

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

# **Beiträge zur Strukturchemie der Borate**

Sabine Schmid

aus

Gräfelfing

2005

Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. W. Schnick betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am

Dissertation eingereicht am

1. Gutachter                      Prof. Dr. W. Schnick

2. Gutachter                      Prof. Dr. D. Johrendt

Mündliche Prüfung am      13. Mai 2005

meinen Eltern

Herrn Prof. Dr. W. Schnick möchte ich für das gestellte Thema, die große Freiheit bezüglich der Forschungsrichtung und seine wohlwollende Unterstützung danken.

Für die Übernahme des Koreferats möchte ich Herrn Prof. Dr. Dirk Johrendt herzlich danken.

Meinen Laborkollegen, Frau Dr. E. Irran, Herrn C. Minke, Herrn Dr. S. Rannabauer und Herrn A. Sattler danke ich für die angenehme und freundschaftliche Atmosphäre, durch die man sich nie alleine gefühlt hat. Ohne die langen Gespräche im Labor wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ich danke darüber hinaus allen Mitgliedern des Arbeitskreises, auf deren Hilfe man sich immer verlassen konnte und mit denen die Arbeit nie langweilig war.

Ich danke im Besondern Herrn Dr. G. Fischer, der für mich die Chemie interessant gemacht hat und immer da war um mir einen Schups in die richtige Richtung zu geben.

Herrn Christian Minke danke ich herzlich für die Aufnahme der Festkörper-NMR Spektren, Herrn Prof. Dr. J. Senker für die Auswertung.

Herrn A. Sattler danke ich für die Präparation und Aufnahme zahlreicher IR-Spektren, Herrn U. Baisch und Herrn Dr. H. Höppe für die Messung der Raman-Spektren.

Herrn O. Burkacky möchte ich für die Messung des linearen Dichroismus danken.

Für die langen Stunden Korrekturlesens und alle konstruktiven Vorschläge danke ich Herrn K. Beyer, Herrn Dr. H. Höppe und Herrn Dr. S. Rannabauer.

Allen Leuten, die mich in der Entstehungsphase dieser Arbeit durch ihre Freundschaft unterstützt haben bin ich zu tiefstem Dank verpflichtet, im Besonderen Herrn H. Emme, Herrn G. Hönle, Herrn C. Minke und Herrn F. Radefeldt.

Zu guter Letzt möchte ich Herrn K. Beyer für die immerwährende moralische Unterstützung danken und für die Schulter zum Anlehnen.

Meinen Eltern schulde ich Dank für die jahrelange finanzielle Unterstützung und vor allem auch für ihr Verständnis für das schwarze Schaf der Familie.

„Darin besteht das Wesen der Wissenschaft. Zuerst denkt man an etwas, das wahr sein könnte. Dann sieht man nach, ob es der Fall ist und im Allgemeinen ist es nicht der Fall.“

Bertrand Russell (1872-1970), brit. Philosoph u. Mathematiker

## Abkürzungsverzeichnis

°	Grad	HT	Hochtemperatur
°C	Grad Celsius	Hz	Hertz
$\lambda$	Wellenlänge	IP	Imaging Plate
$\nu$	Frequenz	IPDS	Imaging Plate Diffraction System
$\theta$	Glanzwinkel	IR	Infrarot
Abb.	Abbildung	J	Joule
bzw.	beziehungsweise	K	Kelvin
C	Konzentration	MAPLE	Madelung Part of Lattice Energy
ca.	zirka	mbar	Millibar
cm	Zentimeter	mg	Milligramm
d	Tag, Netzebenenabstand	min	Minute
Fa.	Firma	mmol	Millimol
F <sub>C</sub>	berechneter Strukturfaktor	nm	Nanometer
F <sub>O</sub>	beobachteter Strukturfaktor	Nr.	Nummer
FOM	Figure of Merit		
g	Gramm		
Gl.	Gleichung	pm	Picometer
GOF	Goodness of Fit	T	Temperatur
h	Stunden	t	Zeit
HF	Hochfrequenz	Tab.	Tabelle

Inhalt

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>6</b>
2.1	<i>Präparation</i>	6
2.1.1	Vollglasschutzgasanlage	6
2.1.2	Ammoniakgasanlage	7
2.1.3	Hochfrequenzofentechnik	9
2.1.4	Hochtemperaturwiderstandsofen	9
2.2	<i>Analytik</i>	10
2.2.1	Röntgenographische Untersuchungsverfahren	10
2.2.2	Schwingungsspektroskopie	16
2.2.3	MAS-NMR-Spektroskopie	17
<b>3</b>	<b>Spezieller Teil</b>	<b>18</b>
3.1	<i>Eine Übersicht über den Stand der Forschung</i>	18
3.1.1	Baueinheiten in Boraten	18
3.1.2	Oxonitridoborate und Oxoborate mit komplexen Anionen	19
3.2	<i>Überprüfung von Ladungs- und Bindungsverhältnissen in Festkörperstrukturen</i>	21
3.2.1	Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE)	21
3.2.2	Bindungslängen-/Bindungsstärken-Korrelation	21
3.2.3	Ladungsverteilung (CHARDI)	22
3.3	<i>Verwendete Ausgangssubstanzen</i>	24
3.3.1	Herkunft kommerzieller Edukte und verwendeter Gase	24



3.3.2	Reinheitsüberprüfung mittels ICP	25
3.3.3	Poly(boramidimid) „BNH“	26
<b>4</b>	<b>Oxonitridoborate</b>	<b>27</b>
4.1	<i>Einführung</i>	27
4.2	<i>Alkalioxonitridoborate</i>	28
4.3	$Sr_3B_3O_3N_3$	41
<b>5</b>	<b>Oxoborate mit verschiedenen komplexen Anionen</b>	<b>54</b>
5.1	<i>Einleitung</i>	54
5.2	<i>Borat-Wolframate</i>	55
5.2.1	$Ba_{12}(BO_3)_6(WO_6)_{1/4}(CN_2)O_{1\frac{1}{4}}$	55
5.2.2	$Ba_{14}(BO_3)_2(BNO_2)_4(WO_4)_2O$	72
5.3	<i>Borat-Cyanide</i>	84
	$Ba_5(BO_3)_3CN$	84
5.4	<i>Borat-Silicat-Cyanide</i>	97
	$M_7(SiO_4)(BO_3)_3CN$ mit M = Sr, Ba	97
5.5	<i>Borat-Aluminate</i>	116
	$Ba_7(BO_3)_3(AlO_4)$	116
<b>6</b>	<b>Diskussion und Ausblick</b>	<b>129</b>
6.1	<i>Syntheseerfahrungen</i>	129
6.2	<i>Vergleich der Strukturen</i>	130

<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	133
<b>8</b>	<b>Summary</b>	137
<b>9</b>	<b>Publikationen</b>	141
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	142
<b>11</b>	<b>Lebenslauf</b>	146

## 1 Einführung

Borate sind seit der Entstehung der Erde ein Teil der Natur und sie werden seit Zivilisationsbeginn auf vielfältige Art und Weise eingesetzt. In antiken Kulturen verließen sich Künstler ebenso auf Borate wie heute z.B. Glashersteller und Töpfer. Vor dem 19. Jahrhundert waren Borate ein seltener Schatz, der über Handelsstraßen aus dem fernen Osten nach Europa gebracht wurde [1].

Die großen Lagerstätten im Westen der USA beinhalten vor allem Borax, Kernit und Ulexit. Im Westen der Türkei findet man Borax, Ulexit und Colemanit. Diese Mineralien kann man auch in kleineren südamerikanischen Lagerstätten finden. Die Calciumborsilicatminerale Datolit und Danburit werden vor allem im südöstlichen Russland nahe Wladiwostock gefunden. Der jährliche Verbrauch von  $B_2O_3$  weltweit beträgt mehr als eine Million Tonnen. Der größte Teil davon wird zur Produktion von Gläsern, vor allem Glasfasern für Dämmmaterialien und Isoliermaterialien verwendet. Neben den Eigenschaften als Glasbildner weisen viele Borate wie  $\beta$ - $BaB_2O_4$  und  $LiB_3O_5$  [2] NLO-Eigenschaften auf und werden zur Frequenzverdopplung von Lasern verwendet.

Außerdem findet ein großer Teil der Borate auch Verwendung in der Keramikindustrie. Oxidischen Keramiken, die schon seit Jahrtausenden im Haushaltsgebrauch üblich sind, fehlte immer die für Hochleistungsanwendungen nötige thermische und mechanische Widerstandsfähigkeit. Diese kann durch Einsatz zusätzlicher nitridischer Materialien wie  $Si_3N_4$ , BN, AlN oder SiAlON-Verbindungen erreicht werden. Der Übergang von Oxo- zu Nitridosilicaten bringt neben den verbesserten Materialeigenschaften auch vielfältige strukturelle Möglichkeiten mit sich. Es konnten die aus der Alumosilicat-Chemie bekannten Strukturen mit Hohlräumen und Kanälen auch in Nitridosilicaten realisiert werden [3]. An Materialien dieser Art besteht großes Interesse z. B. für die Verwendung als Katalysator in der heterogenen Katalyse [4,5], als Molekularsiebe sowie als Membran zur Trennung von Flüssigkeiten und Gasen [6,7].

In unserer Arbeitsgruppe konnten in diesem Zusammenhang schon Verbindungen hergestellt werden, die in Oxonitridosilicat-Käfigen eingelagerte  $BN_3$ -Gruppen enthalten [8]. Hier sind die Hohlräume zwar nicht so groß wie in Zeolithen, allerdings braucht ein  $BN_3$ -Ion einen Käfig oder Kanal mit einem Durchmesser von nur ca. 550 pm.

Ähnliche Strukturen der Oxosilicate existieren nicht.

Borate weisen eine noch größere Strukturmannigfaltigkeit als Silicate auf, da sie sowohl planare  $\text{BO}_3$ - wie auch tetraedrische  $\text{BO}_4$ -Baupruppen enthalten können - in Silicaten liegen normalerweise nur  $\text{SiO}_4$ -Baueinheiten vor. Beide Baupruppen können isoliert oder über Ecken zu Insel-, Ketten-, Schicht- oder Raumnetzstrukturen verknüpft vorliegen. Die die  $\text{BO}_3$ - und  $\text{BO}_4$ -Einheiten verknüpfenden Sauerstoffatome müssen darüber hinaus nicht nur zwei B-Atomen, sie können auch drei (in einem Fall sogar vier) B-Atomen gemeinsam angehören (in Silicaten hat Sauerstoff gegenüber Silicium normalerweise die Koordinationszahl 1 oder 2) [9]. Man unterscheidet zwischen Mono-, Oligo-, Polyboraten, je nachdem, wie viele Borat-Einheiten zu einer Verbindung kondensiert sind.

Die Möglichkeit eine neue Verbindungsklasse von Oxonitridoboraten herzustellen, die die Vorteile beider Verbindungsklassen vereint, ist denkbar.

Allerdings steht die Forschung hier noch ganz am Anfang. So gibt es zum Beispiel nur zwei Publikationen, in denen über die Existenz und Synthese von „BON“ enthaltenden Verbindungen die Rede ist. Hier gibt es bisher nur eine Verbindung, die aus hexagonalem BN besteht, in dessen Gitter O eingelagert ist [10]. Die Verbindung ist zwar tetragonal indiziert worden, aber Näheres über die genaue Struktur ist nicht bekannt.

Bor hat eine sehr hohe Affinität zu Sauerstoff und ist deswegen in der Natur immer kovalent an Sauerstoff gebunden [11]. Aus diesem Grund ist es schwierig Strukturen zu realisieren, die bei der Synthese gerade so viel O zur Verfügung haben um ein Borat zu bilden, aber zu wenig, als dass nur O als Bindungspartner für das B in Frage kommt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher unter anderem den Kenntnisstand durch die Synthese neuer Verbindungen die eine Art „BON“-Anion enthalten sollen zu erweitern und die neue Verbindungsklasse der Oxonitridoborate weiter zu etablieren. Der andere Aspekt dieser Arbeit bezieht sich auf die Einlagerung von verschiedenen komplexen Anionen in Strukturen mit kanalartigen Hohlräumen. Im Speziellen sollte auch hier die Kombination von Oxo- und Nitridoboraten im Vordergrund stehen.

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Präparation

#### 2.1.1 Vollglasschutzgasanlage

Zum Arbeiten unter Schutzgas stand neben einer Glove-Box (Labmaster 130 Fa. Mbraun, Garching) eine Vollglasschutzgasanlage zur Verfügung, an der unter Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre gearbeitet werden konnte. Zusätzlich war ein Vakuumstrang vorhanden. Eine Übersicht über die beschriebene Anlage ist in Abbildung 2.1.1 zu sehen.

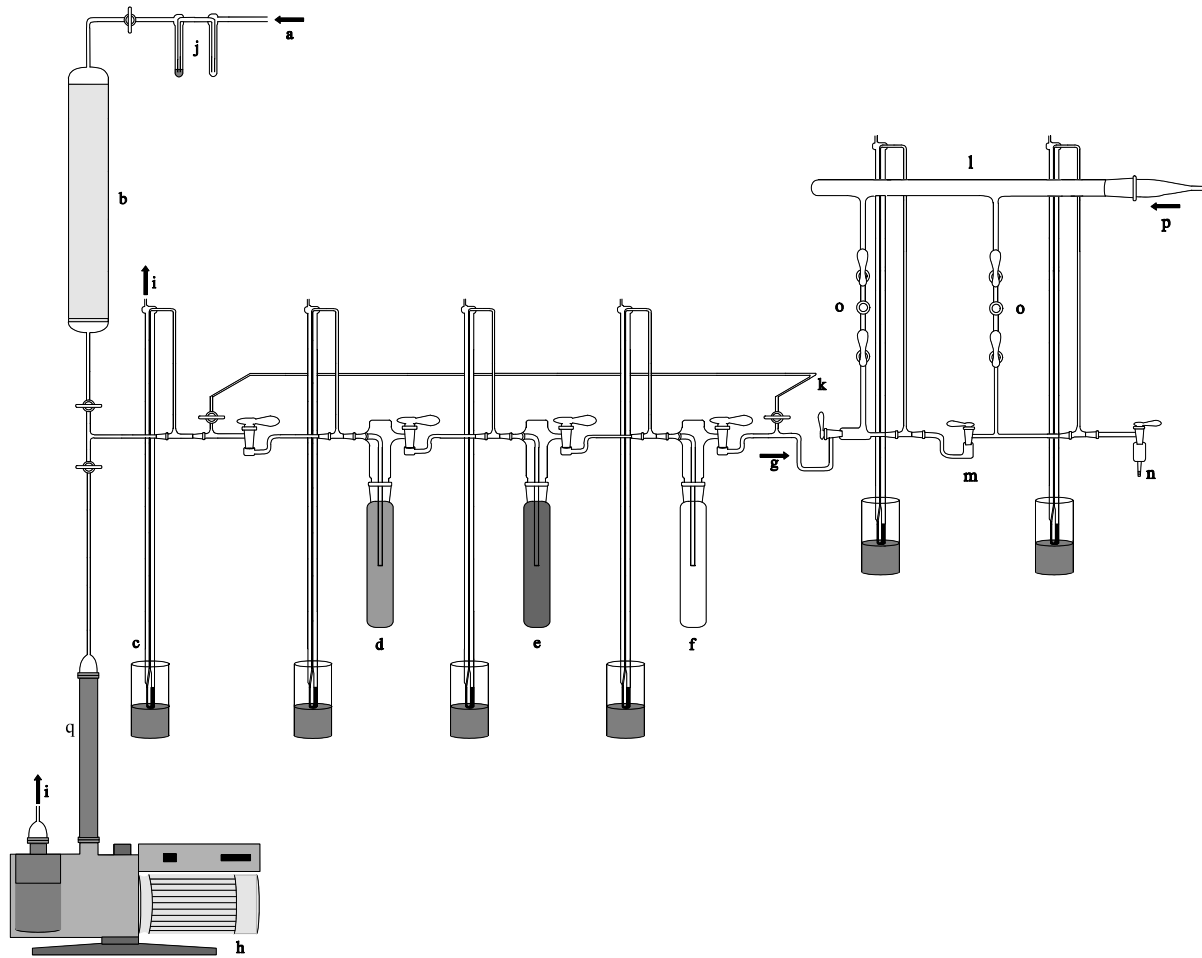
Die Anlage bestand aus dem Gasreinigungsbereich und einem Glasrechen mit drei Abgriffen q, an denen Glasgefäße evakuiert oder wahlweise mit Argon oder Stickstoff geflutet und gespült werden konnten.

Über einen Schlauch gelangten Stickstoff (l) bzw. Argon (m) über Paraffin gefüllte Blaszähler p in den Gasreinigungsbereich. Zum Trocknen wurde der Gasstrom durch Säulen, gefüllt mit Silicagel mit Blaugel als Feuchtigkeitsindikator (h), KOH-Plätzchen (g), Molekularsieb (Porenweite 4 Å) (f) und Phosphorpentaoxid auf Bimsstein mit dem Feuchtigkeitsindikator Sicapent (e), geleitet. Weitere gasförmige Verunreinigungen wurden dem Argon in einem mit Titanschwamm (b) gefüllten, auf 650°C erhitzten Kieselglasrohr (a) entzogen. Sauerstoffspuren im Stickstoff können wegen der Bildung von Titannitrid so nicht beseitigt werden, weshalb man es über eine Säule c leitete, die BTS-Katalysator enthielt. Bevor die Gase den Glasrechen erreichten, passierten sie noch ein Quecksilberüberdruckventil d, das Gasüberdruck über eine Ableitung s ausströmen lassen konnte.

Der Vakuumstrang war über eine Kühlfalle n und einen Metallbalgenschlauch v an eine zweistufige Drehschieberpumpe RZ8 (Fa. Vakuubrand, Wertheim) (t) angeschlossen und konnte über einen Hahn j geflutet werden. Der Druck im Vakuumstrang wurde mit einem digitalen Messgerät Thermovac TM 20 (Fa. Leybold, Köln) (o) mit einer Messsonde i gemessen. Unter Arbeitsbedingungen wurde ein Vakuum von  $<2 \cdot 10^{-3}$  erreicht. Über einen weiteren Anschluss u am Glasrechen war der Hochfrequenzofen an die Vollglasschutzgasanlage angeschlossen.



Hochfrequenzofen verbunden. Die gesamte Anlage konnte über eine zweistufige Drehschieberpumpe RD 4 (Fa. Vakuubrand, Wertheim) (h) evakuiert werden. Über mehrere Quecksilberüberdruckventile c wurde die Ammoniakanlage gegen Überdruck geschützt.



**Abbildung 2.1.2:** Ammoniakgasanlage (Erläuterungen siehe Text) [12].

### 2.1.3 Hochfrequenzofentechnik

Hochfrequente Wechselströme induzieren Wirbelströme in elektrisch leitenden Materialien. Der Ohm'sche Widerstand dieser Materialien bedingt die Erzeugung von Wärme. Folglich ist die Erwärmung umso stärker, je größer der elektrische Widerstand des verwendeten Materials ist. Je nach Tiegelmateriale besteht die Möglichkeit bis 2200 °C (Wolfram-Tiegel) oder 3000 °C (Graphit-Tiegel) zu erreichen. Eine genaue Beschreibung der in dieser Arbeit zur Synthese benutzten Hochfrequenzanlage kann Lit. [12] entnommen werden. Verwendung fand ein Hochfrequenzgenerator IG 30/400 (Fa. Hüttinger, Freiburg). Die maximale Ausgangsleistung betrug 36 kW, die Arbeitsfrequenz bei 600 kHz bei einer Arbeitsspannung von maximal 9,7 kV. Im Dauerbetrieb mit Wolframtiegel wurden Temperaturen bis 1500 °C erreicht. Der Hochfrequenzofen ermöglicht sehr große Aufheiz- und Abkühlraten und ist deshalb anderen Heiztechniken überlegen.

Die Synthesen im Hochfrequenzofen liefen immer nach dem gleichen Prinzip ab. Die Reaktionsprodukte für die jeweilige Umsetzung wurden in einer Glove Box Labmaster 130 der Firma MBraun, Garching unter Argon-Schutzgasatmosphäre in einen Wolfram-Tiegel (Fa. Plansee, Bad Urach) eingewogen. Die befüllten Tiegel wurden unter Argon-Atmosphäre in den Reaktor des Ofens überführt und dort unter Stickstoff-Atmosphäre erhitzt.

Nach Ablauf des Versuches und nachdem die Reaktionsprodukte aus dem Tiegel entfernt worden waren, wurden diese zunächst mit Diamantschleifstiften (Fa. Wendt, Meerbusch) ausgebohrt, mit vollentsalztem Wasser ausgewaschen und getrocknet und schließlich im Hochfrequenzofen bei 1800 °C im Vakuum ausgeheizt.

### 2.1.4 Hochtemperaturwiderstandsofen

Zur Synthese bei niedrigeren Temperaturen und zu Reproduktionsversuchen wurde neben dem Hochfrequenzofen ein Hochtemperatur-Rohrofen der Firma Carbolite, Sheffield (Typ MTF 12/38/250) verwendet. In diesem Ofen konnten Maximaltemperaturen von 1200 °C erreicht werden. Da der Ofen an eine Vollglasschutzgasanlage angeschlossen war, konnte er unter Vakuum, Stickstoff oder Argon betrieben werden. Die Reaktionsprodukte wurden entweder in Korund-



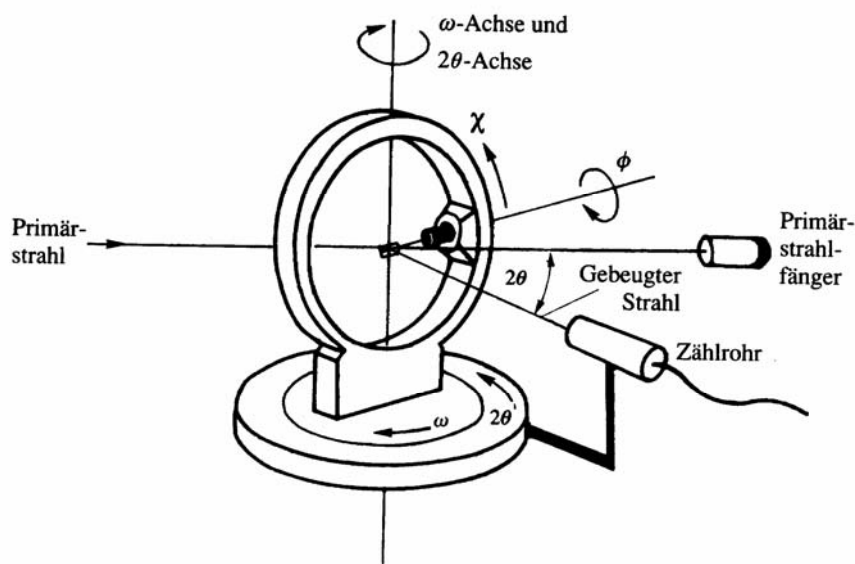
oder Wolfram-Tiegeln eingewogen und dann in einer Quarzglasampulle im Zentrum des Ofens positioniert.

## 2.2 Analytik

### 2.2.1 Röntgenographische Untersuchungsverfahren

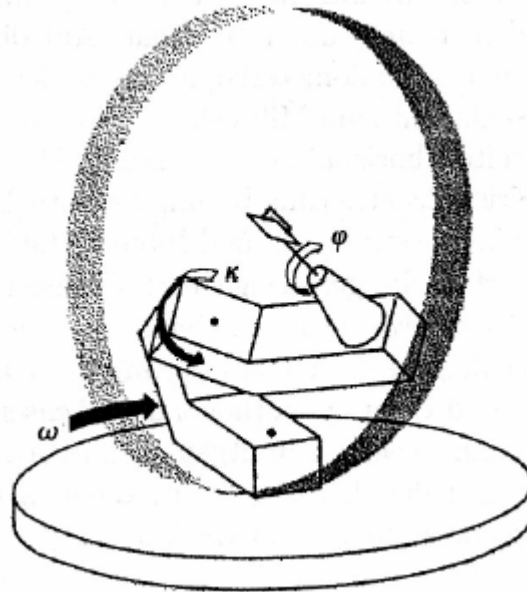
#### *Einkristalldiffraktometrie*

Die aus den grobkristallinen, luftempfindlichen Reaktionsprodukten isolierten Kristalle wurden in einer Glove Box Labmaster 130 der Firma MBraun, Garching mit Argon-Schutzgasatmosphäre unter einem Polarisationsmikroskop MZ12 (Fa. Leica, Bensheim) ausgewählt und entweder auf einem Stoe Stadi4 Vierkreisdiffraktometer, einem Stoe IPDS (Fa. Stoe, Darmstadt) oder einem Enraf-Nonius Kappa-CCD mit Drehanode (Fa. Bruker Nonius, Karlsruhe) vermessen. Der prinzipielle Aufbau des jeweiligen Geräts ist in Abbildung 2.2.1, 2.2.2 und 2.2.3 gezeigt.



**Abbildung 2.2.1:** Aufbau eines Vierkreisdiffraktometers [13].

Nach der Messung wurden die gesammelten Datensätze auf der Basis von  $\psi$ -Scans oder  $\omega$ -Scans einer Absorptionskorrektur unterworfen.



**Abbildung 2.2.2:**  $\kappa$ -Achsen-Diffraktometer CAD4 [14].

Bei einem Kappa-Diffraktometer sind die  $\omega$ - und  $\theta$ -Kreise analog einem Vierkreis-Diffraktometer angeordnet, anstatt des  $\chi$ -Kreises wird allerdings eine um  $50^\circ$  gegen die Horizontalebene geneigte  $\kappa$ -Achse verwendet, die den Kristallträgerarm bewegt. Auf diesem ist wiederum  $50^\circ$  gegen die  $\kappa$ -Achse geneigt die  $\varphi$ -Achse des Goniometerkopfes angeordnet. Es können dieselben Positionen durch Kombination von  $\kappa$ - und  $\varphi$ -Drehung angesteuert werden, wie durch eine  $\chi$ -Drehung bei Eulergeometrie. Der entscheidende Vorteil gegenüber der Eulergeometrie liegt darin, dass keine Abschattung und damit Einschränkung in den  $\omega$ -Winkeln durch den massiven  $\chi$ -Kreis auftritt.

Das IPDS-Diffraktometer von STOE ist ein Einkreisdiffraktometer, d.h. der Kristall rotiert nur um eine Achse. Der Vorteil dieser Technik ist, dass vor der Messung keine orientierenden Aufnahmen mehr durchgeführt werden müssen, da der Messzyklus nicht von der Symmetrie des Kristalls abhängig ist. Als Detektor dient ein so

genanntes Image-Plate, eine Platte, die mit  $\text{BaFCl:Eu}^{2+}$  (mit Europium dotiertes BaFCl) beschichtet ist, welches als Phosphor für Röntgenlicht dient, dieses also speichert und mittels eines Lasers ausgelesen wird.

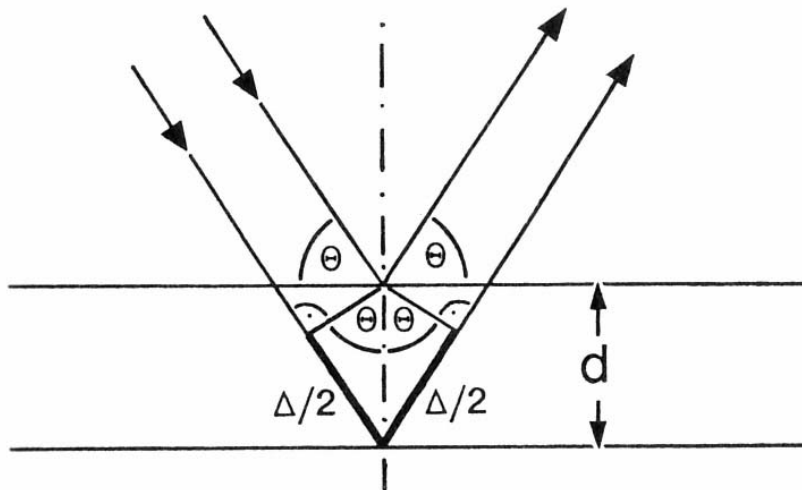


**Abbildung 2.2.3:** Darstellung eines Stoe IPDS.

### *Röntgenbeugung am Einkristall, Datensammlung und Datenkorrektur*

Röntgenstrahlen werden an Kristallgittern gebeugt, da die Wellenlänge der Röntgenstrahlen und die Gitterparameter  $a$ ,  $b$ ,  $c$  der Kristalle von der gleichen Größenordnung sind. Röntgenbeugung an Kristallen kann man als Reflexion der Röntgenstrahlen an den Netzebenenscharen betrachten. Eine Netzebene(nschar) ist durch die Punkte  $a/h$ ,  $b/k$  und  $c/l$  definiert, wobei  $h$ ,  $k$  und  $l$  ganzzahlig sind und als Miller'sche Indizes bezeichnet werden. Geht man hierbei von monochromatischer Strahlung aus, können die Bedingungen für Interferenzmaxima nach Abbildung 2.2.4 abgeleitet werden. Da bei der Reflexion Einfallswinkel  $\theta$  gleich sind, ist der Gangunterschied  $\Delta$  gleich  $2d \sin\theta$ . Damit alle Streuwellen in Phase sind (konstruktive Interferenz) muss der Gangunterschied  $\Delta$ , der entsteht, wenn eine

Welle an der nächsten parallelen Netzebene im Abstand  $d$  reflektiert wird, ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  sein.



**Abbildung 2.2.4:** Darstellung der Reflexion von Röntgenstrahlen an Netzebenen [14].

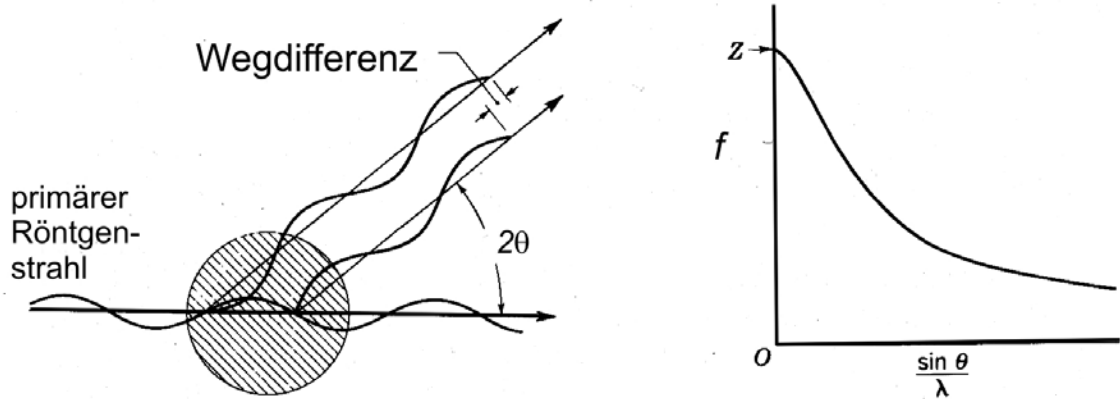
Diese Beziehung nennt man die Bragg'sche Gleichung, benannt nach W. H. Bragg und seinem Sohn W. L. Bragg, die diese fundamentale Gleichung aufgestellt haben [14].

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

Gleichung 2.2-1

Nachdem die Beugung von Röntgenstrahlung am Kristallgitter nicht nur einer geometrischen Betrachtung bedarf, muss auch die Chemie bzw. Physik mit einbezogen werden. Die Beugung erfolgt an den Elektronen der Hülle der Atome im Kristall. Ist der Durchmesser des Atoms vergleichbar mit der Wellenlänge der Strahlung, besitzen die in einer bestimmten Richtung betrachteten, von den einzelnen Elektronen ausgehenden Teilwellen im allgemeinen nicht mehr die gleiche Phasenlage. Mit ansteigendem Winkel  $\theta$  nimmt die Phasenverschiebung zu. Die

Amplitude der resultierenden Welle, die das ganze Atom streut nimmt in Streurichtung mit wachsendem Winkel  $\theta$  ab (Abb. 2.2.5).



**Abbildung 2.2.5:** Streuung am Atom [15].

Das Streuvermögen der einzelnen Atome wird in einer Funktion, die sich aus den Elektronendichten der Atome ableitet, ausgedrückt und Atomformfaktor  $f_j$  genannt. Zur Ermittlung des Strukturfaktors, von dem die Beugungsintensität weitestgehend abhängt, werden die Atomformfaktoren der in der Elementarzelle enthaltenen Atome und deren Phase addiert (Gl. 2.2-2).

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

Gleichung 2.2-2

Hierbei sind  $x_j$ ,  $y_j$  und  $z_j$  die Koordinaten des Atoms  $j$ ,  $F_{hkl}$  und  $f_j$  sind komplexe Größen. Die Intensität der Messung hängt ab von dem Betragsquadrat des Strukturfaktors.

Versucht man nun aus den Intensitätsdaten die Kristallstruktur zu lösen fällt auf, dass durch die Quadrierung von  $F_{hkl}$  die Phaseninformation dieser komplexen Größe verloren ging. Das Phasenproblem – das zentrale Problem in der Kristallographie – lässt sich häufig mit Direkten Methoden oder der Schweratom-Methode (Patterson) lösen.

Die im Folgenden beschriebenen Kristallstrukturen wurden mit Direkten Methoden unter Verwendung der Programme SHELXS und SHELXL [16], die in das Programmpaket WINGX [17] integriert sind, gelöst und verfeinert. Die Güte der jeweiligen Lösung und anschließenden Verfeinerung wird durch verschiedene R-Werte (*residuals*) angegeben [14]. Man unterscheidet den R1-Wert und den gewichteten wR2-Wert (Gl.2.2-3).

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

Gleichung 2.2-3

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w \cdot (F_o^2)^2}}$$

w Wichtungsfaktor

F<sub>o</sub> beobachteter Strukturfaktor

F<sub>c</sub> berechneter Strukturfaktor

Absorptionskorrekturen wurden mittels des Programms X-RED [18] mit X-SHAPE [19] auf HABITUS [20] basierend durchgeführt.

Die Visualisierung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm DIAMOND [21]. Die Röntgenpulvermessungen erfolgten bei den Verbindungen mit Sr und Na mit Cu-K<sub>α</sub> -, bei den Verbindungen mit Ba mit Mo-K<sub>α</sub> -Strahlung und ortsempfindlichen Detektoren in Debey-Scherrer Geometrie auf zwei Stoe Stadi P Pulverdiffraktometern. Auf Grund der Hydrolyseempfindlichkeit der Proben wurde ausschließlich in Glaskapillaren (Fa. Hilgenberg) mit einem Durchmesser von 0,2 mm gemessen.

Die Le-Bail Profilanpassung wurde mit GSAS [22] durchgeführt, wobei die vorherige Festlegung des Untergrundes mit GUF1 [23] erfolgte.

## 2.2.2 Schwingungsspektroskopie

Die Schwingungsspektroskopie eignet sich hervorragend für die Untersuchung von Molekülen. Man kann auf diese Weise leicht charakteristische Baugruppen in der organischen Chemie identifizieren. Für Arbeiten in diesem Bereich gibt es ausführliche Literatur und nur wenig Verwechslungsmöglichkeiten. In anorganischen Festkörperstrukturen sind die Verhältnisse nicht immer so eindeutig. Oftmals sind die entscheidenden Frequenzen verschiedener Gruppen nicht zu unterscheiden oder überhaupt zu identifizieren. Jedoch kann man trotz allem auch bei anorganischen Verbindungen manche Baugruppen eindeutig anhand der Infrarot- oder Raman-Messungen bestimmen. So sind OH- und NH-Bindungen im Bereich von 3000 bis 3500  $\text{cm}^{-1}$  zu finden, CN<sup>-</sup>- und CN<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Gruppen im Bereich um 2000  $\text{cm}^{-1}$  und auch BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>-, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>-, AlO<sub>4</sub><sup>5-</sup>- und WO<sub>6</sub><sup>6-</sup>-Einheiten haben charakteristische Schwingungsbereiche. Allerdings ist der Überlapp von BO<sub>3</sub><sup>3-</sup> und SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> so stark, dass man in Verbindungen, die beides enthalten, eine Unterscheidung nur sehr schwer treffen kann [24].

Die in dieser Arbeit gezeigten IR-Spektren wurden auf einem FTIR-Spektrometer IFS 66v/S (Fa. Bruker, Karlsruhe) mit evakuierbarem Probenraum von Herrn A. Sattler aufgenommen. Die Spektren wurden mit KBr-Presslingen in Transmission gegen eine KBr-Referenz im Bereich 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  vermessen. Das KBr (Fa. Merck, Darmstadt) wurde zunächst 4 d bei 250 °C im Vakuum getrocknet und anschließend in der Glove-Box gelagert. Zur Herstellung eines Presslings wurden 200 mg KBr mit 0,5 mg Probensubstanz vermengt, 5 min fein zerrieben und mit einer Last von 10<sup>4</sup> kg 15 min unter Vakuum verpresst.

Raman-Messungen wurden über ein an das FTIR-Spektrometer angeschlossene Modul FRA. 106/S (Fa. Bruker, Karlsruhe) mit einem Nd-YAG-Laser ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) in einem Bereich von 100 bis 3500  $\text{cm}^{-1}$  von Herrn U. Baisch aufgenommen.

Die Einkristall-Raman-Messungen wurden von Herrn H. Höpfe (Universität Freiburg) mit einem Bruker IFS 66v/S Spektrometer, ausgestattet mit einem Bruker FRA 106/S Modul mit einem Nd-YAG Laser ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) durchgeführt.

Die Gerätesteuerung, Datensammlung und die Auswertung der gemessenen Spektren erfolgte mit dem Programm OPUS [25].

### 2.2.3 MAS-NMR-Spektroskopie

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektren wurden mit einem DSX 500 Avance-NMR-Spektrometer (Fa. Bruker) in MAS-Technik aufgenommen. Als externe Referenzen dienten  $\text{H}_3\text{BO}_3$  für die Messungen von  $^{11}\text{B}$ , Adamantan für die Messungen von  $^{13}\text{C}$  und  $\text{N}(\text{Si}(\text{Me}_3)_3)$  für die Messungen von  $^{29}\text{Si}$ .

Die Messungen wurden von Herrn C. Minke und Herrn Dr. J. Senker durchgeführt. Die Anpassungen und Simulationen wurden von Herrn Dr. J. Senker angefertigt.

Die fein zerriebene Substanz wurde in einen Probenzylinder aus  $\text{ZrO}_2$ -Keramik ( $^{11}\text{B}$ : 1,8 cm Länge und 2,5 mm Durchmesser,  $^{13}\text{C}$ : 1,8 cm Länge und 4 mm Durchmesser,  $^{29}\text{Si}$ : 1,8 cm Länge und 4 mm Durchmesser) gefüllt und mit einem Stempel verdichtet, bis der Zylinder bis knapp unter den Rand gefüllt war. Während der Messung rotierte der jeweilige Zylinder im Fall von  $^{11}\text{B}$  mit einer Frequenz von 20 - 25 kHz und im Fall von  $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$  mit 5 - 10 kHz.

Natürlich vorkommendes Bor besteht aus den Isotopen  $^{10}\text{B}$  (relative Häufigkeit 19,055 - 20,316 %) und  $^{11}\text{B}$  (80,945 - 79,684 %) [26]. Da das magnetische Moment von  $^{11}\text{B}$  ( $\mu = 2,688$  nukleare Magnetonen, Kernspin  $I = 3/2$ ) [27] deutlich größer ist als das von  $^{10}\text{B}$  ( $\mu = 1,801$  nukleare Magnetonen) [27] wird  $^{11}\text{B}$  für NMR-Messungen verwendet.

Kohlenstoff hat drei signifikante Isotope.  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  (relative Häufigkeit 0,99 - 1,15 %) und  $^{14}\text{C}$  ( $1,2 \cdot 10^{-10}$  %) [26].  $^{13}\text{C}$  besitzt einen Kernspin von  $I = 1/2$  und ein magnetisches Moment ( $\mu = 0,702$  nukleare Magnetonen) [27] ist deshalb für NMR-Experimente geeignet.

Silicium kommt natürlich als  $^{28}\text{Si}$  (relative Häufigkeit 2,23 %),  $^{29}\text{Si}$  (4,67 %) und  $^{30}\text{Si}$  (3,10 %) [26]. Da  $^{29}\text{Si}$  einen Kernspin von  $I = 1/2$  hat und ein magnetisches Moment ( $\mu = -0,555$  nukleare Magnetonen) [27] ist nur dieses Isotop für NMR-Messungen geeignet.

Die geringe Häufigkeit von  $^{29}\text{Si}$  und  $^{13}\text{C}$  führt allerdings dazu, dass die Signale sehr schwach ausfallen, wenn man die Probe nicht vorher anreichert.



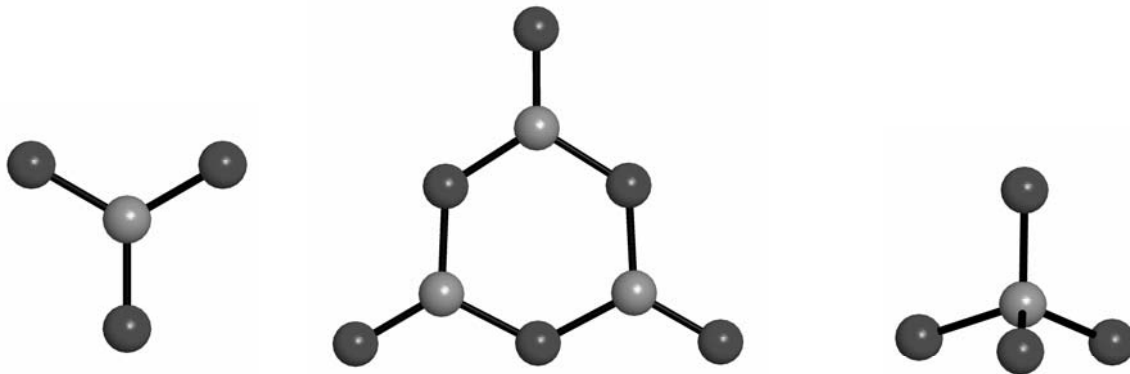
### 3 Spezieller Teil

#### 3.1 Eine Übersicht über den Stand der Forschung

##### 3.1.1 Baueinheiten in Boraten

Die zentralen Baueinheiten in Boraten, sowohl in Hochdruck- als auch Normaldruck-Boraten, sind stark abhängig davon, ob die Anionen am zentralen B-Atom O oder N sind.

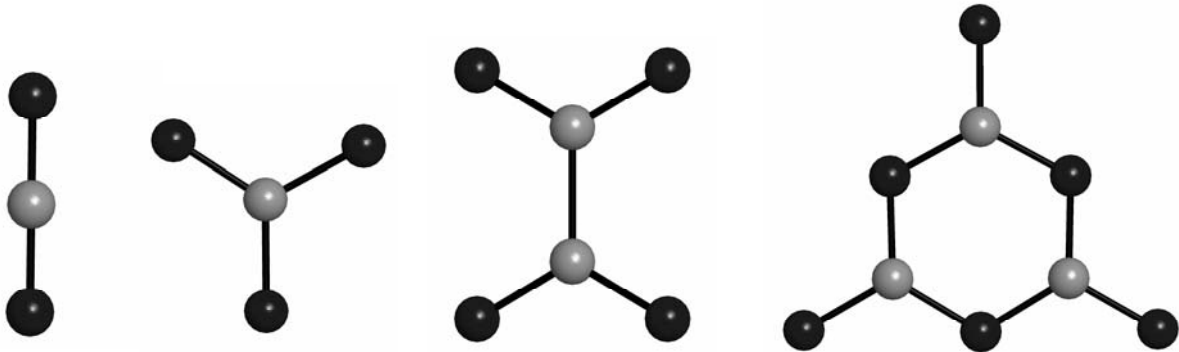
So gibt es bei den Oxoboraten drei Baueinheiten, aus denen alle Oxoborate aufgebaut sind, die  $(\text{BO}_3)^{3-}$ , die  $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$  - und die  $(\text{BO}_4)^{5-}$  -Gruppen (Abb. 3.1.1) [28].



**Abbildung 3.1.1:** Baueinheiten in Oxoboraten; B hellgrau, O dunkelgrau.

Aus diesen drei Baugruppen sind alle Oxoborate aufgebaut. Entweder es handelt sich dann um isolierte oder um miteinander verknüpfte Einheiten. Es werden gleiche Gruppen verknüpft wie im  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  [29], in dem lauter  $(\text{BO}_3)^{3-}$ -Ionen als Ketten aneinander hängen, oder im  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$  [30], in dem zwei kondensierte  $(\text{BO}_3)^{3-}$ -Gruppen vorliegen. Außerdem gibt es das  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  [31], das sowohl  $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ -Ringe, als auch  $(\text{BO}_4)^{5-}$ -Tetraeder miteinander verknüpft enthält. Viele der Hochdruck-Oxoborate der Lanthanoide ( $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$  mit  $\text{Ln} = \text{Er-Lu}$  [32]) besitzen hochkondensierte Netzwerke aus  $(\text{BO}_4)^{5-}$ -Tetraedern analog zu den Silicatnetzwerken.

Im Gegensatz dazu gibt es bei den Nitridoboraten fünf Baueinheiten aus denen die verschiedenen Verbindungen aufgebaut sind, die  $(\text{BN}_2)^{3-}$ -, die  $(\text{BN}_3)^{6-}$ -, die  $(\text{B}_2\text{N}_4)^{6-}$ -, die  $(\text{B}_3\text{N}_6)^{9-}$ - und die  $(\text{B}_2\text{N}_2)^{\text{m}x-}$ - Gruppen (Abb. 3.1.2) [33].



**Abbildung 3.1.2:** Die wichtigsten Baueinheiten in Nitridoboraten; B grau, N schwarz.

Aus diesen vier Grundbausteinen sind fast alle Nitridoborate aufgebaut. In UBN kann man noch eine weitere Baueinheit der Nitridoborate finden. Hier gibt es ähnlich dem UBC [34] unendliche Zickzack-Ketten, die aus  $(\text{B}_2\text{N}_2)^{\text{m}x-}$ -Ionen aufgebaut sind, welche über schwache B-B Bindungen verknüpft sind. Diese Verknüpfungsart ist allerdings sehr selten. Bei Boraten, die aus den anderen Baueinheiten aufgebaut sind gibt es keinerlei Verknüpfungen der Einheiten untereinander außer den hexagonalen Schichten im BN, die als aus kondensierten  $(\text{B}_3\text{N}_6)^{9-}$ -Gruppen aufgebaut angesehen werden können [35,36]. Unbekannt dagegen sind  $(\text{BO}_2)^-$ -Hanteln oder auch  $(\text{BN}_4)^{9-}$ -Tetraeder.

### 3.1.2 Oxonitridoborate und Oxoborate mit komplexen Anionen

Die Bestrebungen die Klasse der Oxoborate mit der der Nitridoborate zu verbinden existieren schon mindestens seit den 1980'er Jahren. Schließlich gibt es in beiden Substanzgruppen zumindest zwei gleiche Baueinheiten. Die Annahme, dass Verbindungen dieser Art realisierbar wären, hat schon bei den Oxosilicaten und den Nitridosilicaten zum Erfolg geführt. Die seither als Forschungsgebiet sehr beliebten Sione werden jedes Jahr um einige neue Vertreter erweitert.

Es liegt daher nahe, an der Synthese von Verbindungen zu arbeiten, die sowohl Sauerstoff, als auch Stickstoff an Bor gebunden in der Struktur enthalten. Diese Versuche waren bisher noch nicht von viel Erfolg gekrönt. Die einzigen beiden

Verbindungen, die ein so genanntes [BON]-Anion enthalten, sind strukturell nicht aufgeklärt [37]. Denkbar wäre eine Struktur, die entweder  $(\text{BNO}_2)^{4-}$ , oder  $(\text{BN}_2\text{O})^{5-}$ -Gruppen enthalten, die auf den  $(\text{BO}_3)^{3-}$ , bzw. den  $(\text{BN}_3)^{6-}$ -Ionen basieren. Andererseits könnte auch der  $(\text{B}_3\text{N}_6)^{9-}$ - bzw. der  $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ -Ring als strukturelle Basis fungieren. Bisher sind Vorhersagen dieser Art allerdings noch völlig spekulativ.

Ein weiterer denkbarer Ansatz der Substitution eines Ions der Oxoborate wäre das Bor. In diesem Fall wäre Aluminium am besten für Versuche dieser Art geeignet. Beide haben in ihren Oxoverbindungen als zentrales Strukturmerkmal Tetraeder und auch trigonal-planare Einheiten, die entweder isoliert oder in verschiedenen Kondensationsgraden verknüpft vorliegen. Ein Beispiel für eine derartige Verbindungen, in denen Bor und Aluminium ähnliche Lagen in den jeweiligen Strukturen einnehmen sind  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  [38], in dem es sowohl  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder, als auch damit verknüpfte  $\text{AlO}_3$ -Gruppen gibt, und  $\text{Sr}_2(\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_8)$  [39], in dem es  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder gibt, die verknüpft sind mit  $\text{BO}_3$ -Einheiten.

Neuartige Verbindungen, die neben den Boratgruppen auch  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder enthalten - entweder isoliert oder analog zu Turmalin als Ringe verknüpft - wären auch denkbar. Hier gibt es nicht nur die Verbindungen, die nur aus Oxoboraten und Oxosilicaten bestehen, sondern auch Vertreter, die  $\text{SiO}_4$ -Netzwerke mit eingelagerten  $\text{BN}_3$ -Einheiten strukturell verbinden [10].

