

***Synthesen, Kristallstrukturen und Phasenübergänge der
Nitridoborate der Erdalkalimetalle***

Dissertation

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

2006

vorgelegt von
Marco Häberlen

Meinem Großvater

Tag der mündlichen Prüfung:

30. Juni 2006

Dekan:

Prof. Dr. S. Laufer

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. H.-J. Meyer

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. E. Schweda

Die vorliegende Arbeit wurde von November 2001 bis August 2004 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter der Leitung von Prof. Dr. H.-J. Meyer angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H.-J. Meyer danke ich für die Überlassung des interessanten Themas, die weitreichenden Freiheiten, die er mir in Forschung und Lehre gewährt hat, sowie für die stete Diskussionsbereitschaft während meiner Promotionszeit.

Weiterer Dank gilt:

- Björn, der mir während meiner Zeit als wissenschaftliche Hilfskraft die Nitroboratforschung näher gebracht hat.
- Jochen, Katrin, Markus, Martina, Michael, Peter, Ruth, Simone und Sonja; einer unglaublichen Arbeitsgruppe für ihre Unterstützung bei verschiedensten Messungen, die Aufmunterungen in schweren Zeiten, die Geduld bei wochenlangem Blockaden eines Pulverdiffraktometers, das Korrekturlesen dieser Arbeit und das gelassene Hinnehmen meiner Organisationswut.
- Christoph und Arne für die Gründung und Unterstützung des Schülerferienlabors
- Heinz-Jürgen Kolb für die Durchführung der DTA/DSC-Messungen.
- Prof. Dr. Mehmet Somer für IR- und Raman-Messungen sowie für sehr interessante Diskussionen.
- Friedrich Karau für die Durchführung der Hochdruckversuche.

- Ein ganz besonderer Dank gilt Tonka, ohne die die "Doppelbelastung" von Referendariat und Dissertation nicht mit dem erzielten Erfolg möglich gewesen wäre.

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung	1
B	Allgemeiner Teil - Einteilung der Nitridoborate	2
1	Nitridoborate der Alkali- und Erdalkalimetalle	3
2	Nitridoborate der Lanthanoide	8
3	Nitridoborate mit d-Elementen	11
C	Experimenteller Teil	13
1	Präparative Methoden	13
2	Ca₃(BN₂)N – ein neues Nitridoborat im quasi-binären System Ca₃N₂-BN	14
2.1	Experimentelles	14
2.2	Röntgenographische Untersuchung	15
2.3	Ergebnisse und Diskussion	16
3	β-Ca₃(BN₂)₂ – die geordnete Modifikation von Ca₃(BN₂)₂	24
3.1	Experimentelles	24
3.2	Röntgenographische Untersuchung	24
3.3	Ergebnisse und Diskussion	26
4	Untersuchungen zur Phasenumwandlung im System M₃(BN₂)₂, mit M = Ca, Sr, Ba oder Eu	37
4.1	Experimentelles	40
4.2	Röntgenographische Untersuchungen/Hochtemperaturkapillarenofen	41
4.3	DTA/DSC-Messungen	42
4.4	Ergebnisse und Diskussion	45
4.4.1	Die Phasenumwandlung von Ca ₃ (BN ₂) ₂	45
4.4.2	Die Phasenumwandlung von Sr ₃ (BN ₂) ₂	50
4.4.3	Untersuchungen zur Phasenumwandlung von Ba ₃ (BN ₂) ₂	52
4.4.4	Untersuchungen zur Phasenumwandlung von Eu ₃ (BN ₂) ₂	55
4.5	Zusammenfassung der Phasenuntersuchungen	57

5	Mg₂Ca₇(BN₂)₆ – ein gemischtes Erdalkalimetallnitridoborat	59
5.1	Experimentelles	61
5.2	Röntgenographische Untersuchungen	61
5.3	Ergebnisse und Diskussion	63
6	Untersuchungen im System Ln-B-N-X, Ln = La, Ce, Pr, Nd oder Eu, X = O, Cl oder Br	65
6.1	Syntheseversuche	66
6.2	Ln ₆ (BN ₃)O ₆ mit Ln = Pr, Nd und La _{6-x} Eu _{x6} (BN ₃)O ₆	68
6.2.1	Experimentelles	68
6.2.2	Röntgenographische Untersuchungen	69
6.2.3	Ergebnisse und Diskussion	71
7	Untersuchungen im System T-BN, EA-T-BN und A-T-BN	72
7.1	Syntheseversuche	72
7.2	Ergebnisse und Diskussion	73
7.3	Untersuchungen im System Li-Pd-B-N	74
D	Zusammenfassung	78
E	Wissenschaftliche Publikationen	80
F	Anhang	81
1	Reinigung der Reaktionbehälter	81
2	Ausgangsverbindungen	81
3	Röntgenographische Untersuchungen	83
4	IR-Messungen	83
5	Magnetische Messungen	83
G	Literaturverzeichnis	84

A Einleitung

Schon seit mehreren Jahren steht das System *Metall-Bor-Stickstoff* im Zentrum zahlreicher Forschungsarbeiten [1]. Dieses Interesse ist auf die außergewöhnlichen Materialeigenschaften der gefundenen Verbindungen zurückzuführen. Als Beispiele seien Hartmetallwerkstoffe wie TiN, TiB₂ und CrB₂ oder die Verwendung von AlN bei der Herstellung von hochfeuerfesten Keramiken genannt. Bornitrid findet in der graphitähnlichen hexagonalen Modifikation Anwendung als Schmier- und Füllmittel, die diamantanaloge Modifikation als Schleifmittel und bei der Herstellung von Span- und Schneidwerkzeugen zur Stahlbearbeitung.

Die Verbindungsklasse der Nitridoborate beschreibt Verbindungen, in denen isolierte [B_xN_y]^{z-}-Ionen als charakteristisches Strukturmerkmal vorliegen. Verbindungen wie Mo₂BN und Nb₂BN werden nicht dazu gezählt, da in den Strukturen Bor und Stickstoff isoliert vorliegen, [2, 3].

Erste Untersuchungen und Charakterisierungen der Nitridoborate begannen Anfang der 60er Jahre mit den Arbeiten von Goubeau und Anselment, die anhand von IR-Messungen ein lineares BN₂³⁻-Ion postulierten [4]. Bestätigt wurden sie 1986 mit der Strukturaufklärung von Li₃BN₂ durch Yamane et al. [5]. Noch einmal sechs Jahre später wurde die Struktur des ersten Erdalkalinitridoborats, Sr₃(BN₂)₂, gelöst [6].

Das besondere Forschungsinteresse liegt unter anderem in der katalytischen Wirkung verschiedener Erdalkalinitridoborate bei der Darstellung von kubischem Bornitrid begründet [7-10]. Die beobachtete Supraleitung bei Li₃Ni₂(BN)₂N [11] lässt auf weitere interessante und für die technische Anwendung relevante Eigenschaften der Nitridoborate hoffen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zum einen die Synthese neuer Nitridoborate angestrebt, zum anderen wurden strukturelle Zusammenhänge bekannter Nitridoborate untersucht.

Im folgenden Kapitel werden die bisher berichteten Ergebnisse auf dem Gebiet der Nitridoborate kurz vorgestellt und die daraus abgeleiteten Ziele dieser Arbeit konkretisiert. Kapitel C beschreibt das experimentelle Vorgehen und gibt dessen Ergebnisse wieder.

B Allgemeiner Teil - Einteilung der Nitridoborate

Die bisher bekannten Nitridoborateinheiten lassen sich als Fragmente aus dem Netzwerk des hexagonalen Bornitrids ableiten. Die Ladung dieser $[B_xN_y]^{z-}$ -Ionen (s. hierzu [12, 13]) ergibt sich unter Beachtung der Oktettregel. **Abb. 1** veranschaulicht durch die Darstellung des hexagonalen BN-Netzwerkes die einzelnen Nitridoborateinheiten.

Die in der Literatur beschriebenen Nitridoborate enthalten Elementen der 1. und 2. Hauptgruppe oder Lanthanoide. Weiterhin treten Elemente der 8. Nebengruppe in quaternären Verbindungen auf [14,15]. Die Einteilung der Nitridoborate und Skizzierung der bisherigen Forschungsergebnisse erfolgt anhand dieser Gruppen.

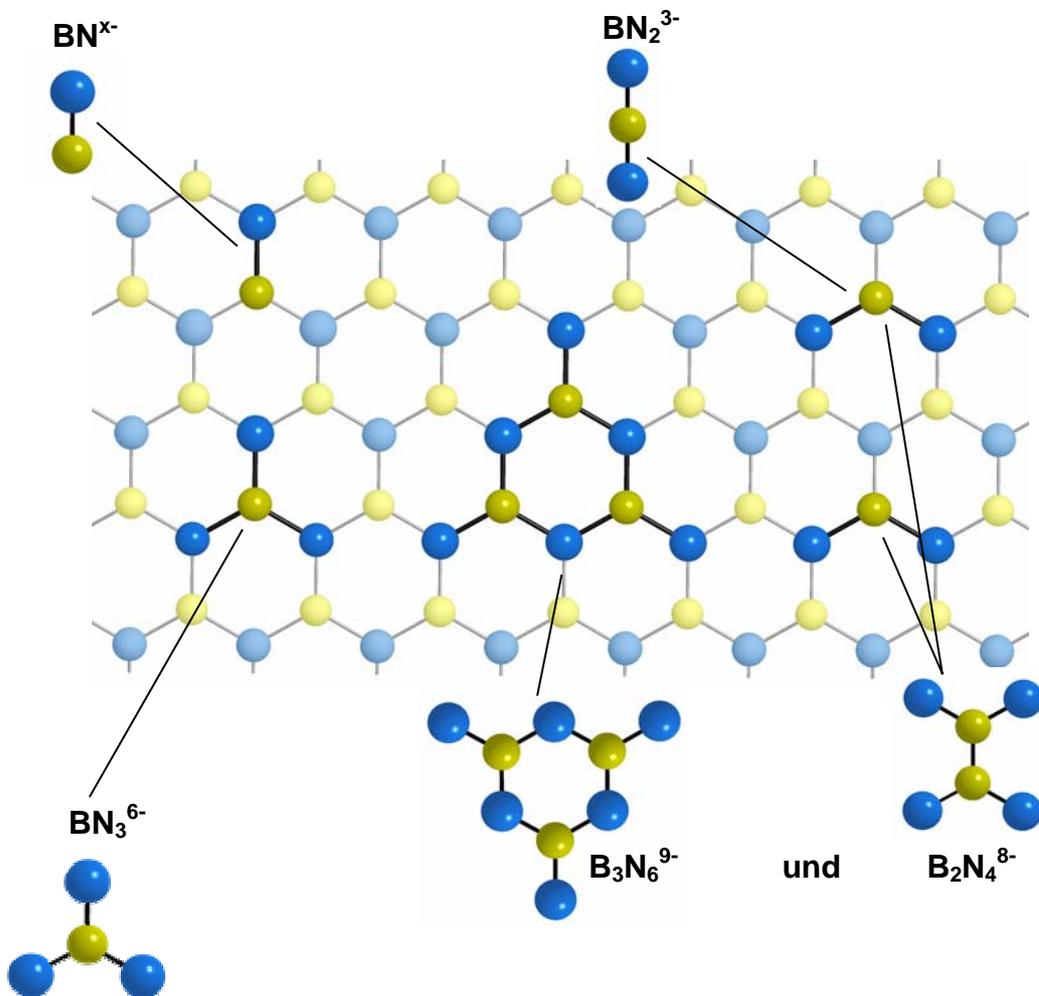


Abb. 1: Bisher bekannte Nitridoborateinheiten als Fragmente einer hexagonalen BN-Schicht.

Anm.: In farbigen Abbildungen der Arbeit ist Bor gelb, Stickstoff blau, in Schwarz/Weiß Abbildungen Bor schwarz und Stickstoff grau gezeichnet.

B.1 Nitridoborate der Alkali- und Erdalkalimetalle

Bei allen Nitridoboraten der Alkali- und Erdalkalimetalle tritt nahezu ausschließliche die BN_2 -Einheit auf. Bislang wurden reine Nitridoborate wie Li_3BN_2 [16], Nitridoboratnitride, -oxide, -halogenide und ein -hydrid synthetisiert. Beispielhaft seien $\text{Mg}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ [17], $\text{Ba}_4(\text{BN}_2)\text{O}$ [18], $\text{Ca}_2(\text{BN}_2)\text{Cl}$ [19] und $\text{Ca}_2(\text{BN}_2)\text{H}$ [20] genannt. In den Phasen $\text{Ca}_{9+0,5x}(\text{BN}_2)_{6-x}(\text{CBN})_x$ ($x = 0,21; 1,44; 2$) [21] und $\text{Sr}_{9+0,5x}(\text{BN}_2)_{6-x}(\text{CBN})_x$ ($x = 0,27; 1,04$) [22] liegen sowohl N-B-N als auch C-B-N Einheiten vor. Bei $\text{Sr}_3[\text{B}_3\text{N}_3\text{O}_3]$ handelt es sich um ein Oxonitridoborat, mit einem den Nitridoborationen ähnlichem Molekülanion, das einen Sechsring aus alternierenden N- und B-Atomen enthält, wobei an jedes der drei Boratome ein exocyclisches Sauerstoffatom gebunden ist [23].

In den bekannten Strukturen liegen die $(\text{BN}_2)^{3-}$ -Ionen sowohl linear ($D_{\infty h}$), als auch gewinkelt vor. Aus den Strukturbeschreibungen kann man ableiten, dass Nitridoborate und Nitridoboratnitride lineare BN_2 -Einheiten enthalten, dagegen ist bei der Kombination der BN_2 -Einheit mit Halogenionen oder Sauerstoffionen ein von 180° abweichender N-B-N Bindungswinkel zu beobachten (vgl. **Tabelle 1**). Ausnahmen bilden $\beta\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ und die orthorhombische Modifikation von $\text{Ba}_3(\text{BN}_2)_2$. Dabei steht in $\beta\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ die Abweichung in Zusammenhang mit einem Ordnungs-Unordnungs-Übergang (s. **Kapitel C.3**). Bei den in der Literatur beschriebenen linearen BN_2 -Einheiten variieren die Bindungslängen zwischen 131,7(4) [24] und 136,5(3) pm [17], bei nicht-linearen Einheiten zwischen 129(2) und 143,3(3) pm, der kleinste Winkel wird mit $166,2^\circ$ angegeben [22].

Typischerweise sind die Stickstoffatome der linearen $(\text{BN}_2)^{3-}$ -Ionen quadratisch-pyramidal von Kationen umgeben. Daraus resultiert für das Boratom eine zweifach überkappte quadratisch-prismatische Umgebung. Diese kann jedoch, wie zum Beispiel in $\beta\text{-Li}_3\text{BN}_2$ oder in der Tiefdruckmodifikation von $\text{Mg}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ [16, 17], sehr stark verzerrt sein. **Abb. 2a** zeigt die Umgebung des BN_2^{3-} -Ions, wie sie zum Beispiel in $\alpha\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_3$ vorliegt [24].

In den Strukturen von $\alpha\text{-Sr}_3(\text{BN}_2)$ [22] und $\text{LiMg}(\text{BN}_2)$ [25] liegen ebenfalls linearen BN_2 -Einheiten vor. Die Stickstoffatome haben jedoch eine quadratisch-planare Umgebung aus Metallatomen. Daraus folgt, dass das quadratische Prisma um das Boratom nicht mehr überkappt ist.

Weichen die BN_2 -Einheiten von der $D_{\infty h}$ Symmetrie ab, können drei unterschiedliche Umgebungen beobachtet werden. In allen Bariumnitridoboraten mit gewinkelten BN_2 -Einheiten sind die beiden Stickstoffatome von kantenverknüpften quadratischen

Pyramiden aus Metallionen umgeben. Daraus folgt für das Boratom eine trigonal-prismatische Umgebung (vgl. **Abb. 2b**). Diese für $(BC_2)^{5-}$ -Ionen ebenfalls typische Umgebung [26 - 28] wird stark verzerrt in $Ca_2(BN_2)H$, $Sr_2(BN_2)F$ und $Ca_2(BN_2)F$ ausgebildet [20, 29]. Weiterhin ist eine trigonale Anordnung der Metallionen beschrieben, für die BN_2 -Einheit ergeben sich daraus eine trigonal-prismatische Umgebung wie in $Mg_2(BN_2)Cl$ und $Mg_8(BN_2)_5I$ [30] oder eine trigonal-antiprismatische wie in $Sr_2(BN_2)I$ [22]. In den Nitridoboratchloriden von Calcium und Strontium werden für die Stickstoffatome der BN_2 -Einheit sowohl eine trigonale, als auch eine stark verzerrte tetragonale Umgebung beobachtet [19].

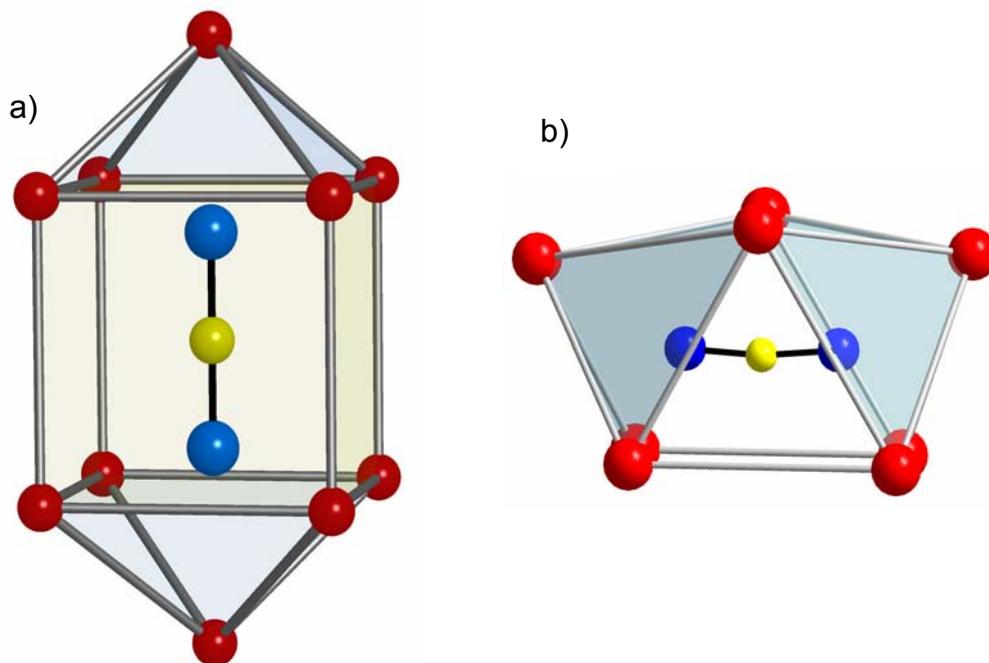


Abb. 2: Typische Umgebungen der a) linearen und b) gewinkelten $(BN_2)^{3-}$ -Ionen.
(Bor ist gelb, Stickstoff blau, das Metallion rot gezeichnet)

Tabelle 1 zeigt eine Übersicht über die Nitridoborate der Alkali- und Erdalkalimetalle und die jeweilige Anordnung der Metallionen um das Stickstoffatom in den BN_2 -Einheiten. Bei unterschiedlichen Umgebungen in einer Verbindung kann sich dies auf eine BN_2 -Einheit oder auf kristallographisch unterschiedliche BN_2 -Einheiten beziehen.

Tabelle 1: Nitridoborate der Alkalimetall- und Erdalkalimetalle.

Nitridoborat	BN ₂ -Einheit	Umgebung von N	Lit.	Nitridoborat	BN ₂ -Einheit	Umgebung von N	Lit.	Nitridoborat	BN ₂ -Einheit	Umgebung von N	Lit.
α-Li ₃ (BN ₂)	linear		[16]	Mg ₂ Ca ₇ (BN ₂) ₆	linear		[41]	Ca ₂ (BN ₂)H	nicht-lin.		[28]
β-Li ₃ (BN ₂)	linear		[16]								
Na ₃ (BN ₂)	linear		[31]	Mg ₃ (BN ₂)N (L)	linear		[17]	Mg ₂ (BN ₂)Cl	nicht-lin.	△	[29]
				Mg ₃ (BN ₂)N (H)	linear		[42]	Mg ₈ (BN ₂) ₅ I	nicht-lin.	△	[29]
α-Ca ₃ (BN ₂) ₂	linear		[21]	Ca ₃ (BN ₂)N	linear		[43]	Ca ₂ (BN ₂)F	nicht-lin.		[29]
β-Ca ₃ (BN ₂) ₂	lin., nicht-lin.	 	[32]	Mg ₆ BN ₅	?	?	[44]	Ca ₂ (BN ₂)Cl	nicht-lin.	△ 	[19]
(α-)Sr ₃ (BN ₂) ₂	linear		[6]	Ca ₆ BN ₅	?	?	[44]	Sr ₂ (BN ₂)F	nicht-lin.		[29]
(β-)Sr ₃ (BN ₂) ₂	linear	 □	[22]	Li ₃ Mg ₃ B ₂ N ₅	?	?	[45]	Sr ₂ (BN ₂)Cl	nicht-lin.	△ 	[19]
Ba ₃ (BN ₂) ₂	linear		[33]					Sr ₂ (BN ₂)I	nicht-lin.	△	[22]
Ba ₃ (BN ₂) ₂ *	nicht-lin.		[34]	Ca _{9+0,5x} (BN ₂) _{6-x} (CBN) _x (x = 0,21; 1,44; 2)	linear		[21]	Ba ₂ (BN ₂)Br	nicht-lin.		[22]
LiMg(BN ₂)	linear	□	[25]	Sr _{9+0,5x} (BN ₂) _{6-x} (CBN) _x (x = 0,27; 1,04)	linear		[22]	Ba ₈ (BN ₂) ₅ F	nicht-lin.		[46]
LiCa ₄ (BN ₂) ₃	linear		[35]								
LiSr ₄ (BN ₂) ₃	linear		[37]	Metallumgebung von N							
LiEu ₄ (BN ₂) ₃	linear		[38]	 ... quadratisch pyramidal							
LiBa ₄ (BN ₂) ₃	linear		[39]	□ ... quadratisch planar							
NaSr ₄ (BN ₂) ₃	linear		[39]	△ ... trigonal							
NaBa ₄ (BN ₂) ₃	linear		[40]	 ... tetraedrisch verzerrt							

* orthorhombische Modifikation

Bei den in **Tabelle 1** angegebenen Verbindungen Mg_6BN_5 , Ca_6BN_5 und $Li_3Mg_3B_2N_5$ [44, 45] liegen keine Strukturdaten vor. Da bei Erdalkalimetallnitridoboraten bisher nur die BN_2 -Einheit bekannt ist, könnte es sich bei diesen Verbindungen um sehr nitridreiche Nitridoboratnitride handeln. So könnte zum Beispiel Ca_6BN_5 die Zusammensetzung $Ca_6(BN_2)N_3$ haben. Es wäre demnach denkbar, Nitridoboratnitride mit unterschiedlichem BN_2 - bzw. Nitridgehalt darzustellen. Das Ergebnis der aufgrund dieser Überlegungen durchgeführten Synthesen wird in **Kapitel C.2** vorgestellt.

Alle Nitridoborate der Zusammensetzung $M'M_4(BN_2)_3$ mit $M' = Li$ oder Na und $M = Ca, Sr, Ba$ und Eu , des Typs $M_3(BN_2)_2$ mit $M = Ca, Sr$ oder Ba und die Phasen $Ca_{9+0,5x}(BN_2)_{6-x}(CBN)_x$ ($x=0,21; 1,44; 2$) und $Sr_{9+0,5x}(BN_2)_{6-x}(CBN)_x$ ($x=0,27; 1,04$) [21, 22] kristallisieren in der in **Abb. 3** dargestellten Struktur in der Raumgruppe $Im\bar{3}m$ (Nr. 229). Daneben wird von $M_3(BN_2)_2$ mit $M = Ca, Sr$ oder Ba jeweils noch von einer weiteren Struktur berichtet. Jedoch wurden die strukturellen Zusammenhänge der unterschiedlichen Strukturen noch nicht vollständig geklärt [22, 32, 33, 34, vgl. auch **Kapitel C.3** und **C.4**].

In der in **Abb. 3** gezeigten Struktur liegen die $(BN_2)^{3-}$ -Ionen auf allen Kanten und senkrecht auf den Flächenmitten der Elementarzelle. In der Struktur bilden die Kationen auf der 8c-Lage eine kubische primitive Anordnung, die abwechselnd von Kationen der 2a-Lage und $(BN_2)^{3-}$ -Ionen zentriert wird. (vgl. **Abb. 3** rechts). Daraus ergibt sich die in **Abb. 2** gezeigte zweifach überkappte quadratisch-prismatische Umgebung der BN_2 -Einheit.

Aus den Kationenlagen resultieren zehn Positionen/EZ, die in den verschiedenen Verbindungen unterschiedlich besetzt sind. In allen Alkali-/Erdalkalimetallnitridoboraten der allgemeinen Zusammensetzung $M^{(+)}M^{(2+)}_4(BN_2)_3$ sind alle zehn Positionen besetzt. Die Alkalimetallionen besetzen ausschließlich die 2a-Lage und die Erdalkalimetallionen die 8c-Lage. Aufgrund des Ladungsausgleiches können in $M^{(2+)}_3(BN_2)_2$ -Verbindungen nur neun der zehn Plätze besetzt sein. $Ca_3(BN_2)_2$, $Sr_3(BN_2)_2$ und $Ba_3(BN_2)_2$ unterscheiden sich dabei durch unterschiedliche statistische Besetzungen der 2a- bzw. 8c-Lage.

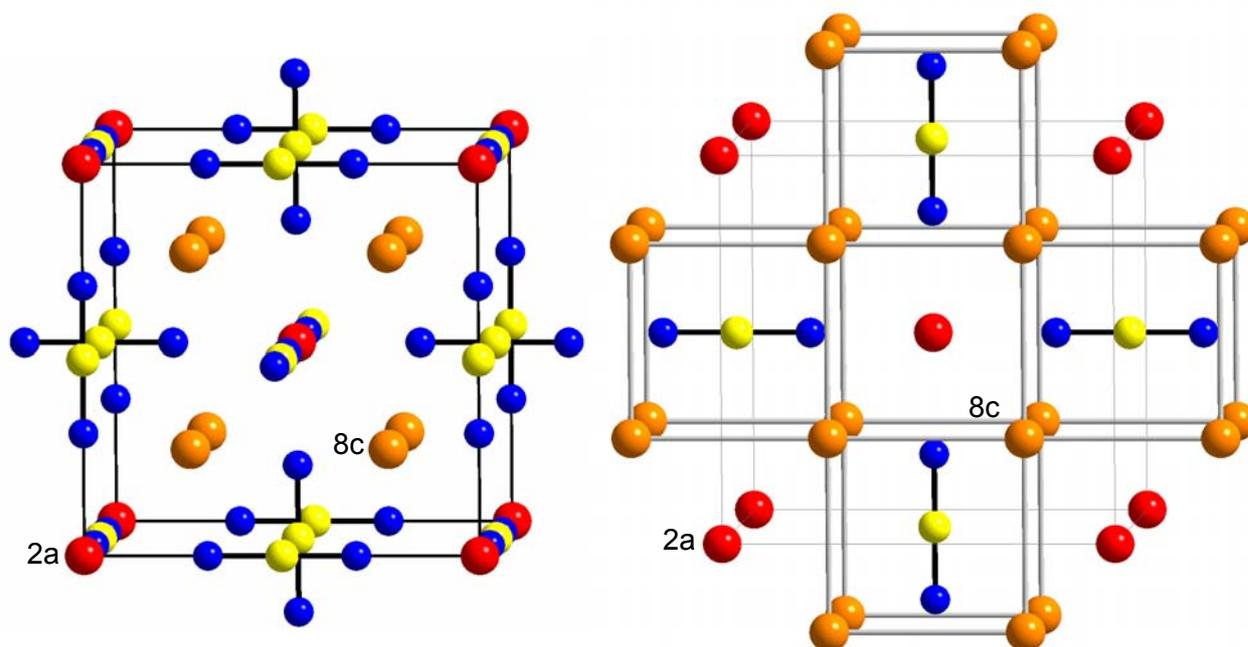


Abb. 3: Elementarzelle der Verbindungen der allgemeinen Formel $M'M_4(BN_2)_3$ und $M_3(BN_2)_2$ mit $M' = \text{Li, Na}$ und $M = \text{Ca, Sr, Ba, Eu}$. Die Boratome sind gelb, Stickstoff blau, die Metallionen auf der 8c-Lage orange, die Metallionen auf der 2a-Lage rot gezeichnet.

Diese Unterbesetzung hat unterschiedliche Auswirkungen auf die bei diesen Verbindungen ablaufenden Ordnungs-Unordnungsübergänge, die in den **Kapiteln C.3** und **C.4** beschrieben werden.

Bisher unbekannt sind Verbindungen, in denen diese Struktur von zwei unterschiedlichen Erdalkalitionen gebildet wird. Theoretische Überlegungen führen jedoch zu dem Schluss, dass eine Kombination aus Mg^{2+} und Ca^{2+} in der Raumgruppe $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ kristallisieren sollte. Diese Überlegungen und die entsprechende Synthese werden in **Kapitel C 5** vorgestellt.

B.2 Nitridoborate der Lanthanoide

Die bekannten Nitridoborate der Lanthanoide weisen eine große Strukturvielfalt auf. Unter diesen Nitridoboraten sind alle bisher bekannten B_xN_y -Einheiten vertreten. Betrachtet man **Tabelle 2**, so fällt auf, dass zahlreiche zu erwartende Verbindungen noch ausstehen.

Die BN_2 -Einheit ist unter den zweiwertigen Lanthanoiden bisher nur in Kombination mit Europium, wie zum Beispiel in $Eu_3(BN_2)_2$, bekannt [38, 48-50]. Verbindungen von Samarium, Thulium und Ytterbium sind hingegen noch nicht berichtet worden. In $Eu_7(BN_2)_5$ [22] liegt Europium sowohl in der Oxidationsstufe +2 als auch +3 vor.

Lanthan-Nitridoborate mit einer BN_3 -Einheit sind bisher nur in Kombination mit einem weiteren Anion (N^{3-} , O^{2-} , $[B_3N_6]^{9-}$ [51-55]) und in den Verbindungen $Ba_4Ln_7(BN_3)(Si_{12}N_{23}O)$, $Ln = Pr, Nd$ oder Sm [56,57] bekannt. Ein Beleg für ein reines Nitridoborat etwa der Zusammensetzung $Ln_2(BN_3)$ konnte bislang nicht erbracht werden [12].

Die B_2N_4 -Einheit ist dagegen ohne weitere Nitridoborateinheit oder weiteres Ion bekannt (z.B. in $La_3(B_2N_4)$ [53]). Die Verbindungen der allgemeinen Formel $Ln_{3+x}(B_2N_4)N_x$ ($x = 0, 1, 2$) zeichnen sich durch ein überzähliges Elektron aus und können so zu den metallreichen Verbindungen gezählt werden. Diese Verbindungen sind mit $x = 0, 1$ und 2 für Lanthan, für Cer mit $x = 0$ und 1 und für Praseodym und Neodym mit $x = 0$ beschrieben worden [53, 58, 59].

Die B_3N_6 -Einheit tritt ebenfalls als Nitridoborat ohne weiteres Anion in einer Verbindung auf (z.B. in $La_3(B_3N_6)$ [60-62]), sie ist aber auch in Kombination mit einer BN_3 -Einheit bzw. einer BN_3 -Einheit und einem Nitridion (z.B. in $La_5(BN_3)(B_3N_6)$ und $La_6(BN_3)(B_3N_6)N$ [53, 54]) beschrieben worden.

Die Lanthanoiden bilden je nach Kombination mit der entsprechenden Nitridoborateinheit salzartige (BN_2^{3-} , BN_3^{6-} und $B_3N_6^{9-}$) oder metallartige ($B_2N_4^{8-}$) Verbindungen.

Tabelle 2: Nitridoborate der Lanthanoide und Typische Metallumgebungen der B_xN_y -Einheiten.

Nitridoborateinheit	Verbindungen	Lit.
BN_2	$Eu_3(BN_2)_2$ [47] $Eu_7(BN_2)_5$ [22] $Eu_2(BN_2)Cl$ [22] $LiEu_4(BN_2)_3$, [38] $Mg_2Eu_6(BN_2)_6$ [48] $Ca_{1+x}Eu_{8-x}(BN_2)_6$ [49] $Eu_{1+x}Ba_{8-x}(BN_2)_6$ [49]	
BN_3	$La_3(BN_3)N$ [50] $Ce_{15}(BN_3)_8N$ [51] $La_5(BN_3)(B_3N_6)$ [52] $La_6(BN_3)(B_3N_6)N$ [53] $La_6(BN_3)O_6$ [54] $Ba_4Pr_7(BN_3)(Si_{12}N_{23}O)$ [55, 56] $Ba_4Nd_7(BN_3)(Si_{12}N_{23}O)$ [55, 56] $Ba_4Sm_7(BN_3)(Si_{12}N_{23}O)$ [55, 56]	
B_2N_4	$La_3(B_2N_4)$ [52] $Ce_3(B_2N_4)$ [52] $Pr_3(B_2N_4)$ [52] $Nd_3(B_2N_4)$ [52] $La_4(B_2N_4)N$ [57] $Ce_4(B_2N_4)N$ [57] $La_5(B_2N_4)N_2$ [58]	
B_3N_6	$La_3(B_3N_6)$ [59] $Ce_3(B_3N_6)$ [59] $Pr_3(B_3N_6)$ [60, 61] $Nd_3(B_3N_6)$ [61] $Sm_3(B_3N_6)$ [61] $Gd_3(B_3N_6)$ [61] $La_5(BN_3)(B_3N_6)$ [52] $La_6(BN_3)(B_3N_6)N$ [53]	

In nahezu allen Nitridoboraten der Lanthanoide haben die Stickstoffatome der $[B_xN_y]^{z-}$ -Ionen die für die jeweilige Nitridoborateinheit typische Umgebung mit Metallatomen (s. Abb. in **Tabelle 2**). Die Stickstoffatome sind in BN_3 - und B_2N_4 -Einheiten quadratisch-pyramidal umgeben, woraus eine trigonal-prismatische Umgebung für die Boratome resultiert. In B_3N_6 -Einheiten haben die exocyclischen Stickstoffatome ebenfalls eine quadratische-pyramidale Umgebung, wobei sowohl planare (z.B. in $Pr_3B_3N_6$) als auch gewinkelte Einheiten (z. B. in $La_3B_3N_6$) vorkommen.

