

Seltenerdnitridophosphate durch Hochdruckmetathese

Simon David Kloß und Wolfgang Schnick*

Abstract: Die Erschließung eines großen Spektrums neuer Verbindungen durch eine neue Synthesemethode kann zu faszinierenden Entdeckungen führen. Hier berichten wir über die Synthese des ersten Seltenerdnitridophosphats, LiNdP_4N_8 . Durch Festkörpermetathese zwischen LiPN_2 und NdF_3 wurde unter Hochdruck ein makrokristallines Produkt erhalten. Wir vermuten, dass *in situ* gebildetes LiF als thermodynamische Triebkraft und als Flux wirkt. Das Wachstum von für Kristallstrukturanalyse geeigneten Einkristallen wird durch den Flux unterstützt. Die von Nd^{3+} stammenden magnetischen Eigenschaften wurden mit SQUID-Magnetometrie gemessen. LiNdP_4N_8 fungiert als Modellsystem für die Erforschung von Seltenerdnitridophosphaten, die möglicherweise auch auf Übergangsmetalle erweitert werden kann. Unsere Hochdruckmetathese ermöglicht die systematische Untersuchung der unbekannten Gebiete innerhalb nitridbasierter Materialien, die interessante Eigenschaften aufweisen können.

Nitridophosphate sind, trotz ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften und ihrer strukturellen Vielfalt, die sogar mit denen der Silicate konkurriert, vermutlich eine der größten unerforschten Verbindungsklassen. Sie sind durch ihre Netzwerkstruktur aus PN_4 -Tetraedern mit den Silicaten verwandt, können aber durch dreifach verbrückende $\text{N}^{[3]}$ -Atome mehr Verknüpfungsmöglichkeiten erreichen.^[1–4] Bislang wurden nur die Nitridophosphate der ersten und zweiten Hauptgruppen sorgfältig untersucht. Gegenüber der Zahl an Silicaten^[5] ist zwar die der bis heute entdeckten Verbindungen (23 ternäre, 15 Strukturtypen) verschwindend gering, aber gleichzeitig wird hier das Potenzial der explorativen Chemie deutlich. Diese ist der Schlüssel zur Entdeckung von Hochleistungsmaterialien, wie die Cuprat-Hochtemperatursupraleiter oder der derzeitige Aufschwung von Perowskit-Solarzellen demonstrieren.^[6–8] Data-Mining-Methoden haben außerdem gezeigt, dass Materialien innerhalb derselben Strukturfamilie ähnliche Leistungsfähigkeiten aufweisen.^[9] Daher kann das Erkunden neuer Materialfamilien, wie der Selten-erd- oder Übergangsmetallnitridophosphate, erwartungsge-mäß zu faszinierenden Materialien führen. Die Nitridophosphatforschung hat bereits funktionelle Materialien wie das Clathrat $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4(\text{NH}_3)$ hervorgebracht.^[10] Dieses besteht aus einer offenen Netzwerkstruktur mit eingeschlossenem Ammoniakmolekül und wurde als mögliches Gasspeicher-material diskutiert.^[11] Das zeolithartige $\text{Ba}_3\text{P}_5\text{N}_{10}\text{Br}:\text{Eu}^{2+}$ ist

ein vielversprechender Leuchtstoff für Festkörperbeleuchtung, der warmweißes Licht emittiert.^[12]

Der Zugang zu Nitridophosphaten mithilfe konventioneller Festkörpersynthesen ist jedoch durch die thermische Stabilität der üblicherweise verwendeten Ausgangsmaterialien (z. B. P_3N_5) limitiert, da diese sich unterhalb der Kristallisationstemperatur der gewünschten Phasen zersetzen. Hochdrucksynthesen mit Multianviltechnik haben die Erforschung von Erdalkalinitridophosphaten wie MP_2N_4 ($\text{M} = \text{Be}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) und Hochdruckpolymorphen von SiO_2 -analogem PON vorangetrieben.^[13–17] Die Strukturaufklärung gestaltet sich jedoch schwierig, da meist mikrokristalline Produkte erhalten werden, die aufwändige Pulverbeugungs- und elektronenmikroskopische Methoden notwendig machen.^[14,16]

