

Neue Vertreter des $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ -Strukturtyps Hochtemperatur-Synthesen und Kristallstrukturen von $\text{Ln}_{(6+x/3)}[\text{Si}_{(11-y)}\text{Al}_y\text{N}_{(20+x-y)}]\text{O}_{(1-x+y)}$ mit $\text{Ln} = \text{Nd, Er, Yb, Dy}$ und $0 \leq x \leq 3, 0 \leq y \leq 3$

Klaus Köllisch, Henning A. Höpfe, Hubert Huppertz, Michael Orth und Wolfgang Schnick*

München, Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität

Professor Wolfgang Jeitschko zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die vier Verbindungen $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$, $\text{Yb}_{6,081}[\text{Si}_{11}\text{N}_{20,234}]\text{O}_{0,757}$, $\text{Dy}_{0,33}\text{Sm}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{N}$ und $\text{Nd}_7[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$ der allgemeinen Formel $\text{Ln}_{(6+x/3)}[\text{Si}_{(11-y)}\text{Al}_y\text{N}_{(20+x-y)}]\text{O}_{(1-x+y)}$ ($0 \leq x \leq 3, 0 \leq y \leq 3$) wurden dargestellt. Die Synthese erfolgte in einem Hochfrequenzofen zwischen 1300 und 1650 °C. Die Nitridosilicate kristallisieren trigonal mit folgenden Gitterkonstanten: $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$: $a = 978,8(4)$ pm, $c = 1058,8(3)$ pm; $\text{Yb}_{6,081}[\text{Si}_{11}\text{N}_{20,234}]\text{O}_{0,757}$: $a = 974,9(1)$ pm, $c = 1055,7(2)$ pm; $\text{Dy}_{0,33}\text{Sm}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{N}$: $a = 989,8(1)$ pm, $c = 1078,7(1)$ pm; $\text{Nd}_7[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$: $a =$

$1004,25(9)$ pm, $c = 1095,03(12)$ pm. Die homöotypen Kristallstrukturen aller vier Verbindungen wurden aus Einkristalldaten gelöst und in der Raumgruppe P31c mit $Z = 2$ verfeinert. Die Strukturen sind aus dreidimensionalen Netzwerken eckenverknüpfter SiN_4 - bzw. AlN_4 -Tetraeder aufgebaut. In den Hohlräumen finden sich Ln^{3+} -Kationen und isolierte O^{2-} -Anionen. Gemäß der allgemeinen Formel $\text{Ln}_{(6+x/3)}[\text{Si}_{(11-y)}\text{Al}_y\text{N}_{(20+x-y)}]\text{O}_{(1-x+y)}$ wurde der zuvor von *Woike* und *Jeitschko* beschriebene $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ -Strukturtyp erweitert.

New Representatives of the $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ Structure Type. High-Temperature Synthesis and Single-Crystal Structure Refinement of $\text{Ln}_{(6+x/3)}[\text{Si}_{(11-y)}\text{Al}_y\text{N}_{(20+x-y)}]\text{O}_{(1-x+y)}$ with $\text{Ln} = \text{Nd, Er, Yb, Dy}$ and $0 \leq x \leq 3, 0 \leq y \leq 3$

Abstract. According to the general formula $\text{Ln}_{(6+x/3)}[\text{Si}_{(11-y)}\text{Al}_y\text{N}_{(20+x-y)}]\text{O}_{(1-x+y)}$ ($0 \leq x \leq 3, 0 \leq y \leq 3$) four nitridosilicates, namely $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$, $\text{Yb}_{6,081}[\text{Si}_{11}\text{N}_{20,234}]\text{O}_{0,757}$, $\text{Dy}_{0,33}\text{Sm}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{N}$, and $\text{Nd}_7[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$ were synthesized in a radiofrequency furnace at temperatures between 1300 and 1650 °C. The homeotypic crystal structures of all four compounds were determined by single-crystal X-ray diffraction. The nitridosilicates are trigonal with the following lattice constants: $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$: $a = 978.8(4)$ pm, $c = 1058.8(3)$ pm; $\text{Yb}_{6,081}[\text{Si}_{11}\text{N}_{20,234}]\text{O}_{0,757}$: $a = 974.9(1)$ pm, $c = 1055.7(2)$ pm; $\text{Dy}_{0,33}\text{Sm}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{N}$: $a = 989.8(1)$ pm, $c =$

$1078.7(1)$ pm; $\text{Nd}_7[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$: $a = 1004.25(9)$ pm, $c = 1095.03(12)$ pm. The crystal structures were solved and refined in the space group P31c with $Z = 2$. The compounds contain three-dimensional networks built up by corner sharing SiN_4 and AlN_4 tetrahedra, respectively. The Ln^{3+} and the "isolated" O^{2-} ions are situated in the voids of the structures. According to $\text{Ln}_{(6+x/3)}[\text{Si}_{(11-y)}\text{Al}_y\text{N}_{(20+x-y)}]\text{O}_{(1-x+y)}$ an extension of the $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ structure type has been found.

