

Hochdrucksynthese von Antimonnitrid Sb_3N_5 und Polynitrid Sb_2N_8 mit einfach gebundenen N_8^{10-} Ketten

Lukas Brüning,* Nityasagar Jena,* Elena Bykova, Konstantin Glazyrin, Ievgeniia Iermak, Stella Chariton, Vitali B. Prakapenka, Igor A. Abrikosov, und Maxim Bykov*

Zusammenfassung: Die Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese in laserbeheizten Diamantstempelzellen ermöglicht die direkte Stabilisierung polymerer und oligomerer Stickstoffeinheiten, die aufgrund der Stabilität des N_2 Moleküls unter Umgebungsbedingungen oft nicht zugänglich sind. Hier berichten wir über die Reaktion von Antimon bei höheren Drücken mit molekularem Stickstoff, die zur Entdeckung zweier unterschiedlicher binärer Nitride führte. Bei Megabar-Drücken synthetisierten und charakterisierten wir $mP20\text{-Sb}_2(\text{N}_8)$, das erste Pniktogen-Oligonitrid mit bisher unbekannten verdrehten und einfach gebundenen $(\text{N}_8)^{10-}$ Ketten. Die Verbindung wurde mittels Einkristall-Röntgenmikrodiffraction und Raman-Spektroskopie identifiziert und durch Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie bestätigt. Bei niedrigeren Drücken von ~ 50 GPa beobachteten wir die Bildung $oC32\text{-Sb}_3\text{N}_5$ und ergänzen damit kürzlich veröffentlichte Daten zu dieser Phase durch Untersuchungen des Kompressionsverhaltens und Stabilitätsfeldes. Diese Ergebnisse erweitern die Interpniktogenchemie erheblich und demonstrieren die Fähigkeit von Antimon ungewöhnlich erweiterte Stickstofffragmente bei hohen Drücken zu stabilisieren.

Das Interesse an stickstoffbasierten Materialien ist in den letzten Jahrzehnten aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften und Anwendungen gestiegen. Zu diesen Eigenschaften zählen extrem hohe Härte und Inkompressibilität,^[1–5] die Anwendung in LEDs,^[6,7] als Elektrodenmaterialien in Energiespeichern,^[8] in der Wasserspaltung^[9] sowie als

feuerfeste Materialien.^[10] Die Stabilität des Distickstoffmoleküls $\text{N}\equiv\text{N}$ unter Umgebungsbedingungen stellt jedoch eine grundlegende Herausforderung für die Nitridchemie dar.^[11] Umgekehrt besitzen viele metastabile Dinitride, Oligonitride und Polynitride energiereiche N–N-Bindungen und können durch thermische Aktivierung über eine schnelle exotherme Reaktion N_2 -Gas freisetzen. Daher gewinnen die Synthesen von Azidsalzen mit (N_3^-) -Gruppen, Zyklopentazolsalzen (N_5^-) oder Stickstoffallotropen zunehmend an Bedeutung für die Suche nach umweltfreundlichen Energiespeichermaterialien.^[12–15] Während die meisten klassischen Synthesen von Aziden und Zyklopentazolaten unter kinetisch kontrollierten Bedingungen bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden, um die Zersetzung der Reaktionsprodukte zu verhindern, ist die Hochdrucksynthese eine elegante Alternative, da Druck das chemische Gleichgewicht in Richtung oligomerisierter und polymerisierter Stickstoffverbindungen verschieben kann. Molekularer Stickstoff wandelt sich bei Megabar-Drücken (>110 GPa) in polymerisierte Allotrope um.^[16–20] Die Einführung von Elektronendonatoren in das wachsende polymere Stickstoffnetzwerk ermöglicht die Stabilisierung verschiedener Poly- und Oligonitrid-Einheiten, was nicht nur grundlegende Einblicke in die Chemie von Stickstoff unter extremen Bedingungen liefert, sondern auch das Potential bieten, diese Verbindungen nach Druckablass zurückzuführen. Die modernste Methode zur Synthese von Materialien unter diesen Bedingungen ist die laserbeheizte Diamantstempelzelle (LH-DAC), mit der Drücke bis zu 1 TPa und Temperaturen bis zu 10000 K erreicht werden können.^[21,22] Dieser Aufbau ermöglicht die in-situ Einkristall-Röntgenbeugung (sc-XRD) sowie spektroskopische Untersuchungen der Syntheseprodukte.^[23]

[*] L. Brüning, Prof. M. Bykov
Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Goethe Universität Frankfurt, Frankfurt am Main 60438, Deutschland
E-mail: l.bruening@chemie.uni-frankfurt.de
maxim.bykov@chemie.uni-frankfurt.de

Dr. N. Jena, Prof. I. A. Abrikosov
Institut für Physik, Chemie und Biologie (IFM), Linköping Universität, Linköping 58183, Schweden
E-mail: nityasagar.jena@liu.se

Prof. E. Bykova
Institute für Geowissenschaften, Goethe Universität Frankfurt, Frankfurt am Main 60438, Deutschland

Dr. K. Glazyrin
Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY), Hamburg 22607, Deutschland

Dr. I. Iermak
Oxford Instruments, Ulm 89081, Deutschland

Dr. S. Chariton, Prof. V. B. Prakapenka
Center for Advanced Radiation Sources, Lemont, IL 60439, USA

Additional supporting information can be found online in the Supporting Information section

© 2025 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der [Creative Commons Attribution License](#), die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

Mit steigendem Druck besteht die Tendenz zur Bildung binärer Nitride und Polynitride mit stetig zunehmendem Stickstoffgehalt.^[24] Zahlreiche Hochdruckverbindungen sind bekannt, in denen ein Elektronendonator das N₂ Molekül zu (N₂^{x-}) Anionen mit unterschiedlichsten Ladungen reduziert.^[2,25–33] Bei Drücken über 100 GPa neigt Stickstoff zur Bildung linearer, eindimensionaler Ketten. Grundlegende Beispiele hierfür sind die polyacetylenartigen anionischen Ketten [N₄²⁻]_n mit delokalisierten^[34–38] und lokalisierten^[39] π -Elektronensystemen sowie sigma-gebundene Ketten [N₄⁴⁻]_n.^[40] Ungewöhnlichere Motive sind anionische verzweigte Stickstoffketten,^[41,42] Stickstoff-Doppelhelices^[43] oder zweidimensionale Schichtnetzwerke.^[44] Intermediäre Polymerisationsgrade, die als Oligonitride klassifiziert werden, können durch geeignete Wahl des Kations stabilisiert werden, wie für *cis*-Tetrastickstoff (N₄⁴⁻) bei Drücken zwischen 60 und 100 GPa berichtet wurde.^[35,40] Die nächsthöheren Vertreter linearer Oligonitridketten stellen (N₆⁶⁻) und (N₈⁶⁻) mit Einfach- und Doppelbindungen dar, über die kürzlich in Scandiumpolynitriden berichtet wurde.^[44] Darüber hinaus gibt es eine Vielzahl von zyklisierten Stickstoffringen, die durch Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese (HPHT) erhalten wurden. Beispiele hierfür sind Pentazolat-Anionen (N₅⁻),^[28,45–48] Hexazin-basierte Anionen^[49–51] oder anionische (N₁₈)-Makrozyklen.^[43]

Bis vor wenigen Jahren waren kristalline binäre Nitride der Pniktogene (Gruppe 15) mit Ausnahme von α -P₃N₅, β -P₃N₅ und γ -P₃N₅ weitgehend unerforscht.^[52–54] Die Pniktogene N, P, As, Sb und Bi besitzen die gleiche Valenzelektronenkonfiguration s^2p^3 . Ihre häufigsten Oxidationsstufen sind +5 und +3. Die Anzahl der beschriebenen Pniktogenitride stiegen aufgrund von Hochdruck-Hochtemperatur Experimenten (HPHT) in LHDACs rapide an. Für Phosphor wurden neben dem Pyrit-artigen PN₂•(e⁻) zwei Polymorphe, α -P₃N₅ und δ -P₃N₅, entdeckt.^[55] Darüber hinaus stabilisierte Druck die Bildung von AsN und BiN, in denen As und Bi eine formale Oxidationsstufe von +3 sowie stereochemisch aktive freie Elektronenpaare aufweisen.^[56,57] Antimonnitride wurden erstmals in Form von Dünnschichten entdeckt, die durch schnelles thermisches Tempern und Sputtern hergestellt wurden.^[58,59] Bulk-Antimonitrid Phasen wurden durch theoretische Berechnungen vorhergesagt^[60] und das erste kristalline klassische Antimonitrid, *o*C32-Sb₃N₅, wurde kürzlich von *Ceppatelli et al.* in einer HPHT-Synthese beschrieben. In dieser Verbindung weist Antimon eine formale Oxidationsstufe von +5 auf, ähnlich wie Phosphor in P₃N₅ Polymorphen. Aktuelle Studien haben demonstriert, dass die Synthese neuartiger Pniktogenitride in DACs durch die Anwesenheit von Kohlenstoff in den Diamantstempeln beeinflusst werden können, wie wir für die HPHT-Synthese von Nitridocarbonaten von Sb und Bi gezeigt haben.^[61,62]

Diese Studie befasst sich mit der Interpniktogenchemie und insbesondere neuartige Verbindungen im Sb-N-System über einen weitenläufigen Druckbereich. Nach unserem besten Wissensstand haben wir das erste binäre Oligonitrid *m*P20-Sb₂(N₈) bei Megabar-Drücken charakterisiert, das durch ein anderes Pnictogen stabilisiert wird. Das (N₈¹⁰⁻) Fragment kann als Tetramer des Stickstoffmoleküls und allgemein als sigma-gebundene Oligonitridkette N_{2x} betrach-

tet werden. Es wurde experimentell durch sc-XRD und Ramanspektroskopie charakterisiert. Darüber hinaus haben wir die Bildung des klassischen Nitrids *o*C32-Sb₃N₅ bei 51(1) GPa beobachten können. Wir ergänzen die aktuelle Studie zu Sb₃N₅ durch eine Zustandsgleichung bei Dekompression, Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) und das Stabilitätsfeld von *o*C32-Sb₃N₅.

