

Bildung kantenverknüpfter BO_4 -Tetraeder im Hochdruckborat $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$ **

Johanna S. Knyrim, Felix Roeßner, Stefanie Jakob, Dirk Johrendt, Isabel Kinski, Robert Glaum und Hubert Huppertz*

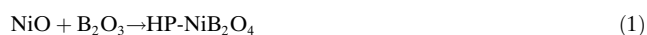
Professor Hanns-Peter Boehm zum 80. Geburtstag gewidmet

Im Rahmen unserer Untersuchungen an Boraten, die unter Hochdruck- und Hochtemperaturbedingungen synthetisiert wurden, haben wir in den vergangenen Jahren eine Reihe neuer Hochdruckmodifikationen mit bemerkenswerten Strukturen und interessanten physikalischen Eigenschaften entdeckt.^[1–5] Als Beispiel sei hier eine neue nicht-zentrosymmetrische Modifikation des Bismuttriborates ($\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$) genannt.^[6] Neben solchen Phasenumwandlungen zielen unsere Arbeiten auf die Synthese von Boraten mit neuen Zusammensetzungen, deren Existenz vermutlich auf die Anwendung von Hochdruckbedingungen während der Synthese zurückzuführen ist. Beispiele hierfür sind die Borate $\text{RE}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{RE} = \text{Tm-Lu}$),^[7] $\text{RE}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($\text{RE} = \text{Dy, Ho}$),^[8–10] $\alpha\text{-RE}_2\text{B}_4\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Sm-Ho}$),^[11–13] $\beta\text{-RE}_2\text{B}_4\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Gd, Dy}$)^[14,15] und $\text{Pr}_4\text{B}_{10}\text{O}_{21}$,^[16] für die bisher keine entsprechenden Normaldruckmodifikationen bekannt sind. Zu unserer Überraschung zeigten die Borate $\text{RE}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($\text{RE} = \text{Dy, Ho}$)^[8–10] neben eckenverknüpften BO_4 -Tetraedern erstmals das Strukturmotiv kantenverknüpfter BO_4 -Tetraeder, das bis dahin in der variantenreichen Strukturchemie der Borate fehlte. Im Verlauf unserer Arbeiten entdeckten wir einen zweiten Strukturtyp, $\alpha\text{-RE}_2\text{B}_4\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Sm-Ho}$),^[11–13] der ebenfalls dieses neue Strukturmotiv aufweist. Hier berichten

wir nun erstmals über die Synthese und Charakterisierung eines Nickelborates der Zusammensetzung $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$, in dem jedes BO_4 -Tetraeder eine gemeinsame Kante zu einem zweiten BO_4 -Tetraeder aufweist.

Das System $\text{NiO-B}_2\text{O}_3$ kennt nur ein Nickelborat der Zusammensetzung $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$,^[17–20] in dem die Boratome trigonal-planar und die Ni^{2+} -Ionen oktaedrisch koordiniert sind. Durch thermische Zersetzung eines Gemenges bestehend aus $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und H_3BO_3 ^[21] fanden Pompetzki et al. kürzlich eine neue Syntheseroute für phasenreines $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$. Unsere Untersuchungen im System Ni-B-O bei einem Druck von 7.5 GPa und einer Temperatur von 1000 °C führten kürzlich zur Herstellung eines zweiten Borats, $\beta\text{-NiB}_4\text{O}_7$,^[22] das eine Struktur analog zur Hochdruckmodifikation $\beta\text{-ZnB}_4\text{O}_7$ zeigt.^[5] Mit $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$ erhielten wir nun eine dritte Zusammensetzung im ternären System Ni-B-O , was das Potenzial der Hochdrucksynthese für die Festkörperchemie eindrucksvoll unterstreicht.

