

Synthesen und Strukturen
von
Lanthannitridoborat(nitrid)en

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2002

vorgelegt von
Haipeng Jing

Tag der mündlichen Prüfung: 16. September 2002

Dekan: Prof. Dr. H. Probst

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-J. Meyer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. J. Strähle

Die vorliegende Arbeit wurde von Juli 1997 bis November 2001 am Institut für anorganische Chemie der Universität Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. H.-Jürgen Meyer angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H.-Jürgen Meyer danke ich sehr herzlich für die Überlassung des Themas dieser Arbeit, die angenehmen Arbeitsbedingungen, die ständige Gesprächsbereitschaft und die bei den durchgeführten Arbeiten gewährten weitreichenden Freiheiten.

Ich bedanke mich weiterhin bei

All meinen Kollegen für die stets gute Zusammenarbeit, das freundschaftliche Arbeitsklima und die Hilfe beim Umgang mit der deutschen Sprache.

Herrn Prof. Dr. J. Strähle und all seinen Mitarbeitern für die weitreichende technische Unterstützung, die freundlichen Gespräch- und Hilfebereitschaft.

Herrn Dr. J. Gläser und Frau Dipl. U. Weisser für ihre Hilfe bei Fragen zur Röntgen-Pulvermethode.

Herrn H.-J. Kolb für das Anfertigen der DTA- Untersuchungen.

Herrn Dr. F. Zhou für die Untersuchungen mit dem TEM.

Und all anderen, die mir geholfen haben und hier nicht genannt sind.

An dieser Stelle möchte ich mich besonders bei meiner Frau Dr. Yinglan Guo und meinem Sohn Bo Jing bedanken, die mich während meiner Promotion in jeder Hinsicht unterstützt und gefördert haben.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Allgemeiner Teil	3
2. 1 Darstellungen der Metallnitridoborate.....	3
2. 2 Nitridoborationen in Metallnitridoboraten	6
3 Experimenteller Teil.....	10
3. 1 Manipulationen	10
3. 2 Röntgenanalyse und thermische Untersuchung.....	11
3. 3 Verwendete Geräte, Programme und Chemikalien	12
3. 4 Darstellungen der Ausgangsstoffe.....	13
3.4.1 (NH ₄) ₂ LaCl ₅ und LaCl ₃	13
3. 4.2 La ₂ NCl ₃	14
3.4.3 Li ₃ BN ₂ und Ca ₃ (BN ₂) ₂	20
4 Ergebnisse und Diskussion	22
4. 1 Darstellung und Struktur von La ₄ B ₂ N ₅	22
4.1.1 Synthese	22
4.1.2 Röntgenographische Strukturuntersuchung	23
4.1.3 Diskussion.....	27
4.2 Darstellungen und Struktur von La ₅ B ₂ N ₆	28
4.2.1 Synthesen	28
4.2.2 Röntgenographische Strukturuntersuchungen	29
4.2.3 Diskussion.....	35
4. 3 Darstellung und Struktur von La ₃ BN ₄	37
4.3.1 Synthese	37
4.3.2 Eigenschaften der Verbindung La ₃ BN ₄	37
4.3.3 Strukturuntersuchungen	38
4.3.3.1 Einkristallstrukturuntersuchung	38
4.3.3.2 Kristallstrukturuntersuchung mit der Pulvermethode	42
4.3.3.3 Elektronenbeugungsuntersuchung	44

4.3.4 Diskussion.....	45
4.4 Darstellungen und Struktur von $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$	46
4.4.1 Synthesen	46
4.4.2 Röntgenographische Strukturuntersuchungen	47
4.4.3 Diskussion.....	52
4.5 Li_3BN_2 -Route zur Darstellung von La-Nitridoborat(nitrid)en	57
4.5.1 Metathesereaktion für Übergangsmetallcarbide oder -nitride .	58
4.5.2 Reaktion zwischen LaCl_3 und Li_3BN_2	59
4.5.3 Reaktion zwischen LaCl_3 und Li_3BN_2 unter Zusatz von Li-Metall	63
4.5.4 Reaktion von LaCl_3 mit Li_3BN_2 und Li_3N	66
4.5.5 Li_3BN_2 -Route unter Verwendung von La_2NCl_3	68
4.5.6 Diskussion	72
5 Strukturen der La-Nitridoborat(nitrid)e	74
5.1 Formelsystematik der La-Nitridoborat(nitrid)en	74
5.2 Bauprinzipien der Strukturen von La-Nitridoborat(nitrid)en	75
5.2.1 Struktur und Strukturmodell für die Verbindungsreihe $\text{La}_{2+x}\text{BN}_{3+x}$	76
5.2.2 Bauprinzip der Strukturen der Verbindungsreihe $\text{La}_{3+x}\text{B}_2\text{N}_{4+x}$	77
5.2.3 Strukturen mit B_3N_6 -Einheiten	78
5.2.4 Sonstige Strukturen der La-Nitridoborat(nitrid)e	79
6. Zusammenfassung und Ausblick	80
7. Literaturverzeichnis	82

1 Einleitung

Nitridoborate enthalten kovalente Bindungen zwischen Bor- und Stickstoffatomen. Die dadurch entstehenden Atomgruppen (BN_x -Einheiten, mit B als Zentralatom) tragen negative Ladungen und bauen als mehratomige Anionen gemeinsam mit Metallionen Festkörper auf. Zusätzlich zu den Nitridoboraten kennt man heute noch Nitridoboratnitride, Nitridoborathalogenide und Nitridoboratoxide, in deren Strukturen zusätzlich zu den Nitridoborationen auch Nitridionen oder Halogenidionen bzw. Oxidionen vorhanden sind.

Nitridoborate wurden von J. Goubeau und W. Anselment im Jahr 1961 erstmals gefunden. Sie hatten versucht, das zu $(\text{N}=\text{N}=\text{N})^-$ und $(\text{N}=\text{C}=\text{N})^{2-}$ analoge Anion $(\text{N}=\text{B}=\text{N})^{3-}$ in Festkörpern zu erzeugen. Dabei entstanden die neuen Verbindungen Lithiumnitridoborat (Li_3BN_2), Calciumnitridoborat und Bariumnitridoborat ($\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ und $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{N}_4$). Mittels IR-Spektroskopie wurde das Anion $(\text{BN}_2)^{3-}$ nachgewiesen [1].

J. Gaudé berichtete über die Entdeckung der Selten-Erd-Metallnitridoborate NdBN_2 und SmBN_2 [2]. Heute beschreiben wir die zwei Verbindungen mit dem zyklischen $(\text{B}_3\text{N}_6)^{9-}$ -Ion als $\text{Nd}_3\text{B}_3\text{N}_6$ und $\text{Sm}_3\text{B}_3\text{N}_6$. Bei weiteren Versuchen wurde von ihm und seinen Mitarbeitern das Nitridoboratnitrid $\text{Ce}_{15}\text{B}_8\text{N}_{25}$ beschrieben [3]. Man erkannte in der Verbindung $\text{Ce}_{15}\text{B}_8\text{N}_{25}$ das Anion $(\text{BN}_3)^{6-}$. Systematische Untersuchungen des Ln-B-N-Systems mit leichteren Selten-Erd-Metallen führten durch P. Rogl, J. Bauer und P. Fischer zur Entdeckung von $\text{Ln}_3\text{B}_2\text{N}_4$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd) [4-5]. In diesen Verbindungen wurde das Anion $(\text{B}_2\text{N}_4)^{8-}$ charakterisiert.

Die oben erwähnten Anionen aus Bor- und Stickstoffatomen werden in dieser Arbeit auch als BN_2^- , BN_3^- , B_2N_4^- und B_3N_6^- -Einheit bezeichnet.

In den letzten zehn Jahren wurde viel Arbeit aufgewendet, um neue Nitridoborate zu finden und deren Strukturen zu bestimmen. Inzwischen wurden zahlreiche Nitridoborate mit unterschiedlichen Strukturen entdeckt. Eine zusammenfassende Tabelle findet man in der Dissertation von O. Reckeweg [6].

Von großer Bedeutung sind die Erdalkalimetallnitridoborate des Typs $\text{M}_3(\text{BN}_2)_2$, welche die Umwandlung des hexagonalen Bornitrids in seine kubische Form

„katalysieren“ [11]. Großes Interesse erregte das supraleitende ($T_c \approx 13$ K) Nitridoboratnitrid $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ [24-29].

Strukturell sind die La-Nitridoborate besonders wegen der typischen Koordination der Nitridoborationen und der Möglichkeit, verschiedene Nitridoborationen in Strukturen zu kombinieren, interessant. So enthält die Struktur von $\text{La}_5\text{B}_4\text{N}_9$ sowohl das Anion $(\text{B}_3\text{N}_6)^{9-}$ als auch das Anion $(\text{BN}_3)^{6-}$ [8]

In der vorliegenden Arbeit wurde angestrebt, neue La-Nitridoborat(nitrid)e zu finden und ihre Strukturen zu bestimmen. Hierbei wurden die neuen La-Nitridoboratnitride $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$, $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$, La_3BN_4 und $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$ synthetisiert und ihre Strukturen bestimmt. Mit den schon bekannten La-Nitridoboraten ließ sich eine Formelsystematik ableiten und der strukturelle Zusammenhang zwischen den La-Nitridoboraten und La-Nitridoboratnitriden beschreiben. Eine neue Syntheseroute wurde in der vorliegenden Arbeit entwickelt, welche die Möglichkeit gibt, die La-Nitridoborat(nitrid)e bei relativ milden Bedingungen darzustellen.

2 Allgemeiner Teil

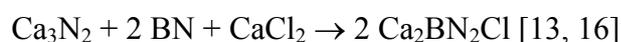
2.1 Darstellungen der Metallnitridborate

Für die Darstellung von Nitridboraten geht man in den meisten Fällen von Umsetzungen eines Metallnitrids mit hexagonalem Bornitrid (h-BN) aus. Beim Erhitzen der Metallnitride und h-BN in geeigneten Mengenverhältnissen kann bei mäßig hohen Temperaturen eine Reihe verschiedener Metallnitridborate erhalten werden. Diese von J. Goubeau und W. Anselment beschriebene Methode wird heute zur Darstellung von Nitridboraten allgemein angewendet. **Tab. 1** zeigt einige Beispiele derartiger Reaktionen.

Tab. 1: Beispiele für Darstellungen von Nitridborat(nitrid)en

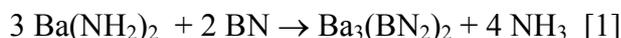
Reaktionsgleichung	Reaktionstemperatur (°C)	Literatur
$\text{Li}_3\text{N} + \text{BN} \rightarrow \text{Li}_3\text{BN}_2$	600 - 1050	[1]
$\text{Mg}_3\text{N}_2 + \text{BN} \rightarrow \text{Mg}_3\text{BN}_3$	1150	[17, 43]
$\text{Ca}_3\text{N}_2 + 2 \text{BN} \rightarrow \text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$	800 - 1150	[1]
$\text{Sr}_3\text{N}_2 + 2 \text{BN} \rightarrow \text{Sr}_3(\text{BN}_2)_2$	1100	[14]
$\text{Ba}_3\text{N}_2 + 2 \text{BN} \rightarrow \text{Ba}_3(\text{BN}_2)_2$	700 - 1000	[1]
$3 \text{LnN} + 3 \text{BN} \rightarrow \text{Ln}_3\text{B}_3\text{N}_6$ (Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd)	1550	[2, 7, 9]

Auch die Synthesen der Nitridborate mit verschiedenen Metallionen oder die der Metallnitridborathalogenide basieren auf dieser Methode. Beispiele sind:

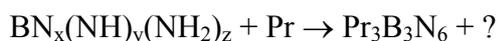


Statt eines Metallnitrids wurde in einzelnen Fällen ein Metallazid oder Metallamid

eingesetzt. Die entsprechenden Reaktionen lassen sich dann in folgender Weise formulieren:



Bei einer Synthese von $\text{Pr}_3\text{B}_3\text{N}_6$ wurde ein nicht vollständig charakterisierter Ausgangsstoff als Bor- und Stickstoff-Quelle eingesetzt [10]:

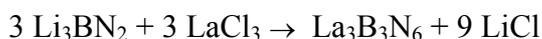


Im Ln-B-N-System findet man sogenannte „metallreiche Nitridoborate“, z.B. $\text{Ln}_3\text{B}_2\text{N}_4$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd), zu deren Darstellung zusätzliches Metall erforderlich ist [5, 8]. Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet:



Die in **Tab. 1** genannten Reaktionen benötigten Temperaturen werden durch die Stabilität des h-BN's und die unterschiedlichen Reaktivitäten der Metallnitride bedingt. Während die Reaktion zwischen Li_3N und h-BN bei 650 °C stattfinden kann, sind Temperaturen über 900 °C für die Reaktion zwischen Ca_3N_2 und h-BN notwendig. Temperaturen über 1100 °C und lange Reaktionszeiten sind für Reaktionen von Selten-Erd-Metallnitriden mit h-BN erforderlich (**Tab. 1**). Im Extremfall werden Lichtbogenöfen oder Hochfrequenzöfen für die Synthese von Ln-Nitridoboraten eingesetzt, um Reaktionen zu beschleunigen und die Homogenität der Produkte zu verbessern. Als wirksam für die Synthese von Ln-Nitridoboraten erwies sich der Einsatz von Salzschnmelzen z.B. unter Verwendung von CaCl_2 [8, 9].

In der vorliegenden Arbeit wird die Reaktion zwischen Li_3BN_2 und LaCl_3 für die Darstellung von La-Nitridoboraten zugrunde gelegt, wobei Li_3BN_2 als Bor- und Stickstofflieferant dient. Unter Verwendung von LaCl_3 , ggf. Zusatz von Li-Metall oder Li_3N sind verschiedene La-Nitridoborate oder La-Nitridoboratnitride auf diese Weise unterhalb 950 °C darstellbar. Die folgende Reaktionsformel zeigt ein Beispiel für Reaktionen solcher Art:



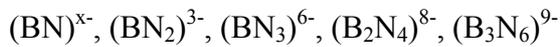
Diese Synthesemethode wird in der vorliegenden Arbeit als Li_3BN_2 -Route

bezeichnet und in Kapitel 4.5 ausführlich diskutiert.

Anstatt Lithiumnitridoborat kann auch Calciumnitridoborat $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ oder Magnesiumnitridoboratnitrid Mg_3BN_3 für die Synthese von Lanthanidnitridoborat(nitrid)en eingesetzt werden.

2.2 Nitridborationen in Metallnitridboraten

Als Bauelemente in den Metallnitridboraten sind bis jetzt die folgenden fünf Nitridboratanionen aus Röntgenuntersuchungen charakterisiert:



Das Nitridoboration $(\text{BN})^{x-}$ wurde bis jetzt in den Verbindungen LaNiBN und $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ entdeckt [24-29]. In den Nitridboraten der Alkali- oder Erdalkalimetalle findet man das Anion $(\text{BN}_2)^{3-}$. Die Nitridborate der Selten-Erd-Metalle hingegen enthalten die Nitridborationen $(\text{BN}_3)^{6-}$, $(\text{B}_2\text{N}_4)^{8-}$ oder $(\text{B}_3\text{N}_6)^{9-}$. Eine Besonderheit ist die Kombination von $(\text{BN}_3)^{6-}$ und $(\text{B}_3\text{N}_6)^{9-}$ in der Verbindung $\text{La}_5\text{B}_4\text{N}_9$ [8]. Eine Kombination von $(\text{BN}_2)^{3-}$ mit N^{3-} wurde in der Verbindung $\text{Mg}_3\text{BN}_3 = \text{Mg}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ gefunden [17] und die von $(\text{BN}_3)^{6-}$ mit N^{3-} in der Verbindung $\text{Ce}_{15}\text{B}_8\text{N}_{25} = \text{Ce}_{15}(\text{BN}_3)_8\text{N}$ [3].

Die Bindungslängen zwischen Bor und Stickstoff in den Nitridborationen $(\text{BN}_2)^{3-}$ und $(\text{BN})^{x-}$ liegen zwischen 130 pm und 138 pm und entsprechen einem Doppelbindungscharakter [14, 45]. Die Bindungslängen in den Nitridborationen $(\text{BN}_3)^{6-}$, $(\text{B}_2\text{N}_4)^{8-}$, $(\text{B}_3\text{N}_6)^{9-}$ zwischen 145 pm und 151 pm liegen zwischen den theoretisch berechneten Werten für eine Einfach- und eine Doppelbindung (für B-N: 151 pm und für B=N: 131 pm [44]). Die B-B-Abstände zwischen 175 pm und 180 pm in dem Anion $(\text{B}_2\text{N}_4)^{8-}$ entsprechen B-B-Abständen in Metallboriden.

Die Nitridborationen $(\text{BN}_2)^{3-}$, $(\text{BN}_3)^{6-}$, $(\text{B}_2\text{N}_4)^{8-}$, $(\text{B}_3\text{N}_6)^{9-}$ können jeweils als isostrukturell und isoelektronisch zu Kohlendioxid CO_2 (16 Elektronen), Carbonat CO_3^{2-} (24 Elektronen), Oxalat $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (34 Elektronen) und dem unbekanntem C_3O_6 (48 Elektronen) betrachtet werden [8].

Während das $(\text{BN})^{x-}$ nur die Symmetrie $C_{\infty v}$ besitzen kann, wurde die Symmetrie des Anions $(\text{BN}_2)^{3-}$ in den Verbindungen Li_3BN_2 und $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ als $D_{\infty h}$ gefunden [30]. Die Anionen $(\text{BN}_2)^{3-}$ in der Verbindung $\text{Ba}_4(\text{BN}_2)\text{O}$ sind gewinkelt mit $\angle(\text{N-B-N}) = 173,4^\circ$ und haben die Symmetrie C_{2v} [31]. Die idealisierten Symmetrien für die Anionen $(\text{BN}_3)^{6-}$, $(\text{B}_2\text{N}_4)^{8-}$ sind jeweils D_{3h} und D_{2h} . Für das planare Anion $(\text{B}_3\text{N}_6)^{9-}$ in Verbindungen $\text{Ln}_3\text{B}_3\text{N}_6$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) ist die Symmetrie D_{3h} zu erwarten. Mit der Sesselform des sechsgliedrigen Rings des Anions $(\text{B}_3\text{N}_6)^{9-}$ in den Verbindungen $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$ und $\text{Ce}_3\text{B}_3\text{N}_6$ kann die höchste

Symmetrie für dieses Anion nur C_s sein. In **Abb. 1** werden die Lewis-Formeln für die bekannten Nitridoborationen dargestellt.

In den Nitridoborat(nitrid)en werden die Stickstoffatome der Nitridoborationen typischerweise von Metallatomen in Form einer quadratischen Pyramide umgeben. Diese Umgebung trifft für die Nitridoborationen $(BN)^{x-}$, $(BN_3)^{6-}$, $(B_2N_4)^{8-}$ in den bekannten Nitridoboraten streng zu. Für die exozyklischen Stickstoffatome des Anions $(B_3N_6)^{9-}$ wird dieses Koordinationspolyeder ebenfalls gefunden. Eine Ausnahme bildet z.B. die unter Druck hergestellte Verbindung Na_3BN_2 , in deren Struktur die Stickstoffatome jeweils durch sechs Natriumatome umgeben sind [18]. In **Abb. 2** wird die typische Umgebung für die Stickstoffatome in Metallnitridoboraten graphisch dargestellt.

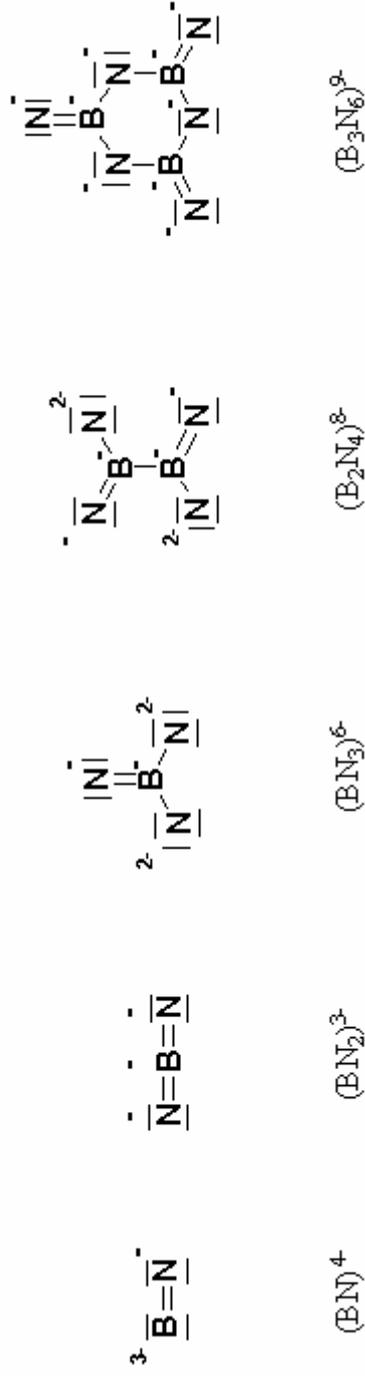


Abb. 1 Lewis-Formeln der Nitridoborationen in Metallnitridoborat(nitrid)en. Für jedes Nitridoboratom wird nur eine Grenzstruktur gezeichnet. Die $(\text{BN})^x$ -Einheit wird beispielhaft als $(\text{BN})^4$ dargestellt.

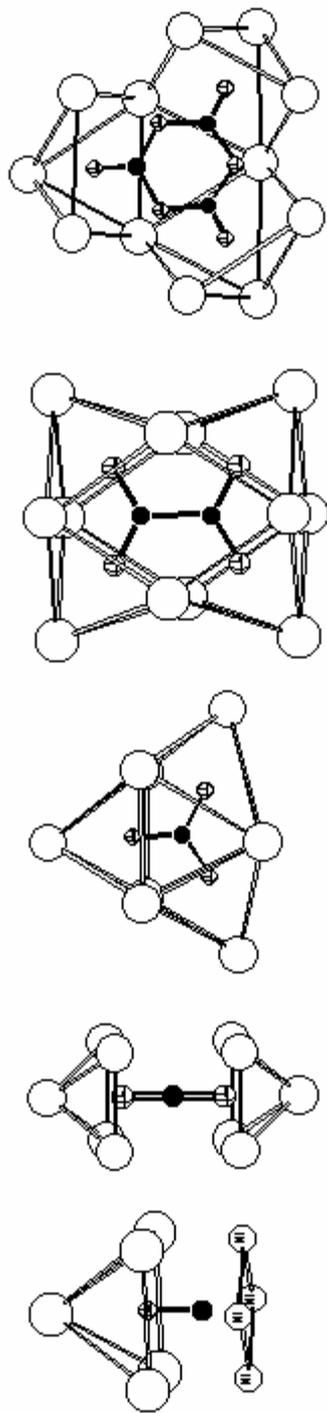


Abb. 2 Graphische Darstellung der Umgebung des Stickstoffs in Metallnitridoboraten. Die B-Atome sind schwarz gezeichnet; die N-Atome sind mit hervorgehobenen Oktanden gezeichnet. Die großen Kugeln stehen für die Metallatome. Das Anion $(B_3N_6)^{6-}$ liegt in der Sesselform vor.

3 Experimenteller Teil

3.1 Manipulationen

Wegen der Empfindlichkeit sowohl der Edukte als auch der Produkte gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit wurden alle Manipulationen für die Darstellung von Nitridoborat(nitrid)en, wie z. B. das Abwiegen der Reaktanden, das Befüllen und Öffnen der Behälter für die Reaktionen in einem mit Argon gefüllten Handschuhkasten (Firma Braun, Garching) durchgeführt, in welchem der Gehalt von O₂ und H₂O unterhalb von 1 ppm gehalten wurde. Das Aussortieren von Einkristallen und die Präparationen für Pulveraufnahmen geschahen ebenfalls unter Schutzgas.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden als Reaktionsbehälter hauptsächlich Tantal- oder Niob-Röhrchen verwendet, die mit einer Säuremischung (25 Vol. % Flußsäure, 25 Vol. % konz. Salpetersäure und 50 Vol. % konz. Schwefelsäure) behandelt wurden. Die oxidschichtfreien Metallröhrchen wurden mit einem „Lichtbogenschweißer“ in Argon-Atmosphäre (400 mbar Gasdruck des Argons) einseitig zugeschweißt. Nach dem Befüllen mit den Ausgangsstoffen wurde die noch offene Seite der Ampulle durch Schweißen verschlossen. Um die Metall-Ampullen beim Erhitzen im Ofen vor Oxidation durch Luft zu schützen, wurden sie schließlich in eine Quarzglas unter Vakuum (10^{-3} mbar) eingeschlossen.

3.2 Röntgenanalyse und thermische Untersuchung

Für Einkristalluntersuchungen wurden im Handschuhkasten unter einem Mikroskop Einkristalle ausgesucht, in Fett präpariert und in Mark-Röhrchen gebracht. Die Mark-Röhrchen, deren Öffnungen mit Fett abgedichtet waren, wurden außerhalb der Box mit einem Minibrenner zugeschmolzen. Für Pulveraufnahmen wurden Proben mit der „Doppel-Folien-Technik“ vor Luft geschützt.

Bei den thermoanalytischen Untersuchungen (DTA, TG) wurden die Reaktanden im Handschuhkasten eingewogen, verrieben und in einen Korundtiegel überführt. Bestand Gefahr, daß ein Reaktand mit dem Korund reagierte, wurde ein Cu-Tiegel benutzt. Die Cu-Tiegel fertigte man aus einem Cu-Block durch Kalt-Pressen. Vor der Benutzung der Cu-Tiegel wurden diese in konzentrierter Salzsäure gereinigt, mit destilliertem Wasser gründlich gespült und sofort im Vakuum getrocknet. Nach dem Befüllen der Tiegel wurden deren Öffnungen durch mechanisches Zukneifen mit einer Zange verschlossen. Auf diese Weise war es möglich, luftempfindliche Stoffe unbeschadet in die DTA/TG-Apparatur einzubringen.

Reaktionen von LaCl_3 mit Li_3N oder / und Li_3BN_2 wurden auf diese Weise in den Cu-Tiegeln untersucht. Da es möglich war, daß das Thermoelement durch Cu-Metall legiert und somit geschädigt würde, wurde die Probe nur bis zu einer Endtemperatur knapp oberhalb des Schmelzpunkts von LiCl (ca. $610\text{ }^\circ\text{C}$) erhitzt.