Diese eingelagerten  $\text{BN}_3$ -Gruppen, die in den Kanälen des  $\text{SiO}_4$ -Netzwerkes liegen, erinnern an eine ganz andere Struktur, die neben einem  $\text{Al/SiO}_4$  Netzwerk in den Kanälen  $\text{Na}$  und  $\text{CN}^-$ -Ionen eingebaut hat [40]. Das  $\text{CN}^-$ -Ion eignet sich hervorragend für Versuche, Borate mit Silikaten oder Aluminaten zu verbinden.

Eine weitere Substanzklasse, die weitgehend Tetraeder mit Bindungslänge im Bereich der Silicate und Aluminat aufweist, sind die Wolframate. Hier gibt es schon ein Aluminiumwolframat ( $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  [41]), das  $\text{WO}_4$ -Tetraeder enthält. Auch Wolframate mit isolierten  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern und verknüpften  $\text{WO}_4$ -Tetraedern sind schon bekannt [42].

Denkbar sind nun auf Grund der Verwandtschaft all dieser Strukturen beliebige Kombinationen. Eine Verbindung, die alle diese komplexen Anionen kombiniert, ist allerdings noch nicht bekannt.

## 3.2 Überprüfung von Ladungs- und Bindungsverhältnissen in Festkörperstrukturen

### 3.2.1 Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE)

Mit Hilfe des Maple-Konzepts (Madelung Part of Lattice Energy) [43,44] kann man eine Kristallstruktur auf ihre Plausibilität untersuchen. Die Madelung Faktoren sind die Grundlagen dieses Konzeptes. Dieses sind nur vom Strukturtyp abhängige Zahlen, die in die Berechnung von Gitterenergien und Bindungswärmen nach dem Born-Haber'schen Kreisprozess eingehen.

Die partiellen Madelung-Faktoren hängen von der Ionenladung und der Koordinationszahl ab. Die Madelung-Anteile der Gitterenergie (MAPLE) erhält man aus den partiellen Madelung-Faktoren. Alle elektrostatischen Wechselwirkungen eines Ions mit allen auch noch so weit entfernten Nachbarn gehen in die partiellen Madelung-Faktoren ein. Auf diese Weise werden auch abstoßende Wechselwirkungen zwischen Nachbarn gleicher Ladung erfasst. Durch den Vergleich berechneter MAPLE-Werte mit den experimentell bestimmten, lassen sich gute Schlüsse auf die Stimmigkeit der Verbindung ziehen. Die Differenz der Werte sollte nicht mehr als ein Prozent betragen.

Die in dieser Arbeit angegebenen Bereiche für  $O^{2-}$ ,  $N^{3-}$ ,  $B^{3+}$ ,  $C^{2+}$ ,  $Rb^{+}$ ,  $Sr^{2+}$  und  $Ba^{2+}$  wurden aus zahlreichen Daten von Oxo- und Nitridoboraten und Cyaniden bestimmt.

### 3.2.2 Bindungslängen-/Bindungsstärken-Korrelation

Zur Interpretation und Bewertung von Bindungslängen in Kristallstrukturen kann das Bindungslängen-/Bindungsstärken-Konzept verwendet werden. Dieses Konzept ist aus dem Bindungsgrad hervorgegangen, den Pauling [45] hauptsächlich auf Metalle und intermetallische Phasen anwandte. Byström und Wilhelmi [46] dehnten das Konzept der Valenzsumme auf Oxide aus, bevor Brown [47] bzw. Brese und O'Keeffe [48] es allgemein gültig für eine Vielzahl von Verbindungsklassen machten. Die Korrelation von Bindungslängen und Bindungsvalenzen erlaubt eine Vorhersage von Bindungsabständen in Festkörperverbindungen bei gegebenen Valenzen. Im umgekehrten Fall können mit Hilfe von Bindungslängen Valenzsummen berechnet

und zur Überprüfung und Interpretation einer Kristallstruktur verwendet werden. Die Bindungswalenz  $v_{ij}$  einer Bindung zwischen den Atomen  $i$  und  $j$  berechnet sich nach Brese und O'Keefe [48] durch Gleichung 3.2-1.

$$v_{ij} = \exp\left[\frac{(R_{ij} - d_{ij})}{b}\right] \quad \text{Gleichung 3.2-1}$$

$v_{ij}$  Bindungswalenz

$R_{ij}$  Parameter der Bindungswalenz

$d_{ij}$  Bindungslänge Atom  $i$  zu Atom  $j$

$b$  Konstante (37 pm)

Die Konstante  $b$  wurde von Brown und Altermett [47] auf einen Wert von 37 pm bestimmt. Der Bindungswalenzparameter  $R_{ij}$ , der aus bekannten Verbindungen empirisch ermittelt wurde, ist für jede Elementkombination charakteristisch und nahezu vollständig in Tabellen verfügbar [48]. Die Valenzsumme  $V_i$  summiert die Valenzen  $v_{ij}$  aller von Atom  $i$  ausgehenden Bindungen (Gleichung 3.2-2).

$$V_i = \sum_j v_{ij} \quad \text{Gleichung 3.2-2}$$

### 3.2.3 Ladungsverteilung (CHARDI)

Das CHARDI-Konzept (Charge Density in Solids) [49,50] bietet eine weitere Möglichkeit der Näherung. Es basiert auf dem MAPLE-Konzept, wobei das MAPLE-Konzept nach der rein ionischen Interpretation von Kristallstrukturen konzipiert ist. Mittlere effektive Ionenradien (MEFIR) werden auf Basis von vorgegebenen Ionenradien und Ladungswerten errechnet und die effektiven Koordinationszahlen (ECoN) ermittelt, so dass sich die Ladungsverteilung im Festkörper ergibt.

Die gewichteten durchschnittlichen Bindungsabstände  $\bar{d}(ij \rightarrow k)$  sind die Startparameter. Diese werden zur Berechnung der koordinativen Beiträge  $\bar{\delta}_{ECON}$  zur effektiven Koordinationszahl des betreffenden Ions verwendet. Hieraus erhält man

die Ladungsverteilungen  $\Delta q(ij \rightarrow k)_{\text{Kation}}$  bzw.  $\Delta q(k \rightarrow ij)_{\text{Anion}}$ , deren Summe die Ladung  $Q_i$  des entsprechenden Ions ergibt (Gleichung 3.2-3). In die Berechnung geht nur eine zur Wichtung der Bindungsabstände verwendete, frei wählbare Konstante ein.

$$Q_{\text{Kation}} = - \sum_i \sum_j \Delta q(ij \rightarrow k)_{\text{Kation}} \quad \text{Gl. 3.2-3}$$

$$Q_{\text{Anion}} = - \sum_k \Delta q(k \rightarrow ij)_{\text{Anion}}$$

$\Delta q(ij \rightarrow k)_{\text{Kation}}$  : Ladungsverteilung des Kations  $M_{ij}$  in Bezug zum Anion  $k$

$\Delta q(k \rightarrow ij)_{\text{Anion}}$  : Ladungsverteilung des Anions  $k$  in Bezug zum Kation  $M_{ij}$

$i$ : das  $i$ -te Kation

$j$ : kristallographische Lage

$k$ : das  $k$ -te Anion

### 3.3 Verwendete Ausgangssubstanzen

#### 3.3.1 Herkunft verwendeter Edukte und Gase

Die Bezugsquellen der verwendeten Ausgangsmaterialien - ausgenommen Poly(boramidimid) - und Gase sind mit der jeweiligen Reinheit in Tabelle 3.3-1 angegeben.

**Tabelle 3.3-1:** Verwendete Edukte und Gase

	Bezugsform, Reinheit	Bezugsquelle
Al	Pulver, 99,9 %	Sigma Aldirch
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	p.a.	VWR International (Merck)
SiO <sub>2</sub>	Pulver, ≥ 99 %	Fluka
BN	Pulver	Synthese nach Brauer [51]
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pulver, 99,9 %	Strem
BBr <sub>3</sub>	>99 %	VWR International (Merck)
Sr	Dendriten (Ar-Ampullen), 99,95 %	ABCR
Ba	Dendriten (Ar-Ampullen), 99,9 %	ABCR
W	Blech	Plansee
Li <sub>2</sub> O	Pulver, 98 %	Suchardt München
Na <sub>2</sub> O	Granulat, 86 %	Alfa Aesar
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Pulver, ≥ 97 %	ABCR
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Pulver, 99,9 %	ABCR
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Pulver, 99,5 %	ABCR
Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Pulver, ≥ 99 %	Fluka
SrCO <sub>3</sub>	Pulver, >99 %	Chempur
BaCO <sub>3</sub>	Pulver, 99,9%	Alfa Aesar
WO <sub>3</sub>	Pulver, 99,8 %	Alfa Aesar
Silicagel (Blaugel)		VWR International (Merck)
Sicapent		VWR International (Merck)
Titanschwamm		Johnson Matthey
BTS-Katalysator		Fluka
KOH	Plätzchen, >85 %	VWR International (Merck)
Ar	Reinheit 4,8 (99,98 %)	Messer-Griessheim
N <sub>2</sub>	Reinheit 4,8 (99,98 %)	Messer-Griessheim
NH <sub>3</sub>	Reinheit 3,8 (99,8 %)	Messer-Griessheim

### 3.3.2 Reinheitsüberprüfung mittels ICP

Einige Verbindungen wurden vom Labor für Mikroanalyse des Departments Chemie und Biochemie der LMU mittels ICP-AES (Varian-Vista) untersucht. Dafür wurden die Substanzen zunächst mit einer Mischung von anorganischen Säuren und dann zusätzlich einiger Zeit in der Mikrowelle bei erhöhter Temperatur in Lösung gebracht. Im Zentrum der Analysen stand die Frage der Reinheit. Aus diesem Grund handelt es sich um die folgenden Tabellen um die Darstellung von Spurenanalysen, bei denen die Hauptkomponenten nicht mit angegeben sind.

**Tabelle 3.3-2:** Spurenanalyse von BN. Angaben in mg Fremdion pro g Einwaage.

	Al	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K
<b>BN</b>	0,26	< 0,5	< 0,5	< 0,005	0,02	0,1	< 0,1	0,32	0,1
	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Si	Sr	Zn
<b>BN</b>	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,01	0,35	< 0,01	< 0,01

**Tabelle 3.3-3:** Spurenanalyse von BaCO<sub>3</sub>. Angaben in mg Fremdion pro g Einwaage.

	Al	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K
<b>BaCO<sub>3</sub></b>	1,475	< 0,5	0,307	< 0,005	< 0,02	< 0,005	< 0,005	0,012	< 0,1
	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Si	Sr	Zn
<b>BaCO<sub>3</sub></b>	< 0,5	< 0,5	< 0,5	151,50	< 0,01	< 0,01	< 0,01	10,01	< 0,02

**Tabelle 3.3-4:** Spurenanalyse von Al. Angaben in mg Fremdion pro g Einwaage.

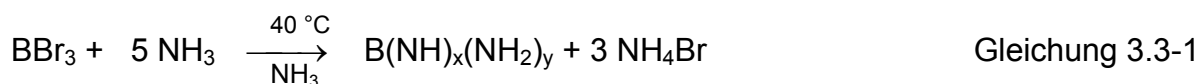
	Fe	Na	Ni	Si	Zn
<b>Al</b>	0,58	0,29	0,05	0,62	0,03



Es fällt auf, dass die verwendeten Edukte, die hier untersucht wurden alles andere als sauber waren. Auf die etwaige Bedeutung dieser Verunreinigung wird im Folgenden eingegangen werden (Kapitel 5.4 und 5.5).

### 3.3.3 Poly(boramidimid) $B(NH)_x(NH_2)_y$

Bei einigen der Hochtemperatursynthesen wurde  $B(NH)_x(NH_2)_y$  als BN-Quelle gemäß folgender Gleichung nach einer modifizierten Versuchsvorschrift basierend auf der Synthesemethode für „Si(NH)<sub>2</sub>“ von Lange [52] hergestellt:



In einem Dreihalskolben wurden unter Argon-Atmosphäre 50 ml  $CH_2Cl_2$  (über  $P_2O_5$  getrocknet) vorgelegt und bei  $-78\text{ }^\circ C$  mit  $NH_3$  gesättigt. Unter ständigem Rühren wurde eine Lösung aus 25 ml (0,26 mol)  $BBr_3$  in 30 ml  $CH_2Cl_2$  innerhalb von 2 h zugetropft und die Suspension danach unter  $NH_3$ -Atmosphäre aus Raumtemperatur erwärmt. Der Rückstand wurde mehrmals mit  $CH_2Cl_2$  gewaschen, bei  $40\text{ }^\circ C$  im Vakuum getrocknet und anschließend im  $NH_3$ -Strom ausgeheizt. Als Reaktionsprodukt wird ein farbloses und röntgenamorphes Pulver erhalten, das im IR-Spektrum deutliche NH- bzw.  $NH_2$ -Valenzschwingungen aufweist.

## 4 Oxonitridoborate

### 4.1 Einleitung

Cyclisch aufgebaute  $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ -Ringe aus drei kondensierten  $\text{BO}_3$ -Gruppen finden sich in zahlreichen Oxoboraten [53-55]. Beispiele hierfür sind die isotypen Verbindungen  $\text{M}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ ), die in der Raumgruppe  $R3c$  kristallisieren und planare  $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ -Ringe enthalten. Isostere  $[\text{B}_3\text{N}_6]^{9-}$ -Gruppen wurden in den Nitridoboraten  $\text{Ln}_3[\text{B}_3\text{N}_6]$  der Seltenerdmetalle  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$  gefunden [35, 36], die isotyp zu den vorher erwähnten Alkalioxoboraten  $\text{M}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ ) kristallisieren. Eine andere Packung von Kationen und Anionen sowie leicht verzerrte  $[\text{B}_3\text{N}_6]^{9-}$ -Ringe wurden kürzlich von Meyer et al. in den triklinen Verbindungen  $\text{Ln}_3[\text{B}_3\text{N}_6]$  der im Vergleich zu  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  und  $\text{Gd}^{3+}$  größeren Seltenerden  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$  gefunden [56]. Von der gleichen Arbeitsgruppe wurden auch die Nitridoborate  $\text{La}_5[\text{B}_4\text{N}_9]$  und  $\text{La}_6[\text{B}_4\text{N}_{10}]$  beschrieben [57,58], in denen neben  $[\text{B}_3\text{N}_6]^{9-}$ -Ringen auch planare  $[\text{BN}_3]^{6-}$ -Einheiten bzw. zusätzlich  $\text{N}^{3-}$ -Ionen vorliegen. In den Nitridoboraten  $\text{La}_5[\text{B}_4\text{N}_9]$  und  $\text{La}_6[\text{B}_4\text{N}_{10}]$  weicht die Konformation der  $[\text{B}_3\text{N}_6]^{9-}$ -Ringe deutlich von der Planarität ab.

Da es bereits Oxoborate  $(\text{M}^{\text{I}})_3[\text{B}_3\text{O}_6]$  der Alkalimetalle und isotype Nitridoborate  $(\text{M}^{\text{III}})_3[\text{B}_3\text{N}_6]$  der Lanthanoide gab, lag die Vermutung nahe, dass auch analoge Oxonitridoborate  $(\text{M}^{\text{II}})_3[\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3]$  mit zweiwertigen Kationen existieren könnten. Die einzigen Hinweise in der Literatur auf solche Oxonitridoborate beziehen sich auf entsprechende Alkaliverbindungen der postulierten Zusammensetzung  $\text{M}_2[\text{BNO}]$  mit  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ , die durch Umsetzung der Oxide  $\text{M}_2\text{O}$  mit Bornitrid zu erhalten seien. Strukturelle Daten der bei diesen Reaktionen offensichtlich röntgenamorph entstehenden Produkte lagen bislang nicht vor [37].

Um einen besseren Einstieg in diese Substanzklasse zu erhalten wurden zunächst Versuche unternommen, die in der Literatur erwähnten Alkalioxonitridoborate herzustellen und deren Struktur zu bestimmen.

## 4.2 Alkalioxonitridborate

Laut Podsiadlo und Rodzen [37] entstehen die Verbindungen  $\text{Li}_2[\text{BON}]$  und  $\text{Na}_2[\text{BON}]$  durch die Umsetzung der Metalloxide mit BN bei 330 – 1000 °C. Nachdem die Autoren keinerlei Aufschluss über die Art des Ofens oder etwaiges Tiegelmateriale geben, wurde für Reproduktionsversuche ein einfacher Widerstandsofen verwendet, in dem sich ein in eine Quarzglasampulle eingeschlossener Wolframtiegel befand.

### *Na<sub>2</sub>[BON]*

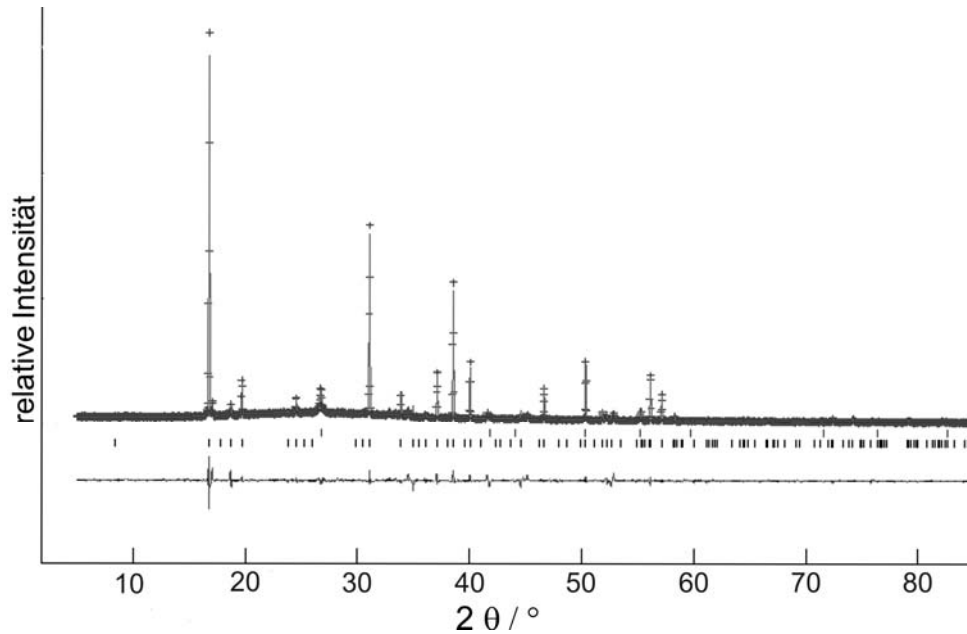
Für den ersten Versuch dieser Art wurde in der Glove-Box  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,1232 g) mit BN (0,05 g) innig vermennt und in einem Widerstandsofen bei einer Heizrate von 1 °C pro Minute in einer evakuierten Quarzglasampulle auf 800 °C aufgeheizt. Nach einer Haltezeit von 3 Stunden wurde der Ofen auf 20 °C wiederum mit einer Rate von 1 °C pro Minute abgekühlt.

Schon beim Herausholen der Ampulle aus dem Ofen fiel ein brauner Belag an der Glaswand auf, der sich anhand einer Röntgenpulvermessung als  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  erwies. Außerdem wurden noch zwei weitere farblich unterschiedliche Proben untersucht.

Die erste war grau und wurde als Gemisch von  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$  und  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  identifiziert.

Die zweite Probe war weiß - im Weiteren R1 genannt - und bisher nicht zu identifizieren, allerdings war eine orthorhombische Indizierung möglich, und es konnte eine Profilanpassung des Diffraktogramms durchgeführt werden (Abb. 4.2.1). Hierbei wurde eine Verunreinigung mit BN und einer weiteren unbekannt Phase festgestellt, die nur einige wenige Reflexe betrifft.

Die genauen Daten der Anpassung sind in Tabelle 4.2-1 angegeben.



**Abbildung 4.2.1:** Profilanpassung der Röntgenpulvermessung von R1 gemessen mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung; Fremdphase mit oberen Tickmarks, Hauptphase mit unteren Tickmarks gekennzeichnet.

**Tabelle 4.2-1:** Daten der Profilanpassung der Röntgenpulveraufnahme von R1.

Gitterparameter / pm	$a = 1057,59(2)$
	$b = 528,68(1)$
	$c = 497,314(7)$
Elementarzellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	278,06
Raumgruppe	$P222$
F(17)	57,9
Datenpunkte	8000
Reflexe	146
Verfeinerte Parameter	14
Red. $(\text{Chi})^2$	2,369
wRp	0,1083
Rp	0,0674

Bei allen drei Proben dieses Ansatzes wurden keinerlei Reflexe gefunden, die zu der beschriebenen Verbindung  $\text{Na}_2\text{BON}$  von Podsiadlo und Rodzen passen würden. Trotz intensiver Suche war es leider nicht möglich Einkristalle einer dieser Proben zu isolieren.

Bei weiteren Versuchen wurden sowohl Synthesetemperatur, Tiegelmateriale, Ofen als auch Edukte wechselseitig variiert. Tabelle 4.2-2 zeigt eine repräsentative Auflistung der verschiedenen Versuchsbedingungen, die dann in mehreren Ansätzen durchgeführt wurden.

**Tabelle 4.2-2:** Vergleich der repräsentativen verschiedenen Einwaagen ( in mg), Tiegel, maximalen Temperaturen und Produkte der Na-Versuchsreihe. Unbekannte Phasen wurden mit XY bezeichnet.

Versuch	BN	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Tiegel	Temperatur	Produkte
1	1	1	-	Wolfram	800 °C	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$ , $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , R1
2	1	1	-	Nickel	800°C	BN, $\text{Na}_3\text{BO}_3$ , XY
3	3	-	2	Wolfram	850°C	$\text{Na}_2\text{WO}_4$ , XY
4	1	1	-	$\text{Al}_2\text{O}_3$	850°C	$\text{NaBO}_2$ , BN, $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$
5	1	-	1	$\text{Al}_2\text{O}_3$	900°C	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$
6	1	1	-	Wolfram	900 °C	BN, $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$
7	3	-	2	Wolfram	900 °C	BN, $\text{NaBO}_2$ , XY

Die Synthesetemperaturen wurden zwischen 800 °C und 900 °C gewählt, und entweder im Hochfrequenzofen oder in einem elektrischen Widerstandsofen durchgeführt.

R1 konnte allerdings kein weiteres Mal beobachtet werden. Auch konnte  $\text{Na}_2[\text{BON}]$  nicht reproduziert werden. Stattdessen entstanden meistens Natriumoxoborate. Das am häufigsten aufgetretene war  $\text{NaBO}_2$ , wobei es keine Rolle spielte, ob  $\text{Na}_2\text{O}$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als Na-enhaltendes Edukt eingesetzt worden war. Des Weiteren konnte immer BN nachgewiesen werden.

*Li<sub>2</sub>[BON]*

Nachdem in der Literatur [37] außer Na<sub>2</sub>[BON] auch noch Li<sub>2</sub>[BON] beschrieben ist wurden analog zu den Experimenten mit Na<sub>2</sub>O und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auch Versuche mit elementarem Lithium, Li<sub>2</sub>O und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei Temperaturen zwischen 500 °C und 1250 °C in W-Tiegeln durchgeführt.

Als erstes wurde in einem elektrischen Widerstandsofen Li<sub>2</sub>O mit BN bei 500 °C und als zweites bei 800 °C bei einer Einwaage im Verhältnis 1:1 umgesetzt. In beiden Fällen wurde durch Röntgenpulverdiffraktometrie festgestellt, dass sich die Produkte von den Edukten nicht unterschieden. Bei einem weiteren Versuch bei 1000 °C mit Li<sub>2</sub>O, BN und elementarem Lithium im Verhältnis 1:1:0,5 erhielt man das gleiche Ergebnis (Tabelle 4.2-3).

**Tabelle 4.2-3:** Vergleich der repräsentativen verschiedenen Einwaagen (in relativen Verhältnissen), Tiegel, maximalen Temperaturen und Produkte der Li-Versuchsreihe. Unbekannte Phasen wurden mit XY bezeichnet.

Versuch	BN	Li	Li <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Temperatur	Ofen	Produkte
1	1	-	1	-	500 °C	Widerstandsofen	BN, Li <sub>2</sub> O
2	1	-	1	-	800 °C	HF	BN, Li <sub>2</sub> O
3	1	-	1	-	800 °C	Widerstandsofen	BN, Li <sub>2</sub> O
4	1	-	-	1	800 °C	HF	BN, Li <sub>2</sub> O, Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , XY
5	1	½	1	-	1000 °C	Widerstandsofen	BN, Li <sub>2</sub> O
6	1	½	1	-	1200 °C	HF	BN, Li <sub>2</sub> O, Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
7	1	-	-	1	1250 °C	HF	BN, LiBO <sub>2</sub>
8	1	1	-	1	1250 °C	HF	BN, Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , XY

Im Hochfrequenzofen wurde der Versuch  $\text{Li}_2\text{O}$ , BN und Li im Verhältnis 1:1:0.5 bei  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  ein weiteres Mal durchgeführt. Hier konnte neben den Edukten im Röntgenpulverdiffraktogramm noch  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  nachgewiesen werden.

Wechselt man das Edukt und verwendet als Li-haltiges Edukt  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , so erhält man bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  BN,  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{LiBO}_2$  und eine nicht identifizierte Phase. Erhöht man außerdem die Reaktionstemperatur auf  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  verschwindet  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  und es entsteht nur noch BN und  $\text{LiBO}_2$ .

Mischt man Li,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und BN und führt einen weiteren Versuch bei  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  durch, entsteht wieder  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ , BN und eine unbekannte Phase.

Einkristalle waren bei keinem Versuch isolierbar. Abschließend bleibt zu sagen, dass die in der Literatur angeblich synthetisierten Verbindungen  $\text{Na}_2[\text{BON}]$  und  $\text{Li}_2[\text{BON}]$  nicht reproduziert werden konnten. Hierfür wären wohl detaillierter Angaben von Seiten der Autoren nötig.

### *$\text{K}_2[\text{BON}]$ und $\text{Rb}_2[\text{BON}]$*

Auch wenn in der Literatur nur Li- und Na-haltige „BON“-Verbindungen erwähnt wurden, wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Versuche unternommen  $\text{M}_2[\text{BON}]$  mit  $\text{M} = \text{K}$  und  $\text{Rb}$  zu synthetisieren.

Die jeweiligen Versuche mit den Carbonaten und BN wurden bei Temperaturen zwischen  $800$  und  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  im Hochfrequenzofen in Wolframtiegeln, unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Vermengt man  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit BN in einem Wolframtiegel und heizt auf  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , so bleibt von dem K-haltigen Edukt nichts übrig. Bei dem aus dem Tiegel isolierten Produkt handelt es sich um elementares Wolfram. Führt man den gleichen Versuch bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  durch, so bleibt im Tiegel BN zurück, das mit Wolfram gemischt vorliegt (Tabelle 4.2-4).

**Tabelle 4.2-4:** Vergleich der repräsentativen verschiedenen Einwaagen ( in mg), Tiegel, maximalen Temperaturen und Produkte der K-Versuchsreihe.

Versuch	BN	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Temperatur	Produkte
1	1	1	800 °C	KBO <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>
2	1	1	850 °C	KBO <sub>2</sub>
3	1	1	1000 °C	BN, W
4	1	1	1200 °C	W

Bei 800 und 850 °C herrschen im Tiegel trotz der relativ geringen Temperaturdifferenz von nur 50 °C deutlich andere Bedingungen. Es entsteht in beiden Fällen KBO<sub>2</sub>. Allerdings ist es bei 800 °C durch zusätzliches K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> verunreinigt. Aus dem reinen KBO<sub>2</sub>-Ansatz, hergestellt bei 850 °C, konnte ein Einkristall isoliert werden, der auch erfolgreich zu einer Strukturlösung und Verfeinerung herangezogen werden konnte. KBO<sub>2</sub> ist ein seit langem bekanntes Metaborat, dessen Struktur bereits 1937 von Zachariasen [54] gelöst wurde. Der vermessene Kristall aus dem Ansatz bei 850 °C bestätigte diese Lösung.

Die Synthesetemperatur von 850 °C für das Metaborat KBO<sub>2</sub> wurde als Anhaltspunkt für Darstellungsversuche von RbBO<sub>2</sub> benutzt. Ein Gemenge von Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und BN im Verhältnis 1:1 wurde bei 850 °C miteinander umgesetzt. Als Produkt wurde das erwünschte RbBO<sub>2</sub> erhalten. Allerdings verunreinigt mit BN und in nicht besonders gut kristalliner Form. Bei einem weiteren Versuch bei 900 °C entstand das Rubidiummetaborat in großen farblosen Kristallen verunreinigt mit RbCN, das bei der Synthese vermutlich aus dem im Carbonat enthaltenen Kohlenstoff gebildet wurde.

Obwohl es Metaborate von allen stabilen Alkalimetallen gibt, war RbBO<sub>2</sub> das einzige, dessen Struktur noch nicht eindeutig aufgeklärt war. Schon lange haben Schneider und Carpenter [59] und Schlaeger und Hoppe [60] vermutet, dass die Struktur von RbBO<sub>2</sub> isotyp zu der von NaBO<sub>2</sub>, KBO<sub>2</sub> und CsBO<sub>2</sub> sein könnte. Belegt war dies allerdings noch nicht.



*Kristallstrukturanalyse von RbBO<sub>2</sub>*

Ein geeigneter RbBO<sub>2</sub> Kristall konnte unter einem Polarisationsmikroskop isoliert und auf einem Kappa-CCD-Flächendetektor-Diffraktometer mit Drehanode (Fa. Nonius, Karlsruhe) vermessen werden.

Aus den beobachteten Bedingungen für das systematische Auftreten von Beugungsreflexen ( $hkl$  mit  $-h+k+l = 3n$ ,  $hh0l$  mit  $h+l = 3n$ ,  $hh2hl$  mit  $l = 3n$  und  $000l$  mit  $l = 6n$ ) ergab sich die Raumgruppe  $R3c$  (Nr. 167). In dieser Raumgruppe kristallisieren auch MBO<sub>2</sub> (M = Na, K, Cs).

Insgesamt wurden 5001 Reflexintensitäten vermessen. Von den 231 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden 226 als beobachtet eingestuft ( $I > 2\sigma I$ ,  $R_{\text{int}} = 0,082$ ). Alle wichtigen Daten können aus Tabelle 4.2-5 entnommen werden. Die Lage der Rb-Atome konnte durch Direkte Methoden bestimmt werden; die Lagen der B- und O-Atome konnten nachfolgend durch Differenz-Fourier-Synthesen gefunden und verfeinert werden. Die abschließende Verfeinerung des Strukturmodells unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter konvergierte gegen  $R1 = 0,019$  und  $wR2 = 0,046$ . Die verfeinerten Ortsparameter werden in Tabelle 4.2-6 anisotrope Auslenkungsparameter in Tabelle 4.2-7 und interatomare Abstände und Winkel in Tabelle 4.2-8 aufgeführt.

**Tabelle 4.2-5:** Parameter der Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Rb}_3\text{B}_3\text{O}_6$ 

Formel	$\text{Rb}_3\text{B}_3\text{O}_6$
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	384,85
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	$R3c$ (Nr. 167)
Diffraktometer	Nonius Kappa-CCD-Flächendetektor-Diffraktometer
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	0,38 x 0,19 x 0,17
Strahlung $\lambda$ / pm	71,073 (Mo- $K\alpha$ )
Messtemperatur $T$ / K	293(2)
Gitterparameter	$a = 1315,7(2)$ pm $c = 774,3(2)$ pm
Elementarzellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	1160,9(3)
Zahl der Formeleinheiten $Z$	6
Röntgenographische Dichte $\rho$ / $\text{g cm}^{-3}$	3,303
$F(000)$	1044
Absorptionskoeffizient $\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	18,87
Messbereich	$6,4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$
Indexbereich	$h = -15 \rightarrow 15$ $k = -15 \rightarrow 15$ $l = -9 \rightarrow 9$
gemessene Reflexintensitäten	5001
symmetrieunabhängige Reflexe	231
davon beobachtete Reflexe	226 mit $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Extinktion
Absorptionskorrektur	Numerisch (Basis: $\omega$ -Scans), $R_{\text{int}} = 0,0817$ , $R_\sigma = 0,0208$
Min. / max. Transmissionsfaktor	0,0557 / 0,1538
Extinktionskoeffizient $\chi$	0,0011(2)
Zahl der verfeinerten Parameter	22
Min. / max. Restelektronendichte / $e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$	-0,399 / 0,428
Goof	1,221
$R$ -Werte (alle Daten) und Wichtungsschema	$R1 = 0,0194$ , $wR2 = 0,0462$ $w = 1/[\sigma^2 F_o^2 + (0,0139 P)^2 + 8,1199 P]$ $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$

**Tabelle 4.2-6:** Verfeinerte Ortsparameter und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$  der Atome in  $\text{Rb}_3\text{B}_3\text{O}_6$  (Standardabweichungen in Klammern);  $U_{\text{eq}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors  $U_{ij}$ . Alle Atome liegen auf der Lage 18e.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}} / (10^{-2} \text{ pm})^2$
Rb(1)	0,43824(3)	0	$\frac{1}{4}$	0,0190(3)
B(1)	0,1092(4)	0	$\frac{1}{4}$	0,017(1)
O(1)	0,2091(2)	0	$\frac{1}{4}$	0,0185(8)
O(2)	0,8954(2)	0	$\frac{1}{4}$	0,0198(8)

**Tabelle 4.2-7:** Anisotrope Auslenkungsparameter /  $(10^{-2} \text{ pm})^2$  der Atome in  $\text{Rb}_3\text{B}_3\text{O}_6$  (Standardabweichungen in Klammern); der anisotrope Auslenkungsparameter hat die Form  $\exp[-2\pi^2[(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Rb(1)	0,0178(3)	0,0169(3)	0,0221(4)	0,041(2)	0,00203(9)	0,0085(2)
B(1)	0,017(2)	0,019(3)	0,015(3)	0,001(2)	0,000(1)	0,009(1)
O(1)	0,013(1)	0,019(2)	0,025(2)	-0,001(2)	-0,0003(8)	0,0095(9)
O(2)	0,010(1)	0,010(1)	0,036(2)	0,0013(7)	-0,0013(7)	0,004(2)

**Tabelle 4.2-8:** Ausgewählte interatomare Abstände / pm und Winkel / ° in  $\text{Rb}_3\text{B}_3\text{O}_6$  (Standardabweichungen in Klammern).

Rb(1) – O(1)	290,81(5)		
Rb(1) – O(2)	291,1(3)		
Rb(1) – O(1)	299,7(1)	O(1) – B(1) – O(2)	122,1(2)
Rb(1) – O(1)	301,4(3)	O(2) – B(1) – O(2)	115,7(5)
B(1) – O(1)	131,5(6)		
B(1) – O(2)	140,7(3)		

*Beschreibung der Struktur von  $Rb_3B_3O_6$* 

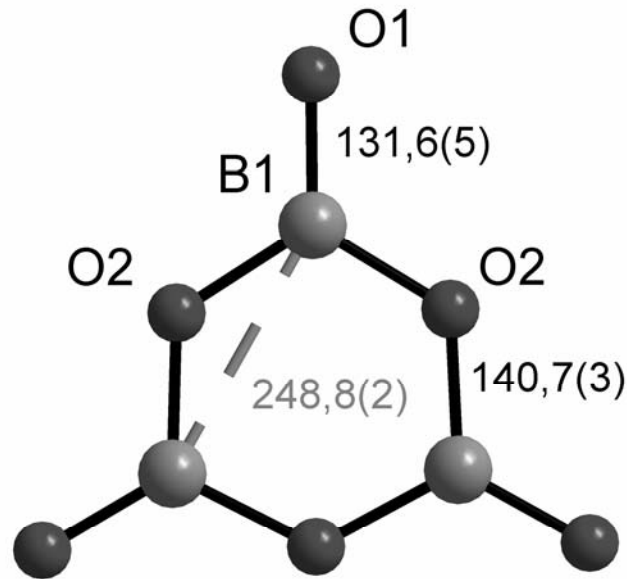
Wie schon von Schneider et al. [59] und Schlaeger et al. [60] vermutet ist  $RbBO_2$  isotyp zu den anderen Alkali-Metaboraten außer  $LiBO_2$ .

Es handelt sich um eine ionisch aufgebaute Struktur, deren charakteristische Bausteine cyclische  $[B_3O_6]^{3-}$  Anionen sind, die aus drei eckenverknüpften  $[BO_3]$ -Gruppen aufgebaut sind. Innerhalb dieser planaren Anionen gibt es zwei sehr unterschiedliche B-O Abstände. Der endocyclische Ligand O2 ist mit 140,7(3) pm erheblich weiter vom zentralen B entfernt als der exocyclische O1 mit 131,5(6) pm (Abb. 4.2.2). Ähnliche B-O Abstände wurden auch in den anderen isotypen Metaboraten gefunden (Tab. 4.2-9).

**Tabelle 4.2-9:** Bindungslänge B – O (in pm) in den isotypen Verbindungen  $MBO_2$  (M = Na, K, Rb, Cs).

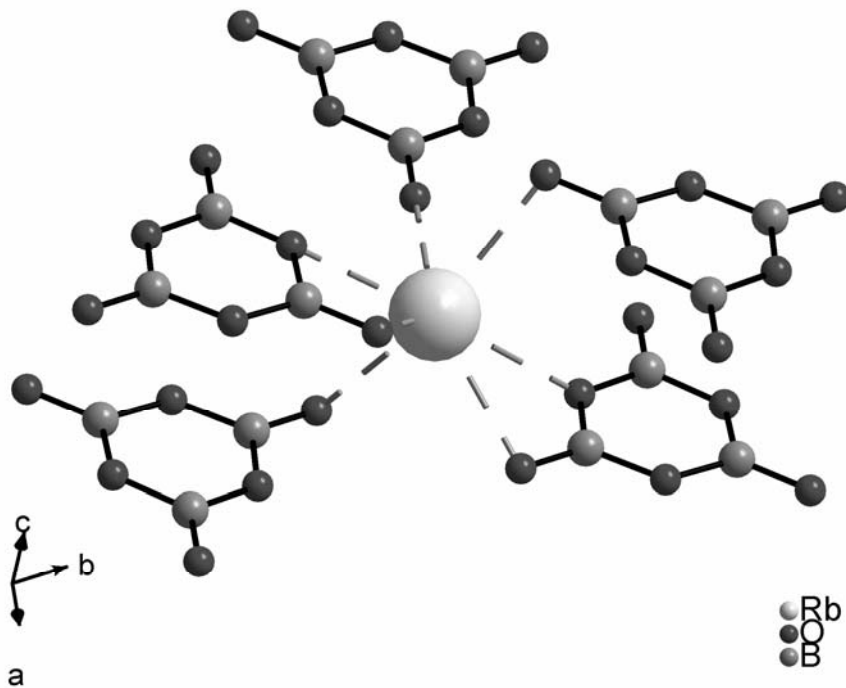
	NaBO <sub>2</sub>	KBO <sub>2</sub>	RbBO <sub>2</sub>	CsBO <sub>2</sub>
B1 – O1	128,0	133,1	131,5(6)	130,1
B1 – O2	143,3	139,8	140,7(3)	141,8

Der relativ große Abstand B-O2 innerhalb des Sechsrings führt zu einem relativ langen Abstand von 248,8(2) pm zwischen den benachbarten Bor-Atomen im Ring. Das spricht für eine deutlich positiver effektive Ladung des Bors.



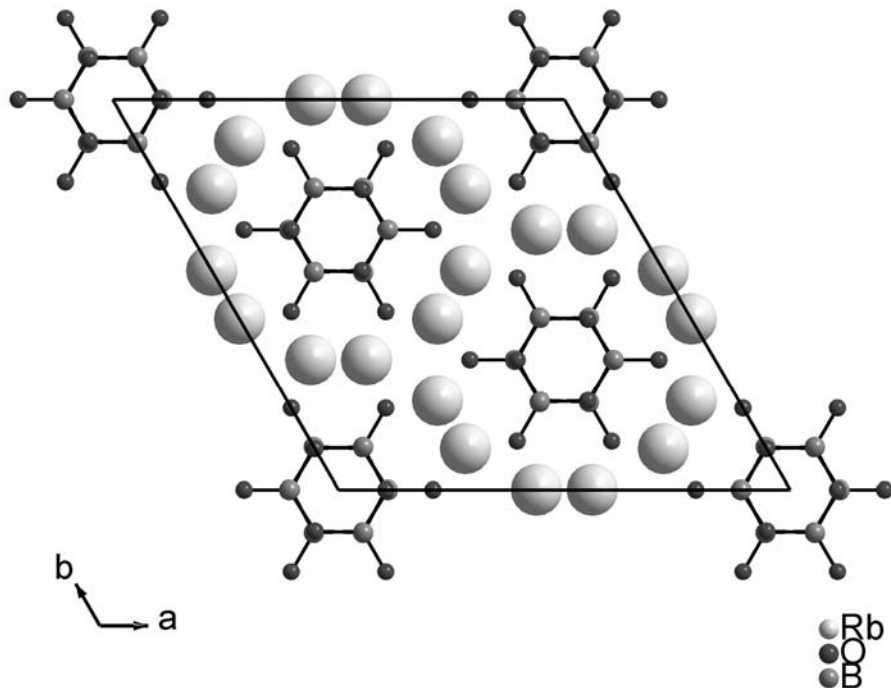
**Abbildung 4.2.2:**  $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ -Gruppe in  $\text{RbBO}_2$  (Abstände in pm).

Die  $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ -Einheiten sind so in die Kanäle des Rubidium-Raumnetzes eingebaut, dass jedes Rb Atom von sieben O Atomen in Form einer verzerrten pentagonalen Bipyramide umgeben ist (Abb. 4.2.3).



**Abbildung 4.2.3:** O-Umgebung der Rb Atome in  $\text{RbBO}_2$ .

In  $\text{Rb}_3\text{B}_3\text{O}_6$  liegen die in [001]-Richtung übereinander gestapelten  $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ -Ringe nicht auf Deckung sondern sind um  $60^\circ$  gegeneinander verdreht (vgl. Abb. 4.2.3 und 4.2.4).



**Abbildung 4.2.4:** Projektion der  $\text{Rb}_3\text{B}_3\text{O}_6$ -Struktur entlang [001].

#### *Gitterenergetische Rechnungen und Ladungsverteilung*

Im Rahmen der strukturellen Untersuchung von  $\text{Rb}_3\text{B}_3\text{O}_6$  wurden gitterenergetische Rechnungen nach dem MAPLE-Konzept (**M**adelung **P**art of **L**attice **E**nergy) [43, 44] durchgeführt und mit den MAPLE-Werten der entsprechenden theoretischen Edukte gemäß folgender Gleichung verglichen:

$$\Delta \text{MAPLE} = \text{MAPLE}(\text{Rb}_3\text{B}_3\text{O}_6) - 1,5 (\text{MAPLE}(\text{B}_2\text{O}_3) + \text{MAPLE}(\text{Rb}_2\text{O})) \cong 0,6\%.$$

Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 4.2-10 zusammengefasst.

Bei der Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie setzt man die Oxidationsstufen als Ladung ein. In diesem Zusammenhang wurden auch Berechnungen nach dem CHARDI-Konzept [49, 50] und dem Konzept bond-length/bond-strength [48] durchgeführt. Bei den Ergebnissen zur Berechnung der

Ladungsverteilung in  $\text{Rb}_3\text{B}_3\text{O}_6$  fällt auf, dass alle Ergebnisse sehr nahe an den erwarteten Werten liegen (Tabelle 4.2-11).

**Tabelle 4.2-10:** Resultate der MAPLE-Berechnungen (kJ/mol) für  $\text{Rb}_3\text{B}_3\text{O}_6$

$\text{Rb}(1)^+$	$\text{B}(1)^{3+}$	$\text{O}(1)^{2-}$	$\text{O}(2)^{2-}$
493	5965	3308	2471
typische partielle MAPLE-Werte: $\text{Rb}^+$ : 400-530, $\text{B}^{3+}$ : 5800-7000, $\text{O}^{2-}$ : 2000-3500 kJ/mol			
MAPLE [ $1,5 \cdot (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Rb}_2\text{O})$ ]		MAPLE[ $\text{Rb}_3\text{B}_3\text{O}_6$ ]	
36473,7 kJ/mol		36711,6 kJ/mol $\Delta = 0,6 \%$	

**Tabelle 4.2-11:** Ladungsverteilung für  $\text{Rb}_3\text{B}_3\text{O}_6$  nach dem CHARDI-Konzept ( $\Sigma Q$ ) und dem bond length-bond strength-Konzept (V).

Atom	O1	O2	$\Sigma Q(\text{Kation})$	V
Rb1	+0,304	+0,701	+ 1,01	1,094
	-0,308	-0,692		
B1	+1,696	+1,299	+ 2,99	2,976
	-1,718	-1,282		
$\Sigma Q(\text{Anion})$	-2,03	-1,97		

### 4.3 $\text{Sr}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3$

Im Gegensatz zu den Alkalimetallen sind sowohl Oxoborate als auch Nitridoborate von den Erdalkalimetallen bekannt.

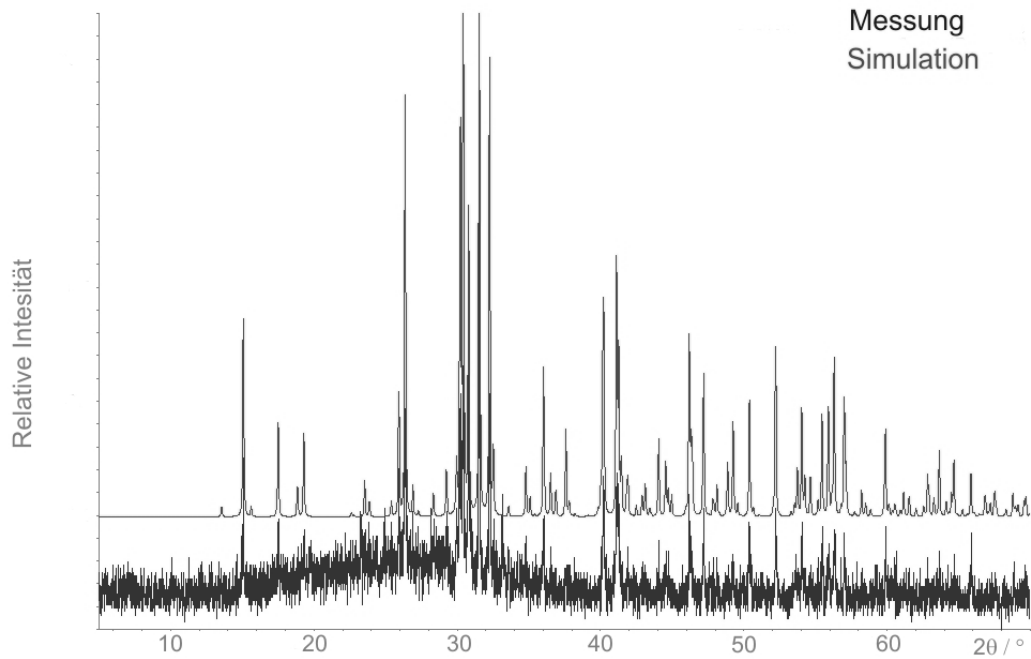
Aus diesem Grund wurden Kationen gesucht, von denen sowohl Oxoborate als auch Nitridoborate bekannt sind. Hier fielen die Verbindungen der Erdalkalimetalle auf. Von Magnesium bis Barium existieren von allen Elementen sowohl Oxo- also auch Nitridoborate.

Erstaunlicherweise sind bisher keine Oxonitridoborate beschrieben worden. Für erste Versuche wurde Strontium als Kation ausgewählt.

In einen Wolframtiegel wurden 52,0 mg  $\text{B}(\text{NH})_x(\text{NH}_2)_y$  und 404,5 mg  $\text{SrCO}_3$  eingewogen und innig vermischt und in den Reaktionsraum des Hochfrequenzofens eingebracht. Unter reiner  $\text{N}_2$ -Atmosphäre wurde innerhalb von 1 h eine Temperatur von 750 °C erreicht (Heizrate: 12,5 °C/min) und 30 min gehalten. Anschließend wurde innerhalb 1 h auf 1450 °C aufgeheizt (11,6 °C/min), 30 min gehalten und in einem Zeitraum von 42 h langsam auf 200 °C abgekühlt. Danach wurde der Ofen abgeschaltet und der Ansatz somit abgeschreckt. Als Reaktionsprodukt entsteht tatsächlich das erwartete Strontium-Oxonitridoborat.

$\text{Sr}_3[\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3]$  entsteht bei dieser Reaktion meist einphasig in sehr geringer Ausbeute in Form farbloser Kristalle, die lose auf dem Tiegelboden lagen. In manchen Fällen entstand  $\text{Sr}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3$  in größerer Ausbeute, allerdings mit sehr wenig  $\text{Sr}(\text{CN})_2$  verunreinigt – im Pulverdiffraktogramm kaum sichtbar. Die Phasenreinheit wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie überprüft und ist in Abbildung 4.3.1 dargestellt.  $\text{Sr}_3[\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3]$  erleidet unter normaler Luftfeuchtigkeit Hydrolyse und zersetzt sich innerhalb weniger Stunden. Deshalb muss es unter trockener Schutzgasatmosphäre gehandhabt und aufbewahrt werden.





**Abbildung 4.3.1:** Röntgenpulveraufnahme von  $\text{Sr}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3$  (gemessen mit  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung) mit Simulation, berechnet aus den Einkristalldaten.

#### *Kristallstrukturanalyse von $\text{Sr}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3$*

Ein geeigneter  $\text{Sr}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3$  Kristall konnte unter einem Polarisationsmikroskop isoliert und auf einem Kappa-CCD-Flächendetektor-Diffraktometer mit Drehanode (Fa. Nonius, Karlsruhe) vermessen werden. Aus den beobachteten Bedingungen für das systematische Auftreten von Beugungsreflexen ( $h0l$ ,  $h00$ ,  $00l$  mit  $h+l = 2n$ ,  $0k0$  mit  $k = 2n$ ) ergab sich die Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14).