Ausnahmen von den in **Tabelle 2** gezeigten Umgebungen bilden lediglich $Eu_7(BN_2)_5$ und $Eu_2(BN_2)Cl$ [22]. In $Eu_7(BN_2)_5$ liegen gewinkelte BN_2 -Einheiten vor (N-B-N-Winkel von $176(2)^\circ$ und $177(2)^\circ$). Die Stickstoffatome der BN_2 -Einheiten haben in der Struktur trigonale, verzerrt quadratisch-pyramidale und quadratisch-pyramidale Umgebungen aus Metallionen. In der Struktur von $Eu_2(BN_2)Cl$ besitzen die Stickstoffatome der BN_2 -Einheit trigonale und verzerrt tetraedrische Umgebungen [22].

Die BN-Bindungslängen in den Nitridoborationen variieren zwischen $132(2)$ und $137(2)$ pm in $(BN_2)^{3-}$ -Ionen, zwischen $145(1)$ und $150(2)$ pm in $(BN_3)^{6-}$ -Ionen, zwischen $147(1)$ und $151(2)$ pm in $(B_2N_4)^{8-}$ -Ionen und zwischen $142(1)$ und $151,5(1)$ pm in $(B_3N_6)^{9-}$ -Ionen. Eine übersichtliche Darstellung der Struktursystematik der Lanthanoidnitridoborate und eine ausführliche Diskussion der Bindungsverhältnisse in den einzelnen Nitridoborationen finden sich in [12] und [13].

Die Kenntnis von Nitridoboratnitriden und -oxiden führte zu der Vermutung, dass die Synthese von Nitridoborathalogeniden ebenfalls erfolgreich sein könnte. **Kapitel C.6** skizziert die Syntheseveruche im System $Ln-B-N-X$ mit $Ln = La, Ce, Pr$ oder Nd und $X = Cl, Br$ oder O .

B.3 Nitridoborate mit d-Elementen

Nitridoborate der d-Elemente sind bisher nur als quaternäre Verbindungen bekannt. Mit Ausnahme der beiden Nitridoboratnitride $\text{La}_3\text{Ni}_2(\text{BN})_2\text{N}$ und $\text{La}_3\text{Co}_2(\text{BN})_2\text{N}$ handelt es sich dabei um Verbindungen des Typs MTBN mit $M = \text{Ca}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Yb}$ und $T = \text{Ni}, \text{Pd}$. In **Tabelle 3** sind die bisher veröffentlichten Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 3: Nitridoborate der d-Elemente

Nitridoborat	Raumgruppe	Gitterkonstanten	Literatur
$\text{CaNi}(\text{BN})$	P4/nmm (129)	$a = 353,38(1) \text{ pm}, c = 763,76(1) \text{ pm}$	[14]
$\text{CaPd}(\text{BN})$	P4/nmm (129)	$a = 377,38(1) \text{ pm}, c = 760,95(4) \text{ pm}$	[14]
$\text{LaNi}(\text{BN})$	P4/nmm (129)	$a = 371,96(3) \text{ pm}, c = 758,23(9) \text{ pm}$	[61, 62, 13]
$\text{CeNi}(\text{BN})$	P4/nmm (129)	$a = 358,49(3) \text{ pm}, c = 751,41(9) \text{ pm}$	[13]
$\text{PrNi}(\text{BN})$	P4/nmm (129)	$a = 363,05(2) \text{ pm}, c = 761,31(6) \text{ pm}$	[13]
$\text{EuNi}(\text{BN})$	P4/nmm (129)	$a = 355,32(7) \text{ pm}, c = 760,4(2) \text{ pm}$	[64]
$\text{TmNi}(\text{BN})$	P4/nmm (129)	$a = 344,5(2) \text{ pm}, c = 750,0(7) \text{ pm}$	[64]
$\text{YbNi}(\text{BN})$	P4/nmm (129)	$a = 343,24(3) \text{ pm}, c = 749,02(3) \text{ pm}$	[64]
$\text{Ca}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Ni}(\text{BN})$	P4/nmm (129)	$a = 346,9(2) \text{ pm}, c = 756,5(5) \text{ pm}$	[15]
$\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Ni}(\text{BN})_2$	P4/nmm (129)	$a = 349,20(5) \text{ pm}, c = 759,5(1) \text{ pm}$	[15]
$\text{La}_3\text{Ni}_2(\text{BN})_2\text{N}$	I4/mmm (139)	$a = 372,9(2) \text{ pm}, c = 2056,3(2) \text{ pm}$	[11, 62, 64, 65]
$\text{La}_3\text{Co}_2(\text{BN})_2\text{N}$	strukturell nicht näher charakterisiert		[65]

Die BN-Einheit wurde bisher nur in Verbindung mit den d-Elementen Nickel, Palladium und Cobalt beschrieben. Allen Verbindungen gemeinsam ist, dass sie die gleiche Struktur bzw. die gleichen Strukturmerkmale aufweisen (vgl. **Abb. 4**). Das Stickstoffatom der BN-Einheit ist quadratisch-pyramidal von Lanthanoid- bzw. Calciumionen umgeben, Bor sitzt oberhalb der quadratisch planaren Anordnung aus Nickel bzw. Palladium (**Abb. 4** links unten). Diese stets gleiche Umgebung ist im Vergleich zu den Strukturen der Nitridoborate der Alkali- und Erdalkalimetalle und Lanthanoide überraschend. Bei ihnen ergeben sich bei der Kombination mit unterschiedlich großen Ionen andere Zusammensetzungen, Umgebungen und Strukturen. Zum

Beispiel in $\text{LiMg}(\text{BN}_2)$ und $\text{LiCa}_4(\text{BN}_2)_3$, die B_3N_6 -Einheit verändert sich in $\text{La}_3(\text{B}_3\text{N}_6)$ mit $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, oder Nd}$ zwischen Ce und Pr von einem gewinkelten zu einem planaren Molekülanion. Weiterhin ändert sich in den BN-Verbindungen nicht nur die Ionengröße, sondern auch die Oxidationsstufen des zweiten Kations (z.B. in CaNiBN , LaNiBN und CeNiBN), ohne dass dies Auswirkungen auf die Umgebung hat.

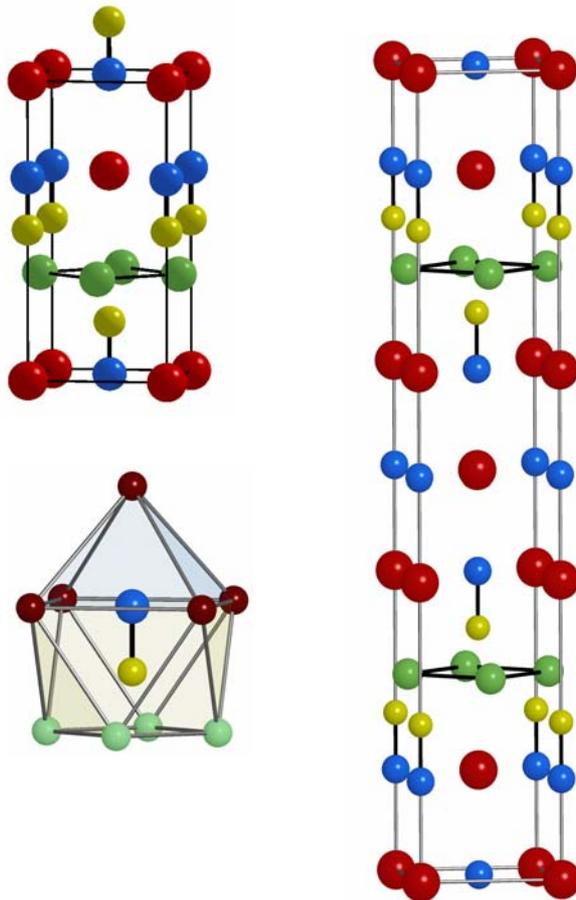


Abb. 4: Elementarzellen von MTBN ($M = \text{Ca, La, Ce, Pr, Eu, Tm, Yb}$ und $T = \text{Ni oder Pd}$) (links oben), $\text{Li}_3\text{Ni}_2(\text{BN})_2\text{N}$ (rechts) und die typische Metallkoordination der BN-Einheit in Übergangsmetallnitridoboraten.
(B gelb, N blau, T grün und M rot gezeichnet)

(Abbildungen aus [13] entnommen)

Im Rahmen der Arbeit wurden verschiedene Syntheseveruche zur Darstellung neuer Nitridoborate der d-Elemente durchgeführt. Neben Synthesen von Nitridoboraten, die ausschließlich d-Elemente als Kationen enthalten, wurde auch die Kombination von d-Elemente mit anderen B_xN_y -Einheiten angestrebt. Diese Untersuchungen skizziert **Kapitel C.7**.

C Experimentelles

C.1 Präparative Methoden

Wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Edukte wurden diese unter trockenem Schutzgas (Argon) in einem Handschuhkasten (Firma M. Braum, Garching) abgewogen und miteinander vermengt. Die Ausgangsstoffe wurden im jeweiligen molaren Verhältnis in einem Achat-Mörser verrieben (Gesamtmenge ca. 150 - 300 mg) und in einseitig verschlossene Tantal- bzw. Niob- (\varnothing ca. 8 mm, Länge 20 - 25 mm) oder Kupferampullen (\varnothing ca. 10 mm, Länge 25 - 30 mm, Reaktions-temperaturen bis 950 °C) eingebracht. Anschließend wurden die Ampullen in einem Lichtbogenschweißgerät unter Argon bei einem Druck von 500 mbar zugeschweißt. Zum Schutz vor Oxidation folgte das Einschmelzen dieser Reaktionsbehälter einzeln unter Vakuum (10^{-3} mbar) in Kieselglas-Ampullen.

Die Reaktionen fanden in Kastenöfen (Carbolite und Heraeus), bei 800 bis 1400 °C statt. Nach der Reaktion wurden die Ampullen ebenfalls in einem Handschuhkasten geöffnet und die Proben für die weitere Untersuchung vorbereitet.

Die Vorbereitung bzw. Reinigung der Ampullen und die Darstellung weiterer Ausgangsverbindungen wird im Anhang gesondert vorgestellt.

C.2 $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ – ein neues Nitridoborat im quasi-binären System Ca_3N_2 -BN

Verbindungen im quasi-binären System Ca_3N_2 -BN sind für die Herstellung von kubischem Bornitrid von besonderem Interesse, dessen Synthese aus seiner hexagonalen Modifikation unter ihrer Verwendung bei deutlich geringerem Druck und geringerer Temperatur gelingt [7].

Kullinich et al. beschreiben eine Verbindung der Zusammensetzung Ca_6BN_5 [44] ohne diese jedoch genauer zu charakterisieren. Sie wäre im System Ca_3N_2 -BN neben $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ die zweite Verbindung. Während $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ formal als Addukt von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ und 2 BN gesehen werden kann, kann Ca_6BN_5 als Addukt von 2 Ca_3N_2 und BN betrachtet werden:



Ziel der eigenen Synthesen war die Darstellung und Strukturlösung von Ca_6BN_5 und die Suche nach weiteren Verbindungen im System Ca_3N_2 -BN. Als Ergebnis dieser Untersuchungen wurde das bisher unbekannte $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ hergestellt.

C.2.1 Experimentelles

$\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ wurde als hellgraues Pulver aus Reaktionen äquimolarer Mengen von Ca_3N_2 und BN bei 1000 °C und einer Reaktionszeit von 50 h in Tantal-Ampullen hergestellt. Dazu wurden 148,2 mg Ca_3N_2 (98 %) und 24,8 mg hexagonales BN (99,5 %, beide von Johnson Matthey, Karlsruhe) unter Schutzgas in einer Handschuhbox vermischt und in eine Tantal-Ampulle eingeschweißt. Anschließend wurde die Ampulle in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen.

Der anhand der Röntgen Pulverdiffraktogramme abgeschätzte höchste Anteil an $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ betrug ca. 90%. $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ zersetzt sich nach einiger Zeit an der Luft unter Entwicklung von Ammoniak.

C.2.2 Röntgenographische Untersuchung

Von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ wurde ein Pulverdiffraktogramm im Winkelbereich $8^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$, Aufnahmezeit 8,75 Stunden aufgenommen. Neben den Reflexen von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ traten weitere auf, die CaO und $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ zugeordnet werden konnten. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm EXPO [66], die anschließende Strukturverfeinerung nach der Rietveld-Methode mit dem Programm FullProf [67] (**Abb. 5**). Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung und die Atomlagen sind in den **Tabellen 4** und **5** angegeben.

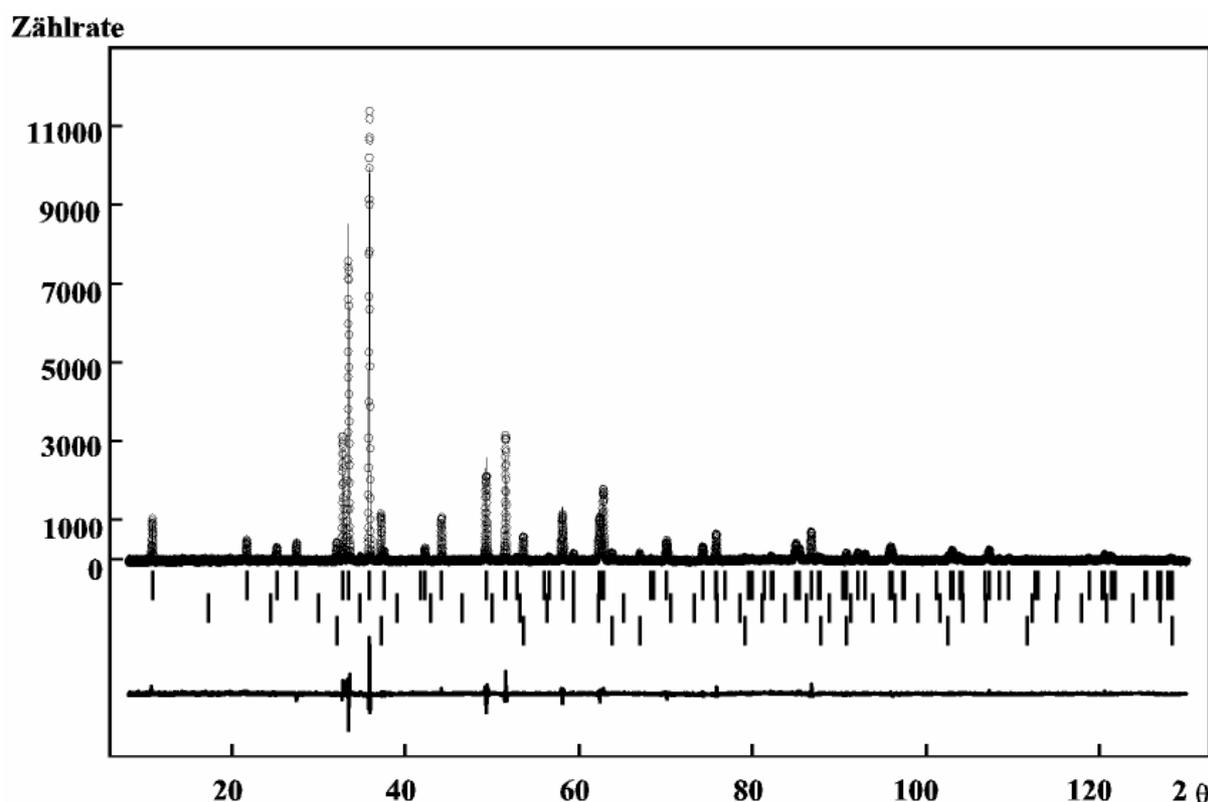


Abb. 5: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ mit Reflexlagen und Differenzkurve nach der Rietveld-Verfeinerung (Bragg-Positionen von oben nach unten für $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$, $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ und CaO).

Tabelle 4: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung.

Summenformel	Ca ₃ (BN ₂)N
Z	1
Molmasse	173,07 g/mol
Temperatur	298 K
Wellenlänge	154,060 pm
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P 4/mmm (Nr. 123)
Gitterkonstanten	a = b = 354,94(1) pm, c = 821,36(3) pm
Winkelbereich	8° ≤ 2θ ≤ 130°
Zahl der unabhängigen Reflexe	139
Zahl der verfeinerten Strukturparameter	7
R _{Bragg}	6,1 %
R _{wp}	13,4 %
R _p	5,61 %
χ ²	3,18

Tabelle 5: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter.

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	B _{iso} (in pm ² · 10 ⁴)
Ca1	2h	1/2	1/2	0,2778(1)	1,02(4)
Ca2	1a	0	0	0	1,00(5)
B1	1b	0	0	1/2	0,2(2)
N1	2g	0	0	0,3354(4)	0,86(9)
N2	1c	1/2	1/2	0	0,9(1)

C.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Mit Ca₃(BN₂)N ist es gelungen das fehlende Glied zwischen Ca₃N₂ und Ca₃(BN₂)₂ zu finden:

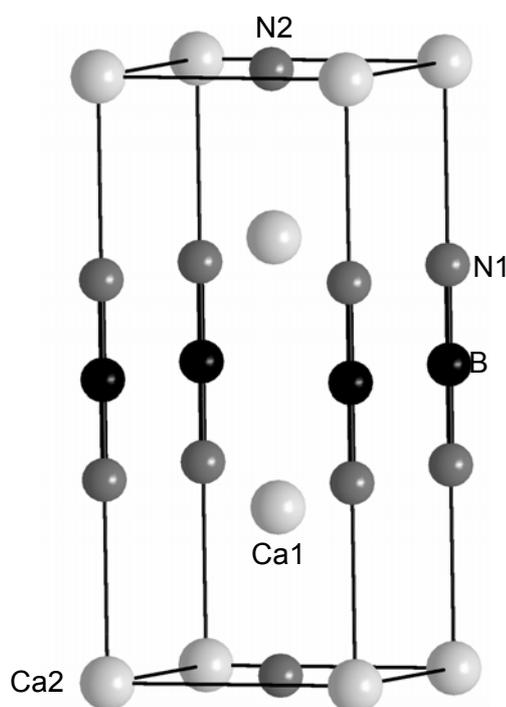


Die Struktur von Ca₃(BN₂)N enthält Dinitridoborat- und Nitridionen und ist topologisch mit der Struktur der Hochdruckmodifikation von Mg₃(BN₂)N (*H*) [42] identisch (**Abb. 6** und **7**). Trotz einander entsprechender Atomlagen kristallisiert Ca₃(BN₂)N tetragonal (P4/mmm) und Mg₃(BN₂)N (*H*) orthorhombisch (Pmmm). Bisher bleibt unklar, weshalb für die Hochdruckmodifikation von Mg₃(BN₂)N (*H*) eine Abweichung von der tetragonalen Symmetrie beobachtet wird. In **Tabelle 6** sind die Gitterkonstanten von Ca₃(BN₂)N und Mg₃(BN₂) (*H*) wiedergegeben.

Tabelle 6: Ausgewählte Strukturdaten von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ und $\text{Mg}_3(\text{BN}_2)$ (*H*).

$\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$	$\text{Mg}_3(\text{BN}_2)$ (<i>H</i>)
Raumgruppe: P 4/mmm (Nr. 123)	Raumgruppe: Pmmm (Nr. 47)
$a = b = 354,94(1)$ pm $c = 821,36(3)$ pm	$a = 309,33(2)$ pm $b = 313,36(2)$ pm $c = 770,05(5)$ pm

Die Tatsache, dass $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ unter Normaldruckbedingungen gebildet wird und strukturell der Hochdruck-Modifikation von $\text{Mg}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ (*H*) entspricht, steht mit der Druck-Homologen-Regel im Einklang, nach der die Transformationsdrücke in einer homologen Reihe mit steigender Atomnummer (bzw. steigendem Atomradius) fallen.

**Abb. 6:** Elementarzelle von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$.

Die Struktur von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ enthält linear gebaute $(\text{BN}_2)^{3-}$ -Ionen mit B–N-Abständen, die mit 135,2(4) pm als Doppelbindungen angesehen werden können. Ähnliche Abstände wurden für Dinitridoborationen in den Strukturen von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ (135,0(4) pm), $\text{Ca}_2(\text{BN}_2)\text{Cl}$ (134,6(5) und 132,4(5) pm), Li_3BN_2 (133,9(2) pm) und Na_3BN_2 (134,5(6)

pm) berichtet [21, 19, 16, 31]. Der B–N-Abstand in der Struktur von $\text{Mg}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ beträgt 136,5(3) pm und ist in der Hochdruck-Modifikation auf 133,8(4) pm verkürzt [42]. Aufgrund ihrer Austauschbarkeit gegenüber Nitrid kann die BN_2^{3-} -Einheit als Pseudo-Nitrid betrachtet werden.

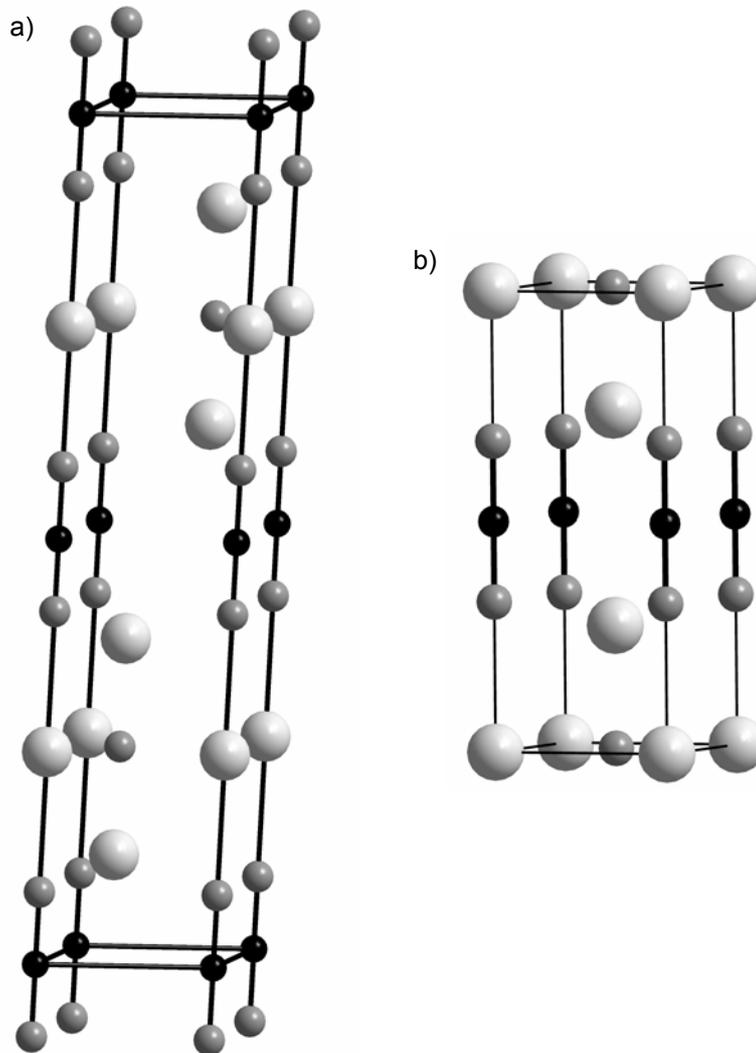


Abb. 7: Elementarzellen von

a) Mg_3BN_3 (L) in $P6_3/mmc$ (Nr. 194) mit $a = 354,453(4)$ pm und $c = 1603,54(3)$ pm und

b) Mg_3BN_3 (H) in $Pmmm$ (Nr. 47) mit $a = 309,33(2)$ pm, $b = 313,36(2)$ pm und $c = 770,05(5)$ pm.

(Magnesium hellgrau, Bor schwarz und Stickstoff dunkelgrau)

Dinitridoborationen sind sowohl in der Struktur von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ als auch in der Struktur von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ in charakteristischer Weise von Calciumionen umgeben. Die Stickstoffatome der BN_2 -Einheit sind quadratisch pyramidal von jeweils fünf Calciumionen

überdacht. Dadurch sind die Stickstoffatome unter Einbeziehung des Boratoms verzerrt oktaedrisch umgeben (**Abb. 8**).

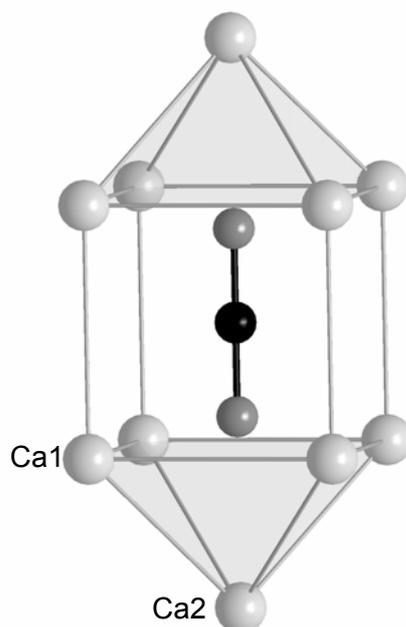


Abb. 8: Umgebung des BN_2^{3-} -Ions in $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$.

Dabei liegen die Stickstoffatome etwa 47 pm unterhalb der aus Calciumionen gebildeten quadratischen Flächen. Die Ca–N-Abstände betragen 1 x 275,5(4) pm für das Calciumion der Pyramidenspitze und 4 x 255,4(7) pm für die Calciumionen der Pyramidenbasis (**Tabelle 7**). Wegen des kleineren Magnesiumions werden in der Struktur von $\text{Mg}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ (*H*) kürzere Mg–N-Abstände mit 1 x 251,2(4) und 4 x 224,8(1) pm beobachtet.

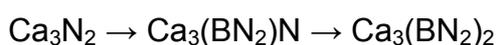
Das Nitridion hat in $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ eine längs der tetragonalen Achse gestauchte oktaedrische Umgebung von Calciumionen (2 x 228,1(1), 4 x 250,0(1) pm), entsprechend ist in $\text{Mg}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ (*H*) die oktaedrische Umgebung des Nitridions mit Magnesiumionen verzerrt (2x 205,6(2), 4x 220,2(0) pm).

Tabelle 7: Ausgewählte Abstände (in pm) in $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ und $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ [21].

$\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$			$\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$		
B1-N1	135,2(4)	(x2)	B1-N1	131,7(4)	(x2)
N1-Ca1	255,4(7)	(x4)	N1-Ca1	234,4(4)	(x6)
N1-Ca2	275,5(4)	(x1)	N1-Ca2	263,94(8)	(x6)
N2-Ca1	228,1(1)	(x2)			
N2-Ca2	250,0(1)	(x4)			
Ca1-Ca1	365,1(2)	(x1)			
Ca1-Ca2	339,2(8)	(x4)	Ca1-Ca2	317,07(8)	(x8)
Ca2-Ca2	354,4(1)	(x4)	Ca2-Ca2	366,12(2)	(x6)

$\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ kann als ein fehlendes Glied in der Reihe Ca_3N_2 , $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$, $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ betrachtet werden. Die Nitridoborate entstehen formal durch sukzessiven Einbau von BN in Ca_3N_2 , wobei eine stufenweise Zunahme des Zellvolumens/Formeleinheit (V/Z) um ca. $9,1 \text{ \AA}^3$ und $28,7 \text{ \AA}^3$ registriert wird (s. **Abb. 9**). Dies entspricht etwa dem halben und dem 1,5-fachen Platzbedarf, den ein BN-Fragment in der hexagonalen BN-Struktur (18 \AA^3) einnimmt (12 \AA^3 im kubischen BN). Die jeweiligen Volumenzunahmen betragen ca. 12 \AA^3 beim Übergang $\alpha\text{-Li}_3\text{N} \rightarrow \alpha\text{-Li}_3(\text{BN}_2)$ und $25,5 \text{ \AA}^3$ beim Übergang $\text{Mg}_3\text{N}_2 \rightarrow \text{Mg}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ (oder $12,8 \text{ \AA}^3$ nach $\text{Mg}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ (H)).

Der nichtlineare Anstieg des Volumens bei der sukzessiven Reaktion von Ca_3N_2 mit h-BN in der Reihe



deutet in seinem Verhalten die Präsenz von



Die Verbindungen $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_x\text{N}_{2-x}$ mit $x = 0, 1, 2$ könnten für die Wirkungsweise von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ als Flux-Katalysator bei der Herstellung von kubischem BN von Bedeutung sein. Da von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ keine Hochdruckmodifikation bekannt ist, könnte man sich vorstellen, dass BN unter Druck quasi „herausgepresst“ wird und sich unter „doppeltem“ Dichtegewinn $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ ($\rho = 2,777 \text{ g/cm}^3$) und c-BN ($\rho = 3,45 \text{ g/cm}^3$) bilden (vgl. $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ mit $\rho = 2,513 \text{ g/cm}^3$ und h-BN mit $\rho = 2,29 \text{ g/cm}^3$):

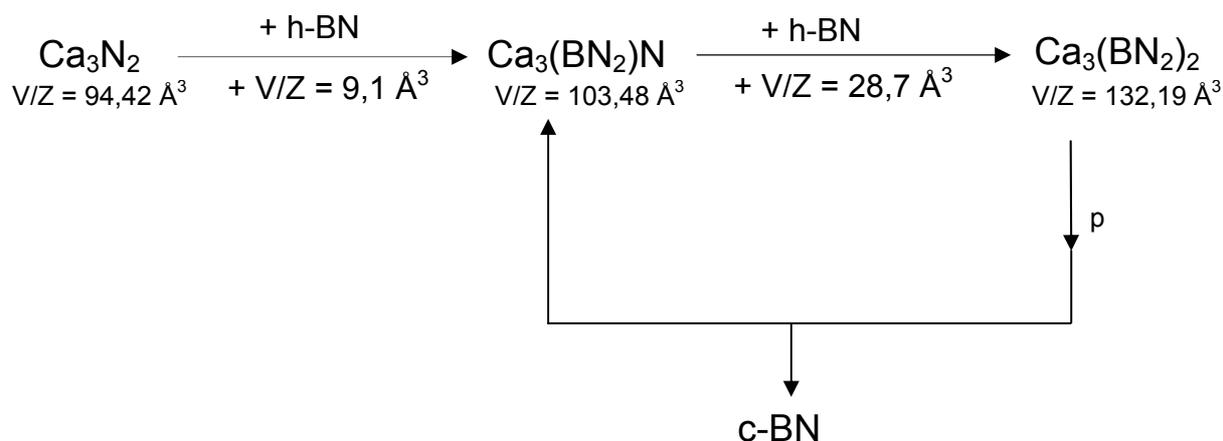


Abb. 9: Zunahme des Zellvolumens pro Formeleinheit (V/Z) in der Reihe $\text{Ca}_3\text{N}_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N} \rightarrow \text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$

Es wäre jedoch auch möglich, dass sehr wohl eine Hochdruckmodifikation von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ existiert. Sato et al. zeigen Diffraktogramme verschiedener Zonen ihrer Hochdruckexperimente mit BN und $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ [7]. Bei näherer Betrachtung des Diffraktogramms der Zone, die das eingesetzte $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ enthält, fallen diverse Reflexe auf, die nicht mit den eingesetzten Verbindungen oder aus ihnen entstandenen Produkten (c-BN) erklärt werden können. Diese Reflexe gehören auch nicht zu $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$, Ca_3N_2 , Ca_2N oder CaB_6 .

Durchgeführte Druckversuche (Voggenreiter 1000T, Walker Modul, 15 GPa, 2000 K; LMU München) mit $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ ergaben jedoch keine Hinweise auf eine neue Hochdruckphase beziehungsweise die Bildung von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$. Bei einer Temperatur von 1100 °C und einem Druck von 35 kbar tritt zunehmend Druckamorphisierung auf, das heißt nach dem Druck- und Heizvorgang und anschließender Abkühlung und Dekompression wurde die Probe zunehmend röntgenamorph (s.a. **Abb. 10**).

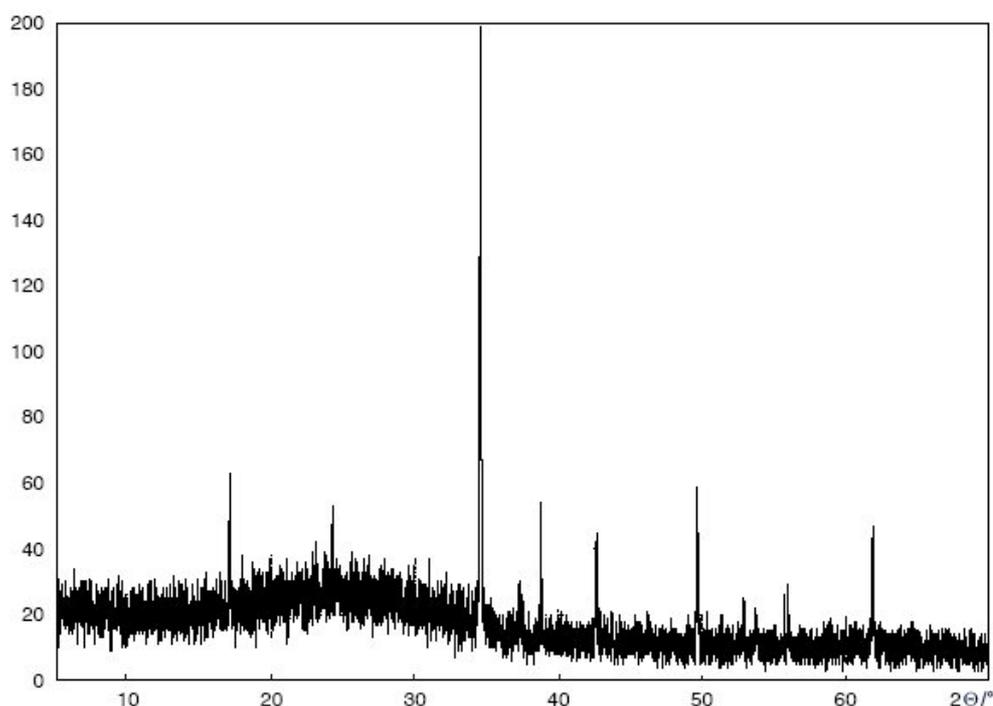


Abb. 10: Pulverdiffraktogramm mit den Reflexlagen von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ nach dem Druckversuch.

