

# Ein Hochdruckpolymorph von Phosphoroxidnitrid mit Coesit-Struktur\*\*

Dominik Baumann, Robin Niklaus und Wolfgang Schnick\*

Professor Rüdiger Kniep zum 70. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Die chemischen Eigenschaften von Phosphoroxidnitrid (PON) ähneln denen des isosteren Siliciumdioxids. Hier berichten wir über eine neue Hochdruckphase von PON. Diese Modifikation kristallisiert in der Coesit-Struktur und wurde mittels Multianviltechnik hergestellt. Dies ist das erste Beispiel für das Auftreten dieser sehr dichten Netzwerkstruktur außerhalb von  $\text{SiO}_2$ . Coesit-PON (*coe-PON*) lässt sich phasenrein und in makroskopischen Mengen bei Drücken über 15 GPa synthetisieren. Wir konnten die Verbindung durch Röntgenpulverdiffraktometrie, DFT-Rechnungen, FTIR- und MAS-NMR-Spektroskopie sowie temperaturabhängige Röntgenbeugung gründlich charakterisieren. Diese Ergebnisse stellen einen fundamentalen Fortschritt bei der Erkundung des Phasendiagramms von PON bei sehr hohen Drücken dar und ebnen möglicherweise den Weg zur Synthese einer Stishovitartigen Modifikation mit sechsfach koordiniertem Phosphor.

**D**ank seiner außergewöhnlichen Eigenschaften ist Siliciumdioxid,  $\text{SiO}_2$ , seit vielen Jahrzehnten von besonderem Interesse für Physiker, Chemiker und Geowissenschaftler. Dies ist teilweise durch seine Eigenschaften und die daraus folgenden Anwendungen im Bereich der nichtlinearen Optik<sup>[1]</sup> oder Piezoelektrizität,<sup>[2]</sup> im Besonderen aber auch durch die große Strukturvielfalt dieses Materials begründet.<sup>[3]</sup> Da  $\text{SiO}_2$  die Stammverbindung der Hauptkomponenten der Erdkruste und des Erdmantels ist,<sup>[4–6]</sup> führt genaues Wissen über das Phasendiagramm von Siliciumdioxid zu einem detaillierteren Verständnis vieler geologischer Prozesse. Die Hochdruckmodifikation Coesit wurde zunächst im Labor synthetisiert<sup>[7]</sup> und ausführlich charakterisiert<sup>[8,9]</sup> bevor sie später in der Natur als Produkt von Meteoriteneinschlägen gefunden wurde.<sup>[10]</sup> Spätere Untersuchungen zeigten, dass das Vorhandensein von Coesit in Gesteinen Hinweise darauf geben kann, dass diese durch Ultra-Hochdruck-Metamorphose entstan-

den sind,<sup>[11–13]</sup> was ein detailliertes Verständnis der geologischen Geschichte dieser Gesteine ermöglicht. In ähnlicher Weise können auch die Modifikationen, die bei noch höheren Drücken stabil sind, nämlich Stishovit<sup>[14,15]</sup> und Seifertit,<sup>[16,17]</sup> Hinweise auf vergangene Impakte geben. Stishovit erregte zudem wegen seiner besonderen mechanischen Eigenschaften Aufsehen. Es galt als härtestes bekanntes Oxid,<sup>[18]</sup> bis es schließlich 2001 durch  $\text{TiO}_2$  vom Cotunnit-Typ abgelöst wurde.<sup>[19]</sup>

