



Doctoral Thesis

Nitridoborate und Nitridoborat-Halogenide von Erdalkali- und Seltenerdmetallen

Author(s):

Rohrer, Franziska Elisabeth

Publication Date:

1997

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001891979> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Dissertation ETH Nr. 12468

NITRIDOBORATE UND
NITRIDOBORAT-HALOGENIDE VON
ERDALKALI- UND SELTENERDMETALLEN

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Franziska E. Rohrer

Dipl. Chem. ETH

geboren am 9. Januar 1969

von Sachseln OW (CH)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. R. Nesper, Referent

Prof. Dr. A. Togni, Korreferent

Zürich 1997

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese, Strukturaufklärung und Bestimmung der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Halogenid/B/N- und B/N-Verbindungen der Erdalkali- und Seltenerdmetalle.

Obwohl Halogenid-Verbindungen mit isolierten CBN^{4-} -Einheiten seit Anfang der 90-iger Jahre bekannt sind [1, 2], lagen zu Beginn dieser Untersuchungen keine Arbeiten über Systeme mit Halogeniden und BN_2^{3-} -Einheiten vor. Eigene Untersuchungen führten zu einer Palette neuer Verbindungen, die als ionische Mischsalz-Verbindungen mit einer überraschend grossen *strukturellen Vielfalt* beschrieben werden können. Das zeigt sich unter anderem darin, dass bei den bisher charakterisierten Halogenid- BN_2^{3-} -Phasen in allen Kristallsystemen, mit Ausnahme des trigonalen und tetragonalen, Vertreter gefunden wurden:

triklin:	$\text{Ba}_8(\text{BN}_2)_5\text{F}$
monoklin:	$\text{Sr}_2\text{BN}_2\text{I}$, $\text{Ba}_{10}(\text{BN}_2)_4\text{F}_4\text{C}$, $\text{Ba}_{10}(\text{BN}_2)_4\text{F}_4\text{O}_{1.5}$
orthorhombisch:	$\text{Ca}_2\text{BN}_2\text{F}$, $\text{Ca}_2\text{BN}_2\text{Cl}$, $\text{Sr}_2\text{BN}_2\text{F}$, $\text{Sr}_2\text{BN}_2\text{Cl}$, $\text{Eu}_2\text{BN}_2\text{Cl}$
hexagonal:	$\text{Ba}_{39}(\text{BN}_2)_{18}\text{F}_{19.2}\text{O}_{2.4}$
kubisch:	$\text{Ba}_2\text{BN}_2\text{Br}$, $\text{Ba}_{24}(\text{BN}_2)_{12}\text{F}_8\text{X}_2$ (rote, grüne Phase)

In Tabelle 0.1 sind die Gitterparameter der in dieser Arbeit charakterisierten neuen Verbindungen zusammengestellt.

Die strukturelle Vielfalt ist auf relativ komplexe Packungseffekte zurückzuführen. Zum einen sind Bereiche mit Halogenid- bzw. Oxidationen und solche mit Nitridoboratgruppen deutlich separiert. Hinzu kommt, dass die $\text{N}=\text{B}=\text{N}^{3-}$ -Einheiten schon recht langgestreckt sind; für solche Gruppen findet man üblicherweise nicht sehr viele gute strukturelle Lösungen.