Insgesamt wurden 20924 Reflexintensitäten vermessen. Von den 1081 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden 944 als beobachtet eingestuft ( $F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$ ,  $R_{\text{int}} = 0,0744$ ). Alle wichtigen Daten können aus Tabelle 4.3-1 entnommen werden. Die Lage der Sr-Atome konnte durch Direkte Methoden bestimmt werden; die Lagen der übrigen B- und O-Atome konnten nachfolgend durch Differenz-Fourier-Synthesen gefunden und verfeinert werden. Die abschließende Verfeinerung des Strukturmodells unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter konvergierte gegen  $R1 = 0,0395$  und  $wR2 = 0,1075$ . Die verfeinerten Ortsparameter werden in Tabelle 4.3-2, anisotrope Auslenkungsparameter in Tabelle 4.3-3 und interatomare Abstände und Winkel in Tabelle 4.3-4 aufgeführt.

**Tabelle 4.3-1:** Parameter der Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Sr}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3$ .

Formel	$\text{Sr}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3$
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	385,31
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Diffraktometer	Nonius Kappa-CCD-Flächendetektor
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0,24 \times 0,12 \times 0,04$
Strahlung $\lambda$ / pm	71,073 (Mo-K $\alpha$ )
Messtemperatur $T$ / K	293(2)
Gitterparameter / pm bzw. °	$a = 663,16(2)$ , $b = 786,06(2)$ , $c = 1175,90(3)$ $\beta = 92,393(1)$
Elementarzellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	612,44(3)
Zahl der Formeleinheiten $Z$	4
Röntgenographische Dichte $\rho$ / $\text{g cm}^{-3}$	4,179
F(000)	1800
Absorptionskoeffizient $\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	26,01
Messbereich	$6,26^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$
Indexbereich	$h = -7 \rightarrow 7$ $k = -9 \rightarrow 9$ $l = -13 \rightarrow 13$
gemessene Reflexintensitäten	20924
symmetrieunabhängige Reflexe	1081
davon beobachtete Reflexe	944 mit $F_o^2 \geq 4\sigma(F_o^2)$
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Extinktion
Absorptionskorrektur	Numerisch (Basis: $\omega$ -Scans), $R_{\text{int}} = 0,0744$ , $R_\sigma = 0,0388$
Min. / max. Transmissionsfaktor	0,0184 / 0,1152
Extinktionskoeffizient $\chi$	0,0
Zahl der verfeinerten Parameter	110
Min. / max. Restelektronendichte / $e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$	4,147 / -0,795
GooF	1,104
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0,0395$ , $wR2 = 0,1075$
Und Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2 F_o^2 + (0,0598P)^2 + 3,5793P]$ $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$

**Tabelle 4.3-2:** Ortsparameter und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$ , ( $U_{\text{eq}} \equiv 1/3 \sum_i U_{ii}$ ;  $U_{ij}$  orthogonalisierte anisotrope Auslenkungsparameter), Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	Y	z	$U_{\text{eq}} / (10^{-2} \text{ pm})^2$
Sr1	0,14219(9)	0,63574(7)	0,10785(5)	0,0058(3)
Sr2	0,10271(1)	0,12262(7)	0,67050(5)	0,0102(3)
Sr3	0,64223(9)	0,38821(7)	0,61319(5)	0,0069(3)
O1	0,2406(7)	0,3738(5)	0,2407(4)	0,007(2)
O2	0,2341(8)	0,4124(6)	0,9636(4)	0,011(2)
O3	0,2206(8)	0,8269(6)	0,9469(4)	0,008(2)
N1	0,0333(9)	0,4600(7)	0,6810(5)	0,009(2)
N2	0,0306(9)	0,7903(7)	0,6743(5)	0,008(2)
N3	0,167(1)	0,1247(6)	0,8976(5)	0,009(2)
B1	0,054(2)	0,3749(8)	0,2945(6)	0,006(2)
B2	0,205(2)	0,7772(9)	0,6057(6)	0,011(2)
B3	0,208(2)	0,4682(9)	0,6127(6)	0,009(2)

**Tabelle 4.3-3:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $(10^{-2} \text{ pm})^2$ . Der anisotrope Auslenkungsparameter hat die Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{13}hla^*c^*)]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sr1	0,0082(4)	0,0049(4)	0,0043(4)	-0,0002(2)	0,0016(3)	-0,0003(2)
Sr2	0,0140(4)	0,0062(4)	0,0111(4)	0,0002(2)	0,0070(3)	0,0003(2)
Sr3	0,0081(4)	0,0077(4)	0,0050(4)	0,0002(2)	0,0008(3)	0,0002(2)
O1	0,011(3)	0,005(2)	0,007(3)	-0,001(2)	0,007(2)	0,000(2)
O2	0,013(3)	0,015(2)	0,007(2)	0,000(2)	0,007(2)	0,000(2)
O3	0,010(2)	0,010(2)	0,007(2)	0,006(2)	0,005(2)	0,001(2)
N1	0,015(3)	0,003(2)	0,010(3)	0,001(2)	0,003(2)	0,000(2)
N2	0,013(3)	0,004(2)	0,009(3)	0,002(2)	0,003(2)	0,000(2)
N3	0,015(3)	0,007(3)	0,007(3)	0,002(2)	0,001(2)	0,001(2)
B1	0,001(4)	0,011(4)	0,006(4)	0,000(3)	-0,002(3)	-0,001(3)
B2	0,017(4)	0,009(3)	0,007(4)	0,001(3)	-0,003(3)	0,003(3)
B3	0,009(4)	0,011(3)	0,009(4)	-0,003(3)	-0,003(3)	0,001(3)

**Tabelle 4.3-4:** Ausgewählte interatomare Abstände / pm und Winkel / ° in  $\text{Sr}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3$  (Standardabweichungen in Klammern).

Sr1-N1	288,5(4)	Sr3-O3	303,1(5)	O1-B1-N1	117,2(3)
Sr1-N3	278,2(8)	Sr3-O2	302,3(2)	N2-B1-O1	117,1(7)
Sr1-N2	272,3(7)	Sr3-N2	289,6(1)	N1-B1-N2	125,5(4)
Sr1-O1	267,5(8)	Sr3-N3	276,7(6)		
Sr1-O1	265,0(0)	Sr3-N1	274,0(8)	O2-B2-N2	121,8(8)
Sr1-O2	262,7(7)	Sr3-O1	263,4(7)	N3-B2-O2	114,6(4)
Sr1-O2	253,2(7)	Sr3-O1	261,4(5)	N2-B2-N3	123,4(8)
Sr1-O3	248,8(5)	Sr3-N3	254,8(8)		
		Sr3-O3	252,6(2)	O3-B3-N3	114,3(9)
Sr2-N2	325,6(9)			N1-B3-O3	122,5(2)
Sr2-N1	318,6(3)	B1-N1	145,3(5)	N3-B3-N1	123,0(7)
Sr2-N1	269,5(8)	B1-N2	146,7(8)		
Sr2-N3	268,7(4)	B1-O1	141,4(1)	B1-N1-B3	114,0(1)
Sr2-N2	265,5(8)				
Sr2-O1	257,1(6)	B2-N2	143,7(8)	B2-N2-B1	113,5(9)
Sr2-O2	255,5(3)	B2-N3	147,2(1)		
Sr2-O3	244,8(2)	B2-O2	140,9(9)	B3-N3-B2	110,2(9)
		B3-N1	143,9(5)		
		B3-N3	148,9(6)		
		B3-O3	140,5(8)		

*Beschreibung der Kristallstruktur von  $Sr_3B_3O_3N_3$* 

Im Kristall ist das Strontium-oxonitridoborat  $Sr_3[B_3O_3N_3]$  salzartig aus  $Sr^{2+}$ - und ringförmigen  $[B_3O_3N_3]^{6-}$ -Ionen aufgebaut. Die Anionen sind dabei in Schichten senkrecht zu  $[101]$  angeordnet (Abb. 4.3.2 und 4.3.3). Eine Ähnlichkeit zur Packung der Ionen in den Alkalioxoboraten  $M_3[B_3O_6]$  und Seltenerdinitridoboraten  $Ln_3[B_3N_6]$  [36] wurde nicht gefunden.

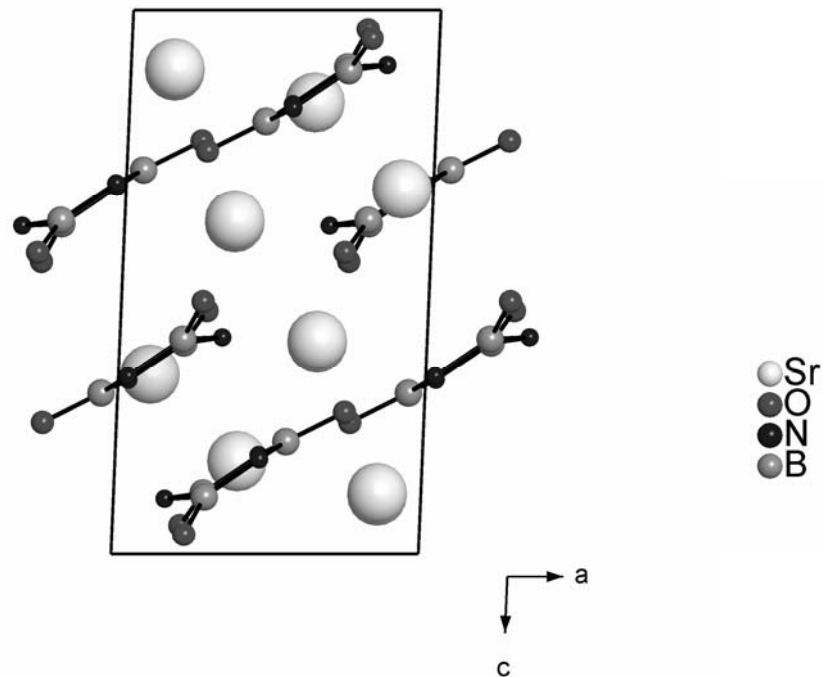
Aufgrund der sehr ähnlichen Atomformfaktoren von  $O^{2-}$  und  $N^{3-}$  ist eine eindeutige Unterscheidung beider Spezies auf der Basis von Röntgenbeugungsdaten ausgesprochen schwierig. Im Rahmen der Untersuchung von Oxonitridosilicaten und Oxonitridoaluminosilicaten konnten wir jedoch zeigen, dass gitterenergetische Rechnungen nach dem MAPLE-Konzept (**M**adelung **P**art of **L**attice **E**nergy) [43, 44] kombiniert mit einer sorgfältigen Auswertung der Daten einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu einer begründeten Unterscheidung kristallographischer Differenzierung von O und N führen können [61, 62]. Die Ergebnisse der MAPLE-Berechnungen wurden mit den MAPLE-Werten der entsprechenden theoretischen Edukte gemäß folgender Gleichung verglichen:

$$\Delta \text{MAPLE} = \text{MAPLE}(Sr_3[B_3O_3N_3]) - \text{MAPLE}(BN) - \text{MAPLE}(SrO) \cong 1,1\%.$$

Die einzelnen Ergebnisse der MAPLE-Berechnungen an  $Sr_3[B_3O_3N_3]$  sind in Tabelle 4.3-5 zusammengefasst. Demnach sind O und N in der Kristallstruktur von  $Sr_3[B_3O_3N_3]$  mit hoher Wahrscheinlichkeit kristallographisch ausgeordnet. Die hier erhaltenen partiellen MAPLE-Werte für Sauerstoff und Stickstoff erlauben eine eindeutige Differenzierung, und sie stimmen sehr gut mit entsprechenden Standardwerten, die durch umfangreiche Rechnungen an Oxo- und Nitridoboraten durchgeführt wurden, überein (Tab. 4.3-5).

Bei der Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie setzt man die Oxidationsstufen als Ladung ein. In diesem Zusammenhang wurden auch Berechnungen nach dem CHARDI-Konzept [49, 50] und dem Konzept bond-length/bond-strength [48] durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 4.3-6 zusammengefasst. Die Ladungen der Kationen entsprechen fast genau

den theoretischen Werten. Allerdings fällt auf, dass für fast alle Anionen eine Ladung um -2,5 errechnet wurde.



**Abbildung 4.3.2:** Kristallstruktur von  $\text{Sr}_3[\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3]$ , Blick entlang  $[010]$ .

Die ist wohl darauf zurückzuführen, dass es sich um komplexe Anionen handelt, innerhalb deren System sich die partielle Ladung auf einen Durchschnittswert einpendelt. Berechnet man für alle 6 Anionen des  $[\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3]^{6-}$ -Ringes eine negative Ladung von -2,5 so hat der ganze Ring noch immer die Ladung -6. Genauso wäre es, wenn man für jedes O Atom und jedes N Atom jeweils -2 bzw. -3 annehmen würde.

Man sieht also, dass aus den Ladungsverteilungen keinerlei Aussage möglich wäre, welches Atom nun Sauerstoff oder Stickstoff wäre. Dies kann nur aus den MAPLE-Berechnungen erschlossen werden.

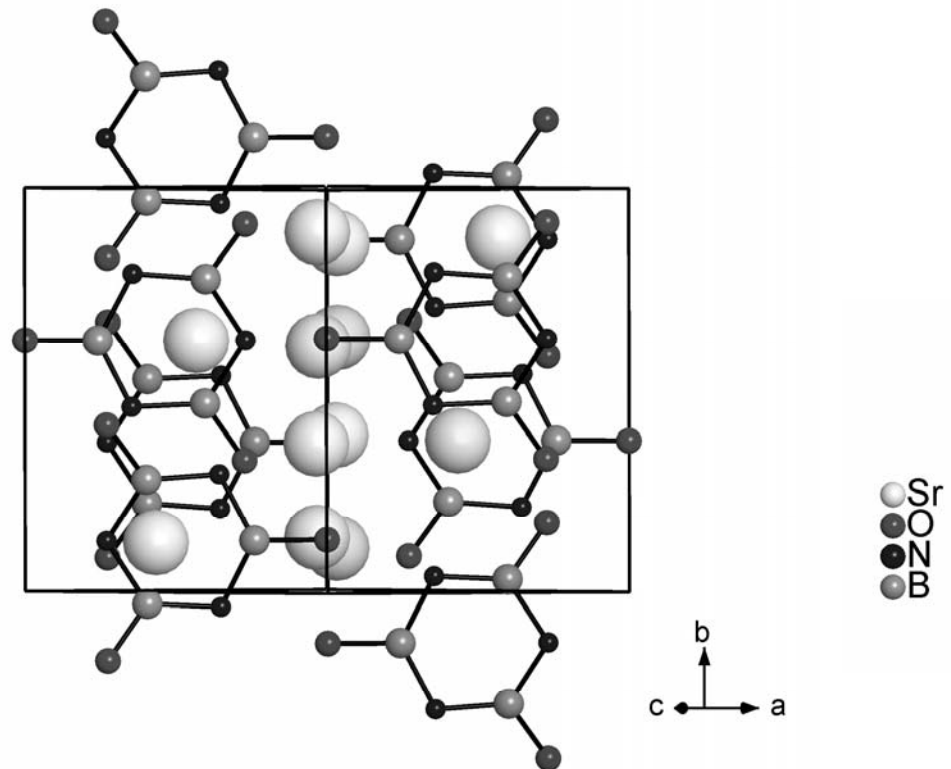
**Tabelle 4.3-5:** Resultate der MAPLE-Berechnungen (kJ/mol) für  $\text{Sr}_3[\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3]$ .

$\text{Sr}(1)^{2+}$	$\text{Sr}(2)^{2+}$	$\text{Sr}(3)^{2+}$	$\text{B}(1)^{3+}$	$\text{B}(2)^{3+}$	$\text{B}(3)^{3+}$
1922	1821	1826	6526	6653	6528
$\text{N}(1)^{3-}$	$\text{N}(2)^{3-}$	$\text{N}(3)^{3-}$	$\text{O}(1)^{2-}$	$\text{O}(2)^{2-}$	$\text{O}(3)^{2-}$
5901	5789	5708	2469	2381	2474
typische partielle MAPLE-Werte: $\text{Sr}^{2+}$ : 1460-1950, $\text{B}^{3+}$ : 5800-7000, $\text{O}^{2-}$ : 2000-2800, $\text{N}^{3-}$ : 4100-6300 kJ/mol					
MAPLE(BN + SrO)			MAPLE( $\text{Sr}_3[\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3]$ )		
16845,3 kJ/mol			16666,4 kJ/mol $\Delta = 1,1 \%$		

**Tabelle 4.3-6:** Ladungsverteilung für  $\text{Sr}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3$  nach dem CHARDI-Konzept ( $\sum Q$ ) und dem bond length-bond strength-Konzept (V).

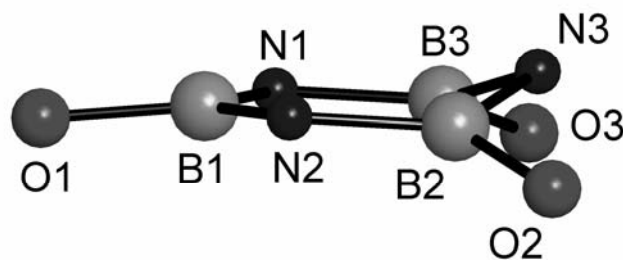
Atom	O1	O2	O3	N1	N2	N3	$\sum Q(\text{Kation})$	V
Sr1	+0,393 -0,504	+0,558 -0,609	+0,301 -0,363	+0,147 -0,128	+0,252 -0,215	+0,204 -0,181	+ 1,85	2,176
Sr2	+0,272 -0,349	+0,332 -0,362	+0,372 -0,448	+0,322 -0,281	+0,351 -0,300	+0,293 -0,260	+ 1,94	2,037
Sr3	+0,454 -0,582	+0,077 -0,083	+0,359 -0,433	+0,253 -0,221	+0,160 -0,137	+0,612 -0,544	+ 1,92	2,077
B1	+0,881 -1,131			+1,106 -0,964	+1,058 -0,905		+ 3,05	2,808
B2		+1,033 -1,127			+1,179 -1,008	+0,975 -0,865	+ 3,19	2,849
B3			+0,968 -1,166	+1,171 -1,021		+0,916 -0,813	+ 3,05	2,816
$\sum Q(\text{Anion})$	-2,57	-2,18	-2,41	-2,62	-2,57	-2,66		





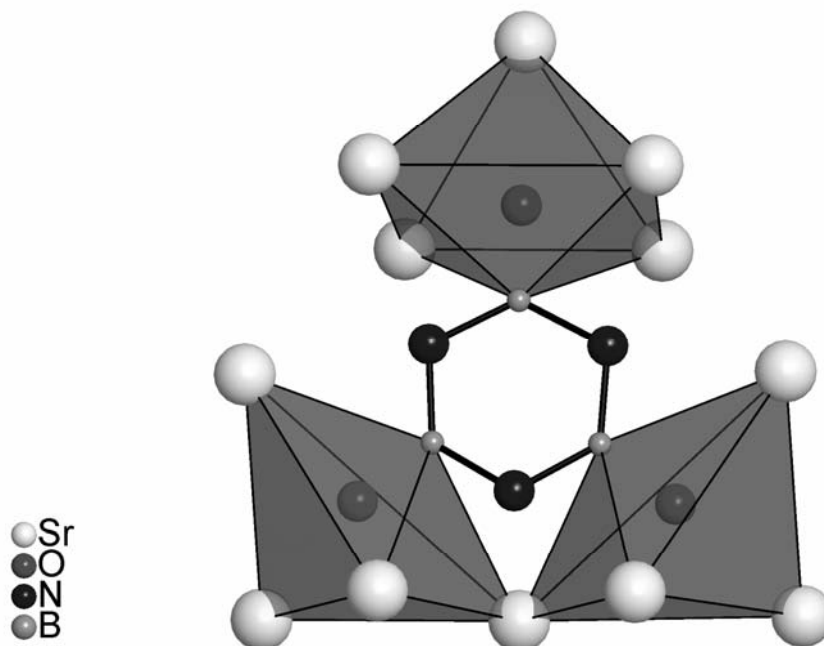
**Abbildung 4.3.3:** Kristallstruktur von  $\text{Sr}_3[\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3]$ , Blick auf die Ebene der ringförmigen Anionen

Entsprechend den Pauling'schen Regeln finden sich die O-Atome terminal an B gebunden ( $\text{B-O}$  140 - 141 pm), während Stickstoff zwischen zwei benachbarten B-Atomen im Ring der cyclischen Anionen gebunden ist ( $\text{B-N}_{\text{br}}$  144 - 149 pm). Gemäß dem Bindungslängen/Bindungsstärken-Konzept bestätigen auch die beobachteten Abstände  $\text{B-(O/N)}$  tendenziell die Ausordnung der O- und N-Atome. In den Alkalioxoboraten  $\text{M}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$  finden sich Abstände  $\text{B-O}_{\text{term}}$  von 128 pm und  $\text{B-O}_{\text{br}}$  von 143 pm [55], während in Nitridoboraten mit  $[\text{B}_3\text{N}_6]^{6-}$ -Ringen Abstände  $\text{B-N}_{\text{term}}$  von 142 - 146 pm und  $\text{B-N}_{\text{br}}$  von 148 - 151 pm gefunden wurden [56 - 58].



**Abbildung 4.3.4:** Konformation der  $[\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3]^{6-}$ -Ringe.

Die ringförmigen Anionen in  $\text{Sr}_3[\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3]$  sind nicht planar sondern weisen eine verzerrte Sesselkonformation auf (Abb. 4.3.4). Dabei liegen die Boratome B1, B2 und B3 sowie O1, N1 und N2 nahezu in einer gemeinsamen Ebene. Die terminalen Atome O2 und O3 sowie das dritte verbrückende Atom N3 sind dagegen deutlich aus dieser Ebene ausgelenkt (Abb. 3). Wie bereits für die ebenfalls in Sessel-Konformation vorliegenden  $[\text{B}_3\text{N}_6]^{9-}$ -Ringe in den Nitridoboraten  $\text{La}_5[\text{B}_4\text{N}_9]$  und  $\text{La}_6[\text{B}_4\text{N}_{10}]$  nachgewiesen [57, 58], scheinen eher Packungseffekte und nicht intrinsisch elektronische Ursachen für die Abweichung der cyclischen Anionen von der Planarität verantwortlich zu sein, eine Planarität wurde jedoch bei höherer Symmetrie bei  $\text{Rb}_3\text{B}_3\text{O}_6$  beobachtet



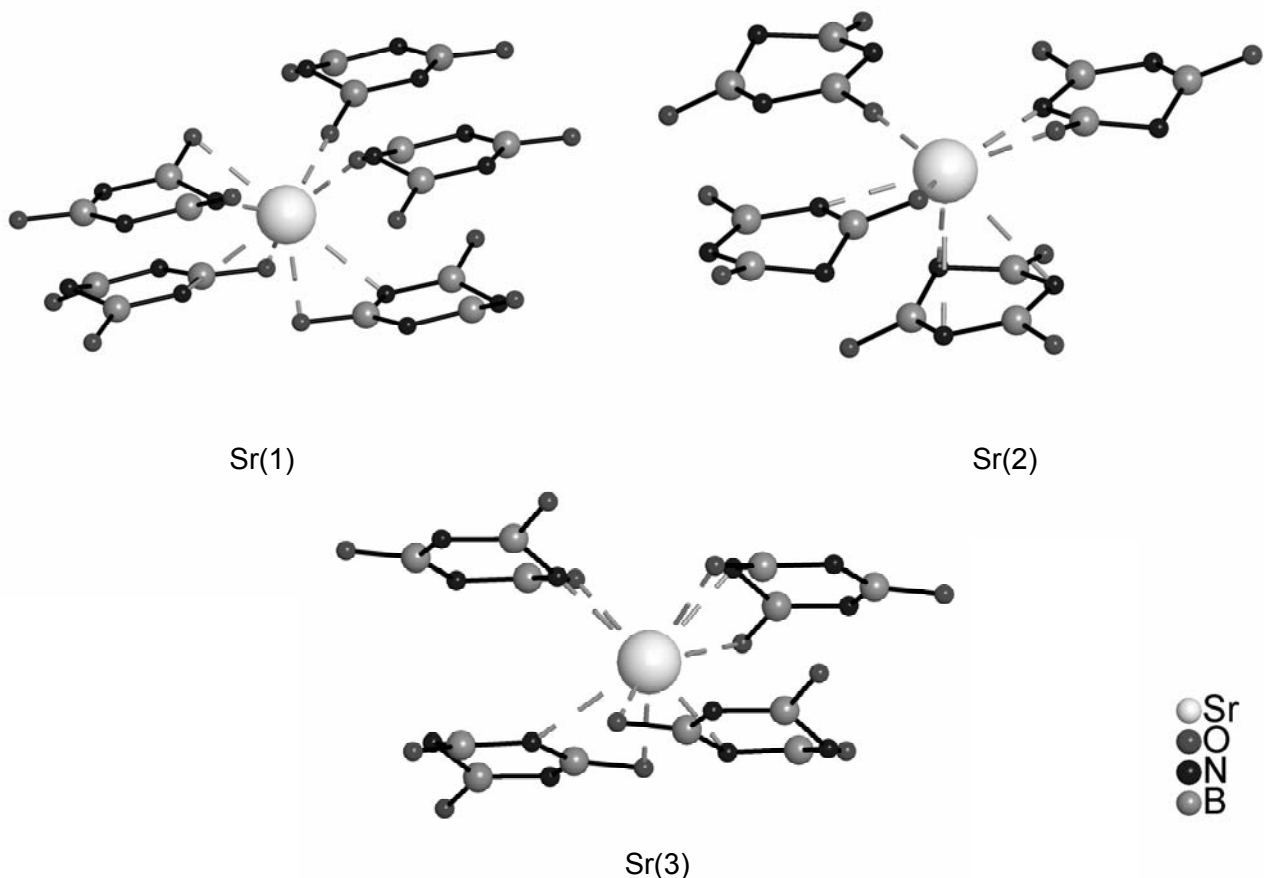
**Abbildung 4.3.5:**  $[\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3]^{3-}$ -Ring mit Koordinationspolyedern um die terminalen Sauerstoffatome.

Bei den Lanthan-nitridoboraten  $\text{La}_5[\text{B}_4\text{N}_9]$  und  $\text{La}_6[\text{B}_4\text{N}_{10}]$  [57,58] sind die terminalen N-Atome der ringförmigen Anionen verzerrt oktaedrisch durch Ln und B koordiniert. In  $\text{Sr}_3[\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3]$  sind die terminalen O-Atome der  $[\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3]^{6-}$ -Ionen verzerrt oktaedrisch bzw. verzerrt trigonal bipyramidal von Sr und B umgeben (Abb. 4.3.5).

Die Koordinationssphäre der  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen umfasst acht bis neun Atome, was typisch für  $\text{Sr}^{2+}$  ist. Dabei weisen die drei kristallographisch unabhängigen  $\text{Sr}^{2+}$ -Positionen gemischte Koordinationen durch O und N auf (Tab. 4.3-4, Abb. 4.3.6). Die

auf tretenden Abstände ( $\text{Sr}^{\cdots}\text{O}$  245 – 303 pm,  $\text{Sr}^{\cdots}\text{N}$  255 – 326 pm) entsprechen annähernd der Summe der jeweiligen Ionenradien in entsprechenden Oxiden und Nitriden [63, 64].

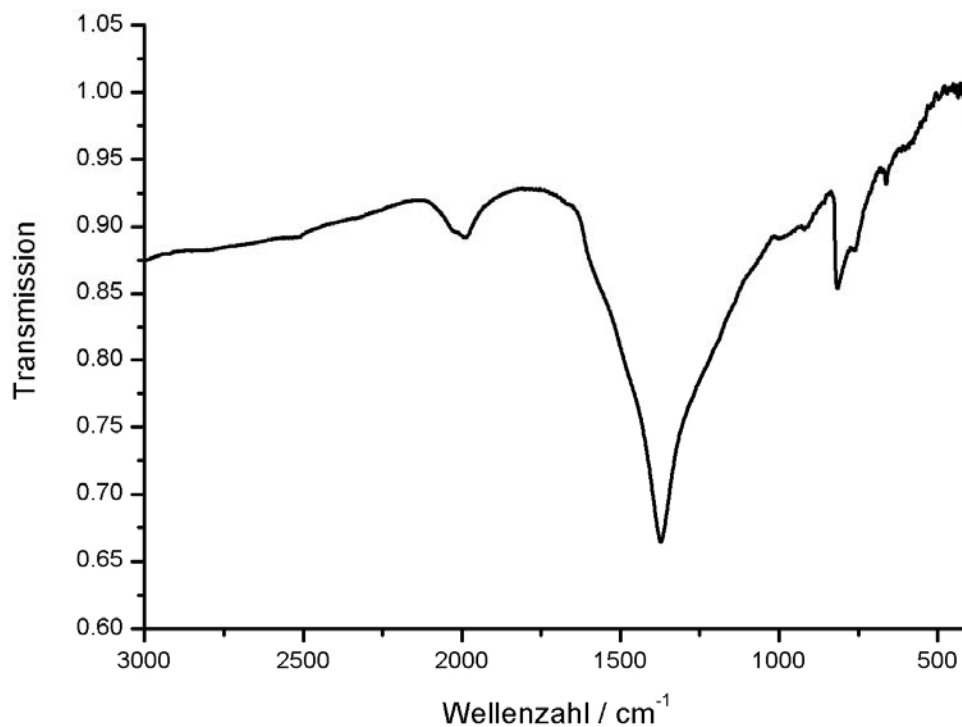
Trotz ähnlich vielen Liganden ist die Umgebung bei allen drei Strontiumatomen stark unterschiedlich. Fast immer sind die Abstände der cyclischen N Atome zu den Sr Atomen länger als die der exocyclischen O Atome. Dies nur bei Sr3 anders. Hier sind es neun Anionen aus insgesamt vier Ringen in der Koordinationssphäre, wobei es bei den anderen beiden Sr nur acht (Sr1 aus fünf Ringen, Sr2 aus vier Ringen) sind, und außerdem auch extrem weit entfernte Sauerstoffatome mit Abständen über 300 pm beteiligt. Diese Tatsache spricht für die Zuordnung der O und N Atome, welche sich allein aus Röntgendaten wegen der nahezu gleichen Streufaktoren als sehr unsicher erweist.



**Abbildung 4.3.6:** Koordination der Strontiumatome durch O und N.

*Spektroskopische Untersuchungen an  $\text{Sr}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3$* 

Es wurden schwingungsspektroskopische Messungen an  $\text{Sr}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3$  durchgeführt. Da es bei der Raman-Messung zu starker Fluoreszenz kam wird hier von einer Abbildung dieser Messung abgesehen und Abbildung 4.3.7 zeigt nur die IR-Messung.



**Abbildung 4.3.7:** Infrarotspektrum von  $\text{Sr}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3$ .

Sehr deutlich kann man erkennen, dass  $\text{Sr}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3$  nur wenige Banden im Infrarotspektrum aufweist. Die Hauptbande ist sehr breit und liegt bei  $1373 \text{ cm}^{-1}$ . Weitere Banden, die berücksichtigt werden müssen sind bei  $815 \text{ cm}^{-1}$  und die Schulter bei  $760 \text{ cm}^{-1}$ . Vergleicht man diese Banden mit den in der Literatur beschriebenen Banden von hexagonalem BN [65,24] und Alkalimetaboraten [66], so fällt eine verblüffende Ähnlichkeit zum BN Spektrum auf. Hier wird berichtet, dass die Hauptbande bei  $1367 \text{ cm}^{-1}$  liegt und jeweils eine kleine bei  $828$  und  $783 \text{ cm}^{-1}$ . Im Spektrum von  $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_6$  ist auch eine sehr breite Bande zu finden, die mit  $1323 \text{ cm}^{-1}$  oberhalb von  $1300 \text{ cm}^{-1}$  liegt, allerdings wird hier von keiner Bande um  $800 \text{ cm}^{-1}$  berichtet. Die nächste ist eine Schulter bei  $741 \text{ cm}^{-1}$ . Man kann also sagen, dass das

IR-Spektrum von  $\text{Sr}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3$  eine Mischung der Spektren von Bornitrid und Natriummetaborat darstellt. Die winzige Bande bei  $2000\text{ cm}^{-1}$  im gemessenen  $\text{Sr}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3$  – Spektrum ist wohl ein Rest einer kleinen Menge  $\text{Sr}(\text{CN})_2$ , das bei der Synthese von  $\text{Sr}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3$  entstanden ist. Diese kleine Menge  $\text{Sr}(\text{CN})_2$  ist allerdings so gering, dass sie im Pulverdiffraktogramm nicht aufgefallen ist und erst durch die Infrarotspektroskopie entdeckt wurde. Eine Zusammenfassung der Schwingungsbanden in  $\text{Sr}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3$  gibt Tabelle 4.3-7.

**Tabelle 4.3-7:** Zuordnung der in  $\text{Sr}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3$  beobachteten Schwingungsfrequenzen ( $\nu$  = sehr stark, s = stark, sh = Schulter, vb = sehr breit).

Bandenlage $\bar{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
2000	$\nu$ $\text{CN}^-$
1373 (vs vb)	$\nu$ (N-B-O)
815 (s)	$\delta$ (N-B-N)
760 (sh)	$\delta$ (N-B-O)

## 5 Oxoborate mit verschiedenen komplexen Anionen

### 5.1 Einleitung

In der Natur existieren viele Minerale, die nicht nur reine Silicate, Aluminate, Borate oder Oxide sind. Bestens bekannt in dieser Beziehung sind die Turmaline, die zur Gruppe der Ringsilicate gehören und neben den  $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$  Einheiten auch noch isolierte  $\text{BO}_3^{3-}$ -Einheiten besitzen und die große Gruppe der Alumosilicate, die als Tetraederzentren nicht nur Si, sondern auch Al aufweisen. Die bisher bekannten natürlichen Oxoborate mit fremden Anionen bilden Strukturen mit  $\text{Cl}^-$  (Hilgardit),  $\text{SO}_4^{2-}$  (Sulfoborit),  $\text{Cl}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  (Heidornit) oder  $\text{PO}_4^{3-}$  (Seamanit). Außerdem existieren natürlich außer den Turmalinen auch noch Borosilicate, die der Familie der Inselsilicate angehören, wie zum Beispiel Dumortierit mit der Formel  $(\text{Al}, \text{Fe})_7[(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_3\text{O}_3]$ . Auf der Basis solcher Minerale ist es durchaus denkbar, dass sich Oxoborate auch mit anderen Anionen kombinieren lassen. Auch denkbar wären Verbindungen mit Strukturformeln wie  $\text{Ba}_4\text{Ln}_7(\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O})(\text{BN}_3)$  (mit  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) [67], in die fremde Ionen wie Al statt Si eingebaut werden könnten oder zusätzliche  $\text{CN}^-$  Einheiten.

Am interessantesten sind sicherlich die Verbindungen, die nicht nur ein fremdes Anion in die Struktur eingebaut haben, sondern mehrere, wie bei den in diesem Kapitel unter anderem vorgestellten Verbindungen  $\text{Sr}_7(\text{SiO}_4)(\text{BO}_3)_3\text{CN}$  und  $\text{Ba}_7(\text{SiO}_4)(\text{BO}_3)_3\text{CN}$ . Andererseits gewinnen Verbindungen mit Übergangsmetallen durch ihre teilweise intensive Farbe immer mehr an Interesse. Hierbei sind vor allem Verbindungen mit Seltenerd-Dotierungen für die Entwicklung und Herstellung neuartiger Leuchtmittel maßgeblich.

Im folgenden Kapitel sollen neuartige Verbindungen vorgestellt werden, die zu der Übergruppe der Oxoborate gehören und als fremde Anionen  $\text{CN}^-$ ,  $\text{WO}_6^{6-}$ ,  $\text{WO}_4^{4-}$ ,  $\text{AlO}_4^{5-}$  oder  $\text{SiO}_4^{4-}$  enthalten.

## 5.2 Borat-Wolframate

Die Verbindungsklasse der Wolframate ist sehr groß und vielfältig. Mit Sauerstoff bilden sich bei hohen Temperaturen die bekannten Wolframbronzen, in denen Wolfram in Oxidationsstufen von +2 bis +6 vorliegen kann. Die häufigste Oxidationsstufe von W ist allerdings +6. Mit dieser Ladung bildet Wolfram mit O und nahezu allen Metallen des Periodensystems Wolframate. Allerdings existieren nur wenige Verbindungen, die die Baugruppen der Oxoborate mit denen der Wolframate vereinigen. In diesem Zusammenhang sind nur die Seltenerd-borowolframate mit  $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm-Ho}$  von Gokhman et al. [68] bekannt. Hier liegen ionische Strukturen vor, die isolierte  $\text{BO}_3^{3-}$ -Gruppen,  $\text{WO}_6^{6-}$ -Gruppen, angeordnet als trigonale Prismen und isolierte Metallkationen enthalten.

Schon früher wurden in unserer Arbeitsgruppe Wolframate hergestellt, wie zum Beispiel  $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{WN}_4)$  [69]. Hierbei handelt es sich um eine ionisch aufgebaute Struktur, in der isolierte  $(\text{WN}_4)^{6-}$ -Tetraeder enthalten sind.

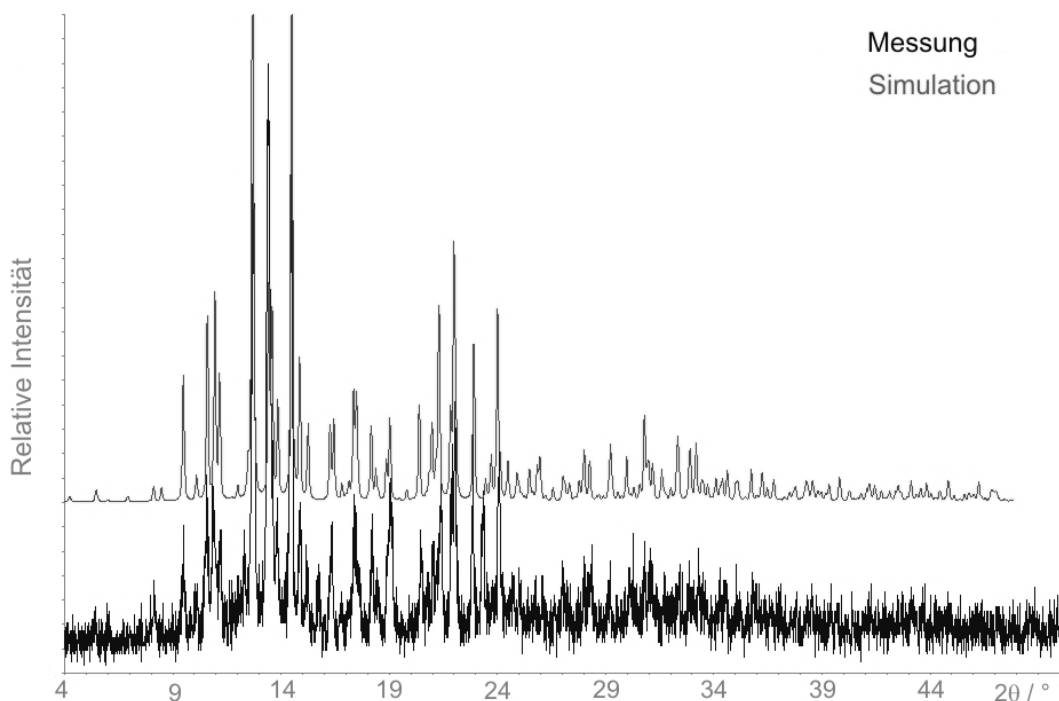
Die folgenden zwei neuen Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden enthalten einmal oktaedrischen  $\text{WO}_6^{6-}$ -Gruppen zu Ketten miteinander verknüpft und andererseits isolierte  $\text{WO}_4^{4-}$ -Tetraeder.

### 5.2.1 $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6(\text{WO}_6)_{1/4}(\text{CN}_2)\text{O}_{11/4}$

Die Verbindung  $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6(\text{WO}_6)_{1/4}(\text{CN}_2)\text{O}_{11/4}$  kann als Barium-oxoborat mit fehlgeordneten Cyanamid-Gruppen und einer Dotierung von  $\text{WO}_6^{6-}$  angesehen werden. Die stark violett gefärbten Kristalle entstanden zunächst aus Ansätzen, die nur Barium, Bariumcarbonat und Bornitrid enthielten. Die Wolframdotierung entstand durch das partielle Anlösen des Wolframtiegels, das Cyanamid aus dem Kohlenstoff des eingesetzten Carbonates und der  $\text{N}_2$ -Atmosphäre. Nach gezieltem Einsetzen von Wolfram als Wolframblech oder auch Wolframtrioxid konnte die Verbindung in großen Mengen hergestellt werden. Im Folgenden soll ein Ansatz, aus dem Einkristalle vermessen, an dem IR-Messungen und optische Messungen durchgeführt wurden, stellvertretend für alle ähnlichen Ansätze näher beschrieben werden.

In einen Wolframtiegel wurden 51,5 mg  $B(NH)_x(NH_2)_y$ , 384,6 mg Ba und 438,4 mg  $BaCO_3$  eingewogen und innig vermischt und in den Reaktionsraum des Hochfrequenzofens eingebracht. Unter reiner  $N_2$ -Atmosphäre wurde innerhalb von 30 min eine Temperatur von 750 °C erreicht (Heizrate: 24,33 °C/min) und 30 min gehalten. Anschließend wurde innerhalb 30 min auf 1350 °C aufgeheizt (20 °C/min), 30 min gehalten und in einem Zeitraum von 64 h langsam auf 200 °C abgekühlt. Danach wurde der Ofen abgeschaltet und der Tiegel somit abgeschreckt. Als Reaktionsprodukt entsteht  $Ba_{12}(BO_3)_6(WO_6)_{1/4}(CN_2)O_{1/4}$ .

$Ba_{12}(BO_3)_6(WO_6)_{1/4}(CN_2)O_{1/4}$  entsteht bei dieser Reaktion meist neben  $Ba(CN)_2$  in großer Ausbeute in Form violetter Kristalle, die als Schmelzkuchen ausgebreitet bis zur Tiegelwand auf dem Tiegelboden fest gebacken waren. Um Fremdphasen ausschließen zu können wurden Röntgenpulvermessungen durchgeführt und in Abbildung 5.2.1. dargestellt.  $Ba_{12}(BO_3)_6(WO_6)_{1/4}(CN_2)O_{1/4}$  erleidet unter normaler Luftfeuchtigkeit Hydrolyse und muss deshalb unter trockener Schutzgasatmosphäre gehandhabt und aufbewahrt werden.



**Abbildung 5.2.1:** Röntgenpulveraufnahme von  $Ba_{12}(BO_3)_6(WO_6)_{1/4}(CN_2)O_{1/4}$  (gemessen mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung) mit Simulation, berechnet aus den Einkristalldaten.



*Kristallstrukturanalyse von  $Ba_{12}(BO_3)_6(WO_6)_{1/4}(CN_2)O_{1/4}$*

Ein geeigneter  $Ba_{12}(BO_3)_6(WO_6)_{1/4}(CN_2)O_{1/4}$  Kristall konnte unter einem Polarisationsmikroskop isoliert und auf einem Kappa-CCD-Flächendetektor-Diffraktometer mit Drehanode (Fa. Nonius, Karlsruhe) vermessen werden. Aus den beobachteten Bedingungen für das systematische Auftreten von Beugungsreflexen ( $h+k+l = 2n$ ,  $hk0$  mit  $h+k = 2n$ ,  $0kl$  mit  $k, l = 2n$ ,  $hhl$  mit  $l = 2n$ ,  $00l$  mit  $l = 2n$ ,  $0k0$  mit  $k = 2n$ ) ergab sich die Raumgruppe  $I4/mcm$  (Nr. 140).

Insgesamt wurden 15144 Reflexintensitäten vermessen. Von den 869 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden 728 als beobachtet eingestuft ( $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$ ,  $R_{int} = 0,0951$ ). Alle wichtigen Daten können aus Tabelle 5.2-1 entnommen werden. Die Lage der Ba-Atome konnte durch Direkte Methoden bestimmt werden; die Lagen der übrigen B- und O-Atome konnten nachfolgend durch Differenz-Fourier-Synthesen gefunden und verfeinert werden. Die abschließende Verfeinerung des Strukturmodells teilweise unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter konvergierte zu  $R1 = 0,0346$  und  $wR2 = 0,0800$ . Die Orts- und isotrope Auslenkungsparameter von O6 und N2 konnten nicht frei verfeinert werden, da die Unterbesetzung so stark war, dass mindestens ein Temperaturfaktor immer negativ wurde und die Ortsparameter sich so veränderten, dass die beiden Atome die gleichen Koordinaten hatten.

Die verfeinerten Ortsparameter werden in Tabelle 5.2-2, anisotrope Auslenkungsparameter in Tabelle 5.2-3 und interatomare Abstände und Winkel in Tabelle 5.2-4 aufgeführt.

**Tabelle 5.2-1:** Parameter der Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6(\text{WO}_6)_{1/4}(\text{CN}_2)\text{O}_{11/4}$ .

Formel	$\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6(\text{WO}_6)_{1/4}(\text{CN}_2)\text{O}_{11/4}$
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	2129,499
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	<i>I4/mcm</i> (Nr. 140)
Diffraktometer	Nonius Kappa-CCD-Flächendetektor-Diffraktometer
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0,10 \times 0,09 \times 0,06$
Strahlung $\lambda$ / pm	71,073 (Mo- $k\alpha$ )
Messtemperatur $T$ / K	293(2)
Gitterparameter / pm	$a = 1356,6(2)$ , $c = 1488,4(3)$
Elementarzellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	2739,1(8)
Zahl der Formeleinheiten $Z$	4
Röntgenographische Dichte $\rho$ / $\text{g cm}^{-3}$	5,164
$F(000)$	3520
Absorptionskoeffizient $\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	18,066
Messbereich	$3,46^\circ \leq \theta \leq 27,50^\circ$
Indexbereich	$h = -16 \rightarrow 17$ $k = -17 \rightarrow 17$ $l = -19 \rightarrow 19$
gemessene Reflexintensitäten	15144
symmetrieunabhängige Reflexe	869
davon beobachtete Reflexe	728 mit $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Extinktion
Absorptionskorrektur	Numerisch (Basis: $\omega$ -Scans), $R_{\text{int}} = 0,0951$ , $R_\sigma = 0,0293$
Min. / max. Transmissionsfaktor	0,3390/ 0,5858
Extinktionskoeffizient $\chi$	0,0008(2)
Zahl der verfeinerten Parameter	64
Min. / max. Restelektronendichte / $\text{e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$	2,67/ -2,16
GooF	1,044
$R$ -Werte (alle Daten)	$R1 = 0,0345$ , $wR2 = 0,0756$
Und Wichtungsschema	$W = 1/[\sigma^2 F_o^2 + (0,0316P)^2 + 113,097P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

**Tabelle 5.2-2:** Ortsparameter und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$ , ( $U_{\text{eq}} \equiv 1/3 \sum_i U_{ii}$ ;  $U_{ij}$  orthogonalisierte anisotrope Auslenkungsparameter), Standardabweichungen in Klammern.

Atom	f.o.f.	x	y	Z	$U_{\text{eq}} / (10^{-2} \text{ pm})^2$
Ba1	1	$\frac{1}{2}$	0	0,36696(6)	0,0221(3)
Ba2	1	0,29755(4)	0,42889(4)	0,36570(3)	0,0203(2)
Ba3	1	0,32647(6)	0,17353(6)	$\frac{1}{2}$	0,0320(3)
O1	1	0,3523(6)	-0,0231(6)	$\frac{1}{2}$	0,019 (2)
O2	1	0,3772(5)	-0,1228(5)	0,2898(6)	0,026(2)
O3	1	0,2430(6)	0,6172(5)	0,3291(5)	0,034(2)
O4	1	0,1939(6)	0,3061(6)	$\frac{1}{2}$	0,022(3)
B1	1	0,378(1)	-0,122(1)	$\frac{1}{2}$	0,019(4)
B2	1	0,3388(7)	0,1612(7)	0,2907(8)	0,019(3)
W1	0,25	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,042(1)
C1	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,011(4)
O5	0,55	0,442(1)	0,387(1)	$\frac{1}{2}$	0,028(4)
O6	0,18	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0,3850	0,038
N1	0,25	0,454(3)	0,412(3)	$\frac{1}{4}$	0,07(2)
N2	0,07	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,3400	0,029

**Tabelle 5.2-3:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $(10^{-2} \text{ pm})^2$ . Der "anisotrope" Auslenkungsparameter hat die Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{13}hla^*c^*)]$ .

