

Oxoammoniumsalzen nutzbar sein, die mit einem der bekannten Regenerationssysteme (z.B. Cu^{II}/O₂), in Mehrphasensystemen oder mit elektrochemischen Mitteln zugänglich sind.

Eingegangen am 4. Oktober 2000,
veränderte Fassung am 26. Januar 2001 [Z15900]

- [1] S. W. Kaldor, M. G. Siegel, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1997**, *1*, 101–106.
[2] D. L. Flynn, R. V. Devraj, W. Naing, J. J. Parlow, J. J. Weidner, S. L. Yang, *Med. Chem. Res.* **1998**, *8*, 219–243.
[3] S. V. Ley, I. R. Baxendale, R. M. Bream, P. S. Jackson, A. G. Leach, D. A. Longbottom, M. Nesi, J. S. Scott, R. I. Storer, S. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, *23*, 3815–4195.
[4] S. J. Shuttleworth, S. M. Allin, P. K. Sharma, *Synthesis* **1997**, 1217–1239.
[5] S. J. Shuttleworth, S. M. Allin, R. D. Wilson, D. Nasturica, *Synthesis* **2000**, 1035–1074.
[6] *Combinatorial Chemistry – Synthesis, Analysis, Screening* (Hrsg.: G. Jung), Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
[7] *Combinatorial Peptide and Nonpeptide Libraries* (Hrsg.: G. Jung), VCH, Weinheim, 1996.
[8] J. Rademann, J. Smerdka, G. Jung, P. Grosse, D. Schmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 390–393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *39*, 381–385.
[9] *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 1 und 2 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, Oxford, 1991.
[10] A. J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* **1981**, 165–185.
[11] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4156–4158.
[12] E. J. Corey, J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647–2650.
[13] A. I. Meyers, K. Higashiyama, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4592–4597.
[14] A. Akelah, D. C. Sherrington, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 557–587.
[15] G. Gardillo, M. Orena, S. Sandri, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 3985–3988.
[16] B. Hinzen, S. V. Ley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 1907–1910.
[17] M. Caldarelli, J. Habermann, S. V. Ley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1999**, 107–110.
[18] P. L. Anelli, C. Biffi, F. Montanari, S. Quici, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2559–2562.
[19] P. L. Anelli, S. Banfi, F. Montanari, S. Quici, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2970–2972.
[20] G. Sourkouni-Arigirusi, A. Kirschning, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3781–3784.
[21] C. Bolm, T. Pey, *Chem. Commun.* **1999**, 1795–1796.
[22] A. E. J. de Nooy, A. C. Besemer, H. van Bekkum, *Synthesis* **1996**, 1153–1174.
[23] M. F. Semmelhack, C. R. Schmid, D. A. Cortes, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1119–1122.
[24] Experimentelle Vorschriften: a) Herstellung des TEMPO-Harzes **1**. Natriumhydrid (1.28 g, stabilisiert mit Paraffinöl, 60 %, 32.1 mmol) wurde in trockenem DMF (40 mL) in einem 100-mL-Rundhalskolben suspendiert. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (3.57 g, 20.7 mmol) wurde langsam hinzugegeben. Nach Verschließen des Kolbens mit einem Trockenrohr wurde 3 h gerührt. Chlormethyliertes Divinylbenzol(1%)/Polystyrol-Harz (Beladung 1.07 mmol g⁻¹, 100–200 mesh, 2 g, 2.14 mmol) wurde hinzugegeben und die Reaktionsmischung 3 d bei RT geschüttelt. Das Harz wurde abfiltriert und gründlich mit Wasser, Wasser/DMF (1:1), DMF, THF, CH₂Cl₂ und MeOH gewaschen und in vacuo getrocknet. Beladung: 0.93 mmol g⁻¹. Chlorgehalt: 0.07 %. b) Oxidation zum Oxoammoniumharz **2** (Methode C; Schema 1). N-Chlorsuccinimid (6 Äquiv.) wurde in CH₂Cl₂ gelöst, 4 M HCl in Dioxan wurde hinzugefügt (5 Äquiv.). Nach 5 min wurde die Lösung zum Harz **1** (1 Äquiv.) gegeben, das in trockenem CH₂Cl₂ vorgequollen war. Nach 15 min Schütteln wurde das Harz abfiltriert und mit trockenem CH₂Cl₂ gewaschen. Die Halbwertslebenszeit (*t*_{1/2}) der aktivierte Form, gelagert in vacuo bei 4 °C, wurde durch Aktivitätsmessungen bestimmt und lag bei etwa 1 Woche. c) Oxidation der Alkohole. Die Alkohole **3a–22a** (1 Äquiv.) wurden in trockenem CH₂Cl₂ gelöst. Frisch hergestelltes Oxoammoniumharz **2** (5 Äquiv., berechnet nach der Beladung von Harz **1**) wurde hinzugegeben und bei RT geschüttelt, 1 h im Falle der primären Alkohole und