Um die Reaktion zwischen Antimon und Stickstoff in Druckbereichen zu untersuchen, in denen polymerisierter Stickstoff thermodynamisch begünstigt ist, wurde ein LH-DAC-Experiment durchgeführt (ausführliche Beschreibung siehe SI Abschnitt A-B). Ein Stück Antimon wurde in einer Stickstoffatmosphäre auf etwa 100 GPa komprimiert. Durch beidseitige Laserbeheizung des Antimonstücks (Nd:YAG-Laser, $\lambda = 1064$ nm, online set-up GSECARS^[63]) stieg der Druck auf 106(3) GPa an. Während der Großteil des *bcc*-Sb^[64] lediglich rekristallisiert wurde, bildete sich an der Kontaktstelle mit Stickstoff eine neue kristalline Phase. In den Bereichen der DAC, in denen die Reaktion stattfand, wurden Röntgenbeugungsdaten von mehreren Kristalliten erfasst. Das in die CrysAlis^{Pro}-Software integrierte Plugin Domain Auto Finder (DAFi)^[65] identifizierte und gruppierte mehrere Elementarzellen im reziproken Raum, die nahezu identische primitive monokline Bravais-Gitter aufwiesen. Für ein repräsentatives Kristallit ergaben sich die Gitterparameter $a = 4.287(6)$ Å, $b = 6.919(12)$ Å, $c = 4.502(10)$ Å und $\beta = 92.40(15)^\circ$. Die Strukturbestimmung und -verfeinerung ergaben die Stöchiometrie Sb₂N₈ und die Raumgruppe *P*2₁/*n* für diesen Kristall, wobei alle Atome allgemeine Wyckoff-Positionen *4e* besetzen (Nr. 14-2, Tabellen S1–S3). Diese Struktur lässt sich in geometrieoptimierten DFT-Berechnungen zuverlässig reproduzieren (Tabellen S4, S5; die Bindungslängen in Klammern entsprechen den berechneten Werten). Antimon ist in einem einfach überkappten tetragonalen Antiprisma durch Stickstoffatome koordiniert, wobei die Sb–N Abstände zwischen 2.005(14) Å (2.019 Å) bis hin zu 2.252(11) Å (2.274 Å) variieren. Das SbN₉ Polyeder stellt die höchste Koordinationszahl dar, die jemals in binären und ternären Antimonnitriden beobachtet wurde. Die Strukturdarstellungen von *m*P20-Sb₂N₈ sind in Abbildung 1 dargestellt. Die Stickstoffatome bilden 8-gliedrige Ketten, wobei 6 nicht-terminale Stickstoffatome ein planares Rückgrat bilden mit terminalen Stickstoffatomen, die außerhalb der Ebene positioniert sind. Die N–N-Bindungslängen liegen zwischen 1.339(15) (1.352 Å) und 1.438(14) Å (1.412 Å) und liegen damit im Bereich von N–N-Einfachbindungen.^[32]

Die Struktur kann als abwechselnde Stapelung von Antimonatomen und Schichten isolierter N₈ Fragmente entlang der kristallographischen *b*-Achse betrachtet werden. In der Literatur wurde dieses N₈ Fragment im binären Sb–N System von *Lian et al.* theoretisch vorhergesagt,^[60] aber ihr Strukturmodell weicht von unserem experimentell beobachteten Modell ab.

Wir beobachten zwei unterscheidbare Schichten von N₈ Fragmenten, die durch die *n*-Gleitspiegelebene der Raumgruppe in Beziehung stehen (Abbildungen 1, S1). Im Gegensatz dazu ist die vorhergesagte Struktur einfacher: Sie besteht nur aus einer unterscheidbaren Schicht von N₈ Fragmenten und halben Formeleinheiten *Z* pro Einheitszelle.

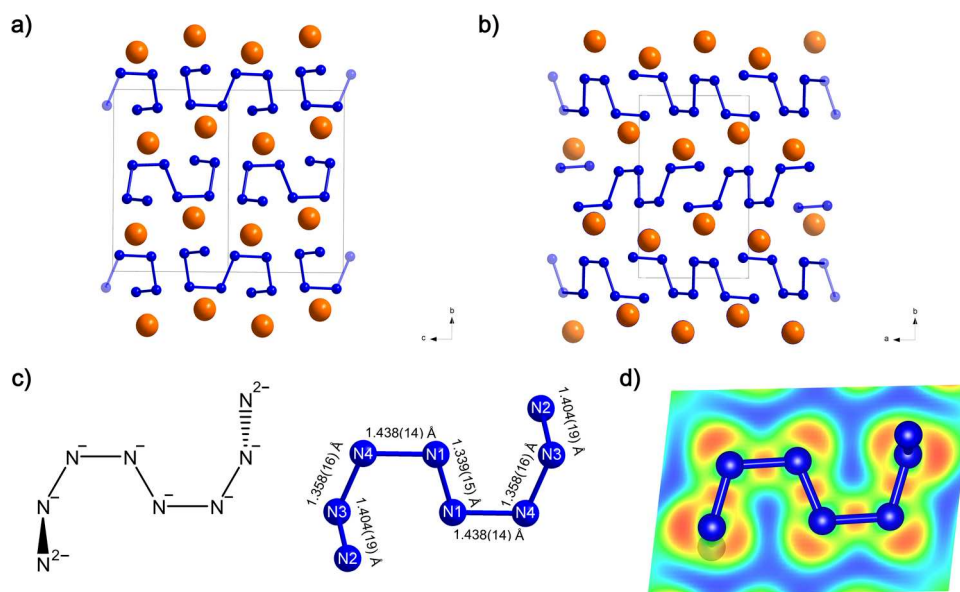


Abbildung 1. Kristallstruktur von $mP20-Sb_2(N_8)$ entlang (a) der kristallographischen *a*-Achse und (b) entlang der kristallographischen *c*-Achse mit einfach gebundenen N_8^{10-} Ketten (blau) zwischen Schichten von Antimonatomen (orange). c) Geometrie, Bindungslängen und Skelettformel der (N_8^{10-}) Oligonitrideinheit. d) 2D-Oberflächenprojektion der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF), die von den sechs nicht-terminalen Stickstoffatomen der (N_8^{10-}) Einheit aufgespannt wird. Die ELF repräsentiert einen Isoflächenwert von $0.8 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Die Bader-Ladungsanalyse zeigt, dass die Sb-Atome als Elektronendonatoren für die N-Atome in $mP20-Sb_2(N_8)$ fungieren. Dabei weist Antimon eine beträchtliche positive Ladung von $+2.80 \text{ |e|}$ bei 120 GPa auf, während die N_8 Spezies eine Ladung von -1.11 |e| für die terminalen N-Atome der Kette und -0.63 |e| für die zentrierten N-Atome annehmen (Tabelle S6).