Tab. 0.1: Neue Verbindungen mit BN_2^{3-} -Einheiten

Verbindung	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]
$\text{Sr}_3(\text{BN}_2)_2$	$Pm\bar{3}m$	7.655(4)		
$\text{Sr}_{(9+0.5x)}(\text{BN}_2)_{(6-x)}(\text{CBN})_x$	$Im\bar{3}m$	7.667(4) ^a 7.712(4) ^b		
$\text{LiSr}_4(\text{BN}_2)_3$	$Im\bar{3}m$	7.462(4)		
$\text{Eu}_7(\text{BN}_2)_5$	$Pnma$	12.150(9)	17.23(1)	6.690(5)
$\text{Ca}_2\text{BN}_2\text{F}$	$Pnma$	9.182(6)	3.649(3)	9.966(7)
$\text{Sr}_2\text{BN}_2\text{F}$	$Pnma$	9.891(7)	3.904(3)	10.193(7)
$\text{Eu}_2\text{BN}_2\text{F}$	$Pnma^c$			
$\text{Ca}_2\text{BN}_2\text{Cl}$	$Pnma$	11.657(8)	3.891(3)	8.965(6)
$\text{Sr}_2\text{BN}_2\text{Cl}$	$Pnma$	12.408(9)	4.161(3)	9.170(6)
$\text{Eu}_2\text{BN}_2\text{Cl}$	$Pnmm$	9.455(7)	18.47(1)	4.068(3)
$\text{Ba}_2\text{BN}_2\text{Cl}$	$I4_132^c$			
$\text{Ba}_2\text{BN}_2\text{Br}$	$I4_132$	14.84(1)		
$\text{Sr}_2\text{BN}_2\text{I}$	$P2_1/m$	10.284(7)	4.224(3)	13.246(9)
			$\beta=90.87(6)^\circ$	
$\text{Ba}_8(\text{BN}_2)_5\text{F}$	$P\bar{1}$	4.204(3)	20.92(2)	20.95(2)
		$\alpha=91.74(6)^\circ$	$\beta=90.03(6)^\circ$	$\gamma=93.12(7)^\circ$
$\text{Ba}_{10}(\text{BN}_2)_4\text{F}_4\text{C}$	$C2/m$	13.73(1)	4.140(3)	10.390(7)
			$\beta=109.30(8)^\circ$	
$\text{Ba}_{10}(\text{BN}_2)_4\text{F}_4\text{O}_{1.5}$	$C2/m$	13.774(7)	4.145(2)	10.379(5)
			$\beta=108.96(5)^\circ$	
$\text{Ba}_{24}(\text{BN}_2)_{12}\text{F}_8\text{X}_2$ (rot)	$Im\bar{3}$	11.044(8)		
$\text{Ba}_{24}(\text{BN}_2)_{12}\text{F}_8\text{X}_2$ (grün)	$Im\bar{3}$	11.057(8)		
$\text{Ba}_{39}(\text{BN}_2)_{18}\text{F}_{19.2}\text{O}_{2.4}$	$P6_3/m$	24.85(2)		4.171(3)

^a $x=0.27$, ^b $x=1.04$

^c Bisher konnten nur pulverförmige Produkte erhalten werden, Gitterkonstanten wurden noch keine bestimmt.

In solchen Fällen, bei denen die Ionensorten sehr unterschiedlich in Form, Grösse und Ladung sind, bringt jede Veränderung der relativen Zahlen von Spezies sofort strukturelle Konsequenzen mit sich. Während die anderen Halogenidionen kaum variierende Koordinationsfiguren zeigen, tritt bei den Chloridionen eine gewisse Variabilität auf.

Die BN_2^{3-} -Einheiten bilden bevorzugt schichtartige Strukturen, sie erweisen sich jedoch als ziemlich anpassungsfähig, wobei auch Abweichungen von der Linearität (NBN-Winkel: $166\text{--}180^\circ$) auftreten. Diese Abweichungen können auf Packungseffekte und Kationen-Anionen-Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Der Vergleich der lokalen Anordnungen in den verschiedenen Strukturen zeigt, dass diverse Arten von Wechselwirkungen zwischen den BN_2^{3-} -Einheiten und den entsprechenden Kationen zu berücksichtigen sind (side-on- und end-on-Koordinationen).

Verbindungen mit linearen BN_2^{3-} -Einheiten zeigen folgende Infrarot- und Raman-Absorptionsbanden:

$$\Gamma_{\text{vib}} (D_{\infty h}) = \Sigma_g (\text{R}) + \Sigma_u (\text{IR}) + \Pi_u (\text{IR})$$

Durch das Auftreten von ν_1 -Banden in experimentellen Infrarotspektren einzelner neuer Verbindungen konnte erstmals eine *Symmetriereduktion von $D_{\infty h}$ zu C_s* nicht nur röntgenographisch sondern auch spektroskopisch beobachtet werden.