Die präparativen Erfolge bei den Alkali- und Erdalkalinitridophosphaten konnten noch nicht auf dreiwertige Selten-erdionen ausgeweitet werden. Um dieses Problem zu lösen, haben wir eine neue Hochdruckmetatheseroute entwickelt und Seltenerdnitridophosphate als Modellsystem untersucht. Diese können wegen ihrer f-Elektronen vielseitigere Eigen-schaften aufweisen als die bisher bekannten Verbindungen, z. B. Magnetismus. Bei der Synthese von Seltenerdnitrido-phosphaten ist die Hochdruckmetathese notwendig für die Phasenbildung und unterstützt außerdem das Kristallwachstum maßgeblich. Metathese ist eine Austauschreaktion, die Bildungsenergien stabiler Nebenprodukte nutzt, um eine weniger begünstigte Reaktion voranzutreiben. So sind z. B. Seltenerdnitridoborate, -carbodiimide und -tetracyanoborate sowie die funktionellen Materialien GaN und Si_3N_4 durch Metathese zugänglich.^[18–20]

Hier berichten wir über die erstmalige Synthese eines Nitridophosphates mit dreiwertigem Kation, LiNdP_4N_8 . Wie in Gleichung (1) beschrieben, wurden stöchiometrische Mengen von NdF_3 und LiPN_2 bei 5 GPa und 1300 °C zu LiNdP_4N_8 und LiF umgesetzt.



Die Reaktionsbedingungen wurden mit der Multianviltechnik in einer hydraulischen 1000-Tonnen-Presse mit modifiziertem Walker-Modul eingestellt.^[21] Nach Herauslösen von LiF mit Wasser wurde ein farbloses und transparentes Produkt in Form von bis zu 100 µm großen Einkristallen erhalten (Abbildung S10 der Hintergrundinformationen). Das *in situ* gebildete LiF ist unter den Reaktionsbedingungen geschmolzen und kann als Flux fungieren, was das Wachstum von solch großen Kristallen unter Hochdruck ermöglicht.^[22] Die so erreichbaren Kristallitgrößen übertreffen bei Weitem den Wachstumseffekt, der durch Zugabe von NH_4Cl bei der Synthese von $\beta\text{-HPN}_2$, $\beta\text{-P}_4\text{N}_6(\text{NH})$ und $\gamma\text{-P}_4\text{N}_6(\text{NH})$ festgestellt wurde.^[23–25]

[*] S. D. Kloß, 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

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201504844> zu finden.

Die mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie ermittelte Zusammensetzung von LiNdP_4N_8 stimmt gut mit dem theoretischen Verhältnis Nd/P/N von 1:4:8 überein. Details der EDX-Analyse sind in Tabelle S7 der Hintergrundinformationen aufgeführt.

Die Kristallstruktur von LiNdP_4N_8 wurde aus Einkristall-Röntgenbeugungsdaten in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62) gelöst.^[26] LiNdP_4N_8 kristallisiert in einer unverzerrten Variante der pseudo-orthorhombischen Struktur des Minerals Paracelsian $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Raumgruppe $P2_1/a$).^[27] Zusätzliche Informationen, die eine monokline Metrik in LiNdP_4N_8 ausschließen, können in den Hintergrundinformationen gefunden werden. Zur Quantifizierung der Strukturähnlichkeit zwischen Paracelsian in orthorhombischer Metrik und LiNdP_4N_8 wurden beide Strukturen mit dem COMPSTRU Programm des Bilbao Crystallographic Server verglichen.^[28] Die mittlere Verschiebung der Atompositionen beträgt nur 0.11 Å. Das daraus resultierende Ähnlichkeitsmaß Δ ^[29] von 0.073 verdeutlicht die nahe Verwandtschaft der beiden Strukturen.