Die Annahme eines einfach gebundenen Fragments führt zu N-Ladungen von -1 im inneren Teil der Kette und -2 für die terminalen N-Atome, was sehr gut mit der Bader-Ladungsanalyse übereinstimmt. Dadurch wird die Ladung in dem (N_8^{10-}) Fragment durch zwei Sb-Atome, die eine Oxidationsstufe von $+5$ annehmen, ausgeglichen. Die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF), wie in Abbildung 1d dargestellt, deutet auf die Bildung intramolekularer, gerichteter und kovalenter N-N Bindungen hin und stützt somit dieses Modell. Antimon in der Oxidationsstufe $+5$ stimmt mit Sb_3N_5 (siehe Bader-Ladungen in Tabelle S7) und $SbCN_3$ ^[61] überein und ist daher eine plausible Annahme. Die Oligonitridkette unterscheidet sich von der in $Sc_2(N_8)$ bei 78 GPa beobachteten (N_8^{6-}) Kette. Im Gegensatz zu $Sb_2(N_8)$ besitzt (N_8^{6-}) in $Sc_2(N_8)$ zwei Doppelbindungen mit einer Bindungslänge von $1.297 \text{ \AA}$ und bildet eine nahezu planare Kette.^[44] Unseres Wissens nach wurde die einfach gebundene (N_8^{10-}) Kette hinsichtlich Konnektivität, Ladung und Geometrie experimentell noch nie vorher berichtet. Es existiert ein nächsthöheres Homolog für Arsen (As_8^{10-}) mit abweichender Geometrie als Bestandteil in Ca_2As_3 .^[66]

Nach der ersten Synthese wurde die DAC-Probe auf etwa 118 GPa komprimiert und erneut erhitzt, was zu einem Druckanstieg auf 120(3) GPa und zur Rekristallisation und weiteren Bildung von $mP20-Sb_2(N_8)$ aus Sb und N_2 führte, welche durch sc-XRD-Daten (Tabelle S3) und einer PXRD-Rasterkarte der Probenkammer (siehe

repräsentatives PXRD in Abbildung 2d) charakterisiert wurde.

Wir führten eine Raman-Rasterkarte (Details siehe SI Abschnitt D) im Bereich der erhitzten Stelle durch. Am Rand des Antimonstücks, wo die Reaktion zwischen Sb und N_2 stattfand, wurde ein bandenreiches Raman-Spektrum beobachtet. Das nahezu vollständige Fehlen der N_2 Streck-schwingung in der erhitzten Stelle deutet darauf hin, dass die erforderliche thermische Aktivierung erreicht wurde, um Stickstoff bei Megabar-Drücken^[20] zu polymerisieren oder eine Reaktion mit Sb herbeizuführen. Eine Karte mit den entsprechenden Phasenverteilungen wurde erstellt, indem die untergrundkorrigierte Intensität der N_2 Schwingungsbande bei $\approx 2400 \text{ cm}^{-1}$ und eines neuen Signals bei 1136 cm^{-1} aufgetragen wurde (siehe Abbildung 2a). Nach dem Laserheizen wurde ein Raman-Spektrum im Bereich von 150 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} aufgezeichnet, bei dem das neue Signal bei 1136 cm^{-1} die höchste Intensität aufwies. Anschließend wurden die Raman-Moden und ihre Intensitäten von $mP20-Sb_2(N_8)$ im Rahmen der Dichtefunktional-Störungstheorie (DFPT) am Γ -Punkt berechnet und mit dem experimentellen Spektrum verglichen (siehe Abbildung 2b). Es besteht eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Positionen und Intensitäten der Banden, was das Strukturmodell von $mP20-Sb_2(N_8)$ ergänzend bekräftigt. Die meisten bekannten Polynitride weisen Metallizität, dessen elektrische Leitfähigkeit primär durch die anionischen Stickstoffnetzwerke erzeugt wird, auf und erzeugen daher keine detektierbaren Raman-Signale. Ausnahmen bilden zyklisierte Pentazolat-Anionen^[28,45,47] und zyklisierte einfach gebundene Hexazin-Anionen.^[51] Damit ist $mP20-Sb_2(N_8)$ das erste Kettenoligonitrid, dessen Raman-Signatur vollständig charakterisiert wurde. Die Gruppentheorie sagt 15 Raman-aktive Moden mit A_g Symmetrie und 15 Raman-Moden mit

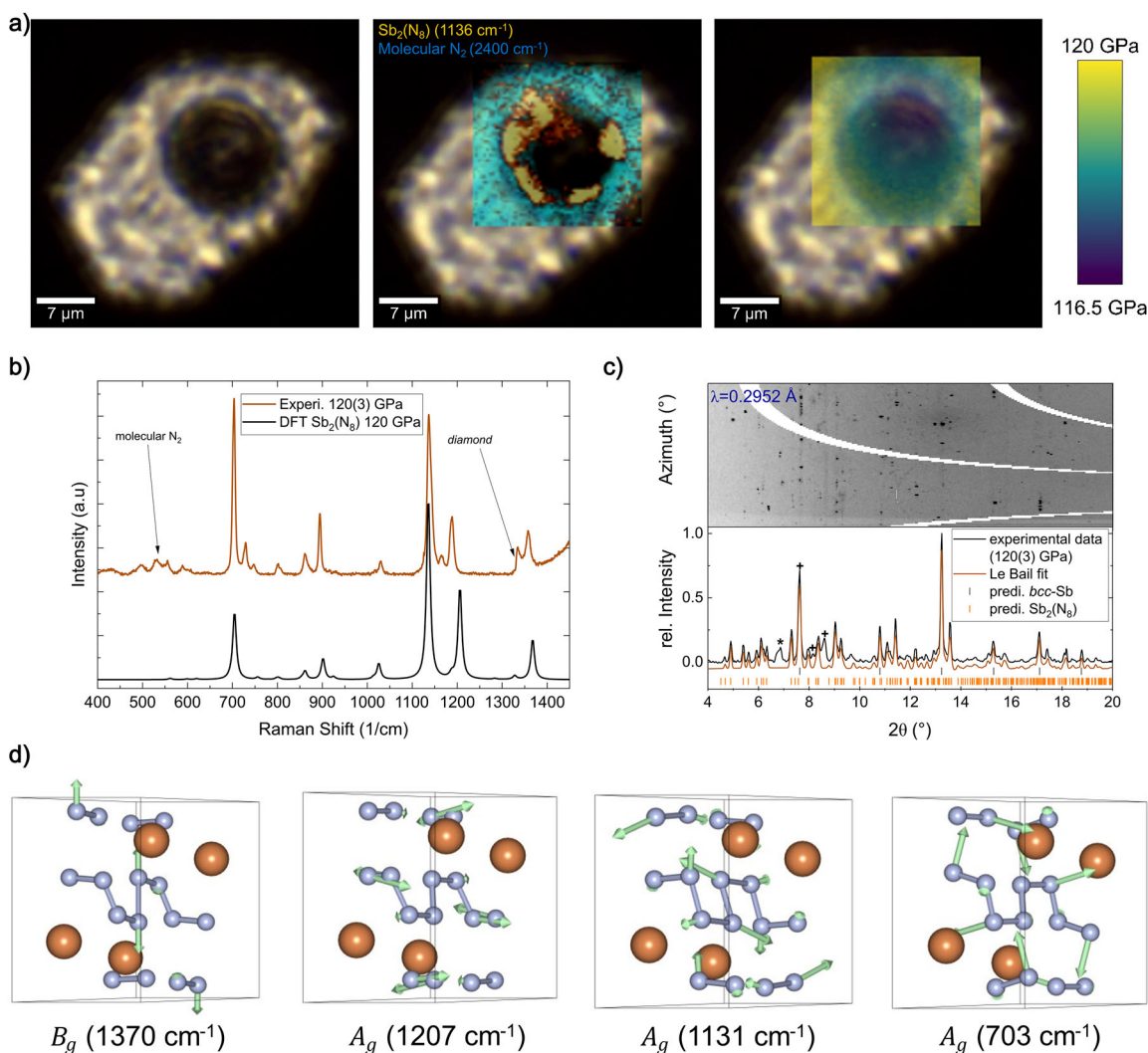


Abbildung 2. a) Mikroskop-Aufnahmen der Probenkammer bei 120(3) GPa. Das erhitzte Antimonstück erscheint dunkel und die Phasenverteilungskarte zeigt die Bildung von $mP20-Sb_2(N_8)$ am Rand des Stücks. Die Phasenverteilungskarte wurde durch Auftragen der Intensität der N_2 Streckschwingungsbande bei $\approx 2400\ cm^{-1}$ (cyan) und der A_g Schwingung von $mP20-Sb_2(N_8)$ bei $1131\ cm^{-1}$ (gelb) erstellt. Die Druckgradientenkarte wurde durch die Position der Raman-Kante, wie im SI-Abschnitt D beschrieben, erhalten. b) Experimentelles Raman-Spektrum von $Sb_2(N_8)$ bei 120 GPa im Vergleich zum Raman-Spektrum, welches über die DFPT-Methode berechnet wurde. c) Azimutal integriertes Röntgenbeugungsbild, Beugungsmuster und dessen Le-Bail-Fit von polykristallinem $mP20-Sb_2(N_8)$ und dem unreaktierten $bcc-Sb$ ($a, b, c = 3,14\ \text{\AA}$)^[64] bei 120(3) GPa. * markiert den (110)-Reflex von $cg-N$.^[16] Die mit + markierten Reflexe gehören zur Diffraction der Dichtung ($hcp-Re$). d) Eigenvektoren der Raman-aktiven Schwingungen bei ausgewählten Frequenzen, die dem Raman-Spektrum von $mP20-Sb_2(N_8)$ (orange Sb, blau N) bei 120 GPa entsprechen.