Interessant ist, dass offenbar die Halogenid-Kation-Wechselwirkungen energetisch dominierend sind. Das konnte durch vergleichende Gitterenergieberechnungen gezeigt werden. Die formal hochgeladenen Nitridoboratanionen liegen durchweg auf Positionen mit schwächeren Punktpotentialen. Die grosse Anzahl und strukturelle Vielfalt der synthetisierten Halogenid-Verbindungen lässt erhoffen, dass mit stäbchenförmigen Einheiten und geeigneten Reaktionspartnern noch weitere und komplexere Mischsalze hergestellt werden können, die interessante Prekursoren für weitere Untersuchungen wären. Darüber hinaus lassen die Ergebnisse Rückschlüsse auf Salzlösungen zu, danach kommen vor allem Fluorid- und Chloridschmelzen in Frage. Lösungen von Nitridoborationen sind attraktive Systeme für chemische und

elektrochemische Redoxreaktionen zur Synthese von B/N-Gerüststrukturen, die als Hochtemperatur-, Inert- und Hartstoffmaterialien eine grosse Bedeutung haben. Hilfreich kann dabei sein, dass die in den bekannten Halogenid-Verbindungen beobachteten starken Kation-Anion-Wechselwirkungen eventuell Oligo- oder Polymerisationsreaktionen katalysieren können, sowie die Anwesenheit von Li^+ -Ionen die Bildung von kubischem Bornitrid BN katalysiert.

Abstract

This work concerns the synthesis, structural characterization, and determination of the chemical and physical properties of B/N and halogenide/B/N compounds of the alkaline-earth and rare-earth metals.

Although halogenide compounds with isolated CBN^{4-} units have been known since the beginning of this decade [1, 2], no work had been done in systems with halogenides and BN_2^{3-} units prior to the present investigations. These studies have led to an array of new compounds, with a surprising variety of structures, that may be described as ionic mixed salts. As testimony, halogenide BN_2^{3-} phases have been found in every crystal system with the exception of the trigonal and tetragonal systems:

triclinic:	$\text{Ba}_8(\text{BN}_2)_5\text{F}$
monoclinic:	$\text{Sr}_2\text{BN}_2\text{I}$, $\text{Ba}_{10}(\text{BN}_2)_4\text{F}_4\text{C}$, $\text{Ba}_{10}(\text{BN}_2)_4\text{F}_4\text{O}_{1.5}$
orthorhombic:	$\text{Ca}_2\text{BN}_2\text{F}$, $\text{Ca}_2\text{BN}_2\text{Cl}$, $\text{Sr}_2\text{BN}_2\text{F}$, $\text{Sr}_2\text{BN}_2\text{Cl}$, $\text{Eu}_2\text{BN}_2\text{Cl}$
hexagonal:	$\text{Ba}_{39}(\text{BN}_2)_{18}\text{F}_{19.2}\text{O}_{2.4}$
cubic:	$\text{Ba}_2\text{BN}_2\text{Br}$, $\text{Ba}_{24}(\text{BN}_2)_{12}\text{F}_8\text{X}_2$ (red, green phase)

Table 0.2 lists the lattice parameters of the compounds that have been characterized.

The structural variety is due to relatively complex crystal packing effects. Domains with halogenide and/or oxide anions are clearly separated from those with nitridoborate groups. Another factor is the elongated $\text{N}=\text{B}=\text{N}^{3-}$ unit; good structural solutions are not usually found. In such cases, where the ions differ in form, size, and charge, each change in the relative number of species has immediate structural consequences. Whereas the local structures about the other halogenide ions is relative uniform, the chloride ions show a broader range of coordination geometries.

The BN_2^{3-} units preferentially build layered structures and are flexible as evidenced by the deviations from linearity (NBN angles: $166\text{--}180^\circ$). This deviation can be

traced to crystal packing effects and cation–anion interactions. There is a considerable diversity in the local arrangements of the BN_2^{3-} units and the respective cations in the various structures (side–on and end–on coordination).

