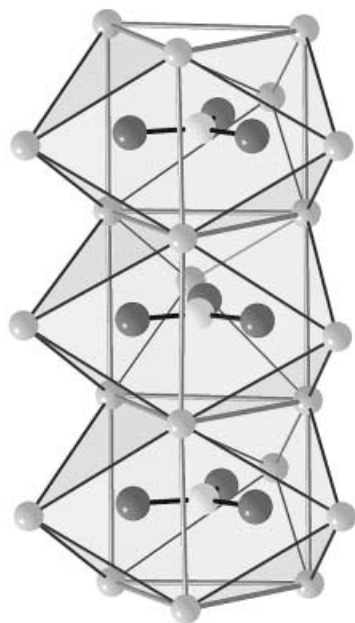
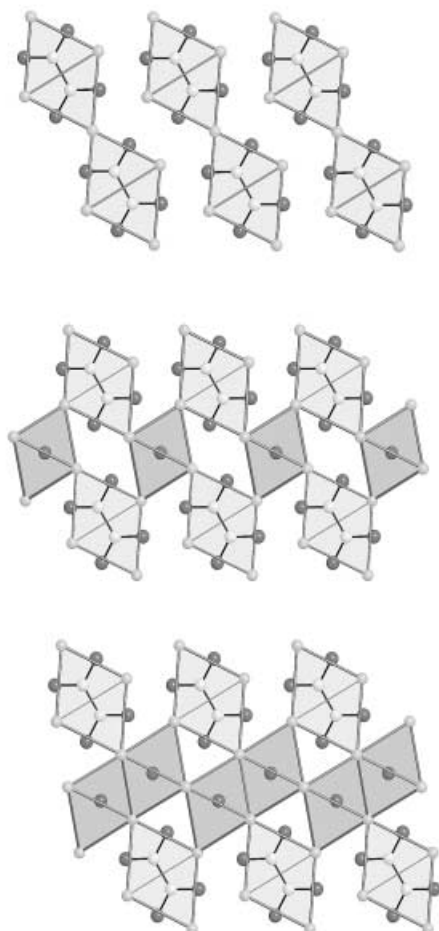
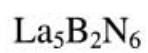
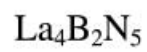
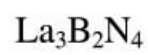


**[BN₃]⁶⁻-Einheit
mit Metallumgebung**

**[B₂N₄]⁸⁻-Einheit
mit Metallumgebung**



**[La_{6/2}La₃(BN₃)]-Säule
aus La₆(B₃N₆)(BN₃)N**



Nitridoborate der Lanthanoide: Synthesewege, Strukturprinzipien und Eigenschaften einer neuen Verbindungsklasse

Björn Blaschkowski, Haipeng Jing und H.-Jürgen Meyer*

Untersuchungen auf dem Gebiet der Nitridoborate der Lanthanoide (Ln) haben in den vergangenen Jahren zu neuartigen Verbindungen geführt, die hier zusammen mit einigen ihrer Eigenschaften vorgestellt werden. Nitridoborate werden auf zwei prinzipiell unterschiedliche Arten hergestellt: Entweder wird hexagonales Bornitrid durch Reaktionen mit LnN fragmentiert oder Dinitridoborat-Ionen wer-

den in andere Nitridoborat-Ionen umgewandelt. Ln-Nitridoborate enthalten Molekülanionen wie $[\text{BN}]^{n-}$, $[\text{BN}_2]^{3-}$, $[\text{B}_2\text{N}_4]^{8-}$, $[\text{B}_3\text{N}_6]^{9-}$ und $[\text{BN}_3]^{6-}$, die kombiniert und gemeinsam mit Nitrid-Ionen auftreten können. Im Kristall sind die Anionen in Schichten angeordnet und in typischen Formationen von Metallatomen umgeben. Endständige N-Atome sind von Metallatomen in Form einer quadrati-

schen Pyramide überdacht, bei den B-Atomen dominieren trigonal-prismatische Umgebungen durch Metallatome. Nitridoborate bilden sowohl salzartige als auch metallreiche Verbindungen und haben das Potenzial für vieles, was man sich unter interessanten Festkörpereigenschaften vorstellt, was ihnen einen festen Platz in den Materialwissenschaften verschaffen sollte.

1. Einleitung

Die Entdeckung neuer Materialien weckt stets Hoffnungen auf verbesserte oder kombinierte Stoffeigenschaften. Viele Metallboride und Metallnitride sind chemisch, thermisch und mechanisch stabil oder zeigen eine gute elektrische Leitfähigkeit. Was sollte man demnach für ternäre Verbindungen im System Metall-B-N erwarten?

Li_3BN_2 und Erdalkalimetallverbindungen vom Typ $\text{E}_3(\text{BN}_2)_2$ waren die ersten bekannten Nitridoborate. Ihre BN_2 -Anionen konnten schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden.^[1] Erst viel später wurden Einkristall-Röntgenbeugungsanalysen für Li_3BN_2 ^[2] und $\text{Sr}_3(\text{BN}_2)_2$ ^[3] durchgeführt.

Die Erdalkalimetallnitride E_3N_2 wurden (wie auch Erdalkalimetalle) für Hochdruck-Konvertierungen von hexagonalem Bornitrid (h-BN) in dessen kubische Form eingesetzt. Da Erdalkalimetallnitride (wie die Erdalkalimetalle selbst) mit h-BN zu Nitridoboraten reagieren, vermutet man heute, dass es Nitridoborate sind, die für diese Konvertierung von besonderer Bedeutung sind, indem sie mit BN ein Eutektikum bilden.^[4, 5] Inzwischen wurden, auch im Hinblick auf diese Anwendung, zahlreiche Phasengleichgewichte im ternären Stoffsystem Metall-B-N untersucht.^[6, 7]

[*] Prof. Dr. H.-J. Meyer, B. Blaschkowski, H. Jing
Institut für Anorganische Chemie
Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
Fax: (+49) 7071-29-5702
E-mail: juergen.meyer@uni-tuebingen.de

Die strukturellen Präferenzen der Anionen im Stoffsystem Metall-B-N könnten sich aus den Strukturen binärer Metallboride und Metallnitride ableiten. In Metallboriden dominiert für die Boratome die trigonal-prismatische Koordination durch die Metallatome. Die Stickstoffatome in Metallnitriden sind überwiegend oktaedrisch von den Metallatomen umgeben. Bei ternären Metall-B-N-Verbindungen spielen die unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Metall und Bor, Metall und Stickstoff sowie Bor und Stickstoff eine Rolle. In Abhängigkeit von der Art der Metallatome unterscheiden wir drei Gruppen von Metall-B-N-Verbindungen, die hier vorgestellt werden.

1.1. Boridnitride der Übergangsmetalle

Von den Übergangsmetallen sind zahlreiche binäre Metallboride und -nitride bekannt. Kombinationen von Übergangsmetallen mit Bor und Stickstoff sind dagegen selten. Bei Festkörperreaktionen von Ti-Pulver mit BN entstehen TiN und TiB_2 .^[8] Aus Nitridierungsversuchen von Metallboriden und Borierungen von Metallnitriden sind legierungsähnliche Verbindungen mit überwiegend niedrigem Substitutionsgrad bekannt.^[9]

Boridnitride enthalten keine Bindungen zwischen B und N. In den Strukturen des Typs M_2BN ($\text{M} = \text{Mo}, \text{Nb}$)^[10] liegen Struktur motive aus Metallboriden und -nitriden kombiniert vor. Die Stickstoffatome besetzen wie in zahlreichen Metall-

nitriden oktaedrische Lücken (Abbildung 1). Bor ist trigonal-prismatisch von Metallatomen umgeben. Dabei sind die Boratome zu unendlichen gewinkelten Strängen verknüpft (B-B = 184 pm in Nb_2BN). Analoge Stränge aus B-Atomen treten in Metallboriden, z. B. in $\text{CrB}^{[11]}$ und FeB , auf.

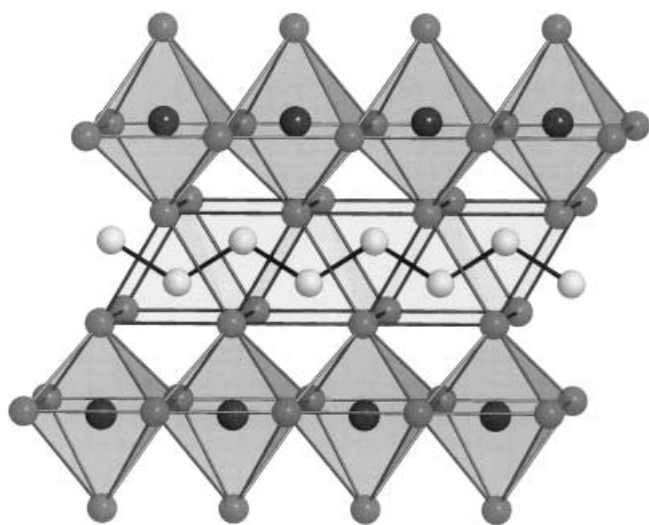


Abbildung 1. Ausschnitt aus der Struktur von Nb_2BN mit N-Atomen (schwarz) in oktaedrischen Lücken und B-Atomen (weiß) trigonal-prismatisch von Nb-Atomen (grau) umgeben.

1.2. Nitridoborate der Alkali- und Erdalkalimetalle

Alkali- und Erdalkalimetalle bilden salzartige Verbindungen mit dem linearen Dinitridoborat-Ion.^[12] Das $[\text{NBN}]^{3-}$ -Ion enthält B-N-Doppelbindungen mit Bindungslängen von etwa 135 pm und ist isoelektronisch zu $[\text{C}_3]^{4-}$ (C-C-Bindungslänge 135 pm in $\text{Ca}_3\text{Cl}_2\text{C}_3^{[13]}$ und 133 pm in $\text{Mg}_2\text{C}_3^{[14]}$), $[\text{CBN}]^{4-}$ (C-B-Bindungslänge 144 pm, B-N-Bindungslänge 138 pm in $\text{Ca}_3\text{Cl}_2\text{CBN}^{[15]}$) und CO_2 . Zu den am einfachsten zusammengesetzten Verbindungen mit Dinitridoborat-Ionen zählen Li_3BN_2 ,^[2] Na_3BN_2 ^[16] und Verbindungen des Typs $\text{E}_3(\text{BN}_2)_2$ mit $\text{E} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}^{[3, 17-19]}$ und $\text{Eu}^{[20]}$ (Abbildung 2).

Von Li_3BN_2 sind zwei Phasen bekannt, die sich durch die relativen Anordnungen von Li^+ und $[\text{BN}_2]^{3-}$ unterscheiden. Beim Erhitzen geht $\alpha\text{-Li}_3\text{BN}_2$ bei etwa 862 °C in $\beta\text{-Li}_3\text{BN}_2$ über, welches bei 916 °C schmilzt.^[21] Na_3BN_2 wurde durch Hochdrucksynthese hergestellt. Nitridoborat-Nitride vom Typ $\text{E}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ sind für $\text{E} = \text{Mg}^{[22]}$ und $\text{Ca}^{[23]}$ belegt. $\text{Mg}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ ist in eine Hochdruckform transformierbar, deren Struktur (Raumgruppe $Pmmm$)^[24] mit der in Abbildung 2 gezeigten Struktur von $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ (Raumgruppe $P4/mmm$) topologisch identisch ist.

Einige dieser Dinitridoborate haben ihr Potenzial in der Synthese unter Beweis gestellt. So werden $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ und $\text{Mg}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ in der Technik als Fluss-Katalysatoren für die

Björn Blaschkowski, geb. 1965 in Köln, studierte Chemie in Tübingen, wo er 1998 mit einer experimentellen Arbeit über Hochtemperatursupraleiter sein Diplom abschloss. Nach einem Jahr in der dortigen Arbeitsgruppe von Prof. S. Kemmler-Sack, in dem er sich mit der Entwicklung von HTSL-Bandleitern beschäftigte, schloss er sich 1999 der Arbeitsgruppe von Prof. H.-J. Meyer am Institut für Anorganische Chemie in Tübingen an. Dort arbeitet er an seiner Doktorarbeit zum Thema Synthesen und Eigenschaften ternärer und quaternärer Nitridoborate.



B. Blaschkowski



H. Jing



H.-J. Meyer

Haipeng Jing, geb. 1953 in China, studierte Chemie an der Northwest-Universität Xi'an in China und anschließend an der Universität Tübingen. Von 1997 bis 2001 arbeitete er an seiner Doktorarbeit mit dem Thema Lanthannitridoborat(-Nitrid) bei Prof. H.-J. Meyer am Institut für Anorganische Chemie in Tübingen.

H.-Jürgen Meyer, geb. 1958 in Braunschweig, promovierte 1987 an der Technischen Universität Berlin bei Prof. J. Pickardt. In den folgenden zwei Jahren arbeitete er an Synthesen von metallreichen Halogeniden der Lanthanoide am Ames Laboratory (Ames, IA) bei Prof. J. D. Corbett und an Bandstrukturechnungen am Baker Laboratory der Cornell University (Ithaca, NY) bei Prof. R. Hoffmann. Im Jahr 1989 ging er als DFG-Stipendiat an die Universität Hannover, wo er sich 1993 habilitierte. Als Inhaber eines Heisenberg-Stipendiums erhielt er 1996 Rufe auf C3-Professuren an die Universitäten in Bonn und Tübingen und wurde im selben Jahr in Tübingen zum Professor ernannt. Seine Forschungsinteressen umfassen Synthesen, Reaktivitäten, Strukturen und elektronische Eigenschaften von Feststoffen. Gegenwärtige Arbeitsgebiete sind Metallhalogenide, Oxocuprate und Metall-C-B-N-Verbindungen.