Zur Darstellung von Ca_6BN_5 (bzw. $\text{Ca}_6(\text{BN}_2)\text{N}_3$) und weiteren Nitridoboraten mit unterschiedlichem Nitridgehalt wie z.B. $\text{Ca}_6(\text{BN}_2)_3\text{N}$, $\text{Ca}_9(\text{BN}_2)_5\text{N}$ oder $\text{Ca}_9(\text{BN}_2)_2\text{N}_4$ wurden Ca_3N_2 und BN im entsprechenden molaren Verhältnis zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeiten variierten zwischen einem und zehn Tagen, die Reaktionstemperaturen zwischen 800 und 1200°C.

Die verschiedenen Zusammensetzungen von Ca_3N_2 und BN führten jedoch stets zu Produktgemischen der bekannten Verbindungen Ca_3N_2 , $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ und $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$, die durch Pulverdiffraktometrie identifiziert werden konnten. Für die von Kullinich et al. beschriebene Verbindung der Zusammensetzung Ca_6BN_5 gab es bei den durchgeführten Reaktionen keine Hinweise.

Vergleicht man die veröffentlichten Daten von Ca_6BN_5 mit denen von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$, so fällt auf, dass die a-Gitterkonstante nahezu identisch mit der c-Gitterkonstante in $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ ist und die c-Gitterkonstante von Ca_6BN_5 die dreifache Länge der a-Gitterkonstante in $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ besitzt (vgl. **Tabelle 8**). Es wäre denkbar, dass es sich bei "Ca₆BN₅" um eine nicht korrekt indizierte Aufnahme von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ handelte, bei der eventuell zusätzliche Reflexe unbekannter Fremdphasen hinzugenommen wurden. Die eigenen Untersuchungen lassen jedenfalls an der Existenz eines Ca_6BN_5 zweifeln.

Tabelle 8: Vergleich der Strukturdaten von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ und Ca_6BN_5 [44].

	$\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$	Ca_6BN_5	
Kristallsystem:	tetragonal	orthorhombisch	
Raumgruppe:	P4/mmm	-	
Gitterkonstanten	a = b = 354,94(1) pm c = 821,36(3) pm	a = 821,0(3) pm b = 921,7(4) pm c = 1056,7(5) pm	(\approx c von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$) (\approx 3a von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$)

Parallel zu den Untersuchungen im System $\text{Ca}_3\text{N}_2\text{-BN}$ wurden die Versuche zu homologen Strontium- und Bariumverbindungen durchgeführt. Diese führten stets zu den bekannten Verbindungen $\text{Sr}_3(\text{BN}_2)_2$ und zu der orthorhombischen Modifikation von $\text{Ba}_3(\text{BN}_2)_2$. In den nach den Reaktionen aufgenommenen Pulverdiffraktogramme zeigten sich keine unbekannt Reflexe, die auf neue Verbindungen schließen ließen.

C.3 β - $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ – die Tieftemperaturmodifikation von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$

Bisher konnte die Struktur von β - $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ nicht geklärt werden. Die Existenz von β - $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ wurde bereits in der Literatur diskutiert und es wurde vermutet, dass es sich bei β - $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ und α - $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ um die jeweilige Tief- bzw. Hochtemperaturphase handeln könnte [24]. Bei den Synthesen zu Nitridoboratnitriden im System Ca_3N_2 -BN traten in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen ebenfalls immer wieder beide Modifikationen auf. Daraus ergab sich das Ziel die Struktur von β - $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ und damit die strukturellen und präparativen Zusammenhänge beider Modifikationen zu klären (s.a. **Kapitel C.4**).

C.3.1 Experimentelles

Als Edukte wurden 222,3 mg Ca_3N_2 (98%) und 74,4 mg hexagonales BN (99,5%, beide von Johnson Matthey, Karlsruhe) im molaren Verhältnis 1:2 in Kupferampullen zur Reaktion gebracht (vgl. RG 1). Die Edukte wurden unter Schutzgas miteinander vermengt und in eine Kupferampulle eingeschweißt, diese wurde zum Schutz vor Oxidation in eine Quarzglas-Ampulle eingeschmolzen.

β - $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ wurde nach einer Reaktionszeit von 40 °h bei 950 °C als weißes Pulver erhalten. Langsames Abkühlen (Abkühlrate ≤ 20 K/min) des Reaktionsgemisches führt zu β - $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$, Abschrecken (Abkühlrate ≥ 30 K/min) ergibt dagegen α - $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ [32]. Wie $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ zersetzt sich $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ an Luft unter Bildung von NH_3 .

C.3.1 Röntgenographische Untersuchung

Von β - $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ wurde ein Pulverdiffraktogramm im Winkelbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$, bei einer Aufnahmezeit von 8,75 Stunden in Transmission aufgenommen. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm EXPO [66], die anschließende Strukturverfeinerung nach der Rietveld-Methode mit dem Programm FullProf [67] (**Abb. 11**). Neben β - $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ traten stets α - $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$, BN und CaO als Nebenprodukte auf. Anhand der systematischen Auslöschungen konnte auf die möglichen Raumgruppen Cmma (Nr. 67), Cmcm (Nr. 63) und Cmca (Nr. 64) geschlossen werden. Der von der Raumgruppe $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ zu der Raumgruppe Cmca führende Symmetrieabbau ergab für

die daraus folgenden Gitterkonstanten eine gute Übereinstimmung mit den aus der Indizierung erhaltenen. Die Strukturlösung und Strukturverfeinerung wurde danach in dieser Raumgruppe durchgeführt. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung sind in den **Tabellen 9** und **10** angegeben.

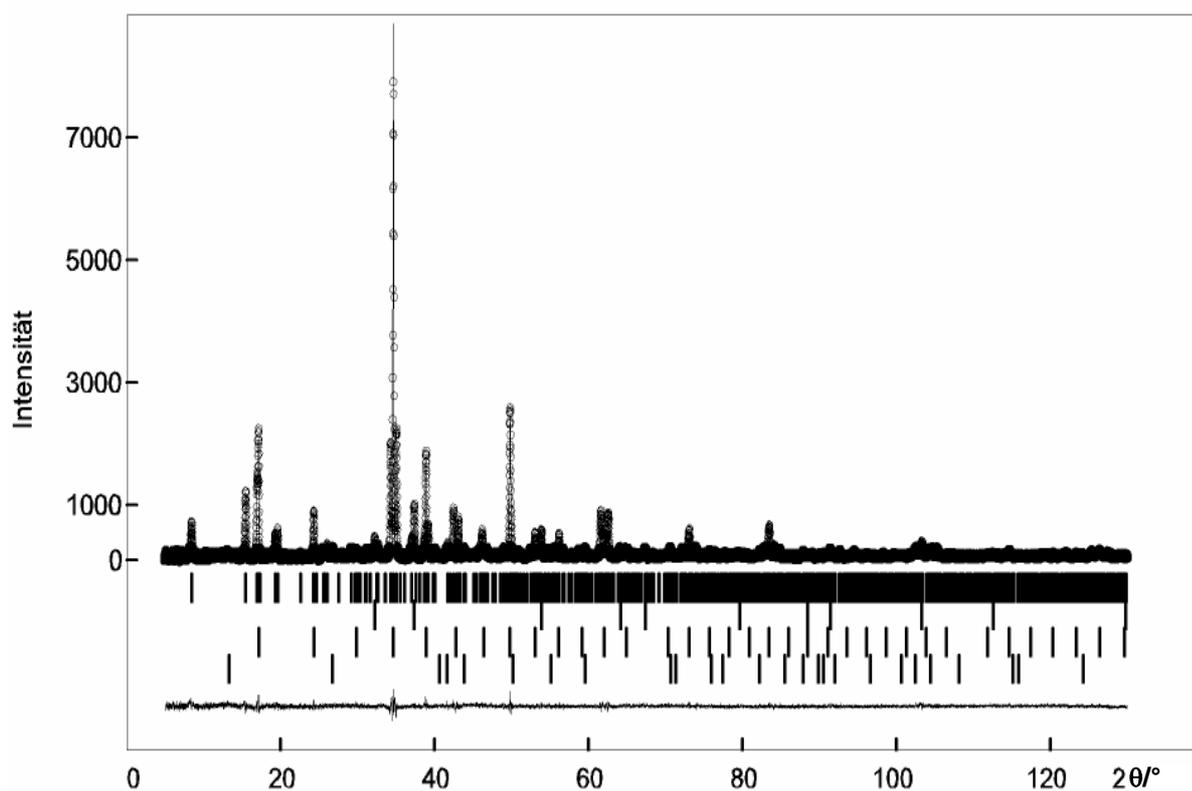


Abb. 11: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\beta\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ mit Reflexlagen und Differenzkurven nach der Rietveld-Verfeinerung (Bragg-Positionen von oben nach unten für $\beta\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$, CaO, $\alpha\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ und BN).

Tabelle 9: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung

Summenformel	$\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$
Z	12
Molmasse	173,07 g/mol
Temperatur	298 K
Wellenlänge	154,060 pm
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe:	Cmca (64)
Gitterkonstanten (pm):	a = 1024,18(2), b = 732,43(2), c = 2091,60(4)
Winkelbereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$
Zahl der unabhängigen Reflexe	238
Zahl der verfeinerten Strukturparameter	36
R_{Bragg}	7,14 %
R_{wp}	9,05 %
R_{p}	6,78 %
χ^2	1,85

Tabelle 10: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	B_{iso} (in $\text{pm}^2 \cdot 10^4$)
Ca1	8f	1/2	0,0303(8)	0,7539(2)	0,9(1)
Ca2	8f	0	0,2588(6)	0,8773(4)	0,62(9)
Ca3	16g	0,7455(2)	0,5200(5)	0,8775(1)	1,21(8)
Ca4	4b	0	1/2	0	1,2(2)
B1	8e	3/4	0,281(4)	3/4	3,0(8)
B2	8f	1/2	0,263(3)	0,883(1)	0,2(5)
B3	8c	3/4	1/4	0	-0,5(5)
N1	8f	1/2	0,446(2)	0,8554(5)	1,7(4)
N2	16g	0,6774(8)	0,791(1)	0,9482(4)	1,0(3)
N3	16g	0,6575(7)	0,281(1)	0,7043(4)	0,3(2)
N4	8f	1/2	0,085(1)	0,8758(8)	0,5(3)

Die Strukturverfeinerung ergibt zufriedenstellende Ergebnisse (vgl. R-Werte in **Tab. 8**). Die Unregelmäßigkeiten bei den isotropen Auslenkungsparametern der Atome B1 und B3 ergeben sich möglicherweise aufgrund der Nebenphasen und der großen Anzahl verfeinerter Strukturparameter.

C 3.3 Ergebnisse und Diskussion

$\beta\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ kristallisiert in der Raumgruppe Cmca (Nr. 64), welche sich aus der Raumgruppe $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ (Nr. 229) durch eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung herleiten lässt [68].

Die Gitterkonstanten stehen zu denen von $\alpha\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ im Verhältnis $a_\beta \approx a_\alpha \cdot \sqrt{2}$ ($1024,18(2) \text{ pm} \approx 732,24(3) \text{ pm} \cdot \sqrt{2}$), $b_\beta \approx a_\alpha$ ($732,43(2) \approx 732,24(3) \text{ pm}$) und $c_\beta \approx a_\alpha \cdot 2 \cdot \sqrt{2}$ ($2091,60(4) \text{ pm} \approx 732,24(3) \cdot 2 \cdot \sqrt{2} \text{ pm}$).

Vergleicht man die Volumina der jeweiligen Elementarzellen, ergeben sich nahezu identische Volumina pro Formeleinheit ($V/Z(\alpha\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2) = 130,869(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ und $V/Z(\beta\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2) = 130,749(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$).

Die strukturelle Verwandtschaft beider Phasen kann anhand eines Bärnighausen-Stammbaumes nachvollzogen werden. **Abb. 12** veranschaulicht die Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen den Raumgruppen von $\alpha\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$) und $\beta\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ (Cmca).

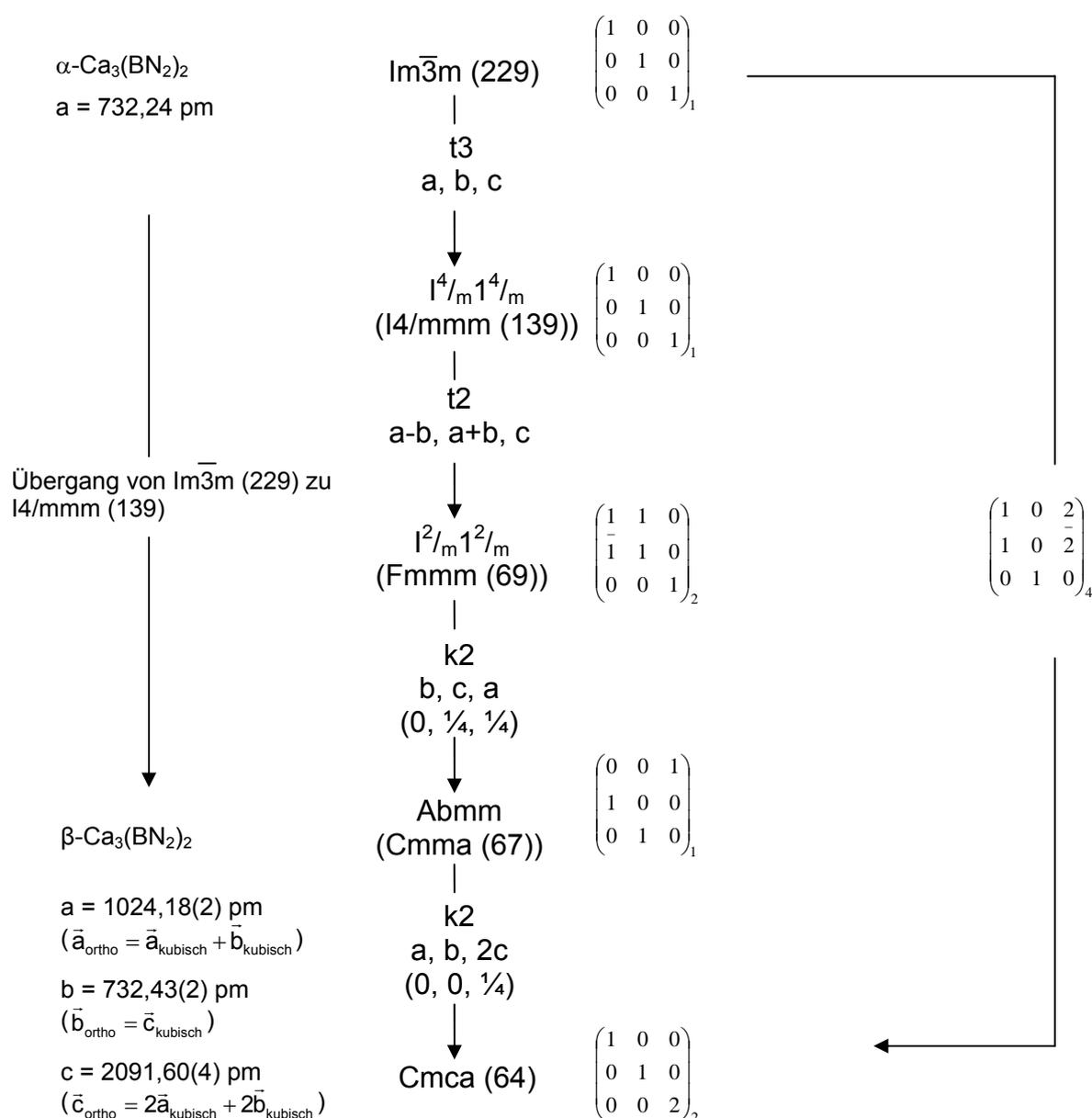


Abb. 12: Stammbaum für den Übergang von $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ (Nr. 229) nach Cmca (Nr. 64).

Neben der Angabe über die Art des Übergangs ist die Transformationsmatrix der jeweiligen Basisvektoren für jeden einzelnen Transformationsschritt von der kubischen Zelle zu den Vektoren der orthorhombischen Zelle angegeben. Der Symmetrieabbau ist durch jeweils zwei translationengleiche und zwei klassengleiche Übergänge gekennzeichnet. Die beiden translationengleichen Übergänge von $Im\bar{3}m$ zu $I4/mmm$ und weiter zu $Fmmm$ bilden auch die Erklärung für das Ausbleiben von Einkristallen. Durch die damit verbundene zweimalige Zwillingsbildung wird deren Entstehung verhindert.

Maßgebend für eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung ist eine lückenlose Überführung in die jeweilige maximale Untergruppe. Es muss möglich sein, genau zu verfolgen, wie sich die besetzten Punktlagen von der Raumgruppe zur Untergruppe entwickeln [69]. Das heißt, dass sich die bei der Strukturverfeinerung gefundenen 12 Atomlagen von Ca, B und N in $\beta\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ auf die vier Atomlagen in $\alpha\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ zurückführen lassen bzw. sich aus diesen vier ergeben müssen. Diese "Aufspaltung" von vier auf zwölf Atomlagen wurde mit dem Programm PowderCell [70] nachvollzogen und soll für die Calciumpositionen kurz skizziert werden. Die vollständige Darstellung aller Atompositionen beim Übergang zu der jeweiligen Untergruppe gibt **Abb. 13** wieder.

Die ursprünglichen zwei Ca-Lagen der kubischen Phase, die 2a-Lage (0,0,0) und die 8c-Lage ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), werden durch den Übergang in die orthorhombische Modifikation zu fünf unterscheidbaren Lagen. Die 2a-Lage geht in eine 8f-Lage über, die 8c-Lage wird durch die 4a-, 4b-, 8f- und 16g-Lage beschrieben.

Die insgesamt 10 Kationpositionen in $\alpha\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ werden von 9 Ionen besetzt (2a-Lage und die zu $\frac{7}{8}$ besetzte 8c-Lage), sie ergeben in der Elementarzelle von $\beta\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ insgesamt 40 Kationpositionen. Die ursprünglich statistische Besetzung in der α -Modifikation ordnet in der β -Modifikation aus, wobei die 4a-Lage unbesetzt bleibt. Somit sind 36 der 40 Ca-Positionen besetzt ($Z = 12$ in $\beta\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$).

	Name	Wyck.-Pos.	Punktsymmetrie	x	y	z	Bes.-F.
$Im\bar{3}m$ (229)	Ca	2a	$m\bar{3}m$	0	0	0	1
	Ca	8c	$\bar{3}m$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{7}{8}$
	B	6b	$4/m\bar{m}m$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1
	N	12e	$4m\bar{m}m$	x	0	0	1
 t3 a, b, c							
$I^4/m\bar{1}^4/m$ ($I4/m\bar{m}m$ (139))	Ca	2a	$4/m\bar{m}m$	0	0	0	
	Ca	8c	$\bar{2}/m$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	
	B	2b	$4/m\bar{m}m$	0	0	$\frac{1}{2}$	
	B	4c	$m\bar{m}m$	0	$\frac{1}{2}$	0	
	N	4e	$4m\bar{m}m$	0	0	z	
 t 2 a-b, a+b, c							
$I^2/m\bar{1}^2/m$ ($Fm\bar{m}m$ (69))	Ca	4a	$m\bar{m}m$	0	0	0	
	Ca	8c	$2/m\bar{m}m$	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	
	Ca	8d	$\bar{2}/m$	$\frac{1}{4}$	0	$\frac{1}{4}$	
	B	4b	$m\bar{m}m$	0	0	$\frac{1}{2}$	
	B	8e	$\bar{2}/m$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	
	N	8i	$m\bar{m}2$	0	0	z	
 k 2 b, c, a (0, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$)							
Abmm ($Cmma$ (67))	Ca	4c	$2/m\bar{m}m$	0	0	0	
	Ca	4d	$2/m\bar{m}m$	0	0	$\frac{1}{2}$	
	Ca	4g	$m\bar{m}2$	0	$\frac{1}{4}$	z	
	Ca	8l	$\bar{2}$	$\frac{1}{4}$	0	z	
	B	4e	$\bar{2}/m$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	
	B	4f	$\bar{2}/m$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	
	B	4g	$m\bar{m}2$	0	$\frac{1}{4}$	z	
	N	8m	$m\bar{m}m$	0	y	z	
 k 2 a, b, 2c (0, 0, $\frac{1}{4}$)							
Cmca (64)	Ca	4a	$2/m\bar{m}m$	0	0	0	0
	Ca	4b	$2/m\bar{m}m$	$\frac{1}{2}$	0	0	1
	Ca	8f	$m\bar{m}m$	0	y (0,46973)	z (0,24607)	1
	Ca	8f	$m\bar{m}m$	0	y (0,74124)	z (0,12266)	1
	Ca	16g	1	x (0,74553)	y (0,52001)	z (0,87754)	1
	B	8c	1	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	1
	B	8e	$\bar{2}$	$\frac{1}{4}$	y (0,71902)	$\frac{1}{4}$	1
	B	8f	$m\bar{m}m$	0	y (0,23731)	z (0,11692)	1
	N	8f	$m\bar{m}m$	0	y (0,05395)	z (0,14462)	1
	N	8f	$m\bar{m}m$	0	y (0,41488)	z (0,12422)	1
	N	16g	1	x (0,67735)	y (0,79116)	z (0,94818)	1
	N	16g	1	x (0,65752)	y (0,28115)	z (0,70427)	1

Abb. 13: Aufspaltung der einzelnen Atompositionen beim Übergang von α - $Ca_3(BN_2)_2$, RG $Im\bar{3}m$ (Nr. 229) nach β - $Ca_3(BN_2)_2$, RG $Cmca$ (Nr. 64).

Die Ausordnung der Ionen auf der unterbesetzten 8c-Lage führt somit zu der Struktur von $\beta\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$. In **Abb. 14** ist das Ca-Gitter von $\beta\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$, abgeleitet von $\alpha\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ (vgl. auch **Abb. 3**), dargestellt. Entsprechend des Übergangs von $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ (Nr. 229) nach Cmca (Nr. 64) liegt der Ursprung der orthorhombischen Zelle auf der $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ -Position der kubischen Modifikation. Die unbesetzte 4a-Lage im Zellursprung der Struktur von $\beta\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ ist durch weiße Kreise gekennzeichnet.

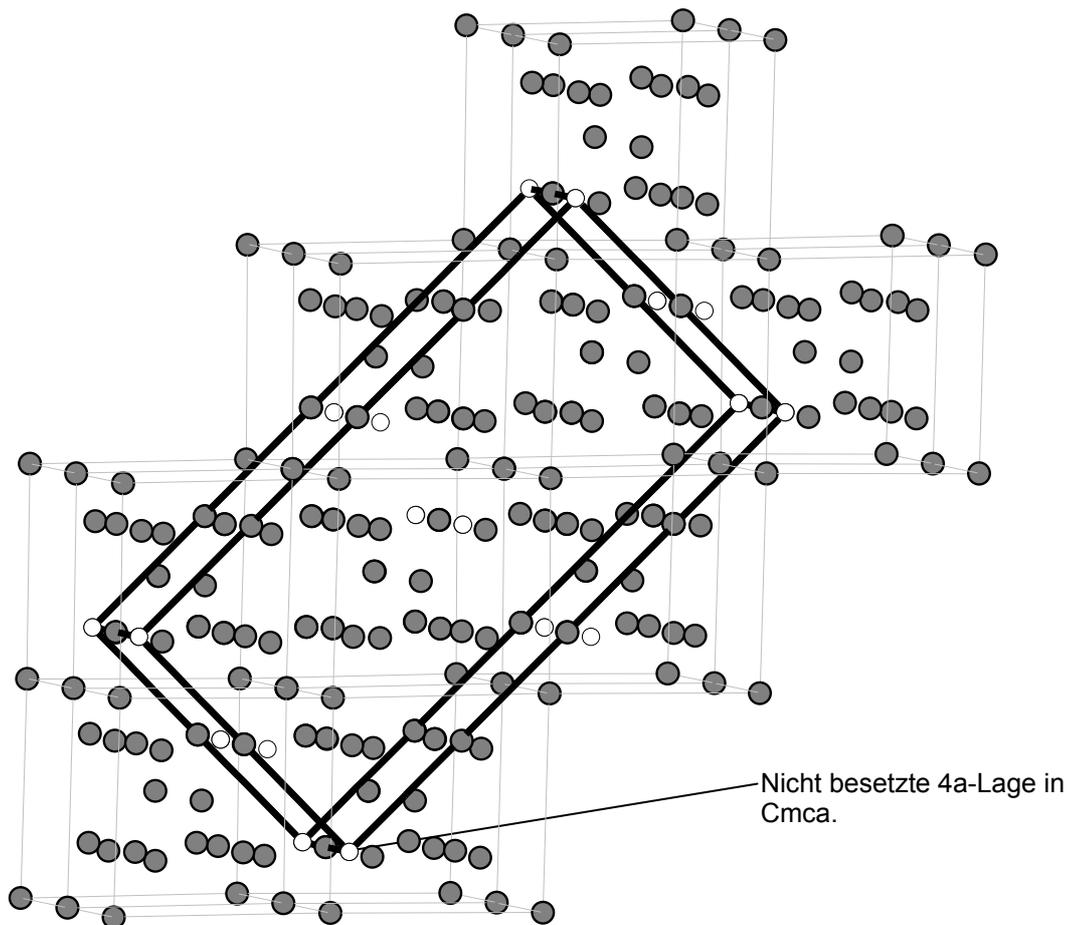


Abb. 14: Ca-Teilgitter von $\beta\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$, abgeleitet von $\alpha\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ (grau); die unbesetzte 4a-Lage ist durch die weißen Kugeln dargestellt. Die Elementarzelle von $\beta\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ ist schwarz gezeichnet.

Ein Vergleich der beiden Diffraktogramme von α -Ca₃(BN₂)₂ und β -Ca₃(BN₂)₂ zeigt als charakteristisches Merkmal die "Aufspaltung" des (220)-Reflexes von α -Ca₃(BN₂)₂ in drei Reflexe von β -Ca₃(BN₂)₂:

An der Stelle des (220)-Reflexes der kubischen Struktur, erscheint der (224)-Reflex der orthorhombischen Phase, der von dem (008)- und dem (400)-Reflex flankiert wird (vgl. **Abb. 15**).

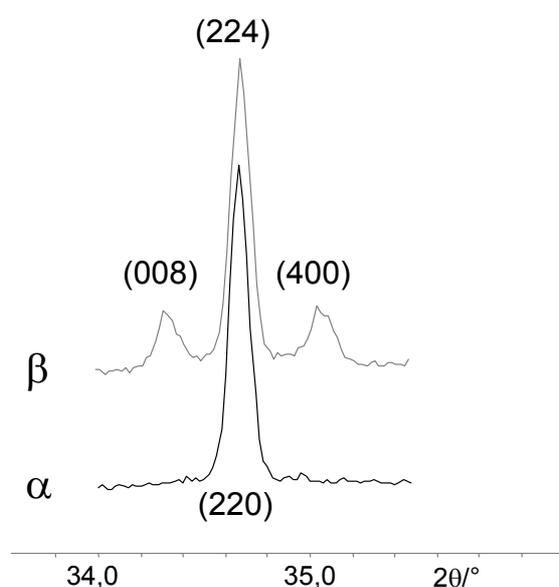


Abb. 15: Pulverdiffraktogramme von α -Ca₃(BN₂)₂ (unten) und β -Ca₃(BN₂)₂ (oben) mit charakteristischen Reflexen der jeweiligen Modifikationen.

Aufgrund der Symmetrie im kubischen Kristallsystem ergeben die möglichen (hkl)-Kombinationen aus 2, 2 und 0 bei der verwendeten Aufnahmetechnik nur einen Reflex. Beim Übergang zu der orthorhombischen Modifikation ergeben diese Netzebenen die beobachteten (008)-, (224)- und (004)-Reflexe. In **Abb. 16** ist diese "Aufspaltung" anhand von drei Ebenen veranschaulicht.

Zusammenhang zwischen der kubischen und der orthorhombische Elementarzelle

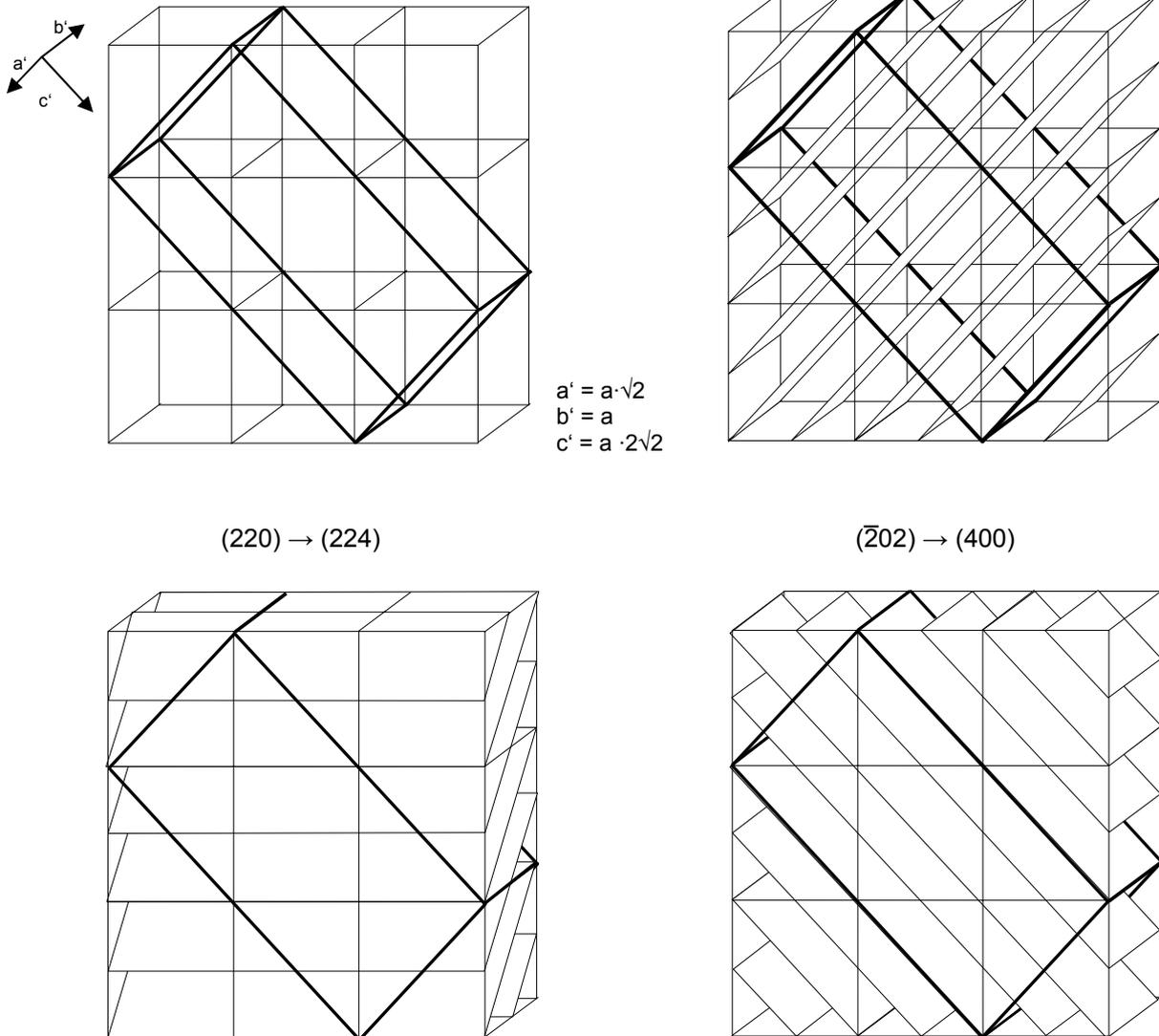


Abb. 16: Beispiele für die Transformation verschiedener (220)-Ebenen in $\alpha\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ in die "charakteristischen" (008)-, (224)- und (400)-Netzebenen in $\beta\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$.

Anhand der Anzahl der möglichen Aufspaltungen aller $\{2, 2, 0\}$ -Kombinationen kann das zu erwartende Intensitätsverhältnis der (008)-, (224)- und (400)-Reflexe abgeschätzt werden (s. **Abb. 17**) [71].

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{l} (202) \\ (\bar{2}0\bar{2}) \end{array} \rightarrow (008) & \begin{array}{l} (022) \\ (0\bar{2}\bar{2}) \end{array} \rightarrow (2\bar{2}4) & \begin{array}{l} (02\bar{2}) \\ (0\bar{2}2) \end{array} \rightarrow (22\bar{4}) \\
 \\
 \begin{array}{l} (\bar{2}02) \\ (20\bar{2}) \end{array} \rightarrow (400) & \begin{array}{l} (220) \\ (\bar{2}\bar{2}0) \end{array} \rightarrow (224) & \begin{array}{l} (2\bar{2}0) \\ (\bar{2}20) \end{array} \rightarrow (\bar{2}24)
 \end{array}$$

Abb. 17: Transformation aller kubischen (220)-Ebenen in der orthorhombischen Zelle. Aus der Flächenhäufigkeit lässt sich für die Intensität der Reflexe von (008), (224) und (400) ein Intensitätsverhältnis von 1:4:1 ableiten

Die aufgenommenen Diffraktogramme entsprechen dieser Überlegung, die Intensitäten der Reflexe (008), (224) und (400) zeigen in etwa ein Verhältnis von 1:4:1 (vgl. **Abb 15**).

Bei dem Übergang zur Raumgruppe $Cmca$ vervielfachen sich neben den Calcium-Lagen auch die Bor- und Stickstoff-Lagen. Dies führt zu drei kristallographisch unterschiedlichen BN_2 -Einheiten. Während es sich bei zweien um "typische" lineare Einheiten mit einem N-B-N-Winkel von 180° und jeweils gleichen B–N-Abständen handelt (134,6(0) pm und 134,9(0) pm), ergab die Verfeinerung für die dritte Einheit eine Abweichung von der Linearität mit einem N-B-N-Winkel von $149,97(1)^\circ$. Darüber hinaus unterscheiden sich die verfeinerten B–N-Abstände um mehr als 10 pm (s. **Abb. 18**).