$\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$ wurde mithilfe eines modifizierten Walker-Moduls (Multianvil-Assembly) bei 7.5 GPa und 680 °C aus den Oxiden NiO und B_2O_3 synthetisiert [Gl. (1)].^[23]



Die Verbindung fiel als luft- und feuchtigkeitsstabiler hellgrüner kristalliner Feststoff an. Die Kristallstruktur von $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$ wurde auf der Basis von Einkristalldaten gelöst und verfeinert.^[24] Abbildung 1 zeigt die Struktur, die aus Schichten von BO_4 -Tetraedern aufgebaut ist. Untereinander sind diese Schichten durch Stränge kantenverknüpfter NiO_6 -Oktaeder verbunden. Die Schichten erstrecken sich innerhalb

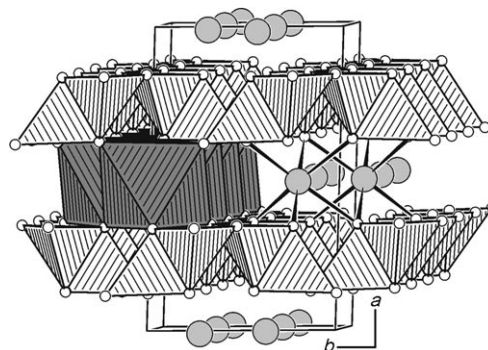


Abbildung 1. Kristallstruktur von $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$ mit Blick entlang $[00\bar{1}]$. Graue Kugeln: Ni^{2+} , weiße Kugeln: O^{2-} ; helle Polyeder: BO_4 -Tetraeder, graue Polyeder: NiO_6 -Oktaeder.

[*] J. S. Knyrim, F. Roeßner, S. Jakob, Prof. Dr. D. Johrendt, Dr. H. Huppertz
Department Chemie und Biochemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13, 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-77806
E-Mail: huh@cup.uni-muenchen.de
Homepage: <http://www.cup.uni-muenchen.de/ac/huppertz>

Prof. Dr. R. Glaum
Institut für Anorganische Chemie
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
Dr. I. Kinski
Technische Universität Darmstadt
Fachbereich Material- und Geowissenschaften
Petersenstraße 23, 64827 Darmstadt (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (HU 966/2-2) für die großzügige Unterstützung dieser Arbeiten, Dr. P. Mayer für die Datensammlung am Einkristall, T. Miller für die Pulverbeugungsmessungen, Prof. Dr. R. Riedel (TU Darmstadt) für die Raman-Untersuchungen und Prof. Dr. W. Schnick (LMU München) für die stetige Unterstützung dieser Arbeiten. Wir danken auch Herrn V. Dittrich, Universität Bonn, für aufwendige Messungen von Absorptionsspektren am Einkristall. H.H. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

der *bc*-Ebene, während die Stränge in Richtung der *c*-Achse verlaufen.

Abbildung 2 zeigt eine einzelne Schicht aus kantenverknüpften BO_4 -Tetraedern. Die Boratome sind dabei verzerrt

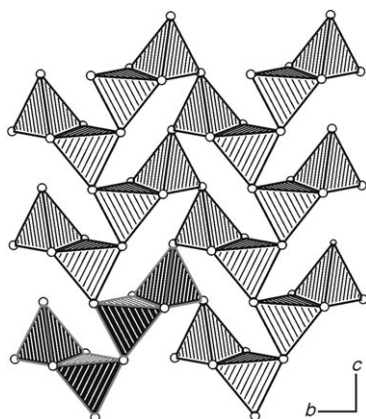


Abbildung 2. Eine Schicht kantenverknüpfter BO_4 -Tetraeder in $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$, Blick entlang $[100]$. Die dunkel schraffierten Tetraeder stellen die fundamentale Baueinheit von $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$ dar.

tetraedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert. Zwei BO_4 -Tetraeder bilden über eine Kantenverknüpfung B_2O_6 -Dimere, die untereinander wiederum über Ecken verknüpft sind, sodass Schichten der Zusammensetzung $\infty[\text{B}_2\text{O}_6\text{O}_{4/2}]$ resultieren. Innerhalb dieser Schichten werden aus je vier B_2O_6 -Dimeren Sechseringe^[25] gebildet. Dabei partizipiert jedes Dimer an vier Sechseringen. Ähnliche Schichten aus kantenverknüpften Tetraedern finden sich in den Verbindungen $\beta\text{-Ca}_3[\text{Al}_2\text{N}_4]$,^[26] $\text{Ca}_3[\text{Al}_2\text{As}_4]$,^[27] $\text{Sr}_3[\text{Al}_2\text{P}_4]$,^[28] $\text{Ba}_3[\text{In}_2\text{P}_4]$ ^[29] und $\alpha\text{-Ca}_3[\text{Ga}_2\text{N}_4]$.^[30] Allerdings sind die Schichten in all diesen Verbindungen gewellt, und der Metallgehalt zwischen den Schichten ist dreimal so groß wie in $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$, woraus eine andere Kristallstruktur resultiert.