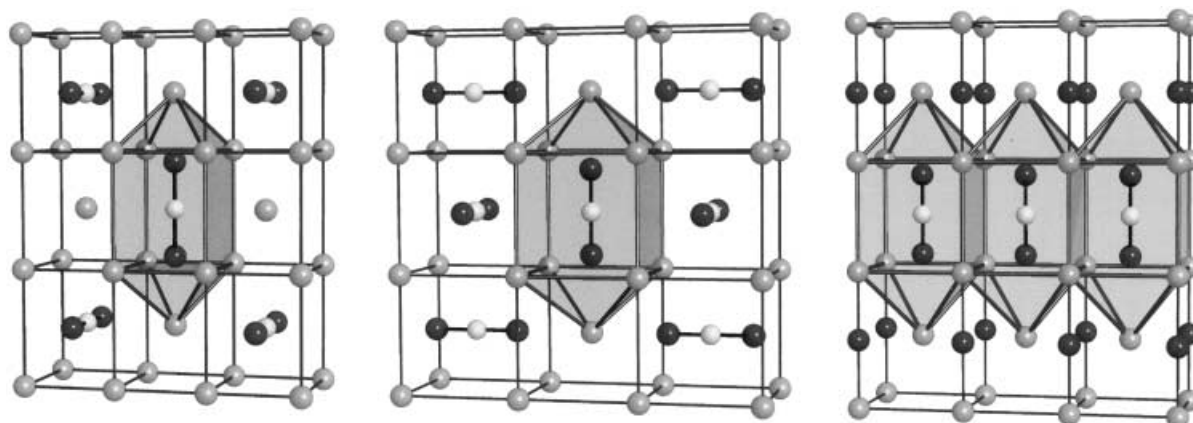


Abbildung 2. Ausschnitte aus den Strukturen von α - Li_3BN_2 (links), $\text{E}_3(\text{BN}_2)_2$ mit $\text{E} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ (Mitte) und $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ (rechts).

Konvertierung von hexagonalem BN in dessen kubische Form eingesetzt.^[4, 5] Li_3BN_2 hat sich – wie noch gezeigt werden wird – bei der Synthese von Nitridoboraten der Lanthanoide, insbesondere des Lanthans, bewährt. Unsere Experimente weisen darauf hin, dass Nitridoborate und ihre Derivate (Li_2CN_2 , $\text{Ca}_3\text{Cl}_2\text{CBN}$) als Ausgangsstoffe für die Synthese von nichtmetallischen BN-, CN- und CBN-Materialien geeignet sein könnten.^[25]

1.3. Nitridoborate der Lanthanoide

Nitridoborate enthalten anionische BN_x -Einheiten mit endständigen N-Atomen. Die Nitridoborate der Lanthanoide wurden zunächst nur punktuell untersucht. Dabei wurden die Verbindungen $\text{Ln}_3\text{B}_2\text{N}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) durch Pulver-Neutronenbeugungsanalysen charakterisiert.^[26] Verbindungen vom Typ LnBN_2 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) sind bekannt, wobei bisher nur PrBN_2 durch Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse charakterisiert wurde.^[27] In den $\text{Ln}_3\text{B}_2\text{N}_4$ -Verbindungen liegen $[\text{B}_2\text{N}_4]^{8-}$ -Ionen vor, die analog zu Oxalat-Ionen gebaut sind. Der Formeltyp LnBN_2 kann alternativ als $\text{Ln}_3\text{B}_3\text{N}_6$ beschrieben werden, um der Präsenz von cyclischen $[\text{B}_3\text{N}_6]^{9-}$ -Ionen in den Strukturen Rechnung zu tragen. Anhand einer Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse wurde die Struktur des Nitridoborat-Nitrids $\text{Ce}_{15}\text{B}_8\text{N}_{25}$ ^[28] bestimmt, die aus $[\text{BN}_3]^{6-}$ - und N^{3-} -Ionen besteht (also $\text{Ce}_{15}(\text{BN}_3)_8\text{N}$). Zur Sättigung der Anionenvalenzen müsste zum Teil vierwertiges Cer vorliegen. Für die isotyp kristallisierenden Verbindungen $\text{Ln}_{15}\text{B}_8\text{N}_{25}$ mit $\text{Ln} = \text{La}$ und Pr wurden Substitutionen mit Oxid-Ionen gemäß $\text{Ln}_{15}\text{B}_8\text{N}_{25-x}\text{O}_x$ in Betracht gezogen.^[29] Über diese Verbindungen hinaus wurden bis 1999 keine weiteren Nitridoborate der Lanthanoide beschrieben.

Nitridoborate werden klassisch durch Reaktionen von Gemengen aus Lanthanoidenpulvern, deren Nitriden und (h-)BN bei hohen Temperaturen ($> 1400^\circ\text{C}$) synthetisiert. Auf diese Weise hergestellte Präparate enthalten stets mehrere Reaktionsprodukte sowie unverbrauchte Edukte, weshalb der B- und N-Gehalt von Zielverbindungen nach dieser Methode nicht genau steuerbar ist.

2. Synthesewege

2.1. Reaktionen bei hohen Temperaturen ($> 1400^\circ\text{C}$)

$\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$ entsteht aus Lanthanpulver, Lanthannitrid und h-BN durch Induktionsheizung oder im elektrischen Lichtbogen. Dazu werden die Ausgangsstoffe im Molverhältnis 1:2:2 zu einer Tablette gepresst und danach für ca. eine halbe Minute in Ar-Atmosphäre geschmolzen. Ein typisches Pulver-Röntgendiffraktogramm des Reaktionsprodukts zeigt Linien von $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$, LaB_4 und h-BN. Durch nachfolgendes Tempern in einer verschweißten Tantal-Ampulle können $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$ -Einkristalle von etwa 1 mm Kantenlänge gezüchtet werden. Mit Ce, Pr und Nd lassen sich isotype Verbindungen einkristallin herstellen.

2.2. Reaktionen mit CaCl_2 als Flussmittel

Bei Untersuchungen im System Erdalkalimetall-(B, C, N) hatte die Verwendung von CaCl_2 -Schmelzen zur Herstellung einer Reihe von interessanten Verbindungen geführt, wobei oftmals das Schmelzmittel in das Reaktionsprodukt eingebaut wurde.^[30–32] Auch für die Herstellung von Nitridoboraten des Lanthans hat sich wasserfreies CaCl_2 ^[33] als reaktives Medium bewährt. Bei Reaktionen von geeigneten Gemengen aus La, LaN und h-BN wurden bei 1250°C die Verbindungen $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_4$, $\text{La}_5\text{B}_4\text{N}_9$,^[34] $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$ ^[35] und $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$ ^[36] einkristallin erhalten. Als Reaktionsbehälter dienten gereinigte Tantal-Ampullen, die in einer Ar-Atmosphäre mit dem jeweiligen Reaktionsgemenge (und CaCl_2 als Flussmittel) befüllt, verschweißt und unter Vakuum in Quarzglas-Ampullen eingeschmolzen wurden (Abbildung 3). Aber auch nach dieser Methode können viele Verbindungen nicht phasenrein erhalten werden. Bei einigen Reaktionen kam es zu Ausscheidungen von LaB_4 . Außerdem ist der N-Gehalt der Nitridoborate, bedingt durch Reaktionen mit der Tantal-Ampulle, nicht gut kontrollierbar.

Die Synthese von $\text{Pr}_3\text{B}_3\text{N}_6$ aus $\text{BN}_x(\text{NH})_y(\text{NH}_2)_z$ und Pr-Metall wurde bei 1250°C in einer NaCl-Schmelze reproduziert.^[37]

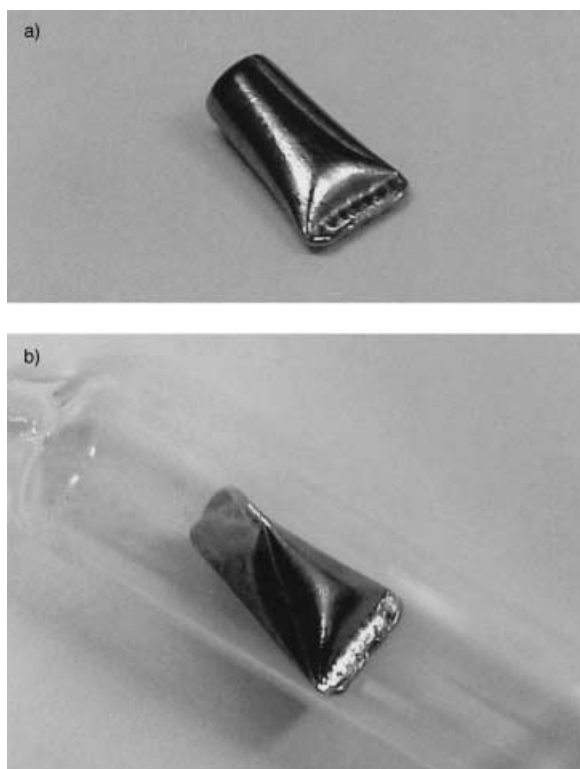


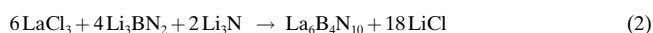
Abbildung 3. a) Einseitig verschweißte Tantal-Ampulle und b) beidseitig verschweißte Tantal-Ampulle in einer evakuierten Ampulle aus Quarzglas.

2.3. Festkörper-Metathese-Reaktionen zwischen LaCl_3 und Li_3BN_2

Metathese-Reaktionen zwischen LaCl_3 und Li_3BN_2 haben sich als eine effiziente Methode zur Herstellung von Lanthannitridoboraten erwiesen.^[38] Li_3BN_2 wird aus einem 1:1-Gemenge aus Li_3N und BN in einer Tantal-Ampulle (bei 750°C) oder durch Mikrowellensynthese in einer Quarzglas-Ampulle hergestellt. Die Metathese-Reaktionen [Gl. (1)] erfolgen bei deutlich niedrigeren Temperaturen (etwa 650°C) als die vorgenannten Direktsynthesen, nach Differenz-Thermoanalysen (DTA) sogar bereits unterhalb von 600°C (Abbildung 4).



Zur Herstellung von nitridreicheren Verbindungen wird der N-Gehalt der Präparate durch Li_3N eingestellt [Gl. (2)].



2.4. Reduktive Festkörper-Metathese-Reaktionen

Metallreichere Nitridoborat(-Nitrid)e $\text{Ln}_{3+x}(\text{B}_2\text{N}_4)\text{N}_x$ mit $x=0, 1, 2$ von La und Ce werden durch metallothermische Reduktionen hergestellt. Die Synthese von $\text{La}_3\text{B}_2\text{N}_5$ gelingt mit einem Gemenge aus LaCl_3 , Li_3BN_2 und La-Pulver im Molverhältnis 3:2:1. Effektiver hat sich jedoch die Verwendung von Lithium als Reduktionsmittel erwiesen [Gl. (3)].

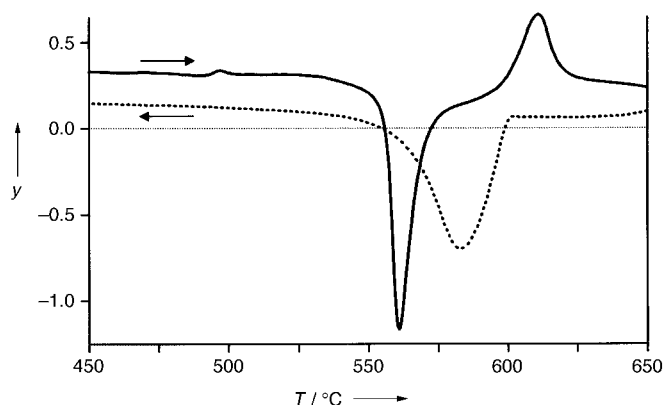
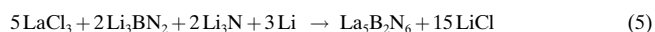
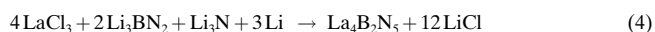
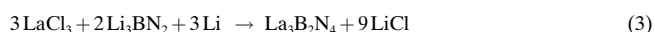


Abbildung 4. DTA-Kurve (y in $\mu\text{V mg}^{-1}$) für Reaktion (1) mit Aufheiz- und Abkühlkurve (5 K min^{-1}). Die stark exotherme Reaktion setzt bei etwa 560°C ein. Der endotherme Effekt oberhalb von 600°C beim Aufheizen und der exotherme Effekt unterhalb von 600°C beim Abkühlen kennzeichnen das Schmelzen bzw. Erstarren von LiCl (Smp.: 614°C).

Zur Einstellung der Zusammensetzungen $\text{La}_4\text{B}_2\text{N}_5$ ^[39] und $\text{La}_5\text{B}_2\text{N}_6$ wird neben dem Reduktionsmittel Lithium auch Li_3N (zur Einstellung des Nitridgehalts) eingesetzt [Gl. (4) und (5)]. Nach dem Auswaschen von LiCl mit wasserfreiem THF bleiben schwarze Pulver als Reaktionsprodukte zurück.



In den vergangenen Jahren konnten insbesondere durch die Anwendung der Festkörper-Metathese-Reaktionen mit Li_3BN_2 und durch geeignete Variationen der Synthesbedingungen Einkristalle von Nitridoboraten gezüchtet sowie auch reine Proben erhalten werden. Die Entwicklung einer universell anwendbaren Methode ist jedoch noch nicht abgeschlossen.