Eine Rietveld-Verfeinerung an Röntgen-Pulverbeugungsdaten (Abbildung S2) bestätigt das Strukturmodell und zeigt, dass LiNdP_4N_8 phasenrein hergestellt werden konnte. Weitere Hochtemperaturexperimente (Abbildung S5) belegen eine Stabilität bis mindestens 1000 °C an Luft und sprechen dafür, dass LiNdP_4N_8 wahrscheinlich keine Hochdruck-Modifikation ist.

Die Struktur von LiNdP_4N_8 besteht aus einem Netzwerk allseitig eckenverknüpfter PN_4 -Tetraeder (Abbildung 1), das sich am besten durch entlang [010] laufende und untereinander verbundene Zick-Zack-Ketten (double crankshaft chains,^[5] Abbildung S4) beschreiben lässt. Diese Ketten bestehen aus übereinander gestapelten Viererringen (definiert durch Liebau^[5]), die zu benachbarten Schichten über jeweils zwei nach oben bzw. nach unten zeigende Tetraederspitzen verbunden sind.^[5] Li^+ und Nd^{3+} -Ionen besetzen die entlang b verlaufenden Vier- und Achtringkanäle (Abbildung 1), wobei letztere durch die Verknüpfung der Zick-Zack-Ketten untereinander entstehen. Die Netzwerktopologie ist analog zu der in Paracelsian und wird durch das mit TOPOS berechnete Punktsymbol {4².6³.8} charakterisiert.^[30,31] Durch die ge-

schlossen-verzweigten Zick-Zack-Ketten kann das Paracelsian-Netzwerk mit der Liebau-Klassifikation $\text{LiNd}\{1b1^3_\infty\}\text{[P}_4\text{N}_8\}$ beschrieben werden.^[5]

Die siebenfache N-Koordination um Nd (Abbildung 2) bildet ein erweitertes Dreiecksprisma. Die Nd-N-Abstände zwischen 2.49 und 2.59 Å stimmen mit in NdN gefundenen

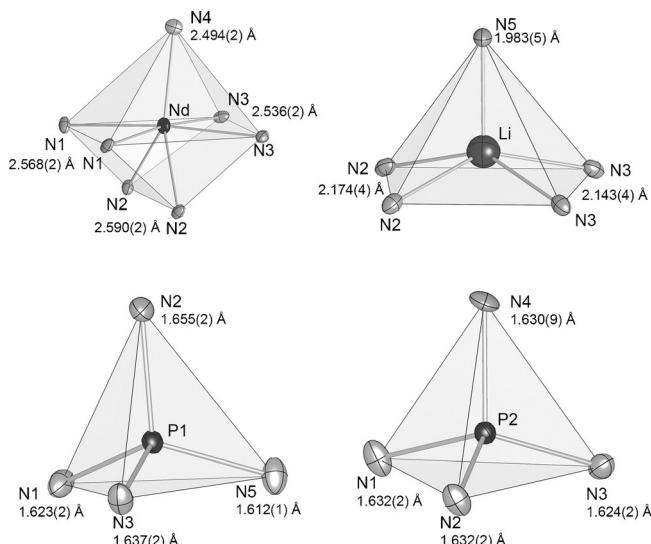


Abbildung 2. Koordinationspolyeder um Nd, Li, P1 und P2. Die Atome sind als anisotrope Auslenkungsparameter mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 90% dargestellt.

Werten ($d(\text{Nd-N}) = 2.58$ Å) gut überein.^[32] Li ist in Form einer leicht verzerrten quadratischen Pyramide koordiniert, mit Li-N-Abständen im Bereich 1.96–2.17 Å. Dieses Li-Koordinationspolyeder wurde noch nie in N-haltigen Gerüststrukturen beobachtet und ist nur innerhalb der Struktur des Komplexes $\text{Li}_3\text{Ni}_4[\text{NH}_2]_{11}[\text{NH}_3]$ bekannt.^[33]

Das FTIR-Spektrum von LiNdP_4N_8 (Abbildung S6) zeigt bei $\tilde{\nu} = 600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ charakteristische P-N-Gerüstschwingungen. Die Abwesenheit von N-H-Valenzschwingungen belegt, dass keine N-H-Gruppen in der Verbindung vorhanden sind.