2 h im Falle der sekundären Alkohole. Das Harz wurde abfiltriert und mit CH₂Cl₂ gewaschen. Die erhaltene Lösung wurde GC-analytisch untersucht, wozu eine Fused-Silica-Kapillare verwendet wurde (25 m × 0.32 mm Permabond SE 54, *d*_f = 1.0 µ). Temperaturprogramm: 50 °C, 2 min isotherm, 5 °C min⁻¹ bis 200 °C. H₂ wurde als Trägergas für die FI-Detektion verwendet (*p*_i = 50 kPa) und He für GC-MS im EI-Modus (70 eV). Reinheiten sind in Tabelle 1 angegeben. Beispielhafte Ausbeuten für 10 mg Alkohol nach 1 h Reaktionszeit, viermaligem Waschen mit je 3 mL CH₂Cl₂ und Verdampfung des Lösungsmittels bei RT: **9b**: 8.9 mg, 90%; **10b**: 8.7 mg, 88%; **20b**: 9.2 mg, 91 %. Die Identität der isolierten Verbindungen wurde durch NMR-Analyse (250 MHz, CDCl₃) bestätigt.

- [25] D. H. Hunter, D. H. R. Barton, W. J. Motherwell, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 603–606.
[26] Y. Nakatami, K. Kawashima, *Synthesis* **1978**, 147–148.

Kristallstrukturen aus dem Baukasten: die ersten Boridcarbide des Niobs**

Harald Hillebrecht* und Knuth Gebhardt

Professor Gerhard Thiele zum 65. Geburtstag gewidmet

Boride und Carbide der „frühen“ Übergangsmetalle zeichnen sich neben ihrer großen chemischen Stabilität durch einzigartige physikalische Eigenschaften wie hohe Schmelzpunkte (NbB₂: 3036 °C, NbC_{1-x}: 3600 °C), große Härte (TiB₂: 33 GPa, TiC: 27 GPa) und metallische Leitfähigkeit aus. Seit der Entwicklung von Methoden zur Erzeugung hoher Temperaturen^[1] sind diese Verbindungen auch präparativ zugänglich. Die strukturchemische Charakterisierung ergab, dass sich die Carbide als Einlagerungsverbindungen verstehen lassen, in denen die Kohlenstoffatome Oktaederlücken der dichtest gepackten Metallatome besetzen.^[2] Es dominiert der NaCl-Typ, wobei häufig eine erhebliche Phasenbreite bezüglich des Kohlenstoffgehaltes beobachtet wird und auch eine Reihe von Ordnungsvarianten beschrieben sind.^[3] Dagegen sind in den Boriden die Boratome meist trigonal-prismatisch koordiniert. Die verschiedenen Zusammensetzungen werden durch unterschiedliche Verknüpfung der trigonalen Prismen über die Rechteckfläche erhalten, wobei je nach Verknüpfungsgrad Zickzack-Ketten (Monoboride MB), Einfach-(M₃B₄) bzw. Doppelketten (M₂B₃) aus Bor-Sechsecken oder graphitähnliche Schichten aus Sechsecken (Diboride MB₂, AlB₂-Typ) gebildet werden. Die Bor-Bor-Abstände liegen mit ca. 1.8 Å durchweg im Bereich von Einfachbindungen (z.B. V₃B₄, Nb₃B₄, CoB).^[4, 5]