3.3 Verwendete Geräte, Programme und Chemikalien

Geräte:

Handschuhkasten (Braun)

Einkristalldiffraktometer (Stoe IPDS)

Pulverdiffraktometer (Stoe STADIP)

Transmissionselektromikroskop (LEO, EM912Ω)

Thermowaage (Netsch, STA 409)

Programme:

SHELX-97 Programmpaket zur Strukturlösung und Verfeinerung aus
Einkristalldaten [32]

FullProf 3.1 Programmpaket zur Strukturverfeinerung aus den
Beugungsdaten an Pulver nach Rietfeld [33]

DIAMOND 2.1c zur Visualisierung von Kristallstrukturen [34]

Verwendete Chemikalien:

BN ABCR, 99,8 %

CaCO₃ Riedel de Haën, 99,7 %

Ca₃N₂ Alfa, 99,9 %

CeO₂ Kurt Rasmus & Co., 99,9%

La Heraeus, 99,9 %

LaCl₃ Alfa, 99,9 %

LaH₃ Alfa, 99,9 %

LaN Alfa, 99,9 %

La₂O₃ Ventron, 99,9 %

Li₃N Strem, 99,5 %

NH₄Cl Merck, p. a.

3.4 Darstellungen der Ausgangsstoffe

3.4.1 $(\text{NH}_4)_2\text{LaCl}_5$ und LaCl_3

Die Darstellung von $(\text{NH}_4)_2\text{LaCl}_5$ und LaCl_3 erfolgte nach der NH_4Cl -Route [36]. 10 g La_2O_3 und 10 g NH_4Cl (Molverhältnis etwa 1:6) wurden in 200 ml Salzsäure unter Rühren bei 80 °C aufgelöst. Anschließend wurde die klare Lösung in einem 250 ml Rundkolben mit dem Rotationsverdampfer im Vakuum eingedunstet, wobei eine Wasserstrahlpumpe zum Erzeugen des Vakuums benutzt wurde. Nach dem Trocknen des ausgeschiedenen weißen Pulvers bei 180 °C über 2 Tage, erhielt man röntgenographisch reines $(\text{NH}_4)_2\text{LaCl}_5$.

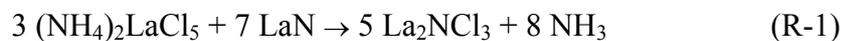
Die thermische Zersetzung von $(\text{NH}_4)_2\text{LaCl}_5$ lieferte wasserfreies LaCl_3 . Diese erfolgte in einem Quarzrohr im Vakuum (10^{-3} mbar). Dabei wurde die Temperatur in zwei Stunden bis auf 500 °C erhöht und diese Temperatur 10 min gehalten. Das Produkt muß unter Ausschluß von Luft gehandhabt werden. Die auf La_2O_3 bezogene Ausbeute für das röntgenographisch reine LaCl_3 betrug über 70%.

Die Darstellungsmethode für $(\text{NH}_4)_2\text{LaCl}_5$ und LaCl_3 gilt auch für die Darstellung von $(\text{NH}_4)_3\text{CeCl}_6$ und CeCl_3 . Dabei wurde CeO_2 als Ausgangsstoff und NH_4Cl in einem Molverhältnis $\text{CeO}_2 : \text{NH}_4\text{Cl} = 1 : 7$ eingesetzt.

3.4.2 La₂NCl₃

Im Ln-N-Cl-System wurden in den letzten Jahren die Verbindungen CeNCl [39], Ln₂NCl₃ (Ln = La, Ce, Gd) [37, 38], Gd₃NCl₆ [40] und Ce₆N₂Cl₁₂ [39] gefunden und deren Strukturen bestimmt. Diese Verbindungen wurden in der vorliegenden Arbeit als Ausgangsstoffe für die Darstellung von Ln-Nitridoborat(nitrid)en in Betracht gezogen.

Die Verbindung La₂NCl₃ wurde ursprünglich durch eine Reaktion aus La, LaCl₃ und NaN₃ dargestellt [38]. Als Nebenprodukt entstand NaCl, das sich schwierig vom Hauptprodukt abtrennen ließ. Während der vorliegenden Arbeit wurden neue Darstellungswege von La₂NCl₃ entwickelt, die sich wie folgt formulieren lassen:



Die Reaktionen wurden in einem Quarz-Rohr unter Schutzgas (Argon) durchgeführt, wobei die Temperatur in vier Stunden bis auf 800 °C erhöht und bei 800 °C etwa 10 min gehalten wurde. Beide Reaktionen ergaben gleiche Produkte. Die leicht grauen Produkte konnten röntgenographisch als La₂NCl₃ identifiziert werden (siehe **Tab. 2** und **Abb. 4**). Wurden die Ausgangsstoffe unter Vakuum in einem Quarz-Rohr eingeschlossen, lieferten die Reaktionen nach Erhitzen bei 450 °C weißes La₂NCl₃. Dabei mußte berücksichtigt werden, daß Explosionsgefahr durch Bildung von NH₃-Gas bestand.

Bei den obigen Versuchen wurde LaOCl (etwa 10 %) im Produkt gefunden. Die Oxid-Verunreinigung könnte vom La₂O₃ oder von den Reaktionsbehältern stammen.

Zur Gewinnung von Einkristallen guter Qualität wurde die Reaktion



angewendet. Die Reaktion wurde in einer Ta-Ampulle durchgeführt. Dabei wurde das Eduktgemisch bis 900 °C erhitzt und bei dieser Temperatur drei Tage belassen. Laut der Pulveraufnahme bestand das Produkt aus La₂NCl₃, LiCl und einer unbekannt Phase (etwa 50 %). Der bei dieser Reaktion erhaltene

Einkristall von La_2NCl_3 wurde mit Buerger-Präzessions-Methode untersucht und war gut für röntgenographische Einkristalluntersuchungen geeignet.

Zur thermoanalytischen Untersuchung der Reaktionen (R-1) und (R-2) wurden Korund-Tiegel als Reaktionsbehälter eingesetzt. Die Proben wurden mit Aufheizraten von 5 K/min unter N_2 -Atmosphäre bis auf 800 °C erhitzt. Die DTA / TG-Messungen zeigen, daß die beiden Reaktionen (R-1) und (R-2) ab 190 °C mit einem Massenverlust, der dem Entweichen von NH_3 -Gas entspricht, beginnen (**Abb. 3**). Bei über 200 °C sublimiert dann NH_4Cl ab. Um die Sublimation von NH_4Cl zu vermeiden, ist ein längeres Tempern unterhalb 200 °C notwendig.

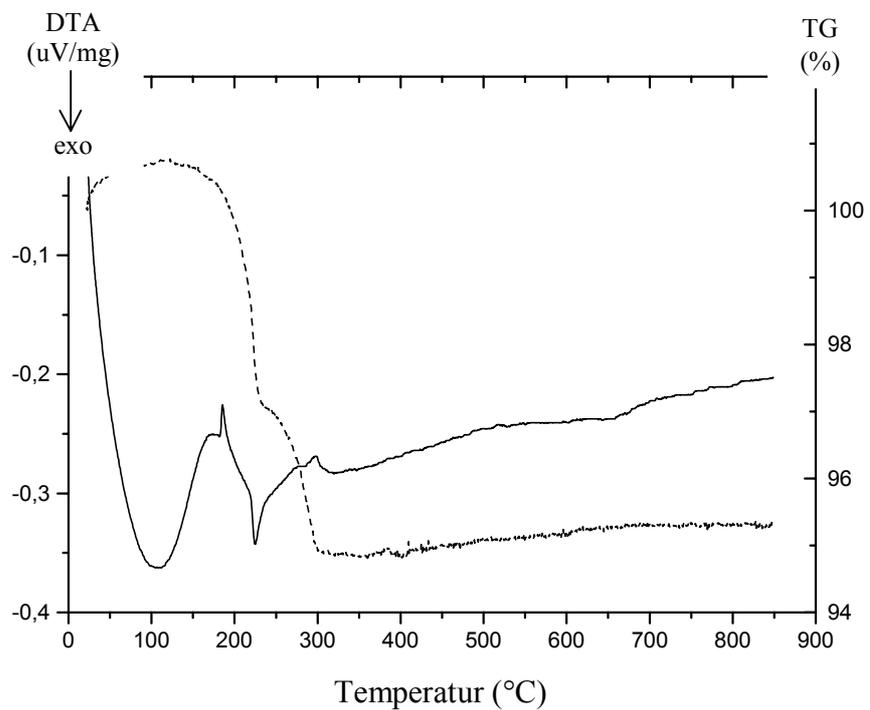
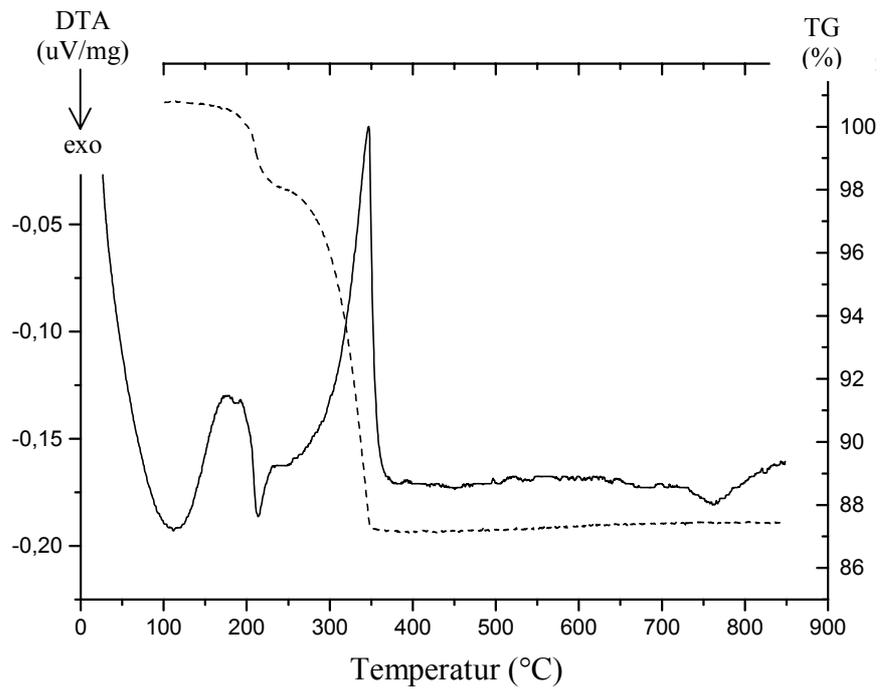
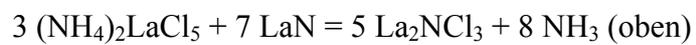
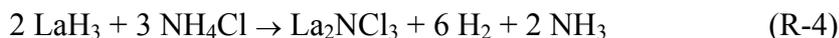


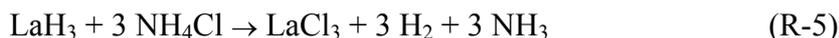
Abb. 3 DTA- (schwarze Linie) und TG-Kurve (gebrochene Linie) für die Reaktionen (Heizrate: 5 K/min):



Zur Darstellung von La_2NCl_3 wurde auch die folgende Reaktion erprobt:



Wie bei der Reaktion aus LaN und NH_4Cl erwies sich diese Reaktion ebenfalls als erfolgreich. Zu erwähnen ist, daß überschüssiges NH_4Cl zur Bildung von LaCl_3 führt. Im extremen Fall kann z.B. die folgende Reaktion stattfinden:



La_2NCl_3 kristallisiert isotyp zu Gd_2NCl_3 [37, 38]. Die Struktur von La_2NCl_3 aus der Reaktion (R-2) wurde aus Röntgenbeugungsdaten an Pulver verfeinert. **Tab. 2** gibt die kristallographischen Daten und die Parameter der Rietveldverfeinerung an. In **Tab. 3** werden die Atomlagen und die äquivalenten Auslenkungsparameter aufgelistet. Das Diagramm der Rietveldverfeinerung und das Strukturbild zeigen die **Abb. 4** und **Abb. 5**.

Tab. 2: Kristallographische Daten und Parameter der Rietveldverfeinerung von La_2NCl_3

Molmasse (g/mol):	398,18
Raumgruppe (Nr.):	Pbcn (60)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle:	4
Gitterkonstanten (pm):	a = 1374,35(6) b = 692,46(3) c = 618,29(3)
Zellvolumen ($10^6 \cdot \text{pm}^3$); $d_{\text{ber.}}$ (g/cm^3):	588,4; 4,49
Diffraktometer:	Stoe STADIP
Strahlung; Wellenlänge (pm):	Cu $K\alpha$; 154,0598
Monochromator:	Germanium
Meßbereich; Schrittweite (2θ):	10° bis 90° ; 0,02°
Anzahl der verfeinerten Phasen:	2
Anzahl der verfeinerten Parameter:	43
Anzahl der Reflexe (La_2NCl_3):	239
R_{wp} ; R_p :	22,4; 21,0
R_{Bragg} ; R_f :	5,10; 4,71
χ^2 :	3,785

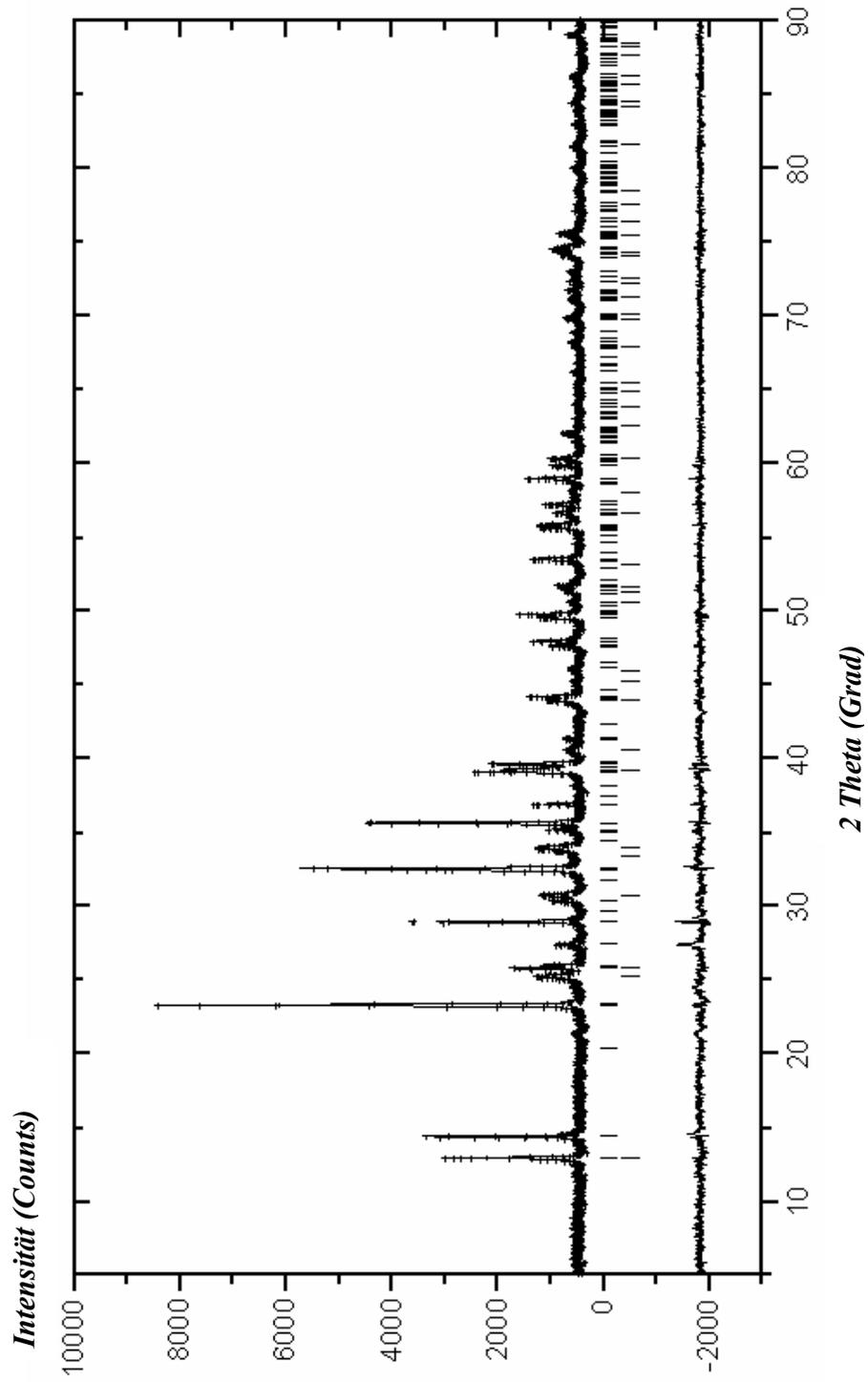


Abb. 4 Diagramm der Rietveldverfeinerung von La_2NCl_3 . Gemessenes Diffraktogramm (+); berechnetes Diffraktogramm (durchgezogene Linie); berechnete Peaklagen (|): für La_2NCl_3 (oben) und LaOCl (unten); Differenzkurve (die unterste durchgezogene Linie).

Tab. 3: Lagen und äquivalente Auslenkungsparameter der Atome in La_2NCl_3

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq} (10^4 pm)
La	8d	0,0939(2)	0,1767(3)	0,005(2)	2,28(3)
Cl1	4c	0,0000(0)	0,517(7)	0,250(0)	2,8(5)
Cl2	8d	0,3019(6)	0,316(1)	-0,026(4)	2,5(3)
N	4c	0,0000(0)	-0,03(1)	0,250(0)	0,4(9)

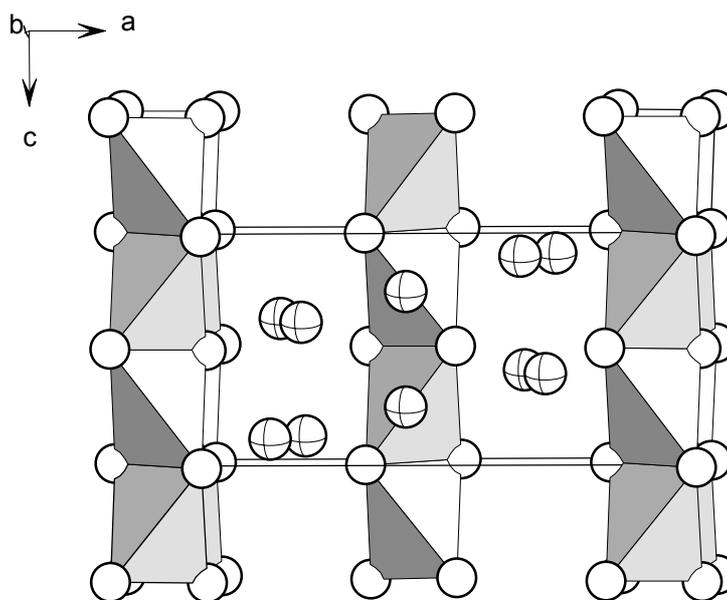
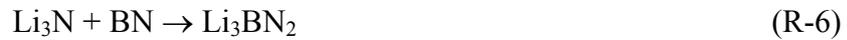


Abb. 5: Strukturbild der Verbindung La_2NCl_3 . Die N-Atome sitzen in Tetraedern aus La-Atomen (weiße Kugeln). Die Tetraeder sind entlang der c-Achse kantenverknüpft und bilden Stränge. Zwischen den Strängen liegen die Cl-Atome (durchkreuzte Kugeln).

3.4.3 Li_3BN_2 und $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$

Nach der Reaktionsgleichung:



wurden Li_3BN_2 aus Li_3N und h-BN im Molverhältnis 1:1 in einer Niob-Ampulle hergestellt. Dabei wurde das Eduktgemisch vier Stunden bei 650 °C und anschließend zwei Stunden bei 850 °C erhitzt. Als Produkt erhielt man ein leicht graues Pulver, das durch Röntgenpulverdiffraktometrie als reines $\alpha\text{-Li}_3\text{BN}_2$ identifiziert werden konnte [12].

Die Darstellung für $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ erfolgte in gleicher Weise bei 1050 °C über 24 Stunden gemäß der Reaktionsgleichung:



Beide Verbindungen sind äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit. In Wasser zeigen sie heftige Reaktionen unter Entwicklung von NH_3 -Gas. Die in den Verbindungen Li_3BN_2 und $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ vorhandenen Anionen $(\text{BN}_2)^{3-}$ (siehe **Abb. 1**, **Abb. 2** und **Abb. 6**) können in Reaktionen zur Bildung von $(\text{BN}_3)^{6-}$, $(\text{B}_2\text{N}_4)^{8-}$, und $(\text{B}_3\text{N}_6)^{9-}$ in den La-Nitridoborat(nitrid)en genutzt werden.

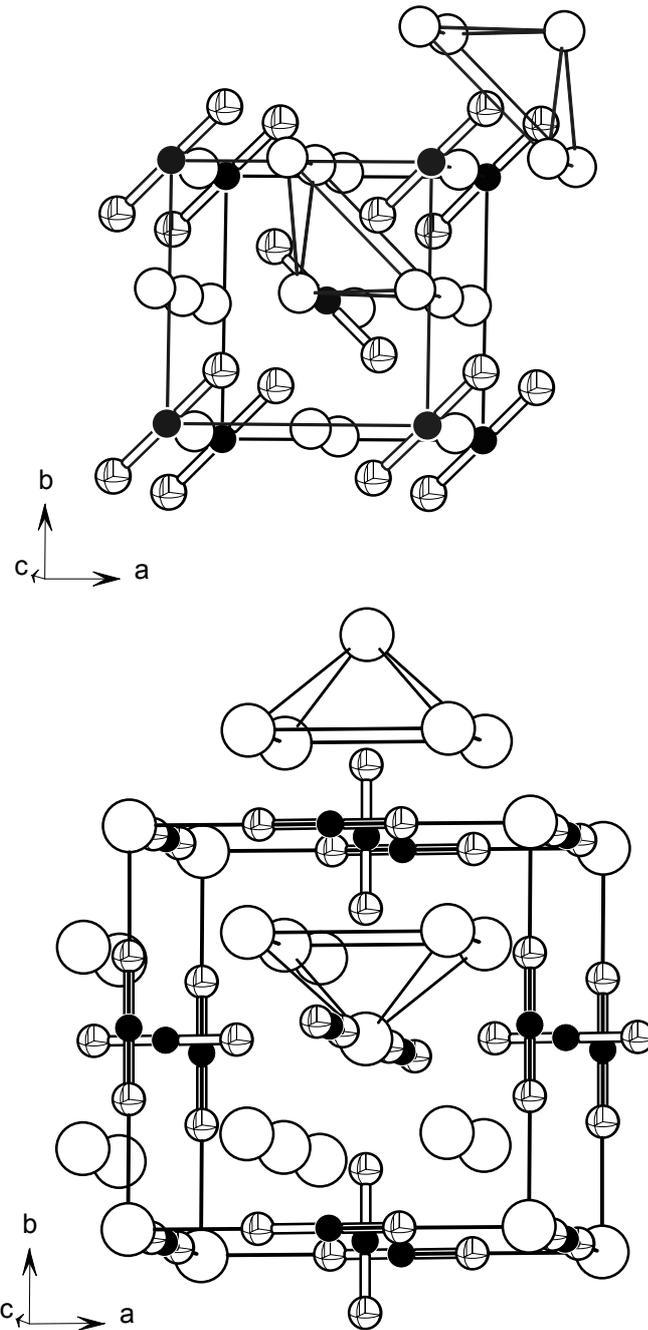


Abb. 6 Strukturbilder von Li_3BN_2 (oben) und $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ (unten). Die B-Atome sind schwarz gezeichnet; die N-Atome sind als Kugeln mit hervorgehobenen Oktanten dargestellt. Die großen Kugeln stehen für die Metallatome. Einige quadratisch-pyramidale Anordnungen aus Metallatomen sind hervorgehoben.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Darstellung und Struktur von $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$

Bei der Reaktion von CeN mit h-BN in einer CaCl_2 -Schmelze wurden Einkristalle gefunden, deren Struktur sich als $\text{Ce}_4\text{B}_2\text{N}_5$ verfeinern ließen [42]. Versuche mit dem Ziel, die vorgestellte Struktur an der analogen Verbindung $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$ zu bestätigen und die Verbindung in großer Ausbeute zu erhalten, wurden in der vorliegenden Arbeit vorangetrieben.

4.1.1 Synthese

Die Reaktionen nach den Reaktionsgleichungen:



oder

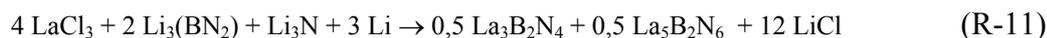


in CaCl_2 -Schmelzen bei etwa 1200 °C könnten zur der angestrebten Verbindung führen. Anhand den Pulverdiffraktogrammen der Produkte obiger Reaktionen mußte man aber feststellen, daß $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$ entweder gar nicht oder nur in undetektierbarer Menge bei diesen Bedingungen entstanden war. Statt dessen entstanden $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$ oder $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$. Nach vielen experimentellen Untersuchungen erwies sich die folgende Reaktion als erfolgreich:



Die Reaktion wurde in einer Ta-Ampulle bei 950 °C über 4 Tage durchgeführt. Als Produkt erhielt man schwarze nadelförmige Kristalle. Das Aussuchen eines für eine Einkristalluntersuchung geeigneten Einkristalls aus dem Produkt war möglich.

Ein gleicher Ansatz wie für die Reaktion (R-10) kann aber eben so gut zu anderen Verbindungen führen, wie die folgende Reaktionsgleichung erläutert:



Die Ausbeute an $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$ kann wegen der konkurrierenden Reaktionen zu $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$ oder $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$ sehr schwanken. Alle diese möglichen Produkte haben die gleiche Kristallform und lassen sich optisch nur schwer unterscheiden. Sorgfältige Einwaagen und feines Mörsern der pulverförmigen Ausgangsstoffe kann die Ausbeute an $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$ erhöhen. Das benötigte Li-Metall sollte in Stückchen geschnitten werden. Bei einer sorgfältig durchgeführter Reaktion betrug die geschätzte Ausbeute an $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$ etwa 50 %. Als weiteres Produkt lag $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$ vor (siehe Kapitel 4.2).

4.1.2 Röntgenographische Strukturuntersuchung

Für Strukturuntersuchungen an $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$ diente ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm. Durch Waschen des Produktgemisches, bestehend aus $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$, $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$ und LiCl , im Wasser konnte relativ reines $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$ erhalten werden, wobei sich $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$ und LiCl in Wasser zersetzte bzw. löste. Der Rückstand wurde filtriert, unter Vakuum getrocknet und als Probe für eine Pulveraufnahme eingesetzt. Zu erwähnen ist, daß sich $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$ durch die Reaktion mit Wasser nach längerer Zeit ebenfalls zersetzen kann.

Das Programm DICVOL lieferte bei der Indizierung des Pulverdiagramms eine monokline Zelle mit den Gitterparametern:

$$\begin{aligned} a &= 12,604 \text{ \AA} \\ b &= 3,6615 \text{ \AA} \quad \beta = 129,727^\circ \\ c &= 9,198 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Da die Einkristalldaten für $\text{Ce}_4\text{B}_2\text{N}_5$ bereits vorlagen [42], wurde die Struktur nur mit dem Programm Fullprof [33] verfeinert. Als Startparameter für die Strukturverfeinerung dienten die Atomlagen aus der Struktur von $\text{Ce}_4\text{B}_2\text{N}_5$. **Tab. 4** gibt die kristallographischen Daten und Parameter der Rietveldverfeinerung von $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$ wider. **Abb. 7** zeigt das Diagramm der Rietveldverfeinerung.

