

Halogenide der Seltenerdmetalle $\text{Ln}_4\text{X}_5\text{Z}$.Teil 3: Das Chlorid $\text{La}_4\text{Cl}_5\text{B}_4$ – Präparation, Struktur und Verwandtschaft zu $\text{La}_4\text{Br}_5\text{B}_4$, $\text{La}_4\text{I}_5\text{B}_4$ Rare Earth Halides $\text{Ln}_4\text{X}_5\text{Z}$.Part 3: The Chloride $\text{La}_4\text{Cl}_5\text{B}_4$ – Preparation, Structure, and Relation to $\text{La}_4\text{Br}_5\text{B}_4$, $\text{La}_4\text{I}_5\text{B}_4$ Hansjürgen Mattausch^{a,*}, Oliver Oeckler^b und Arndt Simon^a^a Stuttgart, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b München, Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Oktober 2007.

Abstract. $\text{La}_4\text{Cl}_5\text{B}_4$ is synthesized by reaction of LaCl_3 , La metal and boron in sealed Ta containers at $1050\text{ }^\circ\text{C} < T < 1350\text{ }^\circ\text{C}$. It crystallizes in the monoclinic space group $C2/m$ with $a = 16.484(3)\text{ \AA}$, $b = 4.263(1)\text{ \AA}$, $c = 9.276(2)\text{ \AA}$ and $\beta = 120.06(3)^\circ$. $\text{Ce}_4\text{Cl}_5\text{B}_4$ is isotopic, $a = 16.391(3)\text{ \AA}$, $b = 4.251(1)\text{ \AA}$, $c = 9.180(2)\text{ \AA}$ and $\beta = 120.20(3)^\circ$. The La atoms form strings of *trans*-edge shared La octahedra, and the B atoms inside the strings form B_4 -rhombooids, which are condensed to chains via opposite

corners. The Cl atoms interconnect the channels according to $\text{La}_2\text{La}_{4/2}\text{Cl}^{i-1}_{6/2}\text{Cl}^{i-a}_{2/2}\text{Cl}^{a-i}_{2/2}$. The crystal structures of the bromide and the iodide are comparable, however, the interconnection of the strings is different in the three structure types, as 14 Cl, 13 Br and 12 I atoms surround the La_6 octahedra.

Keywords: Lanthanum; Chlorides; Borides; B-rhomboid; Crystal structure

Einleitung

Metallreiche Boridhalogenide von Seltenerdmetallen $\text{LnX}_{n<2}\text{B}_y$ sind seit längerer Zeit bekannt [1]. Die Seltenerdmetallatome bilden Gerüste mit oktaedrischen oder trigonal prismatischen Lücken, in denen die Boratome als isolierte Atome vorliegen oder zu 1- [2, 3] bzw. 2-dimensionalen [4] Verbänden verknüpft sind. Der Typ der B-Einheiten hängt von Art und Größe der Lücke und von der Anzahl der Elektronen ab, die vom Ln-X-Gerüst auf die Boratome übertragen werden. Bei genügend großem Valenzelektronenüberschuss ($\text{VEC}/\text{B} \geq 5$) treten isolierte B-Atome auf und die Boridhalogenide sind mit Carbidhalogeniden isotyp, wie die Paare $\text{Gd}_3\text{Cl}_3\text{C}/\text{Gd}_3\text{Cl}_3\text{B}$ [5], $\text{Gd}_4\text{I}_5\text{C}/\text{Gd}_4\text{I}_5\text{B}$ [6] oder $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{C}/\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{B}$ [7] belegen. Diese Verbindungen sind Beispiele für Strukturen mit kondensierten wie auch isolierten Ln_6 -Oktaedern [6, 8–11]. Auch für $\text{Gd}_{13}\text{Br}_{18}\text{B}_3$ [12], $\text{Gd}_{10}\text{Br}_{15}\text{B}_2$ [13] $\text{Tb}_{16}\text{Br}_{23}\text{B}_4$ [14] ist $\text{VEC} > 5$ und es liegen formal B^{5-} -Ionen vor. Die Ln-Atome bilden Doppel- und Vierfachoktaeder bzw. Oktae-

dereinfach- neben Oktaederdoppelketten. Diese Verbindungen sind nur als Boridhalogenide bekannt. Bei Valenzelektronenkonzentrationen $\text{VEC}/\text{B} < 5$ sind die Boratome zu größeren Einheiten verknüpft. In La_2XB_3 bilden die B-Atome Netze von kondensierten B_3 -, B_6 - und B_8 -Ringen [4], in $\text{Pr}_8\text{Cl}_7\text{B}_7$ [3] Bänder aus B_6 - und B_8 -Ringen mit seitlich zusätzlich gebundenen Boratomen, so dass B_2 -Hanteln und B_3 -Dreiecke entstehen. Das Ln-Atomgerüst in beiden Strukturen besteht aus trigonalen Prismen, die zu Schichten bzw. Prismendoppelsträngen kondensiert sind. In $\text{La}_4\text{X}_5\text{B}_4$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) [2] liegen B_4 -Rauten vor, die über gegenüberliegende Ecken zu Ketten verknüpft sind. Die B-Ketten befinden sich in Strängen aus kondensierten La-Bisphenoiden.