Aufgrund der drei ungepaarten Elektronen von Nd³⁺ (Elektronenkonfiguration [Xe]4f³) wurden die magnetischen Eigenschaften von LiNdP_4N_8 mittels SQUID-Magnetometrie untersucht. Die in einem konstanten magnetischen Feld von 20 kOe aufgenommenen Suszeptibilitäten folgen zwischen 300 und 1.8 K dem erwarteten Trend für paramagnetische Substanzen (Abbildung 3). Eine lineare Regressionsgerade im Bereich 300–50 K wurde an den $\chi_{\text{mol}}^{-1}\text{-}T$ -Plot angepasst, um das effektive magnetische Moment μ_{eff} mit dem Curie-Weiß-Gesetz zu berechnen. Der experimentelle μ_{eff} -Wert von $3.815\text{ }\mu_{\text{B}}$ stimmt gut mit dem mittels Hundscher Regeln berechneten theoretischen Wert von $3.618\text{ }\mu_{\text{B}}$ überein.^[34] Die auf -4 K bestimmte Curie-Temperatur Θ liegt nahe am theoretischen Wert von 0 K. Diese Abweichungen können von zusätzlichen magnetischen Beiträgen einer amorphen Nebenphase stammen, die im Pulverdiffraktogramm (Abbildung S2) sichtbar ist. Ferner wurden bei Experimenten mit kleineren Feldstärken (Abbildung S7) keine zusätzlichen

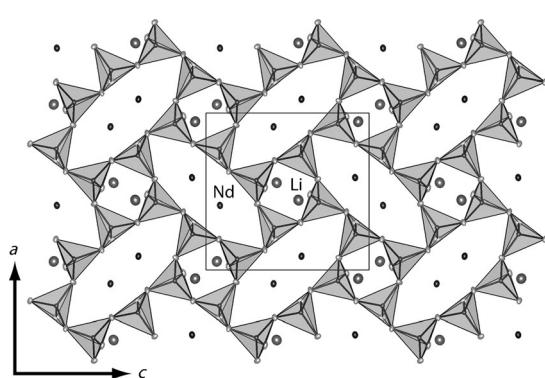


Abbildung 1. Projektion der Kristallstruktur von LiNdP_4N_8 entlang [010]. Die Elementarzelle ist durch schwarze Linien hervorgehoben, und die Atome sind als anisotrope Auslenkungsparameter mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 90% dargestellt.

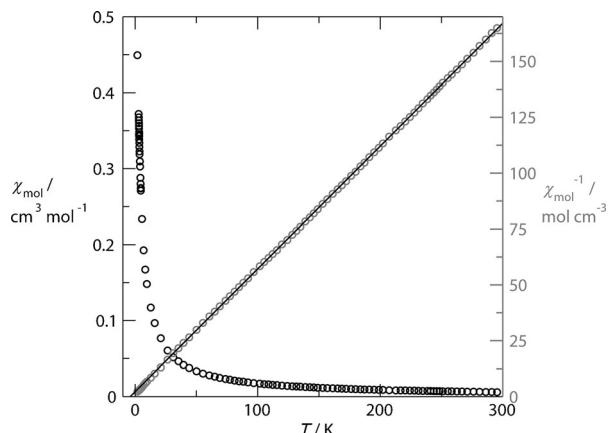


Abbildung 3: Suszeptibilitätsmessung bei 20 kOe. Die Daten sind als χ_{mol} gegen T (schwarze Kreise) und χ_{mol}^{-1} gegen T (graue Kreise) dargestellt. Eine lineare Regressionsgerade (schwarze Linie) mit der Formel $y = 0.5494(4) + 2.20(8)$ wurde an die χ_{mol}^{-1} - T -Daten angepasst.

magnetischen Ordnungsphänomene beobachtet. Daher ist LiNdP_4N_8 das erste bestätigte paramagnetische Nitridophosphat.