Tab. 4: Kristallographische Daten und Parameter der Rietveldverfeinerung von $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$

Molmasse (g/mol):	647,31
Raumgruppe (Nr.):	C12/m1 (12)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle:	2
Gitterkonstanten (pm, °):	a = 1260,62(6) b = 366,30(2) c = 920,01(5) β = 129,719(2)
Zellvolumen ($10^6 \cdot \text{pm}^3$); $d_{\text{ber.}}$ (g/cm^3):	326,78(3); 6,58
Diffraktometer:	Stoe STADIP
Strahlung; Wellenlänge (pm):	Cu $K\alpha$; 154,0598
Monochromator:	Germanium
Meßbereich; Schrittweite (2θ):	5° bis 90° ; $0,02^\circ$
Anzahl der verfeinerten Phasen:	1
Anzahl der verfeinerten Parameter:	39
Anzahl der Reflexe ($\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$):	162
R_w ; R_p :	39,0; 27,4
R_{Bragg} ; R_f :	13,0; 12, 1
χ^2 :	3,61

Die Strukturverfeinerung war jedoch nicht zufriedenstellend. Mögliche Gründe dafür sind die starke Orientierung der nadelförmigen Kristalle oder eine teilweise Zersetzung von $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$.

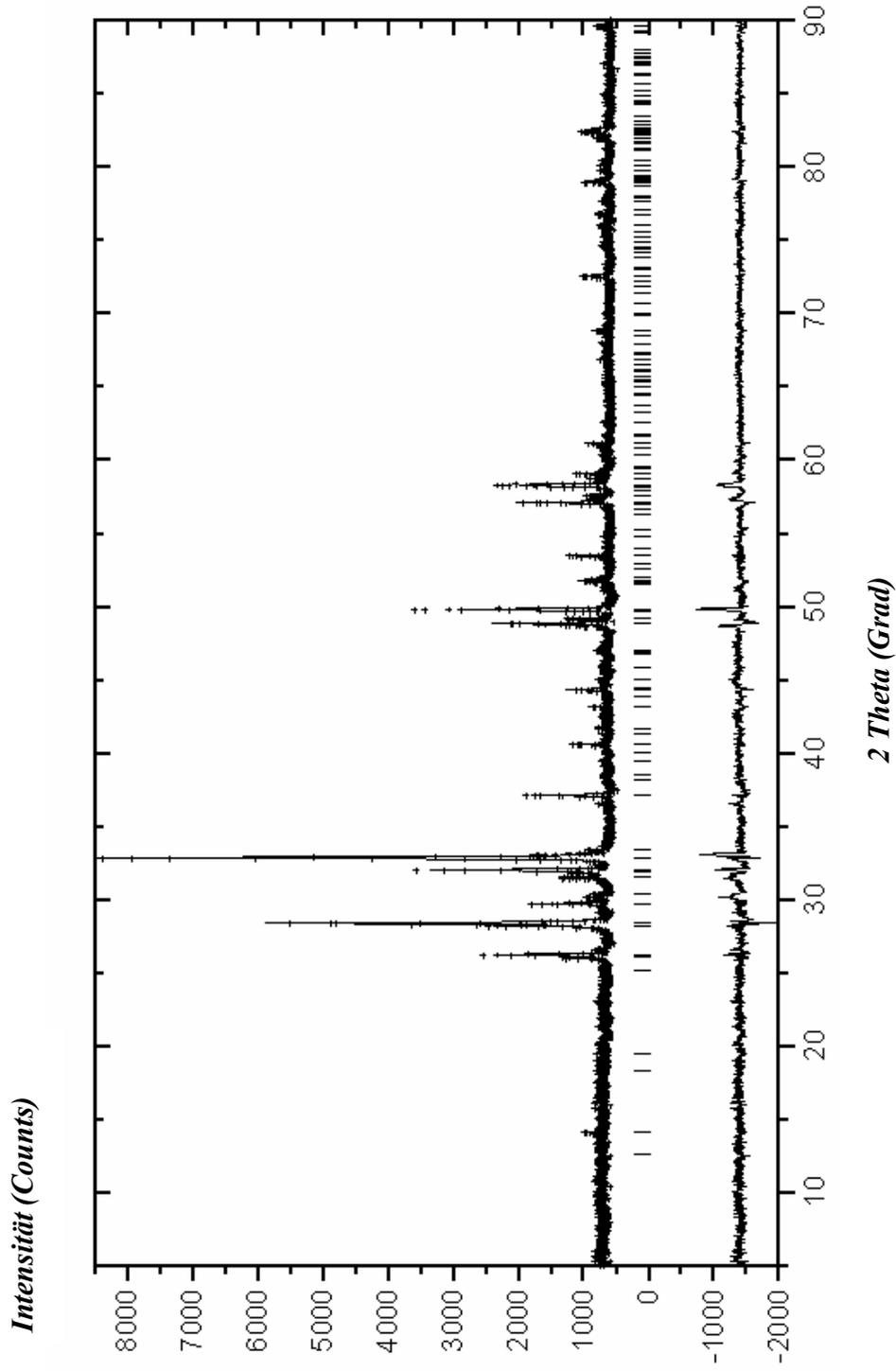


Abb. 7 Diagramm der Rietveldverfeinerung von $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$. Gemessenes Diffraktogramm (+); berechnetes Diffraktogramm (durchgezogene Linie); berechnete Peaklagen (|); Differenzkurve (die unterste durchgezogene Linie).

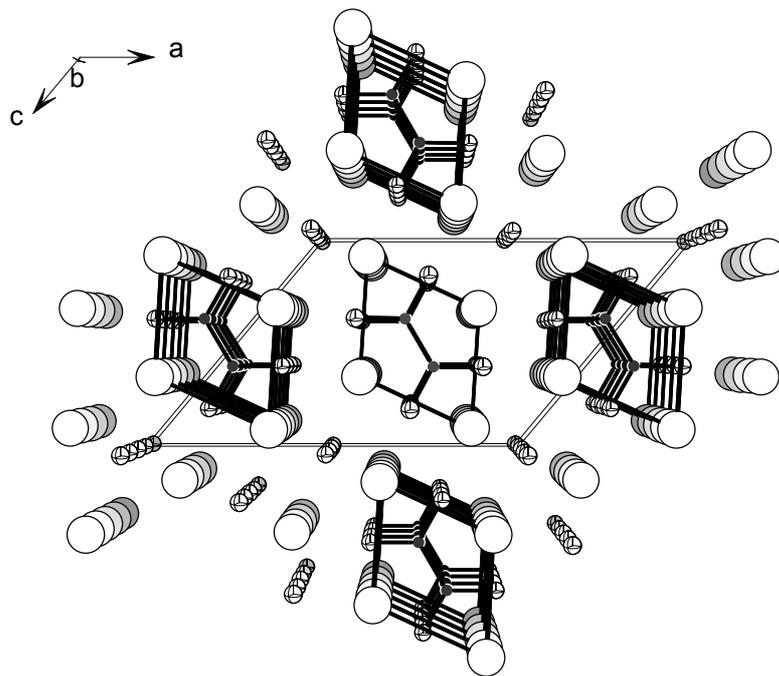


Abb. 8 Perspektivisches Strukturbild von $\text{Ln}_4\text{B}_2\text{N}_5$ (Ln = La, Ce)

4.1.3 Diskussion

Die hier vorgestellte Verbindung $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$ und die Verbindung $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$ nehmen eine Sonderstellung unter den bekannten Selten-Erd-Metallnitridoboraten ein, da sie gemäß $\text{La}_4(\text{B}_2\text{N}_4)\text{N}(\text{e}^-)$ und $\text{La}_3(\text{B}_2\text{N}_4)(\text{e}^-)$ ein überzähliges Elektron in Metall-d-Bändern besitzen, womit sie den metallreichen Verbindungen zuzurechnen sind [8]. Beide Strukturen enthalten das zum Oxalat-Ion analog gebaute $(\text{B}_2\text{N}_4)^{8-}$ -Ion, sowie im Falle des Nitridoboratnitrids $\text{La}_4(\text{B}_2\text{N}_4)\text{N}$ zusätzlich N^{3-} . Dem Formeltyp $\text{Ln}_{3+x}(\text{B}_2\text{N}_4)\text{N}_x$ gehören die bisher bekannten Verbindung $\text{Ln}_3\text{B}_2\text{N}_4$ ($x = 0$, Ln = La, Ce, Pr, Nd) [4, 5, 8], die hier vorgestellten Verbindung $\text{Ln}_4\text{B}_2\text{N}_5$ ($x = 1$, Ln = La, Ce) sowie die im folgenden Kapitel präsentierte Verbindung $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$ ($x = 2$) an. Damit kann die Verbindung $\text{La}_4(\text{B}_2\text{N}_4)\text{N}$ als durch den Einbau von LaN in die Struktur von $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$ entstanden angesehen werden (vgl. Kapitel 4.2 und 5)

In den bekannten Strukturen des Formeltyps $\text{Ln}_{3+x}(\text{B}_2\text{N}_4)\text{N}_x$ sind B_2N_4 -Einheiten (**Abb. 1** und **Abb. 2**) sowie die zusätzlichen N-Atome (in den Fällen $x > 0$) in charakteristischer Weise von Metallatomen umgeben. Die zusätzlichen N-Atome besetzen Positionen mit verzerrter oktaedrischer Umgebung von Metallatomen. Die Bor-Atome werden in der für Metallboride typischen Weise trigonalprismatisch von Metallatomen umgeben. Allerdings sind die Boratome in planare, dem Oxalat-Ion isostrukturelle B_2N_4 -Einheiten eingebunden. Die B–B-Abstände in $\text{La}_4(\text{B}_2\text{N}_4)\text{N}$ betragen 178 pm und die gemittelten B–N-Abstände sind mit 150 pm, etwas länger als die korrespondierenden Abstände in h-BN (etwa 145 pm). Die endständigen N-Atome der B_2N_4 -Einheiten sind durch eine verzerrt quadratisch-pyramidale Anordnungen von Metallatomen überdacht. Zusammen mit dem benachbarten B-Atom ergibt sich für die N-Atome der B_2N_4 -Einheit eine verzerrt oktaedrische Umgebung $\text{B}(\text{N})\text{La}_5$.

Für weitere Strukturinformationen der Verbindung $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$ und die Strukturbeziehungen der Verbindungen in der Reihe $\text{La}_{3+x}(\text{B}_2\text{N}_4)\text{N}_x$ siehe Kapitel 4.2 und Kapitel 5.

4.2 Darstellungen und Struktur von $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$

Die enge Verwandtschaft der Verbindung $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$ mit den Verbindungen $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$ [4, 5, 8] und $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$ [Kapitel 4.1] kann mit der Formel $\text{La}_{3+x}(\text{B}_2\text{N}_4)\text{N}_x$ verdeutlicht werden. Die Summenformel für $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$ kann dann als $\text{La}_5(\text{B}_2\text{N}_4)\text{N}_2$ geschrieben werden. Formal kann die Entstehung der Verbindung $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$ durch Einbau von zusätzlichem LaN in die Verbindung $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$ betrachtet werden.

4.2.1 Synthesen

- Nach der konventionellen Route mit Salzschnmelze

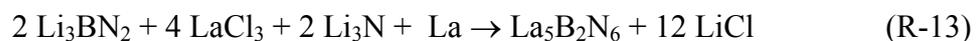
Zur Darstellung von $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$ wurden insgesamt 320 mg Ausgangsstoffe im molaren Verhältnis gemäß der Reaktionsgleichung



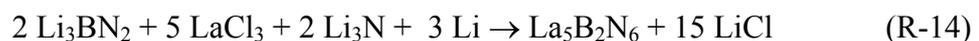
mit 50 mg CaCl_2 (als Salzschnmelze) vermengt. Die Reaktion erfolgte über drei Tage bei 1230 °C in einer Ta-Ampulle. Anschließend wurde der Ofen mit 1 K/min auf RT abgekühlt. Das Produkt enthielt schwarze Nadeln oder Blättchen von $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$.

- Nach der Li_3BN_2 -Route

Alternativ konnte $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$ durch die Umsetzung von LaCl_3 , Li_3BN_2 , Li_3N und La- oder Li-Metall nach den Reaktionsgleichungen



oder



bei 950 °C über 2 Tage hergestellt werden. Dabei fiel das Produkt als schwarze mikrokristalline Substanz an. Die aus Pulverdiffraktogrammen geschätzte Ausbeute betrug etwa 95 %. Wie in Kapitel 4.1 erwähnt, bildete sich die Verbindung auch bei der Darstellung von $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$. Im Unterschied zu den Verbindungen $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$ und $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$ war die Verbindung $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$ äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit und zersetzte sich in Wasser sofort unter

Entwicklung von NH₃-Gas.

4.2.2 Röntgenographische Untersuchungen

Ein nadelförmiger Einkristall von La₅B₂N₆ aus dem Produkt der Reaktion (R-12) wurde in einem Markröhrchen eingeschmolzen und für eine Intensitätsdatenmessung mit einem Einkristalldiffraktometer (Stoe, IPDS) bei Raumtemperatur verwendet.

Die Reflexionsbedingung $hkl: h + k = 2n$ im monoklinen Kristallsystem führte zu den möglichen Raumgruppen C12/m1, C121 und C1m1. Die Strukturbestimmung wurde mit Direkten Methoden unter Verwendung des Programms SHELXS [32] vorgenommen, und die Strukturverfeinerung mit SHELXL [32] konvergierte in der zentrosymmetrischen Raumgruppe C2/m (Nr.12).

Bezüglich der Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung vgl. **Tab. 5**. Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter sind in **Tab. 6**, ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in **Tab. 7** angegeben.

Für die Aufnahme eines Pulverdiffraktogramms wurde das Produkt aus der Reaktion (R-14) verwendet. Bei der Strukturverfeinerung nach Rietveld dienten die Kristalldaten aus der Einkristalluntersuchung als Startmodell. Dabei wurden die Atomlagen nicht weiter verfeinert. **Tab. 8** zeigt die kristallographischen Daten und Parameter der Rietveldverfeinerung.

Tab. 5: Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung der Verbindung $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$

Summenformel; Z:	$\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$; 2
Molmasse (g/mol):	800,23
Meßtemperatur (K):	293(2)
Strahlung; Wellenlänge (pm):	Mo-K α ; $\lambda = 71,073$
Monochromator:	Graphit
Kristallsystem; Raumgruppe (Nr.):	monoklin; C12/m1 (12)
Gitterkonstanten (pm, °):	a = 1259,5(2) b = 368,53(4) c = 909,4(2) $\beta = 106,04(2)$
Zellvolumen ($10^6 \times \text{pm}^3$):	405,7(1)
$d_{\text{ber.}}$ (g/cm^3):	6,55
Absorptionskoeffizient (mm^{-1}):	25,70
F(000):	674
Kristallabmessungen; Farbe:	0,05 x 0,1 x 0,3 mm; schwarz
Meßbereich (θ):	2,85° bis 33,0°
Bereich gemessener Indizes:	$-16 \leq h \leq 16, -4 \leq k \leq 4, -12 \leq l \leq 12$
Anzahl gemessener Reflexe:	2915
Symmetrieunabhängige Reflexe:	599 ($R_{\text{int}} = 0,039$)
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$):	441
Daten; Beschränkungen; Parameter:	599; 0; 41
GooF an F^2 :	0,819
R1-; wR2-Werte ($I > 2\sigma(I)$):	0,027; 0,050
R1-; wR2-Werte (alle Reflexe):	0,038; 0,052
Differenzelektronendichte ($10^{-6} \times \text{e}/\text{pm}^3$):	2,34 bis -1,76

Tab. 6: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter (in pm²) in der Struktur von La₅B₂N₆

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
La(1)	2a	0	0	0	35(2)
La(2)	4i	0,31044(4)	0	0,18548(7)	34(2)
La(3)	4i	-0,12431(4)	0,5	-0,37615(6)	29(2)
B(1)	4i	0,4460(9)	0,5	0,4125(13)	65(22)
N(1)	4i	0,0272(6)	0	-0,2607(10)	52(18)
N(2)	4i	-0,3277(6)	0,5	-0,4140(10)	48(18)
N(3)	4i	0,3447(7)	0	-0,0787(10)	73(18)

Tab. 7: Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) in La₅B₂N₆

La(1)-N(1)	248,7(9)	∠ N(2)-B(1)-N(1)	119,0(8)
La(1)-N(3)	263,8(6)	∠ N(2)-B(1)-B(1)	120,6(11)
La(2)-B(1)	293,7(8)	∠ N(1)-B(1)-B(1)	120,5(11)
La(2)-N(1)	269,7(5)		
La(2)-N(2)	274,0(6)		
La(2)-N(2)	274,0(6)		
La(2)-N(3)	255,5(9)		
La(2)-N(3)	266,6(6)		
La(3)-B(1)	296,9(10)		
La(3)-B(1)	299,3(9)		
La(3)-N(1)	265,2(5)		
La(3)-N(2)	248,8(8)		
La(3)-N(2)	260,1(6)		
La(3)-N(3)	283,8(9)		
B(1)-B(1)	179(2)		
B(1)-N(1)	150,9(15)		
B(1)-N(2)	149,4(12)		

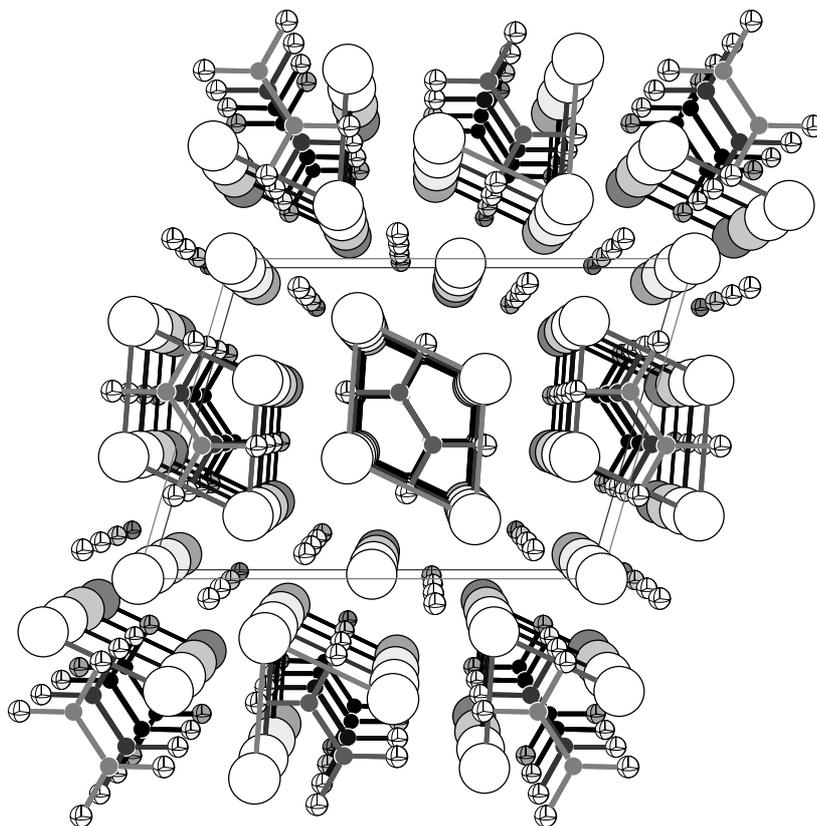


Abb. 9 Perspektivische Projektion der Kristallstruktur von $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_6$. Die eingezeichneten La-Koordinationspolyeder kennzeichnen die trigonalprismatische Umgebung der B-Atome in $(\text{B}_2\text{N}_4)^{8-}$ bzw. die $[\text{La}_{8/2}(\text{B}_2\text{N}_4)]$ -Rhomben.

Tab. 8: Kristallographische Daten und Parameter
der Rietveldverfeinerung von $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$

Molmasse (g/mol):	800,23
Raumgruppe (Nr.):	C12/m1 (12)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle:	2
Gitterkonstanten (pm, °):	a = 1254,18(3) b = 367,415(8) c = 904,56(2) β = 105,927(2)
Zellvolumen ($10^6 \times \text{pm}^3$); $d_{\text{ber.}}$ (g/cm^3):	400,8; 6,63
Diffraktometer:	Stoe STADIP
Strahlung; Wellenlänge (pm):	Cu $K\alpha$; 154,0598
Monochromator:	Germanium
Meßbereich; Schrittweite (2θ):	5° bis 110°; 0,02°
Anzahl der verfeinerten Phasen:	2
Anzahl der verfeinerten Parameter:	29
Anzahl der Reflexe ($\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$):	297
R_{wp} ; R_p :	23,4; 19,7
R_{Bragg} ; R_f :	9,10; 9,39
χ^2 :	3,26

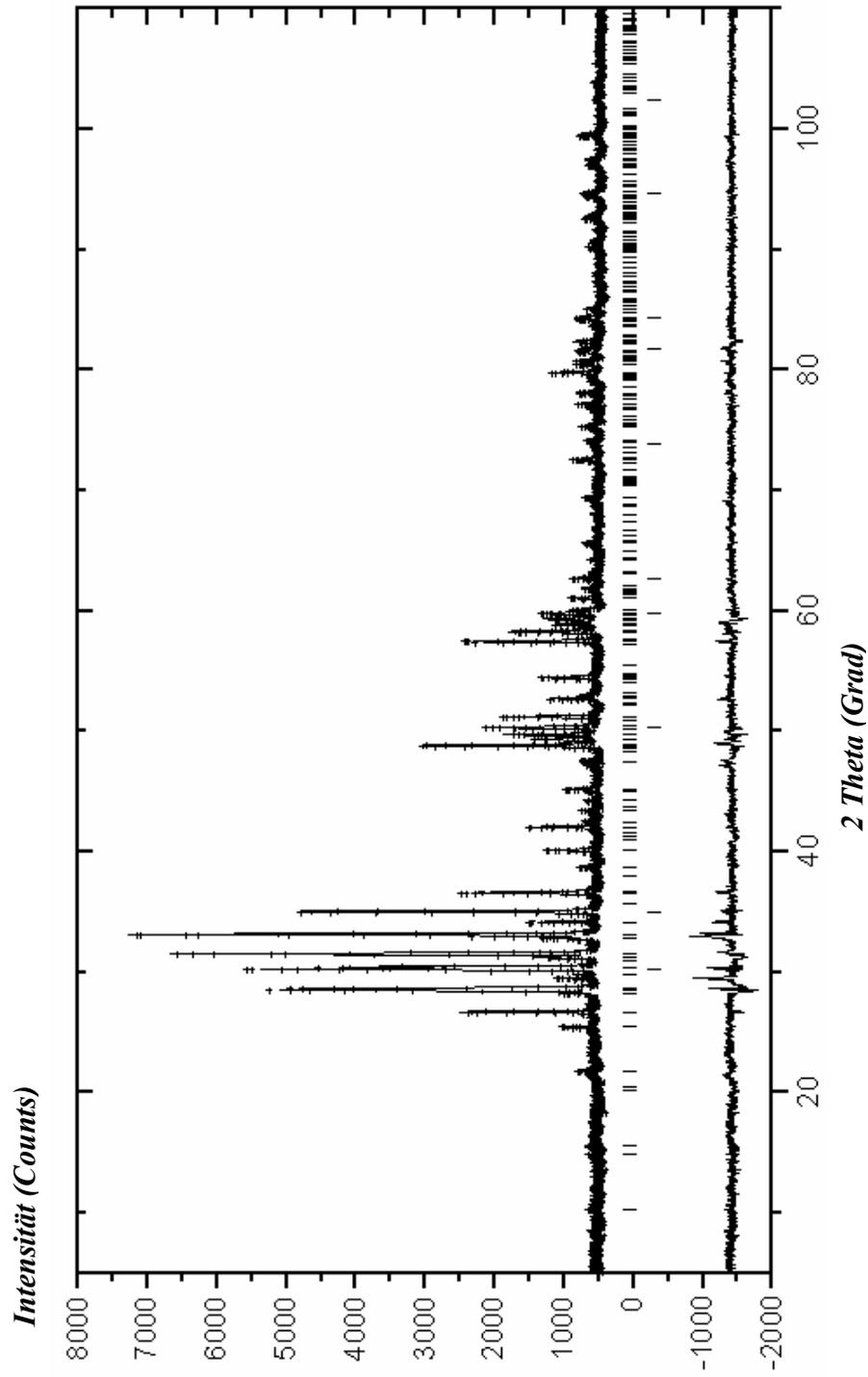


Abb. 10 Diagramm der Rietveldverfeinerung von $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$. Gemessenes Diffraktogramm (+); berechnetes Diffraktogramm (durchgezogene Linie); berechnete Peaklagen (|): für $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$ (oben) und LiCl (unten); Differenzkurve (die unterste durchgezogene Linie).

4.2.3 Diskussion

Die Struktur von $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$ enthält die Anionen $(\text{B}_2\text{N}_4)^{8-}$ als Bauelemente. Analog zu den Verbindungen $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$ und $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$ (Kapitel 4.1) enthält die Verbindung $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$ gemäß der Formel $\text{La}_5(\text{B}_2\text{N}_4)\text{N}_2(\text{e}^-)$ ein zusätzliches delokalisiertes Elektron in den d-Orbitalen der Metallatome.

Die Anionen $(\text{B}_2\text{N}_4)^{8-}$ sind planar gebaut und entlang [010] deckungsgleich im Abstand $b = 368,5$ pm gestapelt (**Abb. 9**). Diese Richtung entspricht der Hauptwachstumsrichtung des nadelförmigen Kristalls. Die entsprechenden Abstände zwischen den stapelförmig angeordneten B_2N_4 -Einheiten betragen für die Verbindung $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$ 363 pm, für die Verbindung $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$ 366 pm und sind deutlich länger als die B–N-Abstände zwischen den Schichten in h-BN (333 pm).

In allen Verbindungen des Formeltyps $\text{La}_{3+x}(\text{B}_2\text{N}_4)\text{N}_x$ sind die B_2N_4 -Einheit durch rhombische Prismen aus Metallatomen umgeben. Diese $[\text{La}_8\text{B}_2\text{N}_4]$ -Rhomben sind über gemeinsame Flächen zu $[\text{La}_{8/2}(\text{B}_2\text{N}_4)]$ -Säulen längs der kurzen Gitterkonstanten gestapelt. Die $[\text{La}_{8/2}(\text{B}_2\text{N}_4)]$ -Säulen sind derart angeordnet, daß die Metallatome einer Säule stets die N-Atome der B_2N_4 -Einheit einer benachbarten Säule überdachen. Ausgehend von der Verbindung $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$, in der die Rhomben gemeinsame Kanten in der Richtung [010] teilen, sind die Rhomben in der Verbindungen $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$ und $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$ gewissermaßen getrennt. In den dadurch entstandenen Oktaederlücken befinden sich die N^{3-} -Anionen. In der **Abb. 11** werden die Anordnungen der $[\text{La}_8\text{B}_2\text{N}_4]$ -Rhomben in der Verbindungen $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$, $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$ und $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$ gezeigt.