Keywords: Nitridosilicates; Sialons; Crystal structure

1 Einleitung

Oxonitridoalumosilicate (Sialone) mit ihren besonderen Materialeigenschaften wie großer mechanischer Härte, hoher Temperaturstabilität und chemischer Widerstandskraft wurden in den letzten Jahren intensiv untersucht [1]. Nitridosilicate bilden eine Untergruppe der

Sialone, die sich von den Oxosilicaten durch den formalen Austausch von O (SiO_4 -Tetraeder) gegen N (SiN_4 -Tetraeder) ableiten [2]. Zur Synthese der Nitridosilicate hat sich die Hochtemperatur-Umsetzung von reinen Metallen mit Siliciumdiimid $\text{Si}(\text{NH})_2$ als besonders günstig erwiesen. Durch entsprechende Reaktionen, die typischerweise in einem Hochfrequenzofen bei Temperaturen zwischen 1500 und 2000 °C durchgeführt werden, wurden zahlreiche neue Nitridosilicate erhalten [3, 4]. Die Erweiterung dieser Umsetzungen unter Hinzunahme von Sauerstoff bzw. Aluminium führte zu neuen Oxonitridosilicaten (Sione) wie $\text{Ce}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$ [5] und $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ [6] sowie zu den neuen

* Prof. Dr. W. Schnick
Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität
Butenandtstr. 5–13 (Haus D)
D-81377 München
Fax: +49(0)89-21 80-74 40
E-mail: wsc@cup.uni-muenchen.de

Oxonitridoalumosilicaten (Sialone) $\text{SrEr}[\text{SiAl}_3\text{O}_3\text{N}_4]$ [4], $\text{Sr}[\text{SiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2]$ [7], $\text{Nd}_3[\text{Si}_5\text{AlON}_{10}]$ [8] und $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) [9].

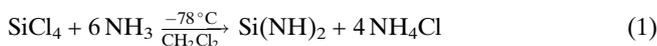
Auf der Suche nach Nitridosilicaten der Zusammensetzung $\text{Ln}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ ($\text{Ln} = \text{Lanthanoid}$) [10] erhielten *Woike* und *Jeitschko* eine Serie neuer Phasen der allgemeinen Formel $\text{Ln}_{(6+x/3)}\text{Si}_{11}\text{N}_{(20+x)}\text{O}_{(1-x)}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd-Lu}$) [11]. Ausführlich beschreiben die Autoren die Strukturlösung und Verfeinerung der Verbindungen $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ und $\text{Er}_{6,254(3)}[\text{Si}_{11}\text{N}_{20,762(9)}]\text{O}_{0,238(9)}$, wobei keine vollständige anisotrope Verfeinerung aller thermischen Auslenkungsparameter der Atome gelang. Die Anwesenheit von Sauerstoff wurde in den aufgeführten Verbindungen aufgrund strukturchemischer Gründe postuliert [11].

Im Rahmen dieser Arbeit berichten wir über vier weitere Vertreter des $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ -Typs. Die zusätzliche Einführung von Al innerhalb dieser Serie führte zur erweiterten allgemeinen Formel $\text{Ln}_{(6+x/3)}[\text{Si}_{(11-y)}\text{Al}_y\text{N}_{(20+x-y)}]\text{O}_{(1-x+y)}$. Die hier vorgestellten Strukturösungen basieren auf Einkristalldaten, wobei die kristallographischen Daten durch quantitative Analysen bestätigt wurden.

2 Experimenteller Teil

2.1 Synthese von Siliciumdiimid $\text{Si}(\text{NH})_2$

In einem Dreihalskolben wurden unter Argon-Atmosphäre 50 ml CH_2Cl_2 (p. a., Fa. Merck) vorgelegt und bei -78°C mit NH_3 gesättigt (Reinheit 99,9%, Fa. BASF, zur Trocknung nacheinander auf Natrium und Kalium kondensiert). Unter Rühren wurde eine vorgekühlte Lösung aus 20 ml SiCl_4 (p. a., Merck) in 30 ml CH_2Cl_2 langsam zugetropft und die Suspension anschließend unter NH_3 -Atmosphäre auf Raumtemperatur erwärmt (Gl. (1)). Der Rückstand wurde mehrmals mit CH_2Cl_2 gewaschen. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter Vakuum abdestilliert. Der so erhaltene pulverige Feststoff wurde zur Entfernung von NH_4Cl im NH_3 -Strom zuerst auf 300°C und dann auf 600°C erhitzt [12].

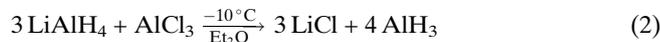


Siliciumdiimid ist ein farbloses, röntgenamorphes Pulver, das trotz seines relativ undefinierten Charakters eine wichtige Vorläuferverbindung für die technische Produktion von Si_3N_4 ist [12].

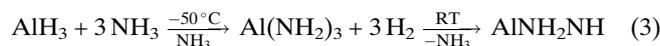
2.2 Synthese von Aluminiumamidimid AlNH_2NH

Für die Darstellung von Sialonen wird ein reaktives Edukt mit Al-N-Bindungen benötigt. AlNH_2NH , das bereits als Precursor für die Synthese von AlN verwendet wird [13], hat sich als vorteilhaft zur Präparation von Sialonen erwiesen. Ähnlich wie im Fall von $\text{Si}(\text{NH})_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ ist AlNH_2NH weitaus reaktiver als das daraus durch Pyrolyse entstehende AlN.