B_g Symmetrie voraus. Zur detaillierteren Charakterisierung der (N_8^{10-}) Kette wurden Schwingungseigenvektorbilder der vier intensivsten Raman-aktiven Schwingungen erstellt, wie in Abbildung 2c dargestellt. Unter Umgebungsbedingungen ist die Streckschwingung des Stickstoffdimers proportional zur Bindungsordnung, wie für binäre Nitride in festen Phasen beschrieben.^[29,67] Die charakteristische Raman-Verschiebung des Pernitrid-Anions $(N-N)^{4-}$ liegt im Bereich von $800\text{--}1000\ cm^{-1}$.^[25,27,68] Die Gruppenschwingungen in Polynitriden können jedoch ein breiteres Energiespektrum aufweisen. Im Fall von $mP20-Sb_2(N_8)$ variieren die intensiven Gruppenschwingungen von $703\text{--}1370\ cm^{-1}$, was vergleichbar mit den beobachteten Schwingungen in anderen einfach gebundenen Polynitriden wie $cg-N$,^[16] $bp-N$ ^[18] und

WN_6 ^[51] ist, die oberhalb von Megabar-Drücken beobachtet wurden.

Die A_g Schwingung bei $1131\ cm^{-1}$ ähnelt einer Streckung des gesamten N_8 Fragments, während die B_g Schwingung bei $1370\ cm^{-1}$ ausschließlich durch die Streckung zwischen $N1\text{--}N1$ im Zentrum der N_8 Kette bestimmt wird. Die beiden anderen A_g Schwingungen bei 703 und $1207\ cm^{-1}$ entsprechen Verdrehungen.

Zur Untersuchung der Kristallstruktur, Gitterstabilität und elektronischen Eigenschaften von $Sb_2(N_8)$ wurden Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT) auf Ab-Initio-Basis durchgeführt. Für $Sb_2(N_8)$ wurde die generalisierte Gradientennäherung (GGA) mit dem Perdew-Burke-Ernzerhof-Funktional (PBE) verwendet (siehe SI Abschnitt E). Die

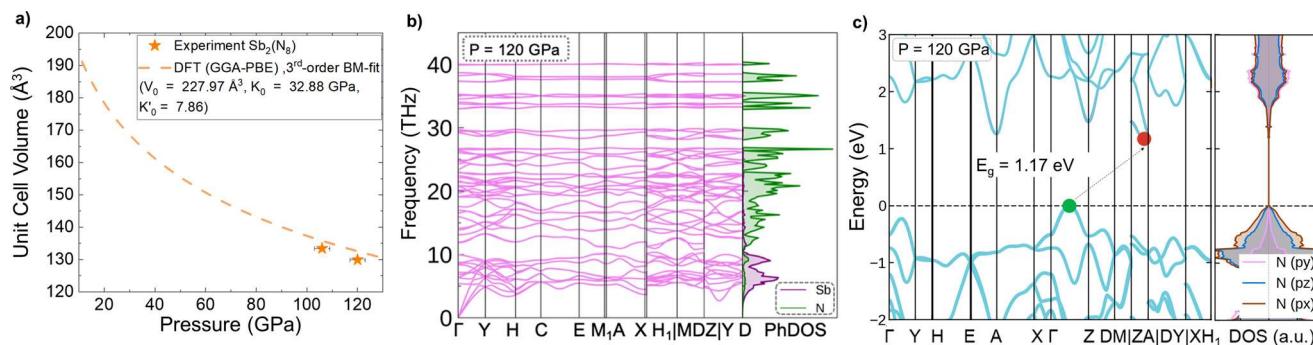


Abbildung 3. a) Vergleich der berechneten BM-EoS 3. Ordnung mit dem experimentellen Elementarzellenvolumen von $mP20\text{-Sb}_2(\text{N}_8)$. b) Phononendispersionsrelationen und Phononenzustandsdichte (PhDOS) bei 120 GPa. c) Elektronische Bandstruktur bei 120 GPa mit einer indirekten Halbleiterlücke von 1.17 eV.

berechneten Gitterparameter weichen um weniger als 2 % von den experimentellen Werten ab (Tabelle S4). Die experimentell ermittelte Druck–Volumen Relation zeigt eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit der berechneten Zustandsgleichung (EoS) und liegt innerhalb der experimentellen Druckunsicherheit von ± 3 GPa. Die DFT-optimierten Gitterparameter bei verschiedenen skalierten Volumina wurden mit einer Birch-Murnaghan-EoS dritter Ordnung angepasst (siehe Abbildung 3a). Diese sagt ein relativ niedriges Kompressionsmodul (K_0) von ≈ 33 GPa und einen hohen Wert für K_0' von ≈ 8 für $mP20\text{-Sb}_2(\text{N}_8)$ voraus. Abbildung 3b zeigt die Phononendispersionsrelationen von $mP20\text{-Sb}_2(\text{N}_8)$ bei 120 GPa. Das Fehlen imaginärer Phononenzweige in der gesamten Brillouin-Zone (BZ) bestätigt die Gitterdynamikstabilität der Verbindung bei entsprechendem Synthesedruck. Die Phononmoden unterhalb von 10 THz werden primär von Sb-Atomschwingungen dominiert, während die hochfrequenten optischen Moden hauptsächlich durch N-Atomschwingungen entstehen, wie aus der Phononenzustandsdichte (PhDOS) und den Raman-Moden hervorgeht (siehe Abbildung 2c).

Die elektronische Bandstruktur von $mP20\text{-Sb}_2(\text{N}_8)$ bei 120 GPa ist in Abbildung 3c dargestellt. Die Verbindung zeigt Halbleiterverhalten mit einer indirekten Bandlücke von ≈ 1.17 eV. Das Valenzbandmaximum (VBM) liegt in der Mitte des Γ –Z k-Pfades, während das Leitungsbandminimum (CBM) entlang der Z–A Richtung der Brillouin-Zone (BZ) liegt. Die orbitalaufgelöste elektronische Zustandsdichte (DOS) zeigt, dass die Stickstoff 2p-Orbitale in der Nähe der Energielücke dominieren (siehe Abbildung S4). Die orbitalaufgelöste DOS zeigt außerdem, dass die $N(p_x)$ -Orbitale den größten Beitrag am Rand des Valenzbandes leisten, gefolgt von den $N(p_z)$ und $N(p_y)$ -Orbitalen. Die an den Rändern des am VBM und CBM berechneten effektiven Ladungsträgermassen zeigen eine geringe effektive Elektronenmasse im Vergleich zur Lochmasse (Abbildung S4, S5). Bei der Dekompression behält $mP20\text{-Sb}_2(\text{N}_8)$ seinen Halbleitercharakter und zeigt bis zu einem Druck von ≈ 40 GPa keine signifikanten Geometrieänderungen in der N_8^{10-} Kette. Unterhalb dieses Drucks erfolgt ein Übergang in einen metallischen Zustand (Abbildung S3, S4). Darüber hinaus deuten die harmonischen Phononendispersionsrelationen darauf hin, dass $\text{Sb}_2(\text{N}_8)$ bis zu einem Druck von ≈ 10 GPa

dynamisch stabil bleibt und darunter dynamisch instabil wird (Abbildung S5, S6).

In einem weiteren Experiment bei niedrigerem Druck wurde die Reaktion zwischen Sb und N_2 ein weiteres Mal untersucht. Aktuelle Experimente am Sb–N und Sb–C–N-System in LH-DACs zeigten, dass eine Reaktion zwischen elementarem Sb und Stickstoff bei ≈ 15 und ≈ 20 GPa nicht beobachtet werden konnten und Drücke über 32 GPa erforderlich waren.^[69,61] In einem ähnlichen Reaktionsansatz komprimierten wir Antimon in einer Stickstoffatmosphäre auf ≈ 50 GPa und führten eine Reaktion mit dem doppelseitigen Laserbeheizungssystem ($T = 2000(250)\text{K}$) der Beamline P02.2 am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg durch.^[23] Das Abrastern der Probenkammer mit einem $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ großen Strahl zeigte die Bildung von Sb_3N_5 (Cmc2₁, Nr. 36-1, siehe Abbildung S2) als Hauptprodukt, dessen Kristallstruktur kürzlich von Ceppatelli *et al.* beschrieben wurde. Bei einem Synthesedruck von 51(1) GPa^[69] wurden sc-XRD Daten an geeigneten Stellen aufgenommen (Gitterparameter: $a = 12.133(9)$ Å, $b = 4.9919(8)$ Å und $c = 5.1328(9)$ Å). Die Struktur enthält zwei kristallographisch unterscheidbare Antimonatome. Sb01 besetzt eine allgemeine Wyckoff-Position 8b mit oktaedrischer Koordination der Stickstoffatome, während Sb02 die Wyckoff-Position 4a mit trigonal-prismatischer Koordination einnimmt. Folglich besetzen die Stickstoffatome die Tetraederlücken im Antimongitter.