Wir haben LiNdP_4N_8 als Modellsystem untersucht, um die Eignung der Hochdruckmetathese zur Erschließung neuer Materialfamilien wie Seltenerdnitridophosphate zu prüfen. Durch diese Synthesemethode konnte die hier vorgestellte magnetische Verbindung ohne großen Aufwand hergestellt werden. Um die Einfachheit der Methode zu betonen, wurde die Komplexität der Synthese durch den Einsatz von nur zwei Reaktanten bewusst gering gehalten. Durch geschickte Wahl der Ausgangsmaterialien kann die Methode aber auch höchst flexibel werden. Zwar scheint der Einsatz von Metallhalogeniden notwendig zu sein, jedoch können die alkalimetallhaltigen Vorstufen variiert werden. Der Kondensationsgrad des PN_4 -Tetraedernetzwerks lässt sich z. B. durch Zugabe von Li_3N einstellen. So kann ein Material mit der Summenformel Li_2LnPN_4 erhalten werden, das aus isolierten PN_4 -Tetraedern aufgebaut ist. Die Hochdruckmetathese ermöglicht durch ihre Anpassungsfähigkeit und durch die kristallwachstumsfördernde Eigenschaft das rasche Screening eines ausgedehnten Zusammensetzungsbereiches. Besonders erwünscht ist die schnelle Strukturaufklärung bei der Suche nach nutzbaren Eigenschaften wie Körperfarbe, Lumineszenz oder Magnetismus.

Für Materialien mit Anwendungspotenzial ist es vorteilhaft, kostengünstigere Verbindungen zu entwickeln, z. B. durch die Verwendung von Übergangsmetallen.^[9] Gegenwärtig erweitern wir unsere Metatheseroute auf Elemente wie Eisen, mit dem wir einen Zugang zu Übergangsmetallnitridophosphaten schaffen wollen. Weiterhin lässt sich die Hochdruckmetathese auch auf die strukturell verwandte Familie der Nitridosilicate übertragen, da Vorstufen wie Li_2SiN_2 leicht verfügbar sind.^[35] Übergangsmetallnitridosilicate sind ebenfalls eine wenig erforschte Substanzklasse, die ähnliche Eigenschaften wie die Übergangsmetallnitridophosphate aufweisen kann.

Zusammenfassend haben wir das erste Seltenerdnitridophosphat LiNdP_4N_8 durch Hochdruckmetathese hergestellt.

Die Verbindung kristallisiert in einer unverzerrten Variante des Paracelsian-Strukturtyps, der mit den Feldspaten verwandt ist. Durch den Flux LiF , der bei der Metathese in situ entsteht, waren wir in der Lage, große Einkristalle unter Hochdruck zu züchten. Das Wachstum von für Röntgenkristallographie geeigneten Kristallen beschleunigt die Strukturaufklärung unbekannter Phasen erheblich. Wir sind deshalb überzeugt, dass diese Ergebnisse die Grundlage für die Entdeckung einer großen Anzahl an interessanten Seltenerd- und Übergangsmetallnitridophosphaten bilden und so diesen faszinierenden Zweig der Chemie wiederbeleben werden.

Danksagung

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. Für die Unterstützung bei SQUID-Messungen danken wir Roman Pobel.

Stichwörter: Hochdruckchemie · Magnetische Eigenschaften · Metathese · Nitride · Seltenerdmetalle

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11250–11253
Angew. Chem. **2015**, *127*, 11402–11405