Eine weitere Steigerung der besonderen Eigenschaften, oder deren Modifizierung, könnte in ternären Verbindungen der Systeme M/B/C auftreten. Ihre intensive Untersuchung mit konventionellen Methoden (direkte Umsetzung der

[*] Prof. Dr. H. Hillebrecht, Dr. K. Gebhardt
Laboratorium für Anorganische Chemie, NW I
95447 Bayreuth (Deutschland)
Fax: (+49) 921-55-2788
E-mail: harald.hillebrecht@uni-bayreuth.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Elemente bei hohen Temperaturen, Aufschmelzen der Elemente im Lichtbogen mit anschließendem Temperiern) blieb aber mit Ausnahme der Untersuchung des bereits seit 1963 bekannten Mo_2BC ^[6] erfolglos.^[7]

Als Hauptgrund für den bislang fehlenden präparativen Zugang zu weiteren Boridcarbiden der Übergangsmetalle vermuteten wir, dass in einem Temperaturbereich, in dem die Zielverbindungen thermodynamisch stabil sind, die Produktbildung als klassische Festkörperreaktion aus kinetischen Gründen nicht möglich ist. In früheren Arbeiten konnten wir zeigen, dass der Einsatz von Metallschmelzen als Reaktionsmedien im Sinne der von Lebeau eingeführten Hilfsmetallbadtechnik^[8] zu Einkristallen neuer Verbindungen führt, die auf anderem Weg nicht zugänglich sind.^[9]

Für die Herstellung der Boride der Übergangsmetalle wird häufig Aluminium als Hilfsmetall verwendet.^[10] Für die Synthese der entsprechenden Carbide ist Aluminium ungeeignet, da hier die Entstehung von Al_4C_3 dominiert. Auch bei den Versuchen zur Synthese von Boridcarbiden reagiert Kohlenstoff zu Al_4C_3 .^[5] Wird dagegen Kupfer, das weder Boride (Ausnahme: $\text{CuB}_{\approx 24}$) noch Carbide bildet,^[11] als Hilfsmetall eingesetzt, entstehen Einkristalle des Borcarbids B_4C ,^[5, 12] jedoch keine Übergangsmetallboride. Ausgangspunkt der Synthesen war daher die Überlegung, durch Variation des Al-Cu-Verhältnisses einerseits eine ausreichend hohe Reaktivität des Übergangsmetalls gegenüber Bor und Kohlenstoff zu gewährleisten, andererseits jedoch die Entstehung von Al_4C_3 und B_4C zu verhindern.^[5]

Im System Nb/B/C führte diese Methode nun erstmals zur erfolgreichen Synthese einer ganzen Serie von Boridcarbiden des Niobs (siehe Experimentelles); die Verbindungen $\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$, $\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$, $\text{Nb}_7\text{B}_4\text{C}_4$ und $\text{Nb}_7\text{B}_6\text{C}_3$ konnten in Form von Einkristallen hergestellt und ihre Kristallstrukturen bestimmt werden.^[13]

Charakteristisch für alle vier Kristallstrukturen, die in Abbildung 1 dargestellt sind, ist eine Separation in zwei