Um das Stabilitätsfeld von $oC32\text{-Sb}_3\text{N}_5$ zu untersuchen, wurde die Diamantstempelzelle (DAC) schrittweise auf Umgebungsdruck dekomprimiert. Bei jedem Druckschritt wurden

Einkristall-Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt (Tabelle S2), um EoS-Daten zu erhalten (siehe Abbildung 4b,c). Die experimentell ermittelte Druck–Volumen-Beziehung stimmt gut mit den DFT-Berechnungen unter Verwendung der GGA-PBEsol Austausch-Korrelations-Gleichung überein. Das aus den PBEsol-Berechnungen bestimmte Gleichgewichtsvolumen der Elementarzelle von $oC32\text{-Sb}_3\text{N}_5$ (≈ 370 Å³) stimmt ebenfalls gut mit dem experimentell extrapolierten Volumen überein, das mittels einer BM-Anpassung dritter Ordnung ermittelt wurde. Das Kompressionsmodul K_0 und seine Ableitung K_p wurden für die experimentellen Daten auf

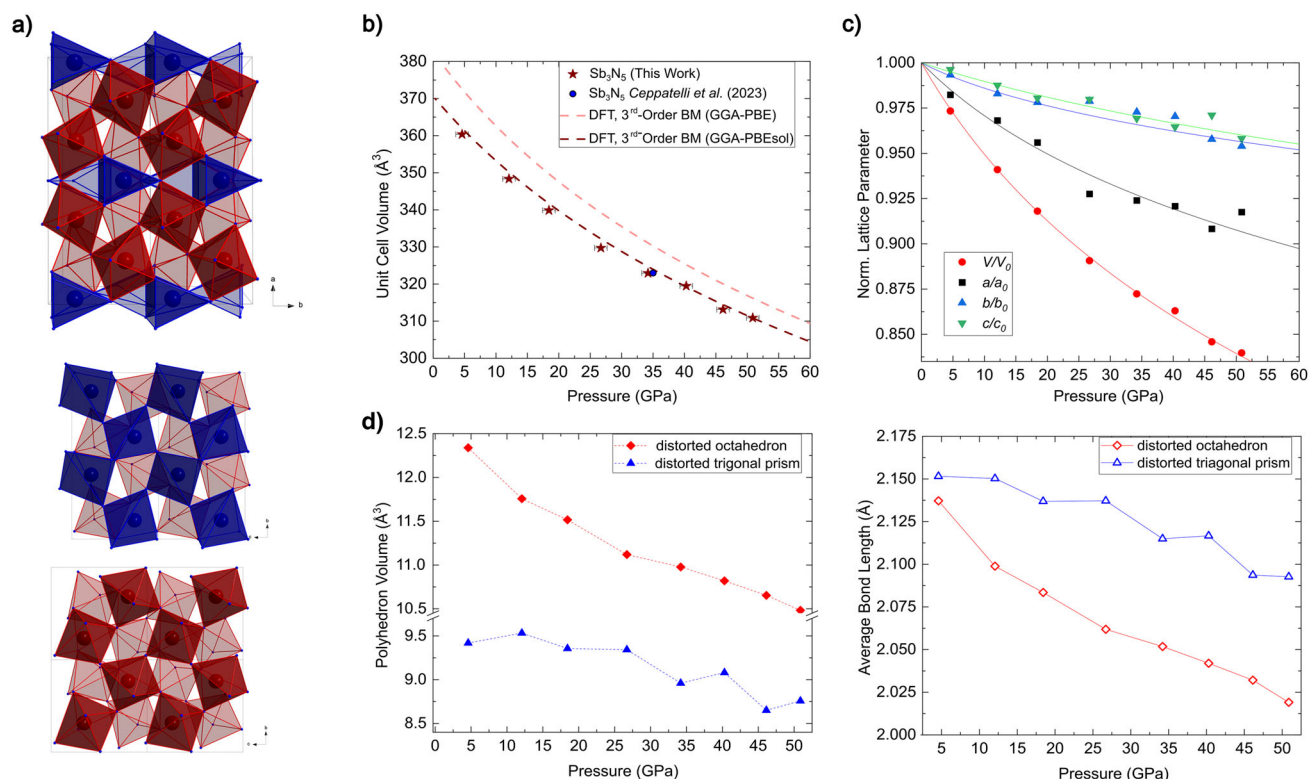


Abbildung 4. a) Kristallstruktur von *oC32*-Sb₃N₅, dargestellt durch gestapelte SbN₆-Oktaeder (rot) und trigonale Prismen (blau). b) Druckabhängigkeit des Elementarzellvolumens von Sb₃N₅, zusammen mit BM-EoS-Fits 3. Ordnung für *oC32*Sb₃N₅ basierend auf experimentellen Daten ($V_0 = 370(2)$, $K_0 = 163(22)$ GPa, $K'_0 = 6.5(13)$) aus dieser Arbeit und 1 Druckpunkt von Ceppatelli *et al.*^[69]) und DFT-berechneten Volumina (GGA-PBE, $V_0 = 382.56$, $K_0 = 162.32$ GPa, $K'_0 = 5.20$; GGA-PBESol, $V_0 = 370.62$, $K_0 = 184.17$ GPa, $K'_0 = 5.11$). c) Normierter Gitterparameter als Funktion des Drucks. Die durchgezogenen Linien in (c) entsprechen der BM-Anpassung 3. Ordnung basierend auf experimentellen Werten. d) Druckabhängigkeiten der Polyedervolumina und der mittleren Sb–N Bindungslängen von SbN₆-Oktaedern und trigonalen Prismen.

163(22) GPa bzw. 6.5(13) bestimmt. Diese Werte stimmen gut mit den berechneten Werten überein (siehe Abbildung 4b). K_0 ist deutlich niedriger als der Wert von δ -P₃N₅ mit $K_0 = 299$ GPa, in der Phosphor oktaedrisch koordiniert ist.^[55] Aufgrund seiner höheren Periodenzugehörigkeit ist Antimon ein „weicheres“ Kation als Phosphor, weshalb binäre Verbindungen mit Sb typischerweise ein niedrigeres Kompressionsmodul aufweisen. Die Struktur kann als aus miteinander verbundenen SbN₆-Oktaedern und trigonalen Prismen (Verhältnis 2:1) verstanden werden. Wie in Abbildung 4a dargestellt, repräsentiert die kristallographische *a*-Achse eine Stapelung aus zwei Lagen eckenverknüpfter SbN₆-Oktaeder, gefolgt von einer Lage ecken- und kantenverknüpfter SbN₆-Prismen. Eine Auftragung der normierten Gitterparameter gegen den Druck zeigt, dass die *a*-Achse stärker kompressibel ist als die anderen kristallographischen Raumrichtungen. Die Analyse der Sb–N-Abstände (siehe Abbildung 4d) zeigt, dass sich die mittleren Bindungsabstände innerhalb der SbN₆-Prismen und -Oktaeder unter Synthesedruck um $\approx 0,075$ Å unterscheiden. Bei der Dekompression nähern sie sich jedoch einander an und erreichen bei 4.6(10) GPa eine Differenz von $\approx 0,012$ Å. Das anisotrope Kompressionsverhalten von *oC32*-Sb₃N₅ ist daher auf die höhere Kompressibilität der SbN₆-Oktaeder

im Vergleich zu den SbN₆-Prismen zurückzuführen, die sich entlang der (*b,c*)-Ebene ausdehnen.

Die Phase blieb bei Dekompression bis zu 4.6(10) GPa kristallin. Anschließend wurde die DAC geöffnet und die darin enthaltene Probe kurzzeitig der Luft ausgesetzt. Die Kristallinität des Produkts nahm deutlich ab und wir konnten in unseren Beugungsdaten mehrere Kristallite nachweisen, dessen Elementarzellen Sb-I (α -As Typ)^[64] und einer unbekannten Phase (*mC*, $a \approx 18.4$ Å, $b \approx 3.25$ Å, $c \approx 9.78$ Å und $\beta \approx 101.4^\circ$) zuzuordnen sind. Es gibt jedoch keine eindeutigen Hinweise auf verbliebenes Sb₃N₅, wobei eine chemische Reaktion mit Sauerstoff oder Luftfeuchtigkeit nach dem Öffnen der DAC nicht ausgeschlossen werden kann. Harmonische Phononenberechnungen mit den PBESol-optimierten Geometrien von *oC32*-Sb₃N₅ zeigen bis Umgebungsdruck keine imaginären Phononenzweige (Abbildung S7). Dies deutet darauf hin, dass *oC32*-Sb₃N₅ potenziell auf Umgebungsdruck rückgeführt werden könnte (z. B. durch Tieftemperaturabschreckung in inerter Atmosphäre). Abbildung S8 zeigt die elektronische Bandstruktur von Sb₃N₅ bei 50 GPa mit einer indirekten Halbleiter-Bandlücke von 1.33 eV. Das VBM befindet sich am Y-Punkt der Brillouin-Zone (BZ), während das CBM am Γ -Punkt liegt. Bei einer Druckabsenkung auf 5 GPa geht Sb₃N₅ in einen metallischen