Eine Lösung von 1,0 g AlCl_3 (erhalten durch Erhitzen von Al (Reinheit 99,9%, Fa. Aldrich) im HCl-Strom bei 240°C) in 20 ml Diethylether (p. a., Merck) wurde unter Rühren zu einer Lösung von 850 mg LiAlH_4 (Merck) in 30 ml Diethylether gegeben (Gl. (2)). Zur Entfernung von LiCl , das nicht in Ether löslich ist, wurde die Suspension unter Argon-Atmosphäre filtriert.

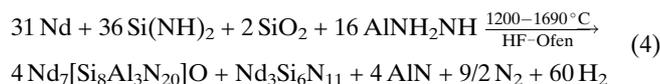


Das Filtrat wurde dann bei -50°C unter Rühren langsam zu 100 ml flüssigem NH_3 (Reinheit 99,9%, Fa. BASF, zur Trocknung nacheinander auf Natrium und Kalium kondensiert) getropft (Gl. (3)) [14]. Die Suspension wurde abschließend auf Raumtemperatur erwärmt und mehrmals mit Diethylether gewaschen. Das Lösungsmittel wurde schließlich im Vakuum entfernt. Beim verbleibenden Produkt handelt es sich um einen farblosen röntgenamorphen Feststoff.



2.3 Hochtemperatursynthese der Nitridosilicate

Zur Synthese von $\text{Nd}_7[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$ wurde ein Gemenge aus 223,2 mg Nd (>99,9%, Fa. Alfa), 104,4 mg $\text{Si}(\text{NH})_2$, 46,4 mg AlNH_2NH und 6,0 mg SiO_2 (Merck) in einer Glove-Box fein verrieben und in einem Wolf-ram-Tiegel im Hochfrequenzofen zur Reaktion gebracht. Der Ansatz wurde unter Stickstoff-Atmosphäre (gereinigt über Silicagel, KOH, Molekularsieb, P_4O_{10} und einem BTS-Katalysator) in 5 min auf 700°C erwärmt, 5 min bei dieser Temperatur belassen und anschließend innerhalb von 2 h auf 1690°C erhitzt. Danach wurde das Gemenge 1 h bei 1690°C gehalten und nachfolgend in 42 h auf 1200°C gebracht. Abschließend wurden die Reaktionsprodukte auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die Reaktion (Gl. (4)) führte zu $\text{Nd}_7[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$ in Form von türkisen, transparenten Kristallen, die neben violetten Kristallen von $\text{Nd}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ [10] und weißem AlN-Pulver in einer Ausbeute von ca. 60% anfielen. $\text{Nd}_7[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$ konnte ohne weiteres von den Nebenprodukten aufgrund der Unterschiede in Farbe und Habitus getrennt werden.



Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (JEOL, JSM-6400) an $\text{Nd}_7[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$ ergab ein molares Verhältnis der Metalle von $\text{Nd}:\text{Si}:\text{Al} = 7,1:7,9:3,0$. Darüber hinaus wurde eine quantitative Analyse aller in $\text{Nd}_7[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$ enthaltenen Elemente durchgeführt (Fa. Pascher, Remagen), die zu einem molaren Verhältnis $\text{Nd}:\text{Al}:\text{Si}:\text{O}:\text{N} = 7,0:8,05:2,98:1,08:20,09$ führte, das sehr gut mit den theoretisch aus Röntgen-

daten erhaltenen Werten übereinstimmt. Die Abwesenheit von Wasserstoff (N–H) wurde IR-spektroskopisch überprüft. Wie auch die anderen Nitridosilicate ist Nd₇[Si₈Al₃N₂₀]O bis zu 1500 °C stabil und löst sich nicht in heißen Säuren und Laugen.

Zusätzlich konnten wir drei weitere Nitridosilicate synthetisieren, die homöotyp zu Nd₇[Si₈Al₃N₂₀]O sind. Diese Verbindungen wurden nach dem gleichen Syntheseverfahren, allerdings mit anderen Edukten, dargestellt. Alle trigonal kristallisierenden Nitridosilicate wurden anhand von Röntgen-Einkristalluntersuchungen charakterisiert.

Er₆[Si₁₁N₂₀]O (a = 978,8(4) pm; c = 1058,8(3) pm; R1 = 0,0479; wR2 = 0,0891) wurde durch Umsetzung von Er, Si(NH)₂ und Er₂(CO₃)₃ im Hochfrequenzofen bei einer maximalen Temperatur von 1650 °C erhalten.

Yb_{6,081}[Si₁₁N_{20,243}]O_{0,757} (a = 974,9(1) pm; c = 1055,7(2) pm; R1 = 0,0208; wR2 = 0,0515) wurde durch Erhitzen eines Gemenges von Yb und Si(NH)₂ in einem Hochfrequenzofen bei 1650 °C synthetisiert. Der Einbau von Sauerstoff resultiert aus oxidischen Verunreinigungen des Ytterbiums.

Dy_{0,33}Sm₆[Si₁₁N₂₀]N (a = 989,8(1) pm; c = 1078,7(1) pm; R1 = 0,0305; wR2 = 0,0784) ergab sich aus der Reaktion von Si(NH)₂, Dy und Sm bei 1330 °C.

