

Strukturaufklärung

Ca[Si₂O₂N₂] – ein neuartiges Schichtsilicat***Henning A. Höppe, Florian Stadler, Oliver Oeckler und Wolfgang Schnick***Professor Martin Jansen zum 60. Geburtstag gewidmet*

Silicate bilden eine der größten Substanzklassen in der Anorganischen Chemie,^[1] wobei rein oxidische Verbindungen (Oxosilicate) bei weitem überwiegen. Typisch für die meisten der bislang beschriebenen Oxo- und Nitridosilicate ist das Vorliegen von SiX₄-Tetraedern (X = O, N),^[2] die über gemeinsame Ecken (X = O, N) oder Kanten (X = N)^[3] miteinander verknüpft sein können und dadurch kondensierte Anionenstrukturen mit stark variablem Kondensationsgrad bilden.^[1]

Bei einfach aufgebauten Oxosilicaten ermöglicht üblicherweise bereits der aus der Summenformel der Silicatstruktur leicht zu ermittelnde Kondensationsgrad κ (entspricht dem molaren Verhältnis Si/X) einen Rückschluss auf die Dimensionalität des Silicatgerüsts: So weisen Insel-Silicate wie Fe₃Al₂[SiO₄]₃ (Almandin) oder ZrSiO₄ (Zirkon) nichtkondensierte (isolierte) [SiO₄]⁴⁻-Tetraeder auf. Sie haben somit den niedrigsten in konventionellen Silicaten möglichen Kondensationsgrad von $\kappa = 1/4$. Durch zunehmende Verknüpfung der Tetraeder erhöht sich der Kondensati-

[*] Dr. H. A. Höppe,⁺ Dipl.-Chem. F. Stadler, Dr. O. Oeckler, Prof. Dr. W. Schnick
Department Chemie und Biochemie
der Ludwig-Maximilians-Universität
Lehrstuhl für Anorganische Festkörperchemie
Butenandtstraße 5–13 (D), 81377 München (Deutschland)
Fax: + (49) 89-2180-77440
E-mail: wolfgang.schnick@uni-muenchen.de

[⁺] Neue Adresse:
Institut für Anorganische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert. Die Autoren danken Dr. J. Senker, München, für die Festkörper-NMR-Untersuchungen sowie Dr. T. Jüstel und Dr. P. Schmidt, Philips Forschungslaboratorien, Aachen, für die Lumineszenz-Messungen und zahlreiche Diskussionen.

onsgrad in Disilicaten (z. B. in $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ (Thortveitit)) auf $\kappa = 2/3$, in Ringsilicaten (z. B. in $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ (Benitoit) oder $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ (Beryll)) auf $\kappa = 1/3$ und in Einfachschichtsilicaten (z. B. in $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ (Pyrophyllit) oder $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ (Serpentin)) auf $\kappa = 2/5$.^[1] Den höchstmöglichen Kondensationsgrad von $\kappa = 1/2$ für alle bislang charakterisierten Oxosilicate findet man in Gerüstsilicaten und den polymorphen Modifikationen von SiO_2 . Dort sind sämtliche SiO_4 -Tetraeder durch ihre vier O-Atome miteinander verknüpft. Wegen der höheren Ladung von Nitrid-Stickstoff (N^{3-}) werden bei hochkondensierten Nitridosilicaten (z. B. $\text{BaYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$, $\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]$)^[3] und bei Siliciumnitrid, Si_3N_4 , sogar Kondensationsgrade im Bereich $1/2 < \kappa < 3/4$ beobachtet, die in Oxosilicaten nicht möglich sind.