Abbildung 3 veranschaulicht die Verknüpfung der verzerrten NiO_6 -Oktaeder, in denen die Ni^{2+} -Ionen von sechs Sauerstoffatomen im Abstand von 203–218 pm koordiniert werden. Diese Werte stimmen gut mit den bekannten Ni-O-Abständen in $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ (202–213 pm^[20]) und $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21}$ (197–233 pm^[21]) überein. Im rechten Teil von Abbildung 3 sind die Bindungslängen und -winkel innerhalb der B_2O_6 -Dimere in $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$ gezeigt. Offensichtlich sind die B-O-Abstände im B_2O_6 -Zweierling (B1-O1: 151.6(2) und

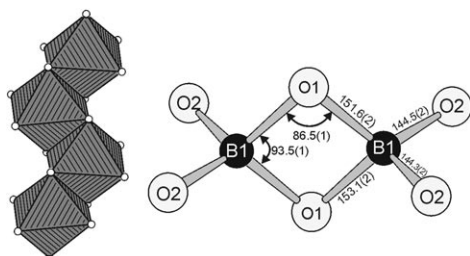


Abbildung 3. Links: Ein Strang von NiO_6 -Oktaedern, die über gemeinsame Kanten verknüpft sind (entlang $[001]$). Rechts: Abstände [pm] und Winkel $[\circ]$ in kantenverknüpften BO_4 -Tetraedern von $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$.

153.1(2) pm) größer als außerhalb (B1-O2: 144.5(2) und 144.3(2) pm). Der durchschnittliche B-O-Abstand von 148.4 pm in $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$ ist etwas größer als die durchschnittliche B-O-Bindungslänge von 147.6 pm in tetraedrischen BO_4 -Gruppen der Borate.^[31,32] Der B...B-Abstand für die kantenverknüpften Tetraeder in $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$ beträgt 208.8(2) pm. Dies entspricht den Werten, die in den beiden anderen Strukturtypen mit kantenverknüpften BO_4 -Tetraedern gefunden wurden (z. B. $\text{RE}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($\text{RE} = \text{Dy}$: 207.2(8) pm; Ho : 207(1) pm)^[8–10] und $\alpha\text{-RE}_2\text{B}_4\text{O}_9$ ($\text{RE} = \text{Sm}$: 207.1(9) pm; Gd : 204(2) pm; Eu : 205.3(9) pm; Tb : 205.5(9) pm; Ho : 204(3) pm)).^[11–13]

Die Bindungswertsummen wurden für alle Atome nach dem Bindungslängen-/Bindungsstärken- (ΣV)^[33,34] und dem CHARDI-Konzept (charge distribution in solids) (ΣQ)^[35] berechnet. Ein Vergleich der jeweils berechneten Ladungsverteilung bestätigt die formalen Ionenladungen von Ni^{2+} ($\Sigma V = +1.90$; $\Sigma Q = +2.04$), B^{3+} ($\Sigma V = +2.97$; $\Sigma Q = +2.98$) und O^{2-} (O1: $\Sigma V = -1.91$; $\Sigma Q = -1.87$, O2: $\Sigma V = -2.00$; $\Sigma Q = -2.13$).

In den neunziger Jahren führten Burns, Grice und Hawthorne ein neues Konzept fundamentaler Baueinheiten (fundamental building blocks, FBBs) zur Beschreibung komplexer Boratstrukturen ein.^[36,37] Wir erweiterten 2003 die Deskriptoren von Burns et al. um das Symbol „ \square “ für das Strukturmotiv kantenverknüpfter BO_4 -Tetraeder.^[9] Die Anwendung dieses Konzeptes auf $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$ führt zu einer fundamentalen Baueinheit, die durch den Deskriptor $4\square$ beschrieben werden kann. Abbildung 2 zeigt die fundamentale Baueinheit (dunkel schraffierte Polyeder) in einer Boratschicht von $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$.

Aufgrund der Synthesebedingungen (7.5 GPa und 680 °C) vermuteten wir, dass die Hochdruckphase $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$ metastabil sein könnte. In Abhängigkeit von der Temperatur gemessene Pulverdiffraktogramme von $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$ zeigten, dass die Verbindung unter Normaldruck bis 750 °C stabil ist.^[38] Bei höheren Temperaturen zersetzt sich $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$ in das Normaldruck-Nickelborat $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ und vermutlich Boroxid. Weiteres Erhitzen (bis 1100 °C) und anschließendes Abkühlen auf Raumtemperatur führten nicht zu einer anderen Phase, sondern ausschließlich zu $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$.