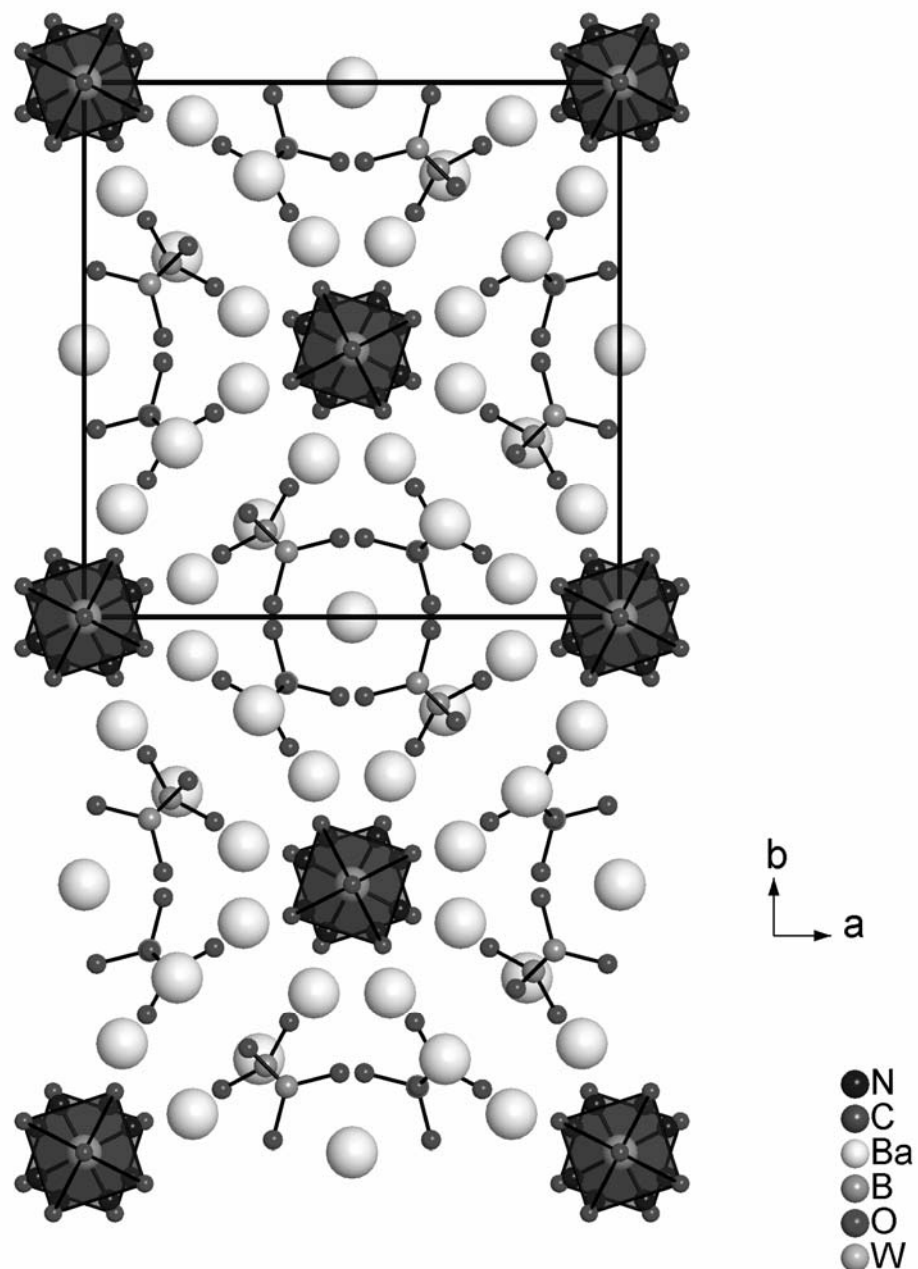
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ba1	0,0267(4)	0,0267(4)	0,0130(4)	0	0	-0,0070(5)
Ba2	0,0233(3)	0,0231(3)	0,0145(3)	-0,0004(2)	-0,0007(2)	0,0038(2)
Ba3	0,0426(5)	0,0426(5)	0,0110(5)	0	0	0,0278(6)
O1	0,022(5)	0,018(4)	0,017(4)	0	0	-0,003(3)
O2	0,031(3)	0,031(3)	0,017(4)	-0,007(3)	-0,007(3)	-0,011(4)
O3	0,040(4)	0,030(4)	0,034(4)	-0,004(3)	-0,0016(3)	0,001(3)
O4	0,023(4)	0,023(4)	0,020(6)	0	0	0,011(5)
B1	0,027(6)	0,027(6)	0,004(7)	0	0	-0,002(8)
B2	0,025(4)	0,025(4)	0,007(5)	-0,001(3)	0,001(3)	0,010(6)
W1	0,019 (2)	0,019(2)	0,089(4)	0	0	0
C1	0,011(6)	0,011(6)	0,009(9)	0	0	0

**Tabelle 5.2-4:** Ausgewählte interatomare Abstände / pm und Winkel / ° in  $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6(\text{WO}_6)_{1/4}(\text{CN}_2)\text{O}_{11/4}$ , (Standardabweichungen in Klammern).

Ba1-O1	283,4(6)	Ba3-O1	269,1(8)		
Ba1-O2	262,1(8)	Ba3-O3	281,8(8)	O1-B1-O1	119(2)
Ba1-O2	331,6(9)	Ba3-O4	255(1)	O4-B1-O1	120,6(8)
		Ba3-O5	330(2)		
Ba2-O1	292,5(6)			O2-B2-O3	119,2(6)
Ba2-O2	271,8(6)	B1-O1	139(1)	O3-B2-O3	122(1)
Ba2-O3	271,4(7)	B1-O4	137(2)		
Ba2-O3	282,7(7)			O5-W1-O5	90,000(3)
Ba2-O4	295,8(1)	B2-O2	141(2)	O5-W1-O5	180,000(3)
Ba2-O5	286(1)	B2-O3	138,3(9)	O5-W1-O6	90,000(3)
Ba2-O5	292(1)			O6-W1-O6	180
Ba2-O6	292,50(7)	W1-O5	172(2)		
Ba2-N1	235(3)	W1-O6	171,16(3)	N1-C1-N1	180(3)
Ba2-N1	274(3)			N2-C1-N2	180
Ba2-N1	282(4)	C1-N1	134(4)		
Ba2-N2	293,59(7)	C1-N2	133,95(3)		

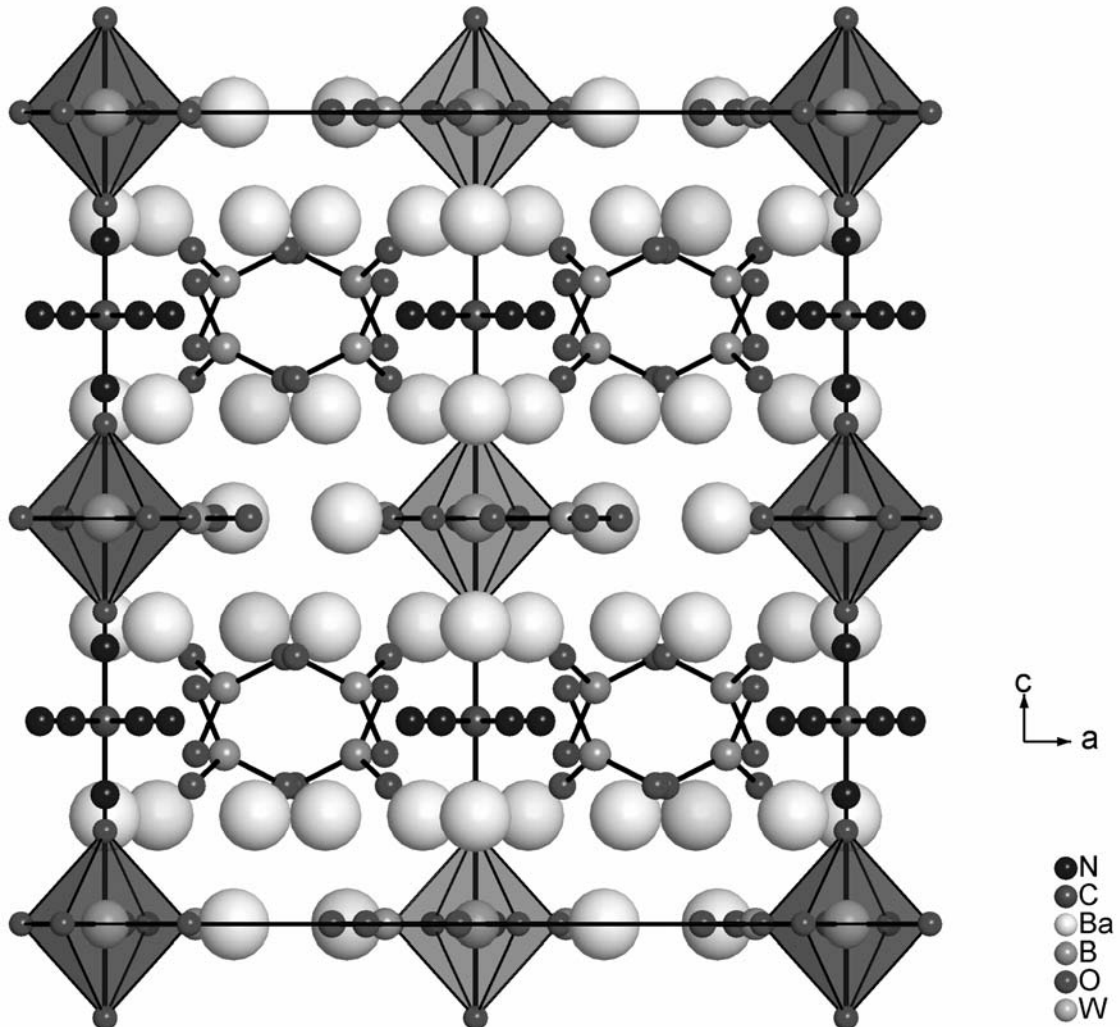
*Beschreibung der Kristallstruktur von  $Ba_{12}(BO_3)_6(WO_6)_{1/4}(CN_2)O_{11/4}$*

Im Kristall ist  $Ba_{12}(BO_3)_6(WO_6)_{1/4}(CN_2)O_{11/4}$  aufgebaut aus isolierten trigonal planaren  $(BO_3)^{3-}$ -Einheiten, die abwechselnd in der [110] Ebene und senkrecht dazu angeordnet sind. Im Zentrum der Struktur befindet sich eine Art Kanal, in dem sich eine isolierte fehlgeordnete  $WO_6^{6-}$ -Oktaeder (Abb. 5.2.2 und 5.2.3) und ebenfalls fehlgeordnete  $CN_2^{2-}$ -Ionen befinden. Diese isolierten unterbesetzten  $WO_6^{6-}$ -Oktaeder sind wohl auch für die starke Färbung der Verbindung verantwortlich, da reine Erdalkali-oxoborate farblos bis leicht gelblich gefärbt sein sollten.



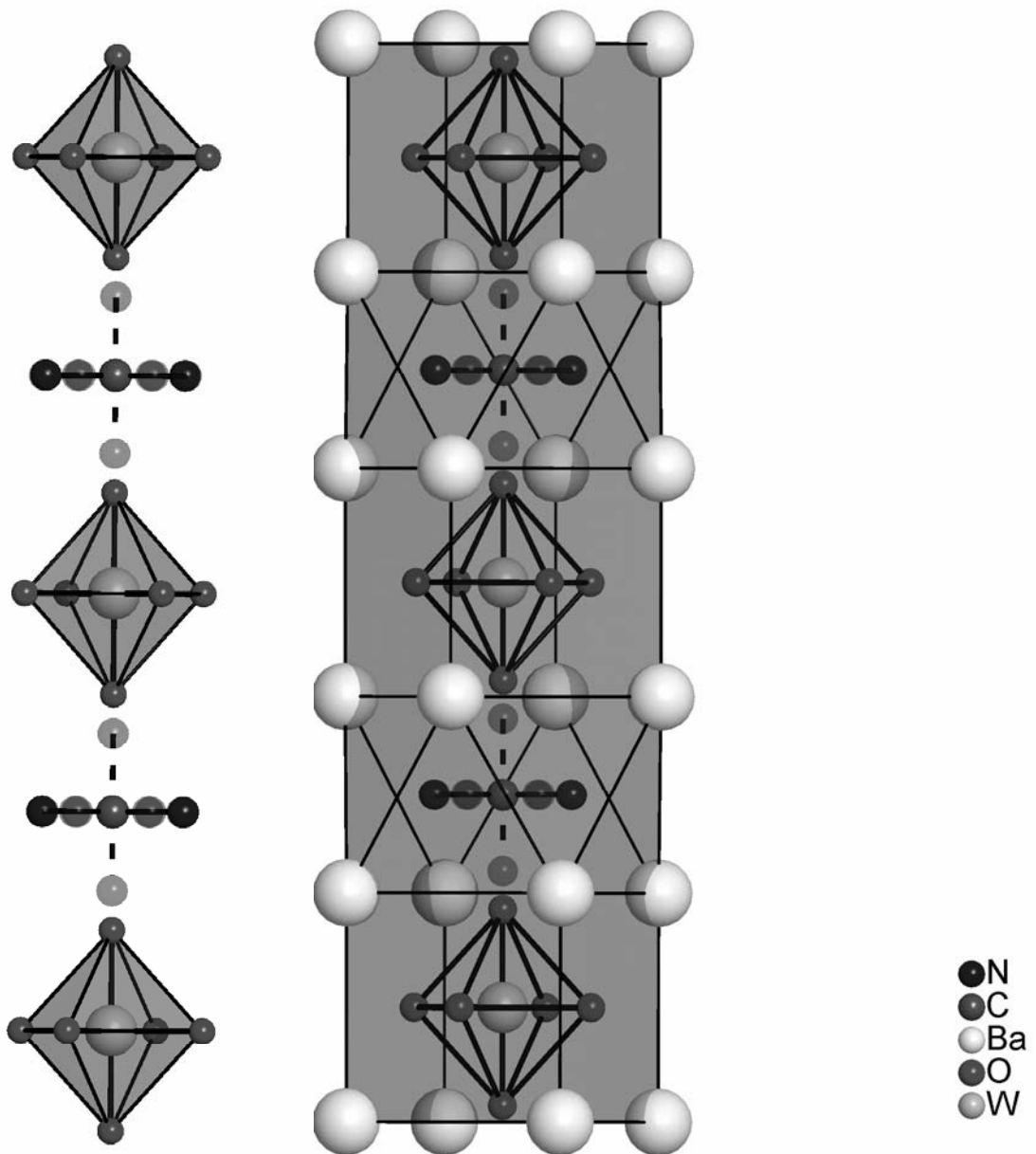
**Abbildung 5.2.2:** Kristallstruktur von  $Ba_{12}(BO_3)_6(WO_6)_{1/4}(CN_2)O_{11/4}$ .

Anhand der Koordinaten-Liste ist leicht zu erkennen, dass die Menge der  $\text{WO}_6^{6-}$ -Oktaeder so gering ist, dass man es eigentlich nur mit einer Wolframdotierung zu tun hat.



**Abbildung 5.2.3:** Kristallstruktur von  $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6(\text{WO}_6)_{1/4}(\text{CN}_2)\text{O}_{1.5}$ .

Der Kanal ist umgeben mit Ba-Atomen. Diese formen abwechselnd quadratische Prismen und Antiprismen um die  $\text{WO}_6$ -Oktaeder und  $\text{CN}_2$ -Gruppen (Abb. 5.2.4). Die  $\text{CN}_2$ -Gruppen können 5 verschiedene Stellungen im Kanal annehmen, vier in der äquatorialen Ebene und eine senkrecht dazu entlang (001). Nachdem die  $\text{WO}_6$ -Gruppen auch nicht immer vorhanden sind, kann immer dann, wenn gerade kein Oktaeder da ist die  $\text{CN}_2$ -Einheit senkrecht stehen. Sonst nimmt sie eine der äquatorialen Stellungen ein.

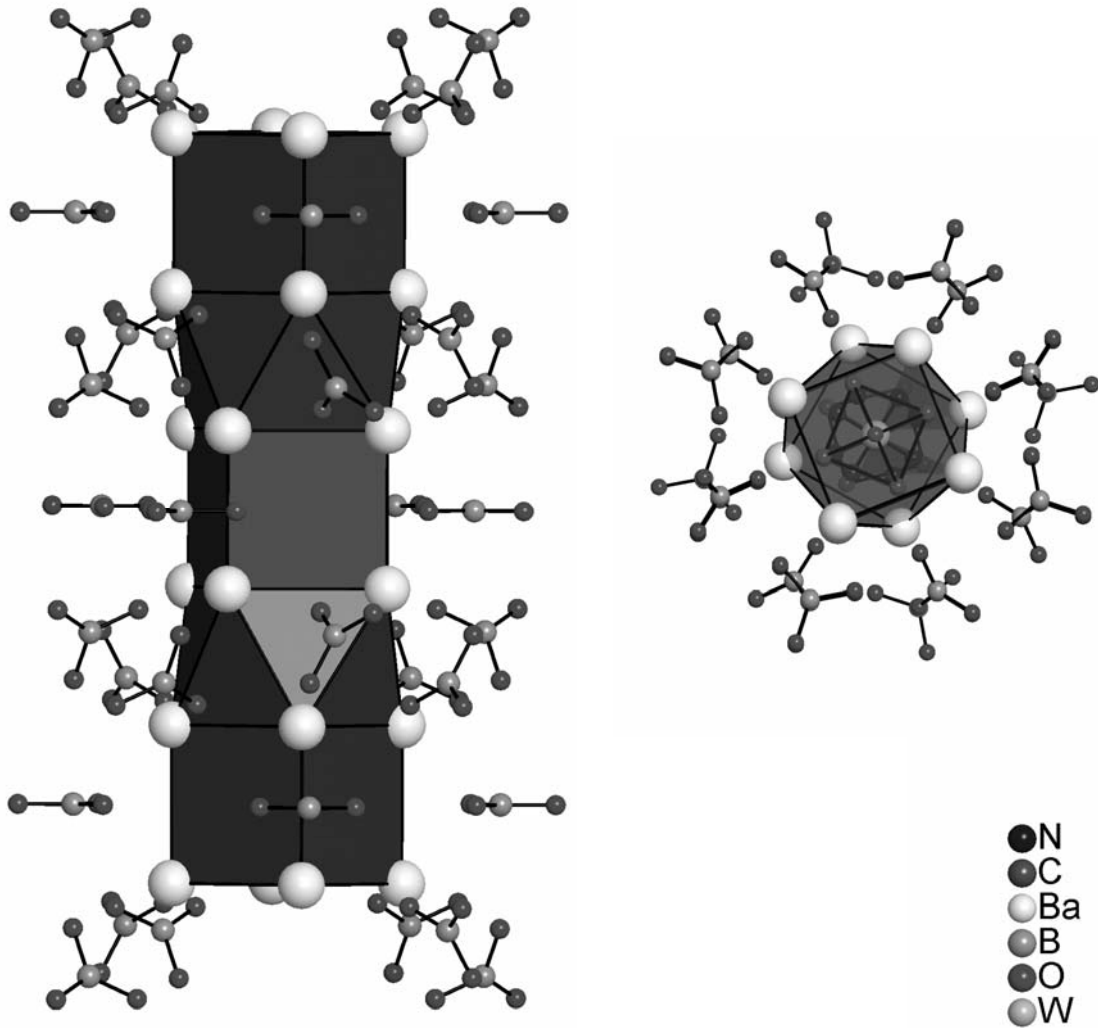


**Abbildung 5.2.4:**  $\text{WO}_6$  und  $\text{CN}_2$  „Kette“ mit und ohne  $\text{Ba}^{2+}$ -Umgebung, Blick entlang  $[010]$ .

Um diese von  $\text{Ba}^{2+}$ -Polyedern umgebenen Ketten ordnen sich die  $\text{BO}_3^{3-}$ -Gruppen so an, dass die Gruppe  $\text{B}(1)\text{O}_3$  parallel zu den äquatorialen O-Atomen (O5) um das quadratische Ba-Prisma liegen. Zwei der drei O-Atome (O1 und O2) liegen über zwei Flächen des Prismas.



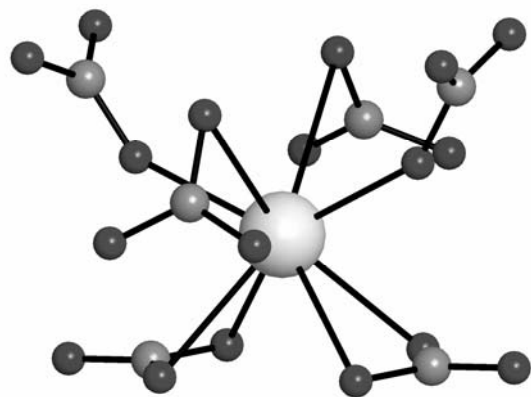
Die andere  $B(2)O_3$ -Gruppe koordiniert so um das Ba-Antiprisma, das die  $CN_2$ -Gruppe umgibt, dass sich über jeder Seitenfläche des Antiprismas eine  $BO_3$ -Einheit befindet, die mit einem der drei O-Atome in Richtung zu dem Antiprisma zeigt (Abb. 5.2.5).



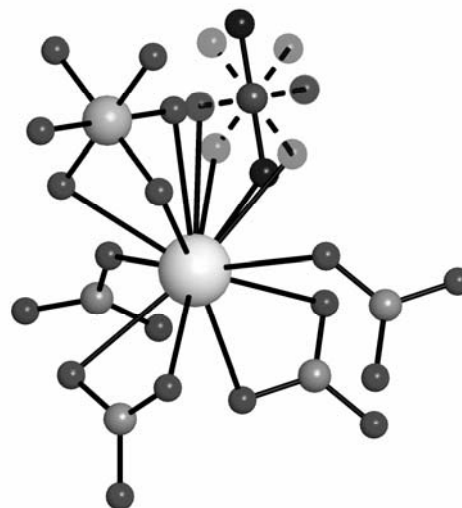
**Abbildung 5.2.5:** Koordination der Ba-Polyeder durch  $BO_3^{3-}$ -Gruppen, Blickrichtung entlang [010] bzw. [001].

Die unterschiedliche Umgebung der  $Ba^{2+}$ -Polyeder mit  $BO_3^{3-}$ -Einheiten spiegelt sich auch in der unterschiedlichen Koordination der  $BO_3^{3-}$ -Gruppen durch  $Ba^{2+}$  wieder.

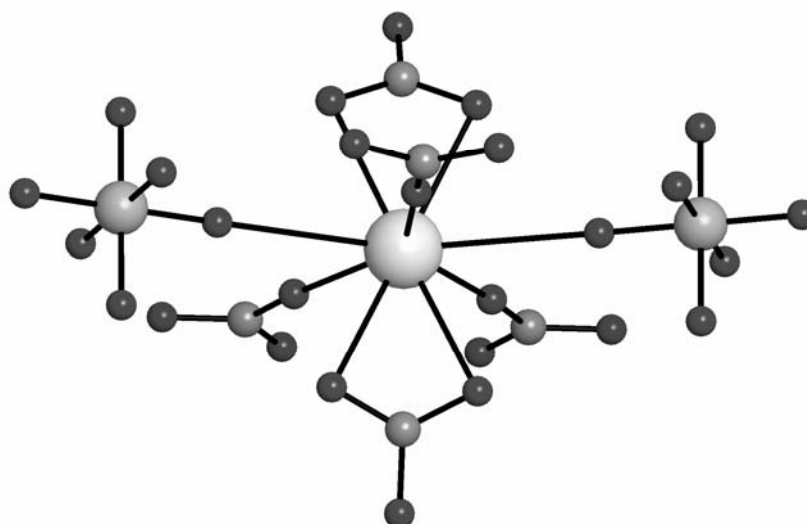




Ba1



Ba2



Ba3

**Abbildung 5.2.7:** Koordination der Ba<sup>2+</sup>-Ionen durch O und N.

*Optische Messungen an  $Ba_{12}(BO_3)_6(WO_6)_{1/4}(CN_2)O_{1/4}$*

Schon bei der Betrachtung der Kristalle von  $Ba_{12}(BO_3)_6(WO_6)_{1/4}(CN_2)O_{1/4}$  durch polarisiertes Licht viel nicht nur die ungewöhnlich starke violette Färbung auf, sondern auch, dass sich die Farbe je nach Stellung des Polarisationsfilters veränderte.

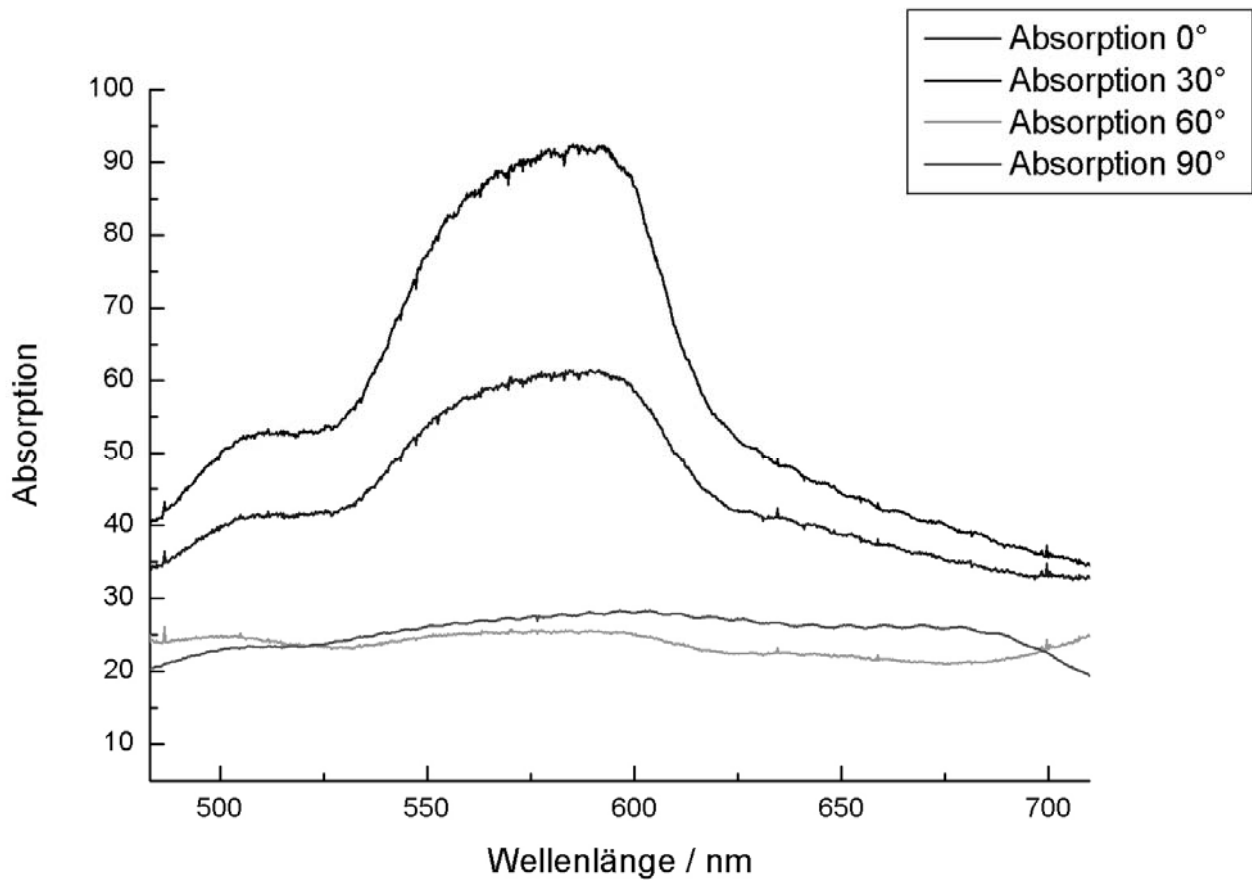
Farbänderungen dieser Art hervorgerufen durch Absorption nennt man Pleochroismus. Wenn Kristalle Licht absorbieren, dann ändern sich die Lagen und die Intensitäten der Absorptionsbanden mit der Schwingungsrichtung des Lichts. Also zeigen die Kristalle, die Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich haben Farben, die davon abhängig sind.

Alle farbigen, optisch anisotropen Kristalle sollten in polarisiertem Licht Farben zeigen, die sich mit der Drehung des Polarisators ändern [70, 71]. In allen wirteligen Kristallsystemen [72] – tetragonal, hexagonal und trigonal – tritt Dichroismus auf. Er entsteht dadurch, dass in diesen optisch einachsigen Systemen die Ausbreitungsgeschwindigkeit des ordentlich und des außerordentlichen Strahls unterschiedlich ist. Bei besonders ausgeprägtem Dichroismus können die entsprechenden Kristalle als billige Polarisationsfilter verwendet werden. Ein Beispiel hierfür ist der Herapathit (Periodid des Chininsulfats), das in Form dünner Kristallplättchen oder dünner Folien aus Nitrozellulose mit orientiert eingelagerten Herapathitnadelchen als Polarisationsfilter verwendet wird [72]. Andere natürliche Minerale, die starken Dichroismus aufweisen sind Turmalin ( $NaFe_3Al_6[(BO_3)_3(Si_6O_{18})(OH)_4]$  [73]) und Cordierit ( $Mg_2Al_3(AlSi_5O_{18})$  [74]).

Unabhängig von diesen Betrachtungen muss die Anordnung der wohl generell für die Färbung verantwortlichen Ionen berücksichtigt werden. Hier bilden sich Ketten entlang der optischen Achse des Kristalls. Somit ist die Absorption entlang dieser Achse größer, als senkrecht dazu.

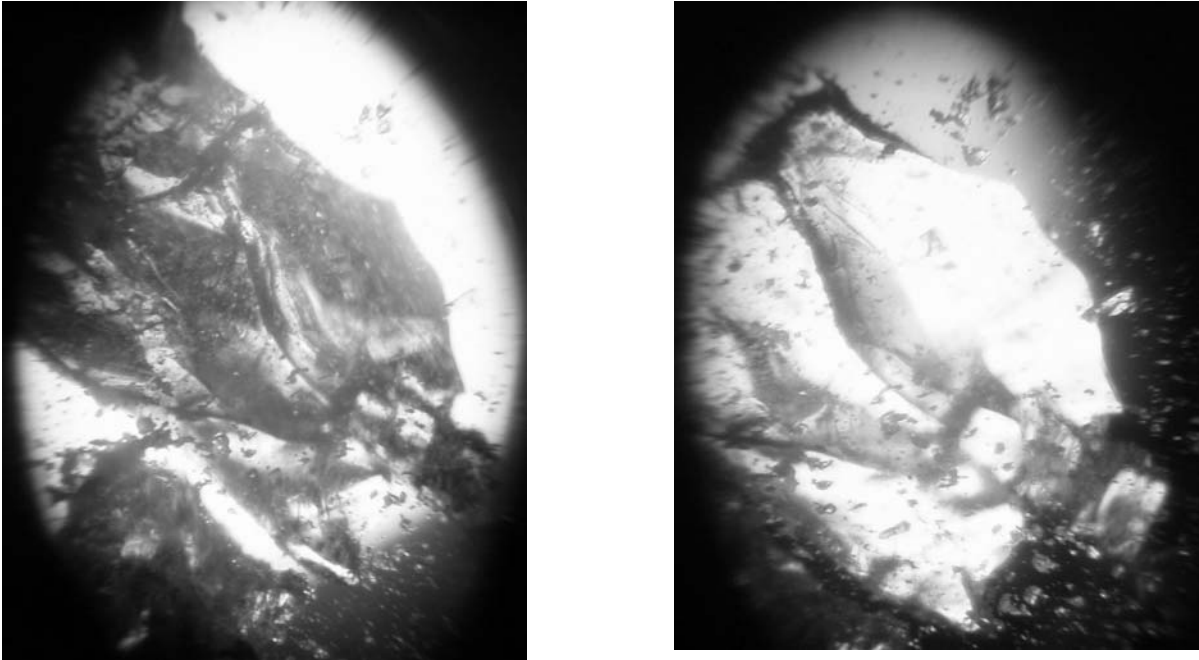
Die Messungen des linearen Dichroismus an den Mikrokristalliten von  $Ba_{12}(BO_3)_6(WO_6)_{1/4}(CN_2)O_{1/4}$  wurden mittels eines hohen numerischen Apertur Objektivs (100x Öl-Immersion, NA 1.4) auf einem invertierten Mikroskop (Zeiss axiovert 200), das mit einem Spektrometer und CCD Kamera (Acton Research SP-150 und Pixel Vision Spectravideo) ausgerüstet war. Die Kristallite wurden mit dem Licht einer Standard-Halogenlampe, welches einen Glen-Taylor-Polarisator durchlaufen ist, beleuchtet.

In Abbildung 5.2.8 sind die gemessenen Absorptionsspektren abhängig vom Drehwinkel des Polarisators aufgetragen.



**Abbildung 5.2.8:** Gemessene Absorptionsspektren von  $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6(\text{WO}_6)_{1/4}(\text{CN}_2)\text{O}_{1\frac{1}{4}}$ .

Deutlich ist zu erkennen, dass die Farbänderungen ihre jeweiligen Maxima nach einer Drehung des Polarisators um  $90^\circ$  aufweist. Die zwei unterschiedlichen Farben sind dunkles violett, das sich durch die Absorption von gelb und grün ergibt. Dreht man den Polarisator um  $90^\circ$ , so ist der Kristall farblos und weist im sichtbaren Bereich des Lichts keine Absorption mehr auf (Abb. 5.2.9).



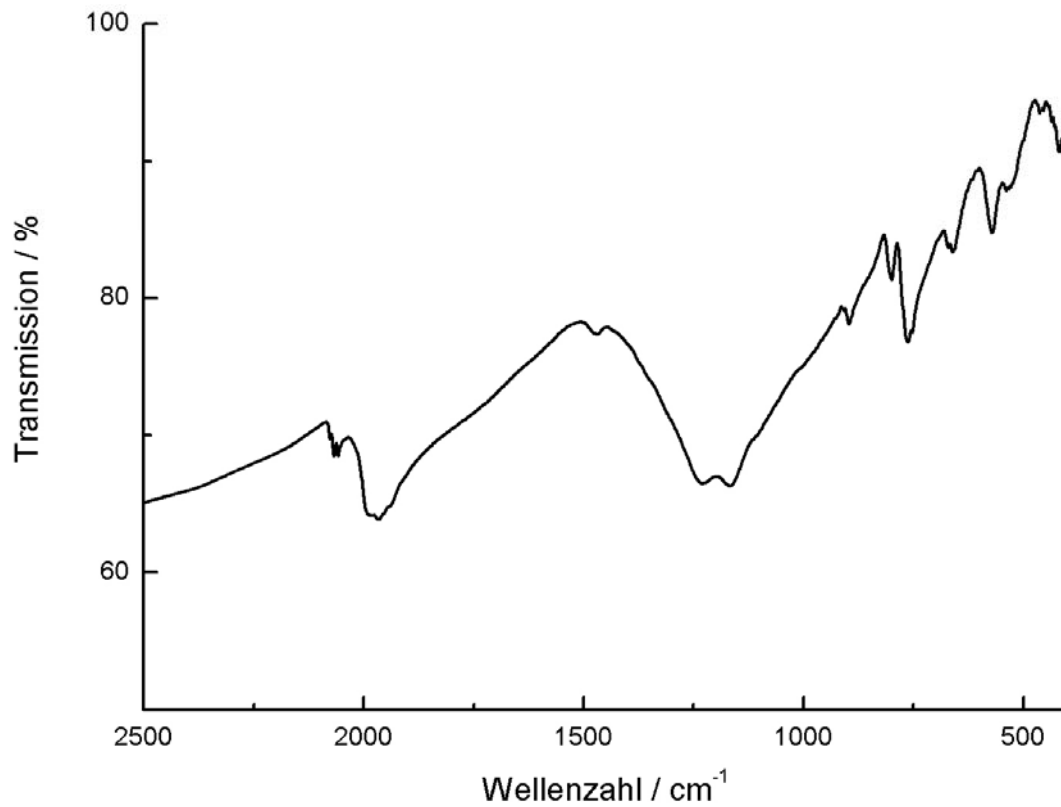
**Abbildung 5.2.9:** Photos von  $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6(\text{WO}_6)_4(\text{CN}_2)\text{O}_{1\frac{1}{4}}$ , aufgenommen während der Messung des linearen Dichroismus. Links: Stellung des Polarisators  $0^\circ$ , rechts: Stellung des Polarisators  $90^\circ$ .

#### *Spektroskopische Untersuchungen an $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6(\text{WO}_6)_4(\text{CN}_2)\text{O}_{1\frac{1}{4}}$*

Es wurden schwingungsspektroskopische Messungen zum Nachweis der  $\text{CN}_2^{2-}$ -Gruppe durchgeführt. Deutlich kann man im Infrarotspektrum eine breite Bande zwischen  $2000$  und  $1960\text{ cm}^{-1}$  erkennen (Abb. 5.2.10). Hier ist das  $\text{CN}_2$ -Signal zu erwarten [24]. Kleine Banden im Bereich oberhalb von  $2000\text{ cm}^{-1}$  lassen auf geringfügige Verunreinigungen mit  $\text{CN}^-$  schließen.

Des Weiteren sind starke Banden im Bereich zwischen  $1250$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$  sichtbar. Diese lassen sich den  $\text{BO}_3$ -Gruppen zuordnen [75]. Ab  $1000$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$  wechseln sich die Banden der  $\text{WO}_6$ -Gruppe [76] mit denen der  $\text{BO}_3$ -Gruppe ab.

Eine Zusammenfassung der Schwingungsbanden in  $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6(\text{WO}_6)_4(\text{CN}_2)\text{O}_{1\frac{1}{4}}$  gibt Tabelle 5.2-4.



**Abbildung 5.2.10:** Infrarotspektrum von  $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6(\text{WO}_6)_{1/4}(\text{CN}_2)\text{O}_{1/4}$ .

**Tabelle 5.2-5:** Zuordnung der in  $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6(\text{WO}_6)_{1/4}(\text{CN}_2)\text{O}_{1/4}$  beobachteten Schwingungsfrequenzen.

Bandenlage $\bar{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
1966	$\text{CN}_2^{2-}$
1231	$\nu(\text{BO}_3)$
1166	$\nu(\text{BO}_3)$
897	$\text{WO}_6$
799	$\nu(\text{BO}_3)$
762	$\nu(\text{BO}_3)$
660	$\nu(\text{BO}_3)$
571	$\text{WO}_6$

### 5.2.2 $\text{Ba}_{14}(\text{BO}_3)_2(\text{BNO}_2)_4(\text{WO}_4)_2\text{O}$

Die Verbindung  $\text{Ba}_{14}(\text{BO}_3)_2(\text{BNO}_2)_4(\text{WO}_4)_2\text{O}$  stellt die einzige Verbindung mit  $(\text{BNO}_2)$  Gruppen dar, die bisher zwar für möglich gehalten wurde, aber nicht realisiert werden konnte. Die türkisblauen Kristalle entstanden als geringe Nebenphase in einem Ansatz, der hauptsächlich  $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6(\text{WO}_6)_{1/4}(\text{CN}_2)\text{O}_{1/4}$  enthielt. Im aufgenommenen Pulverdiffraktogramm ist von  $\text{Ba}_{14}(\text{BO}_3)_2(\text{BNO}_2)_4(\text{WO}_4)_2\text{O}$  nichts zu sehen. Bisher konnte diese Phase nicht reproduziert werden.

Für die Synthese wurden in einen Wolframtiegel 50,0 mg BN, 400,0 mg Ba, 398,3 mg  $\text{BaCO}_3$  und 42,2 mg W in Form von W-Blech eingewogen, innig vermengt und in den Reaktionsraum des Hochfrequenzofens eingebracht. Unter reiner  $\text{N}_2$ -Atmosphäre wurde innerhalb von 30 min eine Temperatur von 750 °C erreicht (Heizrate: 24,33 °C/min) und 30 min gehalten. Anschließend wurde innerhalb 30 min. auf 1450 °C aufgeheizt (23,33 °C/min), 30 min gehalten und in einem Zeitraum von 5 min schnell auf 200 °C abgekühlt. Danach wurde die gesamte Prozedur startend von 200°C wiederholt. Beim zweiten Mal wurde allerdings in 60 h von 1750 auf 200°C abgekühlt. Danach wurde der Ofen abgeschaltet und der Tiegel somit abgeschreckt. Als Reaktionsprodukt entsteht  $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6(\text{WO}_6)_{1/4}(\text{CN}_2)\text{O}_{1/4}$  mit  $\text{Ba}_{14}(\text{BO}_3)_2(\text{BNO}_2)_4(\text{WO}_4)_2\text{O}$  als geringer Nebenphase.

Die Reaktionsprozedur wurde so gewählt, dass derselbe Ansatz das Temperaturprogramm zweimal durchlief, weil bei früheren Versuchen durch Ausfälle des Kühlwassers die Abkühlphase unterbrochen wurde und nach einem zweiten Starten desselben Ansatzes sehr gute Kristalle erhalten wurden.

$\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6(\text{WO}_6)_{1/4}(\text{CN}_2)\text{O}_{1/4}$  und  $\text{Ba}_{14}(\text{BO}_3)_2(\text{BNO}_2)_4(\text{WO}_4)_2\text{O}$  entstehen bei dieser Reaktion meist neben  $\text{Ba}(\text{CN})_2$  als Schmelzkuchen, der bis zur Tiegelwand ausgebreitet und auf dem Tiegelboden fest gebacken war.  $\text{Ba}_{14}(\text{BO}_3)_2(\text{BNO}_2)_4(\text{WO}_4)_2\text{O}$  erleidet unter normaler Luftfeuchtigkeit Hydrolyse und muss deshalb unter trockener Schutzgasatmosphäre gehandhabt und aufbewahrt werden.



*Kristallstrukturanalyse von  $Ba_{14}(BO_3)_2(BNO_2)_4(WO_4)_2O$*

Ein geeigneter  $Ba_{14}(BO_3)_2(BNO_2)_4(WO_4)_2O$ -Kristall konnte unter einem Polarisationsmikroskop isoliert und auf einem Kappa-CCD-Flächendetektor-Diffraktometer mit Drehanode (Fa. Nonius, Karlsruhe) vermessen werden. Aus den beobachteten Bedingungen für das systematische Auftreten von Beugungsreflexen ( $h0l$  mit  $h = 2n$ ,  $0kl$  mit  $kl = 2n$ ) ergab sich die Raumgruppe *Pbam* (Nr. 55).

Insgesamt wurden 24574 Reflexintensitäten vermessen. Von den 2120 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden 1981 als beobachtet eingestuft ( $I > 2\sigma I$ ,  $R_{int} = 0,0453$ ). Alle wichtigen Daten können aus Tabelle 5.2-6 entnommen werden. Die Lage der W- und Ba-Atome konnte durch Direkte Methoden bestimmt werden; die Lagen der übrigen B-, N- und O-Atome konnten nachfolgend durch Differenz-Fourier-Synthesen gefunden und verfeinert werden. Die abschließende Verfeinerung des Strukturmodells teilweise unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter konvergierte zu  $R1 = 0,0409$  und  $wR2 = 0,1140$ . Die Auslenkungsparameter von O8 konnten nicht frei verfeinert werden, da die Unterbesetzung so stark war, dass mindestens ein Temperaturfaktor immer negativ wurde.

Die verfeinerten Ortsparameter werden in Tabelle 5.2-7, anisotrope Auslenkungsparameter in Tabelle 5.2-8 und interatomare Abstände und Winkel in Tabelle 5.2-9 aufgeführt.

**Tabelle 5.2-6:** Kristallographische Daten von  $\text{Ba}_{14}(\text{BO}_3)_2(\text{BNO}_2)_4(\text{WO}_4)_2\text{O}$ 

Formel	$\text{Ba}_{14}(\text{BO}_3)_2(\text{BNO}_2)_4(\text{WO}_4)_2\text{O}$
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	2779,13
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbam</i> (Nr. 55)
Diffraktometer	Nonius Kappa-CCD-Flächendetektor-Diffraktometer
Kristallgröße, -farbe, -form	$0,05 \times 0,05 \times 0,05 \text{ mm}^3$ , türkis Quader
Strahlung	Mo- $\text{K}_\alpha$ ( $\lambda = 71,073 \text{ pm}$ ),
Meßtemperatur <i>T</i>	293(2) K
Gitterparameter / pm	$a = 2074,3(4)$ , $b = 762,8(2)$ , $c = 1110,9(2)$
Elementarzellvolumen <i>V</i>	$1757,6(6) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	2
Röntgenogr. Dichte $\rho_{\text{rö}}$	$5,365 \text{ g/cm}^3$
<i>F</i> (000)	2408
Absorptionskoeffizient $\mu$	$21,99 \text{ mm}^{-1}$
Messbereich, hkl	$3,32^\circ \leq \theta \leq 27,49^\circ$ ; $-26 \leq h \leq 26$ $-9 \leq k \leq 9$ $-14 \leq l \leq 14$
gemessene Reflexintensitäten	24574
symmetrieunabhängige Reflexe	2120
davon beobachtete Reflexe	1981 mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Extinktion
Absorptionskorrektur	Numerisch (Basis: $\omega$ -Scans), $R_{\text{int}} = 0,0453$ , $R_\sigma = 0,0208$
Min. / Max. Transmissionsfaktor	0,0867 / 0,3417
Extinktionskoeffizient $\chi$	0,00012(8)
Verfeinerte Parameter	126, keine Restraints
Restel.dichte max/min	$3,75 / -4,44$ in $e^-$ ( $10^6 \text{ pm}^3$ )
Goof	1,075
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0,0409$ , $wR2 = 0,1140$
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2 F_o^2 + (0,0556P)^2 + 77,6356P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

**Tabelle 5.2-7:** Ortsparameter und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$ , ( $U_{\text{eq}} \equiv 1/3 \sum_i U_{ii}$ ;  $U_{ij}$  anisotrope Auslenkungsparameter), Standardabweichungen in Klammern.

Atom	f. o. f.	x	y	z	$U_{\text{eq}} / (10^{-2} \text{ pm})^2$
W1	1	0,08226(3)	0,71554(8)	$\frac{1}{2}$	0,0219(2)
Ba1	1	0,08171(4)	0,1411 (1)	$\frac{1}{2}$	0,0202(2)
Ba2	1	0,22418(4)	0,4771(1)	$\frac{1}{2}$	0,0200(2)
Ba3	1	0,12960(5)	0,3634(2)	0	0,0295(3)
Ba4	1	0	0	0,18312(8)	0,0221(2)
Ba5	1	0	$\frac{1}{2}$	0,2655(1)	0,0384(3)
Ba6	1	0,17836(5)	0,8074(2)	0,23038(9)	0,0498(3)
O1	1	0,1648(6)	0,7955(19)	$\frac{1}{2}$	0,045(4)
O2	1	0,0403(5)	0,804(1)	0,3694(9)	0,043(2)
O3	1	0,0852(6)	0,477(2)	$\frac{1}{2}$	0,037(3)
O4	1	0,0816(5)	0,668(2)	0,1085(9)	0,045(3)
O5	1	0,0113(6)	0,238(2)	0	0,043(4)
O6	1	0,2978(5)	0,677(2)	0,651(1)	0,048(3)
O7	1	0,1053(5)	0,200(2)	0,231(1)	0,051(3)
O8	0,5	0,235(2)	1,078(6)	0	0,07(1)
N1	1	0,3130(7)	0,924(2)	0,767(1)	0,047(3)
B1	1	0,0508(9)	0,702(3)	0	0,022(3)
B2	1	0,3382(8)	0,743(3)	0,726(1)	0,040(4)

**Tabelle 5.2-8:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $(10^{-2} \text{ pm})^2$ . Der "anisotrope" Auslenkungsparameter hat die Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{13}hla^*c^*)]$ .