3. Nitridoborat-Ionen

Nitridoborate enthalten BN_x -Einheiten, in denen Boratome bevorzugt dreifach koordinieren wie in der Struktur des hexagonalen Bornitrids. Bei der Reaktion von h-BN mit Metallnitrid (Metall = Ln, Alkali-, Erdalkalimetall) brechen die BN-Schichten zusammen, und es entstehen Nitridoborat-Ionen. Die Ionen $[\text{BN}]^{n-}$, $[\text{BN}_3]^{6-}$ und $[\text{B}_3\text{N}_6]^{9-}$ können als geladene, integrale Bestandteile der hexagonalen Bornitrid-Struktur aufgefasst werden (Abbildung 5). Alternativ hierzu können diese Nitridoborat-Ionen sowie $[\text{B}_2\text{N}_4]^{8-}$ durch Festkörper-Metathese-Reaktionen von LnCl_3 mit den Dinitridoboraten Li_3BN_2 oder $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ aufgebaut werden. Die Strukturen von Nitridoborat-Ionen sind eng mit denen bekannter Moleküle oder Anionen verwandt. Mit CO , CO_2 , $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$ und $[\text{CO}_3]^{2-}$ wird bei den Kohlenstoffoxiden lediglich das hypothetische trimere Kohlendioxid C_3O_6 ausgelassen, welches bei Nitridoboraten durch $[\text{B}_3\text{N}_6]^{9-}$, bei Oxoboraten durch $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ ^[40] und bei Thioboraten durch $[\text{B}_3\text{S}_6]^{3-}$ ^[41] vertreten ist. Beziehungen zu diesen Ionen (und Molekülen) sowie die Gültigkeit der Oktettregel charakterisieren die

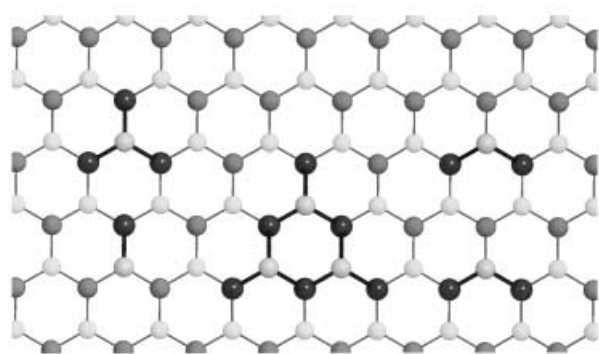
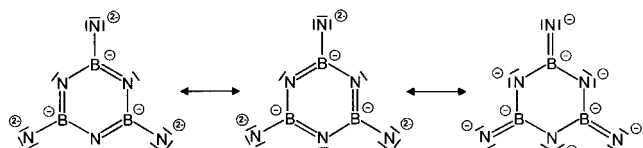


Abbildung 5. Eine Schicht der hexagonalen Bornitrid-Struktur mit hervorgehobenen Strukturelementen sowie die Nitridoborat-Ionen $[\text{BN}]^{n-}$, $[\text{BN}_2]^{3-}$, $[\text{B}_2\text{N}_4]^{8-}$, $[\text{BN}_3]^{6-}$ und $[\text{B}_3\text{N}_6]^{9-}$.

elektronischen Verhältnisse und nicht zuletzt die Ladungen von Nitridoborat-Ionen. Für das am höchsten geladene Ion $[\text{B}_3\text{N}_6]^{9-}$ sind in Schema 1 einige mesomere Grenzstrukturen formuliert.



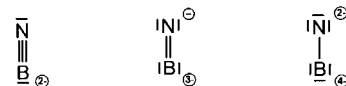
Schema 1. Ausgewählte mesomere Grenzstrukturen für $[\text{B}_3\text{N}_6]^{9-}$ mit D_{3h} -Symmetrie.

Die mittleren B-N-Abstände betragen in $[\text{B}_3\text{N}_6]^{9-}$ 148 pm, in hexagonalem BN 145 pm^[42] und in festem Borazin ($\text{H}_6\text{B}_3\text{N}_3$) 143 pm.^[43] Das Benzolanalogon $\text{H}_6\text{B}_3\text{N}_3$ enthält wie Benzol sechs Elektronen in π -Zuständen. Der Elektro-negativitätsunterschied zwischen B und N lässt aber nur eingeschränkte Delokalisierung der sechs Elektronen in den π -Zuständen erwarten. Aus neun p_z -Orbitalen von $[\text{B}_3\text{N}_6]^{9-}$ resultieren drei (besetzte) bindende π -Kombinationen (ähnlich wie in Borazin), drei (besetzte) nichtbindende π -Kombinationen (die als freie Elektronenpaare der N-Atome angesehen werden können) und drei (leere) antibindende π -Kombinationen.^[35]

Die Chemie dieser hoch geladenen Nitridoborat-Ionen in Lösung wurde bisher nicht untersucht, weshalb die Existenz entsprechender Nitridoborsäuren nicht gesichert ist. Die Orthonitridoborsäure (H_6BN_3), die Metanitridoborsäure (H_3BN_2) und ihr cyclisches Trimer ($\text{H}_9\text{B}_3\text{N}_6$) sind bisher nicht bekannt.

Eine Besonderheit unter den Nitridoborat(-Nitrid)en sind metallreiche Verbindungen mit B_2N_4 - und BN -Einheiten. Verbindungen des Typs $\text{Ln}_3\text{B}_2\text{N}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$)

enthalten die zu $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$ isoelektronischen $[\text{B}_2\text{N}_4]^{8-}$ -Ionen mit mittleren B-B-Abständen von 180 pm. Das $[\text{BN}]^{n-}$ -Ion nimmt eine Stellung zwischen CO und $[\text{C}_2]^{n-}$ ein. Wie $[\text{C}_2]^{n-}$ kann $[\text{BN}]^{n-}$ verschiedene Ladungen annehmen, die sich an den elektronischen Verhältnissen in der jeweiligen Verbindung orientieren (Schema 2). Damit sind für B-N-Bindungen in $[\text{BN}]^{n-}$ -Ionen deutlich variierende Bindungsverhältnisse und Bindungslängen zu erwarten.



Schema 2. Elektronenkonfigurationen von $[\text{BN}]^{n-}$ -Ionen.

Ein tetraedrisch gebautes $[\text{BN}_4]^{9-}$ -Ion mit der Koordinationszahl 4 am Boratom, wie in der kubischen BN-Struktur, ist für Nitridoborate bisher nicht bekannt. Unter den Oxoboraten sind BO_4 -Tetraeder mit mittleren B-O-Bindungs-längen von 148 pm belegt. In der Struktur des lumineszenzfähigen Materials EuB_4O_7 ^[44] sind BO_4 -Tetraeder Bestandteil eines dreidimensionalen Netzwerks.

4. Strukturprinzipien der Nitridoborate

Nitridoborat-Ionen bilden im Kristall ungewohnt regelmäßige Formationen. Drei Strukturprinzipien sind evident, die es prinzipiell ermöglichen, die Strukturen neuer oder hypothetischer Verbindungen auf dem Papier zu entwerfen.

- Nitridoborat-Ionen sind in charakteristischer Weise von Metallatomen umgeben: Endständige N-Atome sind von quadratisch-pyramidal angeordneten Metallatomen überdacht, und Bor ist vorzugsweise trigonal-prismatisch von Metallatomen umgeben. Nitrid-Ionen der Nitridoborat-Nitride besetzen Oktaederlücken (Abbildung 6).
- Nitridoborat-Ionen haben die Tendenz, sich in Schichten anzuordnen, wobei Schichten mit den Abfolgen $\cdots \text{B} \cdots \text{B} \cdots$ oder $\cdots \text{B} \cdots \text{N} \cdots$ auftreten. Bei Verbindungen mit BN_3 - und B_2N_4 -Einheiten findet man $\cdots \text{B} \cdots \text{B} \cdots$ -Stapel. Die linearen Einheiten BN und BN_2 bilden Stabpackungen.
- Nitridoborat-Ionen können nach einem Baukastenprinzip mit anderen Nitridoborat-Ionen und mit N^{3-} kombiniert sein.

Systematische Kombinationen von Ln-, Nitridoborat- und Nitrid-Ionen lassen eine Reihe von Verbindungen erwarten, von denen einige belegt sind. Eine Unterteilung in Stammverbindungen (Nitridoborate) und ihre Nitride (Nitridoborat-Nitride) wurde in Tabelle 1 vorgenommen. Die darin aufgeführten Zusammensetzungen Ln_2BN_3 und $\text{Ln}_{3+x}(\text{B}_3\text{N}_6)\text{N}_x$ ($x = 1, 2$) konnten bisher nicht experimentell nachgewiesen werden. Den allgemeinen Strukturprinzipien für Nitridoborate folgend, wurde für die hypothetische Verbindung Ln_2BN_3 der in Abbildung 7 gezeigte Strukturentwurf angefertigt. Kernpunkt des Strukturentwurfs sind BN_3 -Einheiten, die von Metallatomen trigonal-prismatisch umgeben und längs ihrer pseudodreizähligen Drehachse zu $[\text{Ln}_{6/2}(\text{BN}_3)]$ -Säulen gestapelt sind. Im nächsten Konstruktionsschritt müssen die Säulen so zusammengefügt werden, dass die Zusammensetzung Ln_2BN_3 resultiert.

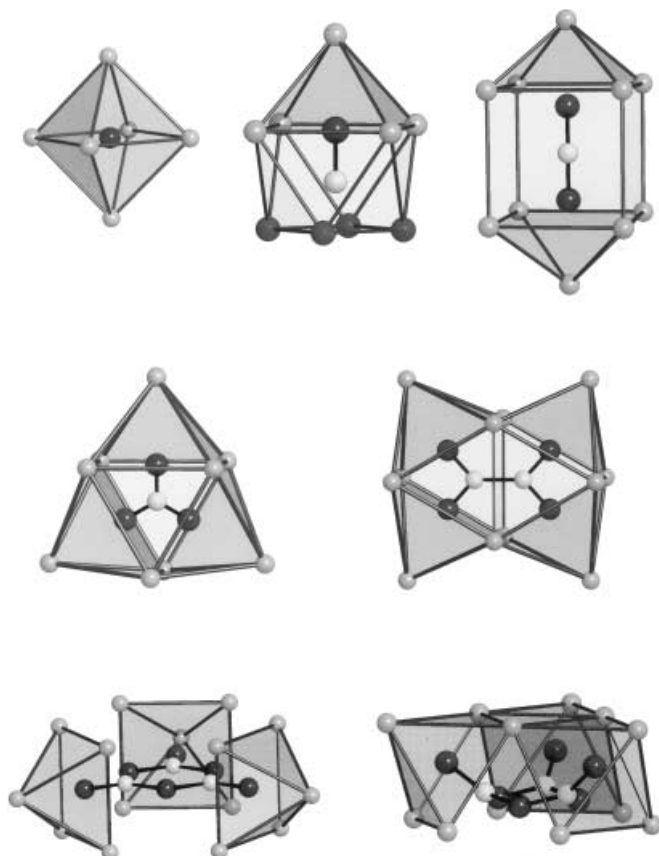


Abbildung 6. Typische Umgebungen von Nitrid- und Nitridoborat-Ionen durch Metallatome. Alle N-Atome (schwarz) sind von (verzerrt) quadratisch-pyramidal angeordneten Metallatomen überdacht. Für planare und nichtplanare B_3N_6 -Ionen treten zwei unterschiedliche Metallatom-Umgebungen auf.

Tabelle 1. Überblick über die Nitridoborate und Nitridoborat-Nitride der Lanthanoide.

Nitridoborat	Ln	Nitridoborat-Nitrid	x	Ln
$Ln_3(BN_2)_2$	Eu ^[20]	$Ln_{3+x}(BN_2)_2N_x$ ^[a]	–	–
$Ln_2(BN_3)$ ^[a]	–	$Ln_{2+x}(BN_3)N_x$	1	La ^[25]
$Ln_3(B_3N_6)$ ^[b]	La, Ce, ^[35] Pr, Nd, Sm, Gd ^[27]	$Ln_{3+x}(B_3N_6)N_x$ ^[a]	–	–
$Ln_5(B_3N_6)(BN_3)$	La ^[34]	$Ln_{5+x}(B_3N_6)(BN_3)N_x$	1	La ^[45]
$Ln_3(B_2N_4)$	La, Ce, Pr, Nd ^[34]	$Ln_{3+x}(B_2N_4)N_x$	1, 2	La, Ce ^[36,39]
$LnNi(BN)$	La, Ce, Pr ^[54]	$Ln_{1+x}Ni(BN)N_x$	1/2	La ^[50, 51]

[a] Bisher unbekannt. [b] Unterschiedliche Strukturen für Verbindungen mit La, Ce und mit Pr, Nd, Sm, Gd.

5. Salzartige Nitridoborate und ihre Nitride

Die Zahl an Verbindungen im System La-B-N ist größer als zunächst angenommen, weil unterschiedliche Nitridoborat-Ionen gemeinsam vorliegen können (Tabelle 1). Zusätzliche Kombinationen mit Nitrid-Ionen ergeben Nitridoborat-Nitride. Ein Beispiel für solche Kombinationen ist die Serie der Verbindungen $La_3(B_3N_6)$, $La_5(B_3N_6)(BN_3)$ und $La_6(B_3N_6)(BN_3)N_x$ ^[45] die als salzartige Verbindungen mit den Ionen $[B_3N_6]^{9-}$, $[BN_3]^{6-}$ und N^{3-} aufgefasst werden können.