Betrachtet man die verzerrten Umgebungen der N-Atome der BN_2 -Einheiten durch die Calciumionen (**Abb. 18**), so können diese Besonderheiten der Struktur nachvollzogen bzw. auf die nicht besetzte 4a-Lage zurückgeführt werden.

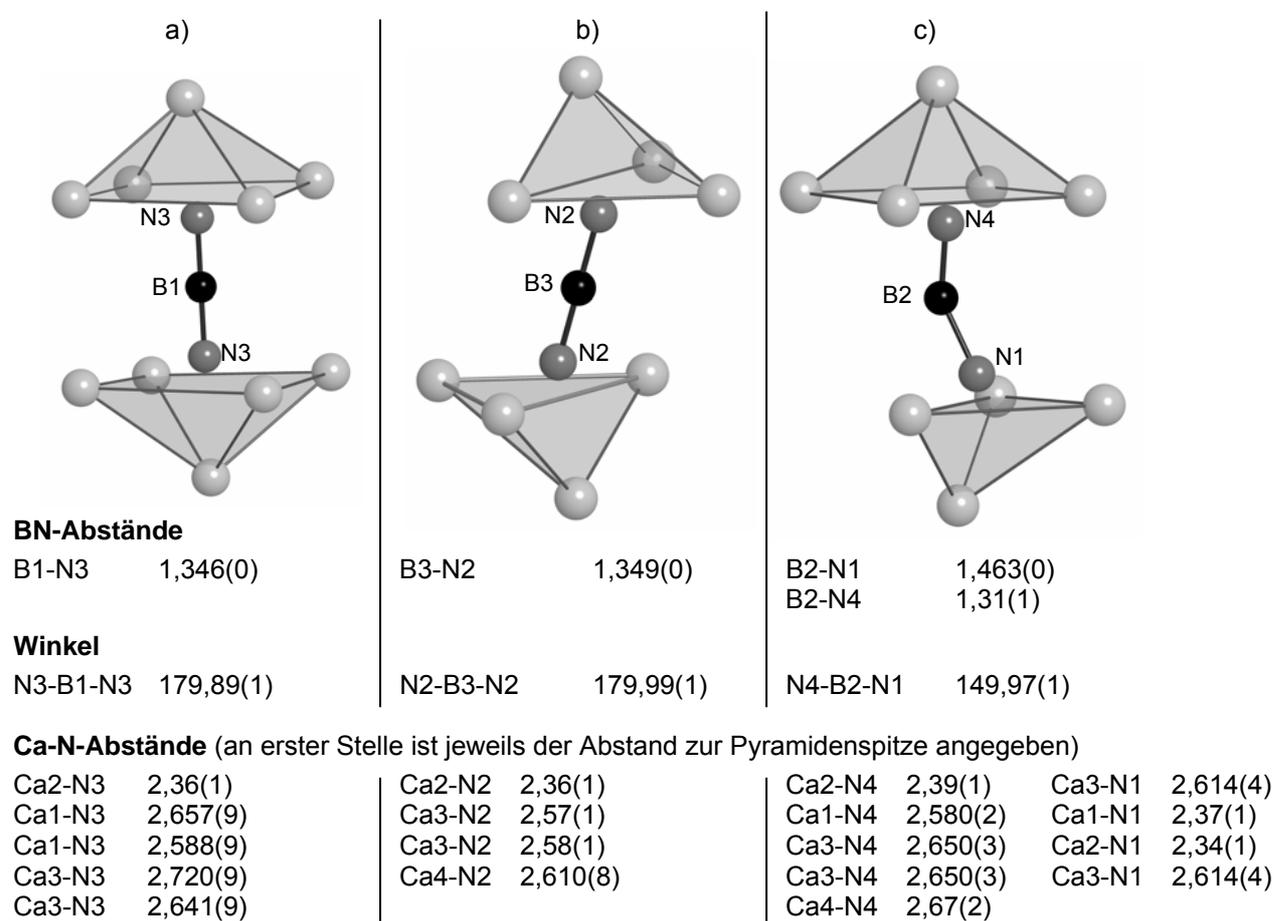


Abb. 18: Umgebungen der $(\text{BN}_2)^{3-}$ -Ionen unter Angabe der Abstände (in pm) und Winkel (in $^\circ$).

Aus der unbesetzten 4a-Lage folgen für die Stickstoffatome der BN_2 -Einheiten unterschiedliche Umgebungen mit Calciumionen. Während die N-Atome in N3-B1-N3 von einer verzerrten, quadratische Pyramide umgeben sind ((a) in **Abb. 18**), liegt bei N2-B3-N2 jeweils eine verzerrt tetraedrische Umgebung vor (b). Aufgrund des Fehlens des Ca-Atoms auf der "4a"-Lage kippt die BN_2 -Einheit in Richtung des Schwerpunktes, des von vier Ca-Atomen gebildeten Tetraeders. Die N-Atome der N4-B2-N1 -Einheit (c) sind von verzerrt tetraedrischen und quadratisch-pyramidalen Formationen von Calciumionen umgeben. Wie bei den Nitridoborathalogeniden $\text{Ca}_2(\text{BN}_2)\text{Cl}$ und $\text{Sr}_2(\text{BN}_2)\text{Cl}$ führen die unterschiedlichen Umgebungen zu einer Abweichung von 180° [19]. Diese geometrische Eigenschaft der BN_2 -Einheit könnte

allerdings ebenso auf ein Messartefakt zurückzuführen sein; denkbar wäre eine gekippte Position wie im Fall der N2-B3-N2-Einheit. Ausgehend von einer linearen N4-B2-N1-Einheit und einem auf dem Massenschwerpunkt zwischen den Stickstoffatomen N1 und N4 liegendem Boratom, würde ein B–N-Abstand von 133,9(0) pm resultieren. Eine Strukturverfeinerung, mit dieser "idealen" Lage des Bor-Atoms führt jedoch zu deutlich schlechteren R-Werten.

Das Vorliegen der drei unterschiedlichen BN₂-Einheiten wird durch IR- und Raman-Messungen bestätigt. Die Spektren von α -Ca₃(BN₂)₂ wurden von M. Somer schon ausführlich diskutiert [72]. Die IR- und Raman-Spektren von β -Ca₃(BN₂)₂ zeigen im Vergleich dazu deutliche Aufspaltungen der jeweiligen Banden. Die Zuordnung der einzelnen BN₂-Einheiten zu den einzelnen Schwingungen im IR-Spektrum ist jedoch durch die drei verschiedenen Anionen nicht vollständig möglich. Hingegen lassen sich die im Raman-Spektrum beobachteten Banden bei 1075, 1083 und 1091 cm⁻¹ den total symmetrischen Valenzfrequenzen $\nu_1(\text{B-N})$ der drei BN₂-Einheiten zuordnen [73].

β -Ca₃(BN₂)₂ stellt die geordnete Modifikation von α -Ca₃(BN₂)₂ dar. Die Calciumionen auf der zu 7/8 besetzten 8c-Lage der kubischen Modifikation ordnen beim Übergang in die orthorhombische Modifikation aus. Eine der resultierenden Lagen beim Übergang von Im $\bar{3}m$ nach Cmca bleibt unbesetzt. Wie **Abb. 19** zeigt, bleibt die ursprüngliche kubische Zelle in verzerrter Form in der Elementarzelle von β -Ca₃(BN₂)₂ erkennbar. Die früher geäußerte Vermutung, dass es sich bei β -Ca₃(BN₂)₂ um die Tieftemperaturmodifikation von α -Ca₃(BN₂)₂ mit einer geordneten Struktur handeln könnte [24], wird somit bestätigt.

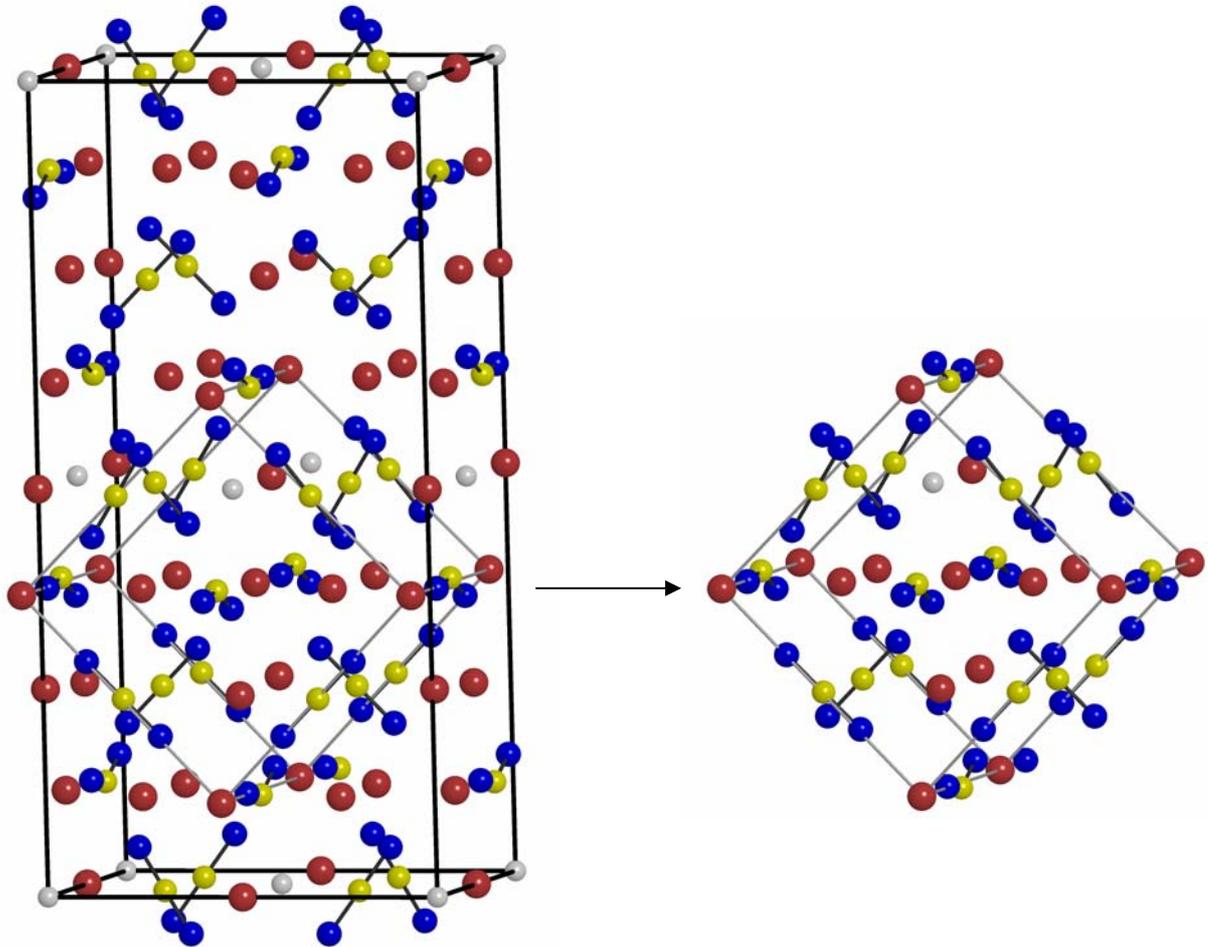


Abb. 19: Elementarzelle von $\beta\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ und Ausschnitt einer „pseudo-kubischen Elementarzelle“.
Calcium ist rot, Bor gelb, Stickstoff blau und die unbesetzte Atomlage weiß gezeichnet.

C.4 Untersuchungen zur Phasenumwandlung im System $M_3(BN_2)_2$, mit $M = Ca, Sr, Ba$ oder Eu

Bei den Verbindungen $M_3(BN_2)_2$ mit $M = Ca, Sr, Ba$ oder Eu wurden jeweils zwei Modifikationen bzw. Strukturen vorgestellt und diskutiert [7, 16, 33, 34]. Im Falle von $Ca_3(BN_2)_2$ führt langsames Abkühlen zur orthorhombischen β -Modifikation, Abschrecken der Probe dagegen zur kubischen α -Modifikation. Bei den anderen Verbindungen ist dagegen nicht bekannt, ob sich die Strukturen durch thermische Behandlung ineinander überführen lassen. In **Tabelle 11** sind ausgewählte Strukturdaten und die wesentlichen Reaktionsbedingungen der genannten Nitridoborate aufgeführt.

Tabelle 11: Ausgewählte Strukturdaten und Synthesebedingungen von $M_3(BN_2)_2$ mit $M = Ca, Sr, Ba$ oder Eu .

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten	Synthesebed.	Lit.
α - $Ca_3(BN_2)_2$	$Im\bar{3}m$	$a = 732,24(3)$ pm	1197 °C, 1 h Abkühlrate > 30 °C/min	[21]
β - $Ca_3(BN_2)_2$	$Cmca$	$a = 1024,18(2)$ pm $b = 732,43(2)$ pm $c = 2091,60(4)$ pm	950 °C, 40 h Abkühlrate < 20 °C/min	[*]
$Sr_3(BN_2)_2$	$Im\bar{3}m$	$a = 765,8(1)$ pm	900 °C, 5 d	[6]
$Sr_3(BN_2)_2$	$Pm\bar{3}m$	$a = 765,5(4)$ pm	800 °C, 20 h	[22, 74]
$Ba_3(BN_2)_2$	$Im\bar{3}m$	$a = 800,44(4)$ pm	927 °C, 4 d	[33]
$Ba_3(BN_2)_2$	$P2_12_12_1$	$a = 424,73(2)$ pm $b = 1105,60(4)$ pm $c = 1475,72(6)$ pm	1027 °C, 3 d	[34]
$Eu_3(BN_2)_2$	$Pm\bar{3}m$	$a = 762,4(1)$	2 h, 1200 °C; 12 h 1000 °C	[48, 74]

[*] Ergebnisse dieser Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Umwandlungstemperaturen der Calciumverbindung genauer untersucht und geprüft, ob es sich bei den unterschiedlichen Strukturen der anderen Verbindungen ebenfalls um Tief- und Hochtemperaturmodifikationen handelt, wie es zum Teil schon vermutet wurde [22].

Analog zur Calciumverbindung sollte es sich demnach bei den kubisch innen-zentrierten Strukturen um die Hochtemperaturmodifikation handeln. Die jeweils andere Struktur wäre die Tieftemperaturmodifikation. Betrachtet man die Besetzungen der einzelnen Lagen in der innen-zentrierten Struktur so ist diese Annahme für

die Calcium, Strontium und Europiumverbindung nachvollziehbar. In der Raumgruppe $Im\bar{3}m$ besetzen die Kationen zwei Lagen, die 2a- und die 8c-Lage. Beide Lagen zusammen ergeben zehn Kationenplätze, von denen nur neun besetzt werden (**Abb. 20 a**). Dabei unterscheiden sich die Strukturen in den Besetzungen dieser Lagen. Während in $Ca_3(BN_2)_2$ die 8c-Lage zu $7/8$ besetzt ist, ist in den Strukturen der Strontium- und Bariumverbindung die 2a-Lage zur Hälfte besetzt (s. **Tabelle 12**). Somit können die homologen Verbindungen $M_3(BN_2)_2$ für $M = Ca, Sr$ oder Ba als $Ca_2[Ca_7\Box](BN_2)_6$, $Sr\Box[Sr_8](BN_2)_6$ und $Ba\Box[Ba_8](BN_2)_6$ beschrieben werden.

Tabelle 12: Atomlagen und Besetzungen in $M_3(BN_2)_2$, mit $M = Ca, Sr$ und Ba , Raumgruppe $Im\bar{3}m$ [22, 6, 33].

Name	Wyck.-Pos.	x	y	z	Besetzungsfaktoren		
					$\alpha-Ca_3(BN_2)_2$	$Sr_3(BN_2)_2$	$Ba_3(BN_2)_2$
M^{2+}	2a	0	0	0	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
M^{2+}	8c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{7}{8}$	1	1
B	6b	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	1	1
N	12e	0,317-0,333	0	0	1	1	1

Von $Eu_3(BN_2)_2$ ist bisher nur eine Kristallstruktur in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ bekannt. Demnach ist für $Eu_3(BN_2)_2$ eine Hochtemperaturmodifikation zu erwarten, die in der Raumgruppe $Im\bar{3}m$ kristallisiert.

Abb. 20 zeigt die unterschiedlichen Besetzungssituationen und wie sich die Ausordnung der statistisch besetzten Lage auf die Struktur auswirkt. Im Falle der Calciumverbindung führt sie zu der zuvor beschriebenen β -Modifikation. Bei der Strontium- und Bariumverbindung ist die 2a-Lage halbbesetzt, es müsste sich demnach eine primitive Struktur in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ ausbilden. Bei der Strontiumverbindung sind diese beiden Modifikationen bereits bekannt [7, 22].

Erst kürzlich wurde von $Ba_3(BN_2)_2$, neben der bekannten kubisch innen-zentrierten, eine weitere orthorhombische Struktur beschrieben [34]. Sie steht strukturell in keiner Beziehung zu den bisher bekannten Nitridoboraten der Erdalkalimetalle und lässt sich nicht durch eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung aus $Im\bar{3}m$ herleiten.

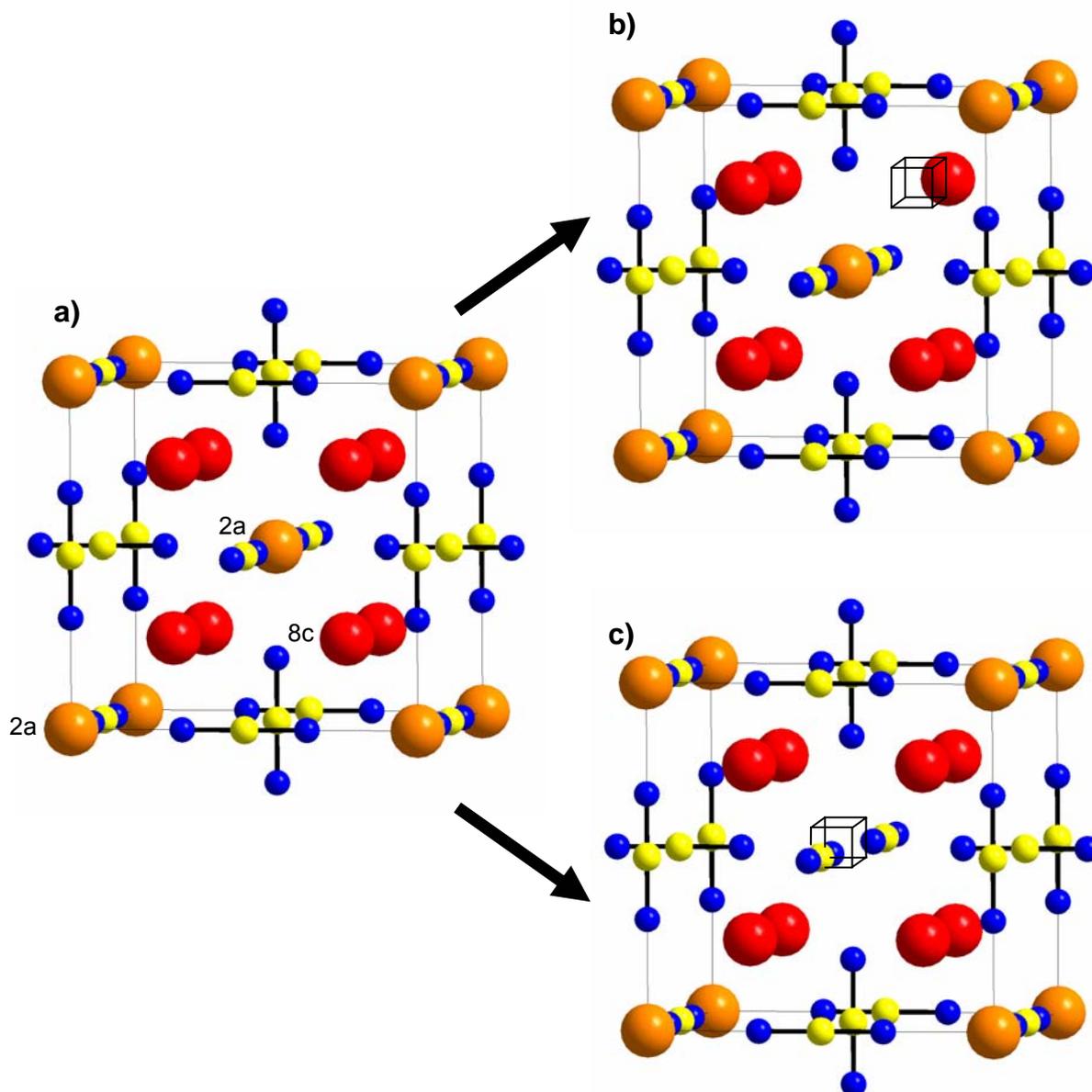


Abb. 20: Elementarzelle von $M_3(BN_2)_2$, $M = Ca, Sr, Ba$; (M-Atome sind orange (2a Lage) bzw. rot (8c Lage), Bor-Atome gelb und Stickstoffatome blau gezeichnet).

- Struktur von α - $M_3(BN_2)_2$, $M = Ca, Sr, Ba$ ($Im\bar{3}m$). In der Ca-Verbindung ist die 8c-Lage (rot) zu $7/8$, und in der Sr- und Ba-Verbindung die 2a-Lage (orange) zu $1/2$ besetzt
- Vereinfachte Elementarzelle von β - $Ca_3(BN_2)_2$ ($Cmca$). Die Ausordnung auf der 8c-Lage führt zur Tieftemperaturmodifikation in der Raumgruppe $Cmca$. Die Leerstelle ist durch einen Würfel gekennzeichnet.
- β - $M_3(BN_2)_2$, $M = Sr, Eu$ ($Pm\bar{3}m$). Die zu erwartende Ausordnung auf der 2a-Lage führt bei der Tieftemperaturmodifikation zu der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$. Die Leerstelle ist durch einen Würfel gekennzeichnet.

C.4.1 Experimentelles

Die Verbindungen für die Untersuchungen zur Phasenumwandlung wurden wie in der Literatur beschrieben dargestellt [6, 22, 32, 33, 34, 48].

Ca₃(BN₂)₂:

Von Ca₃(BN₂)₂ konnten beide Modifikationen entsprechend den in **Kapitel C.3** vorgestellten Reaktionsbedingungen dargestellt werden. α- und β-Ca₃(BN₂)₂ wurden jeweils als weißes bis grünliches Pulver erhalten.

Sr₃(BN₂)₂:

Zur Darstellung von Sr₃(BN₂)₂ wurde Sr (Strem, 99,9 %) zunächst mit N₂ (Messer, 4.6) wie im Anhang (S. 85) beschrieben nitriert und anschließend mit BN (Johnson Matthey, 99,5 %) bei 900 °C für 2 d zur Reaktion gebracht. Sr₃(BN₂)₂ wurde als dunkelbraunes bis schwarzes Pulver erhalten.

Ba₃(BN₂)₂:

Orthorhombische Modifikation:

Ba (Strem, 99,9 %) und BN (Johnson Matthey, 99,5 %) wurden entsprechen **RG 3** bei 1000 °C für 2 d zur Reaktion gebracht. Ba₃(BN₂)₂ wurde als hell- bis dunkelgraues Pulver erhalten.



Kubische Modifikation:

Eine Probe der kubischen Modifikation wurde als dunkelgraues Pulver freundlicherweise von Prof. Dr. M. Somer (Koc Universität, Istanbul) zur Verfügung gestellt.

Eu₃(BN₂)₂:

Eine Probe wurde als dunkelbraunes Pulver ebenfalls von Prof. Dr. M. Somer (Koc Universität Istanbul) zur Verfügung gestellt.

In **Tabelle 12** sind die durch Indizierung mit dem Programm WinXPow [74] erhaltenen Gitterkonstanten der Verbindungen wiedergeben. Die Produkte enthielten stets geringe Mengen von Erdalkalioxiden und Spuren von BN; bei der Darstellung aus dem jeweiligen Erdalkalimetall und BN gemäß **RG 3** das entsprechende Hexaborid. Weiterhin traten in den Pulverdiffraktogrammen von Ba₃(BN₂)₂ und Eu₃(BN₂)₂ je ein

zusätzlicher Reflex auf, der keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden konnte. Der Anhand des Diffraktogramms abgeschätzte Anteil an Nitridoborat betrug ca. 80-90%.

Tabelle 12: Durch Indizierung berechnete Gitterkonstanten von $M_3(BN_2)_2$ mit $M = Ca, Sr, Ba$ oder Eu

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten/pm		
$\alpha\text{-Ca}_3(BN_2)_2$	$Im\bar{3}m$	a = 733,6(2)		
$\beta\text{-Ca}_3(BN_2)_2$	Cmca	a = 1024,18(2)	b = 732,43(2)	c = 2091,60(4)
$Sr_3(BN_2)_2$	$Pm\bar{3}m$	a = 763,7(3)		
$Ba_3(BN_2)_2$ (orth.)	$P2_12_12_1$	a = 1476,6(6)	b = 1103,2(4)	c = 424,4(1)
$Ba_3(BN_2)_2$ (kub.)	$Im\bar{3}m$	a = 800,5(2)		
$Eu_3(BN_2)_2$	$Pm\bar{3}m$	a = 758,7(1)		

C.4.2 Röntgenographische Untersuchungen / Hochtemperaturkapillarenofen

Die Proben wurden in einer Handschuhbox unter Schutzgas in Quarzkapillaren (\varnothing 0,2 mm) eingefüllt und luftdicht verschlossen. Die Kapillaren wurden in einem Hochtemperaturkapillarenofen erhitzt (Modell 0.65.1, STOE, Darmstadt; s. **Abb. 21**) und bei verschiedenen Temperaturen röntgenographisch untersucht.



Abb. 21: Hochtemperaturkapillarenofen.

In den **Abb. 22, 23, 24, und 25** sind die simulierten Diffraktogramme der jeweiligen Phasen dargestellt. Die für die Messungen im Kapillarenofen ausgewählten 2θ -Bereiche und die beobachteten Reflexe sind darin gesondert hervorgehoben. Da bei $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ und $\text{Ba}_3(\text{BN}_2)_2$ jeweils zwei Modifikationen zur Verfügung standen, wurden mit beiden Proben Versuchsreihen durchgeführt.

Die Aufheiz- und Abkühlraten variierten zwischen 10 bis 50 °C/min. Mit einem externen Thermoelement wurde die Temperatur im Innern des Kapillarenofens überprüft und dabei eine Differenz von + 5-10 °C festgestellt. Die in den Abbildungen und Diagrammen angegebenen Temperaturen beziehen sich auf die Anzeige des Ofens.

C.4.3 DTA/DSC-Messungen

Die Differenzial-Thermo-Analysen und DSC-Messungen wurden mit einem Netzsch Simultan-Thermoanalysegerät STA 409 durchgeführt. Die Proben wurden unter Schutzgas in Quarzampullen eingebracht und anschließend unter Vakuum abgeschmolzen (DTA-Messungen). Die DSC-Messungen wurden in Kupferampullen unter ständigem N_2 -Strom durchgeführt. Die Aufheiz- und Abkühlraten konnten gerätebedingt zwischen 2 und maximal 20 °C/min variiert werden.

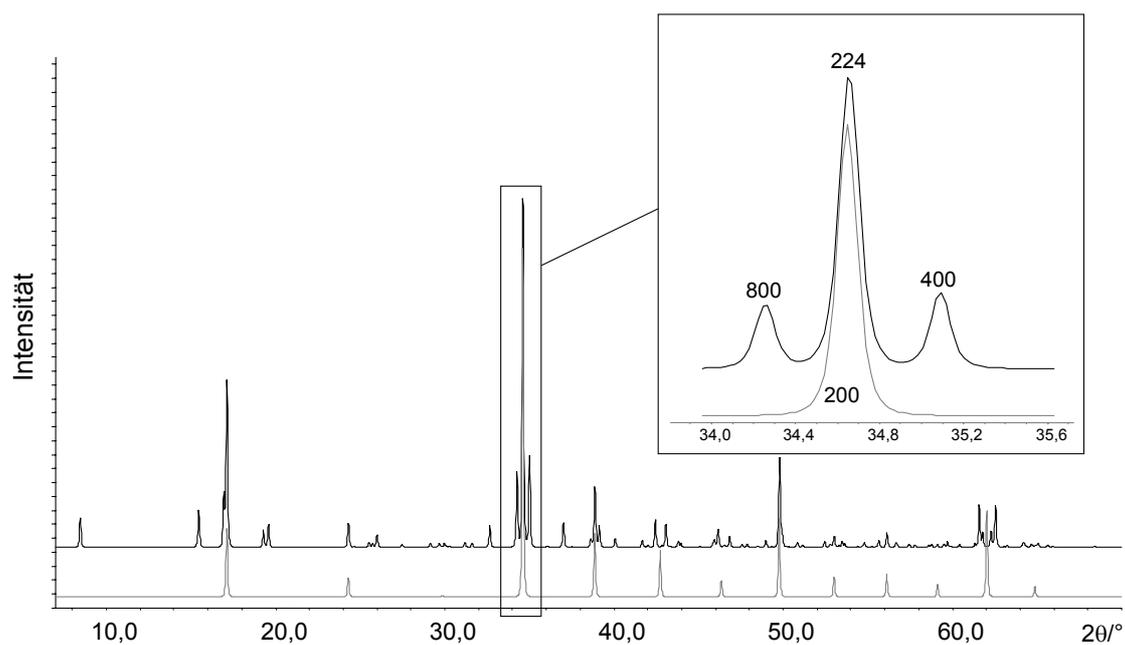


Abb. 22: Simulierte Pulverdifraktogramme von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$, unten $\alpha\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$, darüber $\beta\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt den 2θ -Bereich der temperaturabhängigen Messung mit Angabe der hkl-Werte der Reflexe.

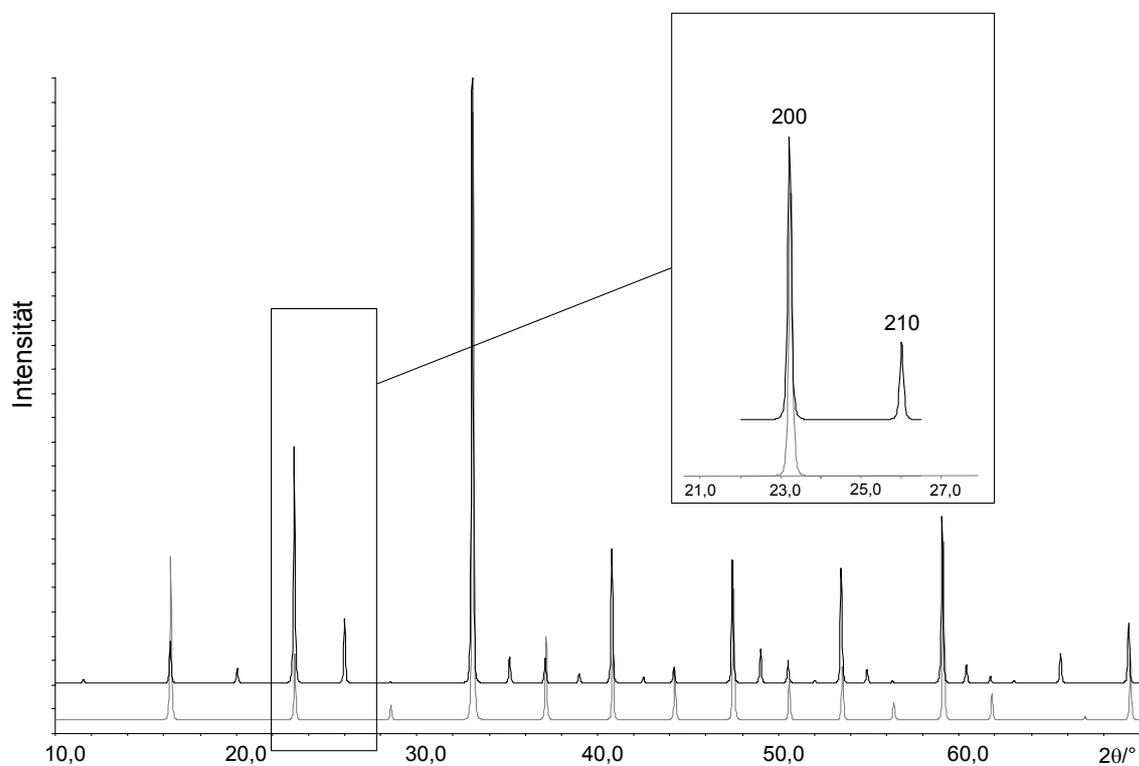


Abb. 23: Simulierte Pulverdifraktogramme von $\text{Sr}_3(\text{BN}_2)_2$, unten $\alpha\text{-Sr}_3(\text{BN}_2)_2$ ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$), darüber $\beta\text{-Sr}_3(\text{BN}_2)_2$ ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$). Der vergrößerte Ausschnitt zeigt den 2θ -Bereich der temperaturabhängigen Messung mit Angabe der hkl-Werte der Reflexe.