Um ein tieferes Verständnis des Verhaltens  $\text{SiO}_2$ -analoger Verbindungen bei hohen Drücken zu erhalten, haben wir das Phasendiagramm von Phosphoroxidnitrid (PON) untersucht, das isoster zu  $\text{SiO}_2$ <sup>[20]</sup> und dessen Analoga  $\text{PN}(\text{NH})$ <sup>[21]</sup> und  $\text{AlPO}_4$ <sup>[22]</sup> ist. Wegen der ähnlichen Ionenradien ( $\text{Si}^{4+}$ : 26 pm,  $\text{P}^{5+}$ : 17 pm;  $\text{O}^{2-}$ : 135 pm,  $\text{N}^{3-}$ : 146 pm)<sup>[23]</sup> treten manche der Hochdruckphasen von Siliciumdioxid auch bei PON auf. PON liegt bei Normaldruck in  $\beta$ -Cristobalit-Struktur vor und hat keine bekannten Hochtemperaturmodifikationen.<sup>[24]</sup> Seine Hochdruckphasen umfassen Quarz<sup>[25]</sup> und Moganit-analoge Polymorphe.<sup>[26]</sup> Während Moganit im Fall von  $\text{SiO}_2$  nur in mikroskopischen Mengen in der Natur auftritt, ist die analoge Modifikation von PON in makroskopischen Mengen präparativ zugänglich. Vor wenigen Jahren gelang es uns, eine weitere Modifikation des Phosphoroxidnitrids herzustellen, die in einem neuartigen Strukturtyp kristallisiert.<sup>[27]</sup> Dies lässt darauf schließen, dass die Strukturvielfalt von PON möglicherweise sogar die von  $\text{SiO}_2$  übertrifft. Besonders die Tatsache, dass Nitridionen in der Lage sind, mehr als zwei benachbarte  $\text{P}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraeder zu verbrücken,<sup>[28]</sup> könnte die Menge an möglichen  $\text{AB}_2$ -Strukturen, die PON bilden kann, erweitern. Deutlich wird dies in den Beispielen  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{HP}_4\text{N}_7$ ,<sup>[29,30]</sup>  $\text{P}_4\text{N}_6\text{O}$ <sup>[31]</sup> und dem schichtartig aufgebauten Oxonitridophosphat  $\text{Sr}_3\text{P}_6\text{O}_6\text{N}_8$ .<sup>[32]</sup>

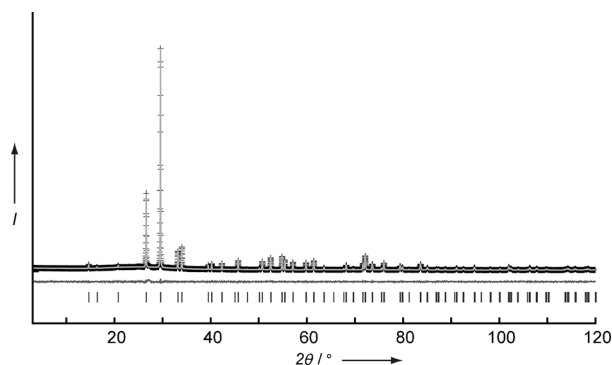
Hier berichten wir über die Entdeckung einer neuen Modifikation von PON mit Coesit-Struktur. Als Name schlagen wir Coesit-PON oder kurz *coe-PON* vor. Diese Hochdruckphase wurde in einem modifizierten Walker-Modul mittels Multianviltechnik hergestellt. Dazu wurde PON im Cristobalit-Typ 60 min bei 15.5 GPa und etwa 1300 °C umgesetzt. Das Produkt konnte anschließend als farbloser kristalliner Feststoff erhalten werden. Die Gegenwart anderer Elemente außer P, O und N wurde mithilfe energiedispersiver Röntgenspektroskopie ausgeschlossen. Die Kristallstruktur konnte aus Röntgenpulverdaten aufgeklärt werden.<sup>[33]</sup> Sowohl die Strukturlösung über Charge-Flipping<sup>[34–36]</sup> als auch die anschließende Rietveld-Verfeinerung erfolgten mithilfe von TOPAS-Academic 4.1.<sup>[37]</sup> Die Rietveld-Verfeinerung gab keine Hinweise auf das Vorliegen

[\*] D. Baumann, R. Niklaus, Prof. Dr. W. Schnick  
Department Chemie  
Lehrstuhl für Anorganische Festkörperchemie  
Ludwig-Maximilians-Universität München  
Butenandtstraße 5–13, 81377 München (Deutschland)  
E-Mail: wolfgang.schnick@uni-muenchen.de  
Homepage: <http://www.cup.uni-muenchen.de/ac/schnick>

[\*\*] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm SPP1236, Projekt SCHN 377-13) für finanzielle Unterstützung. Für Unterstützung bei den NMR-spektroskopischen Messungen danken wir Christian Minke und Dr. Thomas Bräuniger.