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit der Untersuchung neuer Oxonitridosilicate („Sione“) und Oxonitridalumosilicate („Sialone“).^[9] Beide Verbindungsklassen sind wegen ihrer hohen chemischen und thermischen Widerstandsfähigkeit von erheblicher materialwissenschaftlicher Bedeutung. Uns interessieren sie vor allem als Wirtgitter für seltenerd-dotierte Leuchtstoffe (Phosphore).^[10]

Im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ stießen wir nun auf $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$, das wir durch einfache Umsetzung von CaCO_3 mit Si_3N_4 bei 1580°C im Hochfrequenzofen in Form farbloser, quaderförmiger Einkristalle erhielten (siehe *Experimentelles*). Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[11] ergibt einen überraschenden Aufbau für das Oxonitridosilicat $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$: Entsprechend seiner Summenformel und mit dem Kondensationsgrad $\kappa = 1/2$ wäre für ein aus SiX_4 -Tetraedern ($\text{X} = \text{O}, \text{N}$) aufgebautes Silicat wie $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ eigentlich eine Raumnetzstruktur allseitig eckenverknüpfter SiX_4 -Einheiten zu erwarten (analog zu $\text{SiO}_{4/2} = \text{SiO}_2$). Tatsächlich ist $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ jedoch ein Schichtsilicat, das aus SiON_3 -Tetraedern vom Q^3 -Typ aufgebaut ist (Abbildung 1). Die ungewöhnliche Zusammensetzung des gewellten, schichtartigen $[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]^{2-}$ -Anionenverbands resultiert dabei aus der Tatsache, dass hier die N-Atome – anders als die O-Atome in Oxosilicaten^[1] – jeweils drei benachbarte Si-Tetraederzentren verbrücken ($\text{N}^{[3]}$), während die O-Atome in $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ ausschließlich terminal an die Si-Atome gebunden sind ($\text{O}^{[1]}$). In Oxosilicatstrukturen, die aus SiO_4 -Tetraedern bestehen, sind die O-Atome entweder terminal an ein Si-Atom ($\text{O}^{[1]}$) oder einfach verbrückend zwischen zwei Si-Atome ($\text{O}^{[2]}$) gebunden. In Nitridosilicaten beobachtet man dagegen häufig

solche $\text{N}^{[3]}$ -Verknüpfungen,^[3] und es wurden sogar ammoniumartige $\text{N}^{[4]}$ -Brücken nachgewiesen.^[12]

Eine direkte experimentelle Unterscheidung zwischen O- und N-Atomen im $[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]^{2-}$ -Gerüst ist wegen der sehr ähnlichen Streufaktoren beider Elemente anhand der Röntgenstrukturanalyse nicht möglich; bei ^{29}Si -Festkörper-NMR-Untersuchungen an $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ wurde allerdings eine Gruppe eng benachbarter Signale im Bereich von $\delta = -50$ bis -54 ppm beobachtet, typisch für kondensierte SiON_3 -Tetraeder vom Q^3 -Typ.^[9,13] Rechnungen zum Madelung-Anteil der Gitterenergie (Madelung part of lattice energy, MAPLE)^[14] von $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ lassen eine vollständige O/N-Ausordnung sehr wahrscheinlich erscheinen. Demnach sind die O-Atome terminal an die Si-Atome gebunden ($\text{O}^{[1]}$), während die N-Atome in den Schichten je drei Si-Atome verbrücken ($\text{N}^{[3]}$). Dieser Befund stimmt überein mit den Paulingschen Regeln und unseren bisherigen Erfahrungen bei Sionen und Sialonen, in deren kondensierten Netzwerken Stickstoff gegenüber Sauerstoff bevorzugt diejenigen Positionen einnimmt, die im Mittel die höheren Konnektivitäten in Bezug auf die Tetraederzentren aufweisen.^[9] Für $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ ergaben sich unter Annahme dieser Ausordnung folgende partielle MAPLE-Werte: O^{2-} : 2272–2404, N^{3-} : 6125–6353, Ca^{2+} : 2115–2214 und Si^{4+} : 9281–9555 kJ mol^{-1} . Diese Werte liegen in den typischen Bereichen für diese Ionen.^[9] Auch die Analyse der Si-O- (159–162 pm) und Si-N-Bindungslängen (168–178 pm) untermauert die beschriebene O/N-Ausordnung und das ausschließliche Vorliegen von SiON_3 -Tetraedern, da für alle SiON_3 -Einheiten eine eindeutige Abstufung der Bindungslängen (Si-N > Si-O) gefunden wurde.^[15]