Inzwischen gelang auch die Darstellung des Chlorides $\text{La}_4\text{Cl}_5\text{B}_4$. Wir beschreiben die Präparation, die Kristallstruktur und die Beziehungen zu $\text{La}_4\text{Br}_5\text{B}_4$ und $\text{La}_4\text{I}_5\text{B}_4$.

Experimentelles

Ausgangsstoffe und Präparation

Als Ausgangsstoffe wurden sublimiertes Lanthanmetall, (99.99 %; Fa. Alfa – A. Johnson Matthey Company), LaCl_3 und kristallines Borpulver (99.99 %, Fa. H. C. Starck) eingesetzt. La wurde vor der Reaktion mechanisch zerkleinert. LaCl_3 wurde durch Umsetzung von La_2O_3 mit NH_4Cl nach der Ammoniumhalogenidmethode [15] dargestellt. Die Rohprodukte wurden durch Destillation in Ta-Ge-

* Dr. Hj. Mattausch
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstr. 1
D-70569 Stuttgart
Fax: +49 711 689 1091
E-Mail: Hj.Mattausch@fkf.mpg.de

Tabelle 1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $\text{La}_4\text{Cl}_5\text{B}_4$.

Summenformel	$\text{La}_4\text{Cl}_5\text{B}_4$
Molmasse $/(g/mol)$	776.13
Farbe, Form	stahlblau, lanzettenförmig
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge $/\text{Å}$	0.71073 (MoK α)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$
Zelldimensionen $/\text{Å}, ^\circ$	$a = 16.484(3)b = 4.263(1)$ $c = 9.276(2)\beta = 120.06(3)$
Zellvolumen $/\text{Å}^3, Z$	564.1(2), 2
Berechnete Dichte $/(g/cm^3)$	4.57
Absorptionskoeffizient $/mm^{-1}$	16.0
$F(000)$	666
Kristallgröße /mm	$0.5 \times 0.05 \times 0.01$
Diffraktometer	IPDS I (Stoe, Darmstadt)
Gemessener ϑ -Bereich $^\circ$	$4.41 \leq \vartheta \leq 28.00$
Indexbereich	$-21 \leq h \leq 21, -5 \leq k \leq 4,$ $-12 \leq l \leq 12$
Anzahl d. gemessenen Reflexe / unabhängig	2488 / 726
Absorptionskorrektur	semiempirisch [21]
Max., min. Transmission	0.997, 0.697
Strukturlösung	Direkte Methoden [22]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-Least-Squares für F^2 [23]
Daten / Parameter	726 / 41
Goodness-of-Fit für F^2	1.087
R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0282, wR2 = 0.0569$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0413, wR2 = 0.0604$
Größtes Maximum / Minimum $/e \cdot \text{Å}^{-3}$	1.474 / -1.284

Tabelle 2 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $/\text{Å}^2$ für $\text{La}_4\text{Cl}_5\text{B}_4$. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors; in Klammern Standardabweichungen.

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
La1	4i	0.1609(1)	0	0.2385(1)	0.0119(2)
La2	4i	0.9364(1)	$1/2$	0.2037(1)	0.0125(2)
Cl1	4i	0.3511(2)	0	0.5530(3)	0.0153(5)
Cl2	2c	0	0	$1/2$	0.0215(8)
Cl3	4i	0.2567(2)	$1/2$	0.1537(3)	0.0189(5)
B1	4i	0.0258(7)	0	0.9224(13)	0.010(2)
B2	4g	0	0.680(3)	0	0.013(2)

fäßen [16] gereinigt. Bor wurde bei 1000 °C im Hochvakuum ($<10^{-5}$ Torr) ausgeheizt.