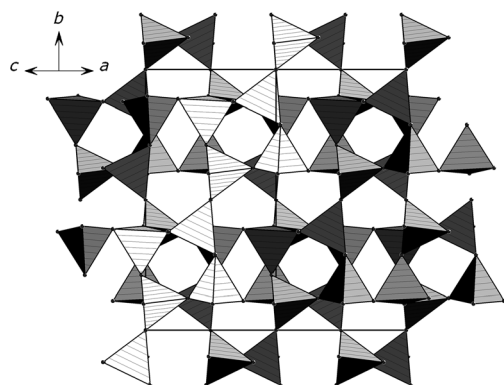
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201410526> zu finden.



**Abbildung 1.** Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes Pulverdiffraktogramm (hellgraue Linie) von *coe*-PON sowie Differenzprofil (dunkelgraue Linie). Senkrechte Striche deuten die Position erlaubter Reflexe an.

amorpher oder kristalliner Nebenphasen (Abbildung 1). Die Elementarzelle von *coe*-PON ( $a = 6.95903(8)$ ,  $b = 12.0610(2)$ ,  $c = 6.96821(8)$  Å,  $\beta = 120.0348(7)^\circ$ ) weist eine bemerkenswerte Pseudosymmetrie auf. Auf den ersten Blick erscheint sie hexagonal, während die Kristallstruktur selbst nur monokline Symmetrie aufweist. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei  $\text{SiO}_2$  im Coesit-Typ beobachtet.<sup>[9]</sup>

Die Kristallstruktur (Abbildung 2) ist analog zu der von Coesit aus einem dreidimensionalen Netzwerk allseitig



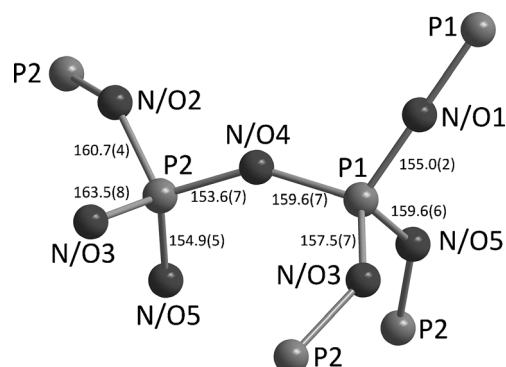
**Abbildung 2.** Kristallstruktur von *coe*-PON in Polyederdarstellung. Blick entlang [101]. Eine der fundamentalen Baueinheiten ist weiß hervorgehoben.

eckenverknüpfter  $\text{P}(\text{O,N})_4$ -Tetraeder aufgebaut. Ähnlich wie bei den anderen bekannten PON-Modifikationen gibt es keine Hinweise auf eine Ausordnung der Anionenlagen, weswegen wir von einer statistischen Fehlordnung der Anionen ausgehen. Bei Cristobalit-PON konnte dies bereits mithilfe von Neutronenbeugung belegt werden.<sup>[38]</sup> Eine Analyse durch TOPOS<sup>[39,40]</sup> zeigt weiterhin die topologische Identität der Tetraedernetzwerke von Coesit- $\text{SiO}_2$  und *coe*-PON, weswegen sich beide Netzwerke mit dem gleichen Punktsymbol  $(4^2.6.8^2.9)(4^2.6^3.8)$  beschreiben lassen.

Entsprechend der von Liebau eingeführten Nomenklatur lässt sich die Kristallstruktur von *coe*-PON mithilfe geschlossen-verzweigter Dreier-Einfachketten beschreiben, die

zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind, sodass ein geschlossen-verzweigtes Dreier-Netzwerk  $\{\text{IB}_{\infty}\}[\text{P}_4(\text{O,N})_8]$  ähnlich zu dem der Feldspate entsteht.<sup>[41]</sup>

Die Länge der P-(O,N)-Bindungen bewegt sich zwischen 154 und 164 pm (Abbildung 3). Ähnlich große Schwankungen