Über weitere Strukturbeziehungen der Verbindungen des Formeltyps $\text{La}_{3+x}(\text{B}_2\text{N}_4)\text{N}_x$ siehe Kapitel 5.

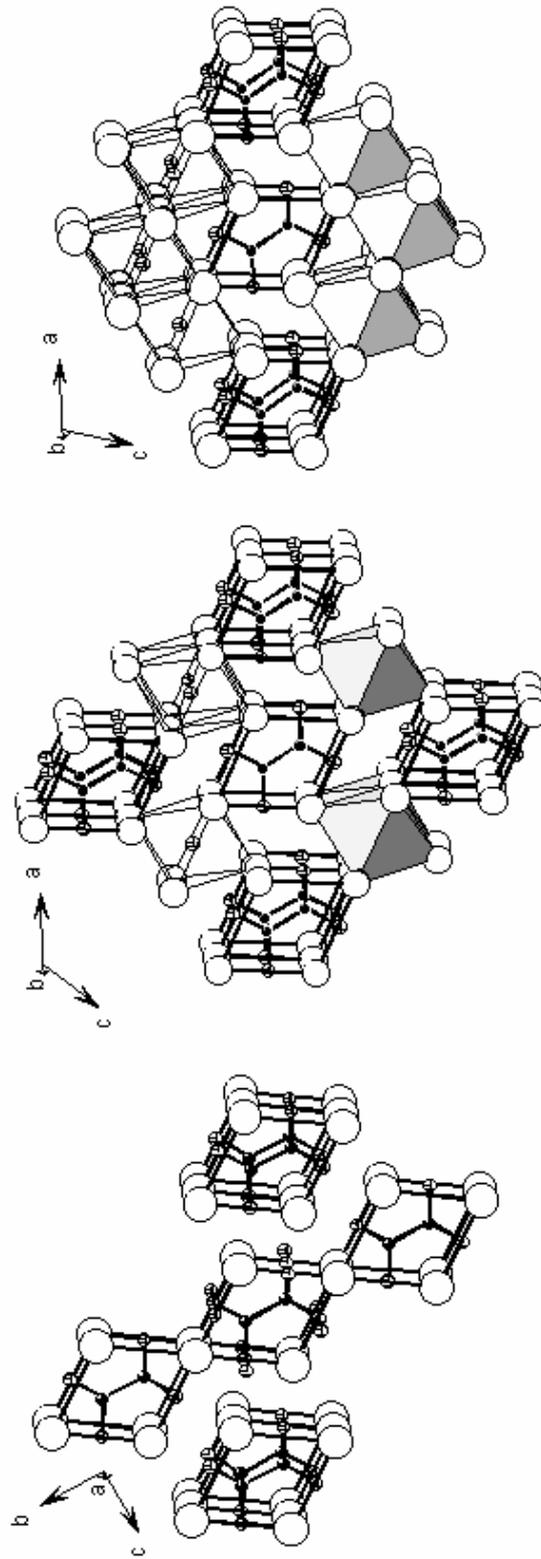


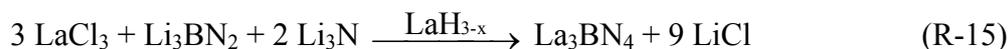
Abb. 11 Struktur der Verbindungen $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$ (links), $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$ (in der Mitte) und $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$ (rechts) mit hervorgehobenen NLa_6 -Oktaedern und $[\text{La}_8\text{B}_2\text{N}_4]$ -Rhomben.

4.3 Darstellung und Struktur von La_3BN_4

Das Anion $(\text{BN}_3)^{6-}$ findet man bis jetzt in den Verbindungen $\text{Ln}_{15}\text{B}_8\text{N}_{25}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$) [3, 4], $\text{La}_5\text{B}_4\text{N}_9$ [8] und $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$ (Kapitel 4.4). Im ersten Verbindungstyp liegt $(\text{BN}_3)^{6-}$ mit N^{3-} , in der zweiten Verbindung mit $(\text{B}_3\text{N}_6)^{9-}$, in der dritten mit $(\text{B}_3\text{N}_6)^{9-}$ und N^{3-} gemeinsam vor. Aus der Kristallstrukturanalyse von La_3BN_4 wurde eine Struktur mit $(\text{BN}_3)^{6-}$ und N^{3-} abgeleitet. Da die Verbindung La_3BN_4 zu den stickstoffreichsten in der Reihe der bekannten La-Nitridoborat(nitrid)e zählt, nimmt sie von der Synthese her eine Sonderstellung ein. Die Verbindung wurde in der vorliegenden Arbeit erstmals hergestellt und ihre Struktur bestimmt.

4.3.1 Synthese

Nach zahlreichen Versuchen wurde die Verbindung La_3BN_4 bei einer Reaktion zufällig identifiziert. Der Versuch wurde bei $950\text{ }^\circ\text{C}$ über 4 Tage gemäß folgender Reaktionsgleichung in einer Ta-Ampulle durchgeführt:



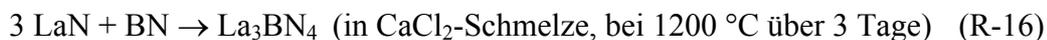
Dabei wurde LaH_{3-x} als Wasserstoff-Lieferant eingesetzt und war von dem Ansatz für die Reaktion (R-15) getrennt. Die Wirkung von Wasserstoff bei dem Versuch ist bis jetzt unklar. Als Nebenprodukt bei diesen Reaktionen fand man häufig $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$ in kleiner Menge. Dabei bildeten sich dunkelbraune, nadelförmige Einkristalle von La_3BN_4 . Wiederholte Versuche ergaben das gleiche Ergebnis. Die Ausbeute an La_3BN_4 konnte mittels des Röntgenpulverdiffraktogramms auf etwa 85 % geschätzt werden (siehe **Abb. 13**).

4.3.2 Eigenschaften der Verbindung La_3BN_4

La_3BN_4 ist relativ stabil gegenüber Luft. In Wasser zeigt die Verbindung keine direkte Reaktion. Erst nach einigen Tagen in Wasser sieht man, daß sich die Verbindung in ein weißes Pulver umwandelt.

Um die thermische Stabilität zu prüfen, wurde das Produktgemisch (La_3BN_4 und LiCl) aus obigem Versuch, ohne weitere Reinigung, wieder in die Ta-Ampulle eingeschweißt und bei $1150\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Tag erhitzt. Als Produkt nach dieser

Behandlung erhielt man das bereits vorhandene LiCl und LaN. Dies deutet auf die thermische Instabilität der Verbindung hin und erklärt warum die Synthese von La_3BN_4 mittels der Reaktion (R-16) bei Temperaturen über $1150\text{ }^\circ\text{C}$ nicht erfolgen kann.



4.3.3 Strukturuntersuchungen

4.3.3.1 Einkristallstrukturuntersuchung

Zur Strukturuntersuchung mit einem Einkristalldiffraktometer wurde ein nadelförmiger Kristall aus dem Produkt der Reaktion (R-15) ausgesucht. Im reziproken Raum konnte man den untersuchten Kristall als drei Individuen erkennen. Die Indizierung der Reflexe für ein Individuum ergab eine Zelle im orthorhombischen System. Die Reflexionsbedingungen sprechen für die Raumgruppen $P2_1cn$ (Nr. 33) und $Pmcn$ (Nr. 62), bzw. deren Standardaufstellung $Pna2_1$ (Nr. 33) und $Pnma$ (Nr. 62). Zur Strukturlösung wurde das Programm SHELXS [32] verwendet. Obwohl die E^2-1 -Werte für eine zentrosymmetrische Struktur sprechen, konnte die Struktur in der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pna2_1$ (Nr. 33) gelöst werden.

	0kl	h0l	hk0	Rest
E^2-1	1,023	0,989	0,843	0,964

Ohne Absorptionskorrektur ließ sich die Struktur mit den in **Tab. 9** angegebenen Gütefaktoren verfeinern. Die Berücksichtigung des Vorliegens von meroedrischen Zwillingen konnte die Verfeinerung nicht verbessern. In der zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pnma$ konvergierte die Verfeinerung nicht. Da Restelektronendichte nach der Verfeinerung nur in der Nähe der schweren Metallatomen zu finden war, wurde sie als „Schatten“ der schweren Atome betrachtet. Die Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung, die Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter sowie ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in **Tab. 9**, **Tab. 10** und **Tab. 11** aufgelistet. **Abb. 12** zeigt die Struktur von La_3BN_4 .

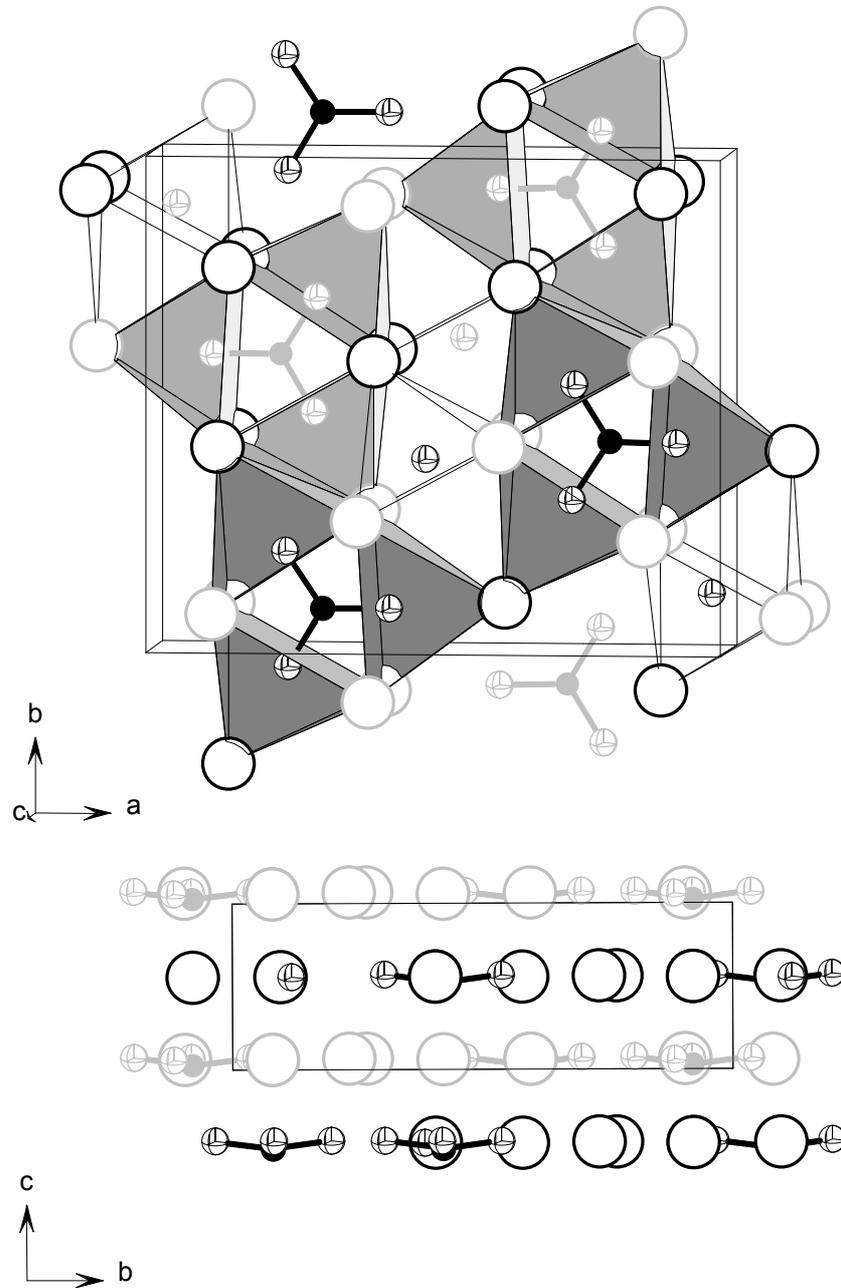


Abb. 12 Perspektivisches Strukturbild von La_3BN_4 . Die schwarzen Kreise entsprechen den B-Atomen, die Kugeln mit hervorgehobenen Oktanden den N-Atomen und die großen Kreise den Metallatomen.

Tab. 9: Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel; Z:	La ₃ (BN ₃)N; 4
Molmasse (g/mol):	483,58
Meßtemperatur (K):	293(2)
Strahlung; Wellenlänge (pm):	Mo-K α ; $\lambda = 71,073$
Monochromator:	Graphit
Kristallsystem; Raumgruppe (Nr.):	orthorhombisch; Pna2 ₁ (33)
Gitterkonstanten (pm):	a = 1263,4(3) b = 1096,7(2) c = 366,53(7)
Zellvolumen (10 ⁶ × pm ³):	507,84(19)
d _{ber.} (g/cm ³):	6,325
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹):	24,642
F(000):	816
Kristallabmessungen; Farbe:	0,3 x 0,02 x 0,02 mm; dunkel braun
Meßbereich (θ):	4,92° bis 32,86°
Bereich gemessener Indizes:	-16 ≤ h ≤ 16, -4 ≤ k ≤ 4, -12 ≤ l ≤ 12
Anzahl gemessener Reflexe:	5084
Symmetrieunabhängige Reflexe:	1647 (R _{int} = 0,2224)
Beobachtete Reflexe (I > 2 σ (I)):	724
Daten; Beschränkungen; Parameter:	1647; 1; 33
GooF an F ² :	0,829
R1-; wR2-Werte (I > 2 σ (I)):	0,0749; 0,1645
R1-; wR2-Werte (alle Reflexe):	0,1817, 0,2139
Differenzelektronendichte (10 ⁻⁶ × e/pm ³):	4,772 bis -4,331

Tab. 10: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter ($10 \times \text{pm}^2$) in der Struktur von La_3BN_4

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
La(1)	4a	0,1163(1)	0,0795(2)	0,061(6)	10(1)
La(2)	4a	0,3689(1)	0,2681(1)	0,057(4)	10(1)
La(3)	4a	0,3876(1)	-0,0957(1)	0,063(5)	10(1)
N(1)	4a	0,230(1)	0,196(2)	-0,42(3)	6(5)
N(2)	4a	0,590(1)	-0,085(2)	0,05(5)	8(4)
N(3)	4a	0,293(2)	0,079(3)	-0,49(1)	2(6)
B(1)	4a	0,293(2)	0,079(3)	-0,49(1)	2(6)

Tab. 11: Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel ($^\circ$) in La_3BN_4

La(1)-La(1)	366,53(7)	N(3)-La(1)	265(13)
La(1)-La(2)	354,5(2)	N(3)-La(1)	269(13)
La(2)-La(2)	366,53(7)	N(3)-La(2)	253(2)
La(3)-La(3)	366,53(7)	N(3)-La(3)	274(13)
		N(3)-La(3)	276(13)
B(1)-N(1)	153(4)		
B(1)-N(2)	148(4)	N(4)-La(1)	244(3)
B(1)-N(3)	146(5)	N(4)-La(1)	264(11)
		N(4)-La(1)	257(11)
N(1)-La(1)	2,62(8)	N(4)-La(2)	254(11)
N(1)-La(1)	2,70(8)	N(4)-La(2)	263(12)
N(1)-La(2)	2,60(8)	N(4)-La(3)	360(1)
N(1)-La(2)	2,70(8)		
N(1)-La(3)	2,73(2)	$\angle\text{N(1)-B(1)-N(2)}$	118(3)
		$\angle\text{N(1)-B(1)-N(3)}$	115(3)
N(2)-La(2)	2,75(11)	$\angle\text{N(2)-B(1)-N(3)}$	122(3)
N(2)-La(2)	2,78(11)		
N(2)-La(3)	2,57(2)		
N(2)-La(3)	2,69(11)		
N(2)-La(3)	2,74(12)		

4.3.3.2 Kristallstrukturuntersuchung mit der Pulvermethode

Zusätzlich zur Einkristalluntersuchung wurde ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm von La_3BN_4 aufgenommen. Mit den Atomlagen der Einkristalluntersuchung wurde eine Profilanpassung vorgenommen.

Tab. 12: Kristallographische Daten und Parameter der Rietveldverfeinerung von La_3BN_4

Molmasse (g/mol):	483,58
Raumgruppe (Nr.):	Pna2 ₁ (33)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle:	4
Gitterkonstanten (pm):	a = 1258,6(4) b = 1091,77(4) c = 365,742(9)
Zellvolumen ($10^6 \cdot \text{pm}^3$); $d_{\text{ber.}}$ (g/cm ³):	502,57(3); 6,39
Diffraktometer:	Stoe STADIP
Strahlung; Wellenlänge (pm):	Cu K α ; 154,0598
Monochromator:	Germanium
Messbereich; Schrittweite (2θ):	20° bis 90°; 0,02°
Anzahl der verfeinerten Phasen:	2
Anzahl der verfeinerten Parameter:	21
Anzahl der Reflexe (La_3BN_4):	247
R_{wp} ; R_p :	21,1; 19,4
R_{Bragg} ; R_f :	3,92 ; 2,57
χ^2 :	2,35

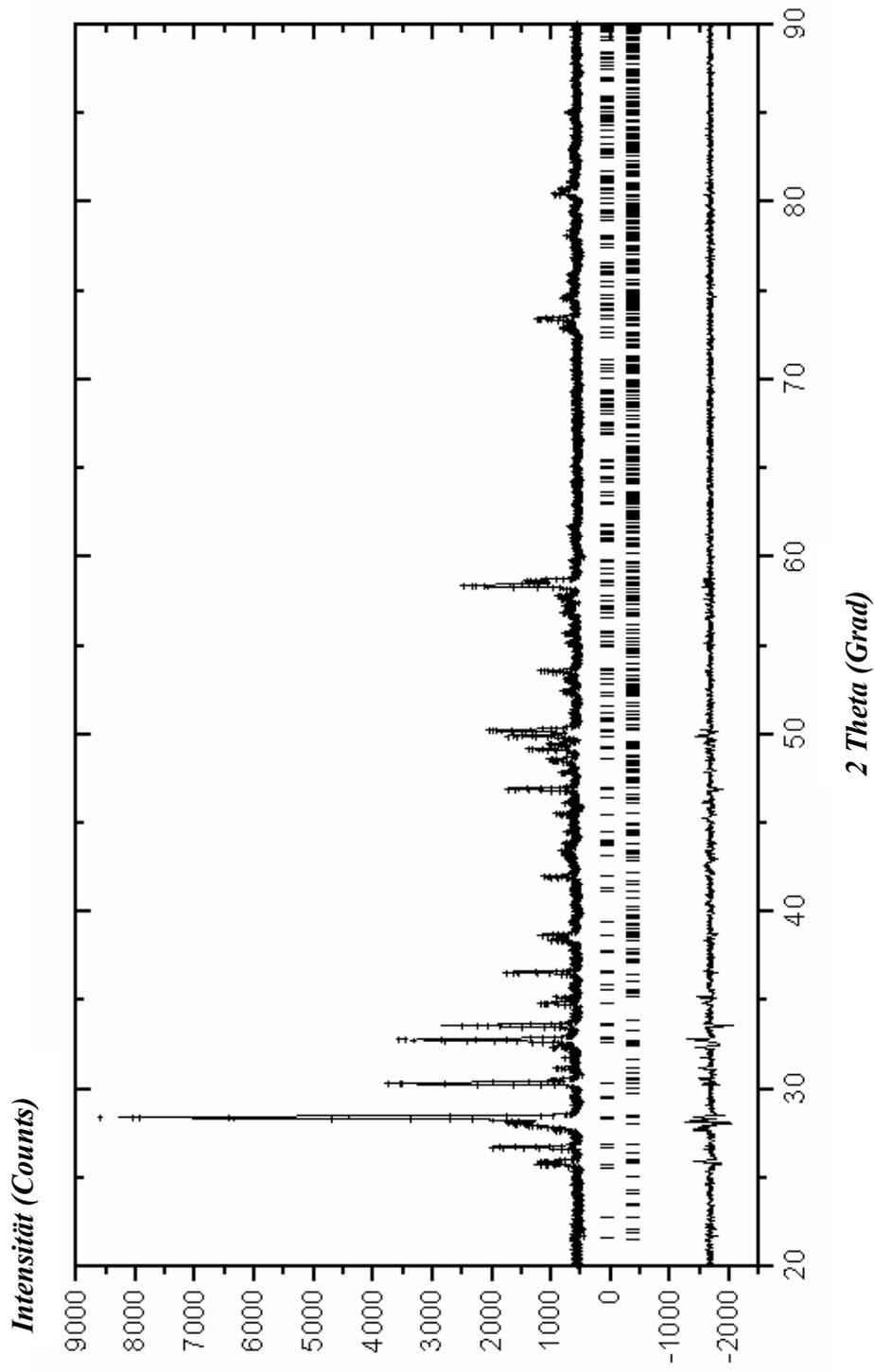


Abb. 13 Diagramm der Rietveldverfeinerung von La_3BN_4 . Gemessenes Diffraktogramm (+); berechnetes Diffraktogramm (durchgezogene Linie); berechnete Peaklagen (|): für La_3BN_4 (oben) und $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$ (unten); Differenzkurve (die unterste durchgezogene Linie).

4.3.3.3 Elektronenbeugungsuntersuchung

Zur Elektronenbeugungsuntersuchung wurde das Pulver von La_3BN_4 in einem mit Argon gefüllten Handschuhkasten auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Cu-Netz gestreut. **Abb. 14** zeigt ein registriertes Bild aus dem Elektronenbeugungsexperiment. Daraus lassen sich die Gitterparameter als $b = 1130 \text{ pm}$ und $c = 358 \text{ pm}$ errechnen, die in der Fehlergrenze (50 pm) mit den gemessenen Daten der Röntgenuntersuchungen übereinstimmen. Alle Reflexe dieser $0kl$ -Ebene, erfüllen die Reflexionsbedingungen $k + l = 2n$ und können auf dem Bild indiziert werden.

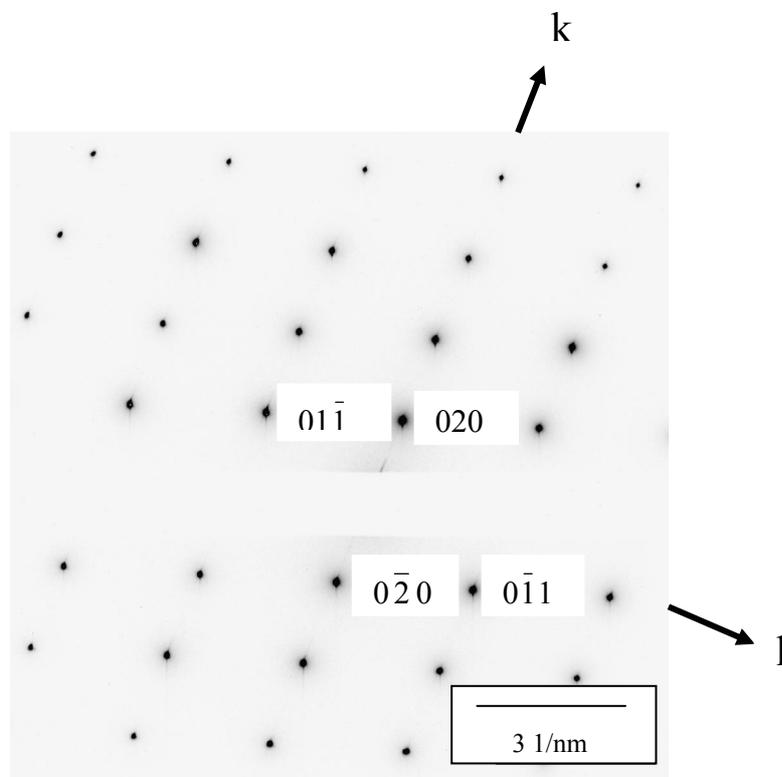


Abb. 14 Elektronenbeugungsbild von La_3BN_4 .

4.3.4 Diskussion

In der Verbindung La_3BN_4 werden die BN_3 -Einheiten in die Metallatomschicht eingebettet und stapeln sich deckungsgleich entlang der kristallographischen Richtung [001] mit dem Abstand 366,53(7) pm (siehe **Abb. 12**). Die genau deckungsgleiche Stapelung von BN_3 -Einheiten fand man bis jetzt nur in der Verbindung La_3BN_4 . In den Verbindungen $\text{La}_5\text{B}_4\text{N}_9$ und $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$ entdeckt man auch BN_3 -Einheiten. Diese sind aber gegeneinander leicht gedreht gestapelt. Die komplizierte Anordnung von BN_3 -Einheiten in der Verbindung $\text{La}_{15}\text{B}_8\text{N}_{25}$ wird in Kapitel 4.5 erwähnt.

In der neuen Verbindung La_3BN_4 ist die BN_3 -Einheit in typischer Weise von Metallatomen umgeben. Dabei sitzen die B-Atome in den trigonalen Prismen aus La-Atomen. Die an den B-Atomen gebundenen N-Atome ragen leicht aus den rechteckigen Flächen der Prismen heraus. Mit den die Flächen überdachenden La-Atomen hat jedes an den B-Atomen gebundene N-Atom eine annähernd quadratisch-pyramidale Umgebung (siehe **Abb. 2** und **Abb. 12**).

Alle in der Struktur von den La^{3+} gebildeten Oktaederlücken sind, wie im Fall anderer La-Nitridoboratnitride, ausnahmslos von Nitridionen besetzt. Im Unterschied von LaN findet man sowohl in der Struktur von La_3BN_4 als auch in den Strukturen anderer La-Nitridoboratnitride, daß sich Nitridionen von einer Spitze des Oktaeders weit entfernt ($> 3 \text{ \AA}$) sind.

Über die Ladung und die Symmetrie der BN_3 -Einheit gibt es bis heute nur wenige Untersuchungen. Eine theoretische Berechnung an der Verbindung $\text{Ce}_{15}\text{B}_8\text{N}_{25}$ zeigt, daß nur die BN_3 -Einheiten mit der Symmetrie D_{3h} sechs negative Ladungen besitzen [41]. Obwohl die aus Kristalluntersuchungen erhaltenen BN_3 -Einheiten in den Verbindungen La_3BN_4 , $\text{La}_5\text{B}_4\text{N}_9$ und $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$ eine niedrigere Symmetrie als D_{3h} besitzen, läßt sich den BN_3 -Einheiten eine formale Ladung von -6 zuordnen.