Verbindungen vom Typ $Ln_3(B_3N_6)$ weisen für Ln = La, Ce und für Ln = Pr, Nd, Sm, Gd unterschiedliche Strukturen auf. Beide Strukturen enthalten cyclische B_3N_6 -Ionen, die im

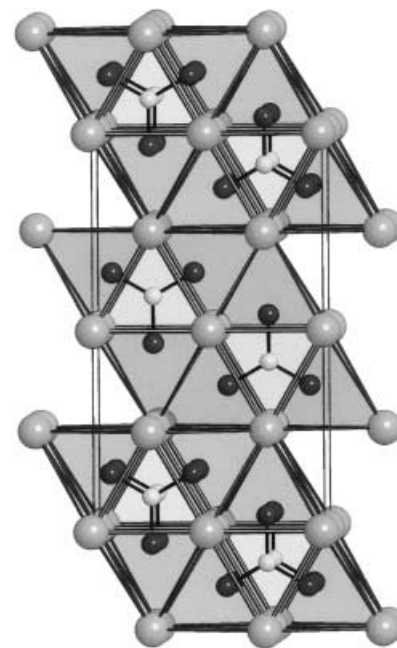


Abbildung 7. Projektion eines Strukturentwurfs für Ln_2BN_3 .

zweiten Fall (kleinere Atomradien) planar gebaut sind und im ersten (größere Atomradien) signifikant von der Planarität abweichen. Im $Pr_3(B_3N_6)$ -Kristall (Raumgruppe $R\bar{3}c$) sind planare B_3N_6 -Ionen in gestaffelter Formation zu Säulen gestapelt. Die Abfolge der B_3N_6 -Ionen entspricht einem Ausschnitt aus der hexagonalen Bornitrid-Struktur, wobei die Abstände der $B \cdots N$ -Schichten zwischen den B_3N_6 -Ionen mit 350.8 pm etwas größer sind als die Schichtenabstände von 333 pm in der Struktur von h-BN. Bei $La_3(B_3N_6)$ (Raumgruppe $P\bar{1}$) sind die B_3N_6 -Ionen ebenfalls in einer gestaffelten Formation, jedoch versetzt zu Säulen gestapelt, wobei jeweils nur eine Ringkante in Stapelrichtung koinzidiert (Abbildung 8).

Die kanalförmigen Hohlräume des Metallatomgerüsts von $Pr_3(B_3N_6)$ sind von B_3N_6 -Ionen besetzt, deren exocyclische N-Atome in quadratisch-pyramidalen Hohlräumen fixiert sind. Kristalle des Typs $Ln_3(B_3N_6)$ sind farblos (die berechnete Bandlücke von $La_3(B_3N_6)$ liegt in der Größenordnung von 4 eV) oder weisen die charakteristische Farbe des dreiwertigen Lanthanoid-Ions auf (Kristalle von $Pr_3(B_3N_6)$ sind grün). Sie zeichnen sich durch ihre mechanische Härte und chemische Beständigkeit aus. Beim Erhitzen an Luft reagiert $La_3(B_3N_6)$ oberhalb von 700 °C zu $LaBO_3$.^[46]

In der Struktur von $Pr_3(B_3N_6)$ sind alle B-N-Abstände des planar gebauten B_3N_6 -Ions im Rahmen der Fehlergenauigkeit identisch (Mittelwert 148 pm). Im nichtplanar gebauten B_3N_6 -Ion von $La_3(B_3N_6)$ treten unterscheidbare B-N-Bindungslängen auf: Sie betragen bei den exocyclischen Bindungen zwischen 142 und 147 pm, und bei denen im Ring zwischen 148 und 151 pm. Wegen des relativ großen Fehlerbereichs der verfeinerten Leichtatompositionen sind die geringfügigen Unterschiede in den B-N-Bindungslängen nur mit Vorsicht einer systematischen Bewertung zu unterziehen. Kürzere exocyclische B-N-Bindungen der nichtplanar gebauten B_3N_6 -Ionen können als zunehmende Lokalisierung der Elektronen

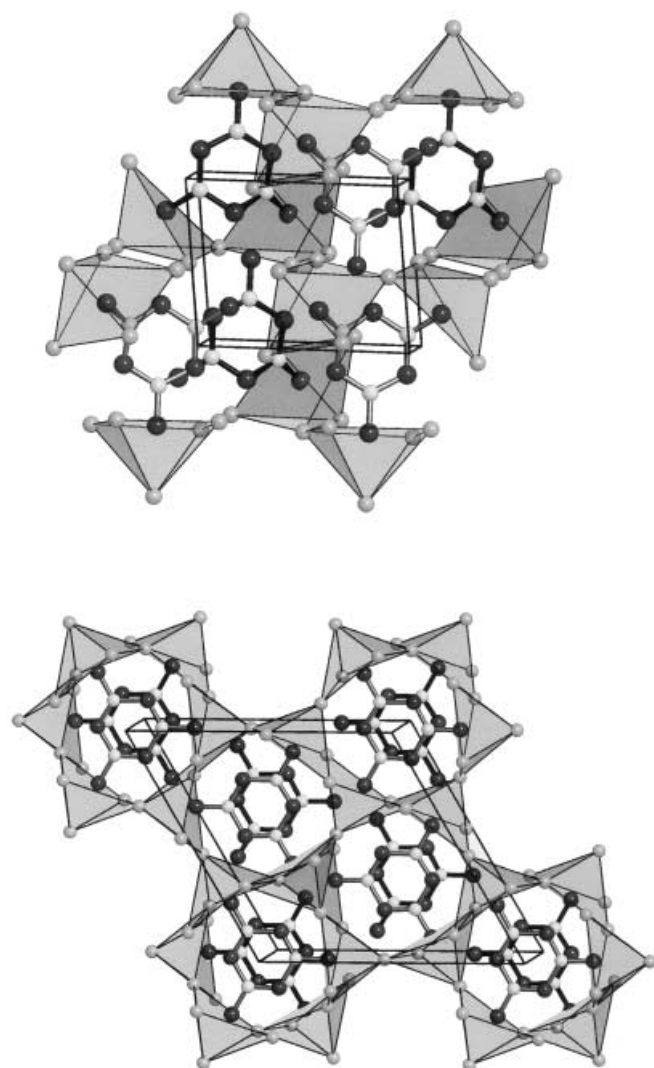


Abbildung 8. Vergleich der Strukturen von $\text{La}_3(\text{B}_3\text{N}_6)$ (oben) und $\text{Pr}_3(\text{B}_3\text{N}_6)$ (unten).

dreier π -Kombinationen in Richtung der exocyclischen Bindungen interpretiert werden (Schema 1, rechts). Kürzere B-N-Bindungslängen für exocyclische B-N-Bindungen wurden auch bei B_3N_6 -Ionen in den Strukturen von $\text{La}_5\text{B}_4\text{N}_9 = \text{La}_5(\text{B}_3\text{N}_6)(\text{BN}_3)$ und $\text{La}_6\text{B}_4\text{N}_{10} = \text{La}_6(\text{B}_3\text{N}_6)(\text{BN}_3)\text{N}$ gefunden. Hier liegen die ebenfalls nichtplanaren B_3N_6 -Einheiten in einer Sesselkonformation vor, wodurch an den B-Atomen annähernd planare BN_3 -Anordnungen erhalten bleiben. Eine planare Konformation der B_3N_6 -Einheit ist demnach nicht zwingend erforderlich. Wegen der unterschiedlichen Elektronegativität und Größe von B- und N-Atomen dürfte die Delokalisierung der Elektronen in den π -Zuständen ohnehin eingeschränkt sein. Die Grundlage für die Abweichung von der Planarität ist offenbar eine Flexibilität der B_3N_6 -Einheiten, die es ihnen ermöglicht, sich dem Metallatomgerüst in den Strukturen anzupassen.

Auch die B-N-Bindungslängen der BN_3 -Einheit sind in $\text{La}_5(\text{B}_3\text{N}_6)(\text{BN}_3)$ und $\text{La}_6(\text{B}_3\text{N}_6)(\text{BN}_3)\text{N}$ mit 147–150 pm nicht signifikant kürzer als die mittleren Bindungslängen in der B_3N_6 -Einheit. Bei den Strukturen von $\text{La}_5(\text{B}_3\text{N}_6)(\text{BN}_3)$ und $\text{La}_6(\text{B}_3\text{N}_6)(\text{BN}_3)\text{N}$ sind die BN_3 -Einheiten längs der c -Achse

zu Säulen gestapelt (Abbildung 9). Der zusätzliche Einbau von einer Formeleinheit LaN (bei $y = 0$ und $\frac{1}{2}$) führt zu einer etwa 200 pm längeren b -Achse in $\text{La}_6(\text{B}_3\text{N}_6)(\text{BN}_3)\text{N}$ (Tabelle 2).

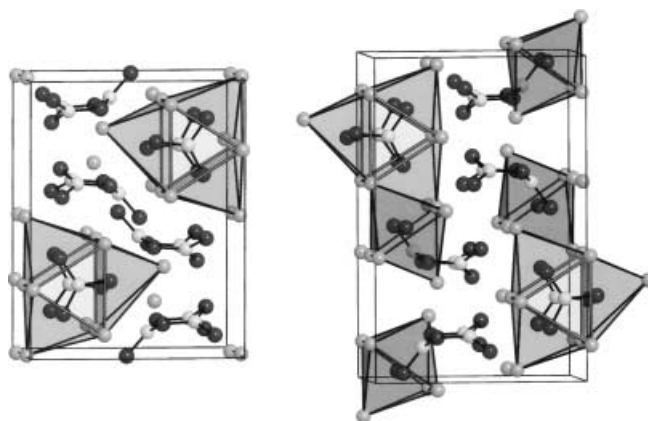


Abbildung 9. Die Strukturen von $\text{La}_5(\text{B}_3\text{N}_6)(\text{BN}_3)$ (Raumgruppe $Pbcm$, links) und $\text{La}_6(\text{B}_3\text{N}_6)(\text{BN}_3)\text{N}$ (Raumgruppe $P2_1/c$, rechts) mit vier Formeleinheiten in den Elementarzellen. Perspektivische Projektionen entlang der c -Achsen.

Tabelle 2. Salzartige Lanthannitridoborate mit B_3N_6 - und BN_3 -Einheiten.

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten [pm, °]	Z	Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]
$\text{La}_3(\text{B}_3\text{N}_6)$	$P\bar{1}$	$a = 661.3(1)$, $\alpha = 106.06(1)$ $b = 687.01(1)$, $\beta = 90.55(1)$ $c = 779.8(1)$, $\gamma = 115.63(1)$	2	303.5
$\text{La}_5(\text{B}_3\text{N}_6)(\text{BN}_3)$	$Pbcm$	$a = 988.25(5)$ $b = 1263.48(7)$ $c = 770.33(4)$	4	961.9
$\text{La}_6(\text{B}_3\text{N}_6)(\text{BN}_3)\text{N}$	$P2_1/c$	$a = 971.89(6)$ $b = 1479.41(9)$, $\beta = 90.005(9)$ $c = 762.32(4)$	4	1096.1
$\text{La}_3(\text{BN}_3)\text{N}$	[a]	$a = 1263.4(3)$ $b = 1096.6(2)$ $c = 366.53(7)$	4	507.8
$\text{La}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$	$Cmcm$	$a = 366.88(3)$ $b = 2509.2(3)$ $c = 1101.1(1)$	4	1013.7

[a] Raumgruppe unsicher.

Das Nitrid-Ion besetzt in $\text{La}_6(\text{B}_3\text{N}_6)(\text{BN}_3)\text{N}$ eine verzerrt oktaedrische Lücke mit vier kleineren (256–266 pm) und zwei größeren (275 und 288 pm) La-N-Abständen. Für die oktaedrische Umgebung von N^{3-} in der Struktur von LaN betragen die La-N-Abstände etwa 266 pm. Die BN_3 -Einheit ist von insgesamt neun Lanthanatomen in der Formation eines dreifach überdachten trigonalen Prismas umgeben. In der Kristallstruktur sind die Prismen entlang der c -Achse über ihre Dreiecksflächen zu Säulen verknüpft (Abbildung 10) und entlang der b -Achse über stickstoffzentrierte Oktaeder verbrückt. In beiden Strukturen sind die BN_3 -Einheiten nahezu deckungsgleich gestapelt.

Obwohl gemäß der salzartigen Ladungszuweisungen $(\text{La}^{3+})_5(\text{B}_3\text{N}_6^{9-})(\text{BN}_3^{6-})$ und $(\text{La}^{3+})_6(\text{B}_3\text{N}_6^{9-})(\text{BN}_3^{6-})(\text{N}^{3-})$ farblose Kristalle zu erwarten sind, wurden wie für LaN schwarze Kristalle erhalten. Dies könnte sowohl durch Kristalldefekte als auch durch einen Nitrid-Unterschuss bedingt sein, der auch bei Lanthanoidnitriden auftritt.

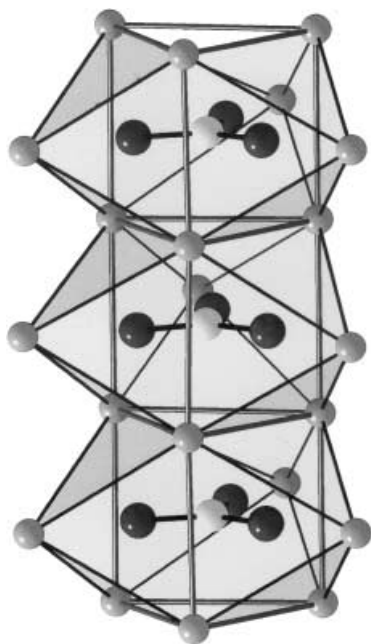


Abbildung 10. Säule aus BN_3 -Einheiten mit dreifach überdachten trigonal-prismatischen Formationen von Lanthanatomen aus der Struktur von $\text{La}_6(\text{B}_3\text{N}_6)(\text{BN}_3)\text{N}$.