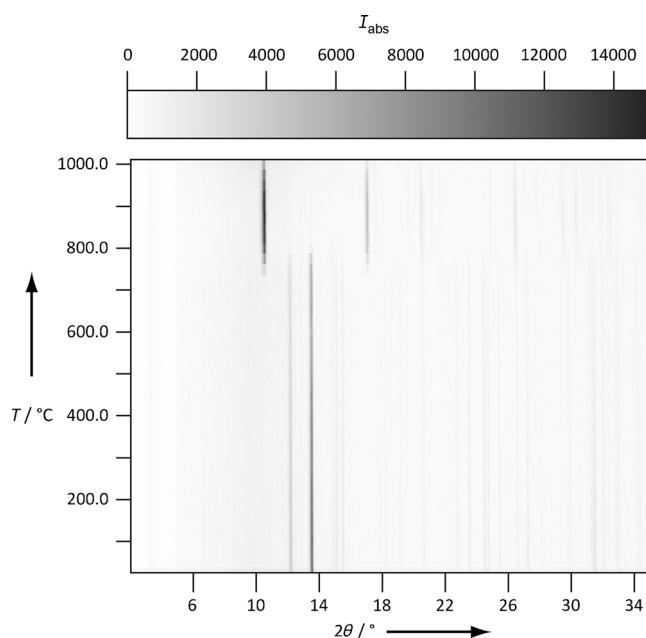
**Abbildung 3.** Atomanordnung und Bindungslängen in *coe*-PON. Bindungslängen sind in pm angegeben.

in den Atomabständen wurden auch in  $\delta$ -PON beobachtet.<sup>[27]</sup> Die  $\text{P}(\text{O,N})_4$ -Tetraeder sind leicht verzerrt, aber in geringem Maße als in  $\delta$ -PON. Die P-(O,N)-P-Winkel liegen zwischen  $137$  und  $147^\circ$ , ähnlich der Winkel in Coesit- $\text{SiO}_2$ . Der P1-(O,N)1-P1-Winkel weist einen bemerkenswerten Wert von  $180^\circ$  auf. Der gleiche Winkel tritt auch bei  $\text{SiO}_2$  vom Coesit-Typ auf. Da er stark von einem spannungsfreien Si-O-Si-Winkel von  $140^\circ$  abweicht, wurde er ausführlich von Liebau diskutiert.<sup>[41]</sup> Dieser betont, dass es sich bei dem  $180^\circ$ -Winkel nicht um ein Artefakt, bedingt durch die Lage des Brückenatoms auf einem Inversionszentrum, handelt, sondern um eine intrinsische Eigenschaft der Kristallstruktur. Um dies auch für *coe*-PON zu zeigen, führten wir die Strukturlösung auch in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe  $Cc$  aus, was allerdings zu keiner signifikanten Abweichung von  $180^\circ$  führte. Daher ist anzunehmen, dass das Strukturmodell in der Raumgruppe  $C2/c$  korrekt ist. Eine weitere mögliche Ursache für einen scheinbaren Winkel von  $180^\circ$  könnte auch eine statische oder dynamische Fehlordnung des Brückenatoms um die kristallographische Lage herum sein. Ein solcher Effekt, der auch als gekoppelte Rotation der beteiligten Tetraeder beschrieben werden kann, wurde für  $\beta$ -Cristobalit diskutiert.<sup>[42]</sup> Allerdings würde dies zu signifikant erhöhten Werten für die Auslenkungsparameter der Anionenlagen führen. Im vorliegenden Fall ist jedoch der Wert für  $B_{\text{eq}}$  der Lage (O,N)1 ähnlich zu derjenigen der anderen Anionenlagen, sodass es unwahrscheinlich ist, dass dieser Effekt bei *coe*-PON auftritt.

Um die Ähnlichkeit der Kristallstrukturen von Coesit- $\text{SiO}_2$  und -PON quantifizieren zu können, wurden beide mit dem Programm COMPSTRU des Bilbao Crystallographic Server<sup>[43]</sup> verglichen. Das dabei erhaltene arithmetische Mittel des Abstandes zwischen äquivalenten Atomlagen beträgt nur 4.4 pm. Das sich ergebende Ähnlichkeitsmaß<sup>[44]</sup>  $\Delta$  von 0.014 zeigt, dass sich die Strukturen tatsächlich sehr ähnlich sind.