Die Ca^{2+} -Ionen sind verzerrt trigonal-prismatisch von sechs O-Atomen umgeben und zusätzlich von je einem überdachenden N-Atom. Dabei treten die kleinsten Abstände in den Koordinationssphären der Ca^{2+} -Ionen zu den O-Atomen auf (229–241 pm); diese Abstände entsprechen annähernd der Summe der Ionenradien. Für das strukturell eng verwandte $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ fanden wir eine analoge O/N-Ausordnung; wir konnten dies experimentell anhand der Lumineszenz der dotierten Verbindung $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ untermauern: Lage und Breite der Emissionsbanden belegten eindeutig, dass dort die Eu^{2+} -Ionen (und somit auch die Sr^{2+} -Ionen) ganz überwiegend von den terminal an Si-Atome gebundenen O-Atomen der SiON_3 -Tetraeder koordiniert sind.^[16]

Die $[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]^{2-}$ -Schichten in $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ sind regelmäßig aus kondensierten Dreieringen aufgebaut (Abbildung 1), eine Baueinheit, die so in rein oxidischen Schichtsilicaten gar nicht und in höher kondensierten Oxosilicaten nur selten auftritt.^[1] Ähnliche Schichten aus kondensierten Dreieringen finden sich auch in anderen Nitridosilicaten (z. B. $\text{M}_2^{II}[\text{Si}_5\text{N}_8]$ mit $\text{M} = \text{Ca}$,^[17] Sr und Ba ^[18] oder $\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]$ ^[19]), wo sie allerdings durch weitere SiN_4 -Tetraeder zu hochkondensierten Netzwerken verknüpft sind. Zudem unterscheiden sich die Schichten topologisch deutlich durch die spezifische Abfolge ihrer Tetraederspitzen, die bezogen auf die Schichtebenen aufwärts (U) oder abwärts (D) gerichtet sein können.^[1] Innerhalb der in Abbildung 1 horizontal dargestellten Tetraederreihen findet sich in $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ die streng alternierende Abfolge UDUD..., während z. B. in $\text{M}_2^{II}[\text{Si}_5\text{N}_8]$

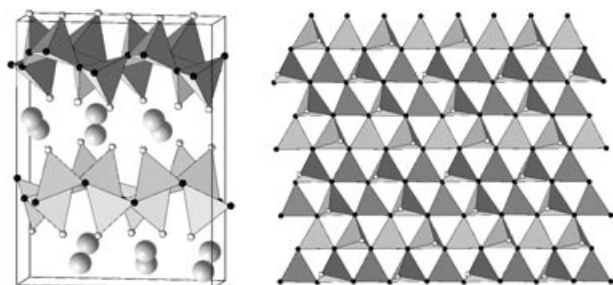


Abbildung 1. Kristallstruktur von $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$, links: Blick entlang $[100]$, rechts: Blick senkrecht auf eine Tetraederschicht entlang $[010]$. (Ca^{2+} hellgrau, O^{2-} weiß, N^{3-} schwarz).

und $\text{Ba}[\text{Si}_2\text{N}_{10}]$ kompliziertere Muster auftreten.^[17–19] Zwar besteht prinzipiell eine beliebig große Zahl von Möglichkeiten, solche Schichten aus kondensierten Dreieringen mit ganz unterschiedlichen Abfolgen von U und D zu bilden, wir fanden aber topologisch sehr ähnlich aufgebaute Schichten mit der gleichen Abfolge UDUD... in der Kristallstruktur des Minerals Sinoit ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) wieder (Abbildung 2).^[20] Im Falle