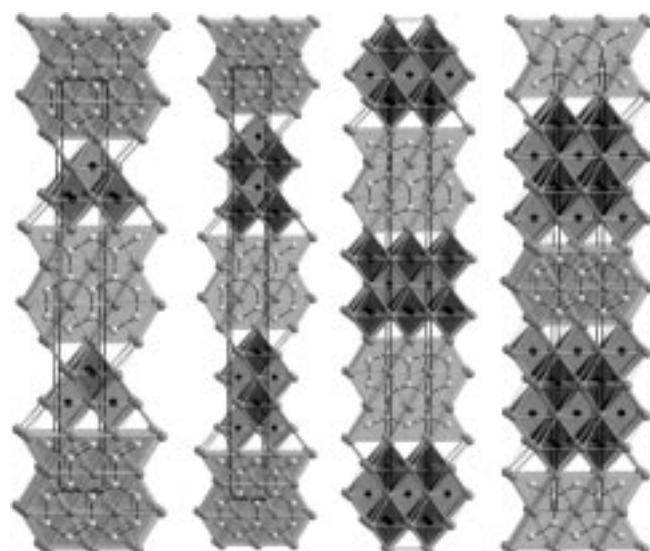


Abbildung 1. Kristallstrukturen von $\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$ (Blickrichtung [100]), $\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$ (Blickrichtung [100]), $\text{Nb}_7\text{B}_6\text{C}_3$ (Blickrichtung [010]) und $\text{Nb}_7\text{B}_4\text{C}_4$ (Blickrichtung [001]) (von links nach rechts). Atome: Nb grau, B hell, C schwarz; Polyeder: Nb_6C -Oktaeder dunkel, trigonale Prismen Nb_6B hell.

Teilstrukturen mit schichtartigem Aufbau. In der Borid-Teilstruktur sind die Boratome trigonal-prismatisch von Niob umgeben. Die trigonalen Prismen sind über die nahezu quadratischen Rechteckflächen unter Bildung von Bor-Bor-Bindungen verknüpft. Die Boratome bilden auf diese Weise Sechsecke, die wiederum zu Ketten ($\text{Nb}_7\text{B}_4\text{C}_4$) oder Doppelketten ($\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$, $\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$, $\text{Nb}_7\text{B}_6\text{C}_3$) verbunden sind. Über die gemeinsamen Dreiecksflächen erfolgt dann die Verknüpfung zu Schichten. Gleiche Strukturmotive finden sich auch in Nb_3B_4 und Nb_2B_3 . Die Carbid-Teilstruktur repräsentiert einen Ausschnitt einer (100)-Schicht aus dem NaCl-Typ, d. h. eine kubisch dichteste Packung der Niobatome mit Kohlenstoff in den Oktaederlücken. Die Dicke dieser Schichten variiert, sodass unterschiedliche Zusammensetzungen resultieren: $(\text{NbC})_2$ in $\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$; $(\text{NbC})_3$ in $\text{Nb}_7\text{B}_6\text{C}_3$; $(\text{NbC})_4$ in $\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$ und $\text{Nb}_7\text{B}_4\text{C}_4$.

Damit lassen sich die Kristallstrukturen der vier ternären Verbindungen durch Kombination von Schichten unterschiedlicher Dicke auf wohlbekannte Fragmente der binären Phasen zurückführen: $\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C} = (\text{Nb}_2\text{B}_3)_2(\text{NbC})_2$, $\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2 = (\text{Nb}_2\text{B}_3)_2(\text{NbC})_4$, $\text{Nb}_7\text{B}_6\text{C}_3 = (\text{Nb}_2\text{B}_3)_2(\text{NbC})_3$, $\text{Nb}_7\text{B}_4\text{C}_4 = \text{Nb}_3\text{B}_4(\text{NbC})_4$. Wegen der engen Verwandtschaft sind die interatomaren Abstände ähnlich wie die in den binären Phasen (Nb-Nb: 3.05–3.17 Å, Nb-C: 2.11–2.27 Å, Nb-B: 2.34–2.50 Å, B-B: 1.80–1.85 Å). Durch die Separation in Teilstrukturen werden Bor-Kohlenstoff-Bindungen vermieden, welche bei den Boridcarbiden von Erdalkalimetallen,^[14] Seltenerdmetallen^[15] und Aluminium^[9c] bekannt sind. Eine nennenswerte gegenseitige Substitution von Bor und Kohlenstoff, die in der Literatur diskutiert wird, ist offensichtlich wegen der grundsätzlich unterschiedlichen Koordinationspolyeder nicht möglich.