Zur Bestätigung der experimentellen Befunde wurden zudem DFT-Rechnungen durchgeführt. Wegen der statistischen O/N-Fehlordnung wurden Energie-Volumen-Kurven für alle sechs chemisch sinnvollen Ordnungsvarianten von O und N berechnet. Zum Vergleich wurden auch die Energie-Volumen-Kurven der beiden energieärmsten Modelle für Cristobalit-PON bestimmt. Eine ausführliche Beschreibung der Rechnungen und der verwendeten Strukturmodelle findet sich in den Hintergrundinformationen. Aus dem Enthalpie-Druck-Diagramm (Abbildung S7 der Hintergrundinformationen) ergibt sich, dass Coesit-PON ab einem Druck von 7.5–10.5 GPa stabiler ist als die Normaldruckmodifikation. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Synthesedruck von 15.5 GPa. Der theoretische Bulkmodul von *coe*-PON liegt zwischen 151 und 170 GPa.

Aufgrund der Tatsache, dass *coe*-PON bei Hochdruck-Hochtemperaturbedingungen synthetisiert wurde, sowie wegen des ähnlichen Verhaltens bei Siliciumdioxid ist anzunehmen, dass es sich bei *coe*-PON um eine Hochdruckphase von Phosphoroxidnitrid handelt, die bei Normaldruck metastabil vorliegt. Zur Bestätigung dieser Hypothese haben wir Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie bei Temperaturen bis 1000 °C durchgeführt. Die Untersuchungen zeigen, dass sich *coe*-PON bei Normaldruck ab einer Temperatur von 750 °C zurück in die Cristobalit-Modifikation umwandelt (Abbildung 4). Dieses Verhalten gibt einen Hinweis darauf, dass Temperaturen über 700 °C nötig sind, um rekonstruktive Phasenumwandlungen bei PON zu initiieren. Dies entspricht auch unserer Laborerfahrung. Ab einer Temperatur von 975 °C sind erste Anzeichen einer thermischen Zersetzung bemerkbar.



**Abbildung 4.** Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie-Daten für *coe*-PON an Luft. Die Umwandlung zu Cristobalit-PON beginnt bei 750 °C.

Um die Ergebnisse der Strukturaufklärung zu bestätigen, wurde ein  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung S1 der Hintergrundinformationen). Es zeigt zwei verbreiterte Signale bei  $\delta = -48$  und  $-66$  ppm. Diese können den beiden unabhängigen Phosphorlagen zugeordnet werden. Die große Halbwertsbreite der Signale lässt sich durch die statistische O/N-Fehlordnung erklären, die zu einer Vielzahl unterschiedlicher lokaler Umgebungen der Phosphorkerne führt. Da die NMR-Spektroskopie über alle Atomlagen in der Probe mittelt, führt dies zu einer Verbreiterung der Signale. Dieser Effekt wurde auch schon bei  $\delta$ -PON beobachtet.<sup>[27]</sup> Weiterhin wurde FTIR-Spektroskopie durchgeführt (Abbildung S2 der Hintergrundinformationen), um die Abwesenheit von NH-Gruppen in der Probe auszuschließen, die theoretisch das isoelektronische  $\text{O}^{2-}$  ersetzen könnten. Hierbei zeigten sich keine charakteristischen N-H-Banden um  $\tilde{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1}$ , was ein starker Hinweis auf die Abwesenheit von Wasserstoff in der Probe ist.