Die typische Anordnung von Trinitridoborat-Ionen wird auch in der Struktur von $\text{La}_3(\text{BN}_3)\text{N}$ deutlich (Abbildung 11).^[25] Mit B-N-Bindungslängen von etwa 149 pm sitzt die BN_3 -Einheit im Zentrum eines dreifach überdachten

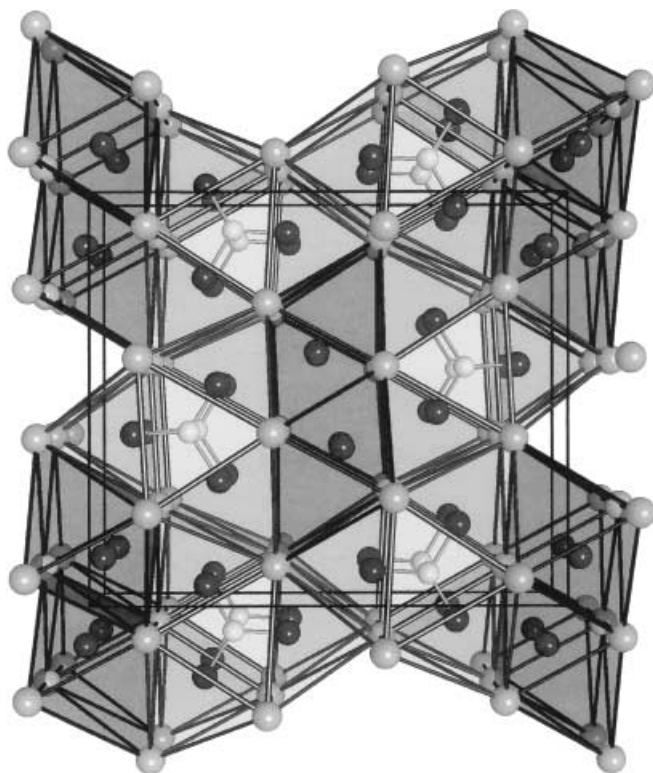


Abbildung 11. Perspektivische Projektion der Struktur von $\text{La}_3(\text{BN}_3)\text{N}$ im Kristall längs der c -Achse.

trigonalen Prismas aus Lanthanatomen. Die BN_3 -zentrierten Prismen sind über gemeinsame Dreiecksflächen zu $[\text{La}_{6/2}(\text{BN}_3)]$ -Säulen gestapelt. Dabei überdachen die Lanthanatome in einer Prismensäule N-Atome der BN_3 -Einheiten in benachbarten Prismensäulen und bilden durch ihre Anordnung zugleich oktaedrische Hohlräume für die Nitrid-Ionen in $\text{La}_3(\text{BN}_3)\text{N}$.

Als bisher einzige Nitridoborate folgen die Verbindungen $\text{Ln}_{15}(\text{BN}_3)_8\text{N}$ ^[28, 29] mit $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ und Pr nicht dem typischen Strukturmuster von annähernd ekliptisch gestapelten BN_3 -Einheiten. Sie kristallisieren im gleichen Strukturtyp wie das Thioborat $\text{K}_4\text{Ba}_{11}(\text{BS}_3)_8\text{S}$,^[47] in dem K und Ba äquivalente Positionen besetzen. Mit den Ladungen für $[\text{BN}_3]^{6-}$ und N^{3-} müssten die Ln-Elemente gemischivalent auftreten, was für $\text{Ln} = \text{La}$ unwahrscheinlich ist. Partielle Substitutionen mit Oxid-Ionen gemäß der Summenformel $(\text{Ln}^{3+})_{15}(\text{B}^{3+})_8(\text{N}^{3-})_{19}(\text{O}^{2-})_6$ sind deshalb in Betracht zu ziehen.

Der Übergang zwischen Nitridoboraten und Oxoboraten eröffnet Möglichkeiten, bestimmte Eigenschaften dieser Stoffgruppen gezielt zu modifizieren. Speziell die Kenntnis der Nitridoborat-Nitride führte zu Überlegungen, welche anderen Anionen anstelle von Nitrid-Ionen mit den Nitridoborat-Ionen kombiniert werden könnten. Mögliche Kandidaten sind Oxid- und Halogenid-Ionen. Zur gezielten Synthese von Nitridoborat-Oxiden wird LaOCl als Sauerstoffquelle eingesetzt. Die Struktur von $\text{La}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$ ^[48] fügt sich nahtlos in die für Nitridoborate typischen Strukturprinzipien ein. Die Trinitridoborat-Ionen sind von dreifach überdachten trigonal-prismatischen Anordnungen $[\text{La}_6\text{La}_3(\text{BN}_3)]$ aus Lanthanatomen umgeben. Diese sind über gemeinsame Dreiecksflächen zu $[\text{La}_{6/2}\text{La}_3(\text{BN}_3)]$ -Säulen gestapelt. Die Anordnung dieser Säulen verursacht Hohlräume, die mit O^{2-} ($\text{KZ} = 4-6$) besetzt sind (Abbildung 12).

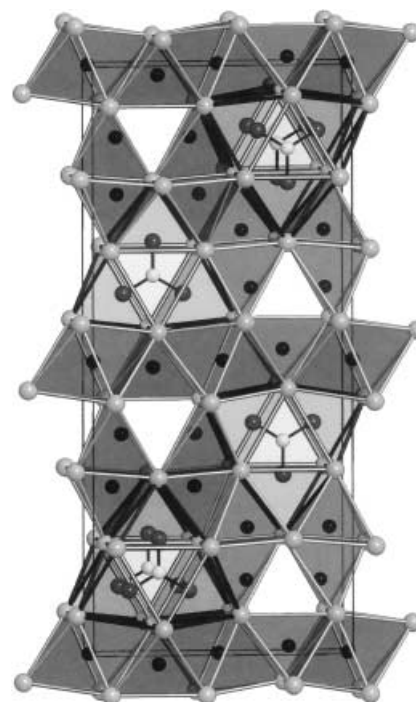


Abbildung 12. Perspektivische Projektion der Struktur von $\text{La}_6(\text{BN}_3)\text{O}_6$ im Kristall längs der a -Achse.

6. Metallreiche Nitridoborate und ihre Nitride

Eine Besonderheit der Ln-Nitridoborate ist, dass sie auch metallreiche Verbindungen bilden können, wodurch sie sich beispielsweise von den Oxoboraten abheben. Metallreiche Nitridoborate enthalten B_2N_4 - oder BN-Einheiten. Wie bei den salzartigen Nitridoboraten treten auch bei metallreichen Nitridoboraten Stammverbindungen auf, aus denen durch die formale Addition von Metallnitrid Nitridoborat-Nitride erzeugt werden können. Zu den Stammverbindungen metallreicher Nitridoborate zählen $Ln_3(B_2N_4)$ und $LnNi(BN)$. Ihre Nitride sind durch $Ln_{3+x}(B_2N_4)N_x$ mit $x = 1, 2$ und $Ln_{1+x}Ni(BN)N_x$ mit $x = \frac{1}{2}$ charakterisiert (Tabelle 1 und Tabelle 3).

Tabelle 3. Metallreiche Nitridoborate mit B_2N_4 - und BN-Einheiten.

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten [pm, °]	Z	Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]
$La_3(B_2N_4)$	<i>Immm</i>	$a = 362.94(3), b = 641.25(6)$ $c = 1079.20(8)$	2	251.2
$La_4(B_2N_4)N$	<i>C2/m</i>	$a = 1260.4(1)$ $b = 366.15(3), \beta = 129.727(6)$ $c = 919.8(1)$	2	326.4
$La_5(B_2N_4)N_2$	<i>C2/m</i>	$a = 1255.2(1)$ $b = 367.67(4), \beta = 105.967(2)$ $c = 905.76(9)$	2	401.8
$LaNi(BN)$	<i>P4/nmm</i>	$a = 371.96(3), c = 758.23(9)$	2	104.9
$CeNi(BN)$	<i>P4/nmm</i>	$a = 358.45(4), c = 751.4(1)$	2	96.5
$PrNi(BN)$	<i>P4/nmm</i>	$a = 363.21(8), c = 761.7(2)$	2	100.5
$CaNi(BN)$	<i>P4/nmm</i>	$a = 353.38(1), c = 763.76(1)$	2	95.4
$CaPd(BN)$	<i>P4/nmm</i>	$a = 377.38(1), c = 760.95(4)$	2	108.4
$La_3Ni_2(BN)_2N$	<i>I4/mmm</i>	$a = 372.51(1), c = 2051.72(4)$	2	284.7

6.1. Verbindungen mit dem B_2N_4 -Ion

Stammverbindungen vom Typ $Ln_3(B_2N_4)$ mit $Ln = La, Ce, Pr, Nd$ enthalten das zu Oxalat isoelektronische $[B_2N_4]^{8-}$ -Ion. Im Kristall treten die für Nitridoborat-Ionen typischen Koordinationen mit Metallatomen auf. Allerdings sind die Boratome in planaren B_2N_4 -Einheiten gebunden, und die umgebenden trigonalen Metall-Prismen sind paarweise zu einem rhombischen Prisma angeordnet. Die B-B-Bindungslängen betragen 176–182 pm, und die B-N-Bindungslängen sind mit 149–150 pm etwas länger als die korrespondierenden Bindungen in h-BN (145 pm). Jedes der vier Stickstoffatome ist von einer quadratisch-pyramidalen Formation von Metallatomen überdacht. Damit ist unter Berücksichtigung des benachbarten B-Atoms jedes N-Atom der B_2N_4 -Einheit verzerrt oktaedrisch umgeben. In den Strukturen sind die $[Ln_8(B_2N_4)]$ -Einheiten mit der rhombisch-prismatischen Formation ihrer Ln-Atome über gemeinsame Flächen zu $[Ln_{8/2}(B_2N_4)]$ -Säulen längs der kurzen Gitterkonstante gestapelt. Dabei sind die $[Ln_{8/2}(B_2N_4)]$ -Säulen über zwei gemeinsame Kanten zu Schichten verknüpft und derart angeordnet, dass Ln-Atome einer Schicht stets N-Atome der B_2N_4 -Einheit in einer benachbarten Schicht überdachen (Abbildung 13).

Ausgehend von der Stammverbindung $Ln_3(B_2N_4)$ sind Nitridoborat-Nitride bekannt, in deren Strukturen die Nitrid-Ionen Oktaederlücken besetzen. Sie alle lassen sich als $Ln_{3+x}(B_2N_4)N_x$ mit $x = 0, 1, 2$ zusammenfassen (Tabelle 3, Abbildung 14). In den Strukturen mit $x = 1$ und 2 wird die

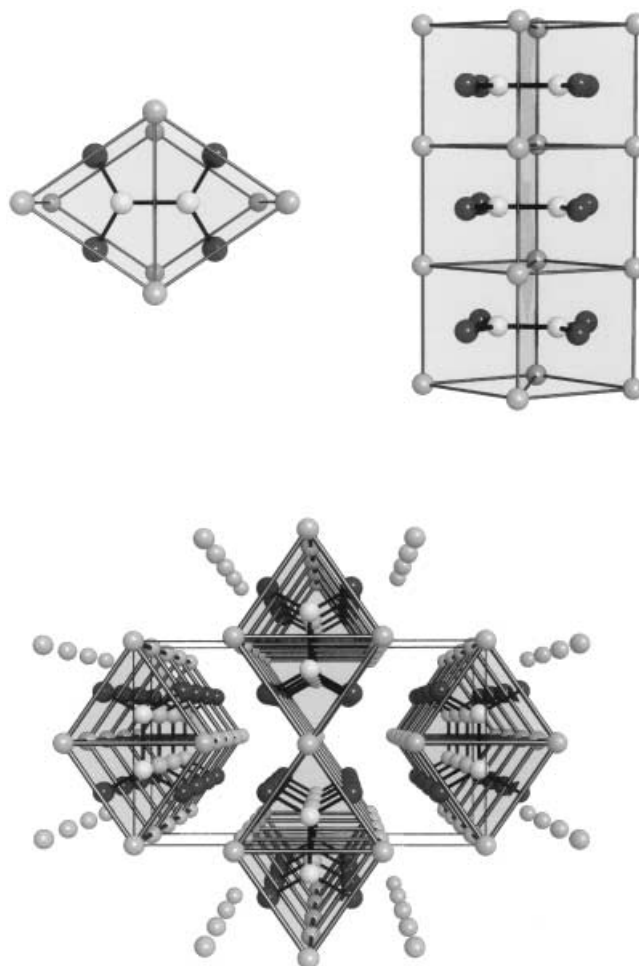


Abbildung 13. $[Ln_8(B_2N_4)]$ -Baustein, $[Ln_{8/2}(B_2N_4)]$ -Säule und perspektivische Projektion der Struktur von $Ln_3(B_2N_4)$ längs der kurzen Gitterkonstante.

Anordnung der $[Ln_{8/2}(B_2N_4)]$ -Säulen durch eine bzw. zwei (*trans*-kantenverknüpfte) Oktaedersäulen $[Ln_{4/2}Ln_2(N)]$ ausgedünnt. Beim Übergang von $x = 0$ auf 1 und 2 nimmt das Zellvolumen pro Formeleinheit um $38 \times 10^6 \text{ pm}^3$ zu, was dem Zellvolumen von LaN (etwa $37 \times 10^6 \text{ pm}^3$) entspricht.