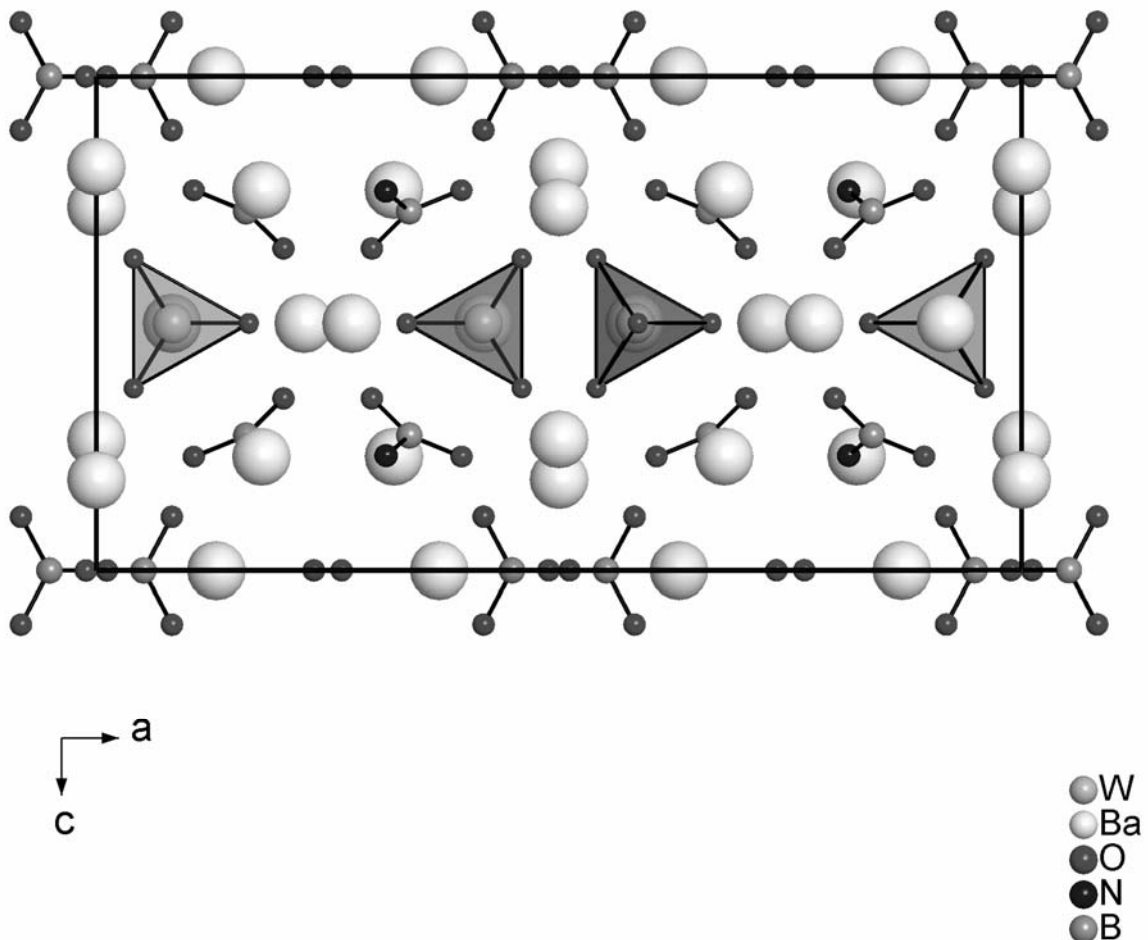
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W1	0,0173(3)	0,0185(3)	0,0300(4)	0	0	0,0000(2)
Ba1	0,0205(4)	0,0173(5)	0,0227(5)	0	0	-0,0035(3)
Ba2	0,0131(4)	0,0150(4)	0,0321(5)	0	0	0,0006(3)
Ba3	0,0256(5)	0,0347(6)	0,0283(5)	0	0	0,0025(4)
Ba4	0,0245(5)	0,0246(5)	0,0173(4)	0	0	-0,0030(3)
Ba5	0,0559(8)	0,0291(6)	0,0303(6)	0	0	-0,0113(5)
Ba6	0,0389(5)	0,0758(7)	0,0345(5)	0,0172(5)	-0,0141(4)	-0,0179(5)
O1	0,014(6)	0,032(7)	0,09(1)	0	0	-0,006(5)
O2	0,059(7)	0,035(5)	0,035(5)	0,012(4)	-0,015(5)	0,004(5)
O3	0,030(7)	0,019(6)	0,06(1)	0	0	0,002(5)
O4	0,039(5)	0,067(7)	0,028(5)	-0,002(5)	-0,003(4)	-0,006(5)
O5	0,018(6)	0,060(10)	0,050(8)	0	0	0,002(6)
O6	0,040(6)	0,059(7)	0,043(6)	0,011(5)	-0,008(5)	-0,014(5)
O7	0,042(6)	0,075(8)	0,036(6)	0,013(5)	-0,005(5)	-0,027(6)
N1	0,059(8)	0,037(7)	0,044(7)	-0,001(6)	-0,002(7)	0,007(6)
B1	0,021(8)	0,028(9)	0,016(8)	0	0	0,002(7)
B2	0,028(7)	0,080(13)	0,013(6)	0,010(7)	0,002(5)	-0,003(8)

**Tabelle 5.2-9:** Ausgewählte interatomare Abstände / pm und Winkel / °  
(Standardabweichungen in Klammern)

W1-O1	182(1)	Ba4-O2	268,7(9)	O1-W1-O2	109,0(4)
W1-O2	182,1(9)	Ba4-O4	316(1)	O1-W1-O3	107,7(6)
W1-O3	182(1)	Ba4-O5	274(1)	O2-W1-O2	105,6(7)
		Ba4-O7	272(1)	O3-W1-O2	112,7(4)
Ba1-O1	315(1)				
Ba1-O2	295(1)	Ba5-O2	272(1)		
Ba1-O2	308(1)	Ba5-O3	315,2(8)		
Ba1-O3	256 (1)	Ba5-O4	275(1)	O4-B1-O4	121(2)
Ba1-O6	302(1)	Ba5-O7	319(1)	O5-B1-O4	119,7(8)
Ba1-O7	307(1)				
		Ba6-O1	301,0(2)		
Ba2-O1	269(1)	Ba6-O2	325(1)		
Ba2-O1	272(2)	Ba6-O4	264(1)	O6 B2 O8	136(2)
Ba2-O3	288(1)	Ba6-O6	298(1)	O6 B2 N1	109(1)
Ba2-O6	273(1)	Ba6-O6	315(1)	O8 B2 N1	115(2)
Ba2-O6	288(1)	Ba6-N1	293(1)		
Ba2-N1	310(1)				
		B1-O4	139(1)		
Ba3-O4	280(1)	B1-O5	137(2)		
Ba3-O5	264,1(1)				
Ba3-O7	289(1)	B2-O6	129(2)		
Ba3-O8	308(4)	B2-O8	131(2)		
Ba3-O8	325(4)	B2-N1	154(2)		
Ba3-N1	288(1)				

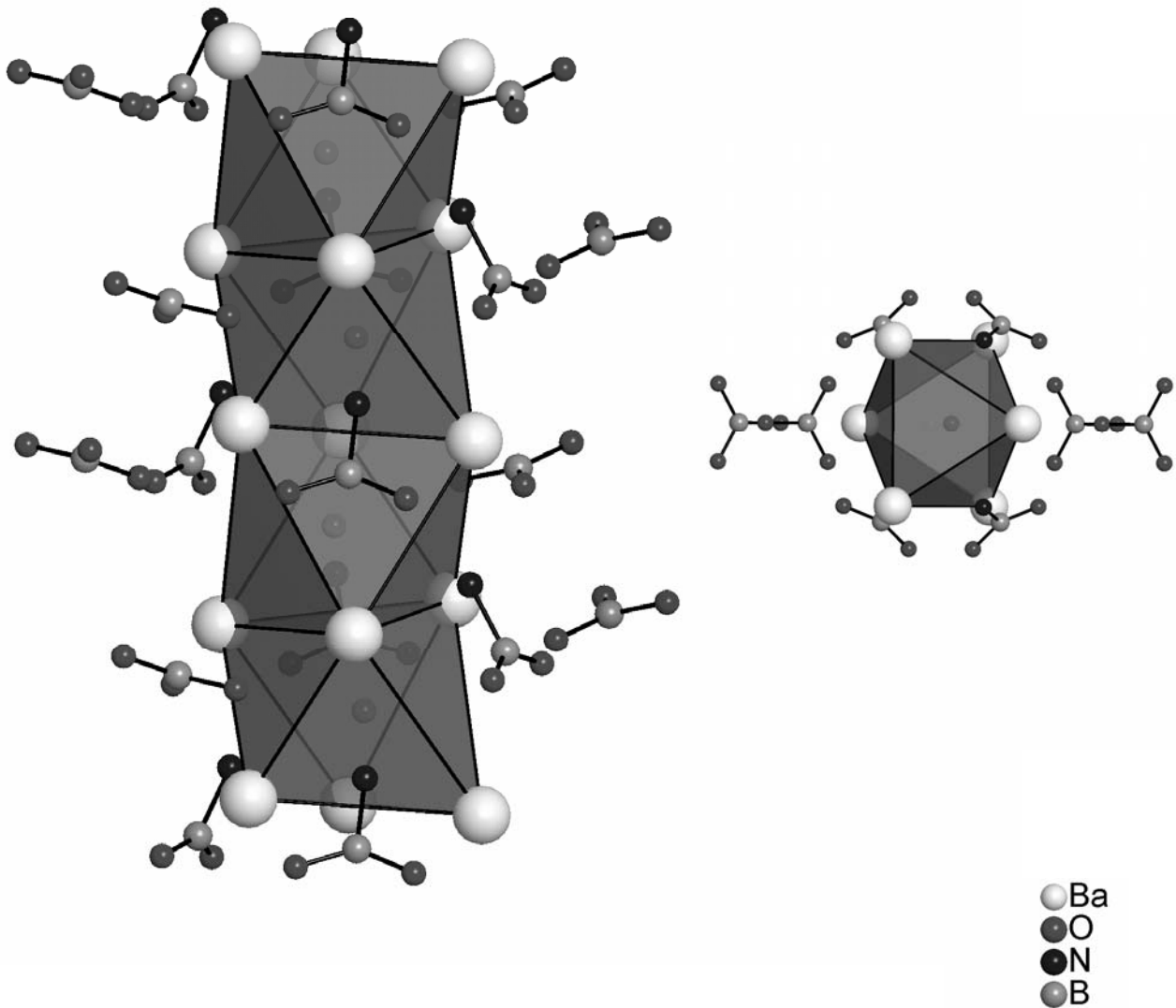
*Beschreibung der Kristallstruktur von  $Ba_{14}(BO_3)_2(BNO_2)_4(WO_4)_2O$*

Im Kristall ist  $Ba_{14}(BO_3)_2(BNO_2)_4(WO_4)_2O$  salzartig aus  $Ba^{2+}$ , trigonal planaren  $BO_3^{3-}$ ,  $BNO_2^{4-}$ ,  $WO_4^{2-}$  und isolierten  $O^{2-}$ -Ionen aufgebaut. Dabei finden sich zwei kristallographisch unabhängige B-Lagen (Tab. 5.2-7). Die  $(WO_4)^{2-}$ -Tetraeder sind in Schichten in der [110] Ebene angeordnet (Abb. 5.2.11). Die  $O^{2-}$ -Ionen sind jeweils oktaedrisch von sechs  $Ba^{2+}$  umgeben, wobei diese  $Ba_6(O)$ -Oktaeder über jeweils zwei gemeinsame Flächen – oben und unten - zu parallelen Strängen entlang [010] miteinander verknüpft sind. Die  $B(2)NO_2$  -Gruppen liegen nahezu parallel [010], während die  $B(1)O_3$ -Gruppen fast senkrecht zu dieser Richtung angeordnet sind (Abb. 5.2.12).



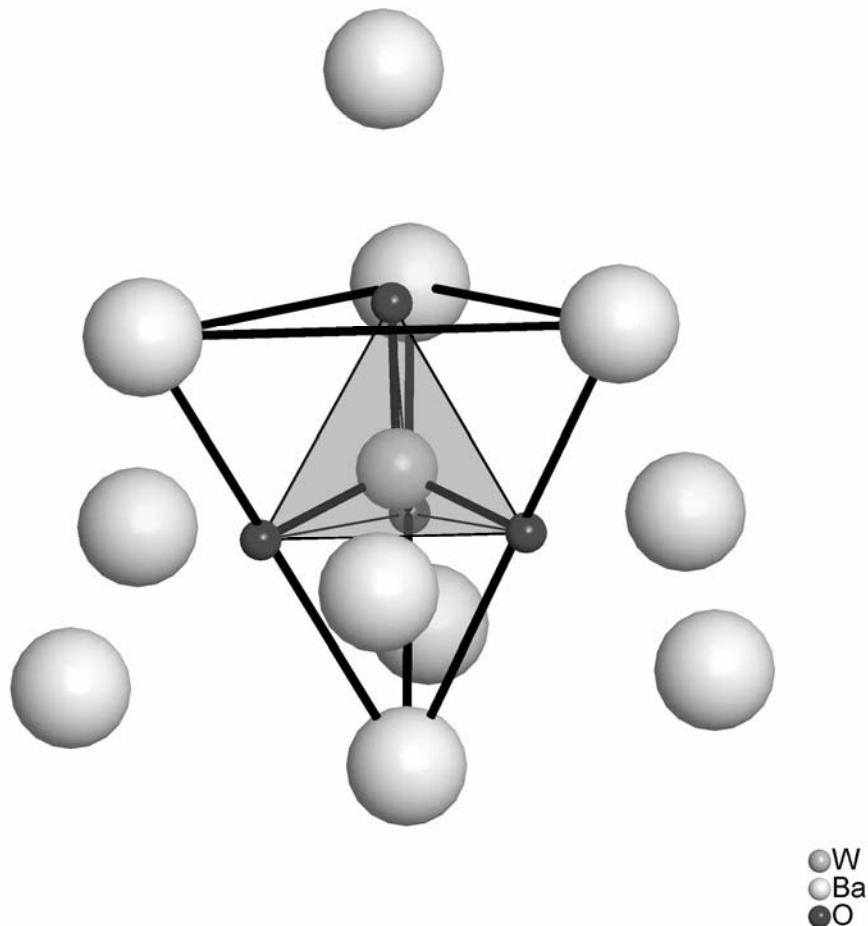
**Abbildung 5.2.11:** Kristallstruktur von  $Ba_{14}(BO_3)_2(BNO_2)_4(WO_4)_2O$ ,  $(WO_4)^{2-}$ - Tetraeder grün eingezeichnet.

Die  $\text{BNO}_2$ -Gruppen liegen jeweils so über zwei Oktaederflächen, dass das N-Atom der Gruppe nach oben zeigt und eine Fläche alleine abdeckt und die beiden O-Atome gemeinsam über der anderen Fläche liegen. Die  $\text{BO}_3$ -Gruppen stehen jeweils über nur einer Oktaederfläche, abwechselnd mit einem oder mit zwei O-Atomen.



**Abbildung 5.2.12:** Links: Verzerrte Oktaederkette aus Ba Atomen umgeben von  $\text{BO}_3^{3-}$ - und  $\text{BNO}_2^{4-}$ -Gruppen rechts: Ba-Oktaeder mit  $\text{BO}_3^{3-}$ - und  $\text{BNO}_2^{4-}$ -Umgebung.

Die  $[\text{WO}_4]^{2-}$  -Ionen sind durch 11 Kationen koordiniert. Vier von ihnen formen ein reguläres Tetraeder um die  $[\text{WO}_4]^{2-}$ -Einheiten (Abb. 5.2.13).



**Abbildung 5.213:**  $[\text{WO}_4]^{2-}$ -Koordination durch  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen.

Die  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen sind von Sauerstoff und Stickstoff umgeben. Hierbei variiert die Zahl der Liganden zwischen 7 und 10. Die Ba-O und Ba-N Abstände variieren im Bereich der Summen der jeweiligen Ionenradien [47] (Abb. 5.2.14 und 5.2.15).



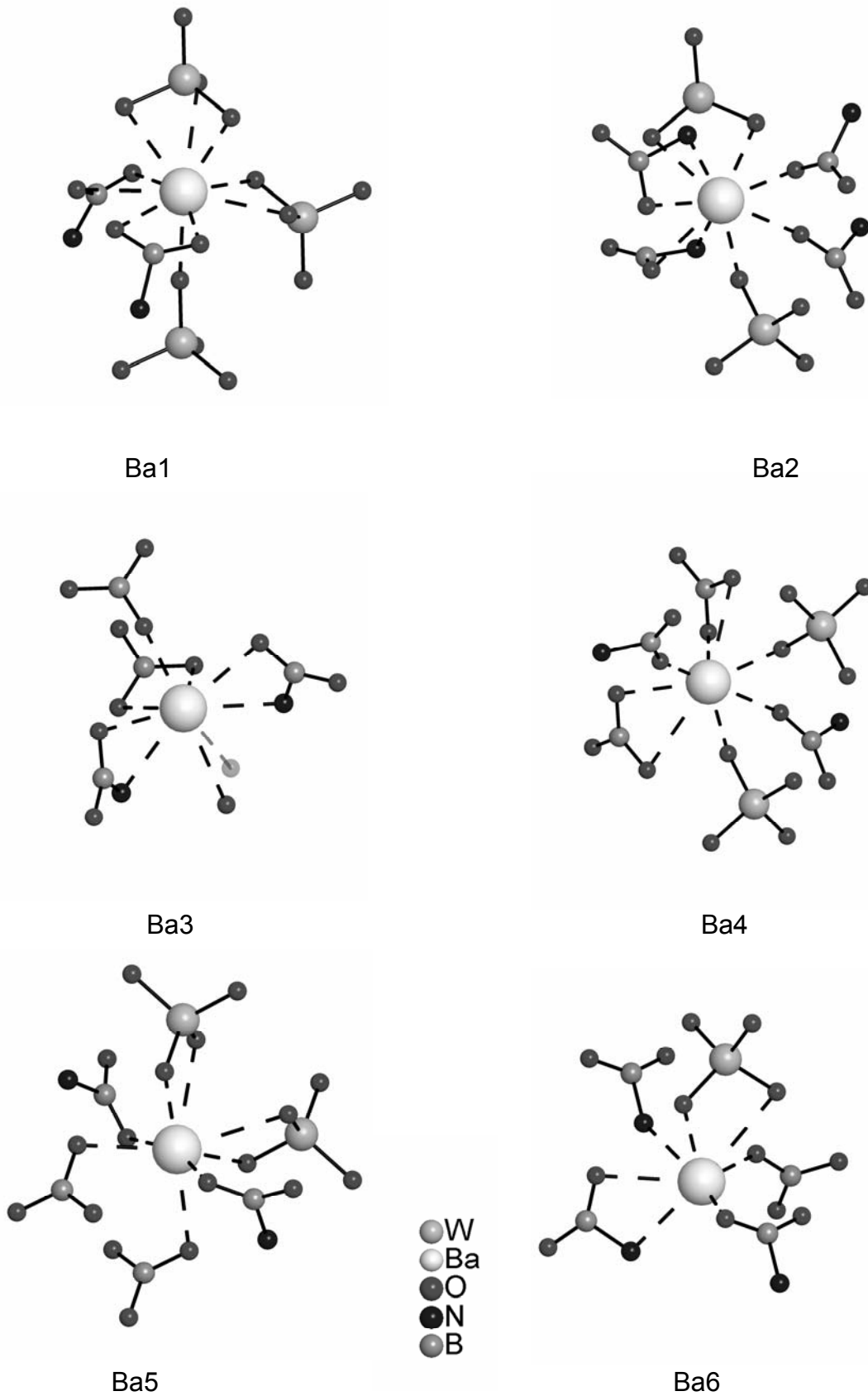
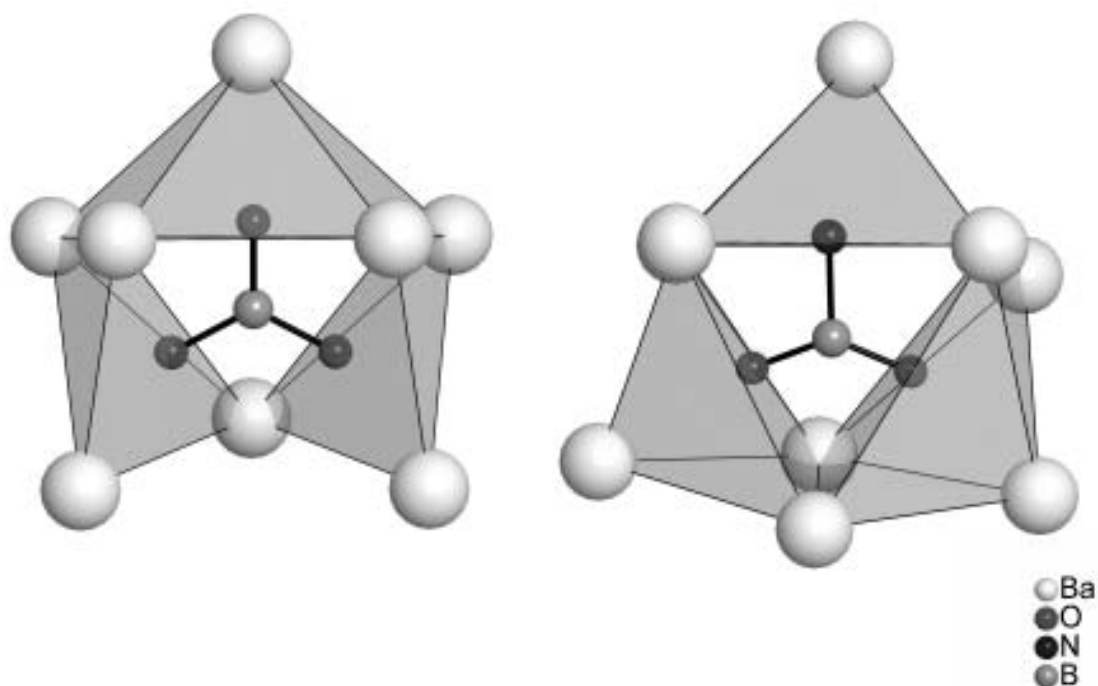


Abbildung 5.2.14: Koordination der  $Ba^{2+}$ -Ionen durch O und N.

Die unterschiedliche Umgebung der Ba-Polyeder mit  $\text{BO}_3^{3-}$ -Einheiten spiegelt sich auch in der unterschiedlichen Koordination der  $\text{BO}_3^{3-}$ -Gruppen durch  $\text{Ba}^{2+}$  wieder. So sind zwei der drei O-Atome der  $\text{B}(1)\text{O}_3^{3-}$ -Einheit verzerrt tetraedrisch von vier Ba-Atomen und ein O-Atom quadratisch pyramidal von 5 Ba-Atomen umgeben. Im Gegensatz dazu sind die beiden O-Atome der  $\text{B}(2)\text{NO}_2^{4-}$ -Gruppe verzerrt quadratisch pyramidal von jeweils 5 und das N-Atom annähernd tetragonal von 4 Ba-Atomen umgeben (Abb. 5.2.16).



**Abbildung 5.2.16:** Koordination der  $\text{BO}_3^{3-}$ - und  $\text{BO}_2\text{N}^{4-}$ -Gruppen durch  $\text{Ba}^{2+}$ . Links B(1) und rechts B(2).

Die Annahme, dass in der Struktur eine  $\text{BO}_2\text{N}^{4-}$ -Gruppe enthalten ist stützt sich allein auf den signifikant längeren Abstand zu B(2) von 154(2) pm und auf den durch die halbbesetzte Lage O8 nötigen Ladungsausgleich. Aus den Röntgendaten allein ist eine Unterscheidung von O und N nicht möglich. Für eine eindeutige Zuweisung von O oder N müssten entweder Neutronenbeugungsmessungen oder eine O/N Elementaranalyse durchgeführt werden. Beides ist auf Grund der geringen Ausbeute an Kristallen nicht möglich gewesen.

### 5.3 Borat-Cyanide

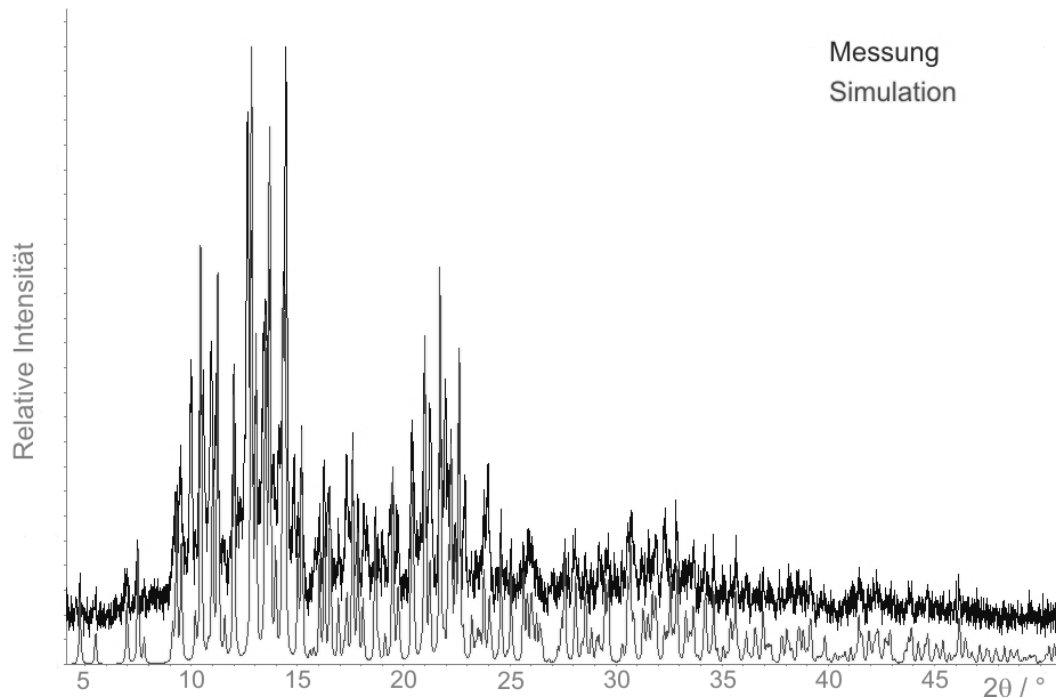
Nach den Borat-Wolframaten soll im folgenden Kapitel eine neue Substanzklasse beschrieben werden, die ursprünglich auf dem Weg zu einer Verbindung der Zusammensetzung  $Ba_3B_3O_3N_3$  als unerwartetes Produkt entstand.

Ausgehend von der Annahme, dass sich  $BaCO_3$  leicht zu  $BaO$  und  $CO_2$  bei  $1450\text{ °C}$  zersetzen ließe, wurden Versuche unternommen mit  $BN$ ,  $Ba$  und  $BaCO_3$  als Ausgangssubstanzen.

Allerdings ist nicht das erwünschte Produkt  $Ba_3B_3O_3N_3$  entstanden, sondern ein Substanzgemenge, das meist lila gefärbt war und einen deutlichen Geruch nach Cyanid aufwies. Die violetten Kristalle waren  $Ba_{12}(BO_3)_6(WO_6)_{1/4}(CN_2)O_{1/4}$  und die Cyanide als amorphe Phase nicht zu identifizieren.

Nach längerer Zeit gelang es, die cyanid-haltige Nebenphase kristallin herzustellen und durch Röntgenbeugung als  $Ba_5(BO_3)_3CN$  zu identifizieren.

Hierfür wurden in einen Wolframtiegel 51,0 mg  $BN$ , 402,0 mg  $Ba$ , 405,3mg  $BaCO_3$  und 43,3 mg  $W$ -Blech eingewogen, innig vermischt und in den Reaktionsraum des Hochfrequenzofens eingebracht. Unter reiner  $N_2$ -Atmosphäre wurde innerhalb von 45 min eine Temperatur von  $750\text{ °C}$  erreicht (Heizrate:  $16,22\text{ °C/min}$ ) und 30 min gehalten. Anschließend wurde innerhalb 1 h auf  $1450\text{ °C}$  aufgeheizt (Heizrate:  $11,6\text{ °C/min}$ ), 30 min gehalten und in einem Zeitraum von 39 h langsam auf  $200\text{ °C}$  abgekühlt. Danach wurde der Ofen abgeschaltet und der Tiegel somit abgeschreckt. Als Reaktionsprodukt entstand  $Ba_{12}(BO_3)_6(WO_6)_{1/4}(CN_2)O_{1/4}$  und  $Ba_5(BO_3)_3CN$ .  $Ba_5(BO_3)_3CN$  entsteht bei dieser Reaktion in einer Ausbeute von ca. 50% in Form farbloser Kristalle. Im Röntgenpulverdiffraktogramm (Abb. 5.3.1) ist zu erkennen, dass neben den Reflexen von  $Ba_5(BO_3)_3CN$  noch andere Reflexe vorhanden sind.  $Ba_5(BO_3)_3CN$  erleidet unter normaler Luftfeuchtigkeit Hydrolyse und muss deshalb unter trockener Schutzgasatmosphäre gehandhabt und aufbewahrt werden.



**Abbildung 5.3.1:** Röntgenpulveraufnahme von  $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{CN}$  (gemessen mit  $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung) mit Simulation, berechnet aus den Einkristalldaten.

#### *Kristallstrukturanalyse von $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{CN}$*

Ein geeigneter  $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{CN}$  Kristall konnte unter einem Polarisationsmikroskop isoliert und auf einem Stoe IPDS Diffraktometer vermessen werden. Aus den beobachteten Bedingungen für das systematische Auftreten von Beugungsreflexen ( $hkl$  mit  $h+k=2n$ ,  $hk0$  mit  $h+k=2n$ ,  $0kl$  mit  $k=2n$ ,  $h0l$  mit  $h=2n$ ,  $00l$  mit  $l=2n$ ,  $0k0$  mit  $k=2n$ ,  $h00$  mit  $h=2n$ ) ergab sich die Raumgruppe  $C222_1$  (Nr. 20).

Insgesamt wurden 6720 Reflexintensitäten vermessen. Von den 1847 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden 1586 als beobachtet eingestuft ( $I > 2\sigma I$ ,  $R_{\text{int}} = 0,0597$ ). Alle wichtigen Daten können aus Tabelle 5.3-1 entnommen werden. Die Lage der Ba Atome konnte durch Direkte Methoden bestimmt werden; die Lagen der übrigen B-, O-, C- und N-Atome konnten nachfolgend durch Differenz-Fourier-Synthesen gefunden und verfeinert werden. Die abschließende Verfeinerung des Strukturmodells unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter konvergierte zu  $R1 = 0,0240$  und  $wR2 = 0,0475$ . Die verfeinerten Ortsparameter werden in Tabelle 5.3-2, anisotrope Auslenkungsparameter in Tabelle 5.3-3 und interatomare Abstände und Winkel in Tabelle 5.3-4 aufgeführt.

**Tabelle 5.3-1:** Kristallographische Daten von Ba<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CN.

Formel	Ba <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CN
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	889,09
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	C222 <sub>1</sub> (Nr. 20)
Diffraktometer	Stoe IPDS
Kristallgröße, -farbe, -form	0,18 × 0,11 × 0,05 mm <sup>3</sup> , farbloses Plättchen
Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> (λ = 71,073 pm),
Meßtemperatur <i>T</i>	293(2) K
Gitterparameter / pm	<i>a</i> = 1045,3(2), <i>b</i> = 1479,6(3), <i>c</i> = 798,9(2)
Elementarzellvolumen <i>V</i>	1235,6(4) · 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten	4
Röntgenogr. Dichte ρ <sub>rö</sub>	4,780 g/cm <sup>3</sup>
<i>F</i> (000)	1520
Absorptionskoeffizient μ	15,73 mm <sup>-1</sup>
Messbereich, hkl	2,75° ≤ θ ≤ 30,37°; -14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
gemessene Reflexintensitäten	6720
symmetrieunabhängige Reflexe	1847
davon beobachtete Reflexe	1586 mit <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> > 2σ ( <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> )
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Extinktion
Absorptionskorrektur	Numerisch (Basis: ω-Scans), R <sub>int</sub> = 0,0597 , R <sub>σ</sub> = 0,0474
Min. / Max. Transmissionsfaktor	0,1936 / 0,3847
Extinktionskoeffizient χ	0,002631
Verfeinerte Parameter	91, keine Restraints
Flack-Parameter	-0,02(6)
Restel.dichte max/min	2,03/ -1,33 in e <sup>-</sup> / (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )
Goof	0.939
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0325, wR2 = 0,0475
Wichtungsschema	w=1/[σ <sup>2</sup> <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> + (0,0211P) <sup>2</sup> +0,0000P] P=( <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> +2 <i>F</i> <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3

**Tabelle 5.3-2:** Ortsparameter und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$ , ( $U_{\text{eq}} \equiv 1/3 \sum_i U_{ii}$ ;  $U_{ij}$  anisotrope Auslenkungsparameter), Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}} / (10^{-2} \text{ pm})^2$
Ba1	0,25909(4)	0	0	0,0172(1)
Ba2	0,63457(3)	0,86990(3)	0,06231(5)	0,0163(1)
Ba3	0	0,13910(4)	$\frac{1}{4}$	0,0137(1)
Ba4	0	0,85620(4)	$\frac{1}{4}$	0,0135(1)
O1	0,0047(5)	0	0	0,016(1)
O2	0,6804(4)	0,6869(3)	0,0093(8)	0,0178(9)
O3	0,8558(4)	0,7934(3)	0,0080(7)	0,0212(9)
O4	0,8083(4)	0,0004(4)	0,1523(6)	0,0207(9)
O5	0,6216(5)	0,8500(4)	0,3779(7)	0,026 (1)
B1	0,8719(8)	0	0	0,012(2)
B2	0,8054(6)	0,7108(5)	0,9683(8)	0,012 (2)
N1	0	0,538(1)	$\frac{3}{4}$	0,059(4)
C1	0	0,615(2)	$\frac{3}{4}$	0,055(4)

**Tabelle 5.3-3:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $(10^{-2} \text{ pm})^2$ . Der "anisotrope" Auslenkungsparameter hat die Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{13}hla^*c^*)]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ba1	0,0098(2)	0,0213(3)	0,0205(2)	-0,0020(3)	0	0
Ba2	0,0114(2)	0,0166(2)	0,0208(2)	0,0007(2)	-0,0010(1)	-0,0012(1)
Ba3	0,0148(2)	0,0159(3)	0,0105(3)	0	0,0027(2)	0
Ba4	0,0116(2)	0,0189(3)	0,0099(3)	0	-0,0022(2)	0
O1	0,007(2)	0,020(3)	0,020(3)	0,001(4)	0	0
O2	0,012(2)	0,017(2)	0,024(2)	-0,002(2)	0,006(2)	-0,004(2)
O3	0,016(2)	0,023(2)	0,025(2)	0,003(2)	-0,002(2)	-0,005(2)
O4	0,016(2)	0,026(2)	0,020(2)	-0,001(3)	0,006(2)	-0,005(2)
O5	0,016(2)	0,034(3)	0,029(3)	0,010(2)	-0,007(2)	-0,001(2)
B1	0,006(3)	0,009(3)	0,020(4)	-0,001(4)	0	0
B2	0,010(3)	0,019(3)	0,008(4)	0,003(3)	-0,001(2)	-0,002(2)
N1	0,024(5)	0,09(2)	0,065(9)	0	-0,011(6)	0
C1	0,07(1)	0,08(1)	0,018(6)	0	-0,010(6)	0

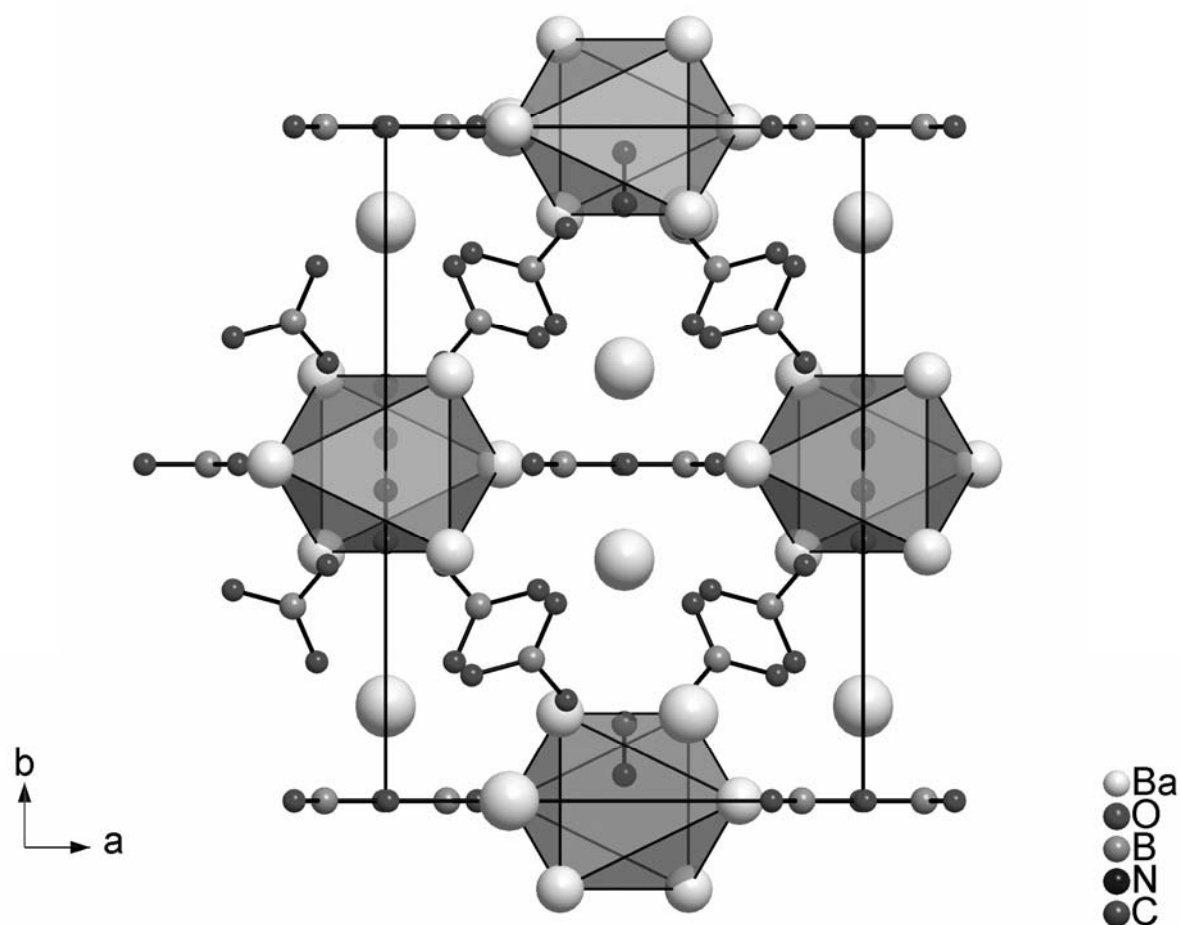
**Tabelle 5.3-4:** Ausgewählte interatomare Abstände / pm und Winkel / °  
(Standardabweichungen in Klammern).

Ba1-O1	266,0(6)	Ba4-O3	262,1(5)	O4-B1-O4	122,7(7)
Ba1-O5	272,7(5)	Ba4-O2	287,3(5)	O4-B1-O1	118,6(3)
Ba1-O4	286,6(5)	Ba4-O1	291,86(6)		
Ba1-O2	288,7(5)	Ba4-O4	303,0(6)	O3-B2-O5	119,3(5)
Ba1-N1	326,4(3)			O3-B2-O2	122,2(6)
		B1-O1	139(1)	O5-B2-O2	118,5(6)
Ba2-O5	254,2(5)	B1-O4	138,6(6)		
Ba2-O3	261,1(5)				
Ba2-O5	273,6(5)	B2-O2	139,3(8)		
Ba2-O4	274,7(5)	B2-O3	136,9(8)		
Ba2-O2	278,2(5)	B2-O5	138,2(9)		
Ba2-O4	314,9(6)				
Ba2-N1	317,0(8)				
Ba2-N1	323(1)	C1-N1	114(2)		
Ba3-O3	274,2(5)				
Ba3-O2	278,5(5)				
Ba3-O1	286,83(6)				
Ba3-O4	297,2(5)				
Ba3-O5	352,0(1)				



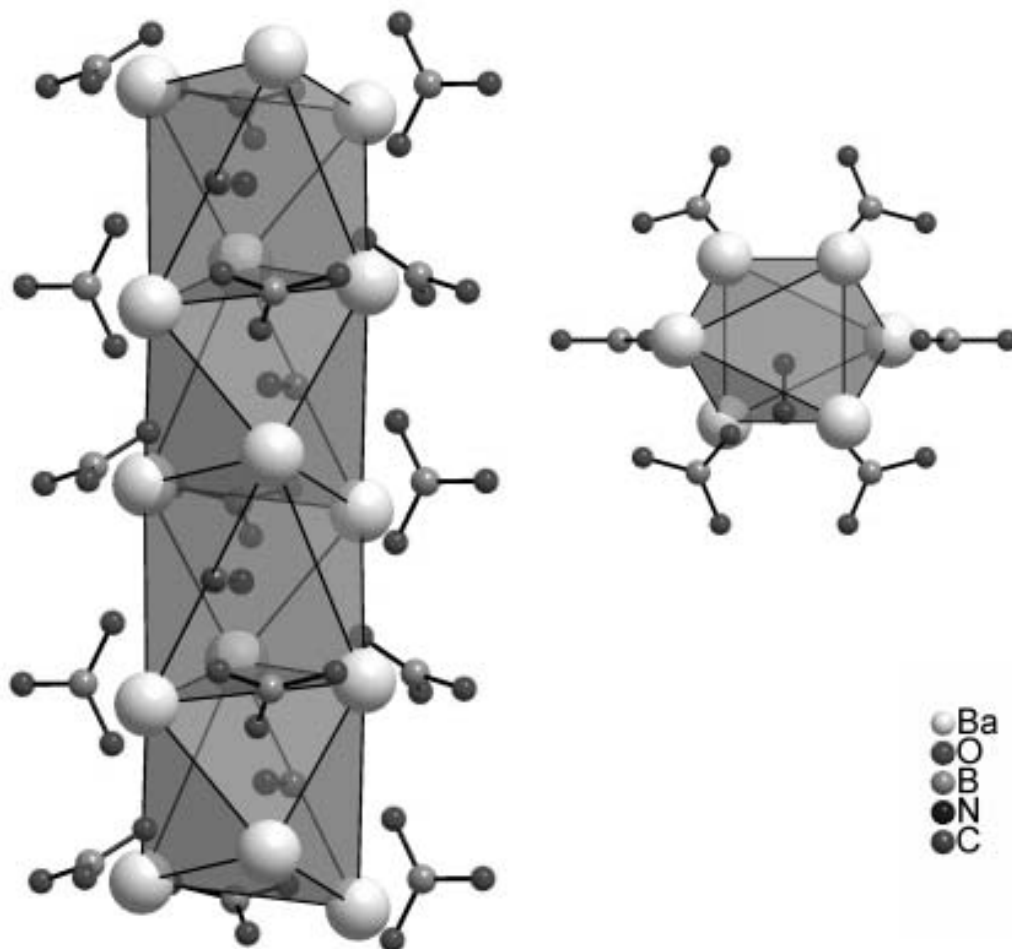
*Beschreibung der Kristallstruktur von Ba<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CN*

Im Kristall ist Ba<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CN salzartig aus Ba<sup>2+</sup>, trigonal planaren BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>- und CN<sup>-</sup>-Ionen aufgebaut und somit isotyp zu Sr<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl [77]. Das Cl<sup>-</sup> Ion ist hier durch das äquivalente Pseudohalogenid CN<sup>-</sup> ersetzt. Es finden sich in beiden Strukturen zwei kristallographisch unabhängige BO<sub>3</sub>-Einheiten (Tab. 5.3-2). Die B(1)O<sub>3</sub>-Gruppen liegen parallel [001] (Abb. 5.3.2), während die B(2)O<sub>3</sub>-Gruppen senkrecht zu dieser Richtung angeordnet sind. Die CN<sup>-</sup>-Ionen sind parallel zueinander entlang [010] ausgerichtet. Die Ergebnisse der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gestatteten keine eindeutige Zuordnung der C- und N-Atome in den Cyanidgruppen. Die Auswertung gitterenergetischer Rechnungen nach dem CHARDI-Konzept (s. unten) legt jedoch das Vorliegen ausgeordneter Cyanidgruppen nahe. Die CN<sup>-</sup>-Ionen (Bindungsabstand C-N 114(2) pm) sind jeweils verzerrt oktaedrisch von sechs Ba<sup>2+</sup> umgeben, wobei diese Ba<sub>6</sub>(CN)-Oktaeder über jeweils zwei gemeinsame Flächen – oben und unten – zu parallelen Strängen entlang [001] miteinander verknüpft sind.



**Abbildung 5.3.2:** Kristallstruktur von Ba<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CN, verzerrt oktaedrische Umgebung von CN<sup>-</sup> als Polyeder eingezeichnet.

Durch die guten Röntgendaten konnte CN-Gruppe gut aufgelöst und die räumliche Ausrichtung bestimmt werden. Die Stäbchenform des Cyanids ist verantwortlich dafür, dass die Oktaeder die CN-Gruppen nicht richtig umgeben, sondern dass das C-Atom der CN-Gruppe die Oktaeder-Seite durchbricht (Abb. 5.3.2 und 5.3.3).

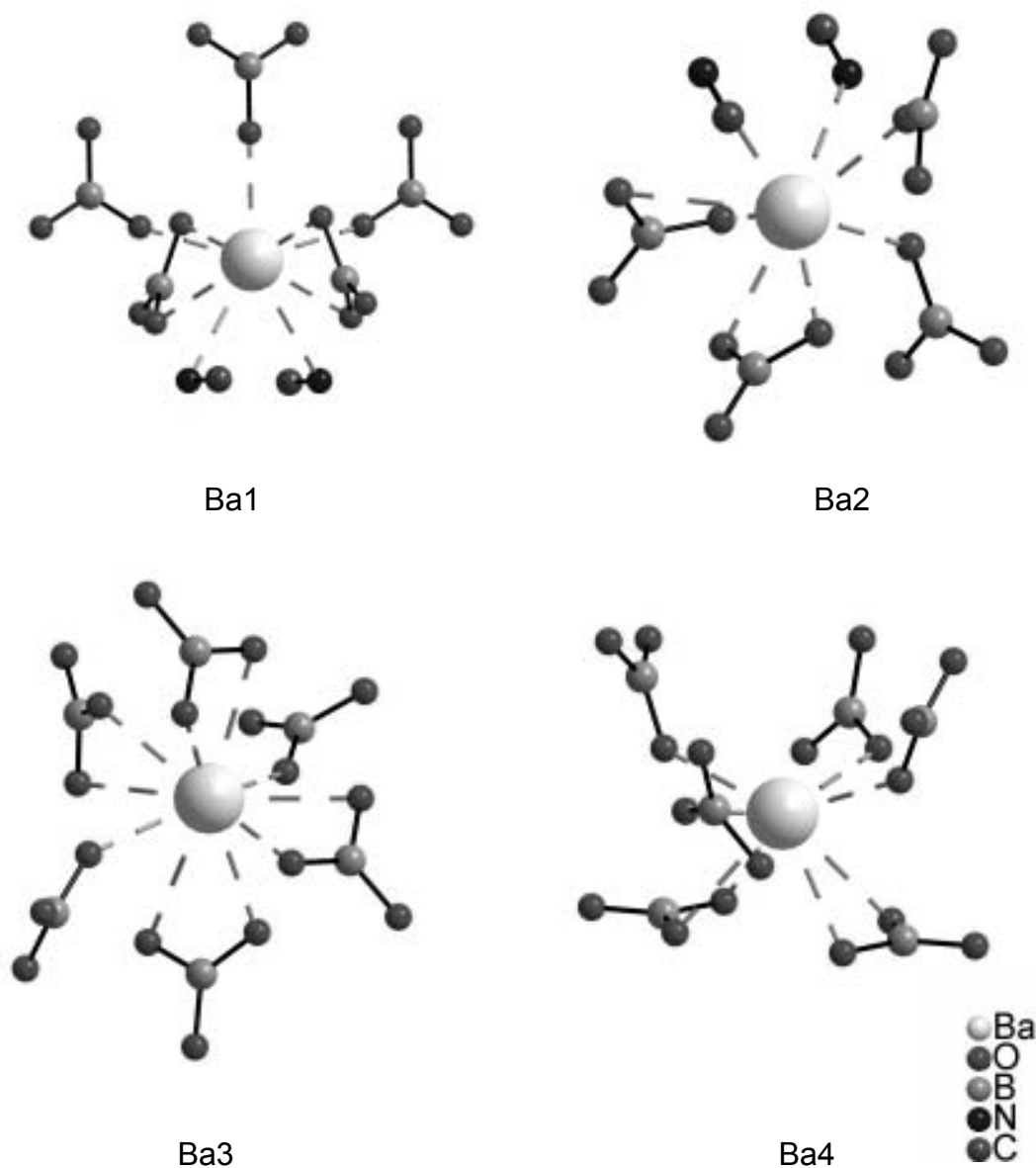


**Abbildung 5.3.3:** Links: Verzerrte Oktaederkette aus Ba Atomen umgeben von  $\text{BO}_3^{3-}$  - Gruppen rechts: Ba-Oktaeder mit  $\text{BO}_3$ -Umgebung.

Die  $\text{Ba}_6(\text{CN})$ -Oktaeder in  $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{CN}$  sind von Borat-Ionen so umgeben, dass die Gruppe  $\text{B}(1)\text{O}_3$  mit den beiden Atomen O4 parallel zur Richtung der Oktaederkette über je zwei Oktaederflächen liegt (Abb. 5.3.3). Die Gruppe  $\text{B}(2)\text{O}_3$  liegt fast

senkrecht zur Oktaederkettenrichtung und zeigt nur mit O5 in Richtung einer Oktaederfläche.

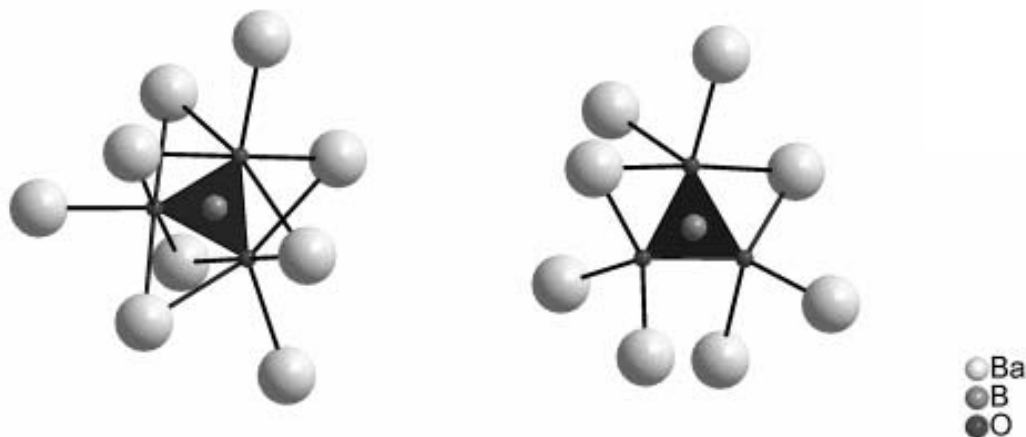
Die  $Ba^{2+}$ -Ionen sind von Sauerstoff und Stickstoff umgeben (Abb. 5.3.4). Hierbei variiert die Zahl der Liganden zwischen 8 (Ba2 und Ba4), 9 (Ba1) und 10 (Ba3). Die Ba-O und Ba-N Abstände (Tabelle 5.3-4) variieren zwischen 254 – 315 für Ba-O und 317– 326 pm für Ba-N und liegen somit im Bereich der Summen der jeweiligen Ionenradien [22]. Es wird ein Abstand von 282 pm für Ba-O und ein Abstand von 298 pm für Ba-N erwartet.



**Abbildung 5.3.4:** Koordination der  $Ba^{2+}$ -Ionen durch  $O^{2-}$  und  $N^{3-}$ .

Die gefundenen Ba-O-Abstände fallen zum größten Teil deutlich kürzer aus und die Ba-N Abstände deutlich länger. Allerdings liegen die Abweichungen von der Theorie innerhalb der Standardabweichungen.