Die Entdeckung von *coe*-PON ermöglicht es, neue Erkenntnisse über die Hochdruckchemie von Phosphoroxidnitrid (PON) zu gewinnen. Vorangegangene Untersuchungen in Diamantstempelzellen bei Drücken von bis zu 70 GPa und bei Raumtemperatur hatten keine rekonstruktiven Phasenumwandlungen zu Hochdruckmodifikationen gezeigt.<sup>[45]</sup> Experimente in lasergeheizten Diamantstempelzellen bis 20 GPa führten nur zu der Bildung des bereits bekannten Moganit-PON. Die hier präsentierten, neuen Ergebnisse zeigen, dass es in der Tat möglich ist, neue Hochdruckmodifikationen von PON durch kombinierte Hochdruck-Hochtemperatur-Synthesen mittels Multianviltechnik zu gewinnen. Die Bildung einer Coesit-analogen Modifikation zeigt zudem, dass sich die Ähnlichkeit zwischen  $\text{SiO}_2$  und PON auch in höhere Druckbereiche erstreckt, wobei der Umwandlungsdruck von PON (15.5 GPa) jedoch deutlich über dem von  $\text{SiO}_2$  (3.5 GPa) liegt.<sup>[7]</sup> Es liegt der Schluss nahe, dass sich diese Ähnlichkeit auch bis zu den Höchstdruckphasen von Siliciumdioxid fortsetzt. Möglicherweise ist demnach auch eine Stishovit-artige Modifikation mit sechsfach koordiniertem Phosphor von PON zugänglich, wenngleich dazu wohl noch höhere Drücke als bei  $\text{SiO}_2$  notwendig sein werden. Die Herstellung von Verbindungen mit fünffach koordiniertem Phosphor konnten wir bereits in der Vergangenheit für die nahe verwandten Systeme  $\text{P}_3\text{N}_5$ <sup>[46]</sup> und  $\text{P}_4\text{N}_6(\text{NH})$ <sup>[47]</sup> zeigen.

**Stichwörter:** Festkörperreaktionen · Festkörperstrukturen · Hochdruckchemie · Nitride · Phosphor

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 4388–4391  
*Angew. Chem.* **2015**, 127, 4463–4466

- [1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 118.
- [2] G. W. Pierce, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **1923**, 59, 81.
- [3] N. R. Kesar, J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 1.
- [4] D. L. Anderson, *Science* **1989**, 243, 367.
- [5] W. F. McDonough, S.-s. Sun, *Chem. Geol.* **1995**, 120, 223.
- [6] C. J. Allègre, J.-P. Poirier, E. Humler, A. W. Hofmann, *Earth Planet. Sci. Lett.* **1995**, 134, 515.
- [7] L. Coes, Jr., *Science* **1953**, 118, 131.
- [8] L. S. Ramsdell, *Am. Mineral.* **1955**, 40, 975.