4.4 Darstellungen und Struktur von $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$

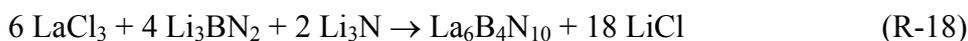
In Kapitel 4.3 wurde die Verbindung La_3BN_4 vorgestellt, in deren Struktur die Anionen $(\text{BN}_3)^{6-}$ und N^{3-} vorhanden sind. Die Koexistenz der Ionen N^{3-} und $(\text{B}_2\text{N}_4)^{8-}$ wurde durch die Verbindungen $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$ und $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$ bekannt (siehe Kapitel 4.1 und 4.2). Man kann das hier präsentierte Nitridoboratnitrid $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$ [= $\text{La}_6(\text{B}_3\text{N}_6)(\text{BN}_3)\text{N}$] als durch Einbau von LaN in die Verbindung $\text{La}_5\text{B}_4\text{N}_9$ [8] entstanden betrachten. Hier wird die Kombination der Anionen N^{3-} , $(\text{BN}_3)^{6-}$ und $(\text{B}_3\text{N}_6)^{9-}$ realisiert.

4.4.1 Synthesen

Wie einige andere Nitridoborate oder Nitridoboratnitride im La-B-N-System wurde auch $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$ in einem Produktgemenge beobachtet, welches durch direkte Reaktion von LaN mit hexagonalem Bornitrid unter Verwendung von CaCl_2 [8] als Salzschnmelze über drei Tage bei $1230\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten wurde. Obwohl die Zusammensetzung der Verbindung zunächst nicht genau bekannt war, wurde die Verbindung nach der Reaktionsgleichung



in großer Ausbeute ($> 90\%$) erhalten. Die Umsetzung von LaCl_3 , Li_3BN_2 und Li_3N bei $950\text{ }^\circ\text{C}$ über drei Tage und die danach erfolgte Reinigung des Produktes mit THF lieferte röntgenographisch reines $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$. Dafür wurden die Edukte zu insgesamt 300 mg nach folgender Reaktionsgleichung eingewogen:



Anstatt mit Li_3BN_2 und Li_3N konnte die Reaktion auch mit $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ und Ca_3N_2 durchgeführt werden:



Als Reaktionsprodukt entstanden schwarze stäbchenförmige Kristalle von $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$. Bei einigen Versuchen war auch ein dunkelbraunes Produkt zu beobachten. $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$ war unbeständig an feuchter Luft und zersetzte sich in Wasser schnell unter Entwicklung von NH_3 -Gas.

4.4.2 Röntgenographische Strukturuntersuchungen

Stäbchenförmige Einkristalle wurden in Markröhrchen eingeschmolzen und für die Intensitätsdatenmessung mit einem Einkristalldiffraktometer (Stoe, IPDS) bei Raumtemperatur verwendet. Die beobachteten Beugungsreflexe von allen untersuchten Kristallen zeigten die Laue-Symmetrie mmm. Die systematischen Reflexionsbedingungen $h0l: l = 2n$ und $0k0: k = 2n$ waren jedoch mit keiner orthorhombischen Raumgruppe vereinbar, sondern deuteten auf die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) hin. Ergebnisse von Strukturösungen mit Direkten Methoden unter Verwendung des Programms SHELXS-86 [32] zeigten einige zu kurze La–La-Abstände und einander durchdringende BN_3 -Einheiten. Es wurde daher angenommen, dass es sich bei den Kristallen um pseudomeroedrische Zwillinge handelte. Durch eine Zwillingsverfeinerung mit dem Programm SHELXL-97 [32], in der die Individuen über eine 2_x -Drehachse unter Anwendung der Zwillingsmatrix $(1\ 0\ 0, 0\ -1\ 0, 0\ 0\ -1)$ miteinander gekoppelt wurden, konnte die Struktur erfolgreich verfeinert werden. Diese Art der Zwillingsbildung wurde für fünf sorgfältig ausgewählte und vermessene Kristalle beobachtet. In allen Verfeinerungen ergab sich annähernd ein Verhältnis von 50 : 50 der beiden Komponenten. Angaben zur Strukturbestimmung sind in **Tab. 13**, Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter in **Tab. 14** und ausgewählte Bindungsabstände in **Tab. 15** angegeben. In **Abb. 15** werden die Strukturbilder der Verbindungen $La_5B_4N_9$ und $La_6B_4N_{10}$ gegenüber gestellt.

Das Pulverdiffraktogramm des mit trockenem THF gewaschenen Produktes aus der Reaktion (R-18) wurde für die Strukturverfeinerung nach Rietveld verwendet. In den **Tab. 16** und **Abb. 17** wird das Ergebnis gezeigt.

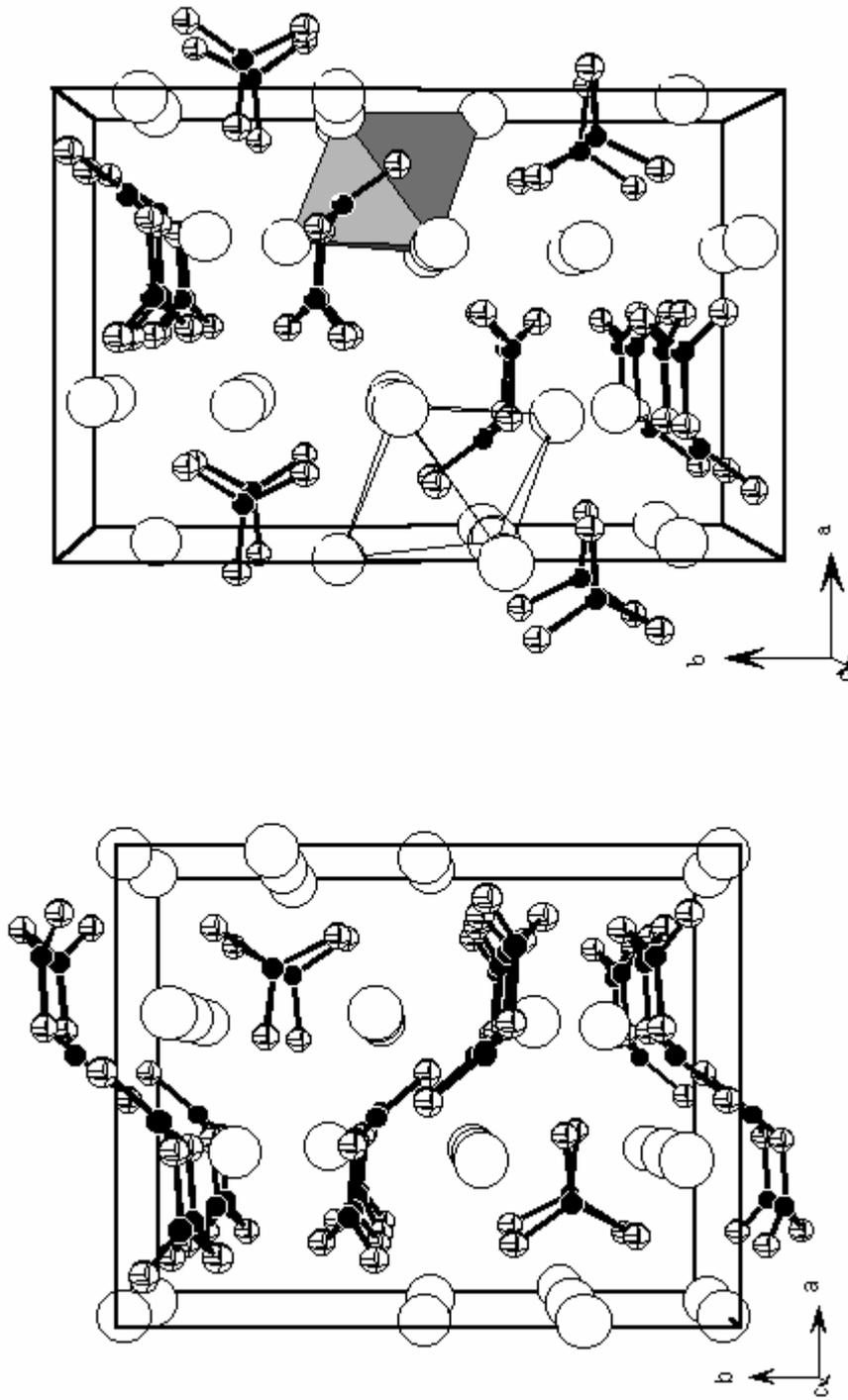


Abb. 15 Gegenüberstellung der Strukturbilder der Verbindungen $\text{La}_5\text{B}_4\text{N}_9$ (links) und $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$ (rechts). Die schwarzen Kreise stehen für B-Atome; die Kreise mit eingezeichneten Oktanten für N-Atome; die großen Kreise für Metallatome. Die Umgebungen der N^{3-} -Ionen in der Verbindung $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$ sind durch Koordinationspolyeder gekennzeichnet.

Tab. 13 Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$

Summenformel; Z:	$\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$; 4
Molmasse (g/mol):	2033,0
Meßtemperatur (K):	293(2)
Diffraktometer:	Stoe IPDS
Strahlung; Wellenlänge (pm):	MoK_α ; 71,073
Monochromator:	Graphit
Datenkorrektur:	SADABS
Kristallsystem; Raumgruppe (Nr.):	Monoklin; $P12_1/c1$ (14)
Gitterkonstanten (pm, °):	$a = 971,89(6)$ $b = 1479,41(9)$ $c = 762,32(4)$ $\beta = 90,005(9)$
Zellvolumen ($10^6 \times \text{pm}^3$):	1096,08(11)
Röntgendichte (g/cm^3):	6,162
Absorptionskoeffizient (mm^{-1}):	22,853
F(000):	1728
Kristallabmessungen (mm); Farbe:	0,22 x 0,06 x 0,04; schwarz
Meßbereich (θ):	$4,13^\circ \leq \Theta \leq 30,03^\circ$
Bereich gemessener Indizes:	$-13 \leq h \leq 13, -20 \leq k \leq 20, -10 \leq l \leq 10$
Anzahl gemessener Reflexe:	23157
Symmetrieunabhängige Reflexe:	3157 ($R_{\text{int}} = 0,0425$)
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$):	2537
Daten; Parameter; Beschränkungen:	3157; 182; 0
GooF an F^2 :	0,951
R1-; wR2-Werte ($F_o > 2\sigma(I)$):	0,0241; 0,0529
R1-; wR2-Werte (alle Reflexe):	0,0352; 0,0555
Differenzelektronendichte ($10^{-6} \times \text{e/pm}^3$):	3,669

Tab. 14 Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter ($10 \times \text{pm}^2$) in der Struktur von $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$

Atome	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
La(1)	0,6755(1)	0,4699(1)	0,8813(2)	9(1)
La(2)	0,6749(1)	0,2522(1)	0,6247(3)	10(1)
La(3)	0,9933(1)	0,6125(1)	0,8757(2)	10(1)
La(4)	0,6794(1)	0,4655(1)	0,3659(2)	10(1)
La(5)	0,9897(1)	0,6131(1)	0,3717(2)	9(1)
La(6)	0,6980(1)	0,6934(1)	0,1226(1)	11(1)
N(1)	0,5080(5)	0,3127(4)	0,3788(14)	11(1)
N(2)	1,1404(6)	0,4720(4)	0,3730(30)	10(1)
N(3)	0,8191(7)	0,3337(3)	0,8730(30)	11(1)
N(4)	1,1553(6)	0,4756(4)	0,8690(30)	10(1)
N(5)	0,8358(6)	0,3372(4)	0,3720(20)	12(1)
N(6)	0,5256(8)	0,3922(4)	1,0884(11)	12(2)
N(7)	0,9429(5)	0,7397(4)	0,1210(40)	14(1)
N(8)	0,7143(7)	0,6394(4)	0,4522(18)	10(1)
N(9)	0,7131(7)	0,6420(4)	-0,2080(10)	10(1)
N(10)	0,5264(8)	0,4027(5)	0,6571(13)	16(2)
B(1)	1,0944(6)	0,7479(5)	0,1270(50)	9(1)
B(2)	0,4407(10)	0,1459(6)	0,7216(14)	9(2)
B(3)	0,7691(7)	0,6063(4)	0,6220(17)	11(1)
B(4)	0,4411(10)	0,3574(6)	0,5332(14)	11(2)

Tab. 15 Ausgewählte Atomabstände (pm) und Winkel (°) in La₆B₄N₁₀

NLa₆		B₃N₆-Einheit	
N(4)-La(3)	256,5(6)	B(2)-N(1)	149,6(13)
N(4)-La(4)	255,7(15)	B(2)-N(6)	142,5(12)
N(4)-La(1)	264,4(16)	B(2)-N(9)	149,9(12)
N(4)-La(5)	265,8(15)	B(3)-N(2)	145,5(9)
N(4)-La(3)	275,4(15)	B(3)-N(8)	148,3(14)
N(4)-La(6)	287,9(6)	B(3)-N(9)	150,1(14)
BN₃-Einheit		B(4)-N(1)	149,9(13)
B(1)-N(3)	147,2(9)	B(4)-N(8)	151,5(12)
B(1)-N(5)	148,5(9)	B(4)-N(10)	142,5(12)
B(1)-N(7)	147,8(8)		
∠N(3)-B(1)-N(7)	120,1(6)	∠N(6)-B(2)-N(1)	118,6(8)
∠N(3)-B(1)-N(5)	118,0(5)	∠N(6)-B(2)-N(9)	120,9(8)
∠N(7)-B(1)-N(5)	121,9(6)	∠N(1)-B(2)-N(9)	120,5(8)
		∠N(2)-B(3)-N(8)	120,2(12)
		∠N(2)-B(3)-N(9)	118,5(12)
		∠N(8)-B(3)-N(9)	120,5(5)
		∠N(10)-B(4)-N(1)	118,4(8)
		∠N(10)-B(4)-N(8)	121,1(8)
		∠N(1)-B(4)-N(8)	120,3(8)

4.4.3 Diskussion

Das Nitridoboratnitrid $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$ enthält die zyklischen B_3N_6 -Einheiten, carbonatanaloge BN_3 -Einheiten und Nitridionen (**Abb. 15**). Die Bildung der anionischen B_3N_6^- - und BN_3^- -Einheiten könnte als eine Fragmentierungsreaktion von hexagonalem Bornitrid durch Lanthannitrid betrachtet werden. Wie die Li_3BN_2 -Route (vgl. Kapitel 4.5) aber zeigt, können diese Anionen auch aus Nitridoborationen $(\text{BN}_2)^{3-}$, ausgehend von Li_3BN_2 oder $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ aufgebaut werden.

Die Nitridoborate LaBN_2 (= $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$) [4, 9], $\text{La}_5\text{B}_4\text{N}_9$ [8] und $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$ können als salzartige Verbindungen mit den Anionen $(\text{B}_3\text{N}_6)^{9-}$ und $(\text{BN}_3)^{6-}$ im Fall von $\text{La}_5\text{B}_4\text{N}_9$ sowie $(\text{B}_3\text{N}_6)^{9-}$, $(\text{BN}_3)^{6-}$ und N^{3-} in der Verbindung $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$ betrachtet werden. Demgemäß kann die Summenformel von $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$ als $\text{La}_6(\text{B}_3\text{N}_6)(\text{BN}_3)\text{N}$ geschrieben werden. Obwohl gemäß dieser Ladungszuweisungen für die Lanthanverbindungen farblose Kristalle zu erwarten wäre, wurden für $\text{La}_6(\text{B}_3\text{N}_6)(\text{BN}_3)\text{N}$, wie bereits für einige andere Nitridoborate oder Nitridoboratnitride, schwarze Kristalle beobachtet. Neben der Möglichkeit von Kristalldefekten könnte ein Nitridunterschub, der auch bei den Selten-Erd-Metallnitriden beobachtet wird, hierfür verantwortlich sein.

In der Struktur von $\text{La}_6(\text{B}_3\text{N}_6)(\text{BN}_3)\text{N}$ sind die Anionen in einer für alle bisher bekannten Lanthannitridoborate typischen Weise von Metallkationen umgeben (**Abb. 2**). Das Nitridion besetzt eine oktaedrische Lücke. Mit vier kürzeren (256 – 266 pm) und zwei längeren (275 und 288 pm) La–N-Abständen sind die Oktaeder stark verzerrt. Für die oktaedrische Umgebung von N^{3-} in der Struktur von LaN beträgt der La–N-Abstand etwa 266 pm.

Die BN_3 -Einheit ist in der Verbindung $\text{La}_6(\text{B}_3\text{N}_6)(\text{BN}_3)\text{N}$ von insgesamt neun Lanthanatomen in der Formation eines dreifach überdachten trigonalen Prismas (Tetraikaidekader) umgeben. Darin hat Bor, wie in zahlreichen Metallboriden, eine trigonal-prismatische Umgebung. Die überdachenden Lanthanatome bilden die Spitzen von quadratischen Pyramiden, in denen die N-Atome der BN_3 -Einheit liegen.

Die gleiche quadratisch-pyramidale Metallumgebung für die N-Atome in der BN_3 -Einheit tritt auch für die exozyklischen N-Atome der B_3N_6 -Einheit auf. Die B_3N_6 -Einheit ist jedoch nicht planar gebaut, sondern liegt in einer

Sesselkonformation vor, in der sich alle exozyklischen N-Atome zwischen der axialen und äquatorialen Stellung befinden, wodurch an den B-Atomen annähernd planare BN_3 -Anordnungen erhalten bleiben. Eine planare Konformation der B_3N_6 -Einheit ist nicht zwingend erforderlich. Ursache für die Abweichung von der Planarität ist offenbar eine gewisse Flexibilität der B_3N_6 -Einheit, sich der Metallmatrix in der Struktur anzupassen. Obwohl diese Konformation in den Strukturen von $\text{La}_3(\text{B}_3\text{N}_6)$, $\text{Ce}_3(\text{B}_3\text{N}_6)$ [9] und $\text{La}_5(\text{B}_3\text{N}_6)(\text{BN}_3)$ [8] auftritt, werden für $\text{Ln}_3(\text{B}_3\text{N}_6)$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) [2, 4, 7, 10] planare Anordnungen mit B–N-Abständen von 147-148 pm gefunden. In der Struktur von $\text{La}_6(\text{B}_3\text{N}_6)(\text{BN}_3)\text{N}$ sind die intra-Ring-Abstände in der B_3N_6 -Einheit etwas länger (150-151 pm) als die exocyclischen B–N-Abstände (142-146 pm). Im Vergleich hierzu betragen die B–N-Abstände in der BN_3 -Einheit von $\text{La}_6(\text{B}_3\text{N}_6)(\text{BN}_3)\text{N}$ 147-149 pm und die in einer Schicht des h-BN etwa 145 pm.

In den Verbindungen $\text{La}_5\text{B}_4\text{N}_9$ und $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$ werden die BN_3 -Einheiten entlang der Richtung [001] mit einem Abstand von etwa 380 pm gestapelt. Im gleichen Abstand ordnen sich auch die Metallatome schichtartig (**Abb. 16**). Zum Vergleich der Verbindung La_3BN_4 (Kapitel 4.3) mit einem Schichtabstand von 366 pm werden hier die Schichten deutlich voneinander getrennt.

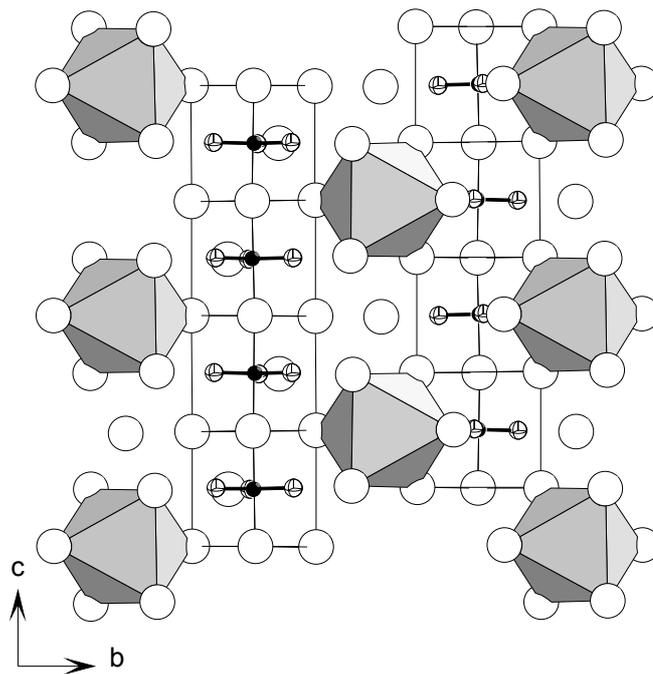
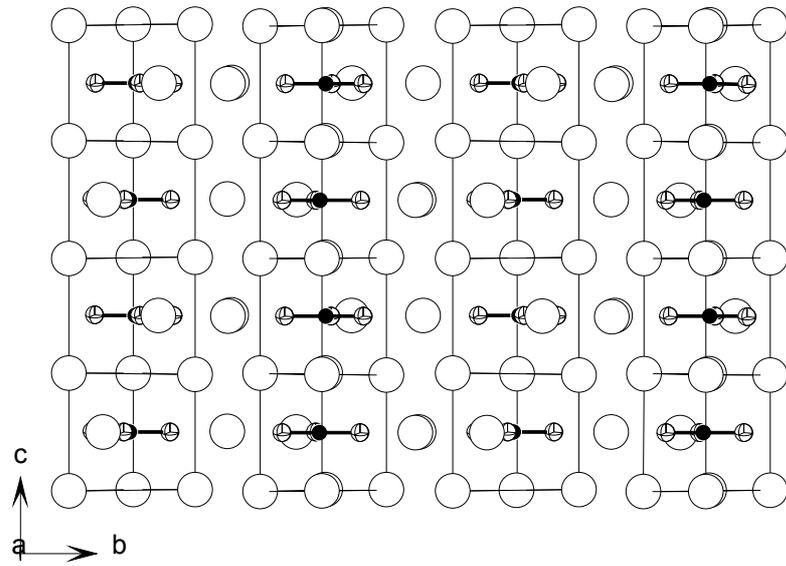


Abb. 16 Teilstrukturen in den Verbindungen $\text{La}_5\text{B}_4\text{N}_9$ (oben) und $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$ (unten)

Tab. 16: Kristallographische Daten und
Parameter der Rietveldverfeinerung von $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$

Molmasse (g/mol):	1016,8
Raumgruppe (Nr.):	P12 ₁ /c1 (14)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle:	4
Gitterkonstanten (pm, °):	a = 967,4(3) b = 1474,2(5) c = 760,2(2) β = 90,0
Zellvolumen (10 ⁶ × pm ³); d _{ber.} (g/cm ³):	1084,2; 6,23
Diffraktometer:	Stoe STADIP
Strahlung; Wellenlänge (pm):	Cu Kα; 154,0598
Monochromator:	Germanium
Meßbereich; Schrittweite (2 θ):	10° bis 90°; 0,02°
Anzahl der verfeinerten Phasen:	2
Anzahl der verfeinerten Parameter:	20
Anzahl der Reflexe ($\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$):	884
R _{wp} ; R _p :	23,0; 20,3
R _{Bragg} ; R _f :	8,74; 7, 07
χ ² :	2,63

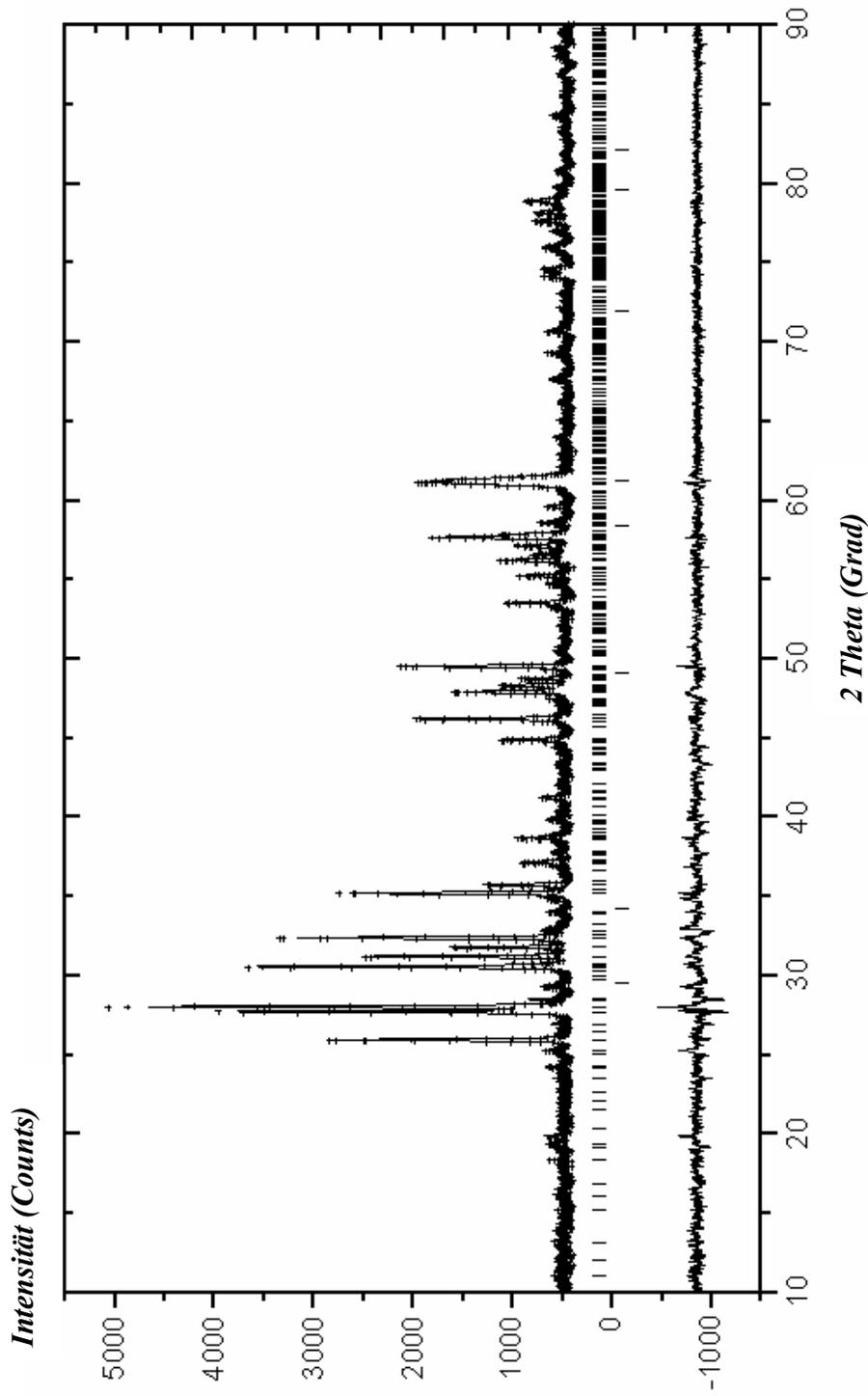


Abb. 17 Diagramm der Rietveldverfeinerung von $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$. Gemessenes Diffraktogramm (+); berechnetes Diffraktogramm (durchgezogene Linie); berechnete Peaklagen (|): für $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$ (oben) und LaN (unten); Differenzkurve (die unterste durchgezogene Linie).