In Abb. 5.3.5 ist die Koordination der  $\text{BO}_3^{3-}$ -Gruppen durch  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen dargestellt. Die Umgebung der O-Atome ist bei beiden  $\text{BO}_3$ -Einheiten recht unterschiedlich. Die an B1 gebundenen Atome O1 und O4 sind sehr ähnlich umgeben. Hier bilden jeweils fünf  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen eine nur leicht verzerrte quadratische Pyramide um jedes O-Atom. Bezieht man die B-Atome in das Koordinationspolyeder ein, so kann von verzerrten Oktaedern ausgegangen werden. Bei der Umgebung der O-Atome der zweiten  $\text{BO}_3$ -Einheit ist die Situation deutlich anders: Zwei der drei O-Atome (O3 und O5) sind von nur drei  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen umgeben und bilden zusammen mit Bor jeweils ein Tetraeder um die O-Atome. O2 hat vier  $\text{Ba}^{2+}$ -Nachbarn, die mit dem Bor eine trigonale Bipyramide formen.



**Abbildung 5.3.5:** Koordination der  $\text{BO}_3^{3-}$ -Gruppen durch  $\text{Ba}^{2+}$ . Links B(1) und rechts B(2).

Im Rahmen der strukturellen Untersuchung von  $\text{Rb}_3\text{B}_3\text{O}_6$  wurden der Vollständigkeit halber gitterenergetische Rechnungen nach dem MAPLE-Konzept [43,44] durchgeführt und mit den MAPLE-Werten der entsprechenden theoretischen Edukte gemäß folgender Reaktionsgleichung verglichen:

$$\Delta\text{MAPLE} = \text{MAPLE}(\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{CN}) - 1/2 \text{MAPLE}(\text{B}_2\text{O}_3) - 1/5 \text{MAPLE}(\text{BaO}) - \text{MAPLE}(\text{LiCN}) + \text{MAPLE}(\text{LiBO}_2) \cong 0,25\%.$$

Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 5.3-5 zusammengefasst. Bei der Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie setzt man die Oxidationsstufen als Ladung ein.

**Tabelle 5.3-5:** Ergebnisse der MAPLE-Berechnungen (kJ/mol) für  $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{CN}$ .

$\text{Ba}(1)^{2+}$	$\text{Ba}(2)^{2+}$	$\text{Ba}(3)^{+2}$	$\text{Ba}(4)^{+2}$	$\text{B}(1)^{3+}$	$\text{B}(2)^{+3}$	$\text{C}(1)^{+2}$
1944,0	1744,3	1681,3	1576,9	6491,4	6269,2	3017,6
$\text{O}(1)^{-2}$	$\text{O}(2)^{-2}$	$\text{O}(3)^{-2}$	$\text{O}(4)^{-2}$	$\text{O}(5)^{-2}$	$\text{N}(1)^{-3}$	
2403,4	2539,73	2671,4	2316,6	2373,7	4577,7	
typische partielle MAPLE-Werte: $\text{Ba}^{2+}$ : 1460-1950, $\text{B}^{3+}$ : 5800-7000, $\text{O}^{2-}$ : 2000-2800, $\text{N}^{3-}$ : 4100-6300, $\text{C}^{+2}$ : 2800-3800 kJ/mol						
MAPLE( $2 \text{B}_2\text{O}_3 + 5 \text{BaO} + \text{LiCN} - \text{LiBO}_2$ )				MAPLE( $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{CN}$ )		
57378,4				57522,4 $\Delta = 0,25 \%$		

In diesem Zusammenhang wurden auch Berechnungen nach dem CHARDI- Konzept [49, 50] und dem Konzept bond-length/bond-strength [48] durchgeführt.

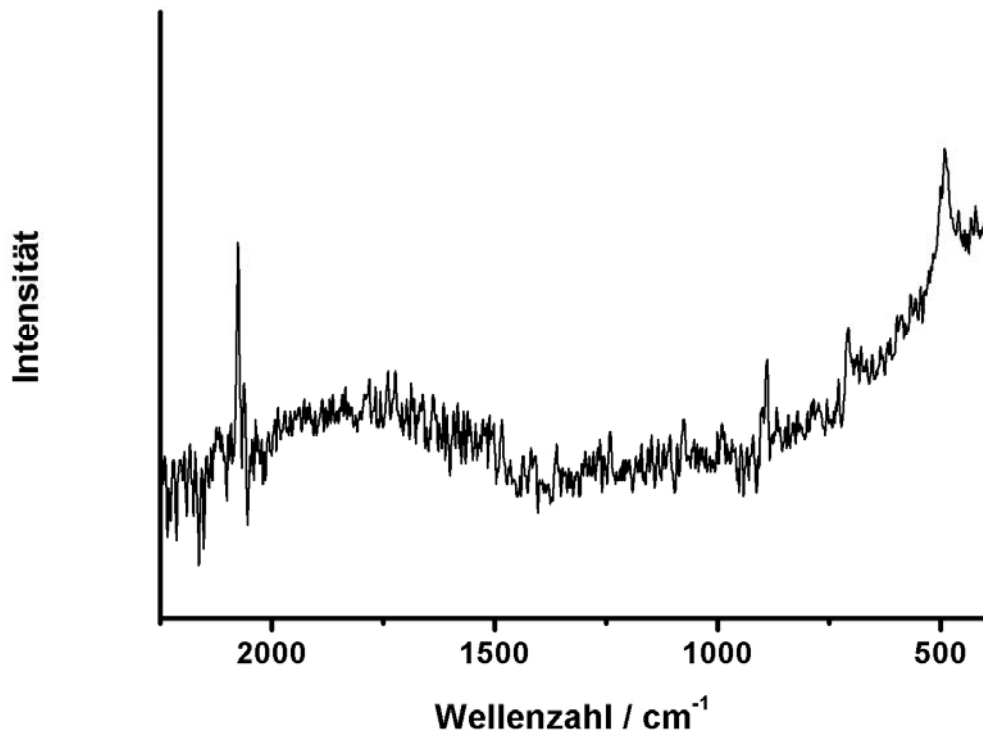
Bei den Ergebnissen zur Berechnung der Ladungsverteilung in  $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{CN}$  wurden für C und N nicht die theoretischen Werte von +2 bzw. -3 berechnet. Stattdessen ergaben sich bedingt durch die stark kovalenten Bindungsanteile im Cyanidion Werte von +2,56 bzw. -2,34 (Tabelle 5.3-6). Alle anderen Ergebnisse liegen sehr nahe an den analog zu anderen ionischen Verbindungen üblichen Werten von +2 für  $\text{Ba}^{2+}$ , -2 für  $\text{O}^{2-}$  und +3 für  $\text{B}^{3+}$ .

**Tabelle 5.3-6:** Ladungsverteilung für Ba<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CN nach dem CHARDI-Konzept ( $\Sigma Q$ ) und dem bond length-bond strength-Konzept (V).

Atom	O1	O2	O3	O4	O5	N1	$\Sigma Q(\text{Kation})$	V
Ba1	+0,316 -0,352	+0,447 -0,220		+0,476 -0,232	+0,589 -0,313	+0,151 -0,118	1,98	1,95
Ba2		+0,289 -0,285	+0,388 -0,421	+0,394 -0,384	+0,752 -0,798	+0,143 -0,224	1,97	2,05
Ba3	+0,414 -0,462	+0,559 -0,275	+0,550 -0,299	+0,366 -0,178	+0,031 -0,017		1,92	1,92
Ba4	+0,379 -0,423	+0,485 -0,239	+0,734 -0,398	+0,311 -0,151			1,91	1,87
B1	+0,892 -0,995			+2,059 -1,002			2,95	2,87
B2		+0,965 -0,951	+0,970 -1,054		+0,938 -0,995		2,87	2,92
C1						+2,562 -2,000	2,56	2,47
$\Sigma Q(\text{Anion})$	-2,23	-1,97	-2,17	-1,95	-2,12	-2,34		

### Spektroskopische Untersuchungen

Um das Vorliegen von CN<sup>-</sup>-Gruppe unabhängig von den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse zu bestätigen, wurden Raman-Messungen an dem gleichen Einkristall, an dem auch die Einkristall-Röntgenbeugungsmessungen vorgenommen wurden, mit einem Bruker IFS 66v/S Spektrometer ausgestattet mit einem Bruker FRA 106/S Modul mit einem Nd-YAG Laser ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) der Universität Freiburg durchgeführt. Die Messzeit betrug 15 h bei einer Leistung von 400 mW. Abbildung 5.3.6 zeigt die Einkristall-Raman-Messung, die eine gut aufgelöste starke Bande bei  $2075 \text{ cm}^{-1}$  aufweist. Dieses ist eindeutiger Beweis für das Vorliegen von CN<sup>-</sup> [24]. Des Weiteren treten Banden auf, die den BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>-Gruppen zuzuordnen sind [78]. Es wurden die  $\nu_1$ -Bande bei 889 (mittel), die  $\nu_2$ -Bande bei 707 (mittel) und die  $\nu_4$ -Bande bei 491 (breit, stark) beobachtet.



**Abbildung 5.3.6:** Einkristall Raman-Messung von Ba<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CN

## 5.4 Silicat-Borat-Cyanide

Die in vielen natürlichen Mineralen schon kombiniert vorliegenden komplexen Oxoborat- und Oxosilicat-Anionen im Rahmen dieser Arbeit zu in neuen Verbindungen zu vereinen liegt schon alleine deshalb nahe, da sowohl die Substanzklasse der Borate als auch die der Silicate gemeinsame Verknüpfungsmuster aufweisen. Die Borosilicate spielen eine große Rolle in der Glasindustrie und auch als Vertreter mit N anstatt von O in der Keramikindustrie.

Das zunächst nur zufällig entstandene  $\text{Ba}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  ist der erste Vertreter einer neuen Substanzklasse, in der sowohl Silicat-, Borat- als auch Cyanid- Anionen enthalten sind.

Das Ziel der Synthese war eine isotype Verbindung zu  $\text{Sr}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3$ , über das schon zuvor in Kapitel 4.3 ausführlich berichtet wurde. Hierfür wurden Ba,  $\text{BaCO}_3$  und BN in einen W-Tiegel eingewogen. Allerdings entstand bei einer komplexen Redoxreaktion in einem mit Si verunreinigten Tiegel  $\text{Ba}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$ . Bei einem anschließenden Versuch wurden 396,5 mg  $\text{BaCO}_3$ , 50,8 mg BN, 38,8 mg  $\text{SiO}_2$  und 450,3 mg Ba innig vermengt eingesetzt. Nachdem der Wolframtiegel in den Reaktionsraum des Hochfrequenzofens eingebracht worden war wurde unter reiner  $\text{N}_2$ -Atmosphäre innerhalb von 1h auf 750 °C (Heizrate: 12,5 °C/min) aufgeheizt. Diese Temperatur wurde für 30 min gehalten. Anschließend wurde weiter bis auf 1350 °C in 1,5 h (Heizrate: 6,7 °C/min) aufgeheizt. Nach weiteren 45 min wurde der Ofen innerhalb von 63 h langsam auf 200 °C abgekühlt. Danach wurde der Ofen abgeschaltet und der Tiegel somit abgeschreckt.

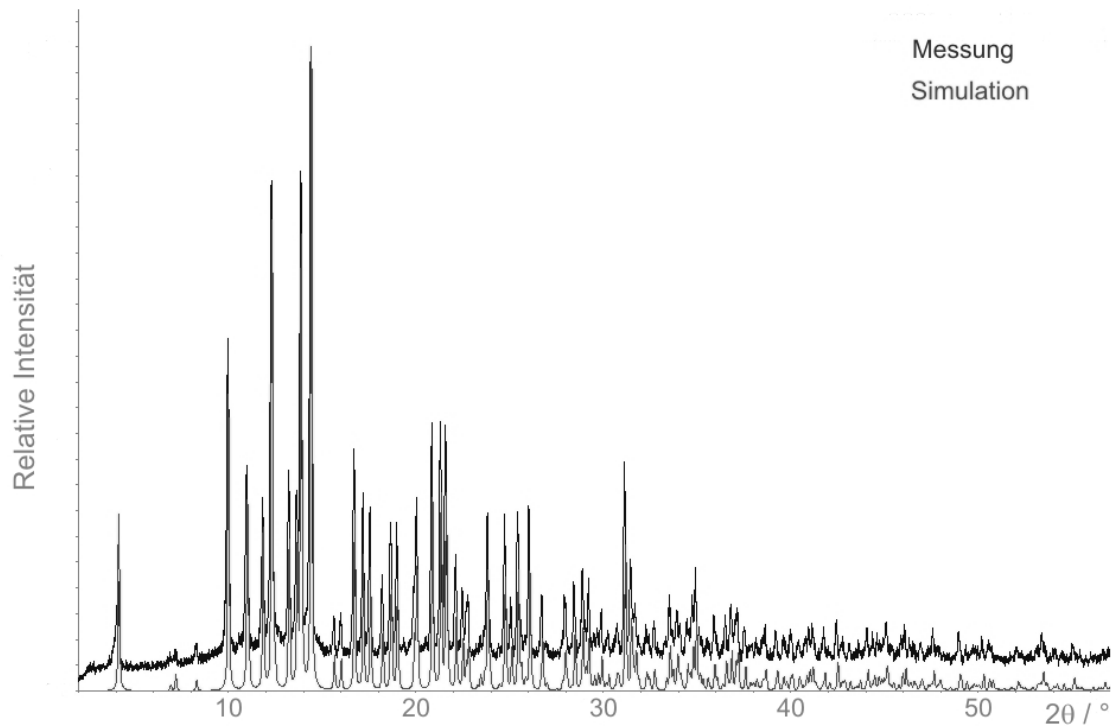
Auf diese Weise entsteht  $\text{Ba}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  einphasig als gelbes grob kristallines Produkt, das sich nach kurzer Zeit durch den Angriff von Luftfeuchtigkeit zersetzt. Um die Einphasigkeit zu überprüfen wurde eine Röntgenpulvermessung durchgeführt, die in Abbildung 5.4.1 dargestellt ist.

Die isotype Verbindung  $\text{Sr}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  wurde auf ähnlichem Wege aus 293,7 mg  $\text{SrCO}_3$ , 55,6 mg BN, 38,8 mg  $\text{SiO}_2$  und 309,8 mg Sr hergestellt. Das Eduktgemisch wurde innerhalb von 30 min (Heizrate: 25 °C/min) auf 750 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 30 min gehalten. Anschließend wurde weiter auf über 1h auf 1450°C (Heizrate: 11,7 °C/min) aufgeheizt. Nach 30 min wurde über 60 h hin langsam auf 200 °C abgekühlt. Nach Erreichen der 200 °C wurde der Ofen wie bei



den Syntheseversuchen von  $\text{Ba}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  abgeschaltet und somit der Tiegel abgeschreckt.

$\text{Sr}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  entsteht auf diese Weise als weiße hydrolyseempfindliche Kristalle zusammen mit  $\text{Sr}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3$ .



**Abbildung 5.4.1:** Röntgenpulveraufnahme von  $\text{Ba}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  (gemessen mit  $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung) mit Simulation, berechnet aus den Einkristalldaten.

#### *Kristallstrukturanalyse von $M_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$ ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ )*

Geeignete Einkristalle von  $\text{Ba}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  und  $\text{Sr}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  konnten unter einem Polarisationsmikroskop isoliert und auf einem Stoe STADI4 Vierkreisdiffraktometer, bzw. einem Stoe IPDS Diffraktometer jeweils mit  $\text{Mo-K}\alpha$  Strahlung vermessen werden. Aus den beobachteten Bedingungen für das systematische Auftreten von Beugungsreflexen ( $hh2hl$  mit  $l = 2n$  und  $000l$  mit  $l = 2n$ ) ergaben sich die  $P31c$ ,  $P31c$ ,  $P6_3mc$ ,  $P6_3/mmc$  und  $P62m$  als mögliche Raumgruppen.

Insgesamt wurden bei  $\text{Ba}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  4103 Reflexintensitäten vermessen, bei  $\text{Sr}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  waren es 6040. Von den 1109 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden 988 bei  $\text{Ba}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  als beobachtet eingestuft ( $I > 4\sigma I$ ,  $R_{\text{int}} = 0,0698$ ),

bei  $\text{Sr}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  wurden von den 603 symmetrieunabhängigen Reflexen 496 als beobachtet eingestuft ( $I > 4\sigma I$ ,  $R_{\text{int}} = 0,0562$ ).

Alle wichtigen Daten können aus Tabelle 5.4-1 entnommen werden. Die Lage der Ba-, bzw. Sr-Atome konnten durch Direkte Methoden bestimmt werden; die Lagen der übrigen Atome konnten nachfolgend durch Differenz-Fourier-Synthesen gefunden und verfeinert werden. Die abschließende Verfeinerung des Strukturmodells konvergierte bei der Ba-Verbindung zu  $R1 = 0,0332$  und  $wR2 = 0,0742$ , bei der Sr-Verbindung zu  $R1 = 0,0460$  und  $wR2 = 0,0829$ .

Es wurden zwar zwei unabhängige Restelektronenmaxima für C und N im Abstand von 120 pm durch Differenz-Fourier-Synthese gefunden, allerdings befanden sich Kohlenstoff und Stickstoff bereits nach einem Iterationszyklus an derselben Stelle. Aus diesem Grund wurde nur eine gemeinsame  $\text{CN}^-$ -Lage als Schwerpunkt angenommen und nur isotrop verfeinert.

Außerdem wurde ein O-Atom der  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Gruppe (O1) auf einer  $12d$  Lage gefunden, die nur halb besetzt ist. Das führt zu einer strukturellen Fehlordnung zwischen zwei verschiedenen Orientierungen der  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Gruppe (Abb. 5.4.2). Beide Orientierungen können durch eine kleine Drehung entlang der Si1-O4 Bindung, die parallel zu  $[001]$  ist, ineinander übergeführt werden. Um eine eventuelle Dynamische Fehlordnung auszuschließen, wurden Tieftemperatur-Einkristallmessungen durchgeführt. Diese wiesen jedoch noch immer die gleiche Fehlordnung auf, was auf eine strukturelle Fehlordnung hinweist.

Auf Grund einer fehlgeordneten O-Lage und nicht aufgelöstem CN, konnten nur teilweise die anisotropen Auslenkungsparameter verwendet werden. Die verfeinerten Ortsparameter werden in Tabelle 5.4-2, anisotrope Auslenkungsparameter in Tabelle 5.4-3 und interatomare Abstände und Winkel in Tabelle 5.4-4 aufgeführt.

**Tabelle 5.4-1:** Kristallographische Daten von  $M_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ ).

Formel	$\text{Ba}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$	$\text{Sr}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	1255,82	907,87
Kristallsystem	hexagonal	
Raumgruppe	$P6_3mc$ (Nr. 186)	
Diffraktometer	Stoe STADI4	Stoe IPDS
Strahlung	Mo- $K_\alpha$ ( $\lambda = 71,073 \text{ pm}$ )	
Kristallgröße	$0,479 \times 0,123 \times 0,111 \text{ mm}^3$	$0,25 \times 0,07 \times 0,05 \text{ mm}^3$
Kristallfarbe, -form	gelbe Nadel	weiße Nadel
Meßtemperatur	293(2) K	
Gitterparameter / pm	$a = 1129,9(1) \text{ pm}$ $c = 733,4(2) \text{ pm}$	$a = 1081,3(1) \text{ pm}$ $c = 695,2(1) \text{ pm}$
Elementarzellvolumen $V$	$810,98(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$	$706,3(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	2	
Röntgenogr. Dichte $\rho_{\text{rö}}$	$5,086 \text{ g cm}^{-3}$	$4,212 \text{ g cm}^{-3}$
$F(000)$	1062	812
Absorptionskoeffizient $\mu$	$16,84 \text{ mm}^{-1}$	$26,38 \text{ mm}^{-1}$
Meßbereich, hkl	$2,08^\circ \leq \theta \leq 32,49^\circ$ $-17 \leq h \leq 17$ $-17 \leq k \leq 17$ $-11 \leq l \leq 11$	$2,17^\circ \leq \theta \leq 28,07^\circ$ $-14 \leq h \leq 14$ $-13 \leq k \leq 14$ $-8 \leq l \leq 8$
gemessene Reflexe	4103	6040
symmetrieunabh. Reflexe	1109	603
davon beobachtete	988	496
Reflexe	mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$	
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Extinktion	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Basis	$\psi$ -Scans $R_{\text{int}} = 0,06989$ $R_\sigma = 0,0465$	$\omega$ -Scans $R_{\text{int}} = 0,0562$ $R_\sigma = 0,0343$
Min /Max Transmission	0,2226; 0,3201	0,0392; 0,0676
Extinktionskoeffizient $\chi$	0,001223	0,0
Verfeinerte Parameter	51	51
Flack-Parameter	0,57157	0,45194
	Verfeinerung als Inversionszwilling	
Restel.dichte max/min	$-1,40 / 1,75 \text{ e} / \text{Å}^3$	$-0,93 / 1,20 \text{ e} / \text{Å}^3$
GooF	1,132 $R1 = 0,0332$ $wR2 = 0,0742$	1,077 $R1 = 0,0460$ $wR2 = 0,0829$
Wichtungsschema (x/y)	$0,025200 / 4,1483$	$0,042100 / 3,7928$
	$w = 1/[\sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP]$ ; $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$	

**Tabelle 5.4-2:** Verfeinerte Ortsparameter und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$ , ( $U_{\text{eq}} \equiv 1/3 \sum_i U_{ii}$ ;  $U_{ij}$  orthogonalisierte anisotrope Auslenkungsparameter), Standardabweichungen in Klammern.

Atom	f. o. f.	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ba(1)	1	0,14442(4)	0,85558(4)	0,19303(8)	0,0205(2)
Sr(1)	1	0,14465(8)	0,85535(8)	0,18595(2)	0,0332(5)
Ba(2)	1	0,52535(3)	0,47465(3)	0,3505(1)	0,0118(1)
Sr(2)	1	0,52403(6)	0,47597(6)	0,34576(2)	0,0152(3)
Ba(3)	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,4920(2)	0,0095(2)
Sr(3)	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,48393(4)	0,0153(5)
Si(1)	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,0832(7)	0,010(1)
	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,0774(1)	0,022(2)
O(1)	0,5	0,186(1)	0,563(1)	0,163(1)	0,016(2)
		0,1838(1)	0,547(1)	0,159(2)	0,022(3)
O(2)	1	0,3964(7)	0,0930(7)	0,0522(8)	0,021(1)
		0,39603(8)	0,0885(8)	0,0528(1)	0,042(2)
O(3)	1	0,8445(6)	0,1555(6)	0,308(1)	0,032(2)
		0,8465(9)	0,1536(9)	0,312(2)	0,073(5)
O(4)	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,860(2)	0,012(2)
		$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,844(3)	0,017(3)
B(1)	1	0,8162(6)	0,1838(6)	0,136(2)	0,012(2)
		0,8153(7)	0,1847(7)	0,127(3)	0,014(3)
N(1)	1	0	0	0	0,08(1)
	1	0	0	0	0,07(1)

**Tabelle 5.4-3:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $(10^{-2} \text{ pm})^2$  der vollbesetzten Lagen (Standardabweichungen in Klammern); der anisotrope Auslenkungsparameter hat die Form  $\exp[-2\pi^2[(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]]$ .

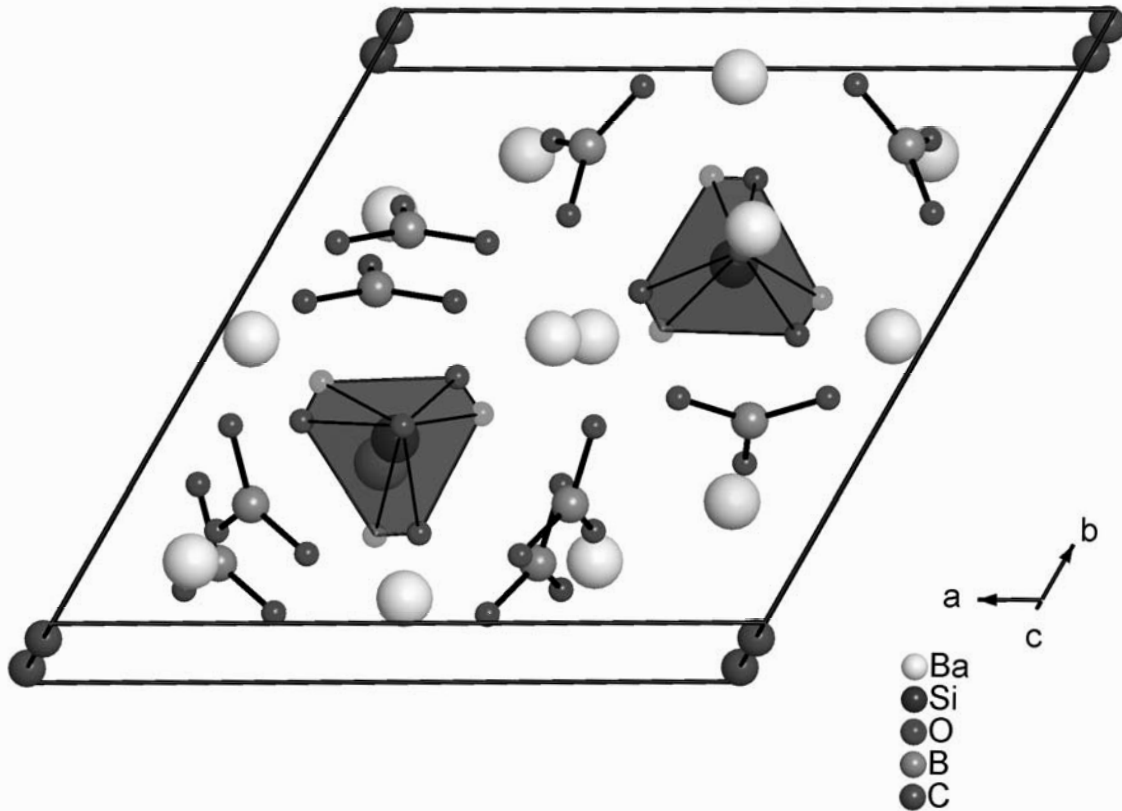
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{13}$	$U_{23}$	$U_{12}$
Ba(1)	0,0182(3)	0,0182(3)	0,0221(4)	0,0007(1)	-0,0007(2)	0,0068(3)
Sr(1)	0,0248(5)	0,0248(5)	0,045(1)	-0,0005(4)	0,0005(4)	0,0089(6)
Ba(2)	0,0154(2)	0,0154(2)	0,0092(2)	-0,0002(1)	0,0002(1)	0,0111(2)
Sr(2)	0,0219(4)	0,0219(4)	0,0098(6)	-0,0010(3)	0,0010(3)	0,0169(5)
Ba(3)	0,0094(3)	0,0094(3)	0,0097(4)	0	0	0,0047(1)
Sr(3)	0,0147(7)	0,0147(7)	0,017(1)	0	0	0,0074(3)
Si(1)	0,010(1)	0,010(1)	0,011(2)	0	0	0,0048(7)
	0,021(2)	0,021(2)	0,022(5)	0	0	0,011(1)
O(2)	0,019(3)	0,025(3)	0,024(3)	-0,009(3)	-0,002(2)	0,016(2)
	0,024(4)	0,037(4)	0,047(7)	0,022(4)	0,000(4)	0,001(3)
O(3)	0,032(4)	0,032(4)	0,031(6)	0,007(2)	-0,007(2)	0,015(5)
	0,11(1)	0,11(1)	0,03(1)	-0,016(4)	0,016(4)	0,07(1)
O(4)	0,013(4)	0,013(4)	0,010(5)	0	0	0,007(2)
	0,019(4)	0,019(4)	0,013(9)	0	0	0,009(2)
B(1)	0,011(4)	0,011(4)	0,018(6)	0,002(2)	-0,002(2)	0,008(4)
	0,018(5)	0,018(5)	0,01(1)	-0,004(2)	0,004(2)	0,014(6)

**Tabelle 5.4-4:** Ausgewählte Interatomare Abstände / pm und Winkel / °  
(Standartabweichung in Klammern).

Ba1 – O1	290(1)	Sr1 – O1	261(1)			
Ba1 – O2	295,5(7)	Sr1 – O2	279(1)			
Ba1 – O2	307,6(6)	Sr1 – O2	298,6(9)			
Ba1 – O3	283(1)	Sr1 – O3	261(2)			
Ba1 – O3	305,9(7)	Sr1 – O3	293(1)			
Ba2 – O1	267(1)	Sr2 – O1	257(2)	O1 - Si1 - O1	107,3(5)	107,9(7)
Ba2 – O1	272(1)	Sr2 – O1	258(1)			
Ba2 – O2	265,4(6)	Sr2 – O2	250,8(8)	O1 - Si1 - O4	111,5(4)	111,0(7)
Ba2 – O2	279,9(6)	Sr2 – O2	262,1(8)			
Ba2 – O3	319,9(8)	Sr2 – O3	309(1)			
Ba2 – O4	276,66(7)	Sr2 – O4	267,6(1)			
Ba3 – O1	283(1)	Sr3 – O1	270(1)	O2 – B1 - O2	121(1)	129(1)
Ba3 – O2	293,3(7)	Sr3 – O2	284,3(9)			
Ba3 – O4	270(2)	Sr3 – O4	250(2)	O3 – B1 - O2	119,5(6)	115,7(8)
Si1 – O1	159(1)	Si1 – O1	159(1)			
Si1 – O4	164(2)	Si1 – O4	163(2)			
B1 – O2	136,6(8)	B1 – O2	132(1)			
B1 – O3	138(2)	B1 – O3	141(2)			

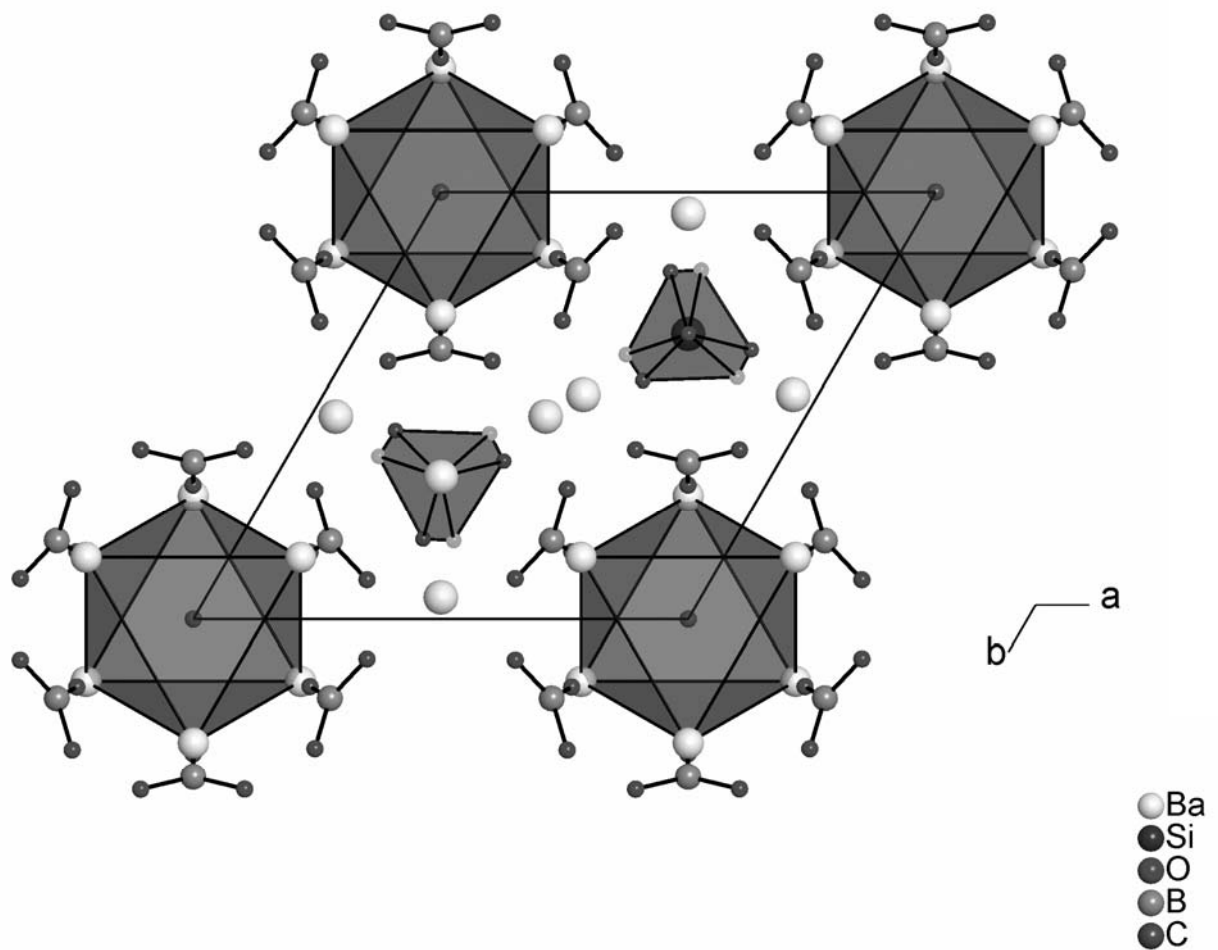
Beschreibung der Kristallstruktur von  $M_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ )

Im Kristall sind  $\text{Ba}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  und  $\text{Sr}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  salzartig aus  $\text{Ba}^{2+}$  bzw.  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Tetraedern, trigonal planaren  $\text{BO}_3^{3-}$ - und  $\text{CN}^-$ -Ionen aufgebaut (Abb. 5.4.2).



**Abbildung 5.4.2:** Kristallstruktur von  $M_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$ ,  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ -Tetraeder mit beiden O-Atomen der halbbesetzten Lage eingezeichnet.

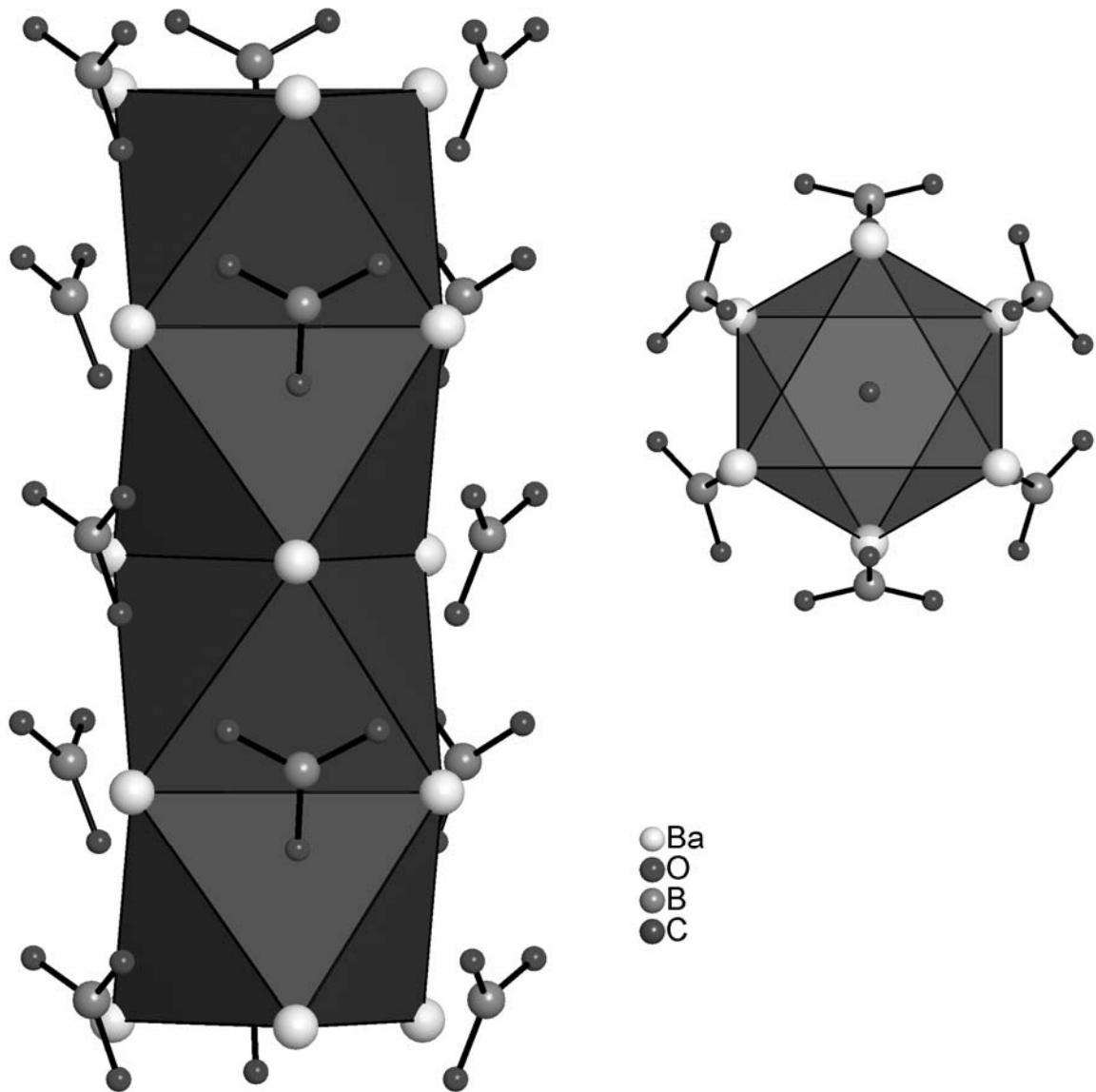
Die fehlgeordneten  $\text{CN}^-$ -Gruppen sind oktaedrisch von  $\text{Ba}^{2+}$ , bzw.  $\text{Sr}^{2+}$  Ionen umgeben (Abb. 5.4.3).



**Abbildung 5.4.3:** Kristallstruktur von  $M_7[SiO_4][BO_3]_3CN$ ,  $[M_6CN]^{11+}$  -Oktaeder in blau und  $[SiO_4]^{4-}$  -Tetraeder in violett eingezeichnet.

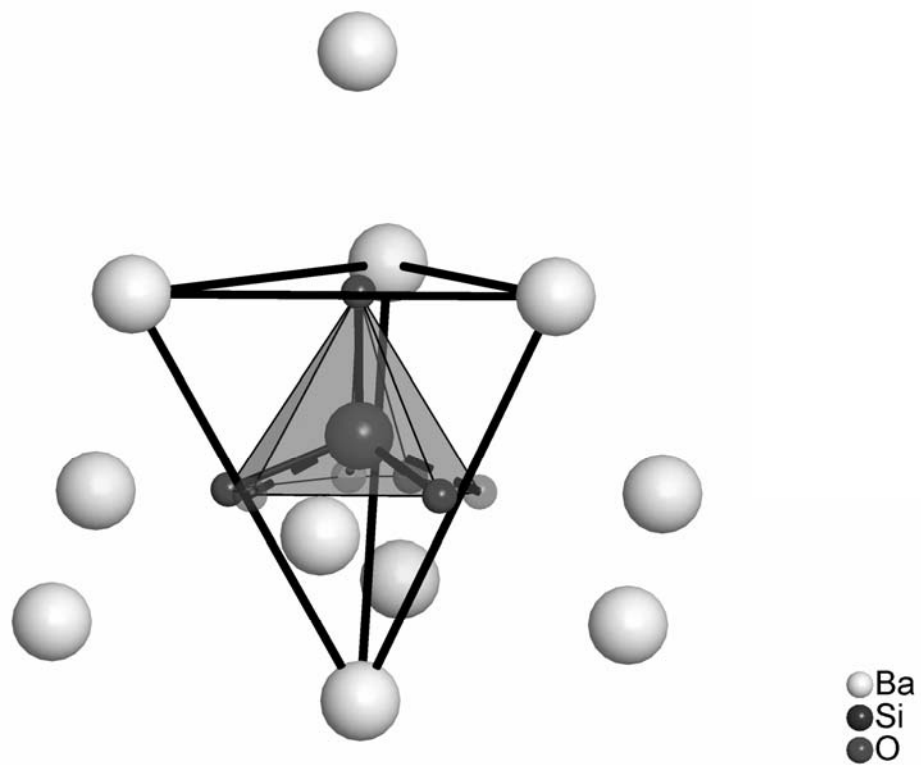
Die Kationen formen regelmäßige flächenverknüpfte Oktaeder, die entlang  $[001]$  Ketten bilden. Diese Ketten sind von drei  $[BO_3]^{3-}$ -Einheiten pro Oktaeder umgeben, die so orientiert sind, dass zwei O-Atome jeder  $[BO_3]^{3-}$ -Gruppe über zwei Flächen zweier benachbarten Oktaeder liegen (Abb. 5.4.4).





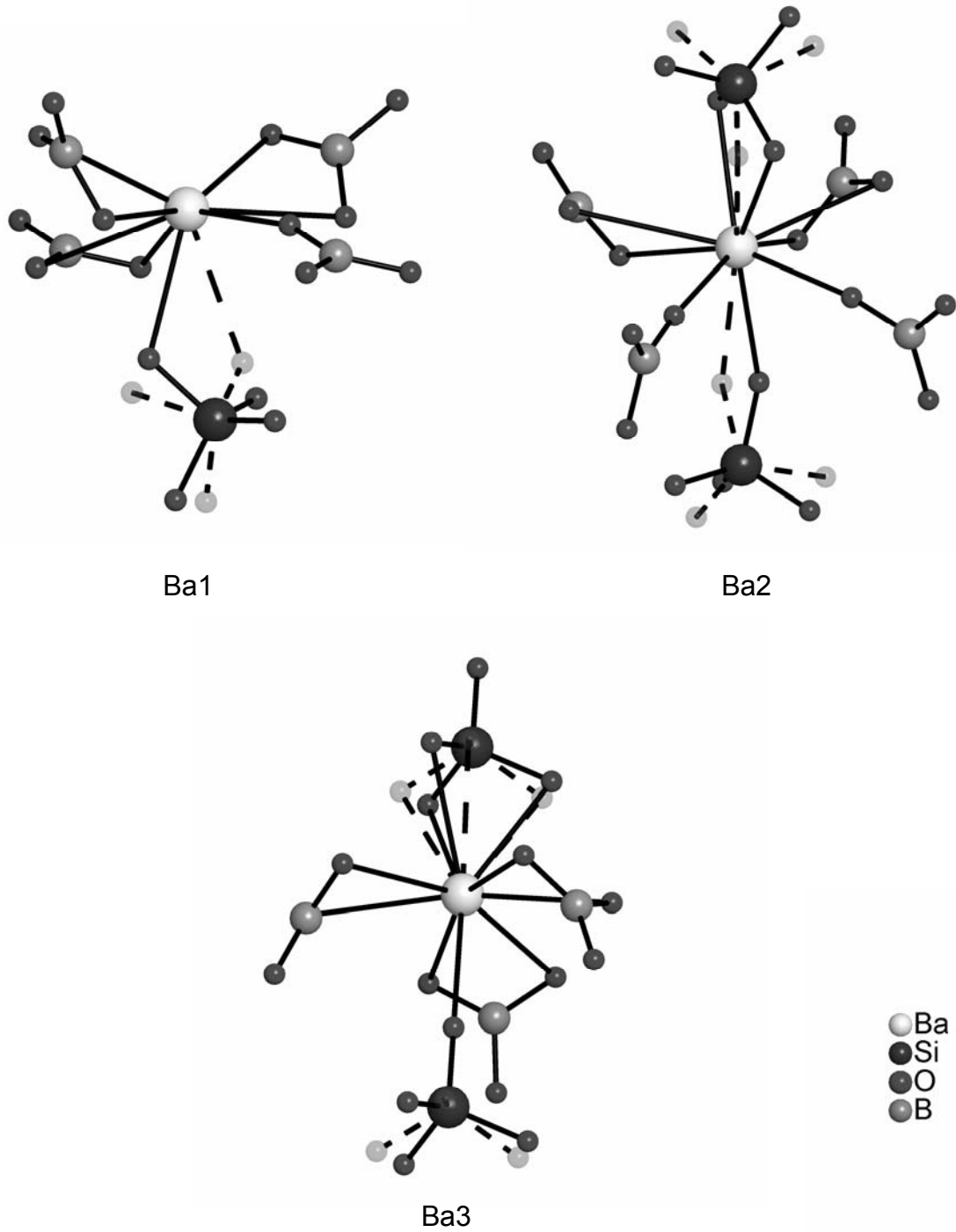
**Abbildung 5.4.4:** Links: Oktaederkette aus Ba-, bzw. Sr-Atomen umgeben von  $\text{BO}_3^{3-}$ -Gruppen rechts: Oktaeder mit  $\text{BO}_3^{3-}$ -Umgebung.

Die  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Ionen sind durch 11 Kationen koordiniert. Vier von ihnen formen ein reguläres Tetraeder um die  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Einheiten (Abb. 5.4.5).



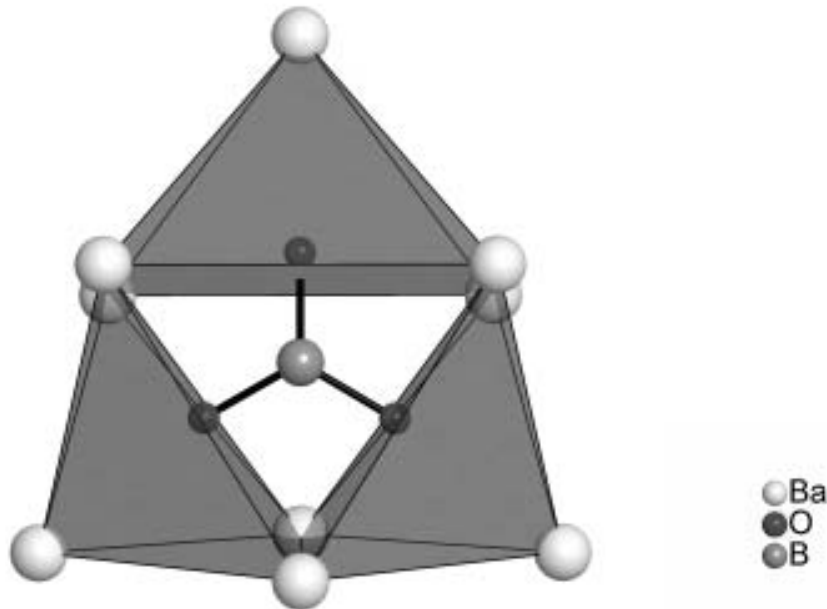
**Abbildung 5.4.5:** [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>-Koordination durch Ba<sup>2+</sup>-, bzw. Sr<sup>2+</sup>-Ionen.

Die Koordinationszahlen der Metallkationen variieren zwischen 8 und 10 Anionen, welche für Erdalkalikationen dem Durchschnitt entspricht (Abb. 5.4.6). Auf den ersten Blick sieht die Koordination höher aus, allerdings darf die durch die Fehlordnung theoretisch verdoppelte O1-Lage nur halb gezählt werden darf.



**Abbildung 5.4.6:** Koordination der Metallkationen durch O.

Die Umgebung der  $[\text{BO}_3]^{3-}$ -Einheiten ist ein dreifach überkapptes trigonales Prisma aus Kationen, in welchem sich jedes O - Atom im Zentrum einer quadratischen Pyramide befindet (Abb. 5.4.7).



**Abbildung 5.4.7:** Koordination der  $[\text{BO}_3]^{3-}$ -Gruppen durch  $\text{Ba}^{2+}$ -, bzw.  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen.

#### *Spektroskopische Untersuchungen an $M_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$ ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ )*

Auf Grund der Ähnlichkeit der Ionenradien von  $\text{Cl}^-$  und  $\text{CN}^-$  bestand die Möglichkeit, dass es sich bei den Koordinaten, die für das als fehlgeordnet angenommenen  $\text{CN}^-$ -Ion gefunden wurden, um ein nicht fehlgeordnetes  $\text{Cl}^-$ -Ion handelt. Diese Unterscheidung kann aus Röntgendaten alleine nicht getroffen werden.

Aus diesem Grund wurden qualitative nasschemische Versuche unternommen, die in einer einfachen Reaktion die Anwesenheit von  $\text{CN}^-$ -Ionen bestätigte. Stellvertretend für beide Verbindungen wurden alle folgenden Untersuchungen von  $M_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) an  $\text{Ba}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  durchgeführt. Es wurden einer Säurelösung von  $\text{Ba}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  wässrige Lösungen von sowohl  $\text{FeCl}_2$ , als auch

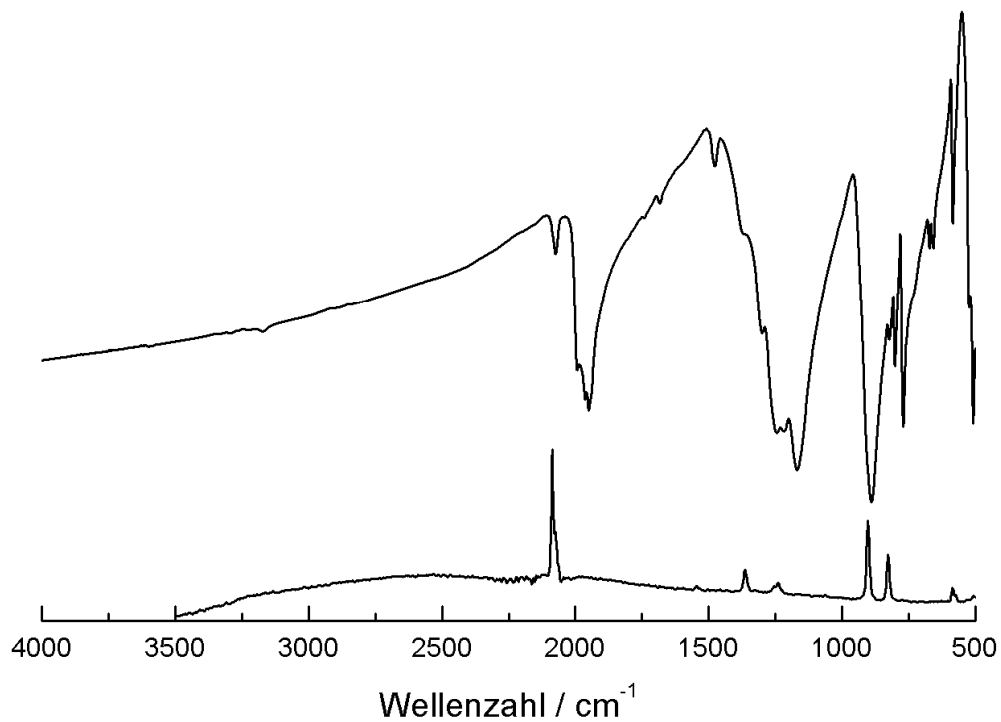
von  $\text{FeCl}_3$  zugegeben und vermischt. Die Bildung des stark blau gefärbten  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$  setzte sofort ein und gilt als eindeutiger Nachweis für Cyanid.