In früheren Arbeiten haben wir versucht, die Raman-aktiven Moden der neuen B_2O_6 -Einheit aus den Raman-Spektren von $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ ^[9] und $\alpha\text{-Gd}_2\text{B}_4\text{O}_9$ ^[12] zu ermitteln. Diese Spektren zeigen eine Reihe von Banden im Bereich von 1200–1450 cm^{-1} , die normalerweise BO_3 -Gruppen zugeordnet werden. Da beide Verbindungen keine Boratome in dreifacher Koordination enthalten, sind die Banden wahrscheinlich auf Raman-aktive Moden der B_2O_6 -Einheit der kantenverknüpften BO_4 -Tetraeder zurückzuführen. Abbildung 4 vergleicht die Raman-Spektren von $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$,^[9] $\alpha\text{-Gd}_2\text{B}_4\text{O}_9$ ^[12] und $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$.^[39]

Da $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$ ausschließlich BO_4 -Tetraeder mit einer gemeinsamen Kante zu einem anderen Tetraeder enthält, sollte der Vergleich aller drei Verbindungen zu einer Übereinstimmung derjenigen Intensitäten führen, die ausschließlich zu Raman-aktiven Moden der B_2O_6 -Gruppe gehören. Die mit einem Pfeil markierten Banden werden in den Spektren aller drei Verbindungen mit kantenverknüpften

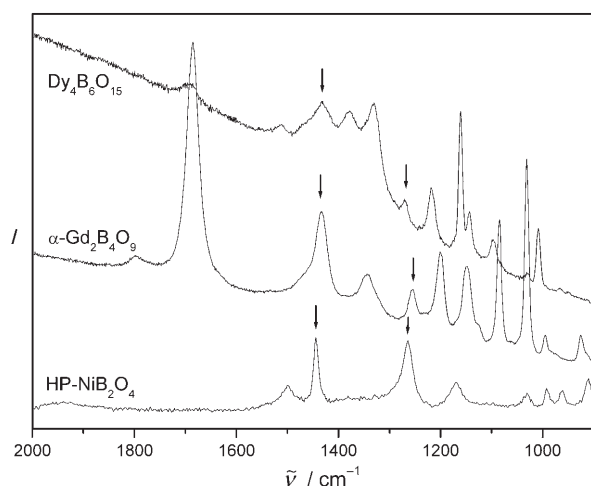


Abbildung 4. Raman-Spektren von $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$, $\alpha\text{-Gd}_2\text{B}_4\text{O}_9$ und $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$.

Tetraedern beobachtet, sie fehlen jedoch in einem Raman-Spektrum von $\beta\text{-NiB}_4\text{O}_7$,^[22] das ausschließlich eckenverknüpfte Tetraeder aufweist. Somit können die Banden bei 1262 und 1444 cm^{-1} ($\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$), 1253 und 1431 cm^{-1} ($\alpha\text{-Gd}_2\text{B}_4\text{O}_9$) sowie 1271 und 1435 cm^{-1} ($\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$) vermutlich den Raman-aktiven Moden der kantenverknüpften BO_4 -Tetraeder zugeordnet werden.

Die inverse magnetische Suszeptibilität von $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$ zeigt Curie-Weiss-Verhalten zwischen Raumtemperatur und ungefähr 150 K.^[40] Aus der Curie-Konstante konnte ein effektives magnetisches Moment von 3.50(1) μ_B pro Nickelatom bestimmt werden. Dieser Wert liegt an der oberen Grenze der für Ni^{2+} beobachteten Werte (2.80–3.50 μ_B),^[41] was auf Kristallfeldeffekte oder eine unvollständige Korrektur für ferromagnetische Verunreinigungen (Spuren metallischen Nickels) zurückgeführt werden kann. Die paramagnetische Curie-Temperatur (Weiss-Konstante) von –83.3(1) K weist auf antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Momenten hin. Ein scharfer Anstieg von $\chi^{-1}(T)$ bei $T \approx 32$ K zeigt wahrscheinlich den Beginn der antiferromagnetischen Ordnung. Diese Annahme wird durch die linearen Magnetisierungsisothermen bei 2 K unterstützt.

