megelski, A. Devaux in *Advances in Photochemistry*, Vol. 27 (Hrsg.: D. C. Neckers), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, im Druck.
- [7] S. Megelski, G. Calzaferri, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 277.
- [8] G. Calzaferri, D. Brühwiler, S. Megelski, M. Pfenniger, M. Pauchard, B. Hennessy, H. Maas, A. Devaux, U. Graf, *Solid State Sci.* **2000**, 2, 421.
- [9] M. Pauchard, A. Devaux, G. Calzaferri, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3456.
- [10] a) N. Gfeller, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 1396; b) N. Gfeller, S. Megelski, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 1250; c) S. Megelski, A. Lieb, M. Pauchard, A. Drechsler, S. Glaus, C. Debus, A. J. Meixner, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 25.
- [11] P. A. Anderson, A. R. Armstrong, A. Porch, P. P. Edwards, L. J. Woodall, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 9892.
- [12] C. Bärlocher, W. M. Meier, D. H. Olsen, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [13] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974**.
- [14] a) T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, 6, 55; b) T. Förster, *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, **1951**; c) T. Förster, *Comparative Effects on Radiation*, Wiley, New York, **1960**, S. 300–319.
- [15] M. Pauchard, S. Huber, R. Méallet-Renault, H. Maas, R. Pansu, G. Calzaferri, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2921; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2839.
- [16] G. Calzaferri, M. Pauchard, H. Maas, S. Huber, A. Khatyr, T. Schaafsma, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1.
- [17] a) M. Tsapatsis, T. Okubo, M. Lovallo, M. E. Davis, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, 371, 21; b) M. Tsapatsis, M. Lovallo, T. Okubo, M. E. Davis, M. Sadakata, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1734.
- [18] R. P. Haugland, *Handbook of Fluorescent Probes and Research Products*, Molecular Probes, Eugene, **2001**.
- [19] a) M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, 11, 371; b) E. G. McRae, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1958**, 28, 721.
- [20] J. Karolin, L. B.-Å. Johansson, L. Strandberg, T. Ny, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7801.
- [21] G. Calzaferri, R. Rytz, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 12141.

Sr_4N_3 : ein bisher fehlendes Glied in der Stickstoff-Druck-Reaktionsreihe



Yurii Prots, Gudrun Auffermann, Michael Tovar und Rüdiger Kniep*

Im Zuge unserer Untersuchungen zur Bildung und Existenz von Diazeniden des Strontiums^[1] haben wir eine Analyse-methode zur quantitativen Stickstoffspeziation entwickelt.^[2] Mit diesem Verfahren (Trärgas-Heißextraktion mit Temperaturprogramm) konnten wir die Ergebnisse der Strukturbestimmungen an SrN ($\rightleftharpoons (\text{Sr}^{2+})_4[\text{N}^{3-}]_2[\text{N}_2^{2-}]$) und $\text{Sr}[\text{N}_2]$ ($\rightleftharpoons (\text{Sr}^{2+})[\text{N}_2^{2-}]$) bestätigen. Zur Kalibrierung des Systems wurde u. a. Sr_2N ^[3] (Edukt bei der Hochdrucksynthese der Diazenide)^[1] eingesetzt. Dabei zeigte sich, dass das unter Normaldruck aus den Elementen hergestellte Sr_2N häufig signifikante Anteile an Diazenid enthielt, die röntgenographisch und spektroskopisch^[4] allerdings nicht eindeutig zu erkennen waren. Diese experimentellen Befunde wären grundsätzlich mit einem Homogenitätsbereich von Sr_2N in Richtung auf SrN im Sinne von (partieller) Mischkristallbildung Sr_{2-x}N (bei vollständiger Mischbarkeit in den Grenzen $0 \leq x \leq 1$) zu vereinbaren, wenngleich die vorausgegangenen Untersuchungen^[1] „keine Hinweise auf Phasenbreiten oder Homogenitätsbereiche“ der Nitrid-Diazenide erbracht hatten. Tatsächlich fanden wir nun, dass bei niedrigen N_2 -Reaktionsdrücken (bereits oberhalb 1 bar) aus Sr_2N zunächst das bisher „übersehene“ Nitrid-Diazenid Sr_4N_3 entsteht.

Sr_4N_3 wird als dunkelgraues Pulver mit metallischem Glanz im Autoklaven^[5] durch Reaktion von Sr_2N mit molekularem Stickstoff (9 bar) bei 650 °C und 6 h Reaktionsdauer erhalten.^[6] Die Phasenreinheit wurde unter Normaldruck durch Röntgen- und Neutronenbeugung^[7] sowie durch chemische Analysen^[9] bestimmt. Die Gehalte für Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff lagen unter den Nachweisgrenzen. Bei konstanter Reaktionstemperatur (650 °C) und konstanter Reaktionszeit (6 h) ist das Beugungsmuster von Sr_4N_3 bis zu einem Reaktionsdruck von 100 bar neben den für SrN charakteristischen Reflexen zu beobachten. Die bei Normaldruck bestimmten Gitterparameter von Sr_4N_3 und SrN bleiben in diesem Bereich im Rahmen der Messgenauigkeiten konstant.

Strukturuntersuchungen an den hydrolyseempfindlichen mikrokristallinen Präparaten von Sr_4N_3 wurden mit einer Kombination aus Röntgen- und Neutronenbeugungsmethoden durchgeführt.^[7] In Abbildung 1 sind das beobachtete und

[*] Prof. Dr. R. Kniep, Dr. Yu. Prots, Dr. G. Auffermann
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden (Deutschland)

Fax: (+49) 351-4646-3002
E-mail: Kniep@cpfs.mpg.de

Dr. M. Tovar
Hahn-Meitner-Institut, Berlin
Glienicke Straße 100, 14109 Berlin (Deutschland)

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung der Arbeit und dem Hahn-Meitner-Institut für die Bereitstellung von Messzeit am Pulverdiffraktometer E9. Frau B. Bayer und Frau A. Völzke wert für die Unterstützung bei den chemischen Analysen gedankt.