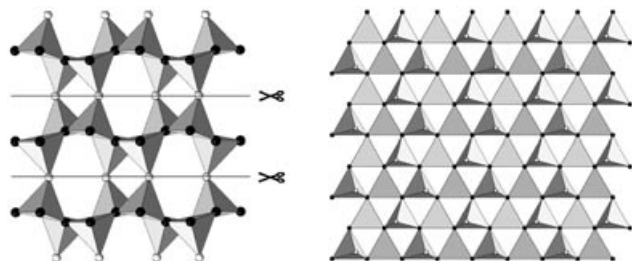


Abbildung 2. Kristallstruktur des Minerals Sinoit, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$; links: Blick entlang $[001]$. Ein Zerschneiden der Struktur in der angedeuteten Weise führt zu topologisch ähnlichen Schichten, wie sie in $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ gefunden wurden. Entsprechend sind die O-Atome terminal an Si-Atome gebunden (O^{II}), N-Atome finden sich innerhalb der Schichten dreifach verbrückend als N^{III} ; rechts: Blick entlang $[100]$. Die Schichten weisen bezüglich der Ausrichtung ihrer Tetraederspitzen (O) ebenfalls eine Abfolge UDUD... auf.

von $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ sind die Schichten sogar topologisch identisch. Der Zusammenhang zwischen den Strukturen von $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ und $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ kann demnach formal durch eine topochemische Intercalation von SrO in Sinoit veranschaulicht werden. Wir prüfen zurzeit, ob sich dieser topologische Zusammenhang auch präparativ realisieren lässt. Zudem ist interessant, ob die Ca^{2+} -Ionen in $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ und $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ einem Ionenaustausch unterzogen werden können.

Experimentelles

In einem typischen Ansatz werden 1.0 mmol CaCO_3 (Merck, 99.95 %) mit 2.1 mmol amorphem Si_3N_4 (hergestellt durch thermische Zersetzung von $\text{Si}(\text{NH})_2$)^[9b] unter Argon-Schutzgas in einem Handschuhkasten (Unilab, Fa. MBraun, $\text{O}_2 < 0.1$ ppm, $\text{H}_2\text{O} < 0.1$ ppm) in einem Achatmörser innig vermengt und in einem Wolfram-Tiegel induktiv im Reaktorraum eines Hochfrequenz(HF)-Ofens^[9b] unter N_2 -Atmosphäre (getrocknet über KOH, Kieselgel, Molekularsieb (4 \AA), P_4O_{10} und aktiviertem BTS-Katalysator) erhitzt. Dabei wird das Reaktionsgemenge mit einer Heizgeschwindigkeit von $40^\circ\text{C min}^{-1}$ auf 1000°C und dann innerhalb von weiteren 15 min auf 1200°C erhitzt. Bei diesem ersten Reaktionsschritt wird durch CO_2 -Freisetzung zunächst intermediär reaktives CaO gebildet, das bei weiterer Temperaturerhöhung auf 1580°C (Heizgeschwindigkeit $1.1^\circ\text{C min}^{-1}$) innerhalb von 16 h quantitativ mit Si_3N_4 zu röntgenographisch phasenreinem $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ reagiert. Elementaranalyse (%), Doppelbestimmungen) durch das Mikroanalytische Labor Pascher, Remagen: ber. für $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ (156.28): Ca 25.6, Si 35.9, O 20.5, N 17.9, gef.: Ca 25.6, Si 36.1, O 21.8, N 17.1.

Einkristalle von ausreichender Größe für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch Temperaturerhöhung bis zum Beginn der thermischen Zersetzung des Reaktionsprodukts bei 1900°C erhalten. Ein mit den Daten der Röntgenstrukturanalyse berechnetes theoretisches Röntgenpulverdiffraktogramm stimmte bezüglich Lage und

Intensität sämtlicher beobachtbarer Beugungsreflexe vollständig mit einem gemessenen Pulverdiffraktogramm von $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ überein.