- [9] T. Zoltai, M. J. Bueger, *Z. Kristallogr.* **1959**, *111*, 129.
- [10] E. C. T. Chao, E. M. Shoemaker, B. M. Madsen, *Science* **1960**, *132*, 220.
- [11] D. C. Smith, *Nature* **1984**, *310*, 641.
- [12] C. Chopin, *Contrib. Mineral. Petrol.* **1984**, *86*, 107.
- [13] S. R. Bohlen, D. H. Lindsley, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **1987**, *15*, 397.
- [14] W. Sinclair, A. E. Ringwood, *Nature* **1978**, *272*, 714.
- [15] R. J. Hill, M. D. Newton, G. V. Gibbs, *J. Solid State Chem.* **1983**, *47*, 185.
- [16] P. Dera, C. T. Prewitt, N. Z. Boctor, R. J. Hemley, *Am. Mineral.* **2002**, *87*, 1018.
- [17] A. El Goresy, P. Dera, T. G. Sharp, C. T. Prewitt, M. Chen, L. Dubrovinsky, B. Wopenka, N. Z. Boctor, R. J. Hemley, *Eur. J. Mineral.* **2008**, *20*, 523.
- [18] J. M. Léger, J. Haines, M. Schmidt, J. P. Petit, A. S. Pereira, J. A. H. da Jornada, *Nature* **1996**, *383*, 401.
- [19] L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, B. Johansson, *Nature* **2001**, *410*, 653.
- [20] A. Le Sauze, J. Haines, C. Chateau, J. M. Leger, R. Marchand, *Mater. Sci. Forum* **2000**, *325–326*, 77.
- [21] J. Liebig, F. Wöhler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1843**, *11*, 139.
- [22] A. F. Wright, A. J. Leadbetter, *Philos. Mag.* **1975**, *31*, 1391.
- [23] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751.
- [24] J. M. Léger, J. Haines, C. Chateau, G. Bocquillon, M. W. Schmidt, S. Hull, F. Gorelli, A. Lesauze, R. Marchand, *Phys. Chem. Miner.* **2001**, *28*, 388.
- [25] J. M. Léger, J. Haines, L. S. de Oliveira, C. Chateau, A. Le Sauze, R. Marchand, S. Hull, *J. Phys. Chem. Solids* **1999**, *60*, 145.
- [26] J. Haines, C. Chateau, J. M. Léger, A. Le Sauze, N. Diot, R. Marchand, S. Hull, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1999**, *55*, 677.
- [27] D. Baumann, S. J. Sedlmaier, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4707; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4785.
- [28] W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 806; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 846.
- [29] a) S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1992; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2085; b) S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 221.
- [30] D. Baumann, W. Schnick, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7977.
- [31] J. Ronis, B. Bondars, A. Vitola, T. Millers, J. Schneider, F. Frey, *J. Solid State Chem.* **1995**, *115*, 265.
- [32] S. J. Sedlmaier, J. Schmedt auf der Günne, W. Schnick, *Dalton Trans.* **2009**, 4081.
- [33] Kristalldaten für *coe-PON*:  $a = 6.95903(8)$ ,  $b = 12.0610(2)$ ,  $c = 6.96821(8)$  Å,  $\beta = 120.0348(7)^\circ$ ,  $V = 506.33(2)$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15),  $Z = 16$ ; Stoe-StadiP-Pulverdiffraktometer mit MYTHEN-1K-Si-Strip-Detektor, Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54059$  Å, Ge(111)-monochromatisiert),  $T = 298(2)$  K, 7800 Datenpunkte, 385 gemessene Reflexe, 65 Parameter, Reflexform angepasst mit Fundamentalparameteransatz.<sup>[48,49]</sup> Untergrundfunktion: shifted Chebychev (21 Koeffizienten),  $\chi^2 = 2.111$ ,  $R_{wp} = 0.04069$ ,  $R_{exp} = 0.01927$ ,  $R_{bragg} = 0.00657$ . 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-428382 angefordert werden.
- [34] G. Oszlányi, A. Sütő, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2004**, *60*, 134.
- [35] G. Oszlányi, A. Sütő, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 123.
- [36] A. A. Coelho, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2007**, *63*, 400.
- [37] A. A. Coelho, *TOPAS-Academic*, Version 4.1, Coelho Software, Brisbane, Australia, **2007**.
- [38] L. Boukbir, R. Marchand, Y. Laurent, P. Bacher, G. Roult, *Ann. Chim. Fr.* **1989**, *14*, 475.
- [39] V. A. Blatov, M. O'Keeffe, D. M. Proserpio, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 44.
- [40] V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 3576.
- [41] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1985**.
- [42] T. R. Welberry, L. Hua, R. L. Withers, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, *22*, 87.
- [43] E. S. Tasci, G. de La Flor, D. Orobengoa, C. Capillas, J. M. Perez-Mato, M. I. Aroyo, *EPJ Web Conf.* **2012**, *22*, 00009.
- [44] G. Bergerhoff, M. Berndt, K. Brandenburg, T. Degen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1999**, *55*, 147.
- [45] K. J. Kingma, R. E. Gerald Pacalo, P. F. McMillan in *Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature* (Hrsg.: M. H. Manghnani, T. Yagi), American Geophysical Union, Washington, DC, **1998**, S. 105–119.
- [46] a) K. Landskron, H. Huppertz, J. Senker, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2643; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2713; b) K. Landskron, H. Huppertz, J. Senker, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1465.
- [47] D. Baumann, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14490; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 14718.
- [48] R. W. Cheary, A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* **1992**, *25*, 109.
- [49] R. W. Cheary, A. A. Coelho, J. P. Cline, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **2004**, *109*, 1.

Eingegangen am 28. Oktober 2014,  
veränderte Fassung am 14. Januar 2015  
Online veröffentlicht am 9. Februar 2015