2.4 Röntgenographische Untersuchungen

Nd₇[Si₈Al₃N₂₀]O kristallisiert trigonal mit den Gitterkonstanten a = 1004,25(9) pm und c = 1095,03(12) pm. Zur Sammlung der Reflexintensitäten wurde ein Einkristall auf einem Vierkreisdiffraktometer (Siemens P4, MoKα (λ = 71,073 pm)) vermessen. Nach den Auslöschungsbedingungen (nur Reflexe hh̄2l mit l = 2n und 000l mit l = 2n sind vorhanden) ergaben sich für die Strukturlösung die möglichen Raumgruppen P31c (Nr. 159) und P̄31c (Nr. 163), wobei eine akzeptable Lösung lediglich in P31c möglich war. Die

Metrik und die Auslöschungsbedingungen wurden durch einen vollständigen Satz an Buerger-Präzessionsaufnahmen bestätigt. Die Kristallstruktur von Nd₇[Si₈Al₃N₂₀]O wurde durch Direkte Methoden mit dem Programm SHELXTL-Plus [15] gelöst, wobei alle Atome mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern verfeinert werden konnten. Die Resultate der endgültigen Verfeinerung (R1 = 0,044, wR2 = 0,078) sind in Tabelle 1 aufgelistet, Tabelle 2 enthält

Tabelle 1 Kristallographische Daten von Nd₇[Si₈Al₃N₂₀]O

Summenformel	Nd ₇ [Si ₈ Al ₃ N ₂₀]O
Molmasse	1610,68 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	trigonal, P31c (Nr. 159)
Röntgen-Pulverdiffraktometer	Siemens D 5000
Strahlung	CuKα ₁ (λ = 154,06 pm, Germanium-Monochromator)
Gitterkonstanten	a = 1006,97(7) pm, c = 1098,58(8) pm
Vierkreisdiffraktometer	Siemens P4
Strahlung	MoKα (λ = 71,073 pm, Graphit-Monochromator)
Gitterkonstanten	a = 1004,25(9) pm, c = 1095,03(12) pm
Zell-Volumen	956,40 · 10 ⁶ pm ³
Anzahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2
röntgenographische Dichte	5,596 g · cm ⁻³
F(000)	1438,0
Absorptionskoeffizient μ	19,34 mm ⁻¹
Meßtemperatur	292(2) K
Kristallabmessungen	0,04 × 0,04 × 0,14 mm ³
Meßbereich, Scan-Typ	3° ≤ 2θ ≤ 60°, ω-Scan
h, k, l; Anzahl der Oktanten	-13 ≤ h ≤ 13; -14 ≤ k ≤ 14; -15 ≤ l ≤ 15; 2 Oktanten
Anzahl gemessener Reflexe	4141
Anzahl unabhängiger Reflexe	1846 (R _{int} = 0,0336)
Anzahl beobachteter Reflexe	1846 (F _o ² > 0 σ(F _o ²))
Anzahl verfeinerter Parameter	122
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption, Extinktion
Absorptionskorrektur	empirisch (ψ-Scans)
min./max. Transmissionsfaktor	0,484/0,580
Flack-Parameter x	0,01(4)
min./max. Restelektronendichte	-4,58/3,56 e/Å ³
GOF	1,181
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,0444, wR2 = 0,0777
Wichtung (x/y)	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (x · P) ² + y · P]; P = (F _o ² + 2 F _c ²)/3; x = 0,0201, y = 19,60

Tabelle 2 Verfeinerte Ortsparameter und anisotrope thermische Auslenkungsparameter (pm²) von Nd₇[Si₈Al₃N₂₀]O (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	Wyckoff Symbol	x	y	z	FOF ^{a)}	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	U _{eq}
Nd1	6c	0,13527(8)	0,26109(7)	0,83727(66)		100(3)	78(3)	64(3)	10(3)	-2(2)	49(3)	79(1)
Nd2	6c	0,40039(8)	0,20192(9)	0,65852(66)		146(3)	100(4)	106(3)	-31(3)	-8(3)	66(3)	115(1)
Nd3	2b	2/3	1/3	0,89565(67)		157(4)	U ₁₁	241(8)	0	U ₂₃	79(2)	185(2)
Si1	2a	0	0	0,5940(8)		62(14)	U ₁₁	1(22)	0	U ₂₃	31(7)	41(9)
Si2	6c	0,1790(4)	0,3414(4)	0,5260(7)		44(15)	70(14)	38(14)	11(12)	6(13)	48(13)	42(6)
Si3	6c	0,4727(4)	-0,0002(5)	0,9157(7)		108(17)	121(15)	26(14)	-30(12)	-10(12)	80(14)	75(6)
Si4 a	2b	1/3	2/3	0,0155(17)	0,119(8)	66(44)	U ₁₁	123(90)	0	U ₂₃	33(22)	85(32)
Si4 b	2b	1/3	2/3	0,8898(9)	0,214(8)	76(28)	U ₁₁	373(64)	0	U ₂₃	39(14)	176(22)
Al1	6c	0,5712(4)	0,4418(4)	0,1743(7)		77(20)	15(11)	13(10)	-26(14)	-14(9)	14(11)	39(8)
O1	2b	2/3	1/3	0,6905(14)		178(51)	U ₁₁	205(97)	0	U ₂₃	89(26)	187(38)
N1	2a	0	0	0,7528(17)		139(56)	U ₁₁	25(77)	0	U ₂₃	69(28)	93(37)
N2	6c	0,1772(13)	0,4942(12)	0,9551(12)		107(50)	78(50)	173(54)	-41(43)	-71(44)	75(43)	107(21)
N3	6c	0,1647(12)	0,1633(12)	0,5379(11)		64(46)	84(46)	51(44)	11(40)	52(40)	34(37)	81(19)
N4	6c	0,3804(12)	0,4763(12)	0,5306(12)		78(50)	132(52)	104(40)	-13(36)	71(34)	58(34)	102(16)
N5	6c	0,08867(13)	0,3693(12)	0,6504(11)		200(54)	107(50)	15(8)	-16(41)	-13(41)	81(46)	106(20)
N6	6c	0,5689(12)	-0,0089(12)	0,7820(11)		102(49)	60(44)	50(46)	5(37)	57(38)	22(41)	79(19)
N7	2b	2/3	1/3	0,2177(19)		83(51)	U ₁₁	239(44)	0	U ₂₃	41(26)	134(32)
N8	6c	0,1176(13)	0,3838(13)	0,3880(11)		127(55)	138(53)	95(52)	-17(45)	55(44)	12(46)	144(23)