Das UV/Vis/NIR-Spektrum des hellgrünen $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$ zeigt drei Absorptionsbanden, wie sie für ein Ni^{2+} -Ion in oktaedrischer Koordination erwartet werden (Übergänge $E[{}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})] = 8620 \text{ cm}^{-1}$, $E[{}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})] = 13940 \text{ cm}^{-1}$, $E[{}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})] = 24600 \text{ cm}^{-1}$).^[42] Als Folge niedrig-symmetrischer Komponenten im Ligandenfeld ($\{\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}_6\}$ -Chromophor mit C_2 -Symmetrie), sind die zweite und dritte Absorptionsbande aufgespalten. Die beobachteten Übergangsenergien $\Delta_o = 8620 \text{ cm}^{-1}$ und $B = 845 \text{ cm}^{-1}$ ($\beta = B/B_0 = 0.81$) wurden nach der Methode von Lever abgeschätzt.^[43] Bemerkenswert ist, dass die für gelbes $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ beobachtete Ligandenfeldaufspaltung von $\Delta_o = 7300 \text{ cm}^{-1}$ signifikant kleiner ist, obwohl die $\{\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}_6\}$ -Chromophore in dieser Verbindung eine sehr ähnliche Struktur aufweisen.^[44] Wir führen diese Differenz darauf zurück, dass die Sauerstoffliganden im Phosphat stärkere π -Donoren sind als im Borat. Die grundsätzlich vernachlässigbare π -Bindung der

Sauerstoffliganden (typischer Ligandenfeldeffekt der zweiten Koordinationssphäre)^[45] ergibt sich aus der höheren Koordinationszahl der Sauerstoffatome im Borat (K.Z. (O^{2-}) = 4 ($2\text{B}^{3+} + 2\text{Ni}^{2+}$)) gegenüber der Koordination im Phosphat (K.Z. (O^{2-}) = 2 ($2 \times$) und 3 ($4 \times$)). Aus der Übergangsenergie $\Delta_o = 8620 \text{ cm}^{-1}$, dem nephelauxetischen Verhältnis $\beta = 0.81$ und dem Spin-Bahn-Kopplungsparameter für das freie Nickel-Ion ($\zeta_0(\text{Ni}^{2+}) = 630 \text{ cm}^{-1}$) kann ein magnetisches Moment von 3.16 μ_B pro Nickelatom berechnet werden.^[46]

Systematische Untersuchungen auf dem Gebiet der Hochdruckborate führten zur Synthese von $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$, dem ersten Borat, in dem jedes BO_4 -Tetraeder eine gemeinsame Kante zu einem zweiten BO_4 -Tetraeder aufweist. Dieses Hochdruckborat ist damit eine vielversprechende Substanz für In-situ-Untersuchungen in einer Diamantstempelzelle. Das Ziel dieser Untersuchungen unter extrem hohen Drücken liegt in der Erhöhung der Koordinationszahl am Boratom von vier auf fünf oder vielleicht sogar sechs.

Experimentelles

Zur Synthese von $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$ [siehe Gl. (1)] wurden stöchiometrische Gemenge aus NiO (Avocado Research Chemicals Ltd, 99.5%) und B_2O_3 (Strem Chemicals, Newburyport, USA, 99.9%) in einem Multianvil-Assembly komprimiert und erhitzt. Als Druckmedium wurde ein MgO -Oktaeder (Ceramic Substrates & Components, Isle of Wight, Großbritannien) mit einer Kantenlänge von 18 mm verwendet. Das Oktaeder wurde von acht Wolframcarbid-Würfeln (TSM 10, Ceratizit, Österreich) mit abgeschliffenen Ecken (Kantenlänge der Dreiecksfläche: 11 mm) komprimiert (18/11-Assembly). Die Würfel wurden über Pyrophyllit-Dichtungen auf Abstand gehalten. Das Reaktantgemenge (ca. 60 mg) wurde in einen zylindrischen Bornitrid-Tiegel gefüllt, der mit einem Bornitrid-Deckel verschlossen wurde. Details zur Apparatur können Lit. [23] entnommen werden.