- [1] A. Stock, H. Grüneberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 2573–2578.
- [2] S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1873–1875; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1938–1940.
- [3] S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 620–628.
- [4] S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1992–1994; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2085–2087.
- [5] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding, and Classification*, Springer, Berlin, **1985**.
- [6] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B* **1986**, *64*, 189–193.
- [7] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 908–910.
- [8] H. J. Snaith, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 3623–3630.
- [9] M. W. Gaultois, T. D. Sparks, C. K. H. Borg, R. Seshadri, W. D. Bonificio, D. R. Clarke, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2911–2920.
- [10] F. Karau, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4505–4508; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4617–4620.
- [11] M. Pouchard, *Nature* **2006**, *442*, 878–879.
- [12] A. Marchuk, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2383–2387; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2413–2417.
- [13] F. W. Karau, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 135–141.
- [14] D. Baumann, S. J. Sedlmaier, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4707–4709; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4785–4787.
- [15] F. J. Pucher, S. R. Römer, F. W. Karau, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7208–7214.
- [16] F. W. Karau, L. Seyfarth, O. Oeckler, J. Senker, K. Landskron, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6841–6852.
- [17] F. J. Pucher, A. Marchuk, P. J. Schmidt, D. Wiechert, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6443–6448.
- [18] H. J. Meyer, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5973–5982.
- [19] C. H. Wallace, S. H. Kim, G. Rose, L. Rao, J. R. Heath, M. Nicol, R. B. Kaner, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 596–598.
- [20] M. P. Shemkunas, G. H. Wolf, K. Leinenweber, W. T. Petuskey, *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, *85*, 101–104.

- [21] a) N. Kawai, S. Endo, *Rev. Sci. Instrum.* **1970**, *41*, 1178–1181; b) D. Walker, M. A. Carpenter, C. M. Hitch, *Am. Mineral.* **1990**, *75*, 1020–1028; c) D. Walker, *Am. Mineral.* **1991**, *76*, 1092–1100; d) D. C. Rubie, *Phase Transitions* **1999**, *68*, 431–451; e) H. Huppertz, *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 330–338.
- [22] I. Jackson, *Phys. Earth Planet. Inter.* **1977**, *14*, 86–94.
- [23] D. Baumann, W. Schnick, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7977–7982.
- [24] D. Baumann, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14490–14493; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 14718–14721.
- [25] A. Marchuk, F. J. Pucher, F. W. Karau, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2469–2472; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2501–2504.
- [26] Kristalldaten für LiNdP_4N_8 : Kristallgröße: $0.020 \times 0.030 \times 0.030 \text{ mm}^3$, Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62), $a = 8.7305(17)$, $b = 7.8783(16)$, $c = 9.0881(18) \text{ \AA}$, $V = 625.1(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{diffm}} = 4.114 \text{ g cm}^{-3}$, Bruker D8 Venture, Mo-K α -Strahlung (71.073 pm), Multi-Scan-Absorptionskorrektur, 12131 Reflexe, 1262 unabhängige Reflexe, Kleinste-Quadrat-Methode an F^2 , R-Werte (alle Daten/ $F_0^2 \geq 2\sigma(F_0^2)$): $R_1 = 0.0135/0.0128$, $wR_2 = 0.0343/0.0341$, $\text{GooF} = 1.159$ für 1224 beobachtete Reflexe ($F_0^2 \geq 2\sigma(F_0^2)$) und 70 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-429542 angefordert werden.
- [27] J. V. Smith, *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 613–620.
- [28] E. S. Tasci, G. de La Flor, D. Orobengoa, C. Capillas, M. Perez-Mato, M. I. Aroyo, *EPJ Web Conf.* **2012**, *22*, 00009.
- [29] G. Bergerhoff, M. Berndt, K. Brandenburg, T. Degen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1999**, *55*, 147–156.
- [30] V. A. Blatov, *IUCr CompComm Newslett.* **2006**, *7*, 4–38.
- [31] V. A. Blatov, M. O’Keeffe, D. M. Proserpio, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 44–48.
- [32] W. Klemm, G. Winkelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *288*, 87–90.
- [33] A. Tenten, H. Jacobs, *J. Alloys Compd.* **1991**, *177*, 193–217.
- [34] F. Hund, *Z. Phys.* **1925**, *33*, 855–859.
- [35] S. Pagano, M. Zeuner, S. Hug, W. Schnick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1579–1584.

Eingegangen am 28. Mai 2015

Online veröffentlicht am 6. August 2015