^{a)} FOF: fractional occupancy factor; lediglich die Faktoren für die Split-Positionen Si4 a und Si4 b sind aufgeführt; alle anderen kristallographischen Lagen sind gemäß ihrer Wyckoff-Position voll besetzt.

Tabelle 3 Interatomare Abstände (pm) in der Struktur von $\text{Nd}_7[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern); die hochgestellten Zahlen in eckigen Klammern bezeichnen die Anzahl der direkt an O oder N gebundenen Si- bzw. Al-Tetraederzentren

Nd1–N1 ^[1]	245,3(7)	Si2–N3 ^[2]	172,7(12)
–N5 ^[2]	246,9(10)	–N5 ^[2]	173,6(11)
–N3 ^[2]	247,3(10)	–N8 ^[2]	176,2(12)
–N2 ^[2]	251,8(10)	–N4 ^[3]	178,6(11)
–N6 ^[2]	258,1(11)	Si3–N2 ^[2]	173,6(12)
–N8 ^[2]	262,5(11)	–N6 ^[2]	178,1(10)
Nd2–O1 ^[0]	234,2(1)	–N4 ^[3]	180,7(11)
–N2 ^[2]	247,9(10)	–N8 ^[2]	182,9(13)
–N5 ^[2]	254,2(11)	Al1–N5 ^[2]	174,9(10)
–N3 ^[2]	256,4(11)	–N6 ^[2]	177,0(11)
–N6 ^[2]	258,3(10)	–N4 ^[3]	178,3(11)
–N8 ^[2]	263,0(10)	–N7 ^[4]	183,7(4)
Nd3–O1 ^[0]	224,7(7)	Si4a–N2 ^[2] 3×	178,3(11)
–N8 ^[2] 3×	257,2(12)	–O1 ^[0]	191,7(2)
–N4 ^[3] 3×	263,9(11)	Si4b–N2 ^[2] 3×	180,4(12)
Si1–N1 ^[1]	173,8(19)	–N7 ^[4]	188,5(2)
–N3 ^[2] 3×	175,8(10)		

die verfeinerten Ortsparameter und die anisotropen Auslenkungsparameter. In Tabelle 3 sind interatomare Abstände aufgeführt [16]. Darüber hinaus konnten alle Reflexe des Röntgenpulverdiffraktogramms (Siemens D5000) von $\text{Nd}_7[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$ indiziert werden (Tabelle 1). Das gemessene Pulverdiffraktogramm stimmt gut mit dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm überein.

Aufgrund der sehr ähnlichen Atomformfaktoren von O^{2-} und N^{3-} bzw. Al^{3+} und Si^{4+} ist eine Unterscheidung der entsprechenden Elemente auf der Basis von Röntgenmethoden ausgesprochen schwierig. Aus diesem Grund entwickelten wir eine Vorgehensweise, wonach gitterenergetische Rechnungen nach dem MAPLE-Konzept (Madelung Part of Lattice Energy) [17, 18] kombiniert mit einer sorgfältigen Bewertung der Daten der Einkristallstrukturanalyse zu einer kristallographischen Differenzierung führen. Die Signifikanz dieser Methode konnte anhand von Neutronenbeugungsuntersuchungen an $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ [6] und $\text{Sr}_3\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ [9] belegt werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

Bei der Strukturdiskussion wird im Detail nur auf die vollständig aufgefüllte Variante $\text{Nd}_7[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$ eingegangen. Das Sialon besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk eckenverknüpfter SiN_4 - und AlN_4 -Tetraeder. Die Nd^{3+} - und O^{2-} -Ionen befinden sich in den Lücken des Gerüsts. Je sechs SiN_4 -Tetraeder bilden zwei unterschiedliche Sechser-Ringe, die miteinander zu einer zweidimensionalen Schicht senkrecht zu [001] verknüpft sind (Abb. 1). Entlang [001] sind diese Schichten durch sternartige Gruppen von jeweils drei AlN_4 -Tetraedern verbunden (Abb. 2). Die Verbrückung erfolgt dabei durch $\text{N}^{[2]}$ -, $\text{N}^{[3]}$ - und $\text{N}^{[4]}$ -Atome, die zwei, drei bzw. vier benachbarte Tetraederzen-