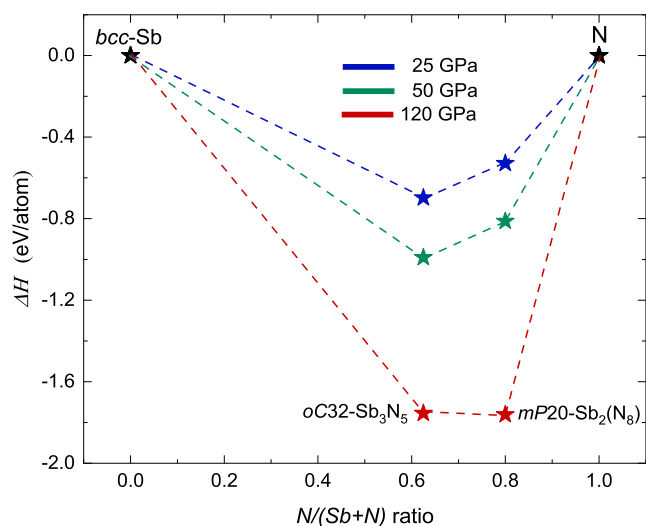


Abbildung 5. Konvexes Hüllendiagramm des binären Sb-N Systems basierend auf experimentell beobachteten Strukturen bei ausgewählten Drücken. Die Bildungsenthalpien von $mP20-Sb_2(N_8)$ und $oC32-Sb_3N_5$ wurden relativ zu $bcc-Sb$ und $\epsilon-N_2$ bei 25 GPa und 50 GPa bestimmt, während die Enthalpien pro Atom bei 120 GPa relativ zu $cg-N$ evaluiert wurden.

Zustand über, wobei die Bandkanten am Y und Γ -Punkt erhalten bleiben (siehe Abbildung S8–S10).

Systematische Untersuchungen temperaturinduzierter Reaktionen zwischen Antimon und überschüssigem Stickstoff bei diversen Drücken führte zur Bildung von $mP20-Sb_2(N_8)$ und $oC32-Sb_3N_5$. $mP20-Sb_2(N_8)$ ist das erste Pniktogen-Oligonitrid mit verdrehten, einfach gebundenen (N_8^{10-}) Ketten, wie durch Einkristall-Röntgenbeugung und Raman-Spektroskopie in Kombination mit DFT-Berechnungen charakterisiert werden konnte. Beide Verbindungen enthalten Antimon in der Oxidationsstufe +5, während im Gegensatz zu den homologen Elementen Arsen (As) und Bismut (Bi) kein binäres Nitrid mit Antimon in der Oxidationsstufe +3 beobachtet werden konnte. Unsere Experimente lieferten keinen Hinweis auf die Rückführbarkeit neuer binärer Antimonnitride, obwohl $oC32-Sb_3N_5$ unseren DFT-Berechnungen zufolge bei Umgebungsdruck dynamisch stabil ist. Wir haben den experimentellen Druckbereich, in dem $oC32-Sb_3N_5$ als Hauptprodukt synthetisiert werden kann, auf 32–50 GPa erweitert. Um die Thermodynamik der Antimonnitridbildung weiter zu untersuchen, berechneten wir ein konvexes Hüllendiagramm bei Drücken von 25 GPa, 50 GPa und 120 GPa (Abbildung 5). Sowohl $oC32-Sb_3N_5$ als auch $mP20-Sb_2(N_8)$ liegen unterhalb von elementarem Sb und N, was auf negative Bildungsenthalpien bei allen drei Druckstufen hindeutet. In unserem Experiment konnten wir $mP20-Sb_2(N_8)$ lediglich bei Drücken über 100 GPa darstellen. Dies deutet auf einen deutlichen Unterschied zwischen den Druckbereichen hin, in denen die Phasen bei 0 K thermodynamisch stabil sind, und den Drücken und Temperaturen, die für ihre Synthese erforderlich sind.

Hintergrundinformationen

Die Autoren haben weitere Referenzen in den Hintergrundinformationen angegeben.^[70–90] Die Hinterlegungsnummern 2491510–2491511 ($mP20-Sb_2(N_8)$) und 2491497–2491504 ($oC32-Sb_3N_5$) enthalten die ergänzenden kristallographischen Daten zu dieser Arbeit. Diese Daten werden vom gemeinsamen Cambridge Crystallographic Data Centre und dem Fachinformationszentrum Karlsruhe kostenfrei zur Verfügung gestellt <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>.

Danksagung

M.B. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) Emmy-Noether-Projekt BY112/2-1 für die Unterstützung. E.B. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) Emmy-Noether-Projekt BY101/2-1 für die Unterstützung. E.B. und M.B. danken der Johanna-Quandt Young Academy für die finanzielle Unterstützung. M.B. dankt dem LOEWE Start-Professurprogramm des Landes Hessen und der Adolph-Christ-Stiftung für die Unterstützung. Wir danken DESY (Hamburg), einem Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft HGF, für die Bereitstellung der experimentellen Einrichtungen. Teile dieser Forschung wurden an P02.2 (PETRAIII) durchgeführt. Die Strahlzeit wurde für den Antrag I-20220413 bewilligt. Teile dieser Arbeit wurden an GeoSoilEnviroCARS (Universität Chicago, Sektor 13), Advanced Photon Source (APS), Argonne National Laboratory, durchgeführt. GeoSoilEnviroCARS wird von der National Science Foundation – Earth Sciences (EAR-1634415) und dem Department of Energy – GeoSciences (DE-FG02-94ER14466) gefördert. N.J. und I.A.A. danken der Knut und Alice Wallenberg Stiftung (Wallenberg Scholar Grant Nr. KAW-2018.0194 und KAW-2023.0309) für die Unterstützung. Die Förderung durch den Schwedischen Forschungsrat (VR) (Fördernummer 2023–05358) und die Strategischen Forschungsbereiche der schwedischen Regierung im Bereich Materialwissenschaften zu Funktionsmaterialien an der Universität Linköping (Fakultätsförderung SFO-Mat-LiU Nr. 2009 00971) wird dankend anerkannt. Die DFT-Berechnungen wurden durch High-Performance Computing (HPC) ermöglicht, die von der Nationalen Akademischen Infrastruktur für Supercomputing in Schweden (NAISS) unter Verwendung von Tetralith und Dardel am Nationalen Supercomputerzentrum der Universität Linköping bereitgestellt wurden und teilweise vom Schwedischen Forschungsrat im Rahmen der Fördervereinbarung Nr. 2022–06725 finanziert wurden.

Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

The data that support the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

Schlüsselwörter: Diamantstempelzelle • Hochdruck und Hochtemperatur • Nitride • Polynitride