Die freie Kombination von Borid- und Carbid-Schichten ist möglich, weil beide Teilebereiche auf einem quadratischen Netz aus Niob-Atomen (4⁴-Netz nach Schläfli) basieren. Die unterschiedlichen Koordinationspolyeder ergeben sich durch die jeweilige Stapelung dieser Schichten. Für die Carbid-Teilstruktur liegt die folgende Schicht aus Niobatomen immer über oder unter dem Zentrum des Quadrats, wobei sich die Oktaederlücken im Zentrum der Quadrate befinden. Im Fall der Borid-Teilstruktur sind die benachbarten Schichten deckungsgleich über einer der Kanten des Quadrats angeordnet. Die Boratome befinden sich in den trigonal-prismatischen Lücken ober- oder unterhalb der Quadratflächen. Da ihre Zahl doppelt so groß ist wie die Zahl der Atome aus dem 4⁴-Netz, resultiert die Zusammensetzung NbB_2 . Die Verknüpfung der beiden Teilebereiche erfolgt dadurch, dass die „äußeren“ 4⁴-Netze der beiden Teilstrukturen jeweils gemeinsam sind. Die unterschiedlichen Größen der einzelnen Teilstrukturen lassen sich nach der allgemeinen Formel $(\text{NbB})_2(\text{NbB}_2)_n(\text{NbC})_m$ beschreiben: $\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$ ($n=2$, $m=2$), $\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$ ($n=2$, $m=4$), $\text{Nb}_7\text{B}_4\text{C}_4$ ($n=1$, $m=4$) und $\text{Nb}_7\text{B}_6\text{C}_3$ ($n=2$, $m=3$). Am Beispiel der Strukturen von $\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$ und $\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$ zeigt sich, dass die Raumgruppe unverändert bleibt, wenn sich die Werte für n um 2 (oder eine andere gerade Zahl) unterscheiden. Gleicher lässt sich unabhängig davon auch für die Werte von m herleiten. Damit sind alle Vertreter der Serie $\text{Nb}_x\text{B}_y\text{C}_z$ auf einen von vier Grundtypen zurückzuführen, je nach dem, ob n oder m gerade oder ungerade ist.

(siehe Tabelle 1). Drei der vier verschiedenen Kombinationen, die zu vier unterschiedlichen Raumgruppen führen, konnten mit den hier vorgestellten Beispielen experimentell nachgewiesen werden. Lediglich für den Fall, dass n und m ungerade sind (Raumgruppe $Pmmm$), kennt man kein Beispiel eines Boridcarbids von Niob.

Tabelle 1. Einordnung der Phasen $Nb_xB_yC_z$ und verwandter Verbindungen nach dem Bauprinzip $[(NbB)_2(NbB_2)_n](NbC)_m$.

m gerade n gerade	m gerade n ungerade	m ungerade n gerade	m ungerade n ungerade
<i>Cmcm</i>	<i>Immm</i>	<i>Cmmm</i>	<i>Pmmm</i>
Nb_3B_3C	$Nb_7B_4C_4$	$Nb_7B_6C_3$	–
$n=2, m=2$	$n=1, m=4$	$n=2, m=3$	
$Nb_4B_3C_2$			
$n=2, m=4$			
Mo_2BC/Nb_2BN	Nb_3B_4	$Cr_2AlB_2^{[a]}$	$Cr_3AlB_4^{[a]}$
$n=0, m=2$	$n=1, m=0$	$n=0, m=1$	$n=1, m=1$

[a] Ordnungs- und Defektvariante, da C-Positionen unbesetzt und zwei Sorten Metallatome.