The compounds with linear BN_2^{3-} units show the following infrared and Raman absorption bands:

$$\Gamma_{\text{vib}} (\text{D}_{\infty h}) = \Sigma_g (\text{R}) + \Sigma_u (\text{IR}) + \Pi_u (\text{IR})$$

The appearance of ν_1 bands in the infrared spectra of some of these new compounds is spectroscopic evidence of a symmetry reduction from $\text{D}_{\infty h}$ to C_s , confirming the results obtained using X–ray crystallography.

It is interesting that the halogenide–cation–interactions are clearly energetically dominant. This could be shown by a comparison of lattice energy calculations. The formally highly charged nitridoborate anions always lie on the position with the weakest point potential. The large number of structural variations in these halogenide compounds suggests that under suitable conditions these rod-like units may be employed to form other, more complex mixed salts that may be interesting precursors for further investigations.

Solutions of nitridoborate anions are attractive systems for chemical and electrochemical redox reactions to synthesize B/N–framework structures. Such compounds are significant high temperature, inert, and hard materials. The strong cation–anion interactions observed in these halogenide compounds may be useful in catalysing oligo- and polymerization reactions, as the presence of Li^+ –cations catalyses the formation of cubic boronitrid.

Tab. 0.2: New Compounds with BN_2^{3-} Units

Compound	SG	a [Å]	b [Å]	c [Å]
$\text{Sr}_{(9+0.5x)}(\text{BN}_2)_{(6-x)}(\text{CBN})_x$	$Im\bar{3}m$	7.667(4) ^a 7.712(4) ^b		
$\text{LiSr}_4(\text{BN}_2)_3$	$Im\bar{3}m$	7.462(4)		
$\text{Eu}_7(\text{BN}_2)_5$	$Pnma$	12.150(9)	17.23(1)	6.690(5)
$\text{Ca}_2\text{BN}_2\text{F}$	$Pnma$	9.182(6)	3.649(3)	9.966(7)
$\text{Sr}_2\text{BN}_2\text{F}$	$Pnma$	9.891(7)	3.904(3)	10.193(7)
$\text{Eu}_2\text{BN}_2\text{F}$	$Pnma^c$			
$\text{Ca}_2\text{BN}_2\text{Cl}$	$Pnma$	11.657(8)	3.891(3)	8.965(6)
$\text{Sr}_2\text{BN}_2\text{Cl}$	$Pnma$	12.408(9)	4.161(3)	9.170(6)
$\text{Eu}_2\text{BN}_2\text{Cl}$	$Pnmm$	9.455(7)	18.47(1)	4.068(3)
$\text{Ba}_2\text{BN}_2\text{Cl}$	$I4_132^c$			
$\text{Ba}_2\text{BN}_2\text{Br}$	$I4_132$	14.84(1)		
$\text{Sr}_2\text{BN}_2\text{I}$	$P2_1/m$	10.284(7)	4.224(3)	13.246(9)
			$\beta=90.87(6)^\circ$	
$\text{Ba}_8(\text{BN}_2)_5\text{F}$	$P\bar{1}$	4.204(3)	20.92(2)	20.95(2)
		$\alpha=91.74(6)^\circ$	$\beta=90.03(6)^\circ$	$\gamma=93.12(7)^\circ$
$\text{Ba}_{10}(\text{BN}_2)_4\text{F}_4\text{C}$	$C2/m$	13.73(1)	4.140(3)	10.390(7)
			$\beta=109.30(8)^\circ$	
$\text{Ba}_{10}(\text{BN}_2)_4\text{F}_4\text{O}_{1.5}$	$C2/m$	13.774(7)	4.145(2)	10.379(5)
			$\beta=108.96(5)^\circ$	
$\text{Ba}_{24}(\text{BN}_2)_{12}\text{F}_8\text{X}_2$ (red)	$Im\bar{3}$	11.044(8)		
$\text{Ba}_{24}(\text{BN}_2)_{12}\text{F}_8\text{X}_2$ (green)	$Im\bar{3}$	11.057(8)		
$\text{Ba}_{39}(\text{BN}_2)_{18}\text{F}_{19.2}\text{O}_{2.4}$	$P6_3/m$	24.85(2)		4.171(3)

^a $x=0.27$, ^b $x=1.04$

^c Only powders have been obtained to date; lattice constants have not yet been determined.