Diese Verbindungen nehmen eine Sonderstellung unter den Lanthanoid-Nitridoboraten ein, da sie gemäß $Ln_{3+x}(B_2N_4)N_x(e^-)$ ein überzähliges Elektron pro Formeleinheit in (Metall)5d-Bändern haben. Die für $La_3(B_2N_4)$ berechnete Zustandsdichte und die B-B-Überlappungspopulation ergaben B-B-bindende Zustände zwischen einem breiten anionischen Valenzband und dem partiell besetzten Leitungsband aus (La)5d-Zuständen (Abbildung 15). Magnetische Messungen an Proben von $La_3(B_2N_4)$ ergaben temperaturunabhängiges paramagnetisches Verhalten.^[34]

6.2. Verbindungen mit dem BN-Ion

Das Mononitridoborat- oder Boronitrid-Ion ist bisher nur aus quaternären Verbindungen bekannt. Eine Verwandtschaft, wie sie zwischen Graphit und hexagonalem Bornitrid

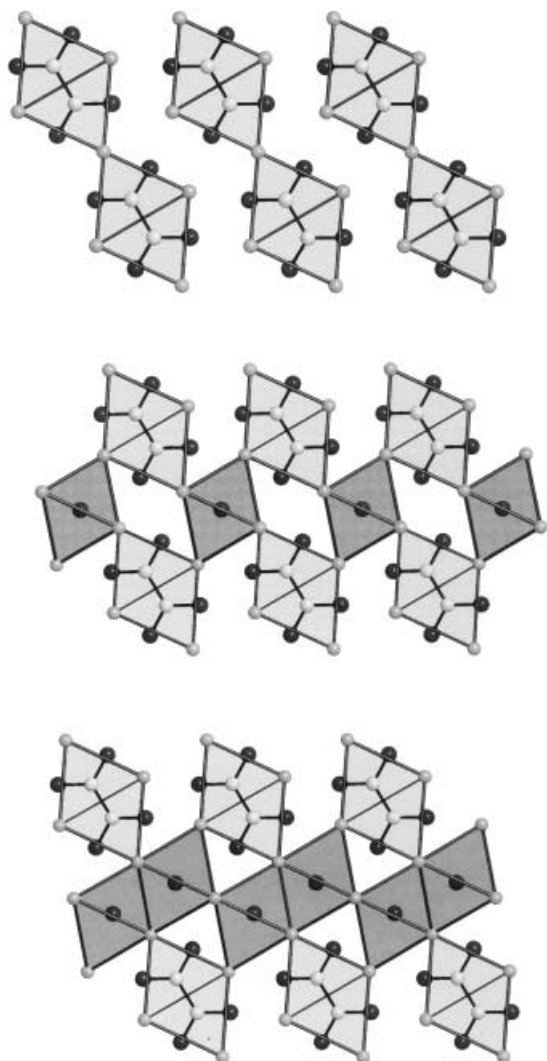


Abbildung 14. Vergleichende Projektionen der Strukturen von $\text{Ln}_{3+x}(\text{B}_2\text{N}_4)_x$ für $x = 0, 1$ und 2 längs ihrer kurzen Gitterparameter. Die konstituierenden Strukturfragmente $[\text{Ln}_8(\text{B}_2\text{N}_4)]$ und $[\text{Ln}_6(\text{N})]$ sind hervorgehoben.

besteht, könnte auch für Verbindungen mit BN- und C_2 -Einheiten angenommen werden. Dennoch wird durch Festkörperreaktionen aus Ca und BN (1:1) kein dem CaC_2 ^[49] analoges $\text{Ca}(\text{BN})$ erhalten, sondern $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ und CaB_6 .

In den Jahren 1994/95 wurden $\text{LaNi}(\text{BN})$ und die supraleitende Verbindung $\text{La}_3\text{Ni}_2(\text{BN})_2\text{N}$ ($T_c = 12$ K) beschrieben, die aus Gemengen aus La, LaN, Ni und B im elektrischen Lichtbogen hergestellt wurden.^[50] Aus Pulver-Neutronenbeugungsanalysen wurden für $\text{La}_3\text{Ni}_2(\text{BN})_2\text{N}_{1-z}$ ein Stickstoffdefizit von $z = 0.09$ und B-N-Bindungslängen von 144 pm ermittelt.^[51] Für $\text{LaNi}(\text{BN})$ sind bisher nur elektronenmikroskopische Daten verfügbar, aus denen eine ungewöhnlich lange B-N-Bindung von 202(18) pm ermittelt wurde. Für die isostrukturelle Verbindung $\text{LuNi}(\text{BC})$ wurden B-C-Bindungslängen von 152 pm beschrieben.^[52] Inzwischen sind Nitridoborate des Typs $\text{LnM}(\text{BN})$ mit $\text{Ln} = \text{Ca}$,^[53] La, Ce und Pr^[54] sowie $\text{M} = \text{Ni}$ und Pd belegt (Tabelle 3). Bei $\text{CaNi}(\text{BN})$ ist die B-N-Bindung 138 pm lang. Von der unbekannten Variante $\text{Ca}(\text{BN})$ vom CaC_2 -Typ unterscheidet sich die $\text{LaNi}(\text{BN})$ -

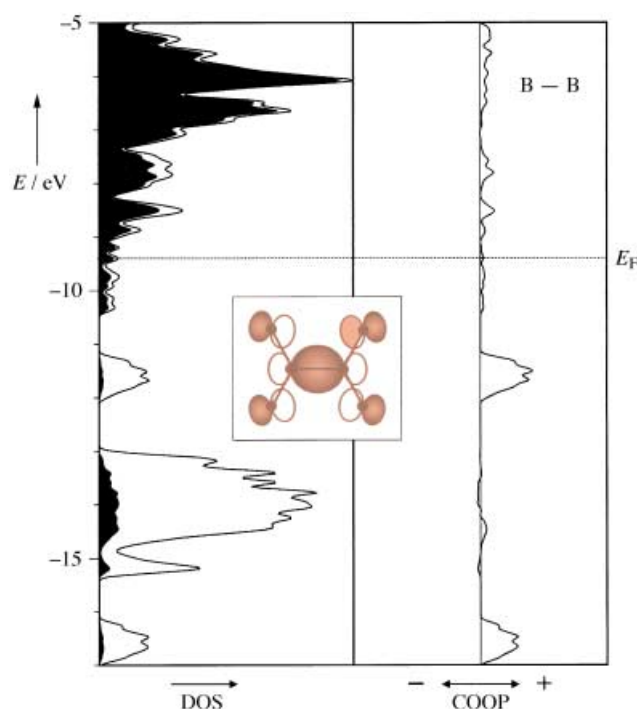


Abbildung 15. Berechnete Zustandsdichten (DOS = density of states) von $\text{La}_3(\text{B}_2\text{N}_4)$ und B-B-Überlappungspopulation (COOP = crystal orbital overlap population). Eingezeichnet ist ein Molekülorbital der bindenden B-B-Kombination. Anteile der Lanthan-Zustandsdichte zur gesamten Zustandsdichte sind schwarz gezeichnet. Das Fermi-Niveau (E_F) ist als Linie eingezeichnet.

Struktur (Abbildung 16, links) dadurch, dass für die B- und N-Atome unterschiedliche chemische Umgebungen resultieren. Die Boratome der BN-Einheiten sind in Richtung der Schicht aus Nickelatomen orientiert und überdecken die Flächenmitten der quadratisch-planaren Formationen aus Nickelatomen von beiden Seiten, sodass jedes Nickelatom tetraedrisch von Boratomen umgeben ist. Diese charakteristische Anordnung wird in den Verbindungen $\text{LaNi}(\text{BN})$, $\text{La}_3\text{Ni}_2(\text{BN})_2\text{N}$ und $\text{LaNi}_2(\text{B}_2\text{C})$ beobachtet (Abbildungen 16 und 22).

Die Verbindungen $\text{LaNi}(\text{BN})$ mit $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ haben metallische Eigenschaften und zeigen im Temperaturintervall $20 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TUP).^[54] Für $\text{CeNi}(\text{BN})$ wird unterhalb von 20 K ein magnetisches Ordnungsverhalten (Abbildung 17) mit einer schwach ausgeprägten Hysterese beobachtet. $\text{PrNi}(\text{BN})$ zeigt zusätzlich temperaturabhängige paramagnetische Anteile.

Die Struktur von $\text{La}_3\text{Ni}_2(\text{BN})_2\text{N}$ enthält im Vergleich zu der von $\text{LaNi}(\text{BN})$ zusätzliche LaN-Schichten. Unsere Versuche zur Reproduktion der Synthese aus den Elementen und BN ergaben unreine Produkte mit Sprungtemperaturen von 12 K. Erst die Anwendung einer Metathese-Reaktion ausgehend von Li_3BN_2 und LaCl_3 ergab röntgenographisch reine Produkte,^[38] an denen Sprungtemperaturen von 14 K gemessen wurden (Abbildung 18).^[54]

Zweifellos sind für die Verbindungen $\text{CaNi}(\text{BN})$, $\text{LaNi}(\text{BN})$ und $\text{La}_3\text{Ni}_2(\text{BN})_2\text{N}$ anionische BN-Einheiten mit unterschiedlichen Bindungslängen und Ladungen zu berücksichtigen. Analoges gilt für Dicarbide. Die Bindungslängen

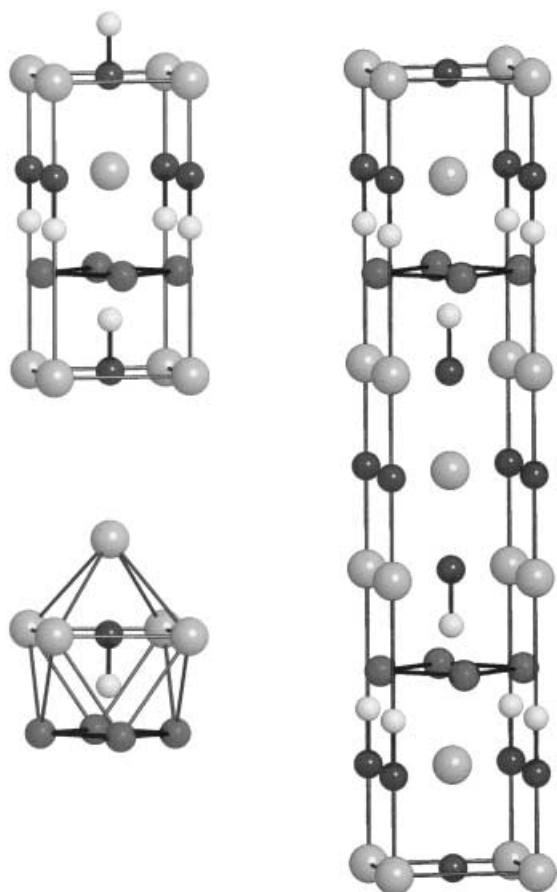


Abbildung 16. Die Koordination der BN-Einheit (links unten) und die Strukturen von LaNi(BN) (links oben) und La₃Ni₂(BN)₂N (rechts).

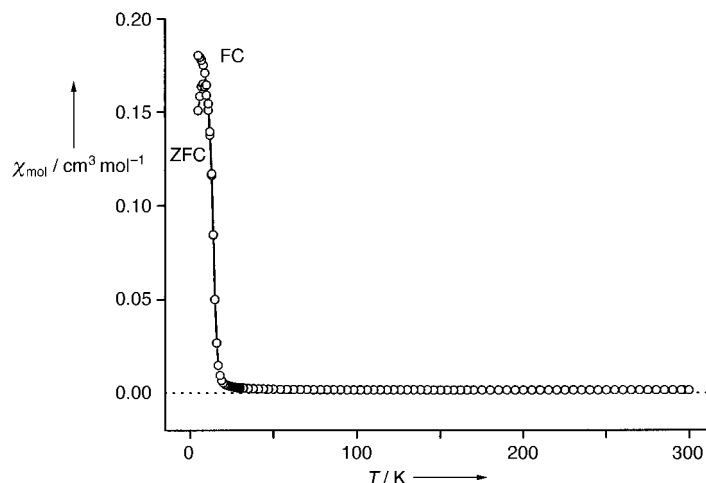


Abbildung 17. Magnetisches Ordnungsverhalten von CeNi(BN) (bei 500 G). χ_{mol} = Suszeptibilität in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$, FC = Abkühlen bei eingeschaltetem Feld, ZFC = Abkühlen bei ausgeschaltetem Feld.

betragen hier etwa 120 pm für $[\text{C}_2]^{2-}$ in CaC_2 , 128 pm für „ $[\text{C}_2]^{3-}$ “ in LaC_2 ,^[55] 135 pm für „ $[\text{C}_2]^{4-}$ “ in UC_2 und 149 pm für „ $[\text{C}_2]^{6-}$ “ in $\text{Rb}[\text{Pr}_5(\text{C}_2)]\text{Cl}_{10}$.^[56] Die Ladungen der C_2 -Einheiten können für CaC_2 formal richtig angegeben werden. Bei den elektrisch leitfähigen Verbindungen LaC_2 und UC_2 liegen delokalisierte Elektronen vor, die weder dem Metall noch der C_2 -Einheit eindeutig zugerechnet werden können. Die Grenzkombination aus $(\text{C}_2)\pi^*$ -(Ln)5d-Orbitalen, die in Lanthanoiddicarbiden dem HOMO entspricht, umfasst antibindende C-C- sowie bindende Ln-C- und Ln-Ln-Wechselwirkungen. Diese Grenzkombination erklärt sowohl die Zunahme der C-C-Bindungslänge mit steigender Elektronenzahl, wenn die Orbitale sukzessive von null (CaC_2) über ein (LaC_2) bis zwei (UC_2) Elektronen besetzt werden, als auch die Delokalisierung von Elektronen in Lanthanoiddicarbiden (Abbildung 19).