Basierend auf dem hier skizzierten Baukastenprinzip lassen sich nicht nur die Raumgruppen für die vier möglichen Varianten angeben, sondern auch Gitterkonstanten und Lageparameter der Atome herleiten. Außerdem lässt sich auch eine Reihe anderer strukturgeometrisch eng verwandter Verbindungen in dieses Schema einordnen. Die binären Boride werden erhalten, wenn $m=0$ gesetzt wird ($n=0$: NbB , $n=1$: Nb_3B_4 , $n=2$: Nb_2B_3 , $n \rightarrow \infty$: NbB_2). Auch die Struktur von Mo_2BC lässt sich so einordnen ($n=0, m=2$), wobei das Bor-Fragment (Zickzack-Kette) dem Monoborid MoB entspricht. Die Kristallstrukturen von einer Reihe ternärer Boride werden erhalten, wenn die Kohlenstoffpositionen unbesetzt bleiben und die Metallpositionen geordnet durch zwei verschiedene Metalle besetzt werden (siehe Tabelle 1).

Grundsätzlich sollte es möglich sein, mit der modifizierten Hilfsmetallbadtechnik neben weiteren Verbindungen im System $Nb/B/C$ auch von anderen Übergangsmetallen Boridcarbide herzustellen, die sich ebenfalls mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Baukastenprinzip einordnen lassen. Die Tatsache, dass trotz intensiver Bemühungen andere zu Mo_2BC analoge Verbindungen nicht hergestellt werden konnten,^[16] zeigt, dass neben den metrischen Faktoren auch elektronische Randbedingungen den Stabilitäts- und Existenzbereich der Boridcarbide der Übergangsmetalle bestimmen. Wie die Existenz des zu Mo_2BC isotypen Nb_2BN ^[17] nahelegt, gelten analoge Überlegungen für die Systeme $ÜM/B/N$. Mit den experimentellen Arbeiten hierzu wurde bereits begonnen. Außerdem werden bei den Boridcarbiden des Niobs zur Zeit weitere Untersuchungen zu den physikalischen Eigenschaften (elektrische Leitfähigkeit, magnetisches Verhalten) und Bandstrukturrechnungen durchgeführt.

Experimentelles

Die Synthese erfolgte in Korund-Tiegeln mit Argon als Schutzgas. Das Temperaturprogramm für den horizontalen Rohrofen wurde wie folgt gewählt: RT auf 1600 °C mit 400 °Ch⁻¹, 24 h Haltezeit, Abkühlen auf

1500 °C mit 100 °Ch⁻¹, Abkühlen auf 1100 °C mit 1 °Ch⁻¹, Abkühlen auf RT mit 150 °Ch⁻¹. Cu:Al:B:C:Nb wurde in folgenden molaren Verhältnissen eingesetzt: Nb_3B_3C : 20:5:2:1:4; $Nb_4B_3C_2$: 20:5:0.2:0.1:0.2; $Nb_7B_6C_3$: 20:5:2:1:2; $Nb_7B_4C_4$: 20:5:0.1:0.1:0.2. Einkristalle wurden nach Auflösen des Metallüberschusses in halbkonzentrierter HNO_3 in Form von unregelmäßigen Polyedern erhalten. Wie der Vergleich berechneter und gemessener Pulverdiagramme ergab, war in allen Fällen nur eine der ternären Phasen entstanden, wobei zusätzlich jeweils NbC als mikrokristallines Nebenprodukt vorlag.

Mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) wurde Niob als einziges Metall nachgewiesen, d.h., die Hilfsmetalle Cu und Al werden nicht eingebaut.