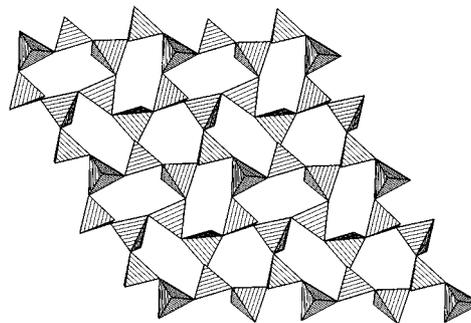


Abb. 1 Zur Kristallstruktur von $\text{Nd}_7[\text{Al}_3\text{Si}_8\text{N}_{20}]\text{O}$; eckenverknüpfte SiN_4 -Tetraeder bilden eine Schicht aus Sechserringen. Blickrichtung entlang [001].

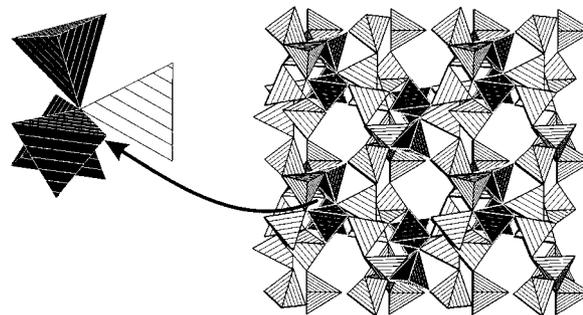


Abb. 2 Zur Kristallstruktur von $\text{Nd}_7[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$; Schichten aus eckenverknüpften SiN_4 -Tetraedern (weiß) sind durch AlN_4 -Tetraeder (schwarz) zu einer dreidimensionalen Raumnetzstruktur verbunden. Blickrichtung entlang [100].

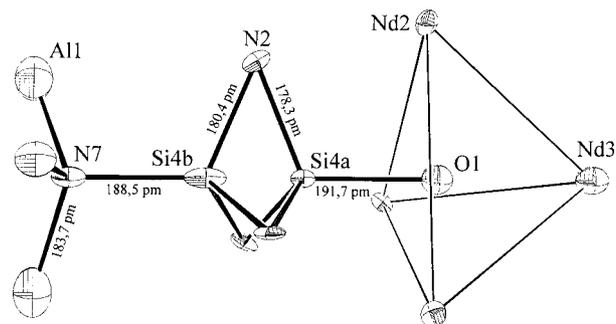


Abb. 3 Zur Kristallstruktur von $\text{Nd}_7[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$; die dreizählige Drehachse (entlang [001]) verläuft durch die Atome N7, Si4 b, Si4 a (Abstand Si4 b–Si4 a = 137,6(2) pm), O1 und Nd3. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Blickrichtung entlang [110].

tren T (Si, Al) miteinander verknüpfen. Die Häufigkeitsverteilung der $(\text{Si}/\text{Al})_n\text{N}_n$ -Ringgrößen in der Elementarzelle (Kreisklassenspektrum für $n = 1, 2, 3 \dots$) [19] ergibt sich zu $\{-, 0, 18, 36, 58, \dots\}$. Der Kondensationsgrad, der durch das molare Verhältnis von Tetraederzentren zu verbrückenden Atomen definiert wird, liegt bei $(\text{Al}/\text{Si}) : \text{N} = 11 : 20$. Somit liegt der mittlere Kondensationsgrad etwas höher als in einem analogen Netzwerk der Zusammensetzung TX_2

(T = Al, Si; X = O, N), welches durch allseitig eckenverknüpfte Tetraeder mit ausschließlich X^[2]-Brücken aufgebaut wird. Das ungewöhnlichste Merkmal der hier vorliegenden Netzwerkstruktur liegt im gleichzeitigen Auftreten von N^[1], N^[2], N^[3] und N^[4]. Somit treten hier alle bisher in Nitridosilicaten gefundenen topologischen Verknüpfungen zwischen Stickstoff und Silicium nebeneinander auf [2].

Die Lage eines der Silicium-Atome in Nd₇[Si₈Al₃N₂₀]O verteilt sich auf die zwei Split-Positionen Si4a und Si4b (Abb. 3). Diese Split-Positionen konnten durch unabhängige Verfeinerung von Datensätzen zweier Einkristalle aus unterschiedlichen Versuchen bestätigt werden. Zudem wurden sie bereits von *Woike* und *Jeitschko* [11] postuliert.

Die freie Verfeinerung der Split-Lagen ergab ein relatives Besetzungsverhältnis von Si4a:Si4b ≈ 1:2. Die Bindungen der beiden Split-Positionen zu ihren entsprechenden vier Nachbaratomen sind auffallend lang (Si4a–O1: 191 pm; Si4b–N7: 188 pm), liegen aber immer noch im typischen Bereich für Nitridosilicate (Abb. 3) [2, 4].