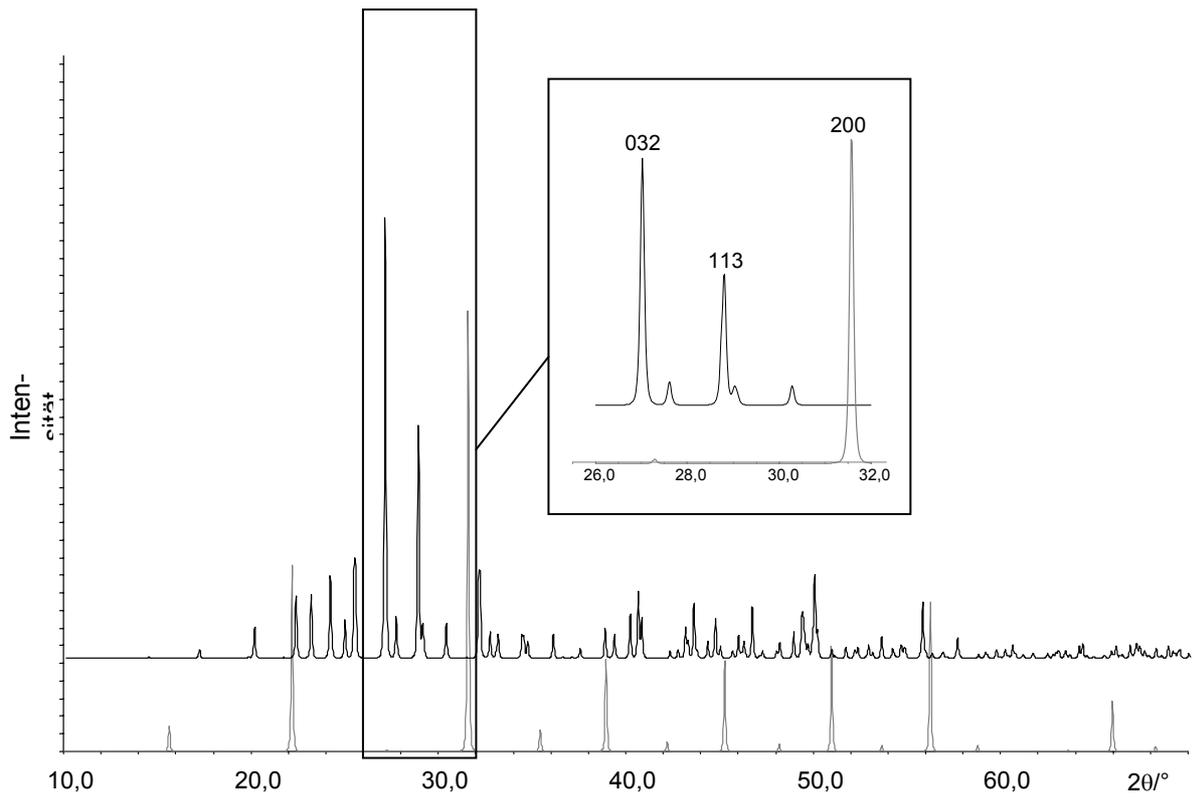


Abb. 24: Simulierte Pulverdiffraktogramme von $\text{Ba}_3(\text{BN}_2)_2$, unten $\text{Ba}_3(\text{BN}_2)_2$ ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$), oben $\text{Ba}_3(\text{BN}_2)_2$ ($\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$). Der vergrößerte Ausschnitt zeigt den 2θ -Bereich der temperaturabhängigen Messungen mit Angabe der hkl-Werte der Reflexe.

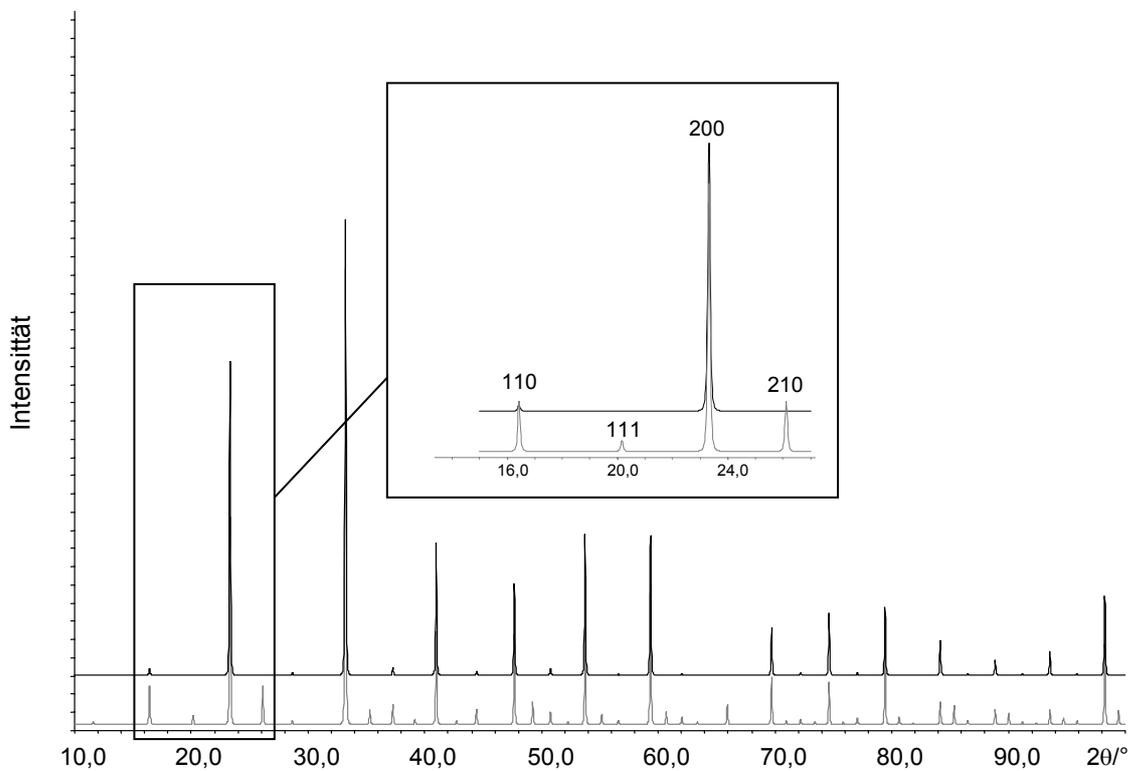


Abb. 25: Simulierte Pulverdiffraktogramme von $\text{Eu}_3(\text{BN}_2)_2$, unten $\text{Eu}_3(\text{BN}_2)_2$ ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$), darüber $\text{Eu}_3(\text{BN}_2)_2$ ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$). Der vergrößerte Ausschnitt zeigt den 2θ -Bereich der temperaturabhängigen Messungen mit Angabe der hkl-Werte der Reflexe.

C.4.4 Ergebnisse und Diskussion

C.4.4.1 Die Phasenumwandlung von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$

Die Phasenumwandlung wurde zuerst mittels DSC untersucht. Dabei zeigt $\beta\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ einen deutlichen endothermen Effekt bei ungefähr 250 °C (onset point ca. 240 °C), der die Phasenumwandlung in die α -Modifikation anzeigt. Beim anschließenden Abkühlen ist wiederum ein kleiner exothermer Effekt bei ca. 208 °C (onset point ca. 225 °C) zu erkennen, der die Rückumwandlung in die Tieftemperaturmodifikation anzeigt (s. **Abb. 26**). Das nach der DSC-Messung bei Raumtemperatur aufgenommene Pulverdiffraktogramm zeigte das erwartete Reflexmuster von $\beta\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$.

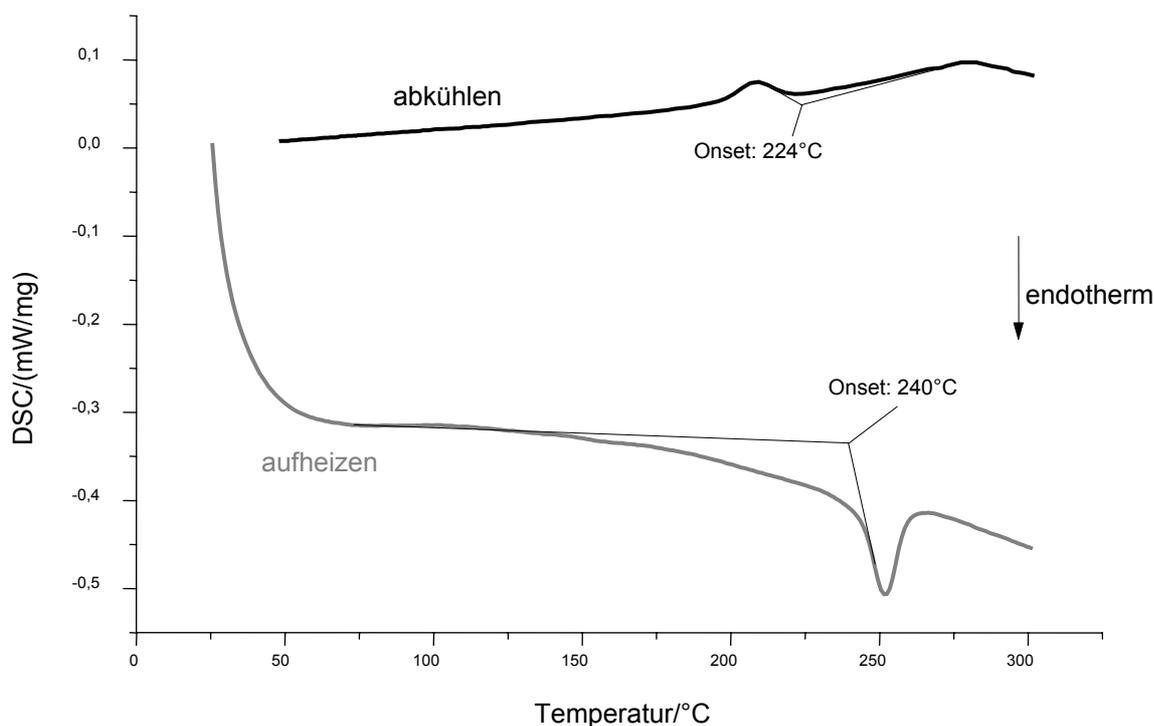


Abb. 26: DSC-Messung von $\beta\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$, Heizrate 10 °C/min, Abkühlrate 20 °C/min.

Mit $\alpha\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ wurde ebenfalls eine DSC-Messung durchgeführt. Die dabei beobachteten Effekte lassen sich wie folgt interpretieren: Zunächst ist während des Aufheizens die Umwandlung von $\alpha\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ in $\beta\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ bei ungefähr 210 °C zu erkennen, anschließend findet die Rückumwandlung in die α -Modifikation bei 250 °C

und während der Abkühlphase die erneute Umwandlung in β - $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ (s. **Abb. 27**) statt.

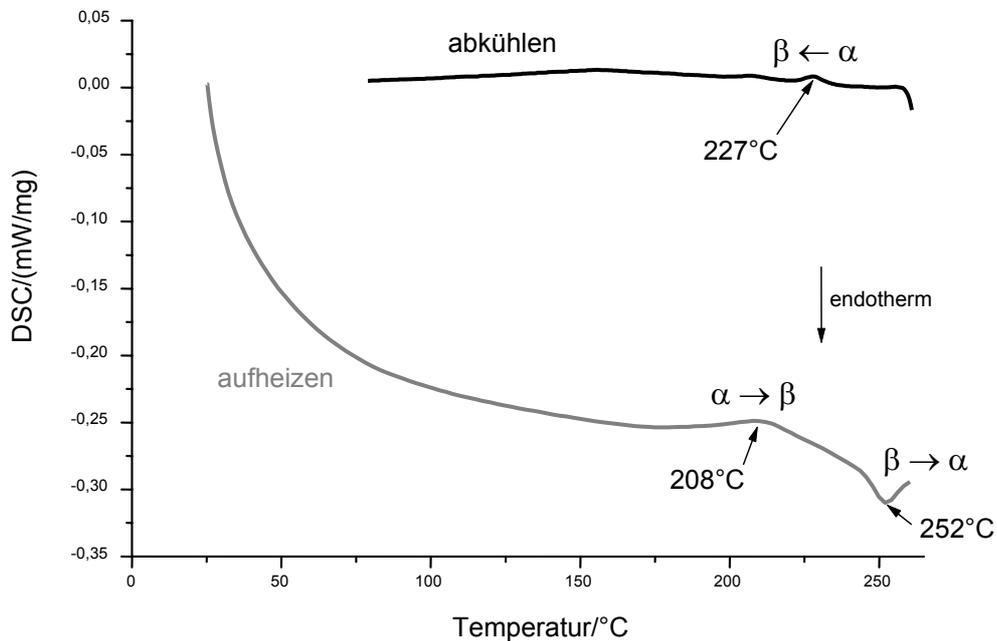


Abb. 27: DSC-Messung von α - $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$, Heizrate 10 °C/min, Abkühlrate 20 °C/min.

Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm zeigte wiederum die Reflexe der Tieftemperaturphase. Aufgrund der niedrigen Abkühlrate der DSC-Apparatur war es nicht möglich die Hochtemperaturmodifikation zu stabilisieren.

Um die Phasenumwandlungen zu überprüfen, wurden eine Reihe temperaturabhängiger in-situ Messungen im Temperaturbereich von 180 °C - 250 °C (Heiz- und Abkühlrate 10 °C/min) mit dem Hochtemperaturkapillarenofen durchgeführt. Der für die Messung gewählte 2θ -Bereich von 34° - 35,5° zeigte die für beide Phasen charakteristischen Reflexe (s. **Abb. 22** und vorheriges Kapitel). In **Abb. 28** sind die Diffraktogramme eines Aufheiz-Abkühl-Zyklus ausgehend von und endend bei β - $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ wiedergegeben.

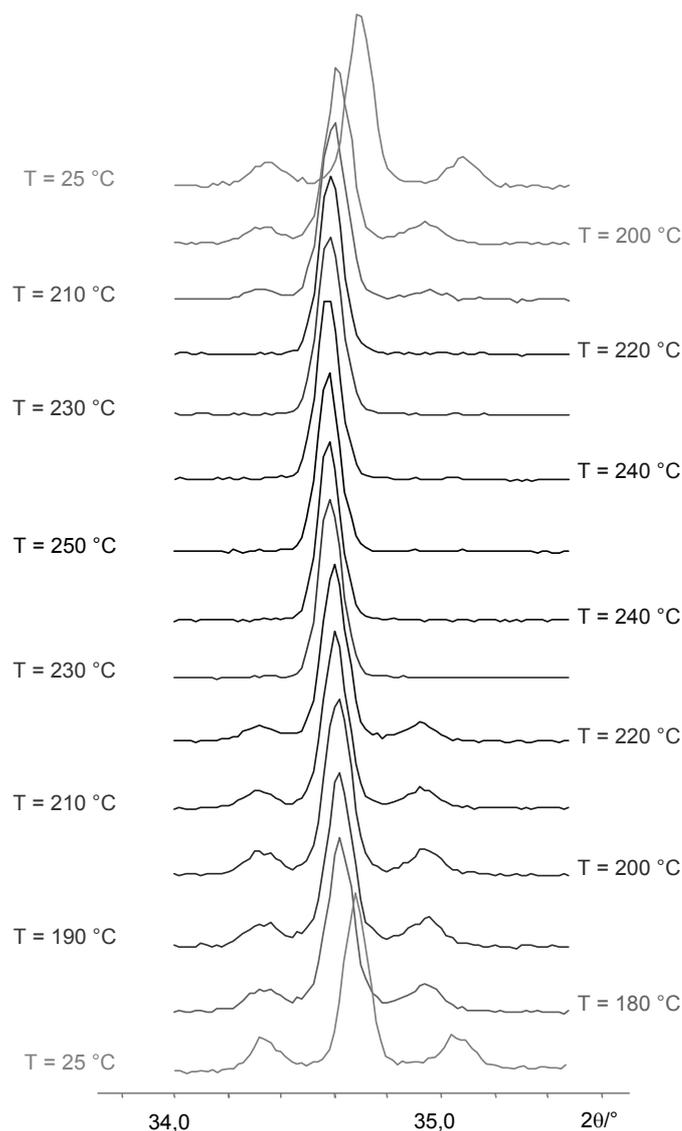


Abb. 28: Pulverdiffraktogramme von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ während des Aufheizens und Abkühlens zwischen 25°C und 250°C .

Die $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung beginnt bereits während der Aufheizphase und ist bei 230°C abgeschlossen. Sie ist an der abnehmenden Intensität der (008)- und (400)-Reflexe zu erkennen. Die Rückumwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ beginnt zwischen 220 und 210°C während des Abkühlens. Unter Berücksichtigung der Anzeigegenauigkeit stimmen diese Ergebnisse mit denen der DSC-Messung überein.

Mit dem Hochtemperaturkapillarenofen wurde weiterhin die Phasenumwandlung in Abhängigkeit von verschiedenen Aufheiz- und Abkühlraten untersucht. Im Gegensatz zu der DSC-Messung ist es hierbei möglich, die Aufheiz- und Abkühlraten zwischen

1 und 50 °C/min zu wählen. In früheren Arbeiten wurde bereits diskutiert, dass eine Abkühlrate über 30 °C/min die Hochtemperaturmodifikation stabilisiert [19]. Dies bestätigen die eigenen Untersuchungen. Mehrere Messreihen wurden mit β - $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ und α - $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ durchgeführt. Dabei war es möglich, sowohl die α - als auch die β -Modifikation bei Raumtemperatur zu erhalten.

Abb. 29 zeigt die Pulverdiffraktogramme einer Messreihe ausgehend von β - $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$, in der die beiden Modifikationen reversibel ineinander überführt wurden. Wie erwartet führt langsames Abkühlen zur β -Modifikation. Erneutes Aufheizen und anschließend schnelles Abkühlen (hier 50 °C/min) stabilisiert die Hochtemperaturmodifikation bei Raumtemperatur (drittes Diffraktogramm von oben).

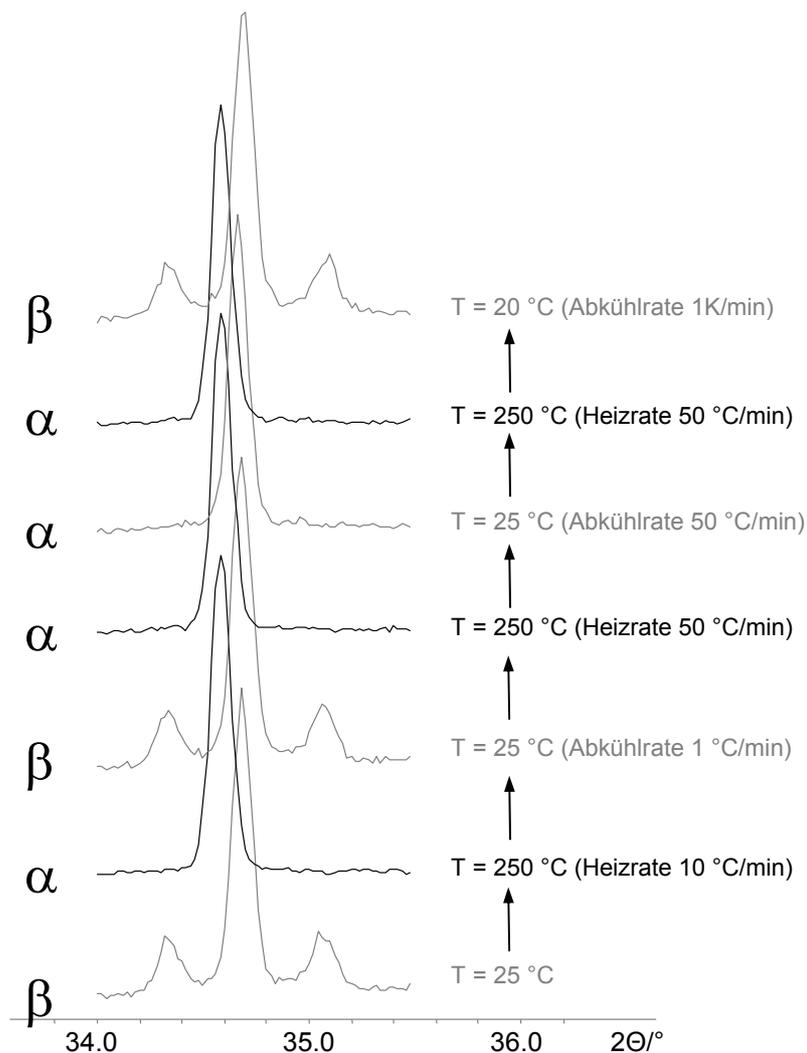


Abb. 29: Pulverdiffraktogramme der reversiblen $\beta \rightarrow \alpha$ Transformationen von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ mit unterschiedlichen Heiz- und Abkühlraten.

Die experimentellen Ergebnisse der Phasenumwandlung bei $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ weisen auf eine Umwandlung erster Ordnung hin. Dafür spricht der endotherme Effekt bei 250 °C , der die $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung anzeigt und die bei der DSC-Messung und den temperaturabhängigen Röntgenaufnahmen zu erkennende Hysterese.

Die Annahme einer Phasenumwandlung erster Ordnung wird auch durch die Gruppentheorie gestützt. Für den Gruppe-Untergruppe-Übergang von $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ nach $\text{I4}/\text{mmm}$ wird ein Landau-Faktor von 1 angegeben, der eine Phasenumwandlung erster Ordnung anzeigt. **Tabelle 13** zeigt noch einmal die Gruppe-Untergruppe-Beziehung von $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ nach Cmma in der Darstellung von Stokes und Hatch, in der die für die Beurteilung der Phasenumwandlung relevanten Landau- und Lifshiz-Faktoren angegeben sind [75].

Tabelle 13: Gruppe-Untergruppe-Beziehung von $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ nach Cmma [75]

Raumgruppe								
Irrep.	Bild	Landau-F.	Lifshiz-F.	Untergruppe	Basisvektoren			Ursprung
$\text{Im}\bar{3}\text{m}$								
Γ_3^+	B6a	1	0	(139) $\text{I4}/\text{mmm}$	(1,0,0)	(0,1,0)	(0,0,1)	(0,0,0)
$\text{I4}/\text{mmm}$								
Γ_4^+	A2a	0	0	(69) Fmmm	(1,1,0)	(-1,1,0)	(0,0,1)	(0,0,0)
Fmmm								
T_3^-	A2a	0	0	(67) Cmma	(0,1,0)	(0,0,1)	(1,0,0)	($\frac{1}{4}$,0, $\frac{1}{4}$)
Cmma								
Z_4^-	A2a	0	0	(64) Cmca	(1,0,0)	(0,1,0)	(0,0,2)	(0,0, $\frac{1}{2}$)

C.4.4.2 Die Phasenumwandlung von $\text{Sr}_3(\text{BN}_2)_2$

Im Gegensatz zur Calciumverbindung sind von $\text{Sr}_3(\text{BN}_2)_2$ beide Strukturen in der Literatur vorgestellt und diskutiert worden [7, 16]. Offen blieb die Frage, ob es sich dabei um eine Hoch- und eine Tieftemperaturmodifikation handelt oder ob eine der beiden Strukturen nicht korrekt ist [76].

Sollte es sich tatsächlich wie bei $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ um eine Phasenumwandlung handeln, so müsste die Struktur mit der Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ($\beta\text{-Sr}_3(\text{BN}_2)_2$) die Tieftemperaturmodifikation und die Struktur in $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ ($\alpha\text{-Sr}_3(\text{BN}_2)_2$) die Hochtemperaturmodifikation repräsentieren (vgl. **Abb. 20**). Ausgehend von $\beta\text{-Sr}_3(\text{BN}_2)_2$ wurden ebenfalls zunächst DSC-Messungen bis 500 °C vorgenommen (Maximaltemperatur des verwendeten DSC-Gerätes), die aber keinerlei Effekte zeigten. Somit sollte eine mögliche Umwandlungstemperatur über 500 °C liegen.

Die temperaturabhängigen röntgenographischen Untersuchungen wurden in einem Winkelbereich von $22^\circ < 2\theta < 26,5^\circ$ durchgeführt. In diesem Messbereich liegen die (200)- und (210)-Reflexe der primitiven Struktur von $\beta\text{-Sr}_3(\text{BN}_2)_2$ (vgl. **Abb. 23**). Bei einem Übergang von der primitiven zur innenzentrierten Struktur werden alle Reflexe mit $h + k + l = 2n + 1$ systematisch ausgelöscht. Im Pulverdiffraktogramm sollte somit der (210)-Reflex nach einer Phasenumwandlung nicht mehr erscheinen.

Eine Messreihe zwischen 760 und 820 °C mit 20 °C und 10 °C Heizschritten ergab eine Umwandlungstemperatur zwischen 810 und 820 °C (**Abb. 30**). Ab einer Temperatur von 820 °C ist der (210)-Reflex ausgelöscht. Dieser Übergang geht wie bei $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ auf eine Ordnung der statistischen Verteilung der Kationen zurück (vgl. **Abb. 20**). Analog zur Calcium-Verbindung handelt es sich bei $\alpha\text{-Sr}_3(\text{BN}_2)_2$ ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$) um die Hochtemperaturmodifikation. Aufgrund der unterschiedlichen Besetzungen der Atomlagen in den α -Modifikationen (in $\alpha\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ 8c-Lage zu 7/8 besetzt, in $\alpha\text{-Sr}_3(\text{BN}_2)_2$ 2a-Lage halb besetzt) erfolgt bei der Umwandlung von $\alpha\text{-Sr}_3(\text{BN}_2)_2$ in die Tieftemperaturmodifikation jedoch ein Übergang in eine primitive kubische Struktur. Das heißt, die unterschiedlichen Strukturen der β -Modifikationen von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ (Cmca) und $\text{Sr}_3(\text{BN}_2)_2$ ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) sind auf die unterschiedlichen Besetzungen in der jeweiligen α -Modifikation zurückzuführen.

Wie bei $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ handelt es sich um eine reversible Phasenumwandlung. Aufgrund der hohen Temperaturen und der Reaktivität des Strontiums gegenüber Quarz verschlechterte sich bei längeren Messreihen das Signal-Rausch-Verhältnis und die Intensitäten der Reflexe, gleichzeitig nahmen die Reflexbreiten zu.

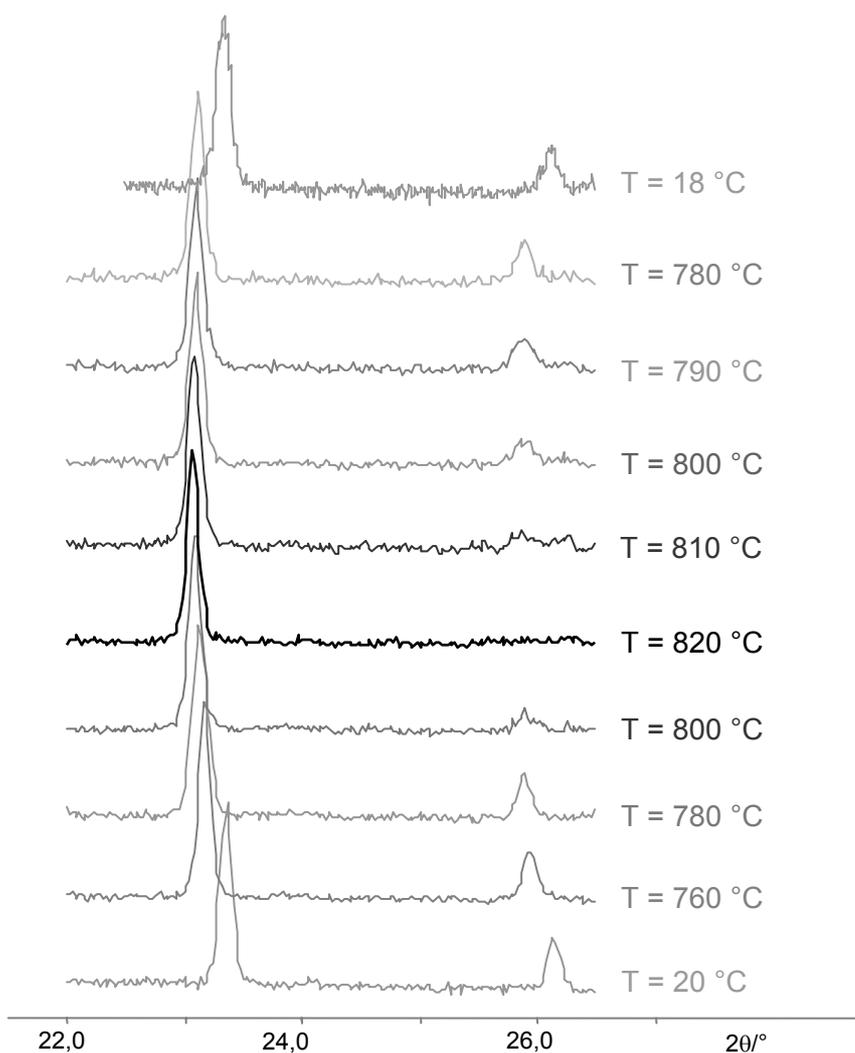


Abb. 30: Pulverdiffraktogramme eines Aufheiz- und Abkühlzyklus von $\text{Sr}_3(\text{BN}_2)_2$ ausgehend von der β -Phase (Raumgruppe: $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$).

Unabhängig von der gewählten Abkühlrate des Hochtemperaturkapillarenofens (max. $50^\circ\text{C}/\text{min}$) lag bei Raumtemperatur stets die Tieftemperaturmodifikation von $\text{Sr}_3(\text{BN}_2)_2$ vor. Die reversible Umwandlung in die β -Phase konnte mit der erreichbaren Abkühlrate nicht verhindert werden.

Die Untersuchung konnte nicht klären, ob es sich um eine Phasenumwandlung erster oder zweiter Ordnung handelt. Nach Stokes & Hatch [75] ist eine Phasenumwandlung zweiter Ordnung möglich da sowohl der Landau- als auch der Lifshitzfaktor 0 betragen. Genauer könnte die Phasenumwandlung über die Messung der Veränderung eines Strukturparameters z.B. der Gitterkonstanten oder Enthalpieänderungen erfolgen, jedoch lassen das die dafür erforderlichen hohen

Temperaturen nicht zu, da dabei die für diese Messung verwendeten Quarzkapillaren zerstört werden.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass beide Strukturen von $\text{Sr}_3(\text{BN}_2)_2$ korrekt beschrieben wurden. Wie bei $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ handelt es sich dabei um Hoch- und Tieftemperaturphasen einer Verbindung. In den eigenen Experimenten gelang es nicht die Hochtemperaturmodifikationen bei Raumtemperatur zu stabilisieren; eventuell waren Spuren von Kohlenstoff für die Stabilisierung der α -Phase bei [6] verantwortlich. Wörle et al. [21] haben diesen Effekt für $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ beschrieben.

C.4.4.3 Untersuchungen zur Phasenumwandlung bei $\text{Ba}_3(\text{BN}_2)_2$

Im Gegensatz zu der Calcium- und Strontiumverbindung stehen die beiden in der Literatur beschriebenen Strukturen von $\text{Ba}_3(\text{BN}_2)_2$ in keiner vergleichbaren strukturellen Beziehung zueinander. Weder haben die N-Atome die gleichen Umgebungen (vgl. **Abb. 2**), noch lässt sich die Raumgruppe der orthorhombischen Struktur ($P2_12_12_1$) in die kubische ($\text{Pm}\bar{3}m$) überführen. **Abb. 31** zeigt zum Vergleich die Elementarzellen der beiden Strukturen von $\text{Ba}_3(\text{BN}_2)_2$.

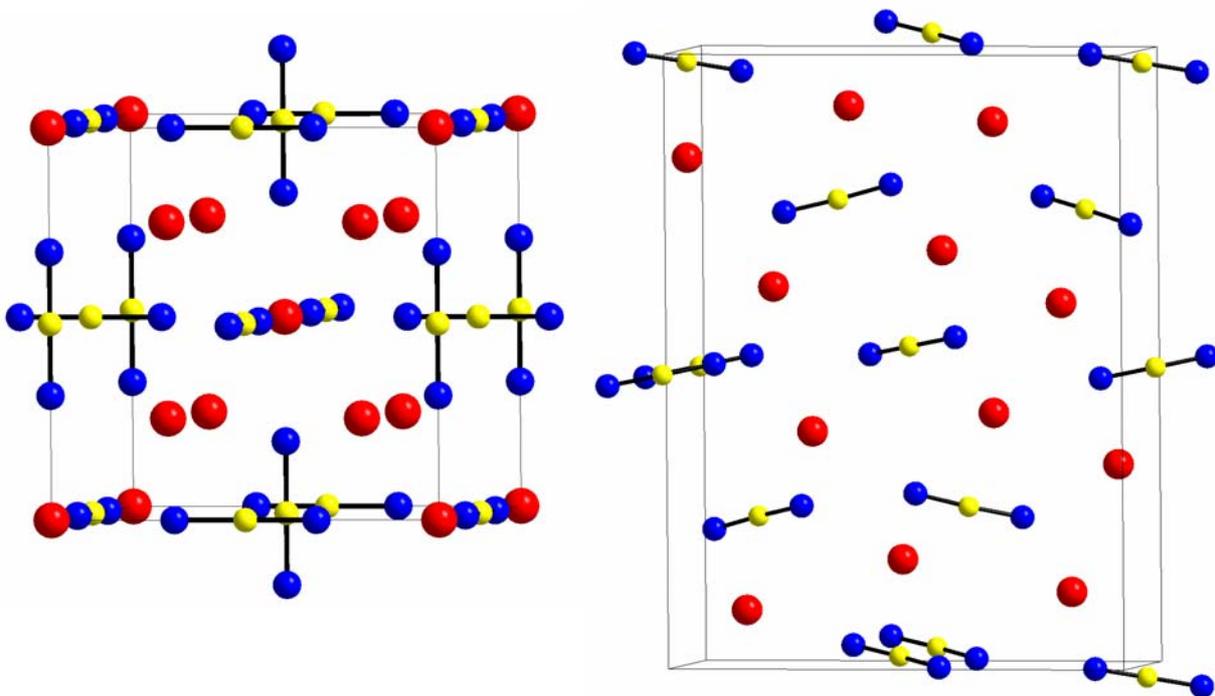


Abb. 31: Elementarzellen der beiden Strukturen von $\text{Ba}_3(\text{BN}_2)_2$: links kubische Struktur in $\text{Im}\bar{3}m$, rechts orthorhombische Strukturen in $P2_12_12_1$. Barium ist rot, Stickstoff blau und Bor gelb gezeichnet.

Da für die Untersuchungen sowohl Proben der kubischen als auch der orthorhombischen Struktur zur Verfügung standen, wurden mit beiden Proben mehrere Messreihen mit dem Hochtemperaturkapillarenofen durchgeführt.

Die Besetzungen der 2a- und 8c-Lagen in $\text{Ba}_3(\text{BN}_2)_2$ entsprechen denen in $\text{Sr}_3(\text{BN}_2)_2$, somit wäre für die kubische Struktur ein ähnliches Temperaturverhalten wie für die Strontiumverbindung zu erwarten. Eine Phasenumwandlung analog zur Strontiumverbindung erscheint daher plausibler als eine Umwandlung in die orthorhombische Struktur, zumal sich das Pulverdiffraktogramm der gemessenen Probe ebenfalls in der Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ zufriedenstellend indizieren lässt. (**Tabelle 14**). **Abb. 32** zeigt das gemessene und die simulierten Pulverdiffraktogramme. Die in $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ ausgelöschten Reflexe sind mit einem Pfeil gekennzeichnet. Zur Simulation der primitiven Struktur wurden die Atomlagen und Besetzungen der Strontiumverbindung verwendet. Das Diffraktogramm zeigt weiterhin die Reflexe von BN und daneben noch bei ungefähr $2\theta = 19^\circ$ und 24° zwei weitere unbekannte Reflexe.