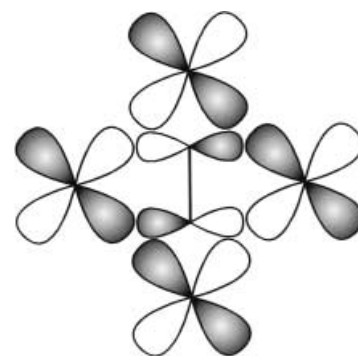


Abbildung 19. Wechselwirkung eines der zwei π_g^* -Orbitale (C_2) mit 5d-Orbitalen (Ln) in LnC_2 .

6.3. Die elektronische Struktur von LaNi(BN)

Der Formeltyp $\text{LnM}(\text{BN})$ ist für $\text{CaNi}(\text{BN})$, $\text{CaPd}(\text{BN})$ und $\text{LnNi}(\text{BN})$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$) belegt. Lediglich für $\text{CaNi}(\text{BN})$ liegt eine Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse vor, wonach die B-N-Bindung hier 138 pm lang ist.^[53]

Die Molekülorbitale der BN-Einheit unterscheiden sich deutlich von denen der C_2 -Einheit,^[57] obwohl die Abfolgen der Energieniveaus einander entsprechen. Für eine $[\text{C}_2]^{2-}$ -Einheit mit einer Bindungslänge von 120 pm und zehn Valenzelektronen lautet die Elektronenkonfiguration $(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(\pi_u)^4(3\sigma_g)^2(\pi_g^*)^0$. Darin enthalten sind eine stark bindende $2\sigma_g$ -Kombination und zwei Kombinationen freier Elektronenpaare ($2\sigma_u$ und $3\sigma_g$), von denen die $3\sigma_g$ -Kombination das HOMO von $[\text{C}_2]^{2-}$ repräsentiert. Die Orbitalmischungen der BN-Einheit in der $3\sigma_g$ -Kombination haben

(wegen der nichtentarteten B-N-Wechselwirkung) hohe Koeffizienten für das Boratom (Abbildung 20, links). Damit ist das B-Atom der BN-Einheit über diese nichtbindende Kombination – ähnlich wie das C-Atom in CO – zur Bildung von Donor-Bindungen mit weichen Metallzentren prädestiniert. Gleichzeitig ist die BN-Einheit über ihre π^* -Orbitale befähigt, als Elektronenacceptor zu agieren. Die Elementarzellen der tetraedrischen $\text{LnNi}(\text{BN})$ -Strukturen enthalten zwei kristallographisch identische BN-Einheiten. Die Energiebänder der BN-Teilstruktur weisen Dispersionen (zwischen den speziellen Punkten X- Γ , Γ -M, A- Γ und Z-R) auf, die auf B...B-Wechselwirkungen benachbarter BN-Fragmente zurückzuführen sind (Abbildung 20, Mitte). Werden alle bindenden und nichtbindenden B-N-Zustände mit Elektronen besetzt, resultieren sowohl aus dem MO-Schema als auch aus der COOP der BN-Teilstruktur (Abbildung 20, rechts) $[\text{BN}]^{2-}$ -Ionen.

In der für $\text{LaNi}(\text{BN})$ projizierten Zustandsdichte sind die Beiträge der (La)5d-Bänder und der (Ni)3d-Bänder deutlich

bei etwa -7 eV bzw. -14 eV zu erkennen (Abbildung 21). Damit liegen die (Ni)3d-Bänder unterhalb der Fermi-Energie im Bereich der bindenden π -Energiezustände von BN. Die projizierten B-N-Überlappungspopulationen lassen eine grobe Zuordnung der Zustände mit bindenden (1σ , 2σ , π), nichtbindenden (3σ) und antibindenden (π^*) Anteilen nach steigender Energie zu. Hiervon können die 1σ -, 2σ -, π - und 3σ -Energiezustände für ein $[\text{BN}]^{2-}$ -Ion als gefüllt betrachtet werden. Die π^* -Energiezustände sind wegen bindender und antibindender Wechselwirkungen mit Metallatomen in zwei Blöcke aufgespalten. Aus der Lage der Fermi-Energie für $\text{LaNi}(\text{BN})$ wird deutlich, dass die π^* -Energiezustände partiell mit Elektronen besetzt sind. Hieraus resultiert eine Ladungszuordnung, die formal als $(\text{La}^{3+})(\text{Ni}^0)(\text{BN}^{3-})$ beschrieben werden kann. Eine ähnliche Kombination zwischen $(\text{C}_2)\pi^*$ - und $(\text{Ln})5\text{d}$ -Orbitalen ist in Abbildung 19 für metallische Dicarbide gezeigt. Mit einem Elektron pro Formeleinheit weniger resultiert für $\text{CaNi}(\text{BN})$ eine nur geringe Besetzung der antibindenden π^* -Anteile und

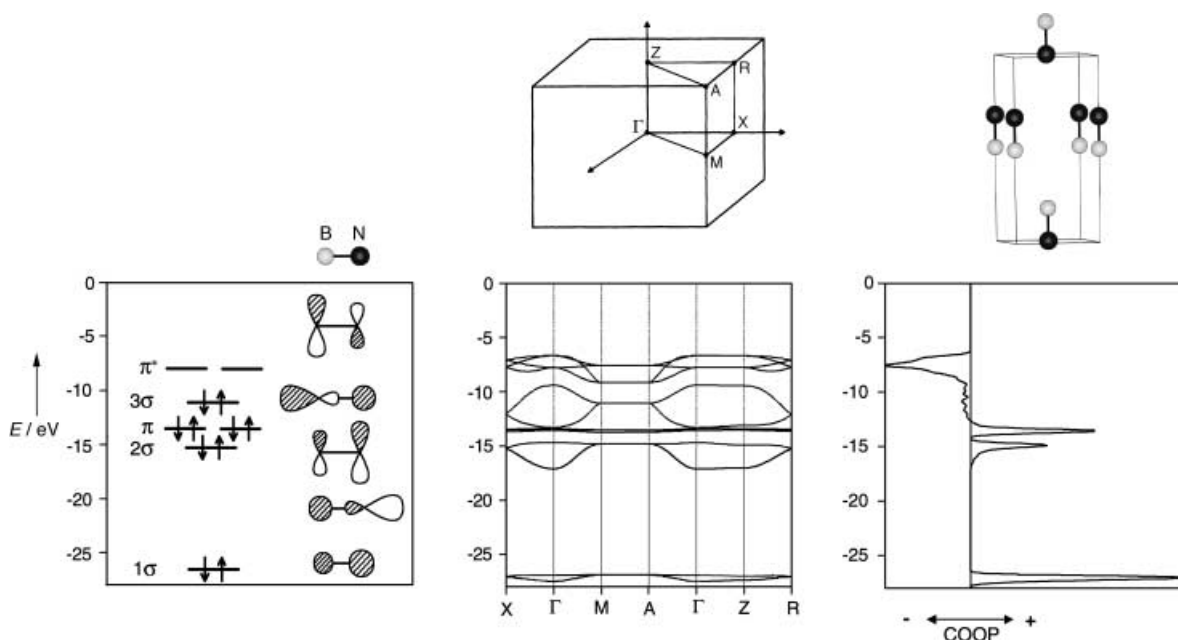


Abbildung 20. Links: Molekülorbitale der $[\text{BN}]^{2-}$ -Einheit; Mitte: Bandstruktur und erste Brillouin-Zone der BN-Teilstruktur von $\text{LnNi}(\text{BN})$; rechts: B-N-Überlappungspopulation (COOP) dieser Teilstruktur

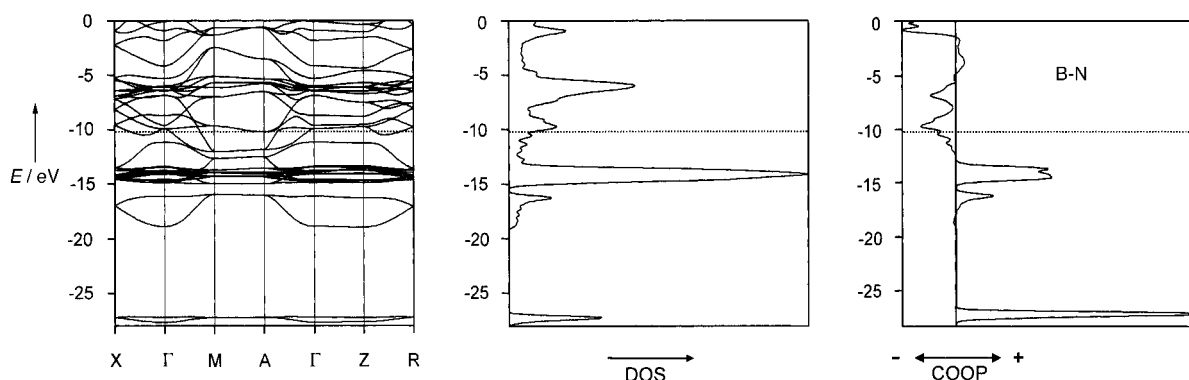


Abbildung 21. Bandstruktur (links) und Zustandsdichte von $\text{LaNi}(\text{BN})$ (Mitte) sowie B-N-Überlappungspopulation (rechts). Das Fermi-Niveau ist als gepunktete horizontale Linie eingezeichnet.

damit eine kürzere B-N-Bindung. Die elektronische Situation kann hier durch die formale Ladungszuordnung (Ca^{2+})(Ni^0)(BN^{2-}) angegeben werden.

In seinem Bindungsverhalten zeigt BN über das B-Atom σ -Donor-, aber auch Acceptoreigenschaften gegenüber Nickelatomen. Eine stärkere Donorwirkung ist dem Lanthan zuzuschreiben, da die (La)5d-Orbitale bei höheren Energien liegen, wodurch eine Ladungsübertragung auf die BN-Einheit erfolgt. Auch aus dieser Betrachtung wird deutlich, dass den Nickelatomen in diesen Verbindungen eine Ladung nahe null zuzuordnen ist. Die B-N-Schwingungsfrequenzen von den Verbindungen $\text{LnM}(\text{BN})$, die alle schwarz sind, kennt man bisher noch nicht.

6.4. Vergleich von Verbindungen mit C_2 -, BN- und BCB-Ionen

Von der tetragonalen CaC_2 -Struktur gelangt man durch Insertion einer Atomschicht zur Struktur von UCoC_2 ,^[58] die topologisch der $\text{LnM}(\text{BN})$ -Struktur entspricht. Der UCoC_2 -Typ lässt sich auch vom anti-PbFCl-Typ ableiten, indem die Uran- und Cobalt-Atome die Positionen der Chlor- und Fluor-Atome einnehmen und die Pb-Position durch eine C_2 -Einheit besetzt wird. Die C-C-Bindungslänge von 148 pm in UCoC_2 liegt noch in dem Bereich, der für eine C-C-Einfachbindung angenommen werden kann. Wird in den UCoC_2 -Typ eine weitere Atomschicht inseriert, so resultiert der ThCr_2Si_2 -Typ,^[59] in dem mehrere hundert Verbindungen kristallisieren (Abbildung 22).

Ein besonderes Interesse rief die ThCr_2Si_2 -Strukturtyp-Variante $\text{LuNi}_2(\text{B}_2\text{C})$ ^[60] hervor, in der die Si_2 -Einheit durch die dreiatomige [B-C-B]-Einheit ersetzt ist (Abbildung 22). Verbindungen mit diesem Strukturtyp sind supraleitend mit Übergangstemperaturen bis zu 17 K. Dreiatomige lineare Anionen mit 16 Valenzelektronen wie $[\text{NBN}]^{3-}$, $[\text{CCC}]^{4-}$, $[\text{CBN}]^{4-}$ und $[\text{CBC}]^{5-}$ sind aus zahlreichen salzartigen Verbindungen bekannt. Ihre Bindungslängen sind ein gutes Bezugssystem für metallreiche Verbindungen mit diesen

Einheiten. Ein $[\text{BCB}]^{6-}$ -Ion wurde für salzartige Verbindungen bisher noch nicht beschrieben. Dies ist nicht überraschend, da in einem $[\text{X}=\text{Y}=\text{Z}]$ -Trimer mit 16 Valenzelektronen nach einer allgemein gültigen Regel^[61] die elektronegativeren Bindungspartner bevorzugt endständig angeordnet sind, was auch durch Rechnungen^[62] gestützt wird. Die supraleitende Verbindung $\text{LuNi}_2(\text{B}_2\text{C})$ ^[63] enthält ein lineares [B-C-B]-Ion mit einer B-C-Bindungslänge von 147 pm. Im linearen $[\text{CBC}]^{5-}$ -Ion von $\text{Al}_3\text{C}(\text{BC}_2)$ ^[64] sind die B-C-Bindungen 144 pm lang, ähnlich wie in den Verbindungen $\text{Ca}_9\text{Cl}_8(\text{BC}_2)_2$ ^[65] und $\text{Ca}_3\text{Cl}_3(\text{C}_2)(\text{BC}_2)$ ^[66] (145 bzw. 144 pm) mit leicht gewinkelten [C-B-C]-Einheiten (162 und 164°). In einem solchen linearen Trimer mit 16 Valenzelektronen wird das HOMO durch die nichtbindenden π_g -Orbitale gebildet.^[67] Im Einklang mit der Oktettregel entspräche die Vollbesetzung der nichtbindenden π_g -Orbitale einem $[\text{B}=\text{C}=\text{B}]^{6-}$ -Ion. Extended-Hückel-Berechnungen der elektronischen Struktur von $\text{LuNi}_2(\text{B}_2\text{C})$ wurden dahingehend interpretiert, dass die π_g -Orbitale nur gering besetzt sind, weshalb eine formale Ladungsbeschreibung gemäß $(\text{Ln}^{3+})(\text{Ni}^0)_2(\text{B}_2\text{C}^{3-})$ angenommen wird.^[68, 69] Die vollständige Besetzung der (Ni)3d-Bänder wird auch durch LDA(Lokale-Dichte-Näherungs)-Rechnungen gestützt,^[70] wonach Lu(5d)-Bänder (hauptsächlich $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale) unter das Fermi-Niveau eintauchen, somit partiell besetzt und für die Mobilität von Ladungsträgern verantwortlich sind.