Die übrigen Bindungslängen Si–N (172,7–182,8 pm) und Al–N (174,9–183,7 pm) liegen in dem für Oxonitridalumosilicate charakteristischen Bereich (Tabelle 3) [4, 7–9]. Wie erwartet sind die Si–N-Bindungen durchweg kürzer als die Al–N-Bindungen. Im Allgemeinen nehmen die beobachteten Abstände mit steigender Koordinationszahl des entsprechenden N-Atoms zu. Die Bindungen zu den terminal gebundenen Stickstoffatomen N^[1] (Si–N^[1] 173,8 pm) in Nd₇[Si₈Al₃N₂₀]O sind im Mittel kürzer als zu den zweifach verbrückenden Stickstoffatomen N^[2] (Si–N^[2] 172,6–182,8 pm, Al–N^[2] 174,9–177,0 pm). Im Vergleich zu letzteren weisen die dreifach verbrückenden N^[3] (Si–N^[3] 178,6–180,7 pm, Al–N^[3] 178,3 pm) größere Abstände auf, die ihrerseits erwartungsgemäß kürzer als die zu den vierfach verbrückenden ammoniumartigen N^[4] (Si4b–N^[4] 188,5 pm, Al–N^[4] 183,7 pm) sind.

Nd³⁺ und die „isolierten“ O²⁻-Ionen (O1) befinden sich in den Lücken des Netzwerks. Die Sauerstoffatome O1 bilden das Zentrum eines verzerrt tetraedrischen [Nd₄O]¹⁰⁺-Kations, welches aus drei Nd2 und einem Nd3 aufgebaut wird (Abb. 3) [20]. Sauerstoffzentrierte [Ln₄O]¹⁰⁺-Ionen wurden mehrfach beschrieben [20] und kürzlich von uns in Ce₄[Si₄O₄N₆]O [6] und Sr₃Ln₁₀[Si₁₈Al₁₂O₁₂N₃₆]O₆ (Ln = Ce, Pr, Nd) [9] gefunden. Die in Nd₇[Si₈Al₃N₂₀]O erhaltene Koordination des Sauerstoffs repräsentiert einen „Übergangszustand“ zwischen einem isolierten O²⁻ in einem [Nd₄O]¹⁰⁺-Komplex (Besetzung der Splitlage Si4b) und einem terminalen O²⁻, das an ein Siliciumatom in einem SiON₃-Tetraeder gebunden ist (Besetzung der Splitlage Si4a).

Wie erwartet sind die Abstände Nd⋯O (225–234 pm) in den komplexen Kationen [Nd₄O]¹⁰⁺

Tabelle 4 Resultate der MAPLE-Berechnungen (kJ/mol) für Nd₇[Si₈Al₃N₂₀]O; die hochgestellten Zahlen in eckigen Klammern bezeichnen die Anzahl der direkt an O oder N gebundenen Si- bzw. Al-Tetraederzentren

Atom	Nd1	Nd2	Nd3	Si1	Si2	Si3
MAPLE	4237	4324	3768	10155	9824	9463
Atom	Si4 a	Si4 b	Al1	O1 ^[0]	N1 ^[1]	N2 ^[2]
MAPLE	8892	9281	6067	2076	4808	5472
Atom	N3 ^[2]	N4 ^[3]	N5 ^[2]	N6 ^[2]	N7 ^[4]	N8 ^[2]
MAPLE	5313	5622	5109	5039	5358	5360

MAPLE-Bereiche (kJ/mol): O: 2000–2800; N: 5000–6000; Al: 5500–6000; Si: 9000–10200; Nd: 3800–4800

deutlich kürzer als die Nd⋯N-Abstände (245–263 pm). Die drei kristallographisch unabhängigen Nd-Lagen werden von sechs bzw. sieben N- oder O-Atomen koordiniert. Die ermittelten Abstände stimmen gut mit der Summe der Ionenradien überein [21, 22].

Zur Unterscheidung der O/N- und der Si/Al-Atome in Nd₇[Si₈Al₃N₂₀]O haben wir ein Strukturmodell mit diskreten N^{3-/O²⁻}- und Si^{4+/Al³⁺}-Lagen entwickelt. Dieses basiert auf einer Kombination von Röntgen-Einkristall-Untersuchungen mit gitterenergetischen Rechnungen nach dem MAPLE-Konzept (Madelung Part of Lattice Energy) [17, 18]. Im Allgemeinen liegen die partiellen MAPLE-Werte in Sialonen in charakteristischen Bereichen (z. B. O²⁻ 2000–2800 kJ/mol, N³⁻ 5000–6000 kJ/mol, Si⁴⁺ 9000–10200 kJ/mol, Al³⁺ 5500–6000 kJ/mol). Wurde einer bestimmten Atomlage ein falsches Element zugewiesen (z. B. O anstatt N), führt die Rechnung gewöhnlich zu einem partiellen MAPLE-Wert, der signifikant außerhalb des typischen Bereichs für das betreffende Atom liegt. Dies kann als Indiz für die falsche Besetzung einer Lage gewertet werden [17, 18]. An mehreren Beispielen konnten wir eine über das MAPLE-Konzept getroffene Differenzierung der Atome mit Hilfe von Neutronen-Beugungsuntersuchungen bestätigen [6, 9]. Im Falle von Nd₇[Si₈Al₃N₂₀]O weisen die MAPLE-Berechnungen auf eine vollständige Ausordnung von O, N, Al und Si hin. Die partiellen MAPLE-Werte liegen für alle Elemente in den jeweils charakteristischen Bereichen (Tabelle 4).