Ein eingegangen am 25. Juli 2000,
veränderte Fassung am 26. Januar 2001 [Z 15518]

- [1] H. Moissan, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1893**, 116, 1225.
- [2] G. Hägg, *Z. Phys. Chem. B* **1930**, 6, 221–232.
- [3] P. Ettmayer, W. Lengauer in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (Hrsg.: R. B. King), Wiley, New York, **1994**.
- [4] T. Lundström in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (Hrsg.: R. B. King), Wiley, New York, **1994**.
- [5] a) K. Gebhardt, Diplomarbeit, Universität Freiburg, **1996**; b) K. Gebhardt, Dissertation, Universität Bayreuth, **2000**.
- [6] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.* **1963**, 94, 565–568.
- [7] P. Rogl, *Phase Diagrams of Ternary Metal-Boron-Carbon Systems*, ASM, Ohio Park, **1998**, zit. Lit.
- [8] a) P. Lebeau, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1898**, 127, 393; b) D. Ellwell, H. J. Scheel, *Crystal Growth from High-Temperature Solutions*, Academic Press, London, **1975**.
- [9] a) H. Hillebrecht, M. Ade, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 981–983; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 935–938; b) F. D. Meyer, H. Hillebrecht, *J. Alloys Compd.* **1997**, 252, 98–102; c) H. Hillebrecht, F. D. Meyer, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2655–2657; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2499–2500; d) H. Hillebrecht, M. Ade, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 572–576; e) H. Hillebrecht, M. Ade, *Z. Kristallogr.* **1998**, Suppl. 15, 34.
- [10] a) M. M. Korsukova, V. N. Gurin, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **1983**, 6, 5–101; b) K. Kodou, I. Higashi, T. Lundström, S. Okada, *J. Cryst. Growth* **1993**, 128, 1120–1124.
- [11] *Binary Alloy Phase Diagrams* (Hrsg.: T. B. Massalski), 2nd ed., ASM International, Materials Park, OH, **1990**.
- [12] Y. Takahashi, T. Atoda, I. Higashi, *J. Less-Common Met.* **1974**, 37, 100–105.
- [13] Strukturbestimmungen: Mo_{α} -Strahlung, Siemens-P4-Diffraktometer, $9/2\Theta$ -Scan, $T=293$ K, Lorentz- und Polarisationskorrektur, empirische Absorptionskorrektur mit Psi-Scan, Strukturlösung und Verfeinerung (kleinste Fehlerquadrate) mit dem Programm paket SHELLXTL (G. Sheldrick, SHELLXTL, Göttingen). Nb_3B_3C : $a = 3.2647(3)$ Å, $b = 28.710(2)$ Å, $c = 3.1285(2)$ Å, Raumgruppe *Cmcm*, $Z = 4$, $2 < 2\Theta < 85^\circ$, 978 Messwerte, 645 unabhängige Reflexe mit $I > 0$, $\mu = 11.21$ mm⁻¹, 30 Variable, $R_1(F) = 0.0367$, $wR_2(I) = 0.0978$, $+3.71/-2.59$ e⁻Å⁻³; $Nb_4B_3C_2$: $a = 3.2287(7)$ Å, $b = 37.544(11)$ Å, $c = 3.1331(7)$ Å, Raumgruppe *Cmcm*, $Z = 4$, $2 < 2\Theta < 75^\circ$, 1175 Messwerte, 633 unabhängige Reflexe mit $I > 0$, $\mu = 11.55$ mm⁻¹, 38 Variablen, $R_1(F) = 0.0200$, $wR_2(I) = 0.0486$, $+1.65/-1.61$ e⁻Å⁻³; $Nb_7B_6C_3$: $a = 3.1341(2)$ Å, $b = 33.161(2)$ Å, $c = 3.2428(3)$ Å, Raumgruppe *Cmmm*, $Z = 2$, $2 < 2\Theta < 85^\circ$, 1683 Messwerte, 754 unabhängige Reflexe mit $I > 0$, $\mu = 11.38$ mm⁻¹, 36 Variablen, $R_1(F) = 0.0431$, $wR_2(I) = 0.1114$, $+4.82/-5.14$ e⁻Å⁻³; $Nb_7B_4C_4$: $a = 3.15441(5)$ Å, $b = 3.2166(4)$ Å, $c = 32.260(3)$ Å, Raumgruppe *Immm*, $Z = 2$, $2 < 2\Theta < 85^\circ$, 1112 Meßwerte, 718 unabhängige Reflexe mit $I > 0$, $\mu = 11.72$ mm⁻¹, 33 Variable, $R_1(F) = 0.0229$, $wR_2(I) = 0.0472$, $+2.02/-1.60$ e⁻Å⁻³. Bei keiner Verfeinerung ergaben sich Hinweise auf Fehlordnungen, Unter- oder Mischbesetzungen. Die höheren Restelektronendichten bei $Nb_7B_6C_3$ und $Nb_4B_3C_2$ sind Artefakte der Verfeinerung und vermutlich auf Stapel- bzw. Baufehler zurückzuführen, die für „Baukastenstrukturen“ nicht ungewöhnlich wären.

- Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-411622 ($\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$), -411623 ($\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$), -411624 ($\text{Nb}_7\text{B}_4\text{C}_4$) und -411625 ($\text{Nb}_8\text{B}_6\text{C}_3$) angefordert werden.
- [14] a) B. Albert, K. Schmitt, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6159–6163; b) M. Wörle, R. Nesper, *J. Alloys Compd.* **1994**, *216*, 75–83.
- [15] a) J. Bauer, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180*, 723–753; b) D. Ansel, J. Bauer, F. Bonhomme, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2245–2248; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2098–2101; c) P. C. Canfield, S. L. Budko, *J. Alloys Compd.* **1997**, *250*, 596–602; d) T. Siegrist, H. Zandbergen, R. Cava, *Nature* **1994**, 367; e) J. v. Duijn, K. Suzuki, J. P. Attfield, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 373–375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 365–366.
- [16] B. Chevalier, J. Etourneau, P. Hagenmüller, P. Lejay, *J. Less-Common Met.* **1981**, *82*, 193–200.
- [17] P. Rogl, H. Klesnar, P. Fischer, *J. Am. Ceram. Soc.* **1988**, *71*, C450–C452.

+++ THE LINK TO INTERNATIONAL CHEMISTRY +++

More of the Best, Every Year

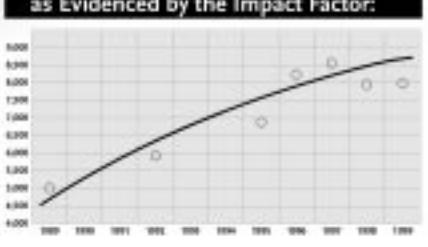


ANGEWANDTE CHEMIE
INTERNATIONAL EDITION

More Content:

Year	Content
1996	4,738
1995	3,518
1994	2,844
1993	2,549
1992	1,346
1991	1,086

More Quality as Evidenced by the Impact Factor:



Year	Impact Factor
1990	1.0
1991	1.2
1992	1.4
1993	1.6
1994	1.8
1995	2.0
1996	2.2
1997	2.4
1998	2.5
1999	2.5

More Service:

- 1996: - Notification of forthcoming "Hot Papers" on the Internet
- 1997: - Supporting Information available on the Internet
- 1998: - Press releases on important communications
- 1999: - *Angewandte Chemie* goes Online with Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com)
 - Notification of VIPs (Very Important Papers)
 - Simultaneous Publication of German and English versions
- 2000: - New section Essays have its debut
 - *Angewandte* is now covered by Medline in addition to a plethora of other databases

What else would you like to see in *Angewandte*?
E-mail your suggestions to:

WILEY-VCH, P.O. Box 10 11 61, 69451 Weinheim, Germany
Phone +49 (6201) 606-328, Fax +49 (6201) 606-348
e-mail: sales-journals@wiley-vch.de, <http://www.wiley-vch.de>

WILEY-VCH