- [1] D. Laniel, F. Trybel, A. Aslandukov, S. Khandarkhaeva, T. Fedotenko, Y. Yin, N. Miyajima, F. Tasnádi, A. V. Ponomareva, N. Jena, F. I. Akbar, B. Winkler, A. Néri, S. Chariton, V. Prakapenka, V. Milman, W. Schnick, A. N. Rudenko, M. I. Katsnelson, I. A. Abrikosov, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, *Adv. Mater.* **2024**, 36, 202308030, <https://doi.org/10.1002/adma.202308030>.
- [2] M. Bykov, S. Chariton, H. Fei, T. Fedotenko, G. Aprilis, A. V. Ponomareva, F. Tasnádi, I. A. Abrikosov, B. Merle, P. Feldner, S. Vogel, W. Schnick, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, M. Hanfland, A. Pakhomova, H.-P. Liermann, T. Katsura, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, *Nat. Commun.* **2019**, 10, 2994, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10995-3>.
- [3] R. H. Wentorf, *J. Chem. Phys.* **1957**, 26, 956–956, <https://doi.org/10.1063/1.1745964>.
- [4] G. Krach, L. Brüning, S. Ambach, E. Bykova, N. Giordano, B. Winkler, M. Bykov, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, 64, e202505778, <https://doi.org/10.1002/anie.202505778>.
- [5] A. Liang, I. Osmond, G. Krach, L. Shi, L. Brüning, U. Ranieri, J. Spender, F. Tasnadi, B. Massani, C. R. Stevens, R. S. McWilliams, E. L. Bright, N. Giordano, S. Gallego-Parra, Y. Yin, A. Aslandukov, F. I. Akbar, E. Gregoryanz, A. Huxley, M. Peña-Alvarez, J. Si, W. Schnick, M. Bykov, F. Trybel, D. Laniel, *Adv. Funct. Mater.* **2024**, 34, 2313819, <https://doi.org/10.1002/adfm.202313819>.
- [6] F. A. Ponce, D. P. Bour, *Nature* **1997**, 386, 351–359, <https://doi.org/10.1038/386351a0>.
- [7] P. Pust, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Nat. Mater.* **2015**, 14, 454–458, <https://doi.org/10.1038/nmat4270>.
- [8] M.-S. Balogun, W. Qiu, W. Wang, P. Fang, X. Lu, Y. Tong, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 1364–1387, <https://doi.org/10.1039/C4TA05565A>.
- [9] K. Schwinghammer, B. Tuffy, M. B. Mesch, E. Wirnhier, C. Martineau, F. Taulelle, W. Schnick, J. Senker, B. V. Lotsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2435–2439, <https://doi.org/10.1002/anie.201206817>.
- [10] J. G. Chen, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1477–1498, <https://doi.org/10.1021/cr950232u>.
- [11] W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 806–818, <https://doi.org/10.1002/anie.199308061>.
- [12] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5188–5240, <https://doi.org/10.1002/anie.200400657>.
- [13] W. P. Fehlhammer, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 1053–1082, <https://doi.org/10.1002/zaac.201300162>.
- [14] L. Tian, Y. Xu, Q. Lin, P. Wang, M. Lu, *Chem. – Asian J.* **2019**, 14, 2877–2882, <https://doi.org/10.1002/asia.201900776>.
- [15] W. Qian, A. Mardiyukov, P. R. Schreiner, *Nature* **2025**, 642, 356–360, <https://doi.org/10.1038/s41586-025-09032-9>.
- [16] M. I. Eremets, A. G. Gavriluk, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko, R. Boehler, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 558–563, <https://doi.org/10.1038/nmat1146>.
- [17] D. Laniel, G. Geneste, G. Weck, M. Mezouar, P. Loubeyre, *Phys. Rev. Lett.* **2019**, 122, 066001, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.066001>.
- [18] D. Laniel, B. Winkler, T. Fedotenko, A. Pakhomova, S. Chariton, V. Milman, V. Prakapenka, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, *Phys. Rev. Lett.* **2020**, 124, 216001, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.216001>.
- [19] D. Laniel, F. Trybel, A. Aslandukov, J. Spender, U. Ranieri, T. Fedotenko, K. Glazyrin, E. L. Bright, S. Chariton, V. B. Prakapenka, I. A. Abrikosov, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, *Nat. Commun.* **2023**, 14, 6207, <https://doi.org/10.1038/s41467-023-41968-2>.
- [20] A. F. Goncharov, I. G. Batyrev, E. Bykova, L. Brüning, H. Chen, M. F. Mahmood, A. Steele, N. Giordano, T. Fedotenko, M. Bykov, *Phys. Rev. B* **2024**, 109, 064109, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.109.064109>.
- [21] N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, N. A. Solopova, A. Abakumov, S. Turner, M. Hanfland, E. Bykova, M. Bykov, C. Prescher, V. B. Prakapenka, S. Petitgirard, I. Chuvashova, B. Gasharova, Y.-L. Mathis, P. Ershov, I. Snigireva, A. Snigirev, *Sci. Adv.* **2016**, 2, e1600341.
- [22] L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, E. Bykova, M. Bykov, V. Prakapenka, C. Prescher, K. Glazyrin, H.-P. Liermann, M. Hanfland, M. Ekholm, Q. Feng, L. V. Pourovskii, M. I. Katsnelson, J. M. Wills, I. A. Abrikosov, *Nature* **2015**, 525, 226–229, <https://doi.org/10.1038/nature14681>.
- [23] H.-P. Liermann, Z. Konôpková, W. Morgenroth, K. Glazyrin, J. Bednárčik, E. E. McBride, S. Petitgirard, J. T. Delitz, M. Wendt, Y. Bican, A. Ehnes, I. Schwark, A. Rothkirch, M. Tischer, J. Heuer, H. Schulte-Schrepping, T. Kracht, H. Franz, *J. Synchrotron Radiat.* **2015**, 22, 908–924, <https://doi.org/10.1107/S1600577515005937>.
- [24] H. Chen, M. F. Mahmood, A. F. Goncharov, *Chem. Methods* **2025**, 5, e202400074.
- [25] J. C. Crowhurst, A. F. Goncharov, B. Sadigh, C. L. Evans, P. G. Morrall, J. L. Ferreira, A. J. Nelson, *Science* **2006**, 311, 1275–1278, <https://doi.org/10.1126/science.1121813>.
- [26] S. B. Schneider, R. Frankovsky, W. Schnick, “*Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1873–1875, <https://doi.org/10.1002/anie.201108252>.
- [27] K. Niwa, H. Ogasawara, M. Hasegawa, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 9750–9754, <https://doi.org/10.1039/C7DT01583F>.
- [28] D. Laniel, G. Weck, P. Loubeyre, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 10685–10693, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01325>.
- [29] D. Laniel, A. Dewaele, G. Garbarino, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 6245–6251, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03272>.
- [30] M. Bykov, K. R. Tasca, I. G. Batyrev, D. Smith, K. Glazyrin, S. Chariton, M. Mahmood, A. F. Goncharov, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 14819–14826, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01863>.
- [31] M. Bykov, E. Bykova, A. V. Ponomareva, F. Tasnádi, S. Chariton, V. B. Prakapenka, K. Glazyrin, J. S. Smith, M. F. Mahmood, I. A. Abrikosov, A. F. Goncharov, *ACS Nano* **2021**, 15, 13539–13546, <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c04325>.
- [32] D. Laniel, B. Winkler, T. Fedotenko, A. Aslandukova, A. Aslandukov, S. Vogel, T. Meier, M. Bykov, S. Chariton, K. Glazyrin, V. Milman, V. Prakapenka, W. Schnick, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, *Phys. Rev. Mater.* **2022**, 6, 023402, <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.023402>.
- [33] P. L. Jurzick, G. Krach, L. Brüning, W. Schnick, M. Bykov, *Acta Crystallogr., Sect. E: Crystallogr. Commun.* **2023**, 79, 923–925, <https://doi.org/10.1107/S2056989023008058>.
- [34] M. Bykov, E. Bykova, E. Koemets, T. Fedotenko, G. Aprilis, K. Glazyrin, H. Liermann, A. V. Ponomareva, J. Tidholm, F. Tasnádi, I. A. Abrikosov, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 9048–9053, <https://doi.org/10.1002/anie.201805152>.
- [35] D. Laniel, B. Winkler, E. Koemets, T. Fedotenko, M. Bykov, E. Bykova, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, *Nat. Commun.* **2019**, 10, 4515, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12530-w>.
- [36] M. Bykov, S. Chariton, E. Bykova, S. Khandarkhaeva, T. Fedotenko, A. V. Ponomareva, J. Tidholm, F. Tasnádi, I.