4.5 Li_3BN_2 -Route zur Darstellung von La-Nitridoborat(nitrid)en

Festkörperreaktionen gehen im einfachsten Fall von der direkten Kombination von Elementen miteinander aus. Diese Vorgehensweise erscheint für viele Beispiele effektiv, ist aber für hochschmelzende Elemente problematisch. Fest-Fest-Reaktionen zwischen Metallen und Bor oder zwischen Metallen und Graphit oder Bornitrid sind von intrinsisch schlechten Diffusionsbedingungen behaftet, zu deren Überwindung hohe Temperaturen oder lange Zeiten erforderlich sind. Bei zu niedriger Reaktionstemperatur oder -dauer wird kein vollständiger Umsatz erreicht.

Bei Untersuchungen im System der Erdalkalimetall-Nitridoborate hatte die Verwendung von CaCl_2 -Schmelzen zur Darstellung einer Reihe interessanter Verbindungen geführt, die teilweise unter Einbau des Schmelzmittels in das Reaktionsprodukt verliefen [13]. Nachfolgend wurde die Verwendung von CaCl_2 als reaktives Medium zur Darstellung von Nitridoborat(nitrid)en der Selten-Erd-Metalle erprobt. Bei Reaktionen entsprechender Gemenge LaN , La und h-BN in Ta-Ampullen wurden bei 1250 °C die Verbindung $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$ [9], $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$, $\text{La}_5\text{B}_4\text{N}_9$ [8] einkristallin erhalten und strukturell charakterisiert. Nach dieser Methode konnten die gewünschten Verbindungen nur in Einzelfällen einphasig erhalten werden. Eine nachträgliche Trennung des Produkts ist aufwendig. Nach einer ähnlichen Darstellungsrouten wurde die Synthese von $\text{Pr}_3\text{B}_3\text{N}_6$ aus $\text{BN}_x(\text{NH})_y(\text{NH}_2)$ und Pr-Metall bei 1250 °C in einer NaCl -Schmelze reproduziert [10].

Alle obigen Reaktionsrouten zur Darstellung von Ln-Nitridoborat(nitrid)en haben die folgenden Nachteile: erstens die Beteiligung der Reaktionsbehälter an der Reaktionen, und zweites die Unfaßbarkeit der thermodynamisch instabilen Phasen. Hieraus resultiert die Notwendigkeit besser geeignete Syntheserouten zu entwickeln. Die Syntheseroute, bei der, im Unterschied von der bis jetzt bekannten Route, die salzartige Verbindung Li_3BN_2 als Bor- und Stickstoff-Quelle eingesetzt wird, wird hier als Li_3BN_2 -Route bezeichnet.

4.5.1 Metathesereaktion für Übergangsmetallcarbide oder -nitride

Zur Darstellung von Übergangsmetallcarbiden oder -nitriden wurden Metathesereaktionen zwischen Metallchloriden und Lithiumcarbiden [19] oder -nitriden [22] vorgeschlagen. Ein interessanter Ansatz zur Darstellung von Lanthannitriden erschien aus der Metathesereaktion zwischen Lithiumnitrid und wasserfreiem Lanthantrichlorid [21, 23] gemäß:



In der vorliegenden Arbeit wurden die Reaktionen von LaCl_3 mit Li_3N anhand der Thermoanalyse verfolgt. Dafür wurde LaCl_3 und Li_3N im Molverhältnis 1:1 gemischt und in einer N_2 -Atomosphäre erhitzt. Die dadurch erhaltenen Produkte LaN und LiCl lassen sich mit Röntgenpulvermethoden identifizieren. Die DTA-Kurve für die Reaktion zeigt **Abb. 18**.

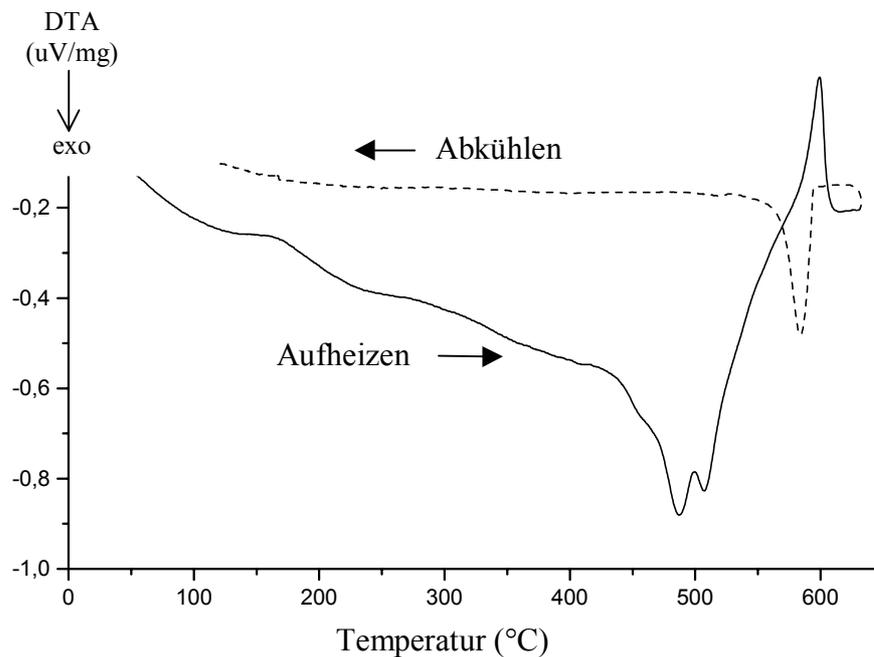


Abb. 18 DTA-Kurve für die Reaktion: $\text{LaCl}_3 + \text{Li}_3\text{N} \rightarrow \text{LaN} + 3 \text{LiCl}$ (Heizrate: 5 K/min). Die beiden scharfen Signale jeweils bei etwa 600 °C stammen vom Schmelzen und Kristallisieren von LiCl .

In der DTA-Kurve lassen sich zwei exotherme Signale bei 490 °C und 510 °C erkennen. Die Einzelheiten des Reaktionsmechanismus sind bis jetzt nicht bekannt.

Auch Ca_3N_2 kann als Stickstoffquelle bei der obigen Reaktionen eingesetzt werden [21]. Die treibende Kraft für die Metathesereaktion scheint die Gewinnung von Gitterenergie der Produkte zu sein [21].

Bei den Reaktionen zwischen Lanthanhalogenid und Li_3N werden die Ionen der Ausgangsstoffe getauscht. Im Unterschied findet man bei einigen Reaktionen zwischen Metallhalogeniden und Li_2C_2 , daß C_2^{2-} -Ionen in Li_2C_2 nach der Metathesereaktionen als C^{x-} vorliegen. Begleitet mit dem Austausch der Elemente müssen bei den Metathesereaktionen die kovalenten Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen gebrochen werden.

Hinsichtlich des 3-atomigen Anions $(\text{BN}_2)^{3-}$ in Li_3BN_2 war zunächst unklar, was bei der Reaktionen zwischen Metallhalogeniden und Li_3BN_2 passieren kann. In der vorliegenden Arbeit wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, um das „Schicksal“ der Anionen $(\text{BN}_2)^{3-}$ bei Reaktionen mit LaCl_3 zu untersuchen. Dabei wurde eine neue Reaktionsroute zur Darstellung von La-Nitridoborat(nitriden) entwickelt.

4.5.2 Reaktion zwischen LaCl_3 und Li_3BN_2

Thermische Untersuchungen der Reaktion LaCl_3 und Li_3BN_2 im Molverhältnis 1 :1 wurden in einem Cu-Tiegel durchgeführt, wobei Stickstoff als Schutzgas diente. Die DTA-Kurve in **Abb. 19** zeigt ein stark exothermes Signal bei etwa 590 °C, welches knapp unter dem Schmelzpunkt von LiCl (610 °C) liegt. Trotz der Unklarheit hinsichtlich aller dabei gebildeten Produkte, weist die Bildung von LiCl bei der untersuchten Reaktion darauf hin, daß ein Ionenaustausch zwischen den Ausgangsstoffen stattgefunden haben muß.

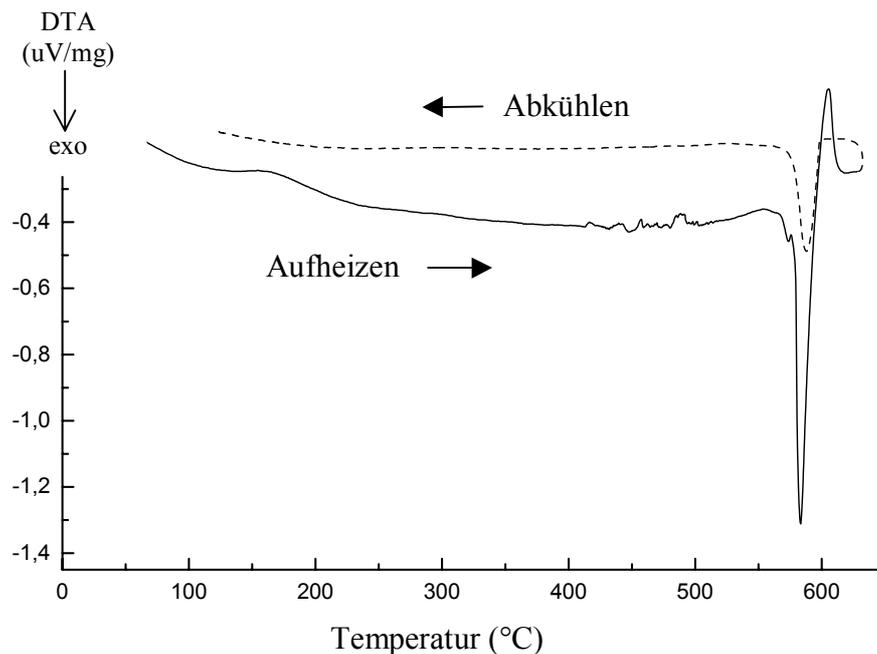
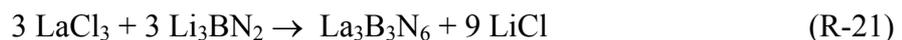


Abb. 19 DTA-Kurve für die Reaktion: $3 \text{LaCl}_3 + 3 \text{Li}_3\text{BN}_2 \rightarrow \text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6 + 9 \text{LiCl}$ (Heizrate: 5 K/min). Die beiden scharfen Signale jeweils bei etwa 600 °C stammen vom Schmelzen und Kristallisieren von LiCl.

Berücksichtigt man die bei der thermischen Untersuchung nicht ausreichende Reaktionszeit, so ist es sinnvoll, die Schlußfolgerung unter Einbeziehung der üblichen Reaktionsbedingungen zu ermitteln. Die Ausgangsstoffe wurden nach folgender Reaktionsgleichung



eingewogen und danach in einer mit Quarzglas ummantelten Ta-Ampulle bei 800 °C zwölf Stunden lang erhitzt. Als Produktgemisch erhält man ein graues Pulver, aus dessen Röntgendiffraktogramm sich die zwei Produkte $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$ (**Abb. 20**) und LiCl identifizieren lassen. Nach Auswaschen von LiCl mit THF unter Schutzgas (Argon oder N_2) ist nur noch $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$ in dem Rückstand röntgenographisch nachweisbar. **Tab. 17** und **Abb. 21** zeigen das Ergebnis der Rietveldverfeinerung des Produktgemisches. Über die kristallographischen Daten von $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$ siehe [9].

Da das Anion $(\text{B}_3\text{N}_6)^{9-}$ in der Struktur von $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$ gut charakterisiert ist, kann dessen Bildung wie folgt beschrieben werden:



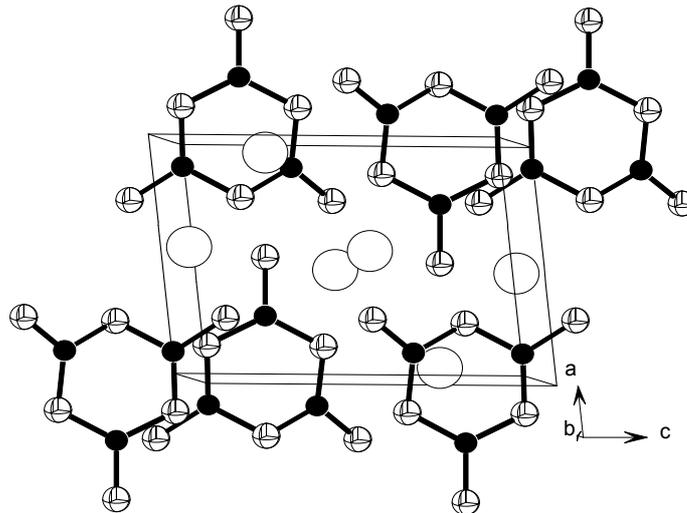


Abb. 20 Strukturbild von $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$.

Tab. 17: Kristallographische Daten und Parameter der Rietveldverfeinerung von $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$

Molmasse (g/mol):	533,22
Raumgruppe (Nr.):	$\text{P}\bar{1}$ (2)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle:	2
Gitterkonstanten (pm, °):	$a = 661,56(2)$ $b = 688,12(2)$ $c = 780,35(2)$ $\alpha = 106,003(1)$ $\beta = 90,557(1)$ $\gamma = 115,662(1)$
Zellvolumen ($10^6 \times \text{pm}^3$); $d_{\text{ber.}}$ (g/cm^3):	304,35(2); 5,82
Diffraktometer:	Stoe STADIP
Strahlung; Wellenlänge (pm):	Cu $K\alpha$; 154,0598
Monochromator:	Germanium
Meßbereich; Schrittweite (2θ):	5° bis 90° ; $0,01^\circ$
Anzahl der verfeinerten Phasen:	2
Anzahl der verfeinerten Parameter:	67
Anzahl der Reflexe ($\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$):	495
R_{wp} ; R_p :	25,5; 26,6
R_{Bragg} ; R_f :	10,5; 6,78
χ^2 :	2,73

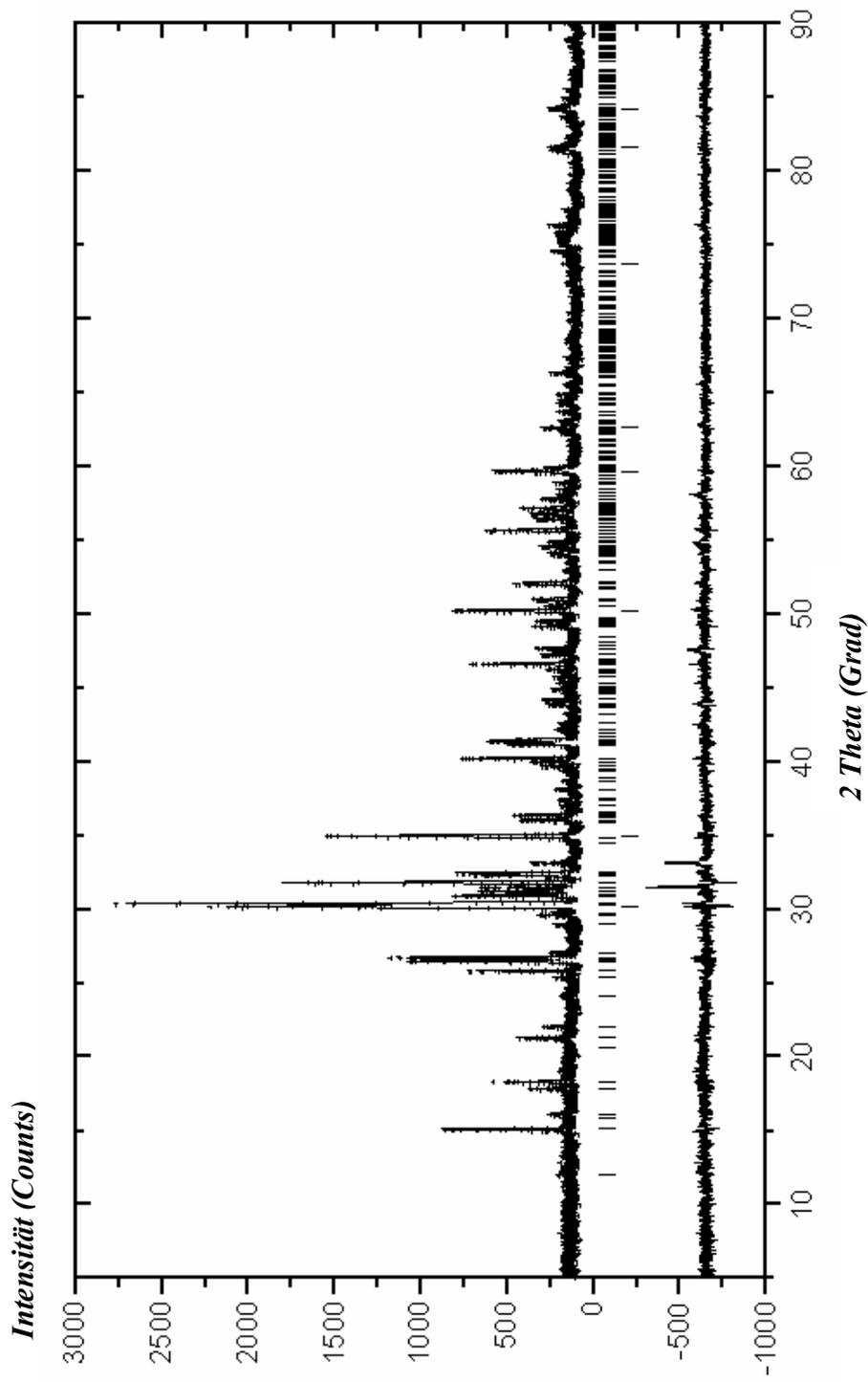


Abb. 21 Diagramm der Rietveldverfeinerung von $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$. Gemessenes Diffraktogramm (+); berechnetes Diffraktogramm (durchgezogene Linie); berechnete Peaklagen (|): für $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$ (oben) und LiCl (unten); Differenzkurve (die unterste durchgezogene Linie).

4.5.3 Reaktion zwischen LaCl_3 und Li_3BN_2 unter Zusatz von Li-Metall

Zur Durchführung der Reaktion nach der Reaktionsgleichung:



wurden die pulverförmigen Ausgangsstoffe mit Li-Metallstückchen zusammen verrieben, zu einer Tablette gepreßt und in eine Ta-Ampulle eingeschweißt. Nach drei Tagen bei $950\text{ }^\circ\text{C}$ wurde das Produkt röntgenographisch untersucht.

Die Reaktion ergab außer dem Nebenprodukt LiCl nur die Verbindung $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$ [8], in dessen Struktur $(\text{B}_2\text{N}_4)^{8-}$ vorhanden ist (**Abb. 22**). Das Anion $(\text{B}_2\text{N}_4)^{8-}$ kann formal als zwei zusammengefügte $(\text{BN}_2)^{3-}$ -Ionen betrachtet werden. Der Zusatz von Metall bewirkte die reduktive Verknüpfung zweier $(\text{BN}_2)^{3-}$ -Ionen. Über das Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Produkte siehe **Tab. 18** und **Abb. 23**. Die Bildung des Anions $(\text{B}_2\text{N}_4)^{8-}$ aus $(\text{BN}_2)^{3-}$ kann wie folgt beschrieben werden:



Wegen der befürchteten störenden Wirkung von Reaktionen zwischen Cu-Metall der für thermische Untersuchung benötigter Behälter und Li-Metall wurde diese Reaktion nicht mit einer thermischen Untersuchung verfolgt.

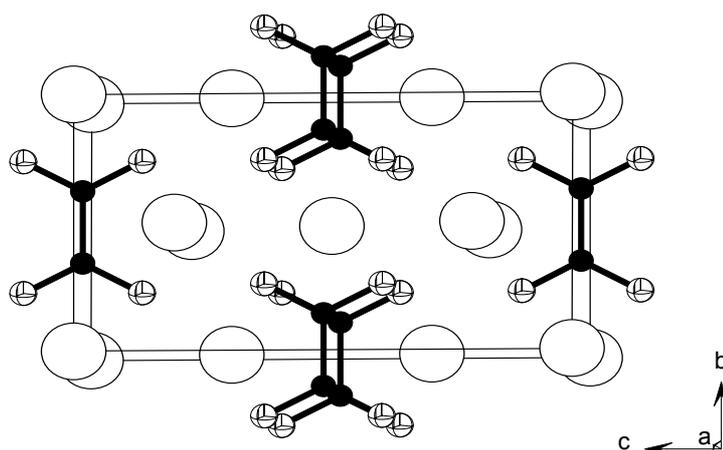


Abb. 22 Strukturbild von $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$.

Tab. 18: Kristallographische Daten und
Parameter der Rietveldverfeinerung von $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$

Molmasse (g/mol):	494,39
Raumgruppe (Nr.):	Immm (71)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle:	2
Gitterkonstanten (pm):	a = 362,86(1) b = 641,48(2) c = 1098,37(3)
Zellvolumen ($10^6 \times \text{pm}^3$); $d_{\text{ber.}}$ (g/cm ³):	255,6; 6,42
Diffraktometer:	Stoe STADIP
Strahlung; Wellenlänge (pm):	Cu $K\alpha$; 1,540598
Monochromator:	Germanium
Meßbereich; Schrittweite (2θ):	5° bis 90°; 0,01°
Anzahl der verfeinerten Phasen:	2
Anzahl der verfeinerten Parameter:	41
Anzahl der Reflexe ($\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$):	108
R_{wp} ; R_p :	16,9; 15,1
R_{Bragg} ; R_f :	6,90; 5,39
χ^2 :	3,16

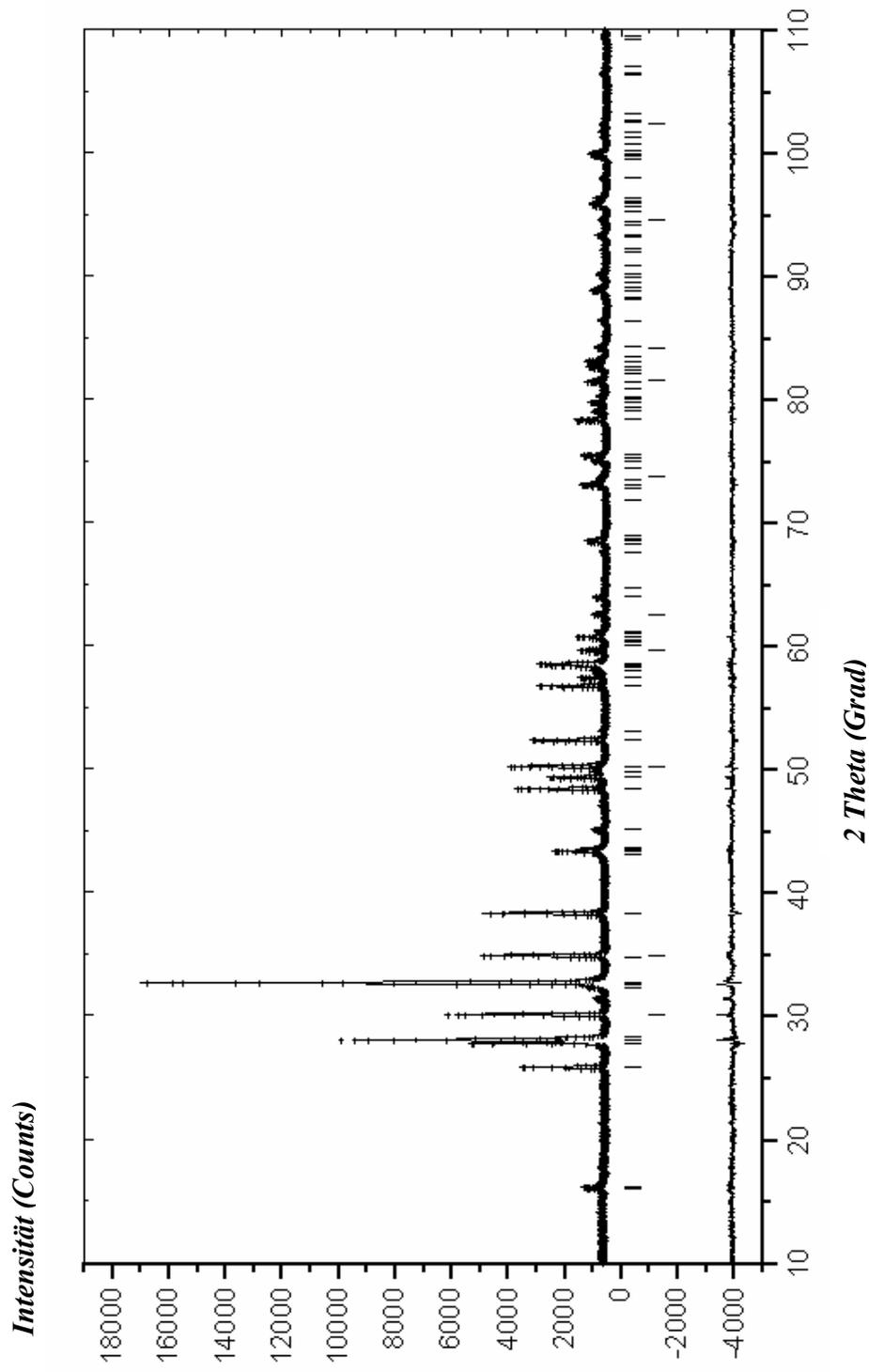


Abb. 23 Diagramm der Rietveldverfeinerung von $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$. Gemessenes Diffraktogramm (+); berechnetes Diffraktogramm (durchgezogene Linie); berechnete Peaklagen (|): für $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$ (oben) und LiCl (unten); Differenzkurve (die unterste durchgezogene Linie).

4.5.4 Reaktion von LaCl_3 mit Li_3BN_2 und Li_3N

Wenn man die Reaktionen (R-20) und (R-21) kombiniert, kann man das in (R-20) entstehende LaN in situ zur Nitridierung von Nitridoboraten einsetzen. Dabei können zwei Fälle unterschieden werden:

1) Reaktionen ohne reduzierende Bedingungen

Für die weiteren Versuche mit dem Ziel, durch die Kombination von (R-20) und (R-21) ohne Reduktionsmittel neue Nitridoborat(nitrid)e darzustellen, wurde die Reaktion zwischen LaCl_3 , Li_3N und Li_3BN_2 (molares Verhältnis: 3:1:2) thermogravimetrisch bis 630 °C verfolgt. **Abb. 24** gibt die entsprechende DTA-Kurve wieder. Überraschend wird nur ein einziges starkes aufgespaltenes Signal auf der DTA-Kurve beobachtet, das für Reaktion (R-20) spricht (siehe **Abb. 18**).