Tabelle 14: Ergebnis der Indizierung von $\text{Ba}_3(\text{BN}_2)_2$.

Summenformel	$\text{Ba}_3(\text{BN}_2)_2$
Z	3
Molmasse	490,96 g/mol
Temperatur	298 K
Wellenlänge	1,54060 pm
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$
Gitterkonstanten	$a = 800,5(2)$ pm, $V = 512,9 (2) 10^6$ pm ³
Winkelbereich	$12^\circ \leq 2\theta \leq 95^\circ$
Anzahl einfach indizierter Reflexe	23
2θ Nullpunkt	0,03(1)
2θ -Fenster	0,0500

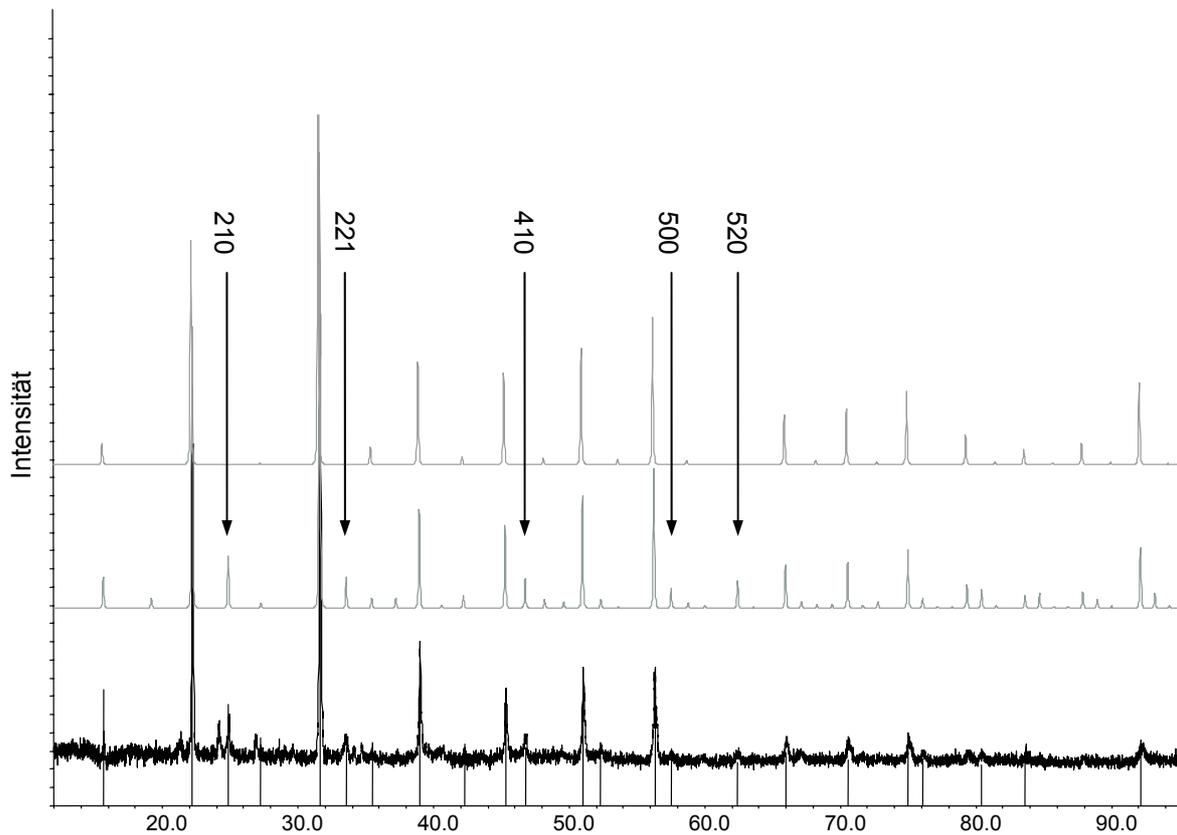


Abb. 32: Pulverdiffraktogramme von $\text{Ba}_3(\text{BN}_2)_2$: gemessene Probe von $\text{Ba}_3(\text{BN}_2)_2$ (unten, die für die Indizierung verwendeten Reflexe sind mit Strichen markiert); simuliertes Diffraktogramm in $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (Mitte); simuliertes Diffraktogramm in $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ (oben). Die Pfeile zeigen einige der in $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ ausgelöschten Reflexe mit den dazugehörigen hkl-Werten.

Bei der Umwandlung in die innenzentrierte Struktur würde der (210)-Reflex systematisch ausgelöscht. Für die orthorhombische Phase lassen sich zunächst keine Vorhersagen über eine zu erwartende Umwandlung treffen.

Aufgrund der starken Absorption von Barium waren lange Messzeiten erforderlich; diese und die hohen Temperaturen führten stets zu einer Reaktion der Probe mit der Quarzkapillare. Zu erkennen war dies an einem schlechter werdenden Signal-Rausch-Verhältnis und/oder an der Entstehung von Bariumoxid.

Innerhalb des möglichen Temperaturintervalls (18 °C - 900 °C) konnten keine Strukturveränderungen oder Strukturumwandlungen festgestellt werden. Unter Beachtung des größeren Ionenradius im Vergleich zu Strontium und Europium ist bei der kubischen Struktur von einer höheren Umwandlungstemperatur auszugehen, so dass diese außerhalb des untersuchten Temperaturbereichs liegen könnte.

Bei der Untersuchung der orthorhombischen Phase kam es in keiner der vorgenommenen Messreihen zu einer deutlichen Abnahme des (032)-Reflexes bzw. entstand kein Reflex, der dem (220)-Reflex der kubischen Phase hätte zugeordnet werden können.

Offen bleibt nach wie vor der strukturelle und präparative Zusammenhang der beiden bekannten Modifikationen von $\text{Ba}_3(\text{BN}_2)_2$ (s.a. **Tabelle 11**). Die kubische Struktur fügt sich sehr gut in das Konzept der bekannten Nitridoborate der Erdalkalimetalle ein. Jedoch gelang bisher im Gegensatz zu der orthorhombischen Modifikation noch keine zufriedenstellende Einkristallstrukturanalyse [33, 34]. Zwar konnte das Diffraktogramm der vorliegenden Probe in der Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ unter Beachtung zusätzlicher Reflexe indiziert werden. Letztendlich bleiben aber bei dieser Verbindung zahlreiche Fragen offen.

C.4.4.4 Untersuchungen zur Phasenumwandlung von $\text{Eu}_3(\text{BN}_2)_2$

Ein Vergleich der Strukturdaten von $\text{Eu}_3(\text{BN}_2)_2$ mit $\beta\text{-Sr}_3(\text{BN}_2)_2$ (**Tabelle 15**) lässt für die Europiumverbindung die gleiche Phasenumwandlung erwarten wie für Strontiumnitridoborat.

Tabelle 15: Ausgewählte Strukturdaten und Atompositionen von $\beta\text{-Sr}_3(\text{BN}_2)_2$ und $\text{Eu}_3(\text{BN}_2)_2$ [22, 47]

$\beta\text{-Sr}_3(\text{BN}_2)_2$						$\text{Eu}_3(\text{BN}_2)_2$					
Raumgruppe: $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (Nr. 221)						Raumgruppe: $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (Nr. 221)					
a = 765,5(4) pm						a = 762,4(1) pm					
Atompositionen						Atompositionen					
Name	Lage	x/a	y/b	z/c	Besetz.	Name	Lage	x/a	y/b	z/c	Besetz.
Sr1	1a	0	0	0	1	Eu1	1a	0	0	0	1
Sr2	1b	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,07(1)	Eu2	1b	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,20(2)
Sr3	8g	0,2628(1)	x	x	0,99(1)	Eu3	8g	0,26123(9)	x	x	0,975
B1	3d	$\frac{1}{2}$	0	0	1	B1	3d	$\frac{1}{2}$	0	0	1
B2	3c	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	B1	3c	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1
N1	6e	0,3249(8)	0	0	1	N1	6e	0,327(3)	0	0	1
N2	6f	0,1758(8)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	N2	6f	0,174(3)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1

Demnach sollte während des Aufheizens ein Übergang in die Raumgruppe $Im\bar{3}m$ beobachtet werden können, mit dem eine Auslöschung des (210)-Reflexes verbunden wäre (vgl. **Abb. 25**).

Abb. 33 zeigt die Pulverdiffraktogramme der Raumtemperaturmessung und eine Messung bei 850 °C. Aufgrund der notwendigen langen Messzeiten kam es bei hohen Temperaturen stets zur Reaktion mit der Kapillare, so dass keine Aufheiz- und Abkühlzyklen wie bei den anderen Untersuchungen möglich waren.

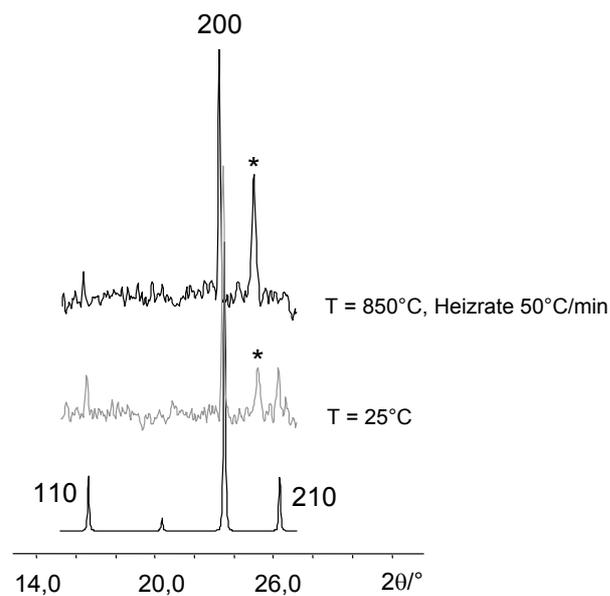


Abb. 33: Pulverdiffraktogramme mit Angabe der hkl-Werte von $\text{Eu}_3(\text{BN}_2)_2$ im untersuchten 2θ -Bereich: simuliertes Diffraktogramm (unten), Raumtemperaturmessung (Mitte) und bei 850 °C (oben). Die Fremdphase ist mit * gekennzeichnet.

Oberhalb von 850 °C ist wie bei der Sr-Verbindung der 210-Reflex ausgelöscht. Zwar nimmt die Reflexintensität der unbekanntes Nebenphase zu, die Intensität des 200- und 110-Reflexes verringert sich aber nicht in besonderem Maße. Eine Zersetzung der Probe kann somit ausgeschlossen werden.

Bei allen Messreihen war die Kapillare nach der jeweiligen Messung bei der Maximaltemperatur zerstört, so dass im Anschluss daran keine Raumtemperaturmessung möglich war. Somit konnte nicht vollständig geklärt werden, ob $\text{Eu}_3(\text{BN}_2)_2$ das gleiche reversible Temperaturverhalten wie $\text{Sr}_3(\text{BN}_2)_2$ zeigt.

C.4.4.5 Zusammenfassung der Phasenuntersuchungen

Aufgrund der unterschiedlichen Besetzungen der Atomlagen in der jeweiligen Hochtemperaturmodifikation (Raumgruppe $Im\bar{3}m$) ergeben sich für die geordneten Tieftemperaturphasen unterschiedliche Strukturen.

In $Ca_3(BN_2)_2$ wird die statistische Besetzung der 8c-Lage aufgehoben. Dies führt zu der beschriebenen Struktur von β - $Ca_3(BN_2)_2$ in der Raumgruppe $Cmca$. Die Ordnung erfolgt durch Ionenmobilität auf direkt benachbarten Plätzen mit einem Abstand von $a_c/2$ (schwarze Pfeile in **Abb. 33**) bei einer relativ niedrigen Umwandlungstemperatur von 210 - 250 °C. Der Landau-Faktor für den ersten Gruppe-Untergruppe-Übergang von $Im\bar{3}m$ nach $I4/mmm$ beträgt 1. Dies und die beobachtete Hysterese bei dem beobachteten $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$ -Übergang sprechen für eine Phasenumwandlung erster Ordnung.

Die Untersuchung von $Sr_3(BN_2)_2$ zeigt, dass beide bekannten Strukturen korrekt sind. Da in der Hochtemperaturmodifikation die 2a-Lage nur zur Hälfte von Strontium besetzt ist, folgt daraus ein Übergang in eine primitive kubische Zelle mit der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ in der Tieftemperaturmodifikation. Die deutlich höhere Übergangstemperatur im Vergleich zur Calcium-Verbindung kann mit dem größeren Abstand ($a_c/2 \cdot \sqrt{3}$) für die Ionenmobilität der ausordnenden Sr-Ionen und dem für die Sr-Ionen sehr schmalen Diffusionskanal erklärt werden (graue Pfeile in **Abb. 34**).

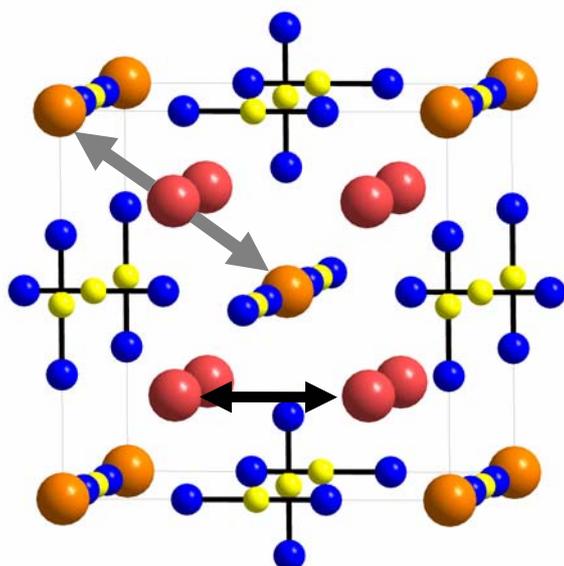


Abb. 34: Darstellung der Atompositionen, auf denen die Kationen ausordnen.
Schwarze Pfeile: $Ca_3(BN_2)_2$
Graue Pfeile: $Sr_3(BN_2)_2$

Bei $\text{Ba}_3(\text{BN}_2)_2$ konnten die durchgeführten Versuche die offenen Fragen über die strukturellen und präparativen Zusammenhänge beider oder eventuell der drei diskutierten Modifikationen nicht beantworten. Sicher erscheint nur, dass es keinen Phasenübergang zwischen der orthorhombischen und kubischen Struktur gibt. Sollte es sich bei einer Struktur um die Tieftemperaturmodifikationen handeln, hätte analog zur Calcium- und Strontiumverbindung langsames Abkühlen bzw. Tempern bei niedrigen Temperaturen zu dieser Modifikation führen müssen.

$\text{Eu}_3(\text{BN}_2)_2$ könnte bei ähnlich hohen Temperaturen den gleichen Zusammenhang von Hoch- und Tieftemperaturphase zeigen wie $\text{Sr}_3(\text{BN}_2)_2$. Aufgrund der Reaktion der Europiumverbindung mit der Quarzkapillare konnte die Phasenumwandlung letztendlich nicht sicher geklärt werden.

Die verschiedenen Strukturen der β -Modifikationen bestätigen die unterschiedlichen Besetzungen in den jeweiligen Hochtemperaturmodifikationen. Als Grund für diesen Effekt kann die Größe der Kationen herangezogen werden. In der Struktur der Hochtemperaturmodifikationen sind die Abstände des Stickstoffatoms der $(\text{BN}_2)^{3-}$ -Ionen zu den Kationen auf der 2a-Lage kürzer als zu denen auf der 8c-Lage. Das heißt die kleineren Ca-Ionen besetzen eher die 2a-Lage, während die größeren Sr- und Eu-Ionen die 8c-Lage bevorzugen.

Dass die kleineren Ionen die 2a-Lage bevorzugen, zeigen alle bekannten Alkali-/Erdalkalinitridoborate.

C.5.5 $\text{Mg}_2\text{Ca}_7(\text{BN}_2)_6$ – ein gemischtes Erdalkalimetallnitridoborat

Nahezu alle bisher berichteten Nitridoborate der Erdalkalimetalle und alle gemischten ternären Nitridoborate der Alkali-Erdalkalimetalle kristallisieren in der Raumgruppe $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ (229). Ausnahmen bilden die Tieftemperaturmodifikationen von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ und $\text{Sr}_3(\text{BN}_2)_2$, die orthorhombische Struktur von $\text{Ba}_3(\text{BN}_2)_2$ und $\text{LiMg}(\text{BN}_2)$. Die bisher beschriebenen Verbindungen, die in der Raumgruppe $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ kristallisieren, sind in **Tabelle 16** zusammengefasst. Bislang waren von den Erdalkalimetallnitridoboraten keine Verbindungen mit zwei unterschiedlichen Elementen der zweiten Hauptgruppe bekannt. Im Rahmen der Arbeit wurde untersucht, ob zwei verschiedene Erdalkalimetalle ebenfalls diesen typischen Strukturtyp bilden.

Tabelle 16 : Erdalkalimetall und Alkali-Erdalkalimetallnitridoborate, die in der Raumgruppe $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ kristallisieren.

Nitridoborat	Gitterkonstante in pm	Literatur
$\alpha\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$	732,24(3)	[21]
$\alpha\text{-Sr}_3(\text{BN}_2)_2$	765,8(1)	[6]
$\text{Ba}_3(\text{BN}_2)_2$	800,44(4)	[34]
$\text{LiCa}_4(\text{BN}_2)_3$	711,5 (1)	[35]
$\text{LiSr}_4(\text{BN}_2)_3$	745,6(1)	[37]
$\text{LiBa}_4(\text{BN}_2)_3$	788,0(1)	[39]
$\text{LiEu}_4(\text{BN}_2)_3$	742,54(7)	[38]
$\text{NaSr}_4(\text{BN}_2)_3$	756,8(1)	[39]
$\text{NaBa}_4(\text{BN}_2)_3$	791,68(6)	[40]

Für den Existenzbereich der kubischen Struktur wurde durch von Schnering et al. ein einfacher mathematischer Zusammenhang hergeleitet. In Abhängigkeit von der Gitterkonstante a und den Abständen $d_0(\text{B-N})$, $d_1(\text{E1-N})$ und $d_2(\text{E2-N})$ kann eine Voraussage darüber getroffen werden, ob eine Verbindung in dieser Struktur kristallisiert oder nicht. Mit Hilfe der Biltzschen Rauminkremente der Kationen und dem Raumbedarf der BN_2 -Einheit (44 \AA^3 , abgeleitet aus den Volumina der bekannten Elementarzellen und den Volumeninkrementen) können die Gitterkonstante a der jeweiligen Verbindung und daraus die optimalen Abstände (bezüglich der Raumerfüllung) von d_1 und d_2 berechnet werden [39]:

$$a = 10^2 \cdot (6 \cdot 44 + 2 \cdot V(E1) + 8 \cdot V(E2))^{1/3} \text{ pm}$$

E1 bezeichnet das Kation auf der 2a-Lage und E2 das Kation auf der 8c-Lage.

$$d_1 = \frac{1}{2} a - d_0$$

$$d_2 = \left(\frac{3}{16} a^2 - \frac{1}{2} d_0 + d_0^2 \right)^{1/2}$$

d_1 und d_2 werden jeweils für die empirischen Grenzwerte der BN-Bindungslänge ($131 \leq d_0/\text{pm} \leq 139$) berechnet.

Von Schnering et al. konnten anhand der bisher bekannten Nitridoborate zeigen, dass die Struktur realisiert wird, wenn sich der Quotient $(d_2/d_1)_{\text{vol}}$ (aus den Volumeninkrementen berechnete Abstände) und der Quotient der Ionenradien $(d_2/d_1)_{\text{ion}}$ (s. **Tabelle 17**) überschneiden. Dies gilt sowohl für Verbindungen, die Alkali- und Erdalkalitionen (z.B. $\text{LiCa}_4(\text{BN}_2)_3$), als auch für solche, die ausschließlich Erdalkalitionen enthalten (z.B. $\text{Sr}_3(\text{BN}_2)_2$ oder $\text{Ba}_3(\text{BN}_2)_2$).

Tabelle 17: Kationradien r_i (in pm) [81] und Radiensumme d_i (in pm) mit $r(\text{N}^{3-}) = 146 \text{ pm}$; Volumeninkremente V_m (in \AA^3) nach Biltz [77], aus [39] entnommen.

	r_1	d_1	V_m		r_2	d_2	V_m
Li^+	76	222	3	Mg^{2+}	72	218	3
Na^+	102	102	11	Ca^{2+}	100	246	11
K^+	138	284	27	Sr^{2+}	118	264	18
Rb^+	152	298	33	Ba^{2+}	135	281	27
Cs^+	167	313	43	Ra^{2+}	148	294	33

Wendet man die Berechnung auf ein mögliches $\text{Mg}_3(\text{BN}_2)_2$ an, so zeigt das Ergebnis, dass diese denkbare Verbindung nicht in der typischen Struktur der bekannten Nitridoborate kristallisiert. Die berechneten Quotienten überschneiden sich nicht wie für die Struktur gefordert ($(d_2/d_1)_{\text{ion}} = 1,17 - 1,23$; $(d_2/d_1)_{\text{vol}} = 0,9 - 1,1$). Eine Struktur analog zur Tieftemperaturmodifikation von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ kann damit ebenfalls ausgeschlossen werden, da beide Modifikationen ein annähernd identisches Verhältnis Zellvolumen/Formeleinheit (V/Z) aufweisen ($V/Z(\alpha\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2) = 130,75(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$,

$V/Z(\beta\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2) = 130,87(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$). Auch die Berechnung für die Zusammensetzung von $\text{LiMg}_4(\text{BN}_2)_3$ zeigt, dass diese Verbindung demnach nicht in der Raumgruppe $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ kristallisiert ($(d_2/d_1)_{\text{Ion}} = 0,09 - 1,08$; $(d_2/d_1)_{\text{Vol}} = 1,18 - 1,22$). Tatsächlich ist bei Li-Mg-Nitridoboraten nur eine Verbindung mit der Zusammensetzung $\text{LiMg}(\text{BN}_2)$ strukturell beschrieben, die in der tetragonalen Raumgruppe I4/mmm kristallisiert [25]. Wendet man die mathematische Beziehung auf ein Nitridoborat an, das zwei unterschiedliche Erdalkalimetalle enthält, ergibt sich für ein Nitridoborat der Zusammensetzung $\text{Mg}_2\text{Ca}_7(\text{BN}_2)_6$ eine Überschneidung der beiden Quotienten. Die Verbindung müsste demnach die gleiche Struktur wie die bekannten Erdalkalimetall- bzw. Alkali-Erdalkalimetall-Nitridoborate besitzen und in der Raumgruppe $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ kristallisieren.

C.5.5.1 Experimentelles

25,2 mg Mg_3N_2 (98%), 129,7 mg Ca_3N_2 (98 %) und 55,82 mg hexagonales BN (99,5 %, alle Johnson Matthey) wurden entsprechend Reaktionsgleichung **RG 4** bei 1150 °C für 50 h zur Reaktion gebracht. Die Edukte wurden in einer Handschuhbox vermischt und unter Schutzgas in eine Niobampulle eingeschweißt. Diese wurde zum Schutz vor Oxidation in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen.



$\text{Mg}_2\text{Ca}_7(\text{BN}_2)_6$ wurde als mikrokristallines dunkelgraues bis graugrünes Pulver erhalten.

C.5.5.2 Röntgenographische Untersuchungen

Von $\text{Mg}_2\text{Ca}_7(\text{BN}_2)_6$ wurde ein Pulverdiffraktogramm im Winkelbereich $8^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$ aufgenommen. Neben der Zielverbindung lagen noch BN und MgO im Produktgemisch vor.

Die Struktur wurde anhand der Pulverdaten gelöst. Das Diffraktogramm konnte mit dem Programm WinXPow [77] kubisch indiziert werden. Für die anschließende Verfeinerung wurden die Atomlagen von $\alpha\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ übernommen und nach der Rietveld-Methode mit dem Programm FullProf [67] verfeinert (**Abb. 35**).

In den **Tabellen 18** und **19** sind die Ergebnisse der Strukturverfeinerung und die Atomlagen angegeben.

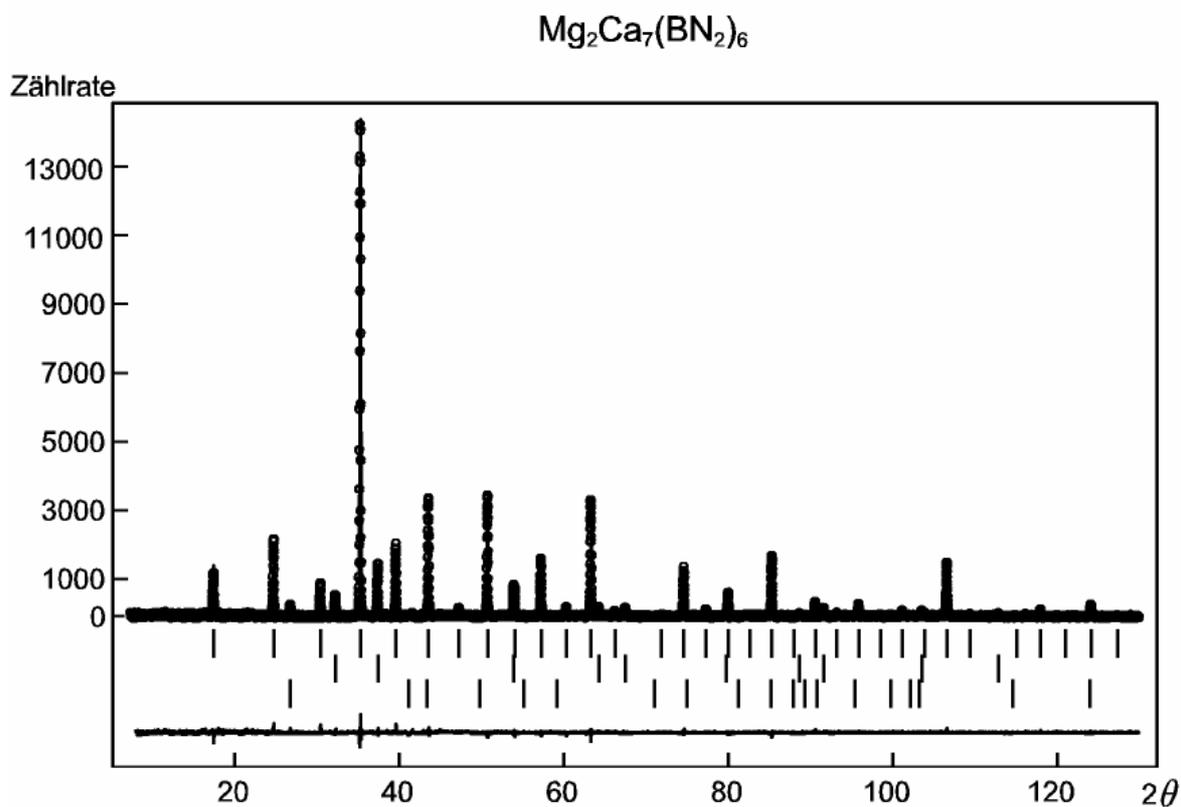


Abb. 35: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{Mg}_2\text{Ca}_7(\text{BN}_2)_6$ mit Reflexlagen und Differenzkurven nach der Rietveld-Verfeinerung (Bragg-Positionen von oben nach unten für $\text{Mg}_2\text{Ca}_7(\text{BN}_2)_6$, MgO und BN).

Tabelle 18: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung.

Summenformel	$\text{Mg}_2\text{Ca}_7(\text{BN}_2)_6$
Z	1
Molmasse	562,10 g/mol
Temperatur	298 K
Wellenlänge	154,060 pm
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$\text{Im}\bar{3}\text{m}$ (Nr. 229)
Gitterkonstanten (pm)	$a = b = c = 715,20(2)$
Winkelbereich	$8^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$
Zahl der unabhängigen Reflexe	49
Zahl der verfeinerten Strukturparameter	8
R_{Bragg}	7,69 %
R_{wp}	16,0 %
R_{p}	10,9%
χ^2	2,38

Tabelle 19 : Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter.

Atom	Wyck.-Lage	x/a	y/b	z/c	B _{iso} (in pm ² · 10 ⁴)	Besetzung
Mg1	2a	0,00	0,00	0,00	1,095(1)	1,7301(4)
Ca	8c	0,25	0,25	0,25	1,4189(2)	7
Mg2	8c	0,25	0,25	0,25	1,4189(2)	0,2699(4)
B	6b	0,00	0,50	0,50	1,7006(1)	6
N	12e	0,6856(4)	0,00	0,00	1,944(8)2	12

C.5.5.3 Ergebnisse und Diskussion

Wie erwartet kristallisiert die Verbindung in der bekannten und für Erdalkalimetall-nitridoborate typischen Struktur. Die Berechnungen ergaben für die jeweiligen Quotienten:

$$(d_2/d_1)_{\text{vol}} = 0,96 - 1,18$$

$$(d_2/d_1)_{\text{ion}} = 1,03 - 1,23$$

Wie gefordert überschneiden sich die jeweiligen Werte. Die Berechnung der bezüglich der Raumerfüllung „optimalen“ Gitterkonstante ergibt einen theoretischen Wert von 710 pm und liegt damit in guter Näherung zu der experimentell bestimmten Gitterkonstante $a = 715,02(2)$ pm. Sowohl die B–N-Abstände als auch alle anderen Ionenabstände zeigen keine besonderen Auffälligkeiten (s. **Tabelle 20**). Aufgrund der gemischten Besetzung der 8c-Lage durch Magnesium und Calcium sind die Abstände zu Mg2 und Ca identisch.

Tabelle 20: Ausgewählte Abstände (in pm) in Mg₂Ca₇(BN₂)₆ im Vergleich mit α-Ca₃(BN₂)₂ [21]

Mg ₂ Ca ₇ (BN ₂) ₆			α-Ca ₃ (BN ₂) ₂		
B-N	132,8(4)	(x2)	B-N	131,7(4)	(x2)
N-Ca	257,03(7)	(x6)	N-Ca1	234,4(4)	(x6)
N-Mg1	224,8(4)	(x6)	N-Ca2	263,94(8)	(x6)
N-Mg2	257,03(7)	(x6)			
Ca-Mg1	309,7(1)	(x8)	Ca1-Ca2	317,07(8)	(x8)
Ca-Ca	357,51(1)	(x6)	Ca2-Ca2	366,12(2)	(x6)
Ca-Mg2	357,51(1)	(x6)			
Mg1-Mg2	309,7(1)	(x8)			

Auffallend ist, dass die beste Strukturverfeinerung aus einer gemischten Besetzung der 8c-Lage und einer teilweise besetzten 2a-Lage durch die Magnesiumionen resultiert. Bei allen bisher beschriebenen Verbindungen wird die 2a-Lage durch das kleinere Ion voll besetzt und die 8c-Lage durch das größere Ion zu 7/8. Denkbar wäre demnach auch eine Zusammensetzung entsprechend der Besetzung dieser Lagen, gemäß $\text{Mg}_{1,73}\text{Ca}_{7,27}(\text{BN}_2)_6$. Dagegen spricht aber die auf der 8c-Lage errechnete Elektronendichte, die für eine Besetzung ausschließlich mit Ca-Ionen zu gering ist. Da die Strukturverfeinerung ergab, dass die 8c-Lage sowohl von Magnesium- als auch Calciumionen besetzt wird, wurden weitere Synthesen mit unterschiedlichen Mg/Ca-Verhältnissen durchgeführt. Damit sollte untersucht werden, ob der Magnesiumanteil in der Verbindung sukzessiv erhöht werden kann und ob es ein oberes „Grenzverhältnis“ von Magnesium- zu Calciumionen in der Verbindung gibt. Die Indizierung der erhaltenen Diffraktogramme ergab in allen Fällen identische Gitterkonstanten, so dass jeweils von ein und derselben Verbindung der Zusammensetzung $\text{Mg}_2\text{Ca}_7(\text{BN}_2)_6$ ausgegangen werden kann. Dies entspricht der Erwartung, dass das kleinere Ion die 2a-Lage besetzt und das größere Ion eher die 8c-Lage bevorzugt. Im Gegensatz zu den Nitridoboraten, die nur eine Kationensorte enthalten, konnte von $\text{Mg}_2\text{Ca}_7(\text{BN}_2)_6$ keine Tieftemperaturmodifikation hergestellt werden. Unabhängig von der Abkühlrate zeigten die Diffraktogramme nur die kubische Modifikation. Die Magnesiumionen scheinen damit die Hochtemperaturmodifikation zu stabilisieren.

Betrachtet man die Radienverhältnisse unter den homologen Erdalkalimetalle und von Europium, so sind Kombinationen von

- Mg mit Sr, Ba oder Eu,
- Ca mit Sr, Ba oder Eu
- Sr mit Ba oder Eu

ebenfalls denkbar. Diese Vermutung konnte mittlerweile durch Somer et al. bestätigt werden, die die Verbindungen $\text{Mg}_2\text{Eu}_6(\text{BN}_2)_6$, $\text{Ca}_{1+x}\text{Sr}_{8-x}(\text{BN}_2)_6$, $\text{Ca}_{1+x}\text{Eu}_{8-x}(\text{BN}_2)_6$, $\text{Ca}_{1+x}\text{Ba}_{8-x}(\text{BN}_2)_6$, $\text{Sr}_{1+x}\text{Ba}_{8-x}(\text{BN}_2)_6$ und $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{8-x}(\text{BN}_2)_6$ dargestellt haben [78 - 81].

C.6 Untersuchungen im System Ln-B-N-X, mit X = O, Cl oder Br

Die Syntheseversuche im System Ln-B-N-X (Ln = La, Ce, Pr, Nd oder Eu und X = Cl, Br oder O) wurden mit der Zielsetzung durchgeführt neue Nitridoborate der Lanthanoide als Nitridoborathalogenide (z.B. $\text{La}_3(\text{B}_2\text{N}_4)\text{Cl}$) oder Nitridoboratoxide (z. B. $\text{La}_8(\text{B}_2\text{N}_4)\text{O}_8$ oder $\text{La}_4(\text{BN}_3)\text{O}_3$) darzustellen.

Die von Jing vorgestellte Struktur von $\text{La}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$ [54] war der Ausgangspunkt für die Syntheseversuche neuer Nitridoborate.