Zusätzlich zu diesem Nachweis wurde  $\text{Ba}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  auch noch mittels Schwingungsspektroskopie (Raman und Infrarot Spektroskopie) und  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ , und  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR untersucht.

Als erstes wurde die Abwesenheit von Protonen überprüft, indem ein Protonen NMR aufgenommen wurde. Das  $^1\text{H}$  MAS Spektrum zeigt nur sehr schwache Signalintensitäten auf. Das weist darauf hin, dass diese Resonanzen entweder durch kleine Verunreinigungen oder durch an der Oberfläche der Probe absorbiertes Wasser hervorgerufen werden. Um sicher ausschließen zu können, dass die H Atome nicht Bestandteil der Silicat-Borat-Cyanid-Phase sind wurde ein Cross-Polarisation (CP) Experiment durchgeführt, um die  $^{13}\text{C}$  Kerne über  $^1\text{H}$  anzuregen. Für den Fall, dass beide Arten von Kernen derselben Phase angehörten, wäre ein Polarisationstransfer von H Atom auf C Atom möglich. Obwohl Kontaktzeiten von 1 ms bis zu 20 ms verwendet wurden, war es nicht möglich C Kerne mit dieser Technik anzuregen. Also wurden Protonen in der Hauptphase ausgeschlossen.

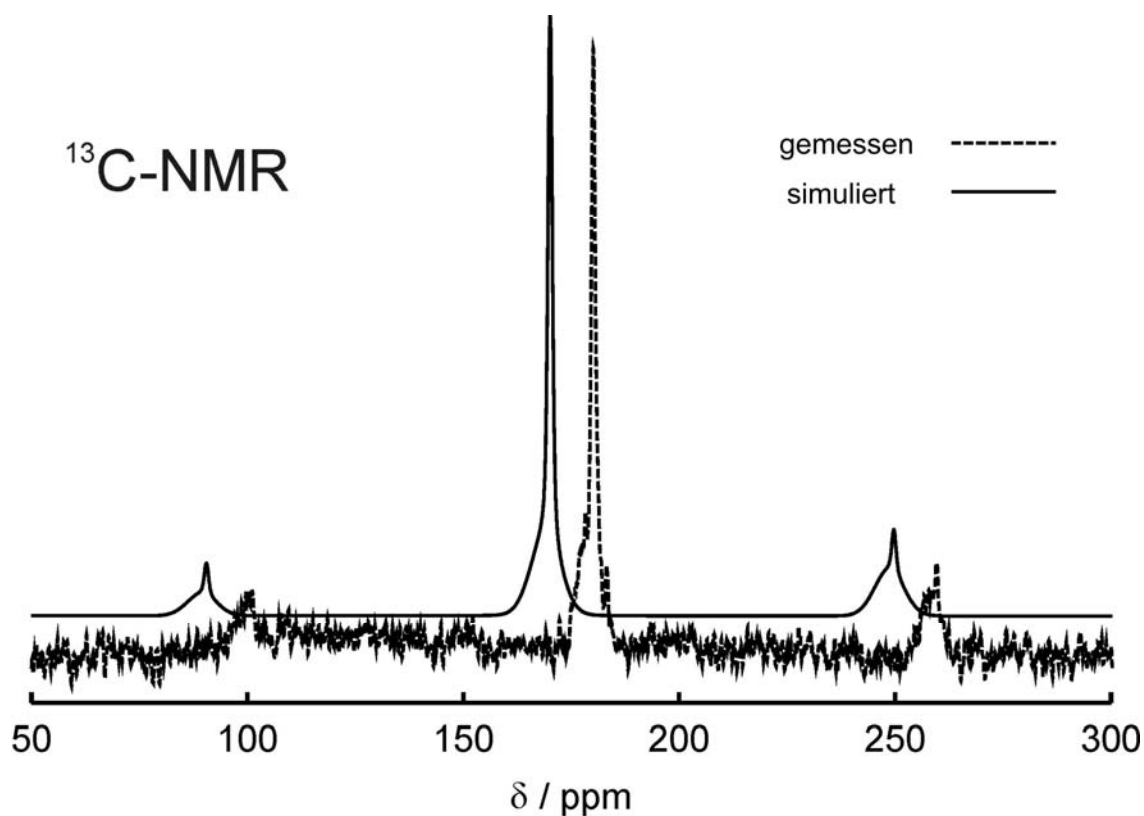
Die Raman- und IR – Spektren (Abb. 5.4.8) zeigen einige starke Signale im Bereich zwischen  $2000$  und  $2200\text{ cm}^{-1}$ , welche typisch für  $\text{CN}^-$ -Ionen sind (79, 24). Außerdem zeigt das  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum zwei Signale, ein scharfes Signal bei  $180,0(1)\text{ ppm}$  (Halbwertsbreite =  $1\text{ ppm}$ ) und ein breites bei  $178\text{ ppm}$  (Halbwertsbreite  $\approx 6\text{-}7\text{ ppm}$ ). Letztere rührt wohl von einer ca. 30 %igen amorphen Verunreinigung her. Zieht man die Reaktionsbedingungen bei der Synthese von  $\text{Ba}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  in Betracht kann es sich dabei nur um graphitische oder cyanidische Verunreinigungen handeln. Laut Literatur befindet sich die Resonanz von amorphem Graphit in einem Bereich von  $110$  bis  $120\text{ ppm}$  [80]. Außerdem sollte das Signal auf Grund der großen anisotropen magnetischen Suszeptibilität außerordentlich breit sein (Halbwertsbreite  $\approx 200\text{ ppm}$ ) [81, 82]. Da nun weder die Position noch die Breite des hochfeldverschobenen Signals ( $178\text{ ppm}$ ) zu den oben genannten Voraussetzungen passt, können graphitische Verunreinigungen ausgeschlossen werden.

In der Literatur gibt es nicht viele Referenzwerte für isolierte  $\text{CN}^-$ -Ionen in anorganischen Salzen, deshalb wurde ein  $^{13}\text{C}$  Spektrum von röntgenreinem KCN (Merck, Reinheit 97%) aufgenommen, das eine scharfe Resonanz bei  $169,3\text{ ppm}$  aufweist. Die  $\text{CN}^-$ -Ionen in den beiden Verbindungen  $\text{Ba}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  und KCN sind oktaedrisch von Kationen umgeben und deshalb vergleichbar.



**Abbildung 5.4.8:** IR (oben) und Raman (unten) Spektrum von  $\text{Ba}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$ .

Allerdings führt die verdoppelte positive Ladung der Kationen in  $\text{Ba}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  im Vergleich zu KCN zu einer signifikanten Reduktion der Ladungsdichte am C Atom, welches in einer Verschiebung des  $^{13}\text{C}$  Signals zu höheren Frequenzen um 10,7 ppm resultiert. Ein ähnlicher Trend wurde für in Methanol gelöste  $\text{CN}^-$ -Ionen beobachtet [83]. Die Lösung in Methanol erhöht die Ladungsdichte an der  $\text{CN}^-$ -Gruppe und führt zu einer Hochfeldverschiebung auf einen Wert von 161,2 ppm. Also können beide Signale  $\text{CN}^-$ -Ionen zugeordnet werden (Abb. 5.4.9).



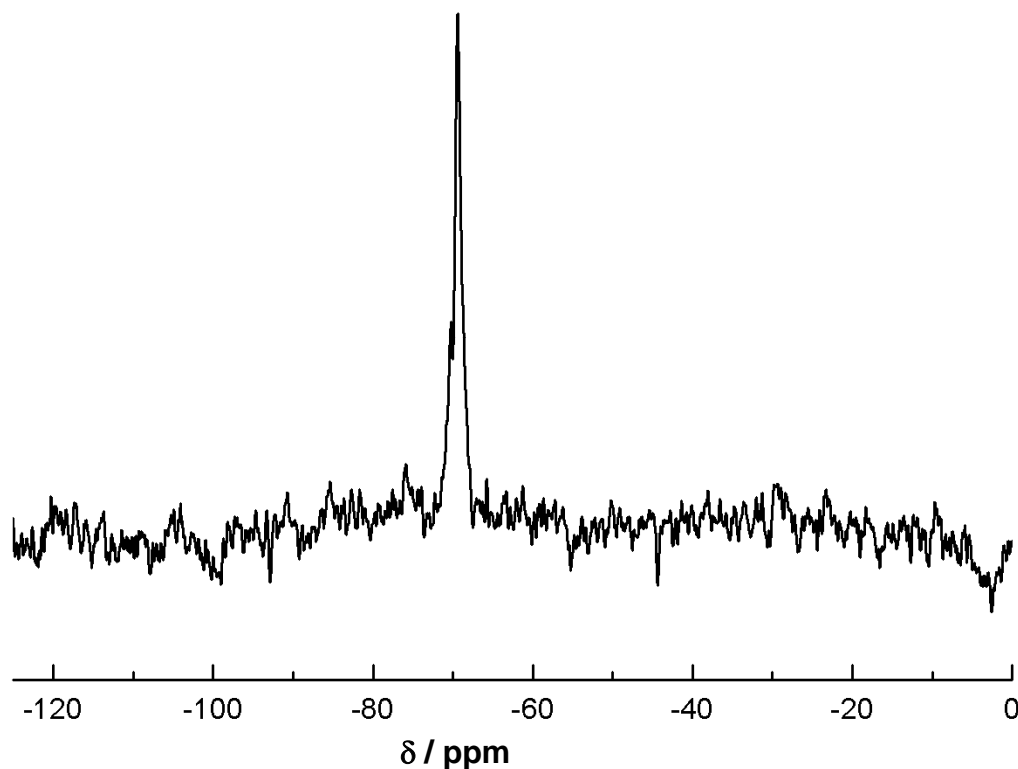
**Abbildung 5.4.9:** Profilanpassung des  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR Spektrums von  $\text{Ba}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$ , aufgenommen bei Raumtemperatur mit einer Rotationsfrequenz von 10 kHz. Das gemessene Spektrum ist dargestellt durch die gestrichelte Linie. Für einen besseren Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Daten (schwarze Linie) wurde die Simulation um 10 ppm nach links und oben verschoben.

Sowohl die Schwingungsspektroskopischen Messungen, als auch die NMR-Messungen bestätigen die Existenz der isolierten Cyanid-Anionen, die schon durch die Einkristallröntgendaten angenommen wurden.

Zwischen  $1350$  und  $500 \text{ cm}^{-1}$  kann man im Ramanspektrum mehrere scharfe Banden erkennen, die sowohl isolierten Borat- als auch Silicat-Gruppen zugeordnet werden können [24,84]. Nur das Signal bei  $1364 \text{ cm}^{-1}$  kann zweifellos  $[\text{BO}_3]^{3-}$  zugeordnet werden. Auf Grund der breiten und stark überlappenden Signale in dieser Region des Spektrums konnten im IR Spektrum keine Banden zuverlässig zugeordnet werden [85].

Das  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR Spektrum weist zwei scharfe Signale (Halbwertsbreite =  $0,7$  ppm) bei  $-69,4(1)$  ppm (stark) und  $-70,2(1)$  ppm (schwach) auf (Abb. 5.4.10). Das

Intensitätsverhältnis ist ca. 5:1 und das schwache Signal bei 70,2 ppm könnte möglicherweise derselben amorphen Verunreinigung, die schon beim  $^{13}\text{C}$  Spektrum besprochen wurde, zugeordnet werden. Ein Wert von -70 ppm für  $^{29}\text{Si}$  Signale ist typisch für  $\text{Q}^0$  Einheiten [86] und bestätigt die Existenz von isolierten  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Ionen in der Struktur von  $\text{Ba}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$ .

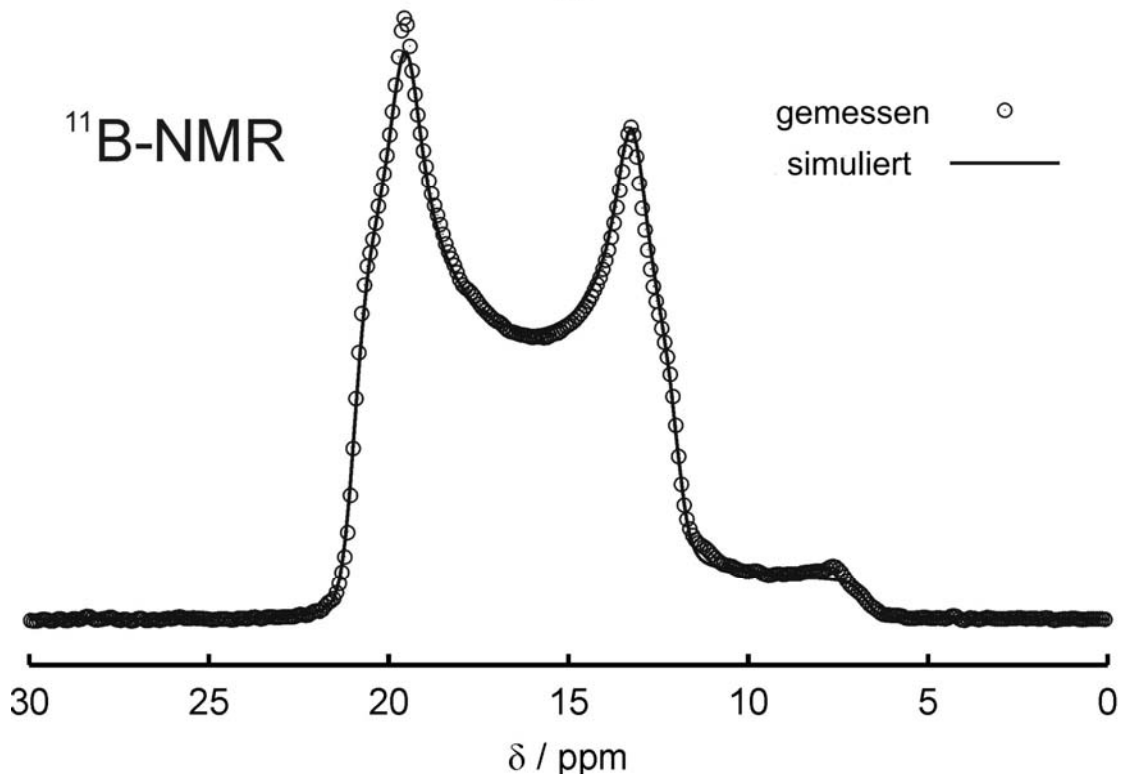


**Abbildung 5.4.10:**  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR Spektrum von  $\text{Ba}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$ , aufgenommen bei Raumtemperatur mit einer Rotationsfrequenz von 5 kHz.

Abschließend wurde ein  $^{11}\text{B}$  MAS-NMR Spektrum mit einer Rotationsfrequenz von 12 kHz aufgenommen. Diese Messung konzentrierte sich auf den Bereich zwischen 5 – 25 ppm. Hier befindet sich nur das zweigeteilte Hauptsignal, die sehr breiten Satelliten wurden ignoriert (Abb. 5.4.11). Dieses Signal konnte in außerordentlich guter Übereinstimmung simuliert werden, wobei nur eine kristallographische Bor Lage angenommen wurde und nur Quadrupol-Verbreiterung zweiter Ordnung und eine isotrope chemische Verschiebung mit einberechnet wurden. Linienverbreiterungseffekte, die durch die endliche Spin-Spin Relaxation verursacht werden, wurden durch die Faltung des simulierten Spektrums mit einer Gauss-Funktion bedacht. Die resultierende Quadrupol-Kopplungskonstante  $\delta_{\text{Q}} = 2.51$  MHz



und die isotrope chemische Verschiebung  $\sigma_{\text{iso}} = 22.2$  ppm passen sehr gut zu den Werten, die in der Literatur für  $T^0$  oder  $T^1$  koordinierte Boratgruppen zu finden sind [87].



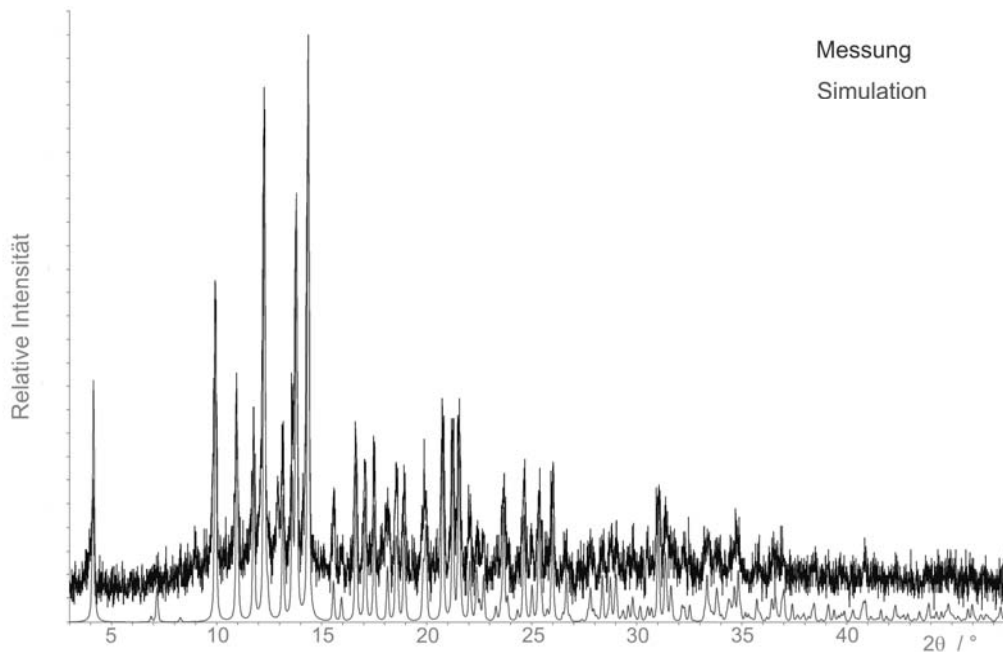
**Abbildung 5.4.11:** Profilanpassung des  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR Spektrums von  $\text{Ba}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$ , aufgenommen bei Raumtemperatur mit einer Rotationsfrequenz von 12 kHz. Die Messung ist dargestellt als Kreise, die Simulation als schwarze Linie.

Für  $T^1$  Gruppen wird eine sehr asymmetrische Quadrupolwechselwirkung ( $\eta \approx 0,5$ ) erwartet, wobei isolierte Boratgruppen ( $T^0$ ) eine fast axial-symmetrische Wechselwirkung ( $\eta \leq 0,1$ ) zeigen sollten. Der im Fall von  $\text{Ba}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  gemessene Symmetrieparameter ist  $\eta = 0,160$ , was sehr nah an axialer Symmetrie liegt. Bezieht man die Lagesymmetrie  $m$  der Boratgruppe mit ein, ist ein nicht axial symmetrischer Quadrupolkopplungstensor in völliger Übereinstimmung mit den Einkristall-Röntgendaten, wo zwei unterschiedliche B-O Abstände (2 x B1-O2 137(1) pm, 1 x B1-O3 136(2) pm) gefunden wurden. Also bestätigt die Analyse der Form des  $^{11}\text{B}$ -MAS Spektrums die Existenz der isolierten trigonalen  $\text{BO}_3^{3-}$ -Gruppen, die in der Kristallstrukturanalyse gefunden wurden.

## 5.5 Aluminat-Borat-Cyanide

Es ist allgemein bekannt, dass die meisten Strukturen, die Si enthalten Substituierbarkeit durch Al aufweisen. Entweder werden hierfür alle Si-Atome mit Al-Atomen ausgetauscht, oder aber nur ein Teil. Bekannte Beispiele gibt es in allen Alumosilicaten in der Natur, die wie der Name schon sagt Si und Al enthalten hier teilen sie sich oftmals, wie zum Beispiel beim Biotit [88], die kristallographischen Lagen. Im Sillimanit [89] allerdings liegen Si und Al auf getrennten kristallographischen Lagen. Auch in der Substanzklasse der Sialone liegen Si und Al in den Strukturen so, dass nur durch hohen analytischen Aufwand, wie zum Beispiel Neutronenbeugung klar belegbar ist, wie viel Al oder Si sich auf einer der Lagen tatsächlich befindet (z.B.  $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$  [90]). Sieht man die beiden Verbindungen  $\text{M}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) aus dem vorigen Kapitel einfach nur als Inselsilikate und nicht als Borate oder sogar Silicat-Borat-Cyanide, wäre auch hier eine Substitution von Si durch Al denkbar. Außerdem sollte noch ein weiteres komplexes Anion in die neue Struktur eingebaut werden.

Hierfür wurden 410,9 mg Ba, 402,8 mg  $\text{BaCO}_3$ , 27,8 mg Al, 52,7 mg BN und 113,1 mg  $\text{WO}_3$  in der Glove Box in einen W-Tiegel eingewogen und innig vermengt. Nachdem der Wolframtiegel in den Reaktionsraum des Hochfrequenzofens eingebracht worden war, wurde unter reiner  $\text{N}_2$ -Atmosphäre innerhalb von 30 min auf 750 °C (Heizrate: 25 °C/min) aufgeheizt. Diese Temperatur wurde für 30 min gehalten. Anschließend wurde weiter bis auf 1450 °C in 30 min (Heizrate: 23,3 °C/min) aufgeheizt. Nach einer weiteren Stunde wurde der Ofen innerhalb von 39 h langsam auf 200 °C abgekühlt. Danach wurde der Ofen abgeschaltet und der Tiegel somit abgeschreckt. Auf diese Weise entsteht  $\text{Ba}_7[\text{Al}_{0,8}\text{Si}_{0,2}\text{O}_4][\text{BO}_3]_3(\text{CN})_{0,2}$  zusammen mit  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  als gelbes grob kristallines Produkt, das sich nach kurzer Zeit durch den Angriff von Luftfeuchtigkeit zersetzt. Warum das eingesetzte  $\text{WO}_3$  nicht in die Kristalle eingebaut wurde, oder warum es im Pulverdiffraktogramm nicht sichtbar war, bleibt ungeklärt (Abb.5.5.1).



**Abbildung 5.5.1:** Röntgenpulveraufnahme von  $\text{Ba}_7[\text{Al}_{0,8}\text{Si}_{0,2}\text{O}_4][\text{BO}_3]_3(\text{CN})_{0,2}$  (Gemessen mit Mo- $K_\alpha$ -Strahlung) mit Simulation, berechnet aus den Einkristalldaten.

#### *Kristallstrukturanalyse von $\text{Ba}_7[\text{Al}_{0,8}\text{Si}_{0,2}\text{O}_4][\text{BO}_3]_3(\text{CN})_{0,2}$*

Geeignete Einkristalle von  $\text{Ba}_7[\text{Al}_{0,8}\text{Si}_{0,2}\text{O}_4][\text{BO}_3]_3(\text{CN})_{0,2}$  konnten unter einem Polarisationsmikroskop isoliert und auf einem Stoe einem Kappa-CCD-Flächendetektor-Diffraktometer mit Drehanode (Fa. Nonius, Karlsruhe) Mo- $K_\alpha$  Strahlung vermessen werden. Aus den beobachteten Bedingungen für das systematische Auftreten von Beugungsreflexen ( $hh2hl$  mit  $l = 2n$  und  $000l$  mit  $l = 2n$ ) ergaben sich die  $P31c$ ,  $P31c$ ,  $P6_3mc$ ,  $P6_3/mmc$  und  $P62m$  als mögliche Raumgruppen.

Insgesamt wurden bei  $\text{Ba}_7[\text{Al}_{0,8}\text{Si}_{0,2}\text{O}_4][\text{BO}_3]_3(\text{CN})_{0,2}$  10884 Reflexintensitäten vermessen. Von den 920 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden 917 als beobachtet eingestuft ( $I > 4\sigma I$ ,  $R_{\text{int}} = 0,0472$ ). Alle wichtigen Daten können aus Tabelle 5.5-1 entnommen werden. Die Lage der Ba-Atome konnte durch Direkte Methoden bestimmt werden; die Lagen der übrigen Atome konnten nachfolgend durch Differenz-Fourier-Synthesen gefunden und verfeinert werden. Die

abschließende Verfeinerung des Strukturmodells konvergierte zu  $R1 = 0,0244$  und  $wR2 = 0,0624$ .

Die Struktur von  $Ba_7[Al_{0,8}Si_{0,2}O_4][BO_3]_3(CN)_{0,2}$  ist ganz eindeutig isotyp zu  $M_7[AlO_4][BO_3]_3CN$  ( $M = Sr, Ba$ ) mit dem einen Unterschied, dass das  $CN^-$ -Ion in der Struktur nur in Spuren enthalten ist. Ursprünglich wurde die Struktur ohne Besetzung der  $CN^-$ -Lagen und ohne Si-Teilbesetzung der AL-Lage gerechnet und verfeinert. Die Ergebnisse dieser Rechnung waren zufrieden stellend. Allerdings war auf der Position 0 0 0 eine große Restelektronendichte, die keinen Abbrucheffekten zuzuordnen war, zu erkennen. Es wurde eine Einkristall-Raman Messung durchgeführt, die eindeutig eine  $CN^-$  Bande aufweist (siehe Teil Spektroskopie) und außerdem Banden, die einer  $SiO_4$ -Gruppe zuzuordnen wären. Aus diesem Grund wurde ein stark unterbesetztes  $CN^-$  Ion in die Struktur eingefügt und die  $Al^{3+}$  Lage zu gleichen Teilen der  $CN^-$  Besetzung durch  $Si^{4+}$  ersetzt.

Die Frage, woher die Si-Atome in  $Ba_7[Al_{0,8}Si_{0,2}O_4][BO_3]_3(CN)_{0,2}$  stammen war zu beantworten, nachdem alle Edukte mittels ICP / AES untersucht worden waren. Es wurden im Al-Pluver 0,6 mg Si pro Gramm untersuchter Substanz gefunden. Wahrscheinlich wird die Struktur von  $Ba_7[Al_{0,8}Si_{0,2}O_4][BO_3]_3(CN)_{0,2}$  durch den geringen Einbau von  $CN^-$  in den großen Kanal aus  $Ba^{2+}$ -Ionen stabilisiert.

Auch hier war es wie bei  $M_7[AlO_4][BO_3]_3CN$  ( $M = Sr, Ba$ ) nicht möglich das ohnehin schon nur in Spuren enthaltenen  $CN^-$  Ion aufzulösen. Hier wurde auch nur eine gemeinsame Lage für C und N verfeinert. Außerdem wurde ein O-Atom der  $[Al_{0,8}Si_{0,2}O_4]$  Gruppe (O1) auf einer 12d Lage gefunden, die nur halb besetzt ist. Das führt zu einer strukturellen Fehlordnung zwischen zwei verschiedenen Orientierungen der  $[Al_{0,8}Si_{0,2}O_4]$ -Gruppe (Abb. 5.5.2). Beide Orientierungen können durch eine kleine Drehung entlang der Al1/Si1-O4 Bindung, die parallel zu [001] ist, ineinander übergeführt werden. Hier wurden Tieftemperatur-Einkristallmessungen nicht durchgeführt. Eine eventuelle Dynamische Fehlordnung wurde ausgeschlossen auf Grund der Daten die aus den Messungen für  $M_7[AlO_4][BO_3]_3CN$  ( $M = Sr, Ba$ ) durchgeführt wurden.

Auf Grund einer fehlgeordneten O-Lage und nicht aufgelöstem CN, konnten nur teilweise die anisotropen Auslenkungsparameter verwendet werden. Die verfeinerten Ortsparameter werden in Tabelle 5.5-2, anisotrope Auslenkungsparameter in Tabelle 5.5-3 und interatomare Abstände und Winkel in Tabelle 5.5-4 aufgeführt.

**Tabelle 5.5-1:** Kristallographische Daten von  $\text{Ba}_7[\text{Al}_{0,8}\text{Si}_{0,2}\text{O}_4][\text{BO}_3]_3(\text{CN})_{0,2}$ .

Formel	$\text{Ba}_7[\text{Al}_{0,8}\text{Si}_{0,2}\text{O}_4][\text{BO}_3]_3(\text{CN})_{0,2}$
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	1234,1
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3mc$ (Nr. 186)
Diffraktometer	Nonius Kappa-CCD-Flächendetektor-Diffraktometer
Kristallgröße, -farbe, -form	$0,5 \times 0,15 \times 0,10 \text{ mm}^3$ , gelbe Nadel
Strahlung	Mo- $K_\alpha$ ( $\lambda = 71,073 \text{ pm}$ ),
Meßtemperatur $T$	293(2) K
Gitterparameter / pm	$a = 1134,58(2)$ , $c = 739,01(1)$
Elementarzellvolumen $V$	$823,86(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	2
Röntgenogr. Dichte $\rho_{\text{rö}}$	$4,983 \text{ g/cm}^3$
$F(000)$	1055
Absorptionskoeffizient $\mu$	$16,60 \text{ mm}^{-1}$
Messbereich, hkl	$3,45^\circ \leq \theta \leq 30,01^\circ$ ; $-13 \leq h \leq 15$ $-15 \leq k \leq 14$ $-10 \leq l \leq 10$
gemessene Reflexintensitäten	10328
symmetrieunabhängige Reflexe	920
davon beobachtete Reflexe	917 mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Extinktion
Absorptionskorrektur	Numerisch (Basis: $\omega$ -Scans), $R_{\text{int}} = 0,0472$ , $R_\sigma = 0,0214$
Min. / Max. Transmissionsfaktor	0,0596 / 0,2306
Extinktionskoeffizient $\chi$	0,0014(2)
Verfeinerte Parameter	46, keine Restraints
Flack-Parameter	0,96(8)
Restel.dichte max / min	1,59 / -1,09 in $e^-$ ( $10^6 \text{ pm}^3$ )
GooF	1,171
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0,0244$ , $wR2 = 0,0624$
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2 F_o^2 + (0,0222P)^2 + 8,4614 P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

**Tabelle 5.5-2:** Verfeinerte Ortsparameter und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter  $U_{eq}$ , ( $U_{eq} \equiv 1/3 \sum_i U_{ii}$ ;  $U_{ij}$  orthogonalisierte anisotrope Auslenkungsparameter), Standardabweichungen in Klammern.

Atom	f. o. f.	x	y	z	$U_{eq}$
Ba(1)	1	0,14652(4)	0,85348(4)	0,1181(6)	0,0336(2)
Ba(2)	1	0,52724(2)	0,47276(2)	0,2765(6)	0,0159(1)
Ba(3)	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,4089(6)	0,0132(2)
Al(1)	0,8	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,0049	0,009(2)
Si(1)	0,2	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,0049	0,07(3)
O(1)	0,5	0,177(1)	0,549(1)	0,094(2)	0,026(2)
O(2)	1	0,3917(6)	0,0909(7)	0,977(1)	0,033(1)
O(3)	1	0,8439(6)	0,1561(6)	0,231(2)	0,052(3)
O(4)	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,771(2)	0,015(2)
B(1)	1	0,8173(6)	0,1827(6)	0,051(2)	0,028(3)
CN(1)	0,2	0	0	0,4153	0,057(8)

**Tabelle 5.5-3:** Anisotrope Auslenkungsparameter in  $(10^{-2} \text{ pm})^2$  der vollbesetzten Lagen (Standardabweichungen in Klammern); der anisotrope Auslenkungsparameter hat die Form  $\exp[-2\pi^2[(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{13}$	$U_{23}$	$U_{12}$
Ba(1)	0,0306(3)	0,0306(3)	0,0400(4)	0,0011(2)	-0,0011(2)	0,0157(3)
Ba(2)	0,0221(2)	0,0221(2)	0,0103(2)	-0,0004(1)	0,0004(1)	0,0162(2)
Ba(3)	0,0152(2)	0,0152(2)	0,0091(3)	0	0	0,0076(1)
O(2)	0,033(3)	0,038(3)	0,033(3)	-0,012(2)	-0,007(2)	0,023(3)
O(3)	0,058(5)	0,058(5)	0,047(6)	0,005(2)	-0,005(2)	0,035(6)
O(4)	0,012(3)	0,012(3)	0,022(5)	0	0	0,006(1)
B(1)	0,025(4)	0,025(4)	0,044(8)	-0,003(2)	0,003(2)	0,019(5)

**Tabelle 5.5-4:** Ausgewählte Interatomare Abstände / pm und Winkel / °.

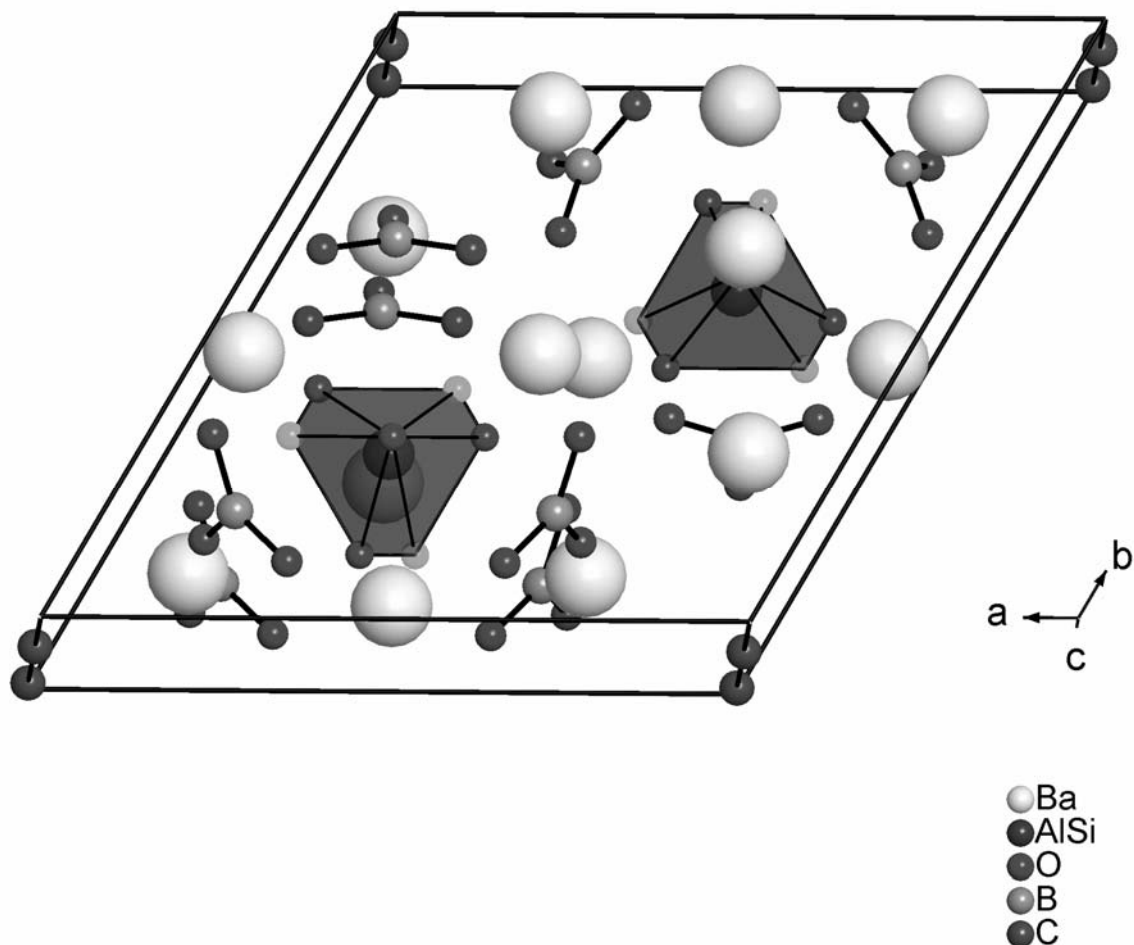
---

Ba1 – O1	276(1)				
Ba1 – O2	293,0(7)				
Ba1 – O2	306,6(6)	(AlSi)1 – O1	173(1)	O1 – (AlSi)1 - O1	106,6(4)
Ba1 – O3	286(1)				
Ba1 – O3	309,3(8)	(AlSi)1 – O4	173(1)	O1 – (AlSi)1 - O4	112,3(4)
Ba2 – O1	267(1)				
Ba2 – O1	268(1)	B1 – O2	133,6(9)	O2 – B1 - O2	126(1)
Ba2 – O2	269,9(6)				
Ba2 – O2	284,0(6)	B1 – O3	143(2)	O3 – B1 – O2	116,9(6)
Ba2 – O3	319,5(8)				
Ba2 – O4	274,02(5)				
Ba3 – O1	283(1)				
Ba3 – O2	299,5(7)				
Ba3 – O4	268(1)				

---

*Beschreibung der Kristallstruktur von  $Ba_7[Al_{0,8}Si_{0,2}O_4][BO_3]_3(CN)_{0,2}$*

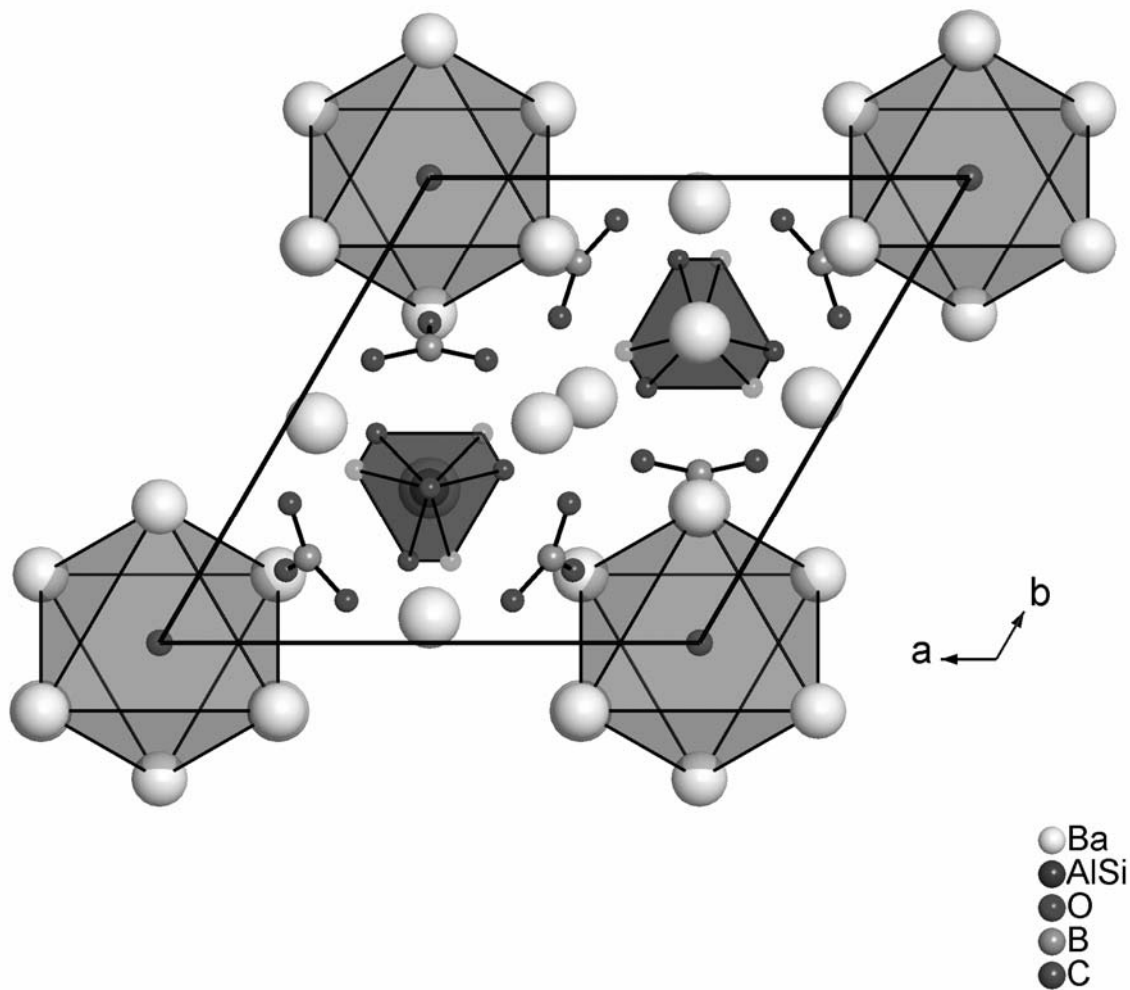
Im Kristall ist  $Ba_7[Al_{0,8}Si_{0,2}O_4][BO_3]_3(CN)_{0,2}$  analog zu  $M_7[SiO_4][BO_3]_3CN$  ( $M = Sr, Ba$ ) salzartig aus  $Ba^{2+}$ ,  $AlO_4^{5-}$ - bzw.  $SiO_4^{4-}$ -Tetraedern, trigonal planaren  $BO_3^{3-}$ - und  $CN^-$ -Ionen aufgebaut (Abb. 5.5.2).



**Abbildung 5.5.2:** Kristallstruktur von  $Ba_7[Al_{0,8}Si_{0,2}O_4][BO_3]_3(CN)_{0,2}$ ,  $(Al_{0,8}Si_{0,2}O_4)$ -Tetraeder mit beiden O-Atomen der halbbesetzten Lage eingezeichnet.

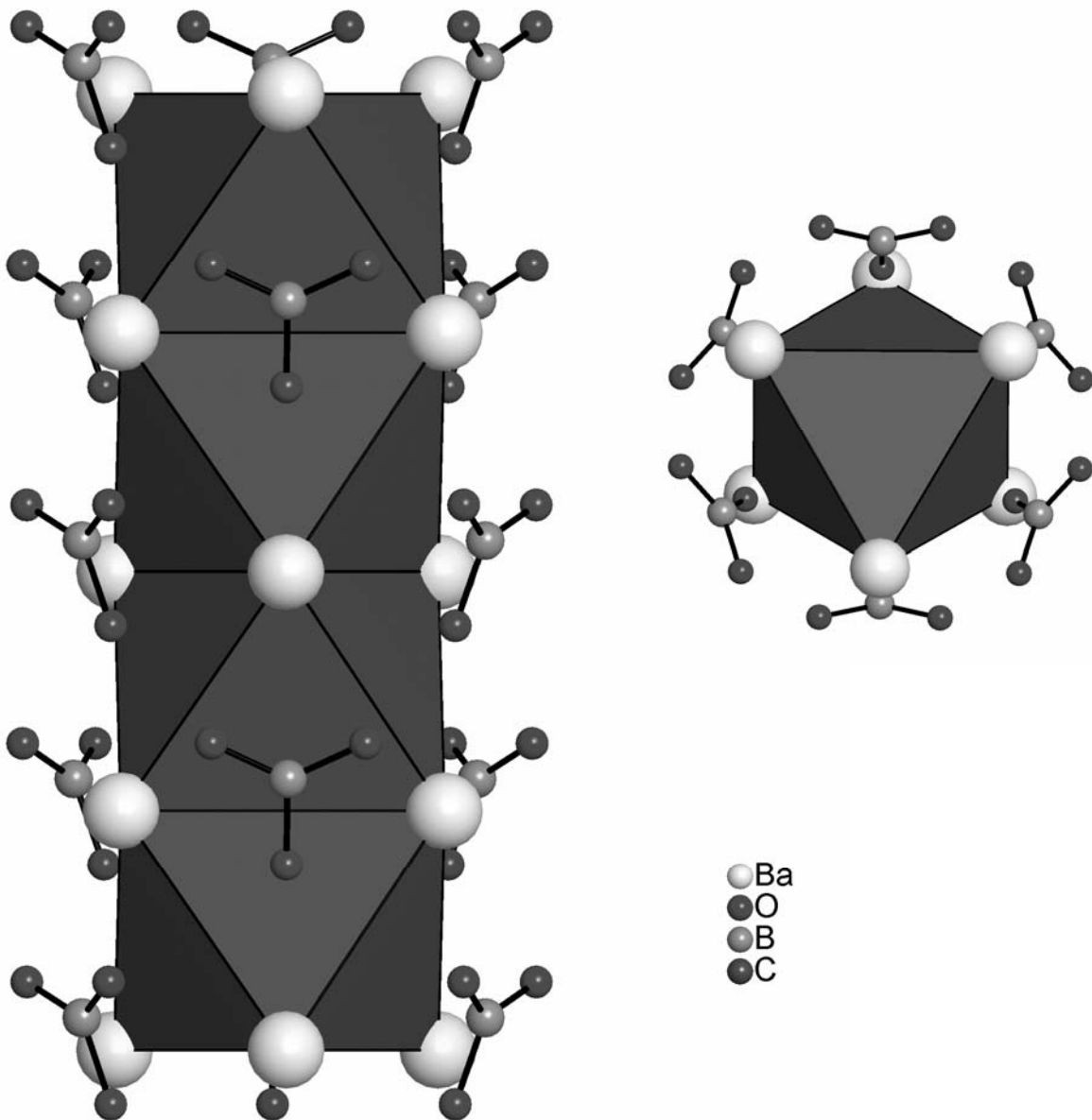
Die fehlgeordneten  $CN^-$ -Gruppen sind oktaedrisch von  $Ba^{2+}$ -Ionen umgeben (Abb. 5.5.3).





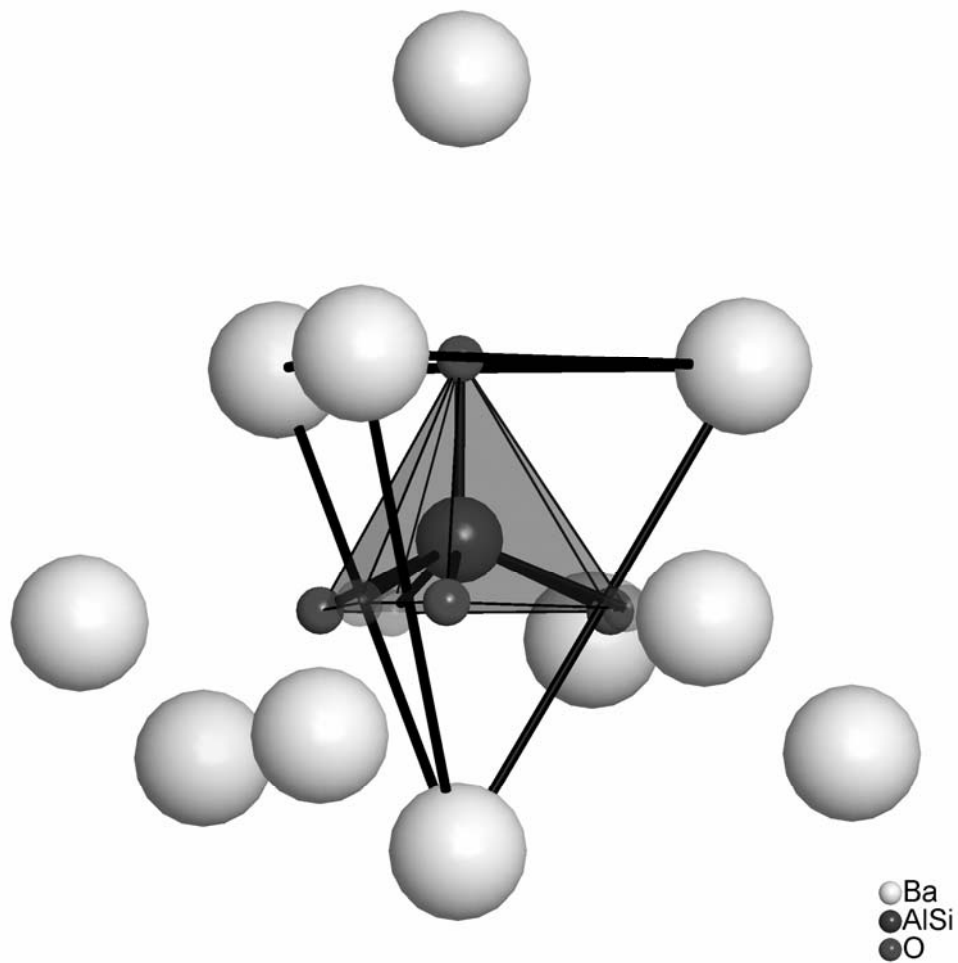
**Abbildung 5.5.3:** Kristallstruktur von  $M_7[SiO_4][BO_3]_3CN$ ,  $[M_6CN]^{11+}$  -Oktaeder in grau und  $[Al_{0,8}Si_{0,2}O_4]$  -Tetraeder in blau eingezeichnet.

Die Kationen formen Ketten aus regelmäßigen flächenverknüpften Oktaedern entlang  $[001]$ . Diese Ketten sind von je drei  $[BO_3]^{3-}$ -Einheiten pro Oktaeder umgeben, die so orientiert sind, dass zwei O-Atome jeder  $[BO_3]^{3-}$ -Gruppe über zwei Flächen zweier benachbarten Oktaeder liegen (Abb. 5.5.4).



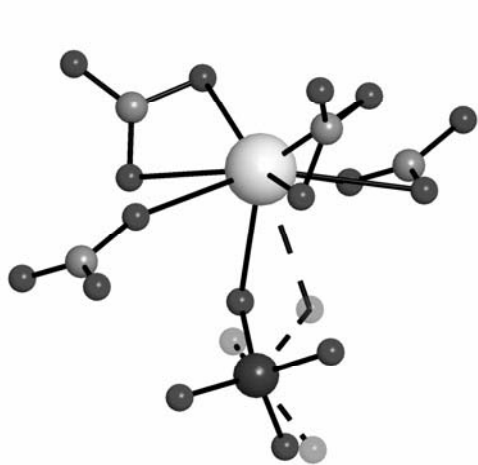
**Abbildung 5.5.4:** *Links:* Oktaederkette aus Ba-Atomen umgeben von  $\text{BO}_3^{3-}$ -Gruppen. *rechts:* Oktaeder mit  $\text{BO}_3^-$ -Umgebung.