Für die Synthese von $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$ wurde das Assembly in 180 min auf 7.5 GPa komprimiert und anschließend binnen 10 min auf 680°C erhitzt. Es folgte eine 5-minütige Haltezeit, wonach die Probe innerhalb 1 min auf Raumtemperatur abgeschreckt wurde. Nach dem Druckabbau (9 h) wurde das erhaltene Oktaeder aufgebrochen und die Probe vorsichtig von umgebendem hexagonalem Bornitrid getrennt. Das luft- und feuchtigkeitsbeständige Produkt $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$ wurde als kristalliner hellgrüner Feststoff erhalten.

Eingegangen am 27. Juli 2007

Online veröffentlicht am 17. Oktober 2007

Stichwörter: Borate · Festkörperstrukturen · Hochdruckchemie · Nickelborat

- [1] H. Emme, C. Despotopoulou, H. Huppertz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1717.
- [2] H. Emme, C. Despotopoulou, H. Huppertz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2450.
- [3] G. Heymann, T. Soltner, H. Huppertz, *Solid State Sci.* **2006**, 8, 821.
- [4] A. Haberer, G. Heymann, H. Huppertz, *Z. Naturforsch. B* **2007**, 62, 759.
- [5] H. Huppertz, G. Heymann, *Solid State Sci.* **2003**, 5, 281.
- [6] J. S. Knyrim, P. Becker, D. Johrendt, H. Huppertz, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 8419; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 8239.
- [7] H. Emme, M. Valldor, R. Pöttgen, H. Huppertz, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 2707.