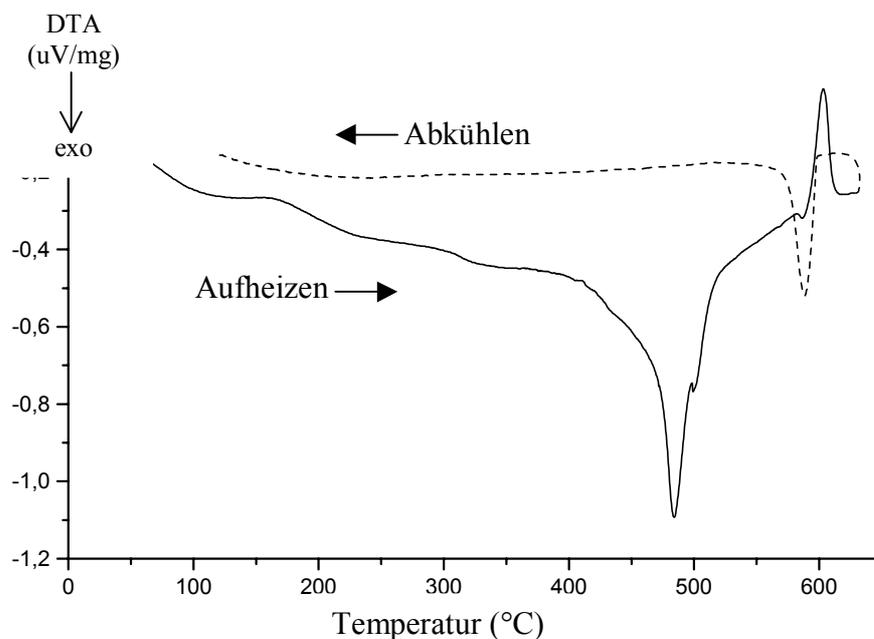


Abb. 24 DTA-Kurve für die Reaktion von LaCl_3 mit Li_3BN_2 und Li_3N (Heizrate: 5 K/min). Die beiden scharfen Signals jeweils bei etwa 600 °C stammen vom Schmelzen und Kristallisieren von LiCl .

Reaktionen im System LaCl_3 , Li_3N und Li_3BN_2 wurden für verschiedene Zusammensetzungen durch Reaktionen in Ta-Ampullen durchgeführt. Die Reaktion:



bei 950 °C über zwei Tage läuft vollständig ab und liefert das gut kristallisierte Produkt $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$ (siehe Kapitel 4.4).

Durch Variationen der Zusammensetzungen wurden auch die folgenden zwei Reaktionen erprobt:



Diese Reaktionen wurden wie üblich in Ta-Ampullen bei 950 °C über drei Tage durchgeführt. Anstatt der gewünschten Verbindungen findet man allerdings bei beiden Reaktionen am häufigsten die Verbindung $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$ (siehe Kapitel 4.4) oder $\text{La}_{15}\text{B}_8\text{N}_{25}$ (siehe **Abb. 27**). Zusätzlich entsteht immer LaN.

Trotz der Fehlschläge bei den Reaktionen (R-26) und (R-27), läßt sich hier die folgende Ionenreaktion, bestätigt durch die Bildung von $(\text{BN}_3)^{6-}$ -Ionen in der Verbindung $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$ und $\text{La}_{15}\text{B}_8\text{N}_{25}$, heranziehen:



2) Reaktionen unter reduzierenden Bedingungen

Die in Kapitel 4.1 und 4.2 beschriebenen Darstellungen der neuen Verbindungen $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$ und $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$ sind Beispiele für die Darstellungen metallreicher Nitridoboratnitride. Alle diese Reaktionen verlaufen unterhalb 950 °C über zwei Tage. Als Hauptprodukte erhält man gut kristallisierte Nitroboratnitride. Auch Einkristalle der Verbindungen lassen sich aus solchen Reaktionen gewinnen. Um einphasige Produkte zu erhalten, muß das Nebenprodukt LiCl mit THF ausgewaschen werden. In diesen Reaktionen wurde Li-Metall eingesetzt, um die reduktive Verknüpfung zweier BN_2 -Einheit zu gewährleisten.

4.5.5 Li₃BN₂-Route unter Verwendung von La₂NCl₃

Wegen erheblicher Probleme mit zurückgebliebenem LaN bei den Reaktionen für die Darstellung der Verbindungen La₂BN₃ und La₃BN₄, ist es erforderlich, neue Reaktionswege zu finden, damit die Bildung von LaN vermieden werden kann.

Anstatt von LaCl₃ als Reaktionspartner mit Li₃BN₂ können verschiedene Ln-Nitridchloride, wie z.B. LnNCl (Ln = Ce) [39], Ln₂NCl₃ (Ln = La, Ce, Gd) [37, 38], Ln₃NCl₆ (Ln = Gd) [40] oder Ln₆N₂Cl₁₂ (Ln = Ce) [39] eingesetzt werden. Für Syntheserversuche zur Darstellung von La₂BN₃ wurde ein Metathesereaktion mit La₂NCl₃ erprobt.



Abb. 25 zeigt die bis 630 °C gemessene DTA-Kurve für die Reaktion (R-29).

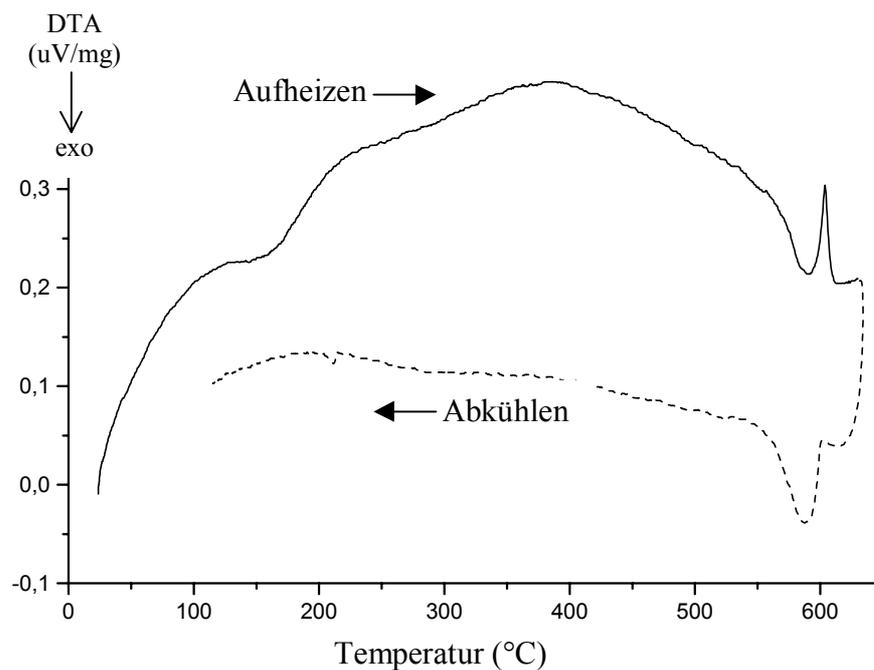


Abb. 25 Die DTA-Kurve für die Reaktion: $\text{La}_2\text{NCl}_3 + \text{Li}_3\text{BN}_2 = \text{La}_2\text{BN}_3 + 3 \text{LiCl}$ (Heizrate: 5 K/min). Die beiden scharfen Signale jeweils bei etwa 600 °C stammen vom Schmelzen und Kristallisieren von LiCl.

Obwohl das nach der Messung erhaltene Produkt nicht identifiziert wurde, liefert der nach der Reaktionsgleichung (R-29) bei 950 °C über drei Tage in einer Ta-Ampulle durchgeführte Versuch die Verbindungen LiCl und La₁₅B₈N₂₅ in großer Ausbeute. Die Struktur der Verbindung La₁₅B₈N₂₅ wurde mit der Rietveldmethode auf der Basis des bekannten Strukturmodells [3] verfeinert. **Tab. 19** und **Abb. 26** geben das Ergebnis der Verfeinerung wieder. Die Struktur von La₁₅B₈N₂₅ enthält die Anionen (BN₃)⁶⁻ und N³⁻. Die Summenformel von La₁₅B₈N₂₅ kann als La₁₅(BN₃)₈N geschrieben werden. So wie nach der Reaktionsgleichung (R-26), wurde die Darstellung von La₂BN₃ auch nach der Reaktionsgleichung (R-29) nicht erreicht. Eine Vergleich der beiden Reaktionen zeigt, daß das Problem des zurückbleibenden LaN durch den Einsatz von La₂NCl₃ überwunden werden kann.

Tab. 19: Kristallographische Daten und Parameter der Rietveldverfeinerung von La₁₅B₈N₂₅

Molmasse (g/mol):	2025,38
Raumgruppe (Nr.):	R $\bar{3}$ c (167)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle:	6
Gitterkonstanten (pm):	a = b = 1468,2(2) c = 2172,4(1)
Zellvolumen (10 ⁶ × pm ³); d _{ber.} (g/cm ³):	4055, 5(7); 6,19
Diffraktometer:	Stoe STADIP
Strahlung; Wellenlänge (pm):	Cu K α ; 154,0598
Monochromator:	Germanium
Meßbereich; Schrittweite (2 θ):	5° bis 110°; 0,02°
Anzahl der verfeinerten Phasen:	2
Anzahl der verfeinerten Parameter:	63
Anzahl der Reflexe (La ₁₅ B ₈ N ₂₅):	383
R _{wp} ; R _p :	30,8; 26,8
R _{Bragg} ; R _f :	8,21; 7, 85
χ^2 :	2,82

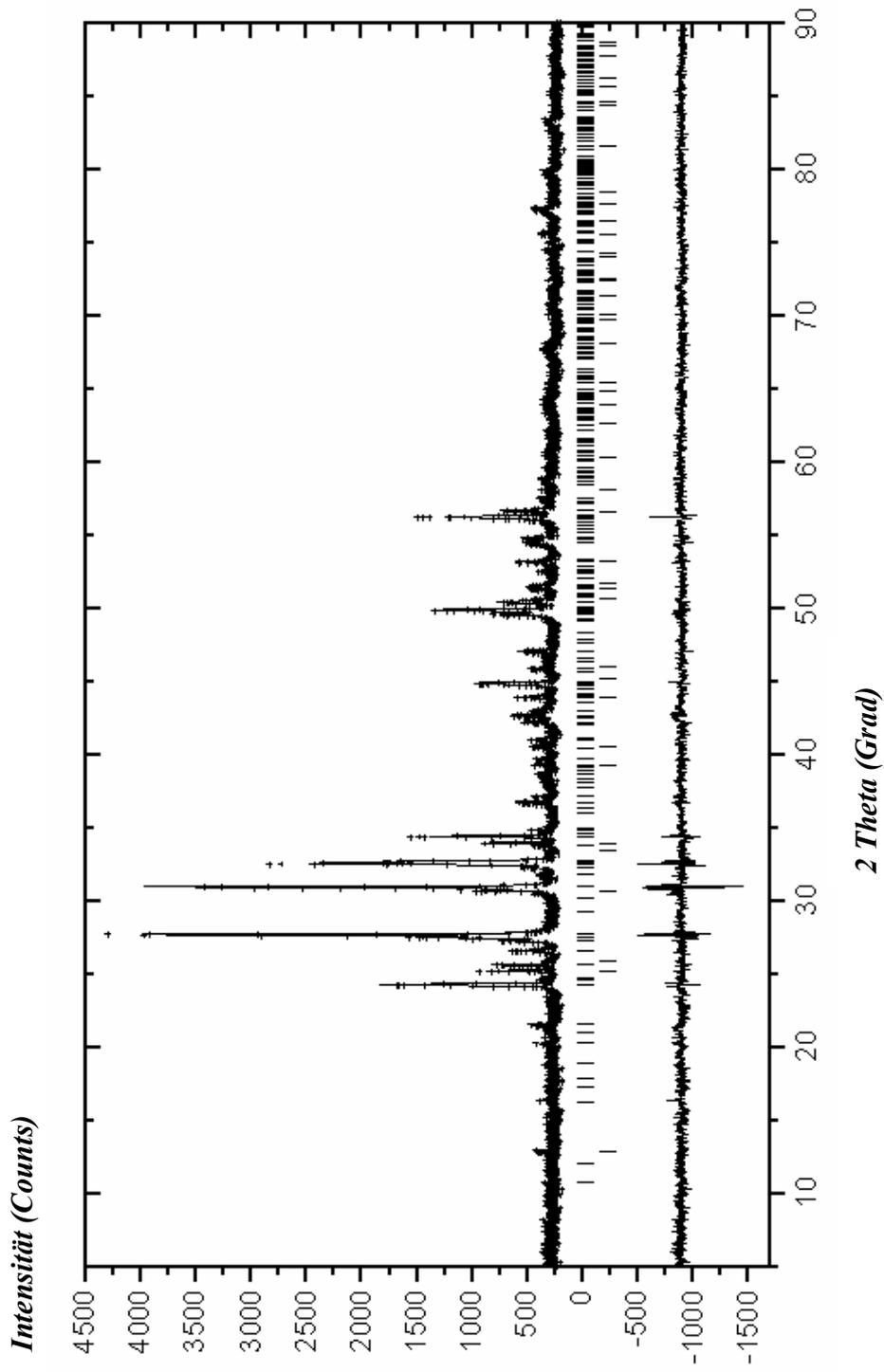


Abb. 26 Diagramm der Rietveldverfeinerung von $\text{La}_{15}\text{B}_8\text{N}_{25}$. Gemessenes Diffraktogramm (+); berechnetes Diffraktogramm (durchgezogene Linie); berechnete Peaklagen (|): für $\text{La}_{15}\text{B}_8\text{N}_{25}$ (oben) und LaOCl (unten); Differenzkurve (die unterste durchgezogene Linie).

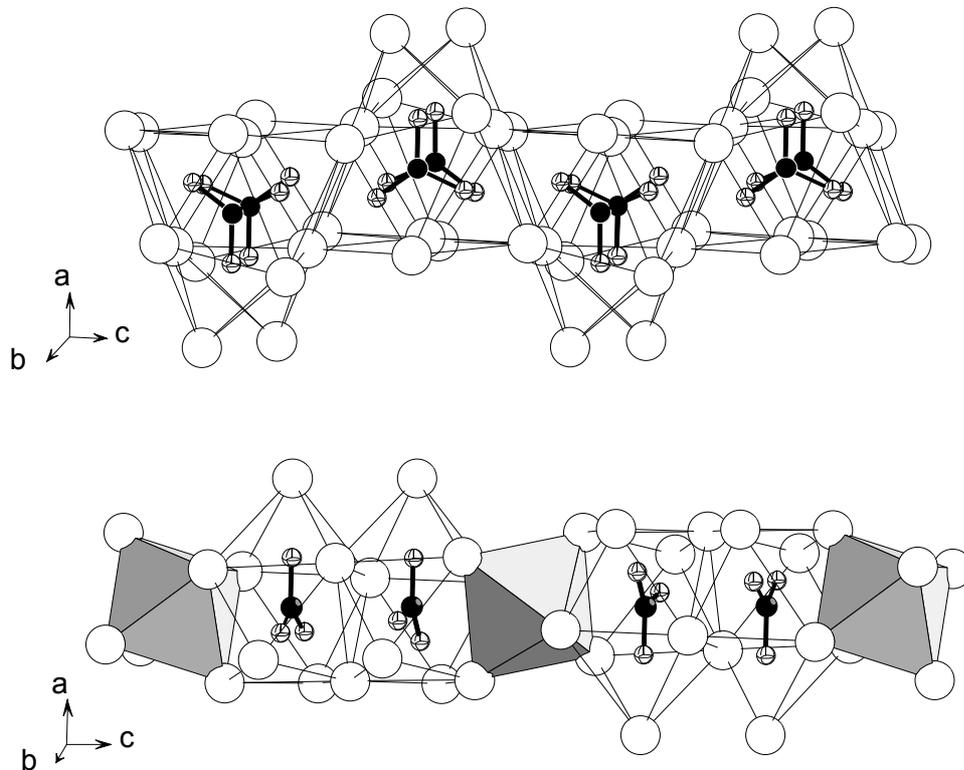


Abb. 27 Anordnungen von zwei kristallographisch verschiedenen BN_3 -Einheiten in der Struktur von $\text{La}_{15}\text{B}_8\text{N}_{25}$. Im untersten Bild werden Oktaeder gekennzeichnet, die von N^{3-} besetzt sind.

Obwohl die Struktur von $\text{Ce}_{15}(\text{BN}_3)_8\text{N}$ durch Einkristalluntersuchung bestimmt wurde [3] und die Struktur der Verbindung $\text{La}_{15}(\text{BN}_3)_8\text{N}$ [4] sich aus Pulverdaten verfeinern ließ [4], herrscht noch Unklarheit bezüglich der Zusammensetzung von $\text{La}_{15}(\text{BN}_3)_8\text{N}$. Wenn jedem Nitrid drei und jeder BN_3 -Einheit sechs negative Ladungen zugeschrieben werden, müßten La-Atome in der Verbindung vorhanden sein, die mehr als drei positive Ladungen tragen. Ein solches La-Atom ist aber unwahrscheinlich. Es wurde deshalb vermutet, daß anstatt von N-Atomen an einigen BN_3 -Einheiten Sauerstoffatome vorhanden sein müssen. In **Abb. 27** werden die Anordnung von zwei kristallographisch unterschiedlichen BN_3 -Einheiten vorgestellt. Eine Feststellung der Positionen von Sauerstoffatomen ist bis jetzt noch offen.

4.5.6 Diskussion

Die Unterschiede zwischen der konventionellen und der hier vorgestellten Methode zur Darstellung von La-Nitridoborat(nitrid)en können anhand von **Abb. 28** erläutert werden. Die Nitridoborationen $(\text{BN}_3)^{6-}$, $(\text{B}_2\text{N}_4)^{8-}$ und $(\text{B}_3\text{N}_6)^{9-}$ werden einerseits durch Fragmentierung der Schichten im h-BN bei der konventionellen Methode erzeugt, andererseits, bei der Li_3BN_2 -Route, aus den zugrundeliegenden BN_2 -Einheiten aufgebaut.

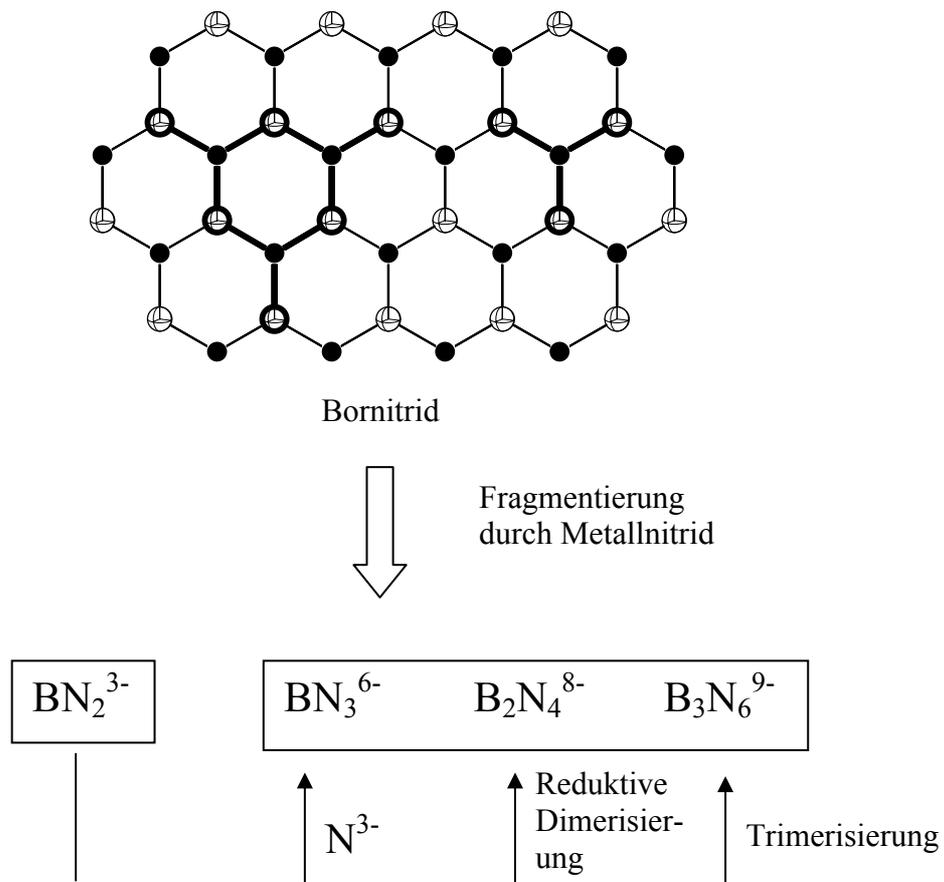


Abb. 28 Schematische Darstellung zweier Reaktionswege für die Synthese von Nitridoborat(nitrid)en.

Die Reaktionen nach der Li_3BN_2 -Route erscheinen einfach verständlich und können durch die Reaktionsgleichungen (R-22), (R-24) und (R-28) beschrieben werden. Nach diesen Gleichungen kann die Bildung von $(\text{B}_2\text{N}_4)^{8-}$ als reduktive Verknüpfung von zwei und die von $(\text{B}_3\text{N}_6)^{9-}$ als Kondensation aus drei BN_2^{3-} -Ionen aufgefaßt werden. Die Bildung von $(\text{BN}_3)^{6-}$ durch Nitridierung von $(\text{BN}_2)_3^-$ wurde experimentell bestätigt. Demgemäß unterscheidet sich die Li_3BN_2 -Route von einer Metathesereaktionen dadurch, daß neue Anionen entstehen können.

Zur Darstellung von La-Nitridoborat(nitrid)en nach der hier entwickelten Syntheseroute wurden relativ niedrige Reaktionstemperaturen und -zeiten beobachtet. Alle auf der Reaktion von Li_3BN_2 und LaCl_3 oder La_2NCl_3 basierenden Reaktionen können unterhalb $950\text{ }^\circ\text{C}$ ablaufen. Die Effizienz der Li_3BN_2 -Route könnte am Energiegewinn durch die Bildung stabiler Produkte, z.B. LiCl oder durch die Bildung neuer kovalenter Bindungen liegen.

Um La-Nitridoborat(nitrid)e mit der Li_3BN_2 -Route gezielt zu erzeugen, können in der Praxis aber auch erhebliche Probleme auftauchen. Dies trifft besonders bei den Versuchen zur Darstellung von La_2BN_3 oder La_3BN_4 zu. Die Probleme bei der Darstellung von La_3BN_4 wurden schon in Kapitel 4.3 behandelt. Die Verbindung La_2BN_3 konnte bisher nicht dargestellt werden, obwohl ein Strukturmodell vorliegt (Kapitel 5).

Eine Variation der Li_3BN_2 -Route durch Einsatz von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ erweist sich z.B. bei der Darstellung von $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$ als wirksam. Analoge Reaktionen zwischen Metallhalogeniden und Li_2CN_2 oder LiBC für die Darstellungen von Metallnitridocarbiden oder Metallborcarbiden erscheinen möglich.

5 Strukturen der La-Nitridoborat(nitrid)e

Eine gemeinsame Strukturbetrachtung der La-Nitridoborat(nitrid)e konnte bis heute nicht vorgenommen werden, da nur wenige Verbindungen bekannt waren. Durch Ergänzung des La-B-N-Systems mit den in dieser Arbeit gefundenen neuen Verbindungen lassen sich die Strukturen der Nitridoborat(nitrid)e auf eine gemeinsame Basis bringen. Auch eine Formelsystematik der La-Nitridoborat(nitrid)e läßt sich ableiten.

5.1 Formelsystematik der La-Nitridoborat(nitrid)e

Die La-Nitridoborate können als Stammverbindungen bezeichnet werden. Die durch zusätzliches Einbauen von LaN entstandenen La-Nitridoboratnitride können als Varianten der Stammverbindungen betrachtet werden. Der Einbau von x mol LaN z.B. in die Stammverbindung $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$ ergibt dann die Verbindungsreihe $\text{La}_{3+x}\text{B}_2\text{N}_{4+x} = \text{Ln}_{3+x}(\text{B}_2\text{N}_4)\text{N}_x$, wobei $x = 0$ für die Stammverbindung und $x > 0$ für deren Nitride steht. Das gleiche gilt auch für die anderen Stammverbindungen und deren Varianten. In **Tab. 20** werden die verschiedenen Möglichkeiten zusammengefaßt.

Tab. 20: Formelsystematik der La-Nitridoborat(nitrid)e

Stammverbindung	Systematische Formel	Beispiel	Literatur
La_2BN_3 *	$\text{La}_{2+x}\text{BN}_{3+x}$	$x = 1$ für La_3BN_4	Kapitel 4.3
$\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$	$\text{La}_{3+x}\text{B}_2\text{N}_{4+x}$	$x = 0$ für $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$ $x = 1$ für $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$ $x = 2$ für $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$	[5, 8] Kapitel 4.1 Kapitel 4.2
$\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$	$\text{La}_{3+x}\text{B}_3\text{N}_{6+x}$	$x = 0$	[9]
$\text{La}_5\text{B}_4\text{N}_9$	$\text{La}_{5+x}\text{B}_4\text{N}_{9+x}$	$x = 0$ für $\text{La}_5\text{B}_4\text{N}_9$ $x = 1$ für $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$	[8] Kapitel 4.4

* noch nicht belegt.

5.2 Bauprinzip der Strukturen von La-Nitridoborat(nitriden)

Als Schichtstruktur bezeichnet man Strukturen, die aus Schichten aufgebaut werden und in denen die Schichten durch van der Waals Kräfte verbunden sind. Zwar können die La-Nitridoborat(nitrid)e nach dieser Definition nicht als Schichtstrukturen bezeichnet werden, sie lassen sich aber in den meisten Fällen in Schichten zerlegen. Die Schichten bestehen aus BN_x -Einheiten, La-Atomen eventuell auch N-Atomen. Ein schichtartiger Aufbau der Strukturen ist möglich, weil sich die BN_x -Einheiten nahezu ideal in die unvollständig besetzten hexagonalen Metallschichten einfügen. In **Abb. 29** wird diese Anpassung schematisch dargestellt.

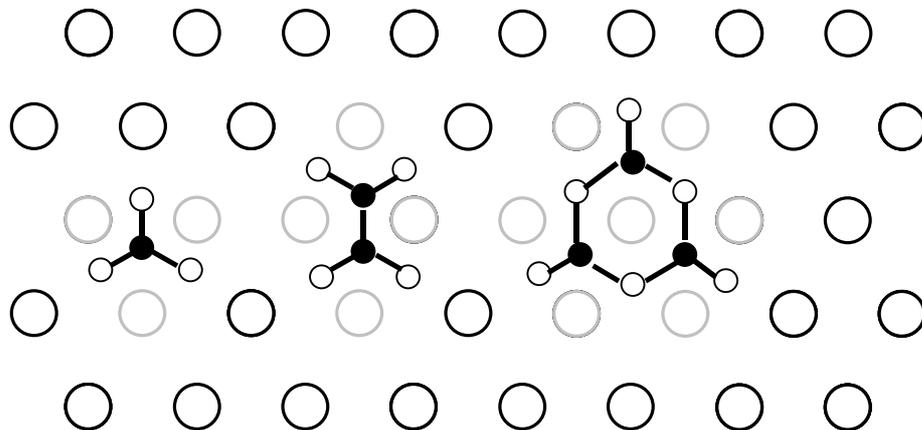


Abb. 29 Schematische Darstellung der Anpassung der BN_x -Einheiten in einer La-Atomschicht. Die großen Kreise entsprechen den La-Atomen, die kleinen Kreise den N-Atomen und die gefüllten Kreise den B-Atomen. Die grau dargestellten La-Atome liegen oberhalb oder unterhalb der Schicht. Die typischen pyramidalen Metallatomumgebungen für die N-Atome werden durch die grau gezeichneten La-Atome zusammen mit denen in der Schicht liegenden La-Atomen erfüllt.