- A. Abrikosov, P. Sedmak, V. Prakapenka, M. Hanfland, H. Liermann, M. Mahmood, A. F. Goncharov, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10321–10326, <https://doi.org/10.1002/anie.202002487>.
- [37] D. Laniel, A. A. Aslandukova, A. N. Aslandukov, T. Fedotenko, S. Chariton, K. Glazyrin, V. B. Prakapenka, L. S. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 14594–14601, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01532>.
- [38] M. Bykov, T. Fedotenko, S. Chariton, D. Laniel, K. Glazyrin, M. Hanfland, J. S. Smith, V. B. Prakapenka, M. F. Mahmood, A. F. Goncharov, A. V. Ponomareva, F. Tasnádi, A. I. Abrikosov, T. Bin Masood, I. Hotz, A. N. Rudenko, M. I. Katsnelson, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. Lett.* **2021**, *126*, 175501, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.126.175501>.
- [39] M. Bykov, E. Bykova, G. Aprilis, K. Glazyrin, E. Koemets, I. Chuvashova, I. Kupenko, C. McCammon, M. Mezouar, V. Prakapenka, H.-P. Liermann, F. Tasnádi, A. V. Ponomareva, I. A. Abrikosov, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2756, <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05143-2>.
- [40] H. Chen, M. Bykov, I. G. Batyrev, L. Brüning, E. Bykova, M. F. Mahmood, S. Chariton, V. B. Prakapenka, T. Fedotenko, K. Glazyrin, M. Mezouar, G. Garbarino, A. Steele, A. F. Goncharov, *Inorg. Chem.* **2025**, *64*, 692–700, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c03331>.
- [41] H. Chen, M. Bykov, I. G. Batyrev, L. Brüning, E. Bykova, M. F. Mahmood, S. Chariton, V. B. Prakapenka, T. Fedotenko, H. Liermann, K. Glazyrin, A. Steele, A. F. Goncharov, *Chem. – Eur. J.* **2024**, *30*, e202400536.
- [42] M. Bykov, E. Bykova, A. V. Ponomareva, I. A. Abrikosov, S. Chariton, V. B. Prakapenka, M. F. Mahmood, L. Dubrovinsky, A. F. Goncharov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 9003–9008, <https://doi.org/10.1002/anie.202100283>.
- [43] A. Aslandukov, F. Trybel, A. Aslandukova, D. Laniel, T. Fedotenko, S. Khandarkhaeva, G. Aprilis, C. Giacobbe, E. L. Bright, I. A. Abrikosov, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202207469, <https://doi.org/10.1002/anie.202207469>.
- [44] A. Aslandukov, A. Aslandukova, D. Laniel, S. Khandarkhaeva, Y. Yin, F. I. Akbar, S. Chariton, V. Prakapenka, E. L. Bright, C. Giacobbe, J. Wright, D. Comboni, M. Hanfland, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 2244, <https://doi.org/10.1038/s41467-024-46313-9>.
- [45] B. A. Steele, E. Stavrou, J. C. Crowhurst, J. M. Zaug, V. B. Prakapenka, I. I. Oleynik, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 735–741, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04538>.
- [46] D. Laniel, G. Weck, G. Gaiße, G. Garbarino, P. Loubeyre, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 1600–1604, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b00540>.
- [47] M. Bykov, E. Bykova, S. Chariton, V. B. Prakapenka, I. G. Batyrev, M. F. Mahmood, A. F. Goncharov, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 7229–7237, <https://doi.org/10.1039/D1DT00722J>.
- [48] A. Aslandukov, Y. Yin, M. Bykov, A. Aslandukova, F. I. Akbar, E. L. Bright, I. A. Abrikosov, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, e202506334.
- [49] Y. Wang, M. Bykov, I. Chepkasov, A. Samtsevich, E. Bykova, X. Zhang, S. Jiang, E. Greenberg, S. Chariton, V. B. Prakapenka, A. R. Oganov, A. F. Goncharov, *Nat. Chem.* **2022**, *14*, 794–800, <https://doi.org/10.1038/s41557-022-00925-0>.
- [50] D. Laniel, F. Trybel, Y. Yin, T. Fedotenko, S. Khandarkhaeva, A. Aslandukov, G. Aprilis, A. I. Abrikosov, T. Bin Masood, C. Giacobbe, E. L. Bright, K. Glazyrin, M. Hanfland, J. Wright, I. Hotz, I. A. Abrikosov, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, *Nat. Chem.* **2023**, *15*, 641–646, <https://doi.org/10.1038/s41557-023-01148-7>.
- [51] N. P. Salke, K. Xia, S. Fu, Y. Zhang, E. Greenberg, V. B. Prakapenka, J. Liu, J. Sun, J.-F. Lin, *Phys. Rev. Lett.* **2021**, *126*, 065702, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.126.065702>.
- [52] S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 620–628, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3749\(199804\)624:4<620::AID-ZAAC620>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3749(199804)624:4<620::AID-ZAAC620>3.0.CO;2-K).
- [53] K. Landskron, H. Huppertz, J. Senker, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2643–2645, [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010716\)40:14<2643::AID-ANIE2643>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2643::AID-ANIE2643>3.0.CO;2-T).
- [54] K. Landskron, H. Huppertz, J. Senker, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1465, [https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200207\)628:7<1465::AID-ZAAC1465>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200207)628:7<1465::AID-ZAAC1465>3.0.CO;2-Y).
- [55] D. Laniel, F. Trybel, A. Néri, Y. Yin, A. Aslandukov, T. Fedotenko, S. Khandarkhaeva, F. Tasnádi, S. Chariton, C. Giacobbe, E. L. Bright, M. Hanfland, V. Prakapenka, W. Schnick, I. A. Abrikosov, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, *Chem. – Eur. J.* **2022**, *28*, e202201998, <https://doi.org/10.1002/chem.202201998>.
- [56] M. Ceppatelli, D. Scelta, M. Serrano-Ruiz, K. Dziubek, M. Morana, V. Svitlyk, G. Garbarino, T. Poręba, M. Mezouar, M. Peruzzini, R. Bini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202114191, <https://doi.org/10.1002/anie.202114191>.
- [57] K. Glazyrin, A. Aslandukov, A. Aslandukova, T. Fedotenko, S. Khandarkhaeva, D. Laniel, M. Bykov, L. Dubrovinsky, *Front. Chem.* **2023**, *11*, 1257942, <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1257942>.
- [58] Q. Sun, W.-J. Li, Z.-W. Fu, *Solid State Sci.* **2010**, *12*, 397–403, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.12.003>.
- [59] B.-R. Chen, S. Lany, L. L. Kelly, E. Arca, Y. Iguchi, J. D. Perkins, H. Yanagi, M. F. Toney, L. T. Schelhas, A. Zakutayev, *Cell Rep. Phys. Sci.* **2022**, *3*, 100980, <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2022.100980>.
- [60] L. Lian, Y. Liu, D. Li, S. Wei, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 2448–2452.
- [61] M. Ceppatelli, M. Serrano-Ruiz, M. Morana, K. Dziubek, D. Scelta, G. Garbarino, T. Poręba, M. Mezouar, R. Bini, M. Peruzzini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202319278.
- [62] L. Brüning, N. Jena, E. Bykova, P. L. Jurzick, N. T. Flosbach, M. Mezouar, M. Hanfland, N. Giordano, T. Fedotenko, B. Winkler, I. A. Abrikosov, M. Bykov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202311519.
- [63] L. Brüning, N. Jena, P. L. Jurzick, E. Bykova, N. Giordano, M. Mezouar, I. A. Abrikosov, M. Bykov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202506406.
- [64] V. B. Prakapenka, A. Kubo, A. Kuznetsov, A. Laskin, O. Shkurikhin, P. Dera, M. L. Rivers, S. R. Sutton, *High Press. Res.* **2008**, *28*, 225–235, <https://doi.org/10.1080/08957950802050718>.
- [65] T. Sasaki, K. Shindo, K. Niizeki, *Solid State Commun.* **1988**, *67*, 569–572, [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(88\)90168-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(88)90168-8).
- [66] A. Aslandukov, M. Aslandukov, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, *J. Appl. Crystallogr.* **2022**, *55*, 1383–1391, <https://doi.org/10.1107/S1600576722008081>.
- [67] K. Deller, B. Eisenmann, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1976**, *31*, 1023–1027, <https://doi.org/10.1515/znB-1976-0804>.
- [68] M. Wessel, R. Dronskowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2421–2429, <https://doi.org/10.1021/ja910570t>.
- [69] A. F. Young, J. A. Montoya, C. Sanloup, M. Lazzeri, E. Gregoryanz, S. Scandolo, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 153102, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.153102>.
- [70] H. K. Mao, J. Xu, P. M. Bell, *J. Geophys. Res.: Solid Earth* **1986**, *91*, 4673–4676, <https://doi.org/10.1029/JB091iB05p04673>.
- [71] A. Dewaele, M. Torrent, P. Loubeyre, M. Mezouar, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 104102, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.104102>.
- [72] C.-S. Zha, W. A. Bassett, S.-H. Shim, *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 2409–2418, <https://doi.org/10.1063/1.1765752>.

- [73] G. Shen, V. B. Prakapenka, P. J. Eng, M. L. Rivers, S. R. Sutton, *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 642–649, <https://doi.org/10.1107/S0909049505022442>.
- [74] E. Bykova, G. Aprilis, M. Bykov, K. Glazyrin, M. Wendt, S. Wenz, H.-P. Liermann, J. T. Roeh, A. Ehnes, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, *Rev. Sci. Instrum.* **2019**, *90*, 073907, <https://doi.org/10.1063/1.5108881>.
- [75] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341, <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>.
- [76] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8, <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>.
- [77] C. Prescher, V. B. Prakapenka, *High Press. Res.* **2015**, *35*, 223–230, <https://doi.org/10.1080/08957959.2015.1059835>.
- [78] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* **2014**, *229*, 345–352.
- [79] L. Link, R. Niewa, *J. Appl. Crystallogr.* **2023**, *56*, 1855–1864, <https://doi.org/10.1107/S1600576723008476>.
- [80] J. Gonzalez-Platas, M. Alvaro, F. Nestola, R. Angel, *J. Appl. Crystallogr.* **2016**, *49*, 1377–1382, <https://doi.org/10.1107/S1600576716008050>.
- [81] Y. Akahama, H. Kawamura, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 043516, <https://doi.org/10.1063/1.2335683>.
- [82] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50, [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- [83] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [84] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
- [85] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [86] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 136406, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>.
- [87] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [88] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272–1276, <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- [89] A. Togo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2023**, *92*, 012001, <https://doi.org/10.7566/JPSJ.92.012001>.
- [90] M. Yu, D. R. Trinkle, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 064111, <https://doi.org/10.1063/1.3553716>.

Manuskript erhalten: 15. Oktober 2025

Überarbeitetes Manuskript erhalten: 25. November 2025

Manuskript akzeptiert: 27. November 2025

Endgültige Fassung online: 02. Januar 2026