Die  $[\text{Al}_{0,8}\text{Si}_{0,2}\text{O}_4]$ -Ionen sind durch 11 Kationen koordiniert. Vier von ihnen formen ein reguläres Tetraeder um die  $[\text{Al}_{0,8}\text{Si}_{0,2}\text{O}_4]$  Einheiten (Abb. 5.5.5).

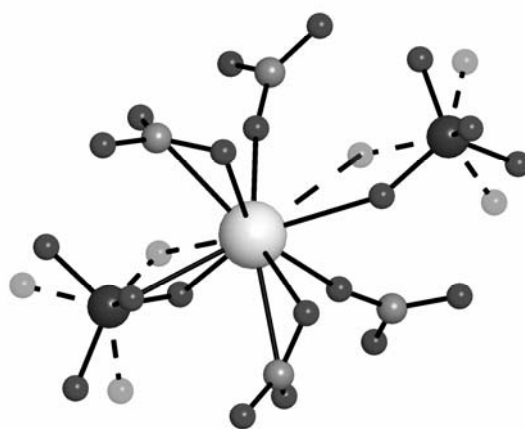


**Abbildung 5.5.5:** [Al<sub>0,8</sub>Si<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub>]-Koordination durch Ba<sup>2+</sup>-Ionen.

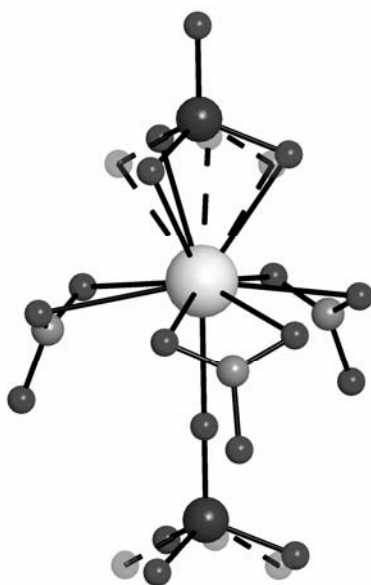
Die Koordinationszahlen der Metallkationen variieren zwischen 8 und 10 Anionen, welche für Erdalkalikationen dem Durchschnitt entspricht (Abb. 5.5.6). Auf den ersten Blick sieht die Koordination höher aus, allerdings muss die durch die Fehlordnung verdoppelte O1-Lage nur halb gezählt werden.



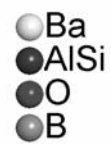
Ba1



Ba2

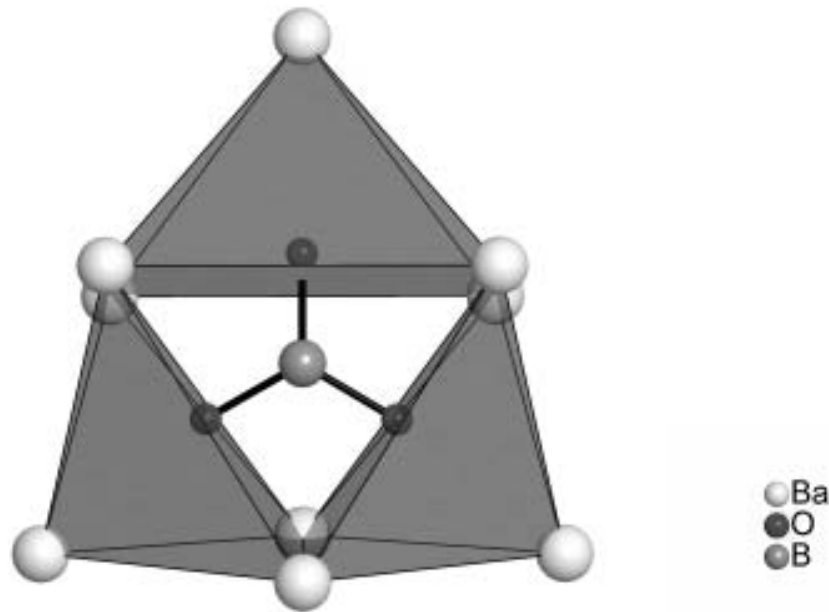


Ba3



**Abbildung 5.5.6:** Koordination der Ba-Atome durch O.

Die Umgebung der  $[\text{BO}_3]^{3-}$  Einheiten ist ein dreifach überkappedtes trigonales Prisma aus Kationen, in welchem sich jedes O - Atom im Zentrum einer quadratischen Pyramide befindet (Abb. 5.5.7).

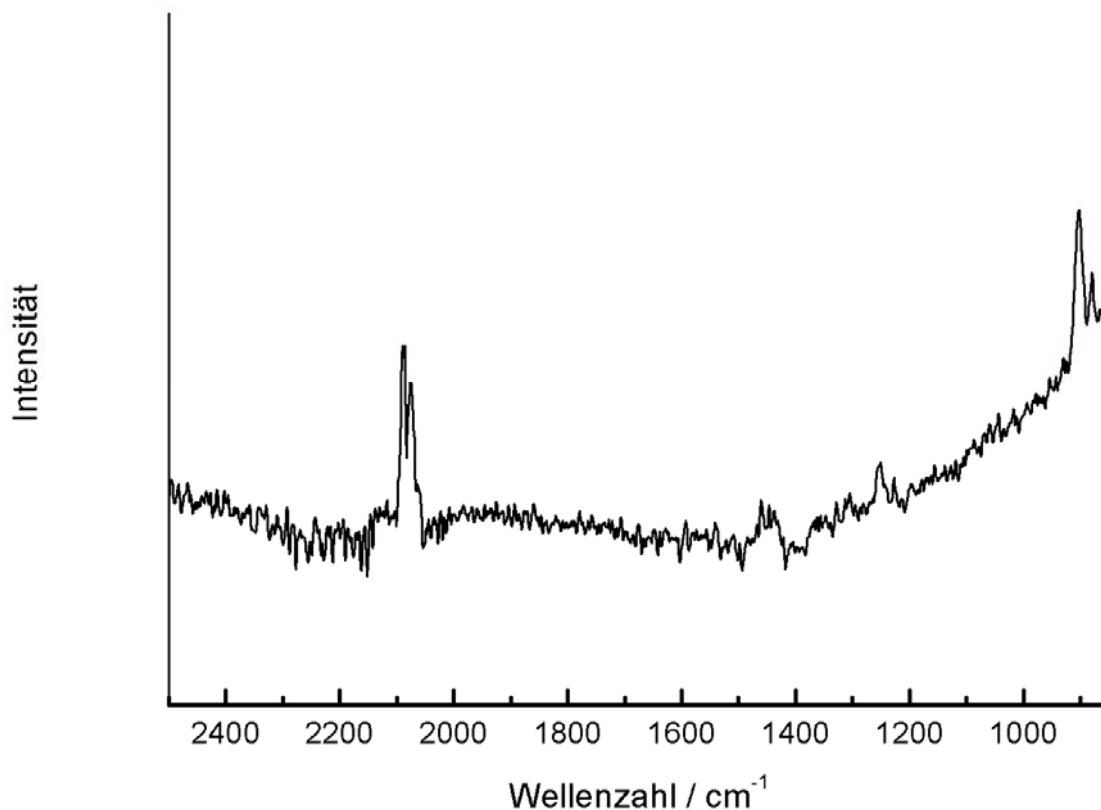


**Abbildung 5.5.7:** Koordination der  $[\text{BO}_3]^{3-}$ -Gruppen durch  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen.

*Spektroskopische Untersuchungen an  $\text{Ba}_7[\text{Al}_{0,8}\text{Si}_{0,2}\text{O}_4][\text{BO}_3]_3(\text{CN})_{0,2}$*

Zur weiteren Charakterisierung von  $\text{Ba}_7[\text{Al}_{0,8}\text{Si}_{0,2}\text{O}_4][\text{BO}_3]_3(\text{CN})_{0,2}$  wurde eine Raman-Messung an einem Einkristall mit einem Bruker IFS 66v/S Spektrometer, ausgestattet mit einem Bruker FRA 106/S Modul mit einem Nd-YAG Laser ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) durchgeführt. Die Messzeit betrug 15 h bei einer Leistung von 400 mW. Abbildung 5.5.8 zeigt die Einkristall-Raman-Messung, die eine starke aufgespaltene Bande bei ca.  $2075\text{-}2100 \text{ cm}^{-1}$  aufweist. Dieses ist eindeutiger Beweis für das Vorliegen von  $\text{CN}^-$  [24]. Im Bereich von  $1500$  bis  $1200 \text{ cm}^{-1}$  sind einige schwache Peaks sichtbar, die  $\text{BO}_3^{3-}$  zugeordnet werden können. Eine mittel starke

Bande bei  $909\text{ cm}^{-1}$  kann als  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Valenzschwingung identifiziert werden [24]. Bei der zweiten mittelstarken Schwingung in diesem Bereich ( $880\text{ cm}^{-1}$ ) handelt es sich um die  $\nu_1$ -Bande von  $\text{BO}_3^{3-}$ . Unglücklicherweise trat im Messbereich unterhalb von  $880\text{ cm}^{-1}$  sehr starke Fluoreszenz auf. Aus diesem Grund konnten keine Banden, die der  $\text{AlO}_4^{5-}$  Gruppe zugeordnet werden konnten beobachtet werden. Diese werden erst im Bereich unterhalb von  $860\text{ cm}^{-1}$  erwartet [91, 92].



**Abbildung 5.5.8:** Einkristall Raman-Messung von  $\text{Ba}_7[\text{Al}_{0,8}\text{Si}_{0,2}\text{O}_4][\text{BO}_3]_3(\text{CN})_{0,2}$ .

## 6 Diskussion und Ausblick

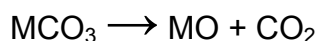
### 6.1 Syntheseerfahrungen

Zur Darstellung der meisten in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen wurde die von *Orth* für Nitridoborate und von *Schlieper, Huppertz, Lauterbach, Köllisch* und *Höppe* für Nitridosilicate, Sione und Sialone etablierte Hochfrequenzroute gewählt. Der über diese induktive Heiztechnik zugängliche Temperaturbereich bis 2000 °C sowie die sehr großen Aufheiz- und Abkühlraten haben sich auch in dieser Arbeit bewährt.

Allerdings war das von unserer Gruppe benutzte Tiegelmateriale Wolfram zwar für die Heiztechnik ideal, aber bei der Synthese von stark O-haltigen Verbindungen nicht gut geeignet. Oftmals wurden Spuren von W anfangs ungewollt, aus dem Tiegel stammend in die neuen Verbindungen eingebaut. In diesem Fall müsste nach einem besseren Tiegelmateriale gesucht werden.

Das dem für die Herstellung von Nitridosilicaten, Sionen und Sialonen seit längerem in unserer Gruppe benutzten Siliciumdiimid ähnliche Poly(boramidimid) wurde anfangs ausschließlich verwendet. Es war aber festzustellen, dass sobald eine Metallschmelze im Versuch realisierbar war auch hexagonales BN als B-Quelle dienen konnte. Diese Tatsache stellt eine deutliche Vereinfachung der Synthesebedingungen dar, nicht allein deshalb, weil sich BN viel leichter handhaben lässt, sondern auch, weil BN viel leichter zugänglich ist als  $B(NH)_x(NH_2)_y$ .

Als Sauerstoffquelle wurde das jeweilige Alkali-, bzw. Erdalkalicarbonat eingesetzt. Ursprünglich mit dem Gedanken, dass es während des Versuchs nach der Zersetzung folgender Gleichung folgend in das entsprechende Oxid übergehen würde:



Gleichung 6.1-1

Das frisch entstandene Oxid sollte dann mit dem vorhandenen flüssigen Metall und BN reagieren.

Die Erfahrung hat allerdings gezeigt, dass eine Alkali- oder Erdalkalimetall-Schmelze so starke reduzierende Eigenschaften besitzt, dass das Carbonat noch bevor es sich zum Oxid und  $CO_2$  zersetzen kann mit Hilfe der  $N_2$ -Atmosphäre zu  $CN^-$  reduziert

wird. Daraus resultiert dann die Entstehung röntgenamorpher Cyanide der jeweiligen Metalle und der Einbau von  $\text{CN}^-$  als komplexes Anion in die neue Verbindung. Wiederholt man die Versuche ohne Alkali- bzw. Erdalkalimetall, so entsteht auch  $\text{CN}^-$ , das man nach Öffnen der Reaktionskammer deutlich am Geruch erkennen kann. Offenbar reicht sogar das Reduktionspotential von BN aus um aus dem carbonatischen C eine  $\text{CN}^-$ -Gruppe zu machen.

## 6.2 Vergleich der Strukturen

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten neuen Verbindungen zeichnen sich durch einige gemeinsame Merkmale aus. Alle Verbindungen wurden aus sehr metallreichen Schmelzen synthetisiert, was sich unter anderem darin widerspiegelt, dass es sich bei allen um ausschließlich ionisch aufgebaute Verbindungen handelt. Immer wenn das Verhältnis Metallkation zu (verknüpfendem) Polyederzentrum größer als eins ist, sind ionisch aufgebaute Strukturen mit unverknüpften Baueinheiten zu erwarten. Diese Regel ist nicht nur bei den Boraten erfüllt, sondern auch bei den Silicaten. Inselsilicate wie der Olivin  $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$  weisen ein Verhältnis von 2:1 auf. Ausnahmen sind durchaus auch bekannt und hängen vielfach von der Ladung des jeweiligen Metallkations ab.

Je mehr sich das Verhältnis zu Gunsten der Polyederzentren hin verschiebt, desto höher vernetzt sind die entstehenden Strukturen (z.B. Kalifeldspat  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ).

Betrachtet man die beiden Verbindungen  $\text{RbBO}_2$  und  $\text{Sr}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3$ , so fällt das Verhältnis Metallkation : Polyederzentrum = 1:1 auf. Hier liegen in den beiden Strukturen schon geringfügig vernetzte komplexe Anionen vor. Die Ringe in beiden Strukturen kann man sich aus jeweils drei  $\text{BO}_3$  – bzw.  $\text{BN}_2\text{O}$  – Gruppen aufgebaut vorstellen. Gäbe es eine Klassifizierung bei den Boratstrukturen analog den Silicaten könnte man hier also von „Ring-Boraten“ sprechen. So ist das  $\text{RbBO}_2$  ein Metaborat und  $\text{Sr}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3$  ein „Nitrido-Metaborat“.

Bei allen anderen hier beschriebenen Strukturen ist das Verhältnis deutlich zu Gunsten der Metallkationen verschoben und es sind keinerlei Vernetzungstendenzen zu erkennen.

Durch diese lockere Packung entstehen große Kanäle aus Metallkationen in diesen Strukturen, die mit verschiedenen Anionen – einfach und komplexe – gefüllt sind.



Die Umgebung dieser Kanäle mit  $(\text{BO}_3)^{3-}$ - und  $(\text{BNO}_2)^{4-}$ -Gruppen ist in allen 6 Verbindungen sehr ähnlich. Die Kation-Kation-Abstände des Kanals bewegen sich bei den Verbindungen mit  $\text{CN}^-$  oder  $\text{O}^{2-}$  im Kanal zwischen 433 und 684 pm. Es handelt es sich hier bei den um die kleinen Anionen gebildeten Polyedern immer um Oktaeder. Die Überlegung, ähnliche Strukturen mit anderen kleinen Anionen, der gleichen Größe in die Kanäle einzubauen lässt primär auf  $\text{Cl}^-$  schließen, da das Pseudohalogenid  $\text{CN}^-$  nahezu die gleiche Größe hat. Im Jahr 1992 wurde bereits die Verbindung  $\text{Sr}_5(\text{BO}_3)_3\text{Cl}$  von Alekel und Kleszler [77] hergestellt. Hier befindet sich in der Struktur eine Kette aus flächenverknüpften Oktaedern in deren Mitte sich jeweils ein  $\text{Cl}^-$  Ion befindet.  $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{CN}$  ist isotyp zu dieser Verbindung. Also ist es möglich die Anionen auszutauschen. Allerdings wäre dann wohl ein anderer besser steuerbarer Syntheseweg als der, auf dem  $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{CN}$  hergestellt wurde, angebracht. Zunächst könnte man den Weg, auf dem  $\text{Sr}_5(\text{BO}_3)_3\text{Cl}$  hergestellt wurde, für Ba adaptieren.

Eine andere Möglichkeit wäre, passende Lösungsmittel zu ziehen finden, in denen sich  $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{CN}$  lösen lässt. Geeignete Lösungsmittel wären  $\text{CH}_3\text{CN}$  oder  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . Beide sind polare Lösungsmittel, die leicht völlig wasserfrei zu bekommen sind. Bei erfolgreicher Lösung könnte man dann versuchen über Anionentausch das  $\text{CN}^-$  gegen andere kleine Anionen auszutauschen. Die Auswahl ist recht klein, da in die Oktaeder keine großen Anionen hineinpassen. Außer  $\text{Cl}^-$  könnte das etwas größere  $\text{Br}^-$  gerade noch passen.

Im Falle der Strukturen  $\text{M}_7(\text{BO}_3)_3(\text{AO}_4)\text{CN}$  (mit  $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$  und  $\text{A} = \text{Al}, \text{Si}$ ) gibt es außerdem noch die Möglichkeit das Tetraederzentrum A auszutauschen. Der am besten passende Kandidat dafür ist sicherlich das Ge. Es besitzt die gleiche Ladung wie das Si und bildet auch Tetraeder. Ansonsten könnte man Versuche unternehmen auch hier  $\text{WO}_4$  einzubauen oder eventuell sogar  $\text{PO}_4$ . Im Fall von  $\text{PO}_4$  müsste aber ein Ladungsausgleich geschaffen werden indem man versucht isolierte  $\text{O}^{2-}$  - Ionen in die Kanäle einzubauen.

Nur bei einer Struktur  $(\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6(\text{W}_{0,25}\text{O}_{2,55})(\text{CN}_{2,14}))$  ist die Situation etwas anders. Erstens bilden die Ba-Atome hier keine Oktaeder sondern Prismen und Antiprismen, zweitens wurden hier viel größere komplexe Anionen eingebaut. Das fehlgeordnete  $\text{WO}_6$  – Oktaeder ist prismatisch umgeben. Die Ba-Atome, die das Prisma bilden haben in der Diagonale einen Abstand von ca. 706 pm. Das  $\text{CN}_2$  Ion

umgebenden Antiprisma hat Ba-Ba Abstände von 582 – 648 pm. Es ist also kein Wunder, dass hier größere Ionen eingebaut wurden.

Da das fehlgeordnete große Anion  $(\text{WO}_6)^{6-}$  für die starke Farbe der Verbindung verantwortlich gemacht werden kann wäre es interessant die Frage zu klären, ob es möglich ist die gleiche Verbindung mit einem der zwei anderen Metalle der Gruppe herzustellen. Das Prisma bietet sicherlich genug Platz um ein  $(\text{CrO}_4)^{2-}$  - oder ein  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  - Ion einbauen zu können. Auf diese Weise wären vielleicht auch andere Farben realisierbar, die dann auf interessante optische Eigenschaften schließen ließen.  $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6(\text{W}_{0,25}\text{O}_{2,55})(\text{CN}_{2,14})$  zeigt sehr starken Dichroismus. Mit anders farbigen Kristallen wäre es eventuell möglich neue Polarisatorkristalle herzustellen, die nicht nur von farblos zu violett die Farbe wechseln, sondern vielleicht von farblos zu fast schwarz.

Außerdem könnte man durch geschickten Einbau von kleinen Anionen in den Kanal versuchen einen neuen Ionenleiter herzustellen. Dabei bieten sich auch die Halogenide und auch  $\text{O}^{2-}$  an. Allerdings birgt bei diesem Projekt der Syntheseweg die größte Herausforderung. Man muss ein Tiegelmateriale finden, das wirklich inert ist, man muss versuchen dieselbe Struktur mit mehr O oder anderen Anionen zu synthetisieren ohne, dass sich Verbindungen bilden, die schon bekannt und eine gänzlich andere Struktur aufweisen.

## 7 Zusammenfassung

### RbBO<sub>2</sub>

Das Rubidium-Metaborat RbBO<sub>2</sub> wurde durch die Reaktion von Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit BN in einem Hochfrequenzofen bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 900 °C hergestellt. Die Kristallstruktur dieser Verbindung konnte mittels Einkristallröntgenbeugung gelöst und verfeinert werden (*R*3*c* (no. 167), *Z* = 6, *a* = 1315,7(2), *c* = 774,4(1) pm, *R*1 = 0,023, *wR*2 = 0,0558). Die ionisch aufgebaute Verbindung stellt keinen neuen Strukturtyp dar, sondern ist vielmehr isotyp zu den anderen Alkali-Metaboraten (NaBO<sub>2</sub>, KBO<sub>2</sub> und CsBO<sub>2</sub>). Die strukturelle Verwandtschaft wurde schon lange postuliert, aber bisher nicht mit Einkristallröntgendaten belegt.

### Sr<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>

Nach einigen Versuchen eine kristalline Verbindung herzustellen, die als Anion eine "BON"-Gruppe enthält konnte das erste Oxonitridoborat Sr<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> synthetisiert werden. Dafür wurde in einem Hochfrequenzofen SrCO<sub>3</sub> mit Poly(boramidimid) bei 1450 °C umgesetzt. Die Struktur der gegenüber Hydrolyse empfindlichen Verbindung konnte mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt und verfeinert werden. Sr<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n* (Nr. 14) mit den Gitterparametern *a* = 663,16(2), *b* = 786,06(2), *c* = 1175,90(3) pm, und *β* = 92,393(1)°. Die Verfeinerung konvergierte zu akzeptablen *R*-Werten von *R*1 = 0,0442 und *wR*2 = 0,1072.

Neben Sr<sup>2+</sup>-Ionen finden sich im ionisch aufgebauten Kristall bisher unbekannte, cyclische [B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>]<sup>6-</sup>-Ionen, deren interatomaren Abstände (B-N 143,7(10) – 149,1(9) pm, B-O 141,1(9) und 141,4(8) pm) eine Ausordnung von O und N andeutet. In diesem Fall befinden sich die N-Atome im Ring und die O-Atome außerhalb. Gitterenergetische Rechnungen bestätigen diese Ergebnisse.

**Ba<sub>12</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(WO<sub>6</sub>)<sub>¼</sub>(CN<sub>2</sub>)O<sub>1¼</sub>**

Das ursprünglich aus Ba, BaCO<sub>3</sub>, BN und durch Anlösen des Wolframtiegels, in dem Ba<sub>12</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(WO<sub>6</sub>)<sub>¼</sub>(CN<sub>2</sub>)O<sub>1¼</sub> in einem Hochfrequenzofen bei 1450 °C hergestellt wurde stellt den ersten Vertreter einer Verbindungsklasse, die sowohl BO<sub>3</sub>-Einheiten, als auch WO<sub>6</sub>- und CN<sub>2</sub>-Gruppen nebeneinander enthält. Durch gezieltes Einsetzen von WO<sub>3</sub> oder elementarem W konnte die Verbindung in größerer Ausbeute hergestellt werden. Die Struktur wurde mittels Einkristall-Röntgenbeugung aufgeklärt. Ba<sub>12</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(WO<sub>6</sub>)<sub>¼</sub>(CN<sub>2</sub>)O<sub>1¼</sub> kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe *P4/mcm* (Nr. 140) mit den Gitterparametern  $a = 1356,6(2)$ ,  $c = 1488,4(3)$ . Die Verfeinerung konvergierte zu  $R1 = 0,0345$  und  $wR2 = 0,0756$ . In der Struktur sind große Kanäle enthalten, in denen fehlgeordnete WO<sub>6</sub>-Oktaeder und fehlgeordnete CN<sub>2</sub>-Gruppen eingelagert sind. Die WO<sub>6</sub>-Oktaeder sind für die starke violette Färbung der Verbindung verantwortlich. Außerdem weist Ba<sub>12</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(WO<sub>6</sub>)<sub>¼</sub>(CN<sub>2</sub>)O<sub>1¼</sub> starken Dichroismus auf. Die Farbe ändert sich von farblos nach dunkel violett.

**Ba<sub>14</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(BNO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O**

Eine weitere neue Verbindung, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurde ist Ba<sub>14</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(BNO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O. Hier sind nicht nur BO<sub>3</sub>-Gruppen, sondern auch WO<sub>4</sub>-Tetraeder und eine neue Baueinheit – BNO<sub>2</sub> – enthalten. Die Verbindung entsteht in Spuren als Nebenprodukt bei der Reaktion von Ba, BaCO<sub>3</sub>, BN und W in Form von W-Blech im Hochfrequenzofen bei 1450 °C. Die Struktur wurde mittels Einkristall-Röntgenbeugung gelöst. Ba<sub>14</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(BNO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbam* (Nr. 55) mit den Gitterparametern  $a = 2074,3(4)$ ,  $b = 762,8(2)$ ,  $c = 1110,9(2)$ . Die Rechnung konvergierte zu  $R1 = 0,0409$  und  $wR2 = 0,1140$ . Die ionisch aufgebaute Struktur enthält Kanäle aufgebaut aus Ba-Atomen, in die fehlgeordnete isolierte O<sup>2-</sup>-Ionen eingelagert sind.

## **Ba<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CN**

Der erste Vertreter der Substanzklasse, die neben BO<sub>3</sub>-Gruppen auch CN<sup>-</sup> enthält wurde im Hochfrequenzofen aus Ba, BaCO<sub>3</sub>, BN und W in Form von W-Blech als Sauerstofffänger bei 1450 °C hergestellt. Die Verbindung Ba<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CN macht ca. 50% des Produktgemisches aus, deren andere Komponenten nicht identifiziert werden konnten. Die Struktur konnte mittels Einkristall-Röntgenbeugung aufgeklärt werden. Ba<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CN kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe C222<sub>1</sub> (Nr. 20) mit den Gitterparametern  $a = 1045,3(2)$ ,  $b = 1479,6(3)$ ,  $c = 798,9(2)$  pm. Die Verfeinerung konvergierte zu  $R1 = 0,0240$  und  $wR2 = 0,0475$ .

Die ionisch aufgebaute Struktur ist isotyp zu Sr<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl und beinhaltet neben BO<sub>3</sub>-Gruppen auch an Stelle der Cl<sup>-</sup>-Ionen CN<sup>-</sup>-Gruppen. Anhand der Einkristalldaten war es möglich zwei unterschiedliche Positionen für C und N zu verfeinern.

## **M<sub>7</sub>[SiO<sub>4</sub>][BO<sub>3</sub>]<sub>3</sub>CN (M= Sr, Ba)**

Die neuartigen Erdalkali-Borat-Silicat-Cyanide Sr<sub>7</sub>[SiO<sub>4</sub>][BO<sub>3</sub>]<sub>3</sub>CN and Ba<sub>7</sub>[SiO<sub>4</sub>][BO<sub>3</sub>]<sub>3</sub>CN wurden bei einer Reaktion von Sr bzw. Ba, SrCO<sub>3</sub> bzw. BaCO<sub>3</sub>, BN und SiO<sub>2</sub> im Hochfrequenzofen bei 1450 bzw. 1350 °C hergestellt. Die Strukturen der beiden isotypen Verbindungen wurden mittels Einkristall-Röntgenbeugung gelöst. Beide Verbindungen kristallisieren in der hexagonalen Raumgruppe *P6<sub>3</sub>mc* (Nr. 186) mit den Gitterparametern  $a = 1081,3(1)$  pm,  $c = 695,2(1)$  pm bei der Sr-Verbindung und  $a = 1129,9(1)$ ,  $c = 733,4(2)$  pm bei der Ba-Verbindung. Die Rechnungen der beiden Einkristalle konvergierten zu  $R1 = 0,0435$  und  $wR2 = 0,0814$  für M = Sr und  $R1 = 0,0336$  und  $wR2 = 0,0743$  für M = Ba. Beide ionisch aufgebauten Verbindungen repräsentieren einen neuen Strukturtyp und stellen die ersten beiden Beispiele für Verbindungen, die neben BO<sub>3</sub>-Gruppen auch SiO<sub>4</sub>-Tetraeder und CN<sup>-</sup>-Gruppen enthalten, dar. In der Struktur sind Kanäle enthalten, in denen CN<sup>-</sup>-Ionen eingelagert sind. Die C und N Positionen konnten durch die Röntgenmessungen nicht aufgelöst werden.

## **Ba<sub>7</sub>[Al<sub>0,8</sub>Si<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub>][BO<sub>3</sub>]<sub>3</sub>(CN)<sub>0,2</sub>**

Bei einer Reaktion von Ba, BaCO<sub>3</sub>, Al, BN und WO<sub>3</sub> bei 1450 °C im Hochfrequenzofen wurde die Verbindung Ba<sub>7</sub>[Al<sub>0,8</sub>Si<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub>][BO<sub>3</sub>]<sub>3</sub>(CN)<sub>0,2</sub> hergestellt. Die Kristallstruktur wurde mittels Röntgenbeugung aufgeklärt. Die Verbindung kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe *P6<sub>3</sub>mc* (Nr. 186) mit den Gitterparametern  $a = 1134,58(2)$ ,  $c = 739,01(1)$ . Die Verfeinerung konvergierte zu  $R1 = 0,0244$  und  $wR2 = 0,0624$ . Die Verbindung Ba<sub>7</sub>[Al<sub>0,8</sub>Si<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub>][BO<sub>3</sub>]<sub>3</sub>(CN)<sub>0,2</sub> ist isotyp zu M<sub>7</sub>[SiO<sub>4</sub>][BO<sub>3</sub>]<sub>3</sub>CN (M= Sr, Ba). Die Si-Lage ist in diesem Fall hauptsächlich mit Al besetzt und nur ein kleiner Teil mit Si. Die Si-Besetzung besteht wohl hauptsächlich zum Ladungsausgleich, weil offensichtlich zur Stabilisierung ein kleiner Teil negativer Ladung im Ba-Kanal vorhanden sein muss. Mit einer reinen Al-Besetzung wäre das nicht realisierbar. Der Anteil Si in der Verbindung stammt wohl aus verunreinigten Edukten.

## 8 Summary

### RbBO<sub>2</sub>

The Rubidium metaborate RbBO<sub>2</sub> has been obtained by the reaction of Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and BN using a radiofrequency furnace at a maximum reaction temperature of 900 °C. The crystal structure of the compound has been determined by single-crystal X-ray crystallography (*R3c* (no. 167), *Z* = 6, *a* = 1315.7(2), *c* = 774.4(1) pm, *R1* = 0.023, *wR2* = 0.0558).

This ionic compound represents no new structure type, but is isotypic to NaBO<sub>2</sub>, KBO<sub>2</sub> and CsBO<sub>2</sub>. Until now the similarity of the structure has just been assumed, but has not been confirmed through single-crystal X-ray data.

### Sr<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>

After several experiments for synthesizing crystalline compounds containing the “BON” anion the first oxonitridoborate Sr<sub>3</sub>[B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>] could be obtained. It was synthesized at 1450 °C by the reaction of SrCO<sub>3</sub> with poly(boron amide imide) using a radiofrequency furnace. The structure was solved by single-crystal X-ray diffractometry. Sr<sub>3</sub>[B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>] crystallizes with the spacegroup *P2<sub>1</sub>/n* (No. 14), the lattice parameters are *a* = 663.16(2), *b* = 786.06(2), *c* = 1175.90(3) pm, and *β* = 92.393(1)°. The refinement converged to *R1* = 0.0442 and *wR2* = 0.1072.

Besides Sr<sup>2+</sup> there are hitherto unknown cyclic [B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>]<sup>6-</sup> ions (B-N 143.7(10) – 149.1(9) pm, B-O 141.1(9) und 141.4(8) pm). The interatomic distances suggest that that O and N are ordered within the structure, N endocyclic and O exocyclic. Lattice energy calculations confirm these results.

**Ba<sub>12</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(WO<sub>6</sub>)<sub>¼</sub>(CN<sub>2</sub>)O<sub>1¼</sub>**

In the beginning Ba<sub>12</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(WO<sub>6</sub>)<sub>¼</sub>(CN<sub>2</sub>)O<sub>1¼</sub> was synthesized by the reaction of Ba, BaCO<sub>3</sub> and BN using a radiofrequency furnace at 1450 °C. This way the melt inside the W-crucible etched parts of the W. Ba<sub>12</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(WO<sub>6</sub>)<sub>¼</sub>(CN<sub>2</sub>)O<sub>1¼</sub> is the first compound combining BO<sub>3</sub>-units with WO<sub>6</sub>- and CN<sub>2</sub>-groups. In using WO<sub>3</sub> or W other than from the crucible the compound could be prepared in larger amounts. The structure was solved by single-crystal X-ray diffractometry. Ba<sub>12</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(WO<sub>6</sub>)<sub>¼</sub>(CN<sub>2</sub>)O<sub>1¼</sub> crystallizes with the spacegroup *P4/mcm* (no. 140), the lattice parameters are  $a = 1356.6(2)$ ,  $c = 1488.4(3)$ . The refinement converged to  $R1 = 0.0345$  and  $wR2 = 0.0756$ . There are large canals within the structure into which disordered WO<sub>6</sub>-octahedra and disordered CN<sub>2</sub>-units are incorporated. The WO<sub>6</sub>-octahedra are responsible for the purple colour. Besides Ba<sub>12</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(WO<sub>6</sub>)<sub>¼</sub>(CN<sub>2</sub>)O<sub>1¼</sub> one can find strong dichroism. The visible colour changes from colourless to dark purple.

**Ba<sub>14</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(BNO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O**

Another new compound synthesized in the range of this study is Ba<sub>14</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(BNO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O. There are BO<sub>3</sub>-units, WO<sub>4</sub>-tetrahedra and another new building unit - BNO<sub>2</sub> - included. The compound forms as traces by the reaction of Ba, BaCO<sub>3</sub>, BN and W using a radiofrequency furnace at 1450 °C. The structure was solved by single-crystal X-ray diffractometry. Ba<sub>14</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(BNO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O crystallizes with the spacegroup *Pbam* (no. 55), the lattice parameters are  $a = 2074.3(4)$ ,  $b = 762.8(2)$ ,  $c = 1110.9(2)$ . The refinement converged to  $R1 = 0.0409$  and  $wR2 = 0.1140$ . The ionic compound contains canals built from Ba-atoms into which disordered isolated O<sup>2-</sup>-ions are incorporated.



**Ba<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CN**

The first representative of this family of compounds, which contains BO<sub>3</sub><sup>-</sup> units and CN<sup>-</sup> ions was synthesized by the reaction of Ba, BaCO<sub>3</sub>, BN und W using a radiofrequency furnace at 1450 °C. 50 % of the reaction products is Ba<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CN. The structure was solved by single-crystal X-ray diffractometry. Ba<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CN crystallizes with the space group C222<sub>1</sub> (no. 20), the lattice parameters are  $a = 1045.3(2)$ ,  $b = 1479.6(3)$ ,  $c = 798.9(2)$  pm. The refinement converged to  $R1 = 0.0240$  und  $wR2 = 0.0475$ .

The ionic structure is isotypic to Sr<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl. Trough the diffraction data it was possible to refine independent positions for C and N.

**M<sub>7</sub>[SiO<sub>4</sub>][BO<sub>3</sub>]<sub>3</sub>CN (M= Sr, Ba)**

The novel alkaline earth borate silicate cyanides Ba<sub>7</sub>[SiO<sub>4</sub>][BO<sub>3</sub>]<sub>3</sub>CN and Sr<sub>7</sub>[SiO<sub>4</sub>][BO<sub>3</sub>]<sub>3</sub>CN have been obtained by the reaction of the respective alkaline earth metals M = Sr, Ba, the carbonates M<sup>II</sup>CO<sub>3</sub>, BN, and SiO<sub>2</sub> using a radiofrequency furnace at a maximum reaction temperature of 1350 °C and 1450 °C, respectively. The crystal structures of the isotypic compounds M<sup>II</sup><sub>7</sub>[SiO<sub>4</sub>][BO<sub>3</sub>]<sub>3</sub>CN have been determined by single-crystal X-ray crystallography (*P6<sub>3</sub>mc* (no. 186),  $Z = 2$ ,  $a = 1129.9(1)$ ,  $c = 733.4(2)$  pm,  $R1 = 0.0336$ ,  $wR2 = 0.0743$  for M<sup>II</sup> = Ba and  $a = 1081.3(1)$  pm,  $c = 695.2(1)$  pm,  $R1 = 0.0435$ ,  $wR2 = 0.0814$  for M<sup>II</sup> = Sr). Both ionic compounds represent a new structure type, and they are the first examples of borate silicate cyanide crystals. The cyanide ions are disordered and they are surrounded by Ba<sup>2+</sup> / Sr<sup>2+</sup> octahedra, respectively. These octahedra share common faces building chains along [001].

**Ba<sub>7</sub>[Al<sub>0,8</sub>Si<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub>][BO<sub>3</sub>]<sub>3</sub>(CN)<sub>0,2</sub>**

By the reaction of Ba, BaCO<sub>3</sub>, Al, BN and WO<sub>3</sub> at 1450 °C using a radiofrequency furnace the compound Ba<sub>7</sub>[Al<sub>0,8</sub>Si<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub>][BO<sub>3</sub>]<sub>3</sub>(CN)<sub>0,2</sub> was obtained. The crystal structure has been determined by single-crystal X-ray crystallography. The compound crystallizes with the space group *P6<sub>3</sub>mc* (no. 186), the lattice parameters are  $a = 1134.58(2)$ ,  $c = 739.01(1)$ . The refinement converged to  $R1 = 0.0244$  und  $wR2 = 0.0624$ . Ba<sub>7</sub>[Al<sub>0,8</sub>Si<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub>][BO<sub>3</sub>]<sub>3</sub>(CN)<sub>0,2</sub> is isotypic to M<sub>7</sub>[SiO<sub>4</sub>][BO<sub>3</sub>]<sub>3</sub>CN (M= Sr, Ba). The Si position is mainly occupied with Al, just a small part of it is Si. The Si occupation exists because of charge compensation. This is necessary because the the Ba- canal needs some negative ions to stabilize. The Si in the compound is due to impurities in the starting materials.

## 9 Publikationen

Teile der vorliegenden Arbeit wurden in den folgenden Publikationen veröffentlicht. Die kristallographischen Daten der entsprechenden über Einkristallstrukturanalysen charakterisierten Verbindungen wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe hinterlegt. Die Hinterlegungsnummern können den jeweiligen Publikationen entnommen werden.

**Synthese und Kristallstruktur des ersten Oxonitridoborates -  $\text{Sr}_3[\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3]$ .**

S. Schmid und W. Schnick

*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1192

**High-Temperature Synthesis, Single-Crystal X-ray Structure Determination and Solid-State NMR Investigations of  $\text{Ba}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$  and  $\text{Sr}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$ .**

S. Schmid, J. Senker und W. Schnick

*J. Solid State Chem.* **2003**, 174, 221

**Rubidium metaborate,  $\text{Rb}_3\text{B}_3\text{O}_6$ .**

S. Schmid und W. Schnick

*Acta Crystallogr. Sect. C* **2004**, 60, i69

**Synthese und Kristallstruktur von  $\text{Ba}_5[\text{BO}_3]_3\text{CN}$ .**

S. Schmid und W. Schnick

*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631 im Druck

## 11 Literaturverzeichnis

- [1] U.S. Borax Inc. <http://www.borax.com>, **2003**.
- [2] T. Sasaki, Y. Mori, M. Yoshimura, *J. Nonlinear Opt. Phys.* **2001**, 10(2), 249.
- [3] H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2765; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2651.
- [4] S. Natarajan, M. Eswaramoorthy, A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 15, 1561.
- [5] J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 963; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 913.
- [6] C. G. Guizard, A. C. Julbe, A. Ayrat, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 55.
- [7] M. E. Davis, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1745.
- [8] M. Orth, R.-D. Hoffmann, R. Poettgen, W. Schnick, *Chem. - Eur. J.* **2001**, 7, 2791.
- [9] A. F. Holleman, E. Wiberg, „*Lehrbuch der anorganischen Chemie*“, 101. Aufl. de Gruyter Berlin, **1995**, S. 1038 ff.
- [10] A. Lysenko, S. Ivakhnenko, V. Tovstogan, A. Belyankina, *Russ. J. Phys. Chem.* **1984**, 58, 1788.
- [11] Robert A. Smith, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **2002**, 81-8, 1.
- [12] H. Höpfe, *Dissertation*, Universität München, **2003**.
- [13] L. Smart, E. Moore, *Solid State Chemistry - An Introduction*, 2<sup>nd</sup> ed. , VCH, Weinheim, **1996**.
- [14] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 3. Aufl. , B. G. Teubner, Stuttgart, **2002**.
- [15] M. J. Buerger, *Kristallographie*, de Gruyter, Berlin, **1977**.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Univ. Göttingen **1997**.
- [17] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837.
- [18] Stoe & Cie, X-RED (Vers. 1.19) **1999**, Stoe & Cie Darmstadt, Germany.
- [19] Stoe & Cie, X-SHAPE (Vers. 1.06) **1999**, Stoe & Cie Darmstadt, Germany.
- [20] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, *HABITUS: A Program for Crystal Shape Optimization and Numerical Absorption Correction*, Univ. Karlsruhe u. Giessen, **1997**.
- [21] K. Brandenburg, DIAMOND, Version 2.1, **1999**.

- [22] R. B. von Dreele, A. C. Larson, *General Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, **1990**.
- [23] R. E. Dinnebier, GUF1 5, Univ. Bayreuth, **1998**.
- [24] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1981**.
- [25] OPUS/IR, Vers. 2.0, Fa. Bruker, Analytische Meßtechnik, Karlsruhe, **1984**.
- [26] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2<sup>nd</sup> Ed., Butterworth-Heinemann, **2002**.
- [27] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**.
- [28] G. Heller, *A Survey of structural types of borates and polyborates*, Topics in current chemistry, Springer Verlag, Berlin **1986**.
- [29] W. H. Zachariasen, G. E. Ziegler, *Z. Kristallogr. Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **1932**, 83, 354.
- [30] Y. Takeuchi, *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 574.
- [31] M. Ihara, M. Yuge, J. Krogh-Moe, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **1980**, 88, 179.
- [32] H. Emme, H. Huppertz, *Chem. Mater.* **2005**, eingereicht.
- [33] P. Rogl, *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, 3, 201.
- [34] P. Rogl, in: G. Effenberg, Herausgeber, *Phase Diagrams of ternary metal-boron-carbon systems*, Ohio, USA: MSIT-ASM International, **1998**, 1.
- [35] P. Rogl, H. Klesnar, *J. Solid State Chem.* **1992**, 98, 99.
- [36] M. Orth, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 551.
- [37] S. Podsiadlo, B. Rodzen, *Pol. J. Chem.* **1984**, 58, 643.
- [38] L. Walz, M. Heinau, B. Nick, J. Curda, *J. Alloys Compd.* **1994**, 216, 105.
- [39] T. Nagai, M. Ihara, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **1972**, 80, 432.
- [40] Th. M. Gesing, J.-Ch. Buhl, *Z. Kristallogr.* **2003**, 218(3), 275.
- [41] J. Hanuza, M. Maczka, K. Hermanowicz, M. Andruszkiewicz, A. Pietraszko, W. Streck, P. Deren, *J. Solid State Chem.* **1993**, 105, 49.
- [42] K. Y. Matsumoto, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, 48, 3146.
- [43] R. Hoppe, *Angew. Chem.*, **1966**, 78, 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1966**, 5, 95.

- [44] a.) R. Hoppe, *Angew. Chem.*, **1970**, 82, 7; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 25. b.) R. Hübenthal, "MAPLE, Programm zur Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie", Vers. 4, Univ. Giessen, **1993**.
- [45] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 542.
- [46] A. Byström, K. A. Wilhelmi, *Acta Chem. Scand.* **1951**, 5, 1003.
- [47] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **1985**, B41, 244.
- [48] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1991**, B47, 192.
- [49] R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* **1979**, 150, 23.
- [50] R. Hoppe, S. Voigt, H. Glaum, J. Kissel, H. P. Müller, K. Bernet, *J. Less-Common Met.*, **1989**, 156, 105.
- [51] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3<sup>rd</sup> ed., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1978).
- [52] H. Lange, G. Wötting, G. Winter, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1579.
- [53] S.-M. Fang, *Z. Kristallogr.* **1938**, 99, 1.
- [54] W. H. Zachariasen, *J. Chem. Phys.* **1937**, 5, 919.
- [55] M. Marezio, H. A. Plettinger, W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 594.
- [56] O. Reckeweg, H.-J. Meyer, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1714; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 5, 95.
- [57] O. Reckeweg, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 866.
- [58] O. Reckeweg, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2070.
- [59] W. Schneider, G. B. Carpenter, *Acta Crystallogr.* **1970**, 620, 1189.
- [60] M. Schlaeger, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1867.
- [61] W. Schnick, *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, 3, 1267.
- [62] a.) R. Lauterbach, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1154;  
b.) W. Schnick, H. Huppertz, R. Lauterbach, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 289.
- [63] a.) R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **1969**, B25, 925;  
b.) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
- [64] W. H. Baur, *Crystallogr. Rev.* **1987**, 1, 59.
- [65] R. Geick, C. H. Perry, G. Rupprecht, *Phys. Rev.* **1966**, 146, 543.
- [66] C. E. Weir, R. A. Schroeder, *J. Res. Natl. Bur. Std.* **1964**, 68A, 465.
- [67] M. Orth, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2791.

- [68] L.Z. Gokhman, B.F. Dzhurinskii, V.A. Efremov, A.B. Ilyukhin, V.I. Chistova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1994**, 39, 1075.
- [69] U. Berger, V. Schultz-Coulon, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1995**, B50, 213.
- [70] C. W. Bunn, *Chemical Crystallography*, University Press Oxford, **1949**.
- [71] N. H. Hartshorne, A. Stuart, *Practical Optical Crystallography*, Edward Arnold (Publishers) Ltd. London, **1969**.
- [72] H-J. Bautsch, J. Bohm, I. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik GmbH Berlin, **1990**.
- [73] A. Tippe, W. C. Hamilton, *Am. Mineral.* **1971**, 56, 101.
- [74] A. Bystroem, *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.* **1941**, 15B, 7.
- [75] C. E. Weir, R. A. Schroeder, *J. Res. Natl. Bur. Std.* **1964**, 68a, 465.
- [76] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1981**.
- [77] T. Alekel, D. A. Keszler, *Acta Crystallogr.* **1992**, C48, 1382.
- [78] Y. Shi, J. Liang, H. Zhang, J. Yang, W. Zhuang, G. Rao, *J. Solid State Chem.* **1997**, 129, 45.
- [79] D. Durand, L. C. Scavarda do Carmo, F. Lüty, *Phys. Rev. B* **1989**, 19, 6096.
- [80] J. C. C. Freitas, F. G. Emmerich, G. R. C. Cernicchiaro, L. C. Sampaio, T. J. Bonagamba, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2001**, 20, 61.
- [81] D. L. VanderHart, W. L. Earl, A. N. Garroway, *J. Magn. Reson.* **1981**, 44, 361.
- [82] M. Alla, E. Lippmaa, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 87, 30.
- [83] A. Kornath, O. Blecher, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 372.
- [84] Y. Shi, J. Liang, H. Zhang, J. Yang, W. Zhuang, G. Rao, *J. Solid State Chem.* **1997**, 129, 45.
- [85] J. Weiler, *Nature* **1932**, 130, 893.
- [86] N. Janes, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6769.
- [87] S. Kroeker, J. F. Stebbins, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6239.
- [88] M. F. Brigatti, P. Davoli, *Am. Mineral.* **1990**, 75, 305.
- [89] W. H. Taylor, *Z. Kristallogr.* **1928**, 68, 503.
- [90] R. Lauterbach, E. Irran, P.F. Henry, M.T. Weller, W. Schnick, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1357.
- [91] J. P. Hurrell, P.S. Porto, I. F. Chang, S. S. Mitra, R. P. Bauman, *Phys. Rev.* **1968**, 173, 851.

- [92] Y.F. Chen, P. K. Lim, S. J. Lim, Y. J. Yang, L. J. Hu, H. P. Chiang, W. S. Tse,  
*J. Raman Spectrosc.* **2003**, *34*, 882.



## 11 Lebenslauf

### Persönliche Daten

Sabine Schmid

Geboren am 23. Juli 1975 in Gräfelfing (Landkreis München),  
deutsche Staatsbürgerin, ledig

### Schulbildung

Ab Sept. 1981 Besuch der Volksschule Gräfelfing

Ab Sept. 1985 Kurt-Huber-Gymnasium Gräfelfing

Juli 1994 Abitur;

Prüfungsfächer Englisch, Geschichte, Physik, Erdkunde

### Studium

Ab Nov. 1994 Studium an der Ludwig-Maximilians Universität München mit  
Studienrichtung Geologie/Paläontologie

Ab Mai 1995 Studienfachwechsel zu Mineralogie

Nov. 1997 Diplomvorprüfung

Feb. 1999 Diplomhauptprüfungen Mineralogie

Prüfungsfächer angewandte Mineralogie, Kristallographie,  
anorganische Chemie, Geophysik

Bis Okt. 1999 Diplomarbeit bei Prof. Dr. P. Gille

„Züchtung von dekalonalen Quasikristallen im System Al-Co-Cu“

Ab Jan. 2000 Promotionsstudium an der Universität München ( bis 2003)

### Berufliche Tätigkeiten

März/Apr. 1998 Werkstudentin bei der Siemens AG München

Ab Jan. 2000 wiss. Mitarbeiterin bei Prof. Dr. W. Schnick, Universität München