4 Zusammenfassung

Die vier beschriebenen Nitridosilicate sind weitere Vertreter des von *Woike* und *Jeitschko* beschriebenen Er₆[Si₁₁N₂₀]O-Strukturtyps [11]. Die Zunahme von Al führt zu einer erweiterten allgemeinen Formel Ln_(6+x/3)[Si_(11-y)Al_yN_(20+x-y)]O_(1+x-y) (0 ≤ x ≤ 3, 0 ≤ y ≤ 3). Mit Er₆[Si₁₁N₂₀]O (x = 0, y = 0) und Nd₇[Al₃Si₈N₂₀]O (x = 3, y = 3) gelang uns die Synthese stöchiometrischer Eckpunkte der allgemeinen Formel. Obwohl

Er₆[Si₁₁N₂₀]O dieselbe Zusammensetzung wie die von *Woike* und *Jeitschko* beschriebene Verbindung hat, gibt es deutliche Unterschiede bezüglich der Strukturverfeinerung. Wie beschrieben befinden sich die isolierten Sauerstoffatome im Zentrum eines verzerrten Ln₄-Tetraeders (Abb. 3). In den von uns beschriebenen Nitridosilicaten werden die Ln₄-Tetraeder durch drei Ln₂ und ein Ln₃ aufgebaut. Im Allgemeinen bevorzugen isolierte Sauerstoffatome erfahrungsgemäß die Stabilisierung in einem Tetraeder aus vier Ln-Atomen [6, 9, 20]. Im Strukturmodell für Er₆[Si₁₁N₂₀]O von *Woike* und *Jeitschko* [11] bleibt die Er3-Lage unbesetzt und das O-Atom wird nur von drei Er2-Atomen koordiniert. Somit fehlt dem Tetraeder die Spitze (Abb. 3). In unserem Strukturmodell von Er₆[Si₁₁N₂₀]O sind die Er3- und Er2-Lagen teilbesetzt. Das entspricht im Mittel einer tetraedrischen Umgebung des isolierten Sauerstoffatoms.

In den Verbindungen Yb_{6,081}[Si₁₁N_{20,243}]O_{0,757} und Dy_{1/3}Sm₆[Si₁₁N₂₁] sind die Ln3-Lagen ebenfalls teilbesetzt, so daß das isolierte Sauerstoffatom partiell tetraedrisch von vier Ln³⁺ koordiniert wird. Nd₇[Si₈Al₃N₂₀]O weist dagegen eine vollständige Besetzung der Ln3-Position auf, womit alle O-Atome von vier Nd³⁺ umgeben sind.

Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie und besonders der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm Nitridobrücken und Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Programm) für ihre großzügige finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] a) S. Hampshire, "Materials Science and Technology" (R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, Ed.) vol. 11, p. 119, VCH, Weinheim, **1985**; b) D. P. Thompson, H. Mandal, "21st Century Ceramics", The Institute of Materials, London, **1996**.
- [2] W. Schnick, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 679.
- [3] H. Huppertz, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 249.
- [4] W. Schnick, H. Huppertz, R. Lauterbach, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 289.
- [5] K. Köllisch, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 368; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 357.
- [6] E. Irran, K. Köllisch, S. Leoni, R. Nesper, P. F. Henry, M. T. Weller, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2714.
- [7] R. Lauterbach, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1154.
- [8] R. Lauterbach, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 56.
- [9] R. Lauterbach, E. Irran, P. F. Henry, M. T. Weller, W. Schnick, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1357.
- [10] M. Woike, W. Jeitschko, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5105.
- [11] M. Woike, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1997**, 129, 312.
- [12] H. Lange, G. Wötting, G. Winter, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 211, 254.
- [13] L. Maya, *Adv. Ceram. Mat.* **1986**, 1, 150.
- [14] E. Wiberg, A. May, *Z. Naturforsch.* **1955**, 10b, 230.
- [15] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, V 5.0 Crystallographic System, Siemens Analytical X-Ray instruments, Madison, WI, **1994**.
- [16] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, (Germany, fax: (49)72 47-8 08-6 66; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter Angabe der Hinterlegungsnummern angefordert werden.
Er₆[Si₁₁N₂₀]O: CSD-411423; Dy_{0,33}Sm₆[Si₁₁N₂₀]N: CSD-411424; Yb_{6,081}Si₁₁N_{20,243}O_{0,757}: CSD-411425; Nd₇[Al₃Si₈N₂₀]O: CSD-411426.
- [17] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 95.
- [18] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 7; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 25.
- [19] W. E. Klee, *Z. Kristallogr.* **1987**, 179, 67.
- [20] S. V. Krivovichev, S. K. Filatov, T. F. Semenova, *Russ. Chem. Rev.* **1998**, 67, 137.
- [21] W. H. Baur, *Crystallogr. Rev.* **1987**, 1, 59.
- [22] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **1969**, B 25, 925.