Eingegangen am 23. März 2004

Stichwörter: Dreiering · Oxonitride · Schichtverbindungen · Silicate · Strukturaufklärung

- [1] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, 1985.
- [2] Bei Silicaten werden höhere Koordinationszahlen an Silicium ($\text{KOZ} > 4$) nur selten und dann häufig in Hochdruckphasen gefunden,^[1,4,5] z. B. im SiO_2 -Hochdruck-Polymorph Stishovit mit Rutil-Struktur, im $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ mit Perowskit-Struktur, das im tieferen Erdmantel vorkommt, oder im Hollandit-analogen $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.^[4] Bei niedrigerem Druck sind auch einige Silicate herstellbar, die sowohl SiO_6 -Oktaeder als auch SiO_4 -Tetraeder enthalten (z. B. $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$,^[6] BaSi_4O_9 ^[7] und $\text{Na}_{1.8}\text{Ca}_{1.1}\text{Si}_6\text{O}_{14}$ ^[8]).
- [3] H. Huppertz, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 679.
- [4] L. W. Finger, R. M. Hazen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 561.
- [5] R. M. Hazen, R. T. Downs, L. W. Finger, *Science* **1996**, *272*, 1769.
- [6] D. K. Swanson, C. T. Prewitt, *Am. Mineral.* **1983**, *68*, 581.
- [7] L. W. Finger, R. M. Hazen, B. A. Fursenko, *J. Phys. Chem. Solids* **1995**, *56*, 1389.
- [8] T. Gasparik, J. B. Parise, B. A. Eiben, J. A. Hriljac, *Am. Mineral.* **1995**, *80*, 1269.
- [9] a) R. Lauterbach, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1154; b) W. Schnick, H. Huppertz, R. Lauterbach, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 289; c) K. Köllisch, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 368; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 357; d) R. Lauterbach, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 56; e) E. Irran, K. Köllisch, S. Leoni, R. Nesper, P. F. Henry, M. T. Weller, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2714; f) R. Lauterbach, E. Irran, P. F. Henry, M. T. Weller, W. Schnick, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1357; g) R. Lauterbach, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 463; h) H. A. Höpfe, G. Kotzyba, R. Pöttgen, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2002**, *167*, 393.
- [10] H. A. Höpfe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, A. Seilmeier, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, *61*, 2001.
- [11] Kristallstrukturdaten von $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$: Kappa-CCD-Diffraktometer (Bruker Nonius) mit Drehanode, MoK_α (71.073 pm), $2\theta_{\text{max}} = 65^\circ$, Kristallabmessungen $0.06 \times 0.05 \times 0.02 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4), $a = 734.4(2)$, $b = 1365.6(3)$, $c = 1048.3(2) \text{ pm}$, $\beta = 102.04(3)^\circ$, $V = 1.0283(4) \text{ nm}^3$, $Z = 12$, röntgenographische Dichte $\rho = 3.028 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 2.351 \text{ mm}^{-1}$, 22771 gemessene Reflexe, davon 7035 symmetrieunabhängig, $R_{\text{int}} = 0.0562$, Kleinste-Quadrate-Verfeinerung (Ca und Si anisotrop, O und N isotrop) auf F^2 (G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the refinement of crystal structures, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland), 1997); numerische Absorptionskorrektur (min./max. Transmissionsfaktor 0.8401/0.9529), Flack-Parameter $\eta = 0.2(1)$, R -Werte (alle Daten/ $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$) $R_1 = 0.0825/0.0458$, $wR_2 = 0.1029/0.0885$, $\text{Goof} = 1.030$ für 4877 beobachtete Reflexe ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$) und 260 verfeinerte Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter der Hinterlegungsnummer CSD-413882 angefordert werden.
- [12] H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1983.
- [13] S. Kohn, W. Hoffbauer, M. Jansen, R. Franke, S. Bender, *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *224*, 232.

- [14] a) R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 95; b) R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 7; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 25.
- [15] Die Bond-Valence-Parameter (Einfachbindungslängen) werden für Si-O und Si-N mit 162.4 bzw. 177 pm angegeben: N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, 47, 192.
- [16] H. Höppe, W. Schnick, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1037.
- [18] T. Schlieper, W. Milius, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1380.
- [19] H. Huppertz, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 249.
- [20] J. Sjöberg, G. Helgesson, I. Idrestedt, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, 47, 2438.