- [8] H. Huppertz, B. von der Eltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9376.
- [9] H. Huppertz, *Z. Naturforsch. B* **2003**, *58*, 278.
- [10] H. Huppertz, H. Emme, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, S1283.
- [11] H. Emme, H. Huppertz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2165.
- [12] H. Emme, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3623.
- [13] H. Emme, H. Huppertz, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2005**, *61*, i29.
- [14] H. Emme, H. Huppertz, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2005**, *61*, i23.
- [15] H. Huppertz, S. Altmannshofer, G. Heymann, *J. Solid State Chem.* **2003**, *170*, 320.
- [16] A. Haberer, G. Heymann, H. Huppertz, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 1595.
- [17] S. V. Berger, *Acta Chem. Scand.* **1949**, *3*, 660.
- [18] W. Götz, *Naturwissenschaften* **1963**, *50*, 567.
- [19] C. E. Weir, R. A. Schroeder, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1964**, *86 A*, 465.
- [20] J. Pardo, M. Martinez-Ripoll, S. Garcia-Blanco, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 37.
- [21] M. Pompetzki, B. Albert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2550.
- [22] J. S. Knyrim, J. Friedrichs, S. Neumair, F. Roebner, Y. Floredo, S. Jakob, D. Johrendt, R. Glaum, H. Huppertz, *Solid State Sci.*, DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.09.004.
- [23] H. Huppertz, *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 330.
- [24] Kristallographische Daten für HP-NiB₂O₄: $M = 144.3 \text{ g mol}^{-1}$, hellgrüner Kristall, $0.02 \times 0.04 \times 0.05 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 924.7(2)$, $b = 552.3(2)$, $c = 442.9(1) \text{ pm}$, $\beta = 108.30(3)^\circ$, $V = 0.215(1) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 4.464 \text{ g cm}^{-3}$, Enraf-Nonius Kappa CCD, MoK α -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$), Graphit-Monochromator, $F(000) = 280$, $\mu = 8.78 \text{ mm}^{-1}$, $T = 293(2) \text{ K}$, 2648 gemessene Reflexe im Bereich $4.4^\circ < \theta < 46.6^\circ$, 939 unabhängige Reflexe ($I > 0\sigma(I)$), Multi-Scan-Absorptionskorrektur, $R_{\text{int}} = 0.0362$. Strukturlösung und Verfeinerung der Parameter (Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfeinerung gegen F^2) wurden mit der SHELX-97-Software ausgeführt (G. M. Sheldrick, SHELXS-97 und SHELXL-97, Programme zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, 1997). Alle Atome wurden anisotrop verfeinert. 34 verfeinerte Parameter, $R1 = 0.0260$ und $wR2 = 0.0520$ für $I > 2\sigma(I)$ und $R1 = 0.0314$ und $wR2 = 0.0542$ für alle Daten, GOF = 1.070. Ni befindet sich auf der Lage $4e$ ($1/2, 0.84699(4), 1/4$), Bor und Sauerstoff auf den Lagen $8f$: B ($0.3151(2), 0.6077(2), 0.6283(3)$); O1 ($0.64364(9), 0.8509(2), 0.9805(2)$); O2 ($0.36336(9), 0.5911(2), 0.9713(2)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-418385 angefordert werden.
- [25] Zur Ringterminologie: F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1985**.
- [26] M. Ludwig, J. Jäger, R. Niewa, R. Kniep, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5909.
- [27] G. Cordier, E. Czech, M. Jacowski, H. Schäfer, *Rev. Chim. Mineral.* **1981**, *18*, 9.
- [28] M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **1998**, *213*, 230.
- [29] M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **1998**, *213*, 4.
- [30] S. J. Clarke, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1143.
- [31] E. Zobetz, *Z. Kristallogr.* **1990**, *191*, 45.
- [32] „The Crystal Chemistry of Boron“: F. C. Hawthorne, P. C. Burns, J. D. Grice in *Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, Vol. 33, 2. Aufl. (Hrsg.: E. S. Grew, L. M. Anovitz), Mineralogical Society of America, Washington, **1996**, S. 41.
- [33] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244.
- [34] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 192.
- [35] R. Hoppe, S. Voigt, H. Glaum, J. Kissel, H. P. Müller, K. J. Bernet, *J. Less-Common Met.* **1989**, *156*, 105.
- [36] P. C. Burns, J. D. Grice, F. C. Hawthorne, *Can. Mineral.* **1995**, *33*, 1131.
- [37] J. D. Grice, P. C. Burns, F. C. Hawthorne, *Can. Mineral.* **1999**, *37*, 731.
- [38] Diese Untersuchungen wurden auf einem STOE-Stadi-P-Pulverdiffraktometer (MoK α) mit einer computergesteuerten STOE-Heizeinheit ausgeführt. Die Probe wurde in eine Quarzglas Kapillare eingeschlossen und von Raumtemperatur auf 500°C in Schritten von 100°C , und von 500°C auf 1100°C in Schritten von 50°C erhitzt. Anschließend wurde die Probe in Schritten von 50°C auf 500°C und weiterhin auf Raumtemperatur in Schritten von 100°C abgekühlt. Bei jeder Temperatur wurde ein Pulverdiffraktogramm über den Winkelbereich $9.0^\circ < 2\theta < 21.5^\circ$ aufgenommen.
- [39] Das Raman-Spektrum von HP-NiB₂O₄ wurde an einem Einkristall mit einem Raman-Mikroskop Horiba Jobin yvon HR800 (x50LWD) unter Verwendung eines Melles-Griot-Ionenlasers bei einer Wellenlänge von 514 nm gemessen.
- [40] Das magnetische Verhalten von HP-NiB₂O₄ wurde mithilfe eines SQUID-Magnetometers (Quantum-Design MPMS-XL5) zwischen 1.8 und 300 K mit magnetischen Flussdichten bis 5 T bestimmt. Proben von ca. 15 mg wurden in Gelatinekapseln gefüllt, als Probenhalter dienten Strohhalme. Die Daten wurden für den Probenhalter, den Kerndiamagnetismus und für Spuren an ferromagnetischen Verunreinigungen (Ni-Metall) korrigiert. Die magnetischen Parameter wurden mithilfe des Curie-Weiss-Gesetzes $\chi = C/(T - \theta)$ bestimmt.
- [41] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, **1999**.
- [42] Ein Einkristall-Elektronenspektrum wurde an einer frei gewählten Fläche eines HP-NiB₂O₄-Kristalls ($0.1 \times 0.2 \text{ mm}^2$, $d = 0.05 \text{ mm}$; $T = 298 \text{ K}$) mithilfe eines stark modifizierten CARY-17-Mikrokristall-Spektrophotometers aufgenommen. (Spectra Services, ANU Canberra, Australien. Details zum Spektrometer: E. Krausz, *Aust. J. Chem.* **1993**, *46*, 1041.)
- [43] A. B. P. Lever, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 711.
- [44] K. Maaß, *Neues von quaternären Phosphaten der zweiwertigen 3d-Übergangsmetalle*, Dissertation, Universität Gießen, **2002**. <http://bibd.uni-giessen.de/ghm/2002/uni/d020119.htm>
- [45] D. Reinen, M. Atanasov, S.-L. Lee, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *175*, 91.
- [46] B. N. Figgis, M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and its Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.