7. Zusammenfassung

Nitridoborate der Lanthanoide können auf verschiedenen Wegen hergestellt werden: durch direkte Reaktion von Metall und/oder Metallnitrid mit hexagonalem BN und durch Festkörper-Metathese-Reaktionen zwischen LnCl_3 und Li_3BN_2 . Letztere ist exotherm und läuft unterhalb von 600 °C ab. Einkristalle werden bei höheren Temperaturen aus dem bei der Reaktion gebildeten LiCl-Flussmittel erhalten. In modifizierten Metathese-Reaktionen kann der N-Gehalt von Zielverbindungen durch Zugabe von Li_3N eingestellt werden.

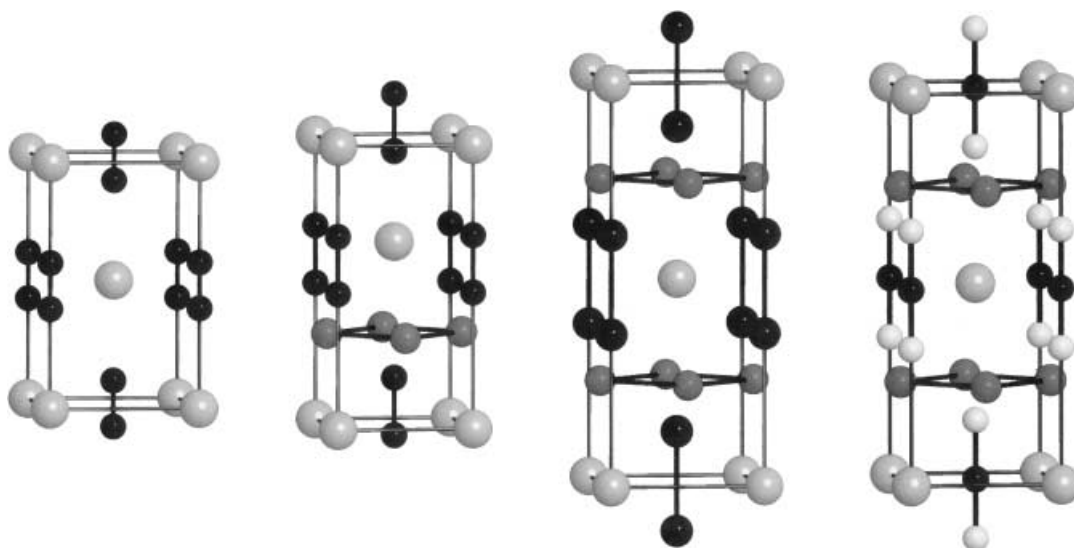


Abbildung 22. Vergleich der Strukturen von CaC_2 , UCoC_2 , ThCr_2Si_2 und $\text{LuNi}_2(\text{B}_2\text{C})$ (von links nach rechts).

Der Zusatz von Lithium ermöglicht die alternative Synthese von metallreichen Ln-Nitridoboraten.

Mit elektropositiven (Alkali-, Erdalkali-, Lanthanoid-)Metallen sind Verbindungen mit den anionischen Einheiten BN, BN₂, B₂N₄, B₃N₆ und BN₃ bekannt. Die B₃N₆-Einheit tritt sowohl in der planaren als auch in nichtplanaren Konformationen auf. Verbindungen vom Typ Ln₃B₃N₆ fallen durch ihre mechanische Härte auf. Für Konvertierungen von h-BN in seine kubische Form kommen außer den Nitridoboraten der Erdalkalimetalle vielleicht auch solche der Ln-Metalle in Betracht.

Übergangsmetalle neigen nicht zur Bildung von Nitridoboraten, da Elektronen in B-N-Bindungen reduzierend auf 3d-Metall-Ionen wirken können. Deshalb wird Ni²⁺ in NiCl₂ durch Li₃BN₂ bereits bei 300–400 °C zum Metall reduziert.^[38] Dennoch können Übergangsmetalle in pseudoternären Nitridoboraten oder ternären Dicarbiden auftreten. Die Verwandtschaft zwischen C₂ und BN wird durch Strukturen vom UCoC₂-Typ hervorgehoben und durch Ähnlichkeiten zwischen Carbido-metallaten Na₂MC₂ (M = Pd, Pt)^[71] und Nitridoboratometallaten CaM(BN) (M = Ni, Pd) deutlich. Auch die Verbindungen Na₂MC₂ enthalten neutrale M-Atome und zweifach negativ geladene C₂-Ionen (C-C-Bindungslänge: 123 pm). Da Ladungen von BN- und C₂-Einheiten für Verbindungen mit metallischen Eigenschaften nicht präzise formuliert werden können, dienen die Bindungslängen in den zweiatomigen Anionen – sofern hinreichend bekannt – als eine Sonde für deren elektronischen Zustand. Für die normal- oder supraleitenden Eigenschaften dient [BN]ⁿ⁻ als Ladungsreservoir, welches in der Reihe La₃Ni₂(BN)₂N_{1-x} (x = 0.09), LaNi(BN), CaNi(BN) zunehmend geleert wird, wenn man für Nickel die d¹⁰-Konfiguration annimmt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten zu den Themengebieten Reaktivität und Nitridoborate durch Sach- und Personalmittel.

Eingegangen am 26. September 2001 [A 496]

- [1] J. Goubeau, W. Anselment, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 310, 248–260.
- [2] H. Yamane, S. Kikkawa, H. Horiuchi, M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* **1986**, 65, 6–12.
- [3] H. Womelsdorf, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 262–265.
- [4] T. Sato, T. Endo, S. Kashima, O. Fukunaga, M. Iwata, *J. Mater. Sci.* **1983**, 18, 3054–3062.
- [5] L. Vel, G. Demazeau, *Solid State Commun.* **1991**, 79, 1–4.
- [6] P. Rogl, *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, 3, 201–209.
- [7] P. Rogl in *Phase Diagrams to Ternary M-B-N Systems*, ASM International, USA, **1992**, S. 1–128.
- [8] J. G. M. Becht, P. J. van der Put, J. Schoonman, *Eur. J. Solid State Chem.* **1989**, 26, 401–412.
- [9] K. E. Spear, H. Schäfer, P. W. Gilles, *J. Less-Common Met.* **1968**, 14, 449–457.
- [10] W. Jeitschko, H. Nowotny, *Monatsh. Chem.* **1963**, 94, 565–568; P. Rogl, H. Klesnar, *J. Am. Ceram. Soc.* **1988**, 71, 450–452.
- [11] S. Okada, T. Atoda, I. Higashi, *J. Solid State Chem.* **1987**, 68, 61–67.
- [12] M. Somer, U. Herterich, J. Curda, W. Carrillo-Cabrera, A. Zürn, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 625–633.
- [13] H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 593, 185–192.

- [14] H. Fjellvåg, P. Karen, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3260–3263.
- [15] H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 594, 113–118.
- [16] J. Evers, M. Münsterkötter, G. Oehlinger, K. Polborn, B. Sendlinger, *J. Less-Common Met.* **1990**, 162, L17–L22.
- [17] O. Reckeweg, Dissertation, Universität Tübingen, **1998**.
- [18] M. Wörle, H. Meyer zu Altenschild, R. Nesper, *J. Alloys Compd.* **1998**, 264, 107–114.
- [19] F. E. Rohrer, Dissertation, ETH Zürich, **1997**.
- [20] W. Carrillo-Cabrera, M. Somer, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **2001**, 216, 43–44.
- [21] H. Yamane, K. Kikkawa, M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* **1987**, 71, 1–11.
- [22] H. Hiraguchi, H. Hashizume, O. Fukunaga, A. Takenaka, M. Sakata, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 286–292.
- [23] M. Häberlen, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 1959–1962.
- [24] H. Hiraguchi, H. Hashizume, S. Sasaki, S. Nakano, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1993**, 49, 478–483.
- [25] H. Jing, H.-J. Meyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [26] P. Rogl, H. Klesnar, *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, 73, 2634–2639.
- [27] P. Rogl, H. Klesnar, *J. Solid State Chem.* **1992**, 98, 99–104.
- [28] J. Gaudé, P. L'Haridon, J. Guyader, J. Lang, *J. Solid State Chem.* **1985**, 59, 143–148.
- [29] H. Klesnar, P. Rogl, J. Bauer, J. Debuigne, *Proc. Int. Plansee Sem., Österreich*, **1989**, 609–616.
- [30] O. Reckeweg, H.-J. Meyer, *Z. Naturforsch. B* **1996**, 51, 340–344.
- [31] F. E. Rohrer, R. Nesper, *J. Solid State Chem.* **1998**, 135, 194–200.
- [32] F. E. Rohrer, R. Nesper, *J. Solid State Chem.* **1999**, 142, 187–198.
- [33] A. Nägele, K. Gibson, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1940–1943.
- [34] O. Reckeweg, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 866–874.
- [35] O. Reckeweg, H.-J. Meyer, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1714–1716; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1607–1609.
- [36] H. Jing, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 514–517.
- [37] M. Orth, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 551–554.
- [38] H. Jing, B. Blaschkowski, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 1955–1958.
- [39] H. Jing, O. Reckeweg, B. Blaschkowski, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 774–778.
- [40] S.-M. Fang, *Z. Kristallogr.* **1938**, 99, 1–8.
- [41] O. Conrad, C. Jansen, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3396–3407; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3208–3218.
- [42] R. S. Pease, *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 356–361.
- [43] R. Boese, A. H. Maulitz, P. Stellberg, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1887–1889.
- [44] K.-I. Machida, G.-Y. Adachi, J. Shiokawa, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 2008–2011.
- [45] H. Jing, J. Pickardt, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2070–2074.
- [46] R. Böhlhoff, H. U. Bambauer, W. Hoffmann, *Z. Kristallogr.* **1971**, 133, 386–395.
- [47] A. Hammerschmidt, C. Jansen, J. Küper, C. Köster, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 669–674.
- [48] H. Jing, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1548–1551.
- [49] O. Reckeweg, A. Baumann, H. A. Mayer, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1686–1692; M. Knapp, U. Rutschewitz, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 874–880; J. Glaser, S. Dill, M. Marzini, H. A. Mayer, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1090–1094, zit. Lit.
- [50] R. J. Cava, H. W. Zandbergen, B. Batlogg, H. Eisaki, H. Takagi, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., E. M. Gyorgy, S. Uchida, *Nature* **1994**, 372, 245–247.
- [51] Q. Huang, B. C. Chakoumakos, A. Santoro, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck, *Phys. C* **1995**, 244, 101–105.
- [52] T. Siegrist, H. W. Zandbergen, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck, *Nature* **1994**, 367, 254–256.
- [53] B. Blaschkowski, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1249–1254.
- [54] B. Blaschkowski, H.-J. Meyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [55] D. W. Jones, I. J. McColm, J. Yerkess, *J. Solid State Chem.* **1991**, 92, 301–311; M. Atoji, K. Gschneidner, A. H. Daane, R. E. Rundle, F. H. Spedding, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1804–1808.

- [56] G. Meyer, S. Uhrland, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1379–1381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1318–1321.
- [57] J. R. Long, R. Hoffmann, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1734–1740.
- [58] M. H. Gerss, W. Jeitschko, *Mater. Res. Bull.* **1986**, *21*, 209–216; W. Jeitschko, R. K. Behrens, *Z. Metallkd.* **1986**, *77*, 788–793.
- [59] Z. Ban, M. Sikirica, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 594–599.
- [60] E. Tominez, E. Alleno, P. Berger, M. Bohn, C. Mazumdar, C. Gordart, *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 114–129.
- [61] B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 266–275; J. K. Burdett, N. J. Lawrence, J. J. Turner, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2419–2428.
- [62] P. Pyykkö, Y. Zhao, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7753–7759.
- [63] H. W. Zandbergen, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck, *J. Solid State Chem.* **1994**, *110*, 196–199.
- [64] H. Hillebrecht, F. D. Meyer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2655–2656; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2499–2500.
- [65] O. Reckeweg, F. J. DiSalvo, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1408–1410.
- [66] O. Reckeweg, H.-J. Meyer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3619–3621; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3407–3410.
- [67] R. Hoffmann, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *607*, 57–71.
- [68] J. F. Halet, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4173–4178.
- [69] G. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6332–6336.
- [70] L. F. Mattheis, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 13279–13282.
- [71] M. Weiß, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1208–1210; S. Hemmersbach, B. Zibrowius, W. Kockelmann, U. Ruschewitz, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1952–1958.
-