Die Schichtabstände in den jeweiligen Strukturen betragen zwischen 182,5 pm und 185 pm, die dem Schichtabstand in der dichtesten Kugelpackung (hcp oder ccp) von La-Atomen entsprechen. Die La-Atome in den Schichten haben Abstände von 365 pm bis 380 pm, die damit etwas kürzer sind als der Abstand in der Struktur des reinen La-Metalls (390 pm).

5.2.1 Struktur und Strukturmodell für die Verbindungsreihe $\text{La}_{2+x}\text{BN}_{3+x}$

Abb. 30 zeigt eine Schicht in der Struktur von La_3BN_4 (siehe Kapitel 4.3). Durch Stapelung gleicher Schichten wird die ganze Struktur aufgebaut, und zwar in der Weise, daß die anderen Schichten durch zweizählige Schraubenachsen in c -Richtung erzeugt werden.

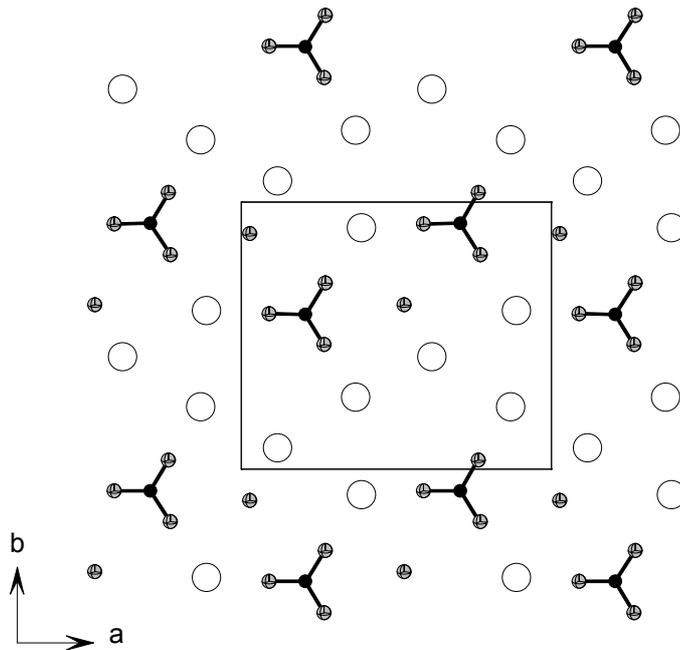


Abb. 30 Eine Schicht in der Struktur von La_3BN_4 mit eingezeichneter Elementarzelle.

Obwohl bis jetzt nur die Struktur mit $x = 1$ für die Verbindungsreihe $\text{La}_{2+x}\text{BN}_{3+x}$ experimentell bestätigt wird, läßt sich auch ein Strukturmodell im hexagonalen System mit den Gitterkonstanten von etwa $a = b = 730 \text{ pm}$, $c = 365 \text{ pm}$ für La_2BN_3 ($x = 0$) konstruieren (**Abb. 31**).

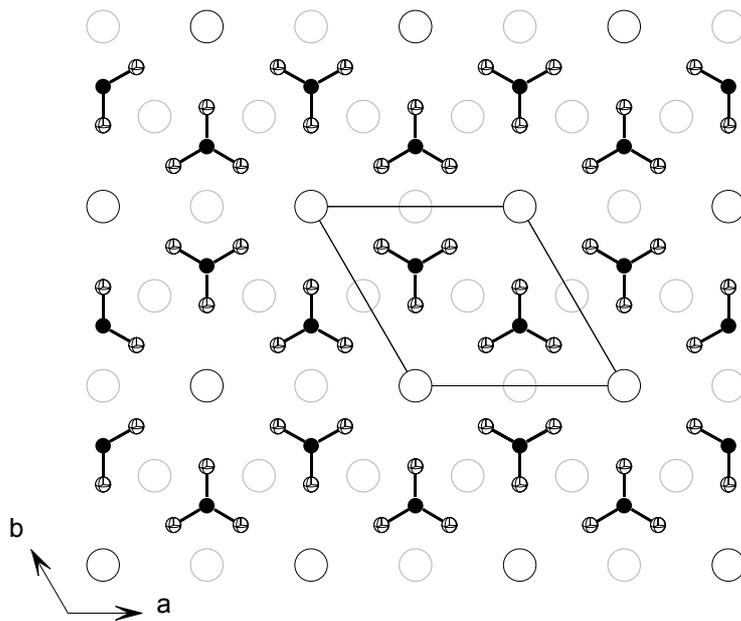


Abb. 31 Zwei Schichten in dem Strukturmodell von La_2BN_3 . Die BN_3 -Einheiten enthaltende Schicht wird schwarz, die nur aus Metallatomen bestehende Schicht grau dargestellt. Mit der durchgezogenen Linie wird die Elementarzelle gekennzeichnet.

5.2.2 Bauprinzip der Strukturen der Verbindungsreihe $\text{La}_{3+x}\text{B}_2\text{N}_{4+x}$

Auch für die Verbindungsreihe $\text{La}_{3+x}\text{B}_2\text{N}_{4+x}$ wird ein schichtartiger Aufbau gefunden. Die Schichten bestehen aus La-Atomen, B_2N_4 -Einheiten eventuell auch N-Atomen. In den Strukturen deckt sich jede dritte Schicht mit der ersten genau ab. Die Gitterkonstanten in der Richtung senkrecht zu den Schichten (b-Richtung) werden dadurch festgelegt. Jede zweite Schicht wird entlang einer kristallographischen Richtung (a-Richtung) gegen die erste um eine halbe Gitterkonstante verschoben. In allen Verbindungen der Reihe $\text{Ln}_{3+x}\text{B}_2\text{N}_{4+x}$ ist die Schichtfolge gleich (siehe **Abb. 11**). Wenn die orthorhombische Zelle der Verbindung $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$ ($x = 0$) in die monokline Zelle transformiert wird, haben alle Verbindungen der Reihe $\text{La}_{3+x}\text{B}_2\text{N}_{4+x}$ die gleichen Gitterparameter a und b. Zum Vergleich werden die Gitterparameter der Verbindungen in der Reihe $\text{La}_{3+x}\text{B}_2\text{N}_{4+x}$ in **Tab. 21** zusammengestellt.

Tab.21: Zusammenstellung von Gitterparameter der Verbindungen
in der Reihe $\text{La}_{3+x}\text{B}_2\text{N}_{4+x}$

Verbindungen	a (pm)	b (pm)	c (pm)	β	Literatur
$\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$ (orthor.)	641,25	362,94	1097,20		[8]
(mono.)*	1264	362	641	120°	
$\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$	1260,4	366,15	919,8	$129,72^\circ$	Kapitel 4.1
$\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$	1259,5	368,53	909,4	$106,04^\circ$	Kapitel 4.2

* Die monokline Zelle wird zum Vergleich angegeben.

5.2.3 Strukturen mit B_3N_6 -Einheiten

In den Strukturen der Ln-Nitridoborate $\text{Ln}_3\text{B}_3\text{N}_6$ (auch als LnBN_2 geschrieben, Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) [2, 4, 7, 9, 10] findet man zwei Arten von B_3N_6 -Einheiten: nämlich eben aufgebaute und die in der Sesselform vorkommende B_3N_6 -Einheiten (**Abb. 1** und **Abb. 2**), die in verschiedener Weise in Metallschichten eingebettet sind.

1) Struktur mit eben aufgebauten B_3N_6 -Einheiten

Die Verbindungen $\text{Ln}_3\text{B}_3\text{N}_6$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Gd) haben alle die gleiche Struktur mit einer trigonalen Zelle (Raumgruppe: $R\bar{3}c$), in der die B_3N_6 -Ringe eben sind [2, 4, 7, 10]. Die Anpassung der ebenen B_3N_6 -Ringe an die Metallschichten führt zu einem schichtartigen Struktur.

2) Struktur mit B_3N_6 -Einheiten in Sesselform

Die B_3N_6 -Einheiten in Sesselform findet man in den isotyp kristallisierenden Verbindungen $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$ und $\text{Ce}_3\text{B}_3\text{N}_6$ [9]. Folgende Abbildung zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur von $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$.

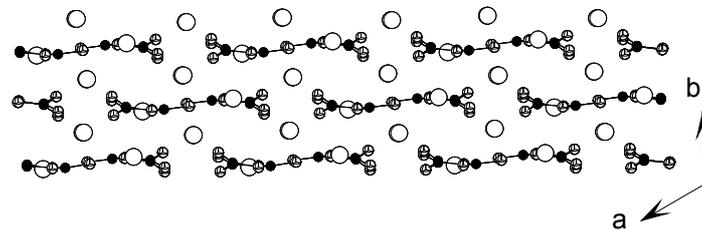


Abb. 32 Abfolge der Schichten in der Struktur von $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$.

Im Unterschied zu den vorher behandelten Strukturen sind bei der Struktur von $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$ noch Zwischenschichten aus Metallatomen vorhanden. Die Schichten aus Metallatomen sind insofern notwendig, daß die Koordinationssphäre für die herausragenden N-Atome der B_3N_6 -Einheiten vervollständigt werden müssen.

5.2.4 Sonstige Strukturen der La-Nitridoborat(nitrid)e

Der Schichtcharakter der Strukturen von $\text{La}_5\text{B}_4\text{N}_9$ [8] und $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$ wird deutlich, wenn die B_3N_6 -Einheiten bei Strukturbetrachtung vernachlässigt werden. **Abb. 16** zeigt alternierende Schichten aus reinen Metallatomen sowie Schichten aus Metallatomen und BN_3 -Einheiten in der Struktur von $\text{La}_5\text{B}_4\text{N}_9$. In der Struktur von $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$ enthalten die Schichten Metallatome, BN_3 -Einheiten und zusätzlich noch N-Atome.

Die Struktur von $\text{La}_{15}\text{B}_8\text{N}_{25}$ [4], in der BN_3 -Einheiten und N-Atome vorhanden sind, hat die komplizierteste Struktur im Vergleich zu den präsentierten Nitridoborat(nitrid)en. Die komplizierte Struktur kommt dadurch zustande, daß die BN_3 -Einheiten in verschiedener Weise gegenseitig verschoben, gekippt oder verdreht sind (siehe **Abb. 27**). Auf die Einzelheiten dieser Struktur wird hier nicht näher eingegangen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die in der vorliegenden Arbeit präsentierten neuen Nitridoboratnitride des Lanthans enthalten die folgenden Kombinationen von Nitridoborationen und Nitridionen:

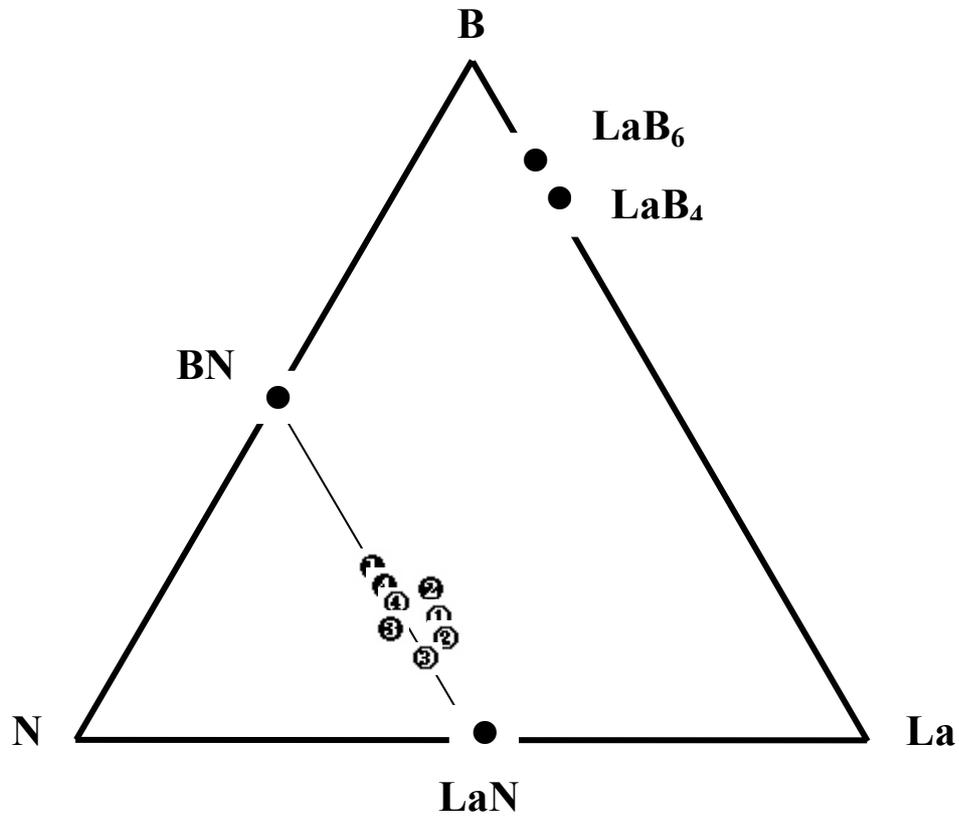
$\text{La}_3\text{BN}_4 = \text{La}_3(\text{BN}_3)\text{N}$	Kombination von BN_3^{6-} mit N^{3-}
$\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5 = \text{La}_4(\text{B}_2\text{N}_4)\text{N}$	Kombination von $\text{B}_2\text{N}_4^{8-}$ mit N^{3-}
$\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6 = \text{La}_5(\text{B}_2\text{N}_4)\text{N}_2$	Kombination von $\text{B}_2\text{N}_4^{8-}$ mit N^{3-}
$\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10} = \text{La}_6(\text{BN}_3)(\text{B}_3\text{N}_6)\text{N}$	Kombination von BN_3^{6-} , $\text{B}_3\text{N}_6^{9-}$ und N^{3-}

Die engen strukturellen Zusammenhänge zwischen den La-Nitridoborat(nitrid)en wurden in der Arbeit diskutiert. Am anschaulichsten ist die als Formelsystematik behandelte Beziehung zwischen den Nitridoboraten und Nitridoboratnitriden. Aus der Erkenntnis der Formelsystematik der Verbindungen im La-B-N-System wird es möglich, die Existenz neuer Verbindung vorherzusagen. Dabei können typische Strukturmuster aus bekannten Strukturen als Ausgangspunkt herangezogen werden, insbesondere die spezifische Koordination der Nitridoborationen mit La^{3+} .

Die Zusammensetzungen verschiedener Nitridoborat(nitrid)e im La-B-N-System können anhand von einem sogenannten ‚Inhaltsdreieck‘ anschaulich gemacht werden (siehe **Abb. 33**).

Für die Synthese von Nitridoborat(nitrid)en wurde in dieser Arbeit die Li_3BN_2 -Route entwickelt. Experimentell wurde bewiesen, daß alle bekannten Verbindungen im La-B-N-System mit der Li_3BN_2 -Route unterhalb von $950\text{ }^\circ\text{C}$ darstellbar sind. Als Ergänzung zu der auf der Reaktion von Metallnitrid und h-BN basierenden konventionellen Methode für die Darstellung von La-Nitridoboraten bringt diese einfache Syntheseroute den Vorteil mit sich, die bei höheren Temperaturen instabilen oder die bezüglich der Zusammensetzung eng benachbarten Verbindungen herstellen zu können.

Mit dieser Syntheseroute erscheint es möglich, noch weitere Nitridoborat(nitrid)e der SE-Elementen herzustellen. Analoge Reaktionen mit Li_2CN_2 könnten zum Erschließen der bisher noch unbekanntem Nitridocarbonate der SE-Elemente führen.



- | | |
|---|--|
| ① $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$ | ① $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$ |
| ② $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$ | ② $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$ |
| ③ $\text{La}_{15}\text{B}_8\text{N}_{25}$ | ③ La_3BN_4 |
| ④ $\text{La}_5\text{B}_4\text{N}_9$ | ④ $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$ |

Abb. 33 Inhaltsdreieck des La-B-N-Systems. Um die Zusammensetzungen der La-Nitridoborat(nitrid)e anschaulich zu machen, wird eine Hilfslinie zwischen BN und LaN gezeichnet.

7. Literaturverzeichnis

- [1] J. Goubeau, W. Anselment, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1961**, 310, 248-260.
- [2] J. Gaudé, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **1983**, 297, 717-719.
- [3] J. Gaudé, P. L'Haridon, J. Guyader, J. Lang, *J. Solid State Chem.*, **1985**, 59, 143-148.
- [4] H. Klesnar, P. Rogel, J. Bauer, J. Debuigne, Proceeding of the 12th Plansee Seminar, (H. Bildstein and H. Ortner, Eds), Vol. 2., pp. 609-616, Tyrolia Verlag, Innsbruck, Austria, **1989**.
- [5] P. Rogel, H. Klesnar, P. Fischer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1990**, 73, 2634-2639.
- [6] O. Reckeweg, Dissertation, Tübingen, **1999**.
- [7] P. Rogel, H. Klesnar, *J. Solid State Chem.*, **1992**, 98, 99-104.
- [8] O. Reckeweg, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 866-874.
- [9] O. Reckeweg, H.-J. Meyer, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 1714-1716;
Angew. Chem. Int. Ed., **1999**, 38, 1607-1609.
- [10] M. Orth, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 551-554.
- [11] T. Sato, T. Endo, S. Kashima, O. Fukunaga, M. Iwata, *J. Mater. Sci.*, **1983**, 18, 3054-3062.
- [12] H. Yamane, S. Kikkawa, M. Koizumi, *J. Solid State Chem.*, **1987**, 71, 1-11.
- [13] O. Reckeweg, H.-J. Meyer, *Z. Naturforsch.*, **1997**, 52b, 340-344.
- [14] H. Womelsdorf, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, 620, 262-265.
- [15] M. Somer, U. Herterich, J. Curda, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.*, **1994**, 209, 182.
- [16] F. E. Rohrer, R. Nesper, *J. Solid State Chem.*, **1998**, 135, 194-200.
- [17] H. Hiraguchi, H. Hashizume, O. Fukunaga, A. Takenaka, M. Sakata, *J. Appl. Cryst.*, **1991**, 24, 286-292.
- [18] J. Evers, M. Münsterkötter, G. Oehlinger, K. Polborn, B. Sendlinger, *J. Less-Common Metals*, **1990**, 162, L17-22.

- [19] A. M. Nartowski, I. P. Parkin, M. MacKenzie, A. J. Crawen, I. MacLeod, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 1275-1281.
- [20] C. H. Wallace, T. K. Reynolds, R. B. Kaner, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 2299-2301.
- [21] I. P. Parkin, A. M. Nartowski, *Polyedron*, **1998**, *17*, 2617-2622.
- [22] S. A. Marco, M. D. Aguas, A. L. Hector, G. Henshaw, I. P. Parkin, *Polyedron*, **1997**, *16*, 3635-3640.
- [23] J. C. Fitzmaurice, A. Hector, A. T. Rowley, I. P. Parkin, *Polyedron*, **1994**, *13*, 235-240.
- [24] R. J. Cava, H. W. Zandbergen, B. Batlogg, H. Eisaki, H. Takagi, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr, E. M. Gyorgy, S. Uchida, *Nature*, **1994**, *372*, 245-247.
- [25] H. W. Zandbergen, J. Jansen, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr, *Nature*, **1994**, *372*, 759-761.
- [26] D. J. Singh, W. E. Pickett, *Phys. Rev.*, **1995**, *B 51*, 8668-8671.
- [27] Q. Huang, B. C. Chakoumakos, A. Santoro, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr, *Physica*, **1995**, *C 244*, 101-105.
- [28] H. Michor, R. Krendelsberger, G. Hilscher, E. Bauer, C. Dusek, R. Hauser, L. Naber, D. Werner, R. Rogel, H. W. Zandberg, *Phys. Rev.*, **1996**, *B 54*, 9408-9420.
- [29] T. Wideman, R. J. Cava, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 2215-2217.
- [30] M. Somer, *Z. Naturforsch.*, **1991**, *46b*, 1664-1668.
- [31] M. Somer, U. Herterich, J. Curda, W. Carrillo-Cabrera, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, *623*, 18-24.
- [32] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**.
- [33] J. Rodriguez-Carvajal, Laboratoire Leon Brillouin, **1995**.
- [34] K. Brandenburg, DIAMOND 2.1c, Bonn, **1999**.
- [35] G. Meyer, P. Ax, *Mater. Res. Bull.*, **1982**, *17*, 1447-1455.
- [36] G. Meyer, *Inorg. Synth.*, **1985**, *25*, 146.

- [37] U. Schwanitz-Schüller, A. Simon., *Z. Naturforsch.*, **1985**, *40b*, 705-709.
- [38] Uhrlandt, G. Meyer, *J. Alloys Comp.*, **1995**, *225*, 171-173.
- [39] G. M. Ehrlich, M. E. Badding, N. E. Brese, S. S. Trail, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Comp.*, **1994**, *206*, 95-101.
G. M. Ehrlich, M. E. Badding, N. E. Brese, S. S. Trail, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Comp.*, **1996**, *235*, 133-134.
- [40] A. Simon, T. Koehler, *J. Less-Common Met.*, **1986**, *116*, 279-292.
- [41] N. Boualia, G. Boucekkine, A. Boucekkine, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, J. Bauer, Theoretical Study of Boron-Nitrogen “Molecules” Trapped in the Solid State Compound $Ce_{15}B_8N_{25}$, 13th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds, Manoir de la Vicomté – Dinard (France), Sept. 5-10, **1999**.
- [42] H. Jing, O. Reckeweg, B. Blaschkowski H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, *627*, 774-778.
- [43] H. Jing, unveröffentlicht. Zur Synthese von Mg_3BN_3 wurden Mg_3N_2 und h-BN in Verhältnis von 1:1 in einer Nb-Ampulle bei 1150 °C über 20 Stunden erhitzt.
- [44] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin; New York, 1985, S. 858.
- [45] B. Blaschkowski, H.-J. Meyer, unveröffentlicht.

Liste der Publikationen und Posterbeitrag

Publikationen:

- Über das metallreiche Lanthannitridoboratnitrid $\text{La}_5(\text{B}_2\text{N}_4)\text{N}_2$
Haipeng Jing und H.-Jürgen Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 514-517.
- Synthese und Struktur der Nitridoborat-Nitride $\text{Ln}_4(\text{B}_2\text{N}_4)\text{N}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) des Formeltyps $\text{Ln}_{3+x}(\text{B}_2\text{N}_4)\text{N}_x$ ($x = 0, 1, 2$)
Haipeng Jing, Olaf Reckeweg, Björn Blaschkowski und H.-Jürgen Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 774-778.
- Anionische Fragmente aus h-BN in der Struktur $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10}$
Haipeng Jing, Joachim Pickardt, H.-Jürgen Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 2070-2074.

Posterbeitrag:

- Nitridoborates and Nitridoborate Nitrides of Rare Earth Metals, Formula and Structure Systematic of $\text{RE}_{3+x}(\text{B}_2\text{N}_4)\text{N}_x$
Haipeng Jing, Björn Blaschkowski, H.-Jürgen Meyer, 13th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds, Manoir de la Vicomté – Dinard (France), Sept. 5-10, **1999**.

Meine akademischen Lehrer waren:

in Nordwest Universität (Xi'an):

X.-D. Geng, S.-Y Fan, C.-S. Guo, Y.-H. Hu, H.-Y. Lang, H.-J. Li, Z. Li, Y.-L Liu,
H.-Z. Wang, B.-H. Yin, A.-H. Yuan, Z.-W. Zeng, M.-R. Zhao,

In der Eberhard-Karls-Universität Tübingen:

K. Albert, E. Bayer, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel, G.
Häfelinger, M. Hanack, V. Hoffmann, S. Kemmler-Sack, W. Koch, D. Krug, N.
Kuhn, E. Lindner, H.-J. Meyer, U. Nagel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, G.
Pausewang, V. Schurig, E. Schweda, F. Seelig, J. Strähle, K. P. Zeller, C. Ziegler

Lebenslauf

Name, Vorname: Jing, Haipeng
Geburtsort: Kreis Sanyan, Provinz Schaanxi, VR. China
Geburtsdatum: 20 Dezember 1953
Eltern: Wangyong Jing
Jinlan Du
Familienstand: Verheiratet
Ehefrau: Yinglan Guo
Kind: Bo Jing
Heimatanschrift: Youyi Road 234, Xi'an 710068, VR. China

Schulbildung:

9. 1961 – 9. 1967 Huangbianzhang Grundschule, Xi'an
9. 1967 – 9. 1970 Die 13. Mittelschule, Xi'an

Tätigkeit:

9. 1970 – 9. 1973 Lehrling in der Chemikalienfabrik Xi'an

Hochschulausbildung:

9. 1973 – 9. 1976 Student des Fachs Chemie an der Nordwest Universität
(N. W. Uni.), Xi'an
Abschlußprüfung (Vordiplom): 7. 1976

Tätigkeit:

9. 1976 – 12. 1990 Mitarbeiter der Gewerkschaft der N. W. Uni.;
Leiter der Abteilung für Unterrichtsmaterial der N. W. Uni.;
Wissenschaftlicher Helfer des Instituts für Chemie an der N.
W. Uni.

Sprachausbildung:

12. 1990 – 10. 1991 Inlingua Sprachschule Wiesbaden;
Deutschkurs der Uni. Tübingen

Hochschulausbildung:

10. 1991 – 11. 1996 Student des Fachs Chemie an der Universität Tübingen
Diplomprüfung: 10/11. 1996
1. 1997 – 7. 1997 Anfertigung der Diplomarbeit: „Reaktionen von Li und Ca
mit B, C, und BN“ unter der Anleitung von Prof. Dr. H.–J.
Meyer im Institut für anorganische Chemie an der
Universität Tübingen

Promotion:

7. 1997 – 11. 2001 Anfertigung der Dissertation: „Synthesen und Strukturen
von Lanthannitridoborat(nitrid)en“ unter der Anleitung von
Prof. Dr. H.–J. Meyer im Institut für anorganische Chemie
der Universität in Tübingen;
Assistent für anorganische Praktika bzw. wissenschaftlicher
Angestellter am Institut für anorganische Chemie der
Universität Tübingen.