Bei der Betrachtung der Kristallstruktur von $\text{La}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$ fallen drei Strukturmerkmale auf (vgl. **Abb. 36**):

- Die für Verbindungen mit BN_3 -Einheiten typische Ausbildung von $[\text{La}_{6/2}\text{La}_3(\text{BN}_3)]$ -Säulen.
- Sauerstoffschichten, die zwischen Doppelschichten aus $[\text{La}_{6/2}\text{La}_3(\text{BN}_3)]$ -Säulen liegen
- Die aus dieser Packung entstandenen Zwischenräume, in denen weitere Sauerstoffionen liegen, die "Zick-Zack-Bänder" bilden.

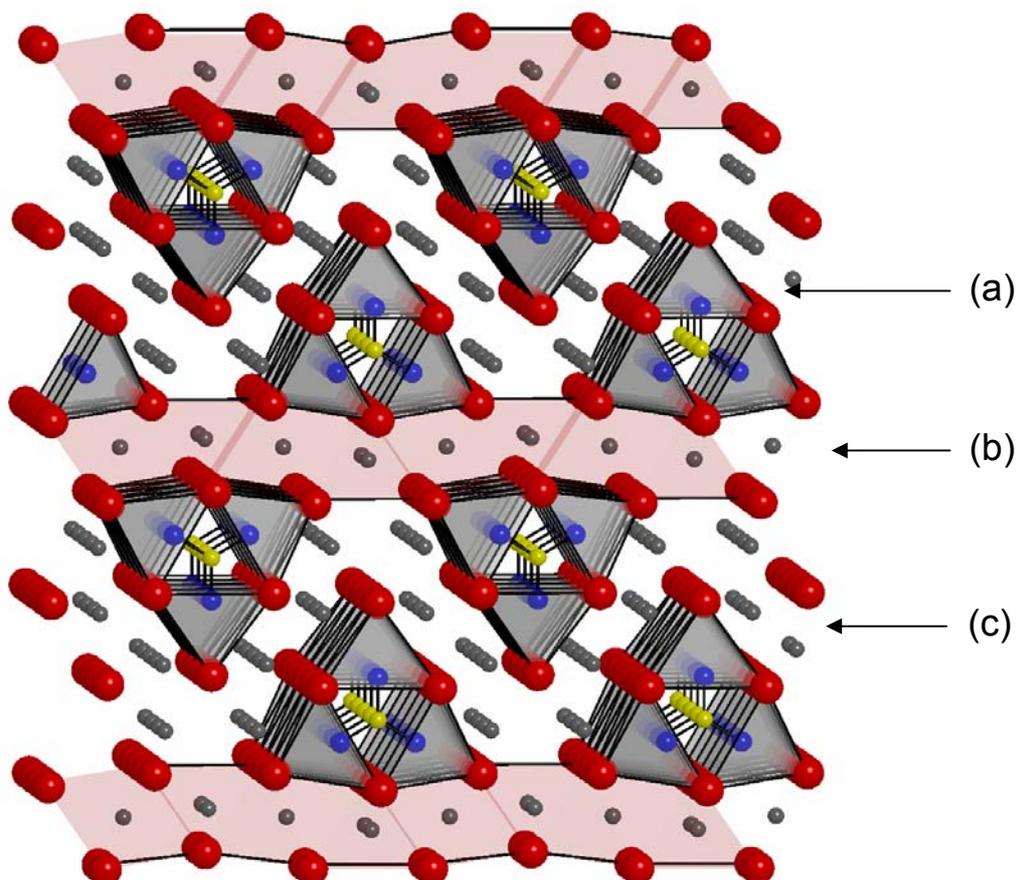


Abb. 35: Strukturausschnitt aus $\text{La}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$ mit (a) den für Nitridoborate mit BN_3 -Einheiten typischen $[\text{La}_{6/2}\text{La}(\text{BN}_3)]$ -Säulen; (b) den O-Schichten und (c) Sauerstoffionen in den Zwischenräumen, die "Zick-Zack"-Bänder bilden. Lanthan ist rot, Sauerstoff grau, Stickstoff blau und Bor blau gezeichnet.

Dieser Aufbau aus Schichten, Bändern und Säulen führte zu der Vermutung, dass weitere Nitridoboratoxide anderer Zusammensetzung existieren könnten.

C.6.1 Syntheseveruche

Für die Synthesen der Zielverbindungen wurden die bekannten Syntheserouten für die Nitridoborate gewählt: Als Edukte wurden La, Ce, Pr, Nd und Eu, die jeweiligen -oxide, -nitride, -chloride, bromide und -oxidchloride verwendet. Daneben kamen noch Lithiumnitridoborat und Lithiumnitrid zum Einsatz. Die Lanthanoidhalogenide und -oxidchloride sowie Lithiumnitridoborat wurden wie im Anhang beschrieben dargestellt.

Die Reaktionstemperaturen wurden im Bereich von 500 - 1200 °C variiert, die Reaktionsdauer betrug zwischen 12 h und 21 d. **Tabelle 21** zeigt beispielhaft einige Reaktionen und die erhaltenen Produkte.

Syntheseveruche zur Darstellung neuer Nitridoboratoxide

$\text{La}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$ war bisher der einzige Vertreter der Nitridoboratoxide. Ziele der Synthesen waren sowohl die Verbindungen der homologen Lanthanoide als auch Nitridoboratoxide mit anderer Zusammensetzung darzustellen. Unter Betrachtung der Struktur von $\text{La}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$ erscheint es denkbar, Nitridoboratoxide mit unterschiedlicher Zusammensetzung an $(\text{BN}_3)^{6-}$ - bzw. O^{2-} -Ionen, wie zum Beispiel $\text{La}_4(\text{BN}_3)\text{O}_3$ zu synthetisieren.

Daneben wurde versucht, weitere Nitridoboratoxide mit anderen B_xN_y -Einheiten darzustellen, z.B. $\text{La}_4(\text{B}_2\text{N}_4)\text{O}_2$.

Syntheseveruche zur Darstellung von Nitridoborathalogeniden

Die Kombination von B_xN_y -Einheiten mit weiteren Anionen in einer Verbindung, z.B. Halogenide oder Nitride war in mehreren Fällen bereits erfolgreich (vgl. **Kapitel B.1** und **B.2**). Dies gab Anlass zu der Vermutung, dass neben Nitridoboratoxiden auch Nitridoborathalogenide der Lanthanoide existieren könnten.

Die Reaktionen wurden mit den Chloriden und Bromiden von Lanthan, Neodym, Cer, Praseodym und Europium durchgeführt.

Tabelle 21: Beispiele für die durchgeführten Reaktionen zur Synthese neuer Nitridoboratoxide und -halogenide der Lanthanoide.

Edukte	Bedingungen	Produkte*
3 LaCl ₃ + 3 LaOCl + 2 Li ₃ BN ₂ + 2 Li ₃ N	7 d, 900 °C	La ₆ (BN ₃)O ₆ , LaOCl, LiCl
6 EuOCl + Li ₃ BN ₂ + Li ₃ N	4 d, 1000 °C	Eu ₄ OCl ₆ , LiCl
8 LaOCl + 2 Li ₃ BN ₂ + 2 Li	4 d, 950 °C	La ₆ (BN ₃)O ₆ , LiCl
3 LaOCl + 3 LaCl ₃ + 2 Li ₃ BN ₂ + 2 Li ₃ N	4 d, 500 °C	La ₆ (BN ₃)O ₆ , LiCl
3 NdCl ₃ + Li ₃ BN ₂ + Li ₃ N	7 d, 1000 °C	Nd ₃ B ₃ N ₆ , LiCl
4 PrBr ₃ + 3 Li ₃ (BN ₂)	4 d, 1050 °C	Pr ₃ B ₃ N ₆ , LiBr
PrBr ₃ + 4 BN + 8 PrN	12 h, 1200 °C	Pr ₃ B ₂ N ₄ , Pr ₃ B ₃ N ₆
4 LaCl ₃ + 2 Li ₃ BN ₂ + 3 Li	5 d, 900 °C	La ₂ NCl ₃ , LiCl
8 LaCl ₃ + 3 Ca ₃ (BN ₂) ₂	21 d, 1000 °C	LaB ₆ , CaCl ₂
4 NdCl ₃ + 3 Ca ₃ (BN ₂) ₂	7 d, 1000 °C, CaCl ₂ -Schmelze	Nd ₃ B ₃ N ₆ , CaCl ₂ , Ca ₂ (BN ₂)Cl

* Die Produkte wurden anhand der Pulverdiffraktogramme und dem Vergleich mit der Pulverdatenbank [77] charakterisiert.

Die durchgeführten Reaktionen führten zu den homologen Verbindungen Ln₆(BN₃)O₆ (Ln = Nd und Pr). Die Ergebnisse sind im folgenden Kapitel vorgestellt. Bei Cer und Europium gelang die Darstellung der Nitridoboratoxide nicht. Cer lag nach der Reaktion als CeO₂ in der stabilen Oxidationsstufe +IV vor und Europium reagierte zu Eu₄OCl₆ und wurde so Eu²⁺ reduziert.

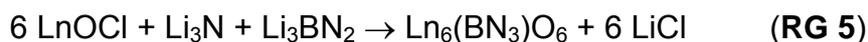
Bei allen anderen Reaktionen zur Synthese neuer Nitridoboratoxide und -halogenide waren die von den entstandenen Produkten aufgenommenen Röntgenpulverdiffraktogramme nur bedingt aussagekräftig. Sie enthielten bei niedrigeren Reaktionstemperaturen (500 - 900 °C) neben Reflexen der Edukte und bereits bekannter Nitridoborate eine Vielzahl von (teilweise sehr schwachen) Reflexen, die nicht zugeordnet bzw. indiziert werden konnten. Bei höheren Reaktionstemperaturen entstanden ausschließlich bekannte Verbindungen (s. **Tabelle 21**). Bei den Syntheseversuchen zu

neuen Nitridoboratoxiden führte die Reaktion stets zu $\text{Ln}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$ und bekannten Nitridoboraten (v.a. $\text{Ln}_3\text{B}_2\text{N}_4$), bei den Nitridoborathalogeniden zu bekannten Nitridoboraten, Boriden und Lanthanoidnitridhalogeniden (Ln_2NCl_3).

C.6.2 $\text{Ln}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$, $\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$ und $\text{La}_{6-x}\text{Eu}_x(\text{BN}_3)\text{O}_6$

C.6.2.1 Experimentelles

Zur Synthese der Nitridoboratoxide der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Ln}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$ wurden zuerst die Oxidchloride aus den Oxiden, La_2O_3 (Ventron, 99,99%), Pr_6O_{11} (Ventron, 99,99%), Nd_2O_3 (Ventron, 99,99%) und EuO (Rhône-Poulenc, 99,99%), und NH_4Cl (Merck, p.a.) wie im Anhang beschrieben hergestellt. Li_3BN_2 wurde aus Li_3N (Strem, 99,5%) und BN (Johnson Matthey, 99,5%) hergestellt. Entsprechend Reaktionsgleichung (**RG 5**) wurden die Edukte miteinander vermengt und bei 1000 °C für 60 h zur Reaktion gebracht.



$\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$

Als Reaktionsprodukte gemäß **RG 5** wurden mikrokristalline Pulver erhalten, die bei der Lanthanverbindung, der Neodymverbindung wie auch einer mit Europium dotierten Lanthanverbindung eine ocker bis hellbraune Farbe zeigten. Das Reaktionsprodukt der Praseodymverbindung war dunkelrot. Die Verbindungen zersetzten sich an Luft erst nach mehreren Tagen in Verbindungen unbekannter Zusammensetzung.

Die Lanthanverbindung wurde in Anlehnung an [82] bei der Synthese mit 5 mol% Europium dotiert. Dazu wurde die entsprechende Menge LaOCl durch EuOCl ersetzt.

C.6.2.2 Röntgenographische Untersuchungen

Die Kristallstruktur von $\text{La}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$ wurde durch Jing anhand eines Einkristalls gelöst [54]. Die Gitterkonstanten für $\text{Pr}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$, $\text{Nd}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$ und $\text{La}_{6-x}\text{Eu}_x(\text{BN}_3)\text{O}_6$ wurden durch Indizierung mit dem Programmpaket WinXPow [77] ermittelt. Die **Abb. 37 - 39** zeigen jeweils ein gemessenes und ein berechnetes Diffraktogramm der Nitridoboratoxide, die Ergebnisse der Indizierung gibt **Tabelle 22** wieder.

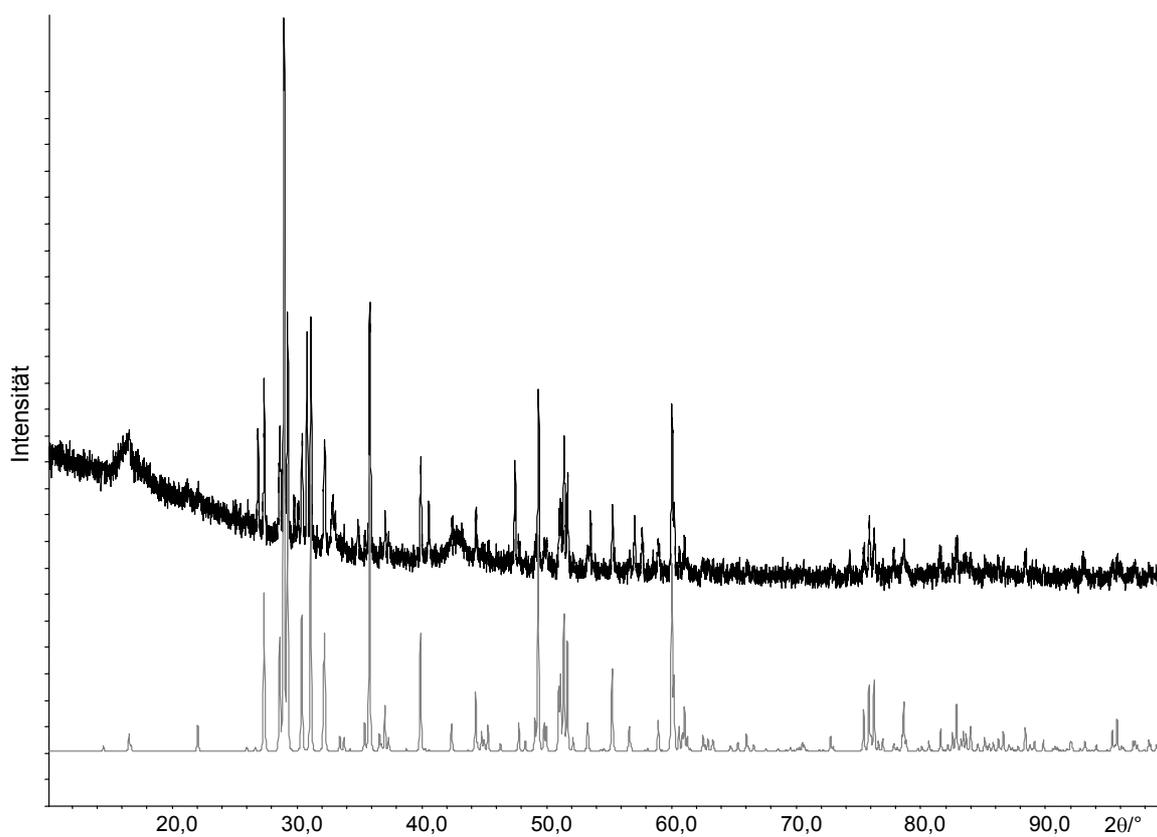


Abb. 37: Gemessenes (oben) und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{Nd}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$.

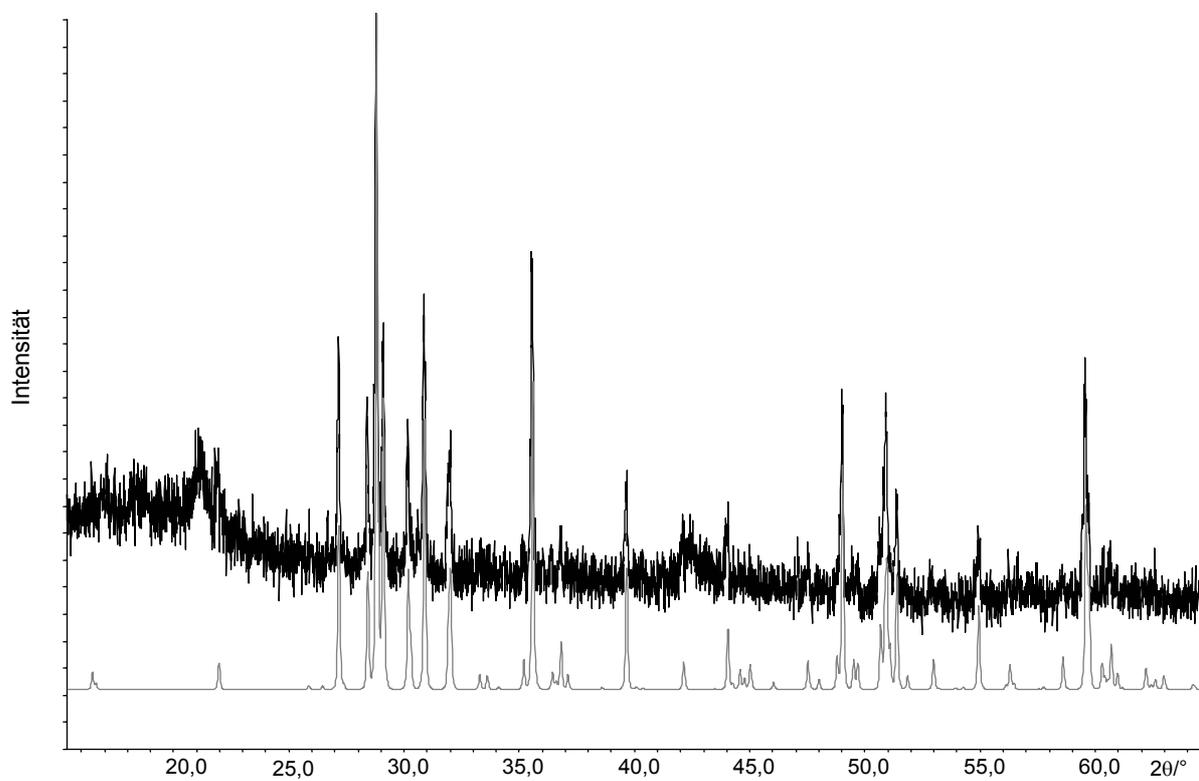


Abb. 38: Gemessenes (oben) und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{Pr}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$.

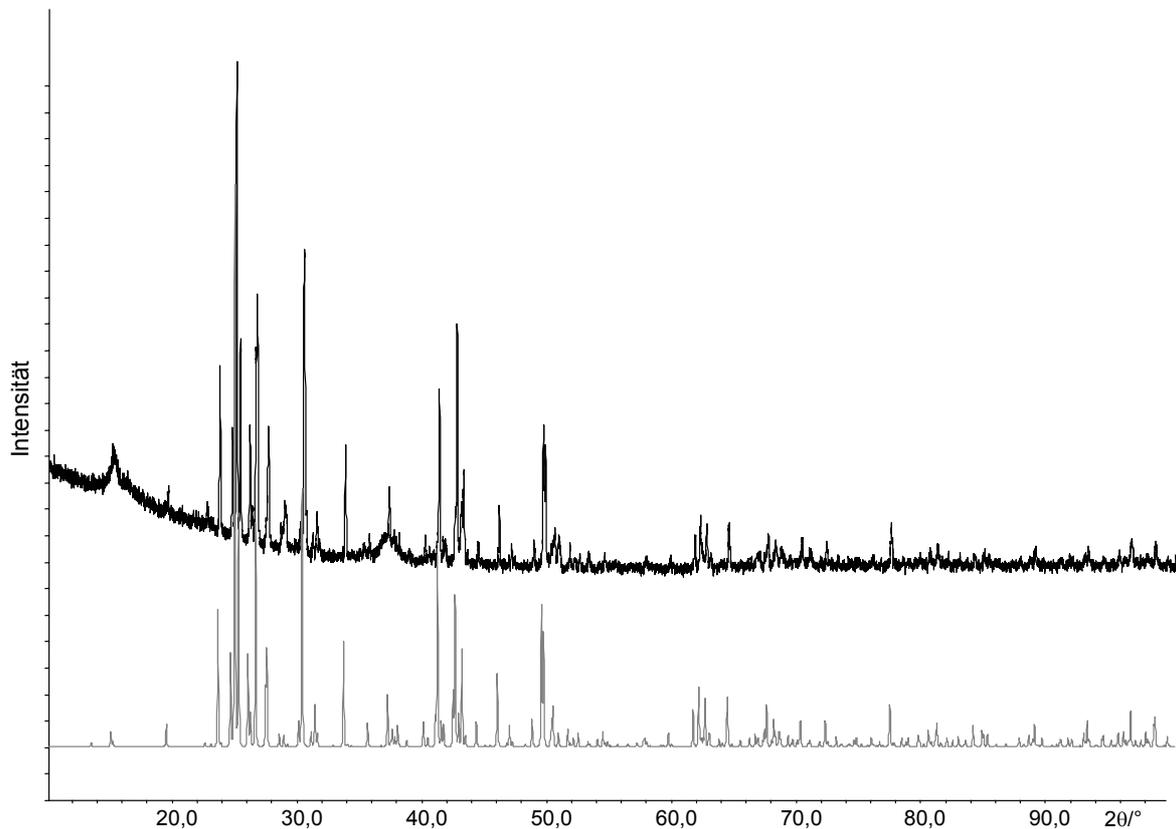


Abb. 39 : Gemessenes (oben) und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{La}_{6-x}\text{Eu}_x(\text{BN}_3)\text{O}_6$.

Tabelle 22 : Strukturdaten der Nitridoboratoxide $\text{Ln}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$ mit $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$.

	$\text{La}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$ [55] (Einkristall)	$\text{Pr}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$	$\text{Nd}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$	$\text{La}_{6-x}\text{Eu}_x(\text{BN}_3)\text{O}_6$
Kristalldaten				
Z	4	4	4	4
Molmasse /g/mol)	982,30	988,59	1014,31	
Kristallsystem		orthorhombisch		
Raumgruppe		Cmcm (63)		
Gitterkonstanten (pm)	a = 366,88(3) b = 2509,2(3) c = 1101,1(1)	a = 358,34(9) b = 2455,1(6) c = 1076,7(3)	a = 355,36(5) b = 2441,7(3) c = 1070,8(1)	a = 366,38(4) b = 2497,5(3) c = 1099,77(8)
Volumen (10^6 pm^3)	1012,65(1)	947,24(1)	929,11(0)	1006,33(1)
Farbe	ocker	dunkelrot	ocker	ocker
Winkelbereich		$15^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$	$8^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$	$8^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$
Anzahl einfach indizierter Reflexe		24	39	28

C.6.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Verbindungen $\text{Ln}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$, $\text{Ln} = \text{Pr}$ oder Nd und $\text{La}_{6-x}\text{Eu}_x(\text{BN}_3)\text{O}_6$ kristallisieren isotyp zu $\text{La}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$. Die Synthesebedingungen der Nitridoboratoxide können für die homologen Verbindungen identisch gewählt werden.

Wie zu erwarten verkleinern sich die Gitterkonstanten entsprechend der Lanthanoidkontraktion. $\text{Pr}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$ und $\text{Nd}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$ bilden neben den Verbindungen $\text{Ba}_4\text{Ln}_7(\text{BN}_3)(\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O})$, $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ [55, 56] bisher die einzigen Verbindungen, in denen die BN_3 -Einheit mit Praseodym oder Neodym verwirklicht wird.

Die Dotierung mit größeren Stoffmengen als den anfangs eingesetzten 0,05 mol Eu^{3+} pro 1 mol $\text{La}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$ ergab im Vergleich zu $\text{La}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$ keine weitere Verkleinerung der Gitterkonstanten. Die durchgeführten magnetischen Messungen konnten nur die Menge des eingesetzten bzw. des im gemessenen Pulvers vorhandenen Europiums bestätigen, ließen aber keinen eindeutigen Rückschluss auf die tatsächlich in $\text{La}_{6-x}\text{Eu}_x(\text{BN}_3)\text{O}_6$ enthaltene Menge Europium zu. Zwar zeigt das Diffraktogramm (**Abb. 39**) keine weiteren Nebenprodukte, jedoch ließe sich nicht umgesetztes EuOCl röntgenographisch nicht nachweisen. Über die Größe von x in $\text{La}_{6-x}\text{Eu}_x(\text{BN}_3)\text{O}_6$ kann somit keine genaue Angabe gemacht werden.

Wie erwähnt entstanden die Verbindungen $\text{Ln}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$ mit $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ oder Nd auch bei anderen Edukt-Zusammensetzungen und bei veränderten Temperaturbedingungen (höhere Reaktionstemperaturen, längere Reaktionszeiten). Dies lässt auf eine besondere Stabilität der Verbindungen $\text{Ln}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$ unter diesen Bedingungen schließen.

D.7 Syntheseversuche in den Systemen T-BN, A-T-BN und EA-T-BN

Nitridoborate mit d-Elementen sind bisher nur als quaternäre Verbindungen mit Nickel, Palladium und Cobalt bekannt. Dabei handelt es sich um Verbindungen des Typs MTBN mit $M = \text{Ca, La, Ce, Pr, Eu, Yb}$ und $T = \text{Ni, Pd}$, bei denen ausschließlich die BN-Einheit vorliegt [13, 14, 63 - 67] und um die Nitridoboratnitride $\text{La}_3\text{Ni}_2(\text{BN})_2\text{N}$ und $\text{La}_3\text{Co}_2(\text{BN})_2\text{N}$.

Im Rahmen der Arbeit wurden Syntheseversuche zur Herstellung ternärer d-Element-Nitridoborate (System T-BN) und quaternärer Verbindungen, die weitere Alkali- oder Erdalkalimetalle enthalten (Systeme A-T-BN und EA-T-BN) durchgeführt. Mit der sich aus den Untersuchungen der Erdalkalinitridoborate ergebenden Einordnung der BN_2 -Einheit als ein Pseudo-Nitrid, wurden die Synthesen zunächst auf d-Elemente fokussiert, die ebenfalls Nitride bilden. Der mögliche formale Austausch eines Nitridions gegen eine BN-Einheit lässt sich auch aus den Verbindungen CaNiN und CaNiBN konstruieren. Bekannte ternäre Metallnitride mit Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetallen wie zum Beispiel Li_3FeN_2 und NaTaN_2 [83] bildeten ein weiterer Ansatzpunkt für die Syntheseversuche zu neuen Nitridoboraten mit d-Elementen

D.7.1 Syntheseversuche

Die Syntheseversuche entsprachen weitgehend den bekannten Reaktionen zur Synthese von Nitriden und Nitridoboraten [13]. **Tabelle 23** zeigt einige Kombinationen von Edukten, die zur Synthese neuer Nitridoborate durchgeführt wurden.

Tabelle 23: Kombination von Edukten zur Synthese neuer Nitridoborate.

d-Metall	Reaktionspartner				
	BN	$\text{Li}_3\text{N} + \text{BN}$	$\text{Ca}_3\text{N}_2 + \text{BN}$	Ca_3BN_2	Li_3BN_2
eingesetzt als					
Element	X	X	X	X	X
Chlorid		X	X	X	X
Nitrid	X	X	X	X	X

Für die aufgeführten Reaktionswege wurden unterschiedliche Reaktionsbedingungen gewählt. Beispielhaft sind in **Tabelle 24** einige Reaktionen wiedergegeben.

D.7.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Versuche zur Darstellung von Nitridoboraten mit anderen Nitridoboratfragmenten führten zu keinen neuen Verbindungen. Die erfolgreiche Darstellung von quaternären Nitridoboraten im System EA-T-BN bleibt weiterhin auf Ni und Pd und eine Kombination mit Calcium und einer BN-Einheit, wie z.B. in CaNiBN beschränkt. **Tabelle 24** gibt eine Auswahl einiger durchgeführter Reaktionen. Wurden die Reaktionen als Methathesereaktionen geplant, führte dies zur Bildung stabiler Nitride (z.B. TiN oder Ta₅N₆), mehrmals zur Reduktion des Übergangmetalls (z.B. bei der Reaktion von CuCl mit Li₃N und BN), zur Entstehung intermetallischer Phasen, zur Bildung bekannter Boride (z.B. Li₂Pd₃B) oder zur Zerstörung der Nitridoboratfragmente (vgl. hierzu [84]).

Tabelle 24: Beispiele für die durchgeführten Reaktionen zur Darstellung neuer Nitridoborate der Übergangsmetalle.

Edukte	Reaktionsbedingungen	Produkte*
TiCl ₃ + 2 Li ₃ N + 2 BN	1 d, 1100 °C	TiN, LiCl, BN
TaCl ₅ + 2 Li ₃ N + BN + 2 Li	3 d, 1000 °C	Ta ₅ N ₆ , LiCl + BN
3 CuCl + 2 Li ₃ BN ₂	1 d, 700 °C	Cu, LiCl
3 CuCl + 2 Li ₃ N + 2 BN	4 d, 850 °C	Cu, LiCl
6 Cu + 7 Ca ₃ N ₂ + 9 BN	2 d, 950 °C, Li ₃ N-Schmelze	LiCa ₄ (BN ₂) ₃ , Li ₃ BN ₂ , Cu
FeCl ₃ + 2 Li ₃ N + BN	5 d, 950 °C	Fe, Li ₃ BN ₂ , LiCl

* Die Produkte wurden anhand der Pulverdiffraktogramme und dem Vergleich mit der Pulverdatenbank [77] charakterisiert.

D.7.3 Untersuchungen im System Li-Pd-B-N

Bei den Syntheseversuchen zu neuen Nitridoboraten wurden unter anderem Reaktionen von Pd (Heraeus, röntgenrein) mit Li_3N (Strem, 99,5%) und BN (Johnson Matthey, 99,5%), Pd mit BN und Li_3BN_2 (Herstellung s. Anhang) und von Pd mit Li (Strem 99,9%) und BN im Verhältnis 1:1:1 durchgeführt. Reaktionen im Temperaturbereich zwischen 500 und 800 °C zeigten, dass die Entstehung der jeweiligen Li-Pd-Verbindungen bzw. des Lithium-Palladium-Borids nicht vom molaren Verhältnis der eingesetzten Edukte abhängt, sondern davon, in welcher Form das Lithium bereitgestellt wird und ob Bor elementar oder als Bornitrid vorliegt. Wird Palladium mit Lithium und Bor bei 500 °C zur Reaktion gebracht, entsteht $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$. Wird bei der gleichen Temperatur anstelle von Bor BN verwendet, ergibt sich ein Produktgemisch aus Li_2Pd [85] und $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ [86] (siehe **Abb. 41 und 42**).

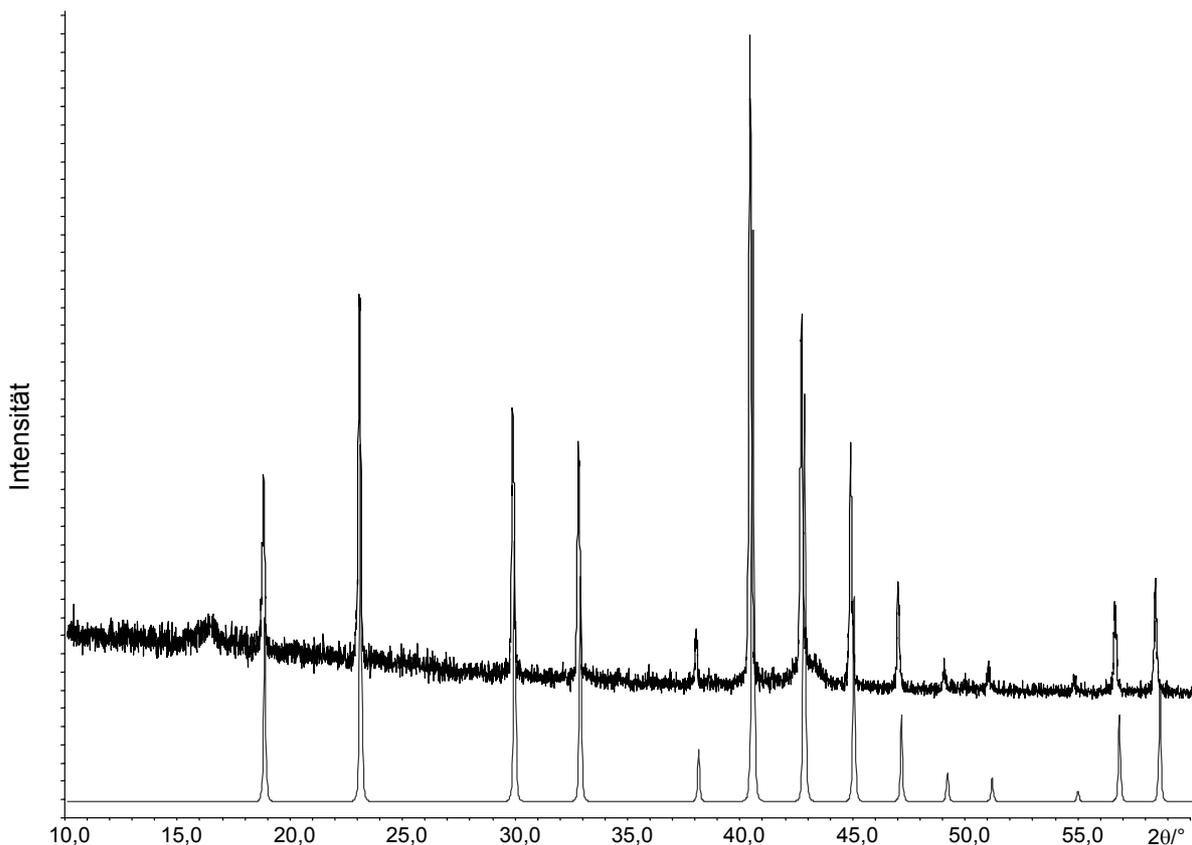


Abb. 41: Pulverdiffraktogramm nach der Reaktion von Li mit Pd und B (oben) und das simulierte Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$.

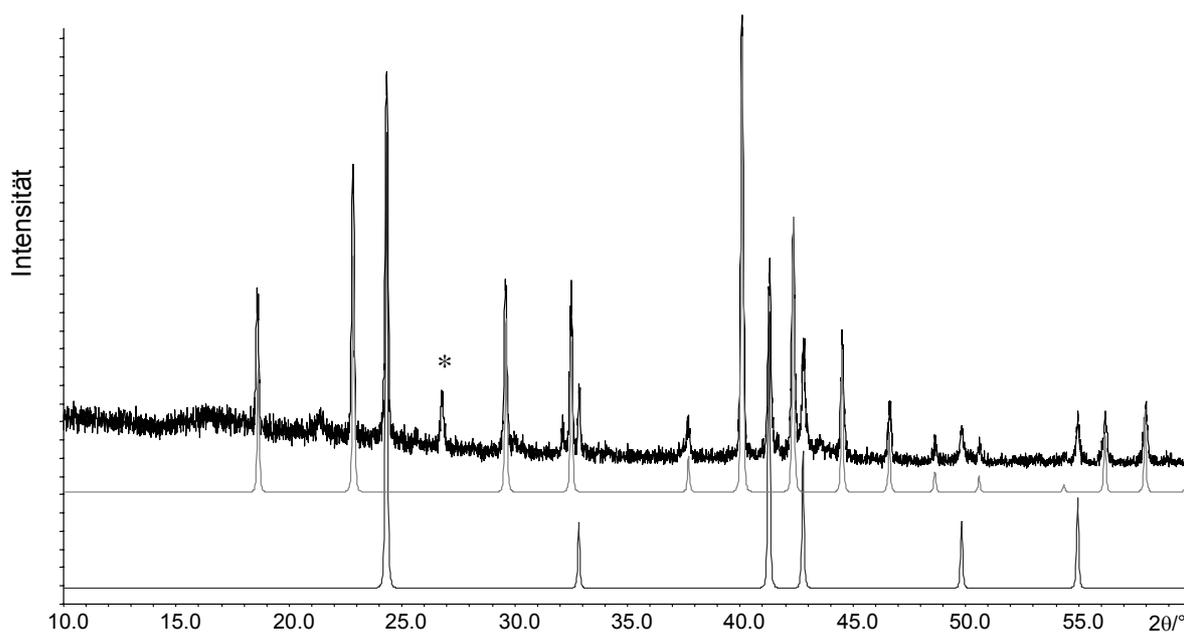


Abb. 42: Pulverdiffraktogramm nach der Reaktion von Li mit Pd und BN (oben) und die simulierten Pulverdiffraktogramme von $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ (Mitte) und Li_2Pd . Mit * sind die Reflexlagen von BN gekennzeichnet.

Wurde dagegen Pd mit Li_3N und B vermischt, liegen die Edukte nach der Reaktion bei 500 °C unverändert vor. Wird B ebenfalls durch BN ersetzt, entsteht zunächst LiPd [87] und bei weiterem Erhitzen auf 800 °C ein Gemisch aus LiPd , $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ und Li_3BN_2 (vgl. **Abb. 43 und 44**).

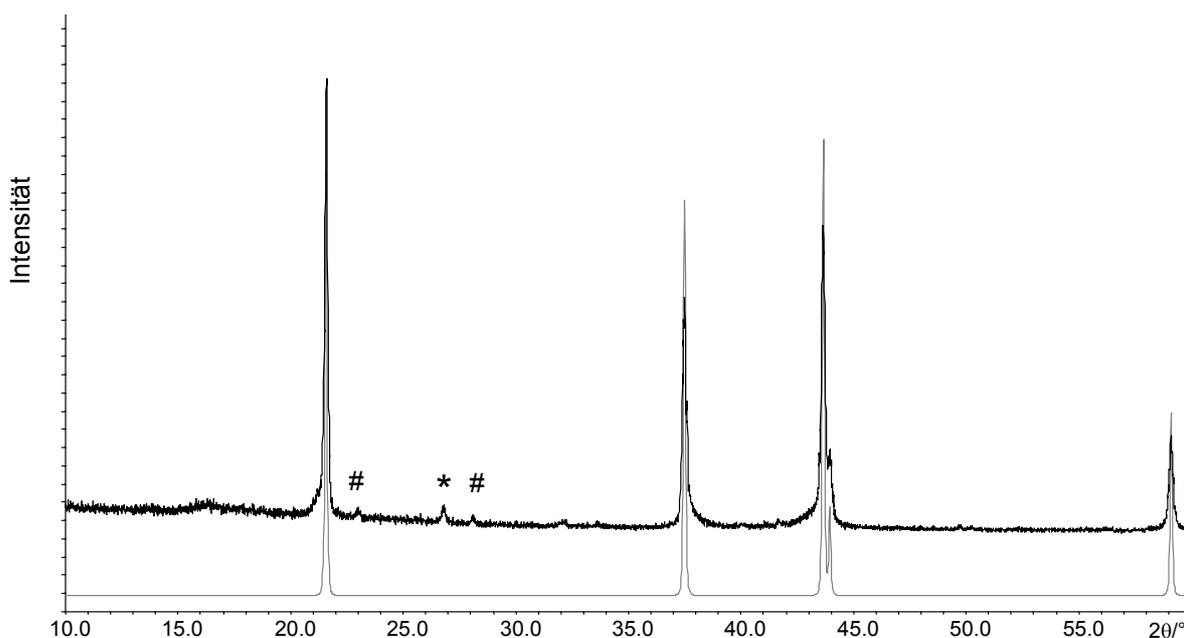


Abb. 43: Pulverdiffraktogramm nach der Reaktion von Li_3N mit Pd und BN (oben) und das simulierte Pulverdiffraktogramm von LiPd (unten). Die Reflexlagen von BN sind mit *, die von Li_3N mit # gekennzeichnet.

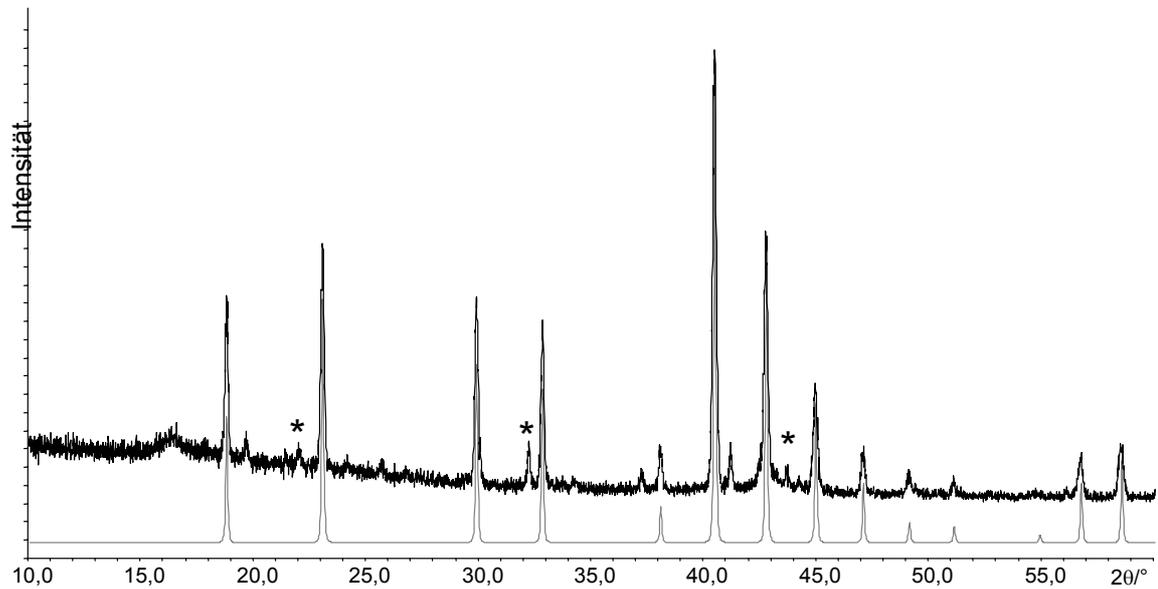


Abb. 44: Pulverdiffraktogramm nach Erhöhung der Reaktionstemperatur von Li_3N mit Pd und BN (oben) und das simulierte Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$. Mit * sind die Reflexlagen von Li_3BN_2 gekennzeichnet.

Wurde Li_3N ausschließlich mit Pd umgesetzt, führt die Reaktion zu Li_2Pd . Schließlich führt die Reaktion von Pd mit Li_3BN_2 zu einer Li-Pd-Verbindung der Zusammensetzung $\text{Li}_{2,48}\text{Pd}_{5,52}$ [88]. Die unterschiedlichen Ergebnisse der Reaktionen fasst **Tabelle 25** zusammen. Bei den Reaktionen sind jeweils die eingesetzten Eduktverhältnisse und erhaltenen Verbindungen angegeben.

Tabelle 25: Reaktionen von Palladium mit Lithium(verbindungen) und B oder BN

	Edukte		Synthesebed.	Produkte		
1)	Pd +	Li + B		$\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$		
2)	Pd +	Li + BN	5 d, 500-550 °C	Li_2Pd	+ $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$	+ BN
3)	Pd +	Li_3N + B		Li_3N	+ Pd	
4)	Pd +	Li_3N + BN		LiPd		
4b)	Pd +	Li_3N + BN	4 d, 800 °C	LiPd	+ $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$	+ Li_3BN_2
5)	Pd +	Li_3N	5 d, 500-550 °C	Li_2Pd		
6)	Pd +	Li_3BN_2		$\text{Li}_{2,48}\text{Pd}_{5,52}$	+ Li_3BN_2	

Die Produkte wurden anhand der Pulverdiffraktogramme und dem Vergleich mit der Pulverdatenbank [83] charakterisiert.

Vergleicht man die Reaktionen 1) und 2) so erscheint bei 2) die Bildung des Borids gehemmt. Die BN-Bindungen werden nicht vollständig aufgebrochen, neben den beiden Li-Pd-Verbindungen liegt nach der Reaktion weiterhin h-BN vor. Unerklärlich bleibt, warum bei 3) die Edukte nach der Reaktion vorliegen, aber es bei 4) zu einer Reaktion zu LiPd kommt, das bei höheren Temperaturen mit BN weiter zu $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ reagiert (4b). Die Ursache dafür, dass bei 4) LiPd und nicht wie in 2) Li_2Pd entsteht, kann in einer geringeren Reaktivität von Li_3N sowie in einer eventuellen Konkurrenz zur Bildung von Li_3BN_2 gesehen werden. Reaktion 6) zeigt, dass Li_3BN_2 nur in gewissem Maße reagiert, es entsteht eine Li-Pd-Phase mit sehr geringem Li-Anteil.

D Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Strukturbestimmung neuer Nitridoborate und mit der Klärung der strukturellen und präparativen Zusammenhänge der Phasenumwandlung bei den Verbindungen des Typs $M_3(\text{BN}_2)_2$ mit $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ oder Eu .

Auf dem Gebiet der Erdalkalinitridoborate gelang die Synthese und Strukturbestimmung der bisher unbekanntenen Verbindung $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$, die als fehlendes Bindeglied zwischen Ca_2N_3 und $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ betrachtet werden kann. Aus der Darstellung dieser Verbindung ergab sich die Frage nach weiteren Nitridoborat-Nitrid-Kombinationen wie zum Beispiel $\text{Ca}_6(\text{BN}_2)\text{N}_3$, $\text{Ca}_6(\text{BN}_2)_2\text{N}$ oder $\text{Ca}_9(\text{BN}_2)_5\text{N}$. Alle durchgeführten Synthesen führten entweder zu dem bekannten $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ oder zu der neuen Verbindung $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$.

Anhand eines Vergleichs der Volumina in der Reihe von $\text{Ca}_3\text{N}_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2 \rightarrow \text{Ca}_2(\text{BN}_2)_2$ wurden Überlegungen über das Hochdruckverhalten von $\text{Ca}_2(\text{BN}_2)_2$ angestellt und mit Hilfe von Druckversuchen untersucht.

Syntheseversuche zur Darstellung von $\text{Sr}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ und $\text{Ba}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ führten zu der bekannten Verbindung $\beta\text{-Sr}_3(\text{BN}_2)_2$ und der orthorhombischen Struktur von $\text{Ba}_3(\text{BN}_2)_2$.

Des Weiteren gelang die Strukturaufklärung von $\beta\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$, der Tieftemperaturmodifikation von $\alpha\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$. Die strukturellen Zusammenhänge beider Phasen wurden gruppentheoretisch nachvollzogen und stehen im Einklang mit den experimentell gewonnenen Daten.

Die Bedingungen für die Phasenumwandlung der Tief- und Hochtemperaturmodifikationen von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ und $\text{Sr}_3(\text{BN}_2)_2$ konnten ermittelt werden. Die beim Übergang zur jeweiligen Tieftemperaturphase entstehenden Strukturen wurden auf die unterschiedlichen Besetzungen in der Hochtemperaturphase zurückgeführt. Aufgrund der ähnlichen Strukturdaten für $\text{Eu}_3(\text{BN}_2)_2$ und $\text{Sr}_3(\text{BN}_2)_2$ wurde der Phasenwechsel bei $\text{Eu}_3(\text{BN}_2)_2$ diskutiert. Bei $\text{Ba}_3(\text{BN}_2)_2$ konnte dagegen weder ein struktureller Zusammenhang beider Strukturen ermittelt, noch die Bedingungen der Phasenumwandlung bestimmt werden.

Mit $\text{Mg}_2\text{Ca}_7(\text{BN}_2)_7$ gelang die Synthese des ersten gemischten Nitridoborats, in dem zwei unterschiedliche Erdalkalimetallionen vorliegen. Die Struktur konnte mit der durch von Schnering et al. vorgestellten rechnerischen Näherung vorausgesagt werden.

Bei den Reaktionen zu neuen Lanthanoidnitridoboraten in Kombination mit weiteren Anionen war die Synthese von $\text{Nd}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$ und $\text{Pr}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$ erfolgreich. Alle weiteren durchgeführten Reaktionen zu Nitridoboratoxiden und Nitridoborathalogeniden der Lanthanoide ergaben bekannte Reaktionsprodukte oder die Pulverdiffraktogramme wiesen nicht indizierbare Reflexmuster auf.

Die Syntheserouten zur Darstellung neuer Nitridoborate der d-Elemente führten zu keinen neuen Strukturen. Den bekannten Verbindungen des allgemeinen Typs MTBN mit $\text{M} = \text{Ca}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Yb}$ und $\text{T} = \text{Ni}, \text{Pd}$ und den Nitridoboratnitriden $\text{La}_2\text{T}(\text{BN})_2\text{N}$ mit $\text{T} = \text{Ni}$ oder Co konnten keine neuen Verbindungen hinzugefügt werden. Nitridoborate mit d-Elementen bleiben somit weiterhin auf quaternäre Verbindungen in Kombination von Calcium bzw. einem Lanthanoid mit Ni oder Pd und einer BN-Einheit beschränkt. Als Ergebnis der Untersuchungen lässt sich festhalten, dass bei den durchgeführten Reaktionen, die BN-Einheiten entweder reduzierend auf die eingesetzten Verbindungen wirken und die d-Elemente zum Element reduzieren oder aber die eingesetzte Übergangsmetallverbindung zum Nitrid reagiert.

E Wissenschaftliche Publikationen

Artikel

M. Häberlen, J. Glaser, H.-J. Meyer: $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ – eine fehlende Verbindung im quasi-binären System $\text{Ca}_3\text{N}_2\text{–BN}$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1959.

M. Häberlen, J. Glaser, H.-J. Meyer: Zwei neue Nitridoborate des Calciums, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2169.

M. Häberlen, J. Glaser, H.-J.-Meyer: Phasetransitionen in $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ and $\text{Sr}_3(\text{BN}_2)_2$, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 1478.

M. Neukirch, B. Blaschkowski, M. Häberlen, H.-J. Meyer: Rare-Earth Nickel Nitridoborates with (BN) Anions: Characterized $\text{RENi}(\text{BN})$ and Anticipated $\text{REM}(\text{BN})$ Compounds, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, im Druck.

Skript:

M. Häberlen, C. Maulbetsch: Skript zum ersten Tübinger Schülerferienlabor, Tübingen 2003 (Druck und CD-Rom)

Posterbeitrag:

11. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, Dresden, 2004: Zwei neue Nitridoborate des Calciums: $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ und $\text{Mg}_2\text{Ca}_7(\text{BN}_2)_7$

F Anhang

1 Reinigung der Reaktionbehälter

Die für die Reaktionen verwendeten Kupfer- Niob- und Tantalampullen wurden aus dem jeweiligen Metallrohr gefertigt. Für die Reinigung der 20 - 25 mm, \varnothing ca. 10 mm (Kupfer) bzw. 25 - 30 mm, \varnothing ca. 8 mm (Niob und Tantal) langen Rohrstücke diente bei Kupfer ein HCl-Bad, bei Niob und Tantal ein Säuregemisch aus 50 Vol.% konzentrierter Schwefelsäure, 25 Vol.% konzentrierter Salpetersäure und 25 Vol.% Flußsäure (40%). Die gereinigten Rohrstücke wurden anschließend an einem Ende in einem Lichtbogenschweißgerät unter Schutzgas verschlossen. Die so entstandenen Ampullen wurden zum Schutz vor erneuter Oxidation in die zur Probenvorbereitung dienende Handschuhbox eingeschleust.

2 Ausgangsverbindungen

Für die in Kapitel C beschriebenen Synthesen wurden folgende Ausgangsverbindungen gereinigt bzw. selbst dargestellt. Die Reinheit der Produkte wurde mittels Pulverdiffraktometrie überprüft.

Bornitrid

Um anhaftende Feuchtigkeit zu entfernen, wurde das hexagonale BN (99,5 %, Johnson Matthey, Karlsruhe) vor der Reaktion 24 h bei 400 °C unter Vakuum behandelt.

Erdalkalimetallnitride

Die Nitride der Erdalkalimetalle wurden durch Reaktion des jeweiligen Elements im Stickstoffstrom entsprechend den Beschreibungen in [6] und [89] dargestellt. Das Erdalkalimetall wurde in der Handschuhbox abgewogen, zerkleinert und in ein Zirkoniumschiffchen gefüllt. Anschließend wurde der Reaktionsbehälter unter Schutzgas bzw. im Stickstoffgegenstrom in ein Quarzrohr eingeschleust. Der eingeleitete Stickstoff (Messer, 4.6) wurde zur Reinigung über Phosphorpentoxid, Molsieb und direkt vor dem Ofen über einen chromhaltigen, reduzierten Philips Kontakt geleitet. Nach der Reaktion wurde das Produkt homogenisiert und erneut in derselben Apparatur nitridiert. Der Nitridierungsgrad der Produkte wurde durch Auswiegen ermittelt.

Li₃BN₂

Das für die Metathesereaktionen verwendete Li_3BN_2 wurde aus einem äquimolaren Gemisch von Li_3N (99,8 %, Strem) und hexagonalem BN (99,5 %, Johnson Matthey) hergestellt. Die Temperatur der in Kupferampullen durchgeführten Reaktion betrug $775\text{ }^\circ\text{C}$ für ca. 60 h. Nach der Reaktion wurden die Kupferampullen in die Handschuhbox eingeschleust und dort geöffnet.

Die Herstellung der ebenfalls verwendeten Erdalkalimetallnitridoborate erfolgte wie in der Arbeit bereits besprochen.

Lanthanoidhalogenide

Die Darstellung der Seltenerdmetallchloride erfolgte über die wässrige Ammoniumchloridroute [90]. Das Gemisch aus Seltenerdmetalloxid und Ammoniumchlorid (Molverhältnis 1:6) wurde unter Rühren bei ca. $70\text{ }^\circ\text{C}$ in 100 mL Salzsäure gelöst und innerhalb von 3 h bis zur Trockne eingedampft. Die vollständige Umsetzung des Oxids zu dem entstehenden Ammoniumseltenerdmetallchloridkomplex $((\text{NH}_4)_2\text{LnCl}_5)$ wurde röntgenographisch untersucht. Anschließend folgte die Zersetzung des Komplexes in einem Quarzrohr unter Vakuum (10^{-3} mbar), zunächst 2 h bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ um evtl. anhaftende Feuchtigkeit zu entfernen, danach bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ für 6 h (Heizrate $20\text{ }^\circ\text{C/h}$). Zur Reinigung sublimierte man das Halogenid im Quarzrohr unter Vakuum.

Die Darstellung der Seltenerdmetallbromide entsprach der eben beschriebenen unter Verwendung von Ammoniumbromid.

Seltenerdmetalloxidchloride

Seltenerdmetalloxychloride erhält man aus einem Gemisch von Seltenerdmetalloxid und Ammoniumchlorid (Molverhältnis 1:12), das in einem Korundtiegel mit einer Heizrate von $200\text{ }^\circ\text{C/h}$ auf $850\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und bei dieser Temperatur für 8h gehalten wird.

3 Röntgenographische Untersuchungen

Die Pulverdiffraktogramme wurden mit einem Röntgendiffraktometer Typ STADI-P mit Germaniummonochromator (Firma STOE, Darmstadt) in Transmissionsgeometrie unter Verwendung von Cu-K α_1 -Strahlung aufgenommen. Zur Registrierung der Röntgenstrahlung diente ein linearer PDS-Zähler (Öffnungswinkel: $2\theta = 6^\circ$). Die Kalibrierung erfolgte über den (111)-Reflex (100%-Reflex) eines Si-Standards bei $2\theta = 28,443^\circ$. Für die Standardmessungen zur Überprüfung der Reaktionsprodukte betrug der Winkelbereich $10^\circ < 2\theta < 60^\circ$, bei einer Schrittweite von $2\theta = 0,5^\circ$ (Messzeit ca. 30 min.). Die für die Strukturbestimmung verwendeten 2θ -Bereiche und Messzeiten sind in den jeweiligen Kapiteln angegeben.

4 IR-Messungen

Proben für die IR-Messungen wurden in der Handschuhbox zusammen mit KBr verrieben und zu einer Tablette gepresst. Die Proben wurden in einem FT-IR-Spektrometer (Spectrum 1000, Perkin Elmer) vermessen. Raman-Messungen wurden von Prof. M. Somer an der Koç Universität Istanbul, Türkei durchgeführt und ausgewertet.

5 Magnetische Messungen

Für die magnetischen Messungen diente ein SQUID-Magnetometer (Superconducting Quantum Interference Device) der Firma Quantum Design. Für die Messungen der magnetischen Suszeptibilität und Magnetisierung wurde die Probesubstanz (ca. 50 mg) in eine Gelatine kapsel gegeben und mit Cellulose verschlossen. Die Kapsel wurde im feldfreien Zustand in das Magnetometer eingeschleust.

G *Literaturverzeichnis*

- [1] P. Rogl, H. Klesnar, *J. Solid State Chem.* **1992**, 98, 99.
- [2] P. Rogl, H. Klesnar, *J. Am. Ceram. Soc.* **1988**, 71, 450.
- [3] W. Jeitschko, H. Nowotny, *Monatsh. Chem.* **1963**, 94, 565.
- [4] J. Goubeau, W. Anselment, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 310, 248.
- [5] H. Yamane, S. Kikkawa, H. Horiuchi, M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* **1986**, 65, 6.
- [6] H. Womelsdorf, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 262.
- [7] T. Sato, T. Endo, S. Kashima, O. Fukunaga, M. Iwata, *J. Mater. Sci.* **1983**, 18, 3054.
- [8] G. Bocquillion, C. Lorius-Susse, *J. Lorigers, C.R. Acad. Sci. (Ser. II)* **1992**, 315, 1069.
- [9] L. Vel, G. Demazeau, *Solid State Comm.* **1991**, 79, 1.
- [10] H. S. Nokano, H. Ikawa, O. Fukunaga, *Diamond Relat. Mater.* **1993**, 3, 75.
- [11] H.W. Zandbergen, J. Jansen, R.J. Cava, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr., *Nature* **1994**, 372, 759.
- [12] B. Blaschkowski, *Dissertation*, Universität Tübingen **2003**.
- [13] B. Blaschkowski, H. Jing, H.-J. Meyer, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3322.
- [14] B. Blaschkowski, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1249.
- [15] M. Neukirch, B. Blaschkowski, M. Häberlen, **2006**, in Vorbereitung.
- [16] Yamane, S. Kikkawa, M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* **1987**, 71, 1.
- [17] H. Hiraguchi, H. Hashizume, O. Fukunaga, A. Takenaka, M. Sakata, *J. Appl. Cryst.* **1991**, 24, 286.
- [18] J. Curda, U. Herterich, K. Peters, M. Somer, H.G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 181.
- [19] O. Reckeweg, H.-J. Meyer, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 340.
- [20] M. Somer, Ö. Yaren, O. Reckeweg, Y. Prots, W. Carillo-Cabrera, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1068.

-
- [21] M. Wörle, H. Meyer zu Altenschild, R. Nesper, *J. Alloys Compd.* **1998**, 264, 107.
- [22] F.E. Rohrer, *Dissertation*, ETH Zürich **1997**.
- [23] S. Schmid, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1192.
- [24] M. Wörle *Disseration*, ETH Zürich, **1995**.
- [25] M. Somer, U. Herterich, J. Curda, W. Carillo-Cabrera, K. Peters, H.G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 18.
- [26] O. Reckeweg, H.-J Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3407.
- [27] O.Reckeweg, F.J. DiSalvo, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1408.
- [28] H. Mattausch, O. Oeckler, A.Simon, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 289, 174.
- [29] F.E. Rohrer, R. Nesper, *J. Solid State Chem.* **1998**, 135, 194.
- [30] M. Somer, M. N. Kütükçü, W. Cabrillo-Cabrera, R. Cardoso Gil, H. Borrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1015.
- [31] J. Evers, M. Münsterkötter, G. Oehlinger, K. Polborn, B. Sendlinger, *J. Less-Common Met.* **1990**, 162(1), L17.
- [32] M. Häberlen, J. Glaser, H.-J. Meyer, *J. Solid State Chem.* **2004**, 178, 1478.
- [33] O. Reckeweg, *Dissertation*, Universität Tübingen **1998**.
- [34] O. Reckeweg, F. DiSalvo, M. Somer, *J. Alloys Compds.* **2003**, 361, 102.
- [35] M. Somer, U. Herterich, J. Čurda, K. Peters, H.G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 182.
- [36] U. Herterich, J. Curda, K. Peters, M. Somer, H.G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 617.
- [37] M. Somer, U. Herterich, J. Čurda, K. Peters, H.G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 54.
- [38] J. Čurda, U. Herterich, K. Peters, M. Somer, H.G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 618.
- [39] M. Somer, U. Herterich, J. Čurda, W. Carrillo-Cabrera, A. Zürn, K. Peters, H.G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 625.
- [40] M. Somer, U. Herterich, J. Čurda, K. Peters, H.G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 529.
- [41] M. Häberlen, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2169.

-
- [42] H. Hiraguchi, H. Hashizume, S. Sasaki, S. Nakano, O. Fukunaga, *Acta Cryst.* **1993**, B49, 478.
- [43] M. Häberlen, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1959.
- [44] S.A. Kulinich, L.G. Sevast'yanova, K.P. Burdina, *Russ. J. Gen. Chem.* **2000**, 70, 174.
- [45] S.A. Kulinich, L.G. Sevast'yanova, K.P. Burdina, K.N. Semenenko, *Russ. J. Gen. Chem.* **1997**, 67, 1501.
- [46] F.E. Rohrer, R. Nesper, *J. Solid State Chem.* **1998**, 142, 192.
- [47] W. Carrillo-Cabrera, M. Somer, H. Peters, H.G. von Schnering, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2001**, 216, 43.
- [48] Fachinformationszentrum Karlsruhe, Eggenstein Leopoldshafen, CSD-412568
- [49] M. Somer, *schriftliche Mitteilung*.
- [50] H. Jing, *Dissertation*, Universität Tübingen **2002**.
- [51] J. Gaudé, P. L'Haridon, J. Guyader, *J. Solid State Chem.* **1985**, 59, 143.
- [52] O. Reckeweg, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 866.
- [53] H. Jing, J. Pickardt, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2070.
- [54] H. Jing, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1458.
- [55] M. Orth, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2791.
- [56] W. Schnick, R. Bettenhausen, B. Götz, H. A. Höpfe, H. Huppertz, E. Irran, K. Köllisch, R. Lauterbach, M. Orth, S. Rannabauer, T. Schlieper, B. Schwarze, F. Wester, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 902.
- [57] H. Jing, O. Reckeweg, B. Blaschkowski, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 774.
- [58] H. Jing, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 514.
- [59] O. Reckeweg, H.-J. Meyer, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1714; *Angew. Chem.Int. Ed.* **1999**, 38, 1607.
- [60] M. Orth, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 551.
- [61] P. Rogl, H. Klesnar, *J. Am. Solid State Chem.* **1992**, 98, 99.
- [62] 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.
- [63] M. Neukirch, *Diplomarbeit*, Universität Tübingen, 2002.

-
- [64] Q. Huang, B.C. Chakoumakos, A. Santoro, R.J. Cava, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr., *Physica C* **1995**, 244, 101.
- [65] T. Wideman, R.J. Cava, L.G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2215.
- [66] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)* **2000**, 118.
- [67] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. Cascarano, C. Giacobazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, *J. Appl. Cryst.* **1998**, 32, 339.
- [68] T. Hahn, *International tables for crystallography, 4th Edition*, Kluwer academic publishers, Dordrecht, Boston, London, **1995**.
- [69] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1519.
- [70] W. Kraus, G. Nolze, *PowderCell for Windows, Version 2.3*, Federal Institute for Material Research and Testing, Berlin, **1999**.
- [71] K. Sagel: *Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse*, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1958.
- [72] M. Somer, *Z. Naturforsch.* **1991**, 46b, 1664.
- [73] M. Somer, *schriftliche Mitteilung*.
- [74] WinX^{POW}, Diffraktometersoftware, Ver. 1.08, STOE & Cie., Darmstadt, **2001**.
- [75] H. T. Stokes, D. M. Hatch, *Isotropy Subgroups of the 230 crystallographic space groups*, World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, **1988**.
- [76] M. Somer, C. Gül, R. Müllmann, B.D. Mosel, R.K. Kremer, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 389.
- [77] H. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Leopold Voss Verlag, Leipzig, **1934**, vgl. auch W. Klemm, R. Hoppe, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1980**. 209.
- [78] M. Somer, *persönliche Mitteilung*.
- [79] Fachinformationszentrum Karlsruhe, Eggenstein Leopoldshafen, CSD-412567.
- [80] Fachinformationszentrum Karlsruhe, Eggenstein Leopoldshafen, CSD-412569.
- [81] Fachinformationszentrum Karlsruhe, Eggenstein Leopoldshafen, CSD-412669.
- [82] J. Hölsa, R.-J. Lamminmäki, M. Lastusaari, E. Säilynoja, P. Porcher, P. Dereñ, W. Stręk, *Spect. Acta Part A* **1998**, 54, 2065.

- [83] E. Riedel (Hrsg.), *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, New York, **1999**, 432.
- [84] K. Gibson, M. Ströbele, B. Blaschkowski, J. Glaser, M. Weisser, R. Srinivasan, H.-J. Kolb, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1863.
- [85] J.H.N. van Vucht, K.H.J. Buschow, *J. Less-Common Met.* 1976, 48, 345.
- [86] U. Eibenstein, W. Jung, , *J. Solid State Chem.* **1997**, 133, 21.
- [87] B. Nacken, K.H.J. Buschow, *J. Less-Common Met.* **1977**, 52, 323.
- [88] O. Loebich. J. Wopersnow, *J. Less-Commom Met.* **1997**, 63, 83.
- [89] G. Brauer, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie, Band II, 3. umgearb. Aufl.* , Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1978. 929.
- [90] G. Meyer, L.R. Morss (Hrsg.), *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, **1991**. 135.

Meine Akademischen Lehrer waren:

K. Albert, E. Bayer, M. Brendle, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, J. Ihringer, S. Kemmler-Sack, N. Kuhn, D. Krug, E. Lindner, M. E. Maier, H. A. Mayer, H.-J. Meyer, U. Nagel, H. Oberhammer, V. Schurig, E. Schweda, B. Speiser, H. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, L. Wesemann, H.-P. Zeller.

Lebenslauf

Name: Marco Häberlen
geboren am: 19.09.1972
Geburtsort: Heilbronn
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Referendariat

Sept. 2004 - heute Ausbildung für das höhere Lehramt an Gymnasien am Staatlichen Seminar für Lehrerbildung in Tübingen.
1. Ausbildungsschule: Johannes Kepler Gymnasium Reutlingen.
2. Ausbildungsschule: Karl von Frisch Gymnasium Dußlingen.

Studium und Tätigkeiten an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen

Nov. 2001 - heute Anfertigung einer Dissertation am Institut für Anorganische Chemie zum Thema: *Synthesen, Kristallstrukturen und Phasenübergänge der Nitridoborate der Erdalkalimetalle* unter der Anleitung von Prof. Dr. H.-Jürgen Meyer.

2003 - heute Gründung und Betreuung des „Schülerferienlabors“, Kooperationsprojekt zwischen Regierungspräsidium (vorm. Oberschulamt) Tübingen und der Universität

2001 - 2003 Betreuung des Anorganisch-Chemischen Fortgeschrittenen-Praktikums für Chemiestudenten nach dem Diplomvorexamen bzw. nach der Zwischenprüfung.

2000 - 2003 Betreuung der Übungsgruppen zur Vorlesung "Methoden der anorganischen Strukturchemie von Festkörpern und Molekülen" für Chemiestudenten nach dem Diplomvorexamen bzw. nach der Zwischenprüfung.

Okt. 2001 Abschluss des Studiums mit dem 1. Staatsexamen in den Fächern Chemie und Sportwissenschaften.

2000 - heute Betreuung der "Experimentierübungen für Lehramtskandidaten" und "Vortragsübungen".

Feb. - Dez. 2000 Tätigkeit als studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. H.-Jürgen Meyer.

Okt. 1994 - Okt. 2001 Studium der Fächer Chemie und Sportwissenschaften für das höhere Lehramt an Gymnasien an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen.

Zivildienst

Sept. 1992 - Nov. 1993 Zivildienst in der "Kinderheimat Kleingartach".

Schulbildung

Mai 1992 Allgemeine Hochschulreife.
1983 - 1992 Albert-Schweitzer-Gymnasium Neckarsulm.
1979 - 1983 Grundschule in Neckarsulm