Die Reaktion erfolgte in Tantalkapseln, die unter Argon gasdicht zugeschweißt und zum Schutz gegen Oxidation in Quarzglasampullen eingeschmolzen waren. $\text{La}_4\text{Cl}_5\text{B}_4$ entstand phasenrein beim Tempern eines stöchiometrischen Gemenges (486 mg La, 613 mg LaCl_3 , 65 mg B) a.) 5d 1050 °C, b.) 5d 1170 °C oder c.) 2h 1350 °C. Einkristalle wurden Probe a.) entnommen. $\text{Ce}_4\text{Cl}_5\text{B}_4$ entstand phasenrein bei 1050 °C (5d). Sämtliche Edukte und Produkte wurden unter gereinigtem Argon mittels Schlenk-Technik oder in einem Handschuhkasten (Fa. M. Braun) gehandhabt. Die Kristalle bilden gut ausgebildete lanzettenförmige Nadeln mit stahlblauem Glanz. Sie spießen leicht längs der Nadelachse in feine Büschel auf und sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich (rettichartiger Geruch).

Röntgendiffraktometrie

Röntgenpulverdiagramme wurden in modifizierter Guinier-Anordnung [17] (Detektion mit Imaging plates, Fuji BAS-5000) sowie auf einem Stoe STADI P Pulverdiffraktometer mit $\text{CuK}\alpha 1$ -Strahlung aufgenommen (Silicium als Standard).

Tabelle 3 Anisotrope Auslenkungsparameter $/\text{Å}^2$ für $\text{La}_4\text{Cl}_5\text{B}_4$. Der anisotrope Auslenkungsfaktor hat die Form $\exp\{-2\pi^2[U_{11}(ha^*)^2 + \dots + 2U_{12}hka^*b^*]\}$; U_{12} und $U_{23} = 0$; in Klammern Standardabweichungen.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}
La1	0.0115(3)	0.0117(4)	0.0103(3)	0.0037(2)
La2	0.0156(3)	0.0118(4)	0.0125(3)	0.0087(2)
Cl1	0.0149(11)	0.0161(15)	0.0125(11)	0.0050(9)
Cl2	0.0241(18)	0.026(2)	0.0168(17)	0.0120(15)
Cl3	0.0192(12)	0.0178(16)	0.0228(13)	0.0129(11)
B1	0.010(5)	0.008(7)	0.012(5)	0.006(4)
B2	0.013(5)	0.010(7)	0.016(5)	0.007(4)

Tabelle 4 Kürzeste Abstände $/\text{Å}$ für $\text{La}_4\text{Cl}_5\text{B}_4$ berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung; in Klammern Standardabweichungen.

La1	La1	4.263(1)	La2	La2	4.263(1)
	La1	4.920(3)		La2	5.159(2)
	La2	4.165(1)		Cl1	3.073(3)
	Cl1	2.950(2)		Cl2	3.211(1)
	Cl1	3.030(3)		Cl3	3.248(3)
	Cl3	2.983(2)		B1	2.651(6)
	B1	2.649(11)		B2	2.691(4)
	B1	2.664(10)	B1	B1	2.01(2)
	B2	2.813(6)	B2	B2	1.693(12)
			B2	B2	1.53(3)

Einkristalle wurden unter getrocknetem Petroleum ausgesucht, unter Argon in Glaskapillaren eingeschmolzen und mittels Laue- und Präzessions-Aufnahmen auf ihre Qualität überprüft. Intensitätsdaten wurden auf einem Einkreis-Diffraktometer mit Flächendetektor (Imaging plate, Stoe IPDS I) mit MoK α -Strahlung gesammelt. Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturverfeinerung finden sich in Tabelle 1. In den Tabellen 2 und 3 sind die verfeinerten Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter, in Tabelle 4 die Atomabstände angegeben.¹⁾

Die Gitterparameter für die isotype Cerverbindung betragen: $a = 16.391(3)$ Å, $b = 4.251(1)$ Å, $c = 9.180(2)$ Å und $\beta = 120.20(3)^\circ$.

Ergebnisse und Diskussion

Die Struktur von $\text{La}_4\text{Cl}_5\text{B}_4$ ist in Abbildung 1 [18] in einer Projektion entlang [010] dargestellt. In erster Näherung liegen La_6 -Oktaeder vor, die über gegenüberliegende Kanten zu Ketten parallel [010] kondensiert sind, siehe Abbildung 2a. Die Boratome im Innern der Ketten bilden Rauten, die über gegenüberliegende Ecken zu Ketten kondensiert sind (Abb. 2a und 2b). Die Chloratome besetzen alle freien Kanten (X^i) und Ecken (X^a) [19] und verknüpfen die Ketten. Acht der zehn nicht an der Clusterkondensation beteiligten Kanten sind mit je einem Cl^i -Atom wie im $\text{M}_6\text{X}^i_{12}\text{X}^a_6$ -Clus-

¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49)7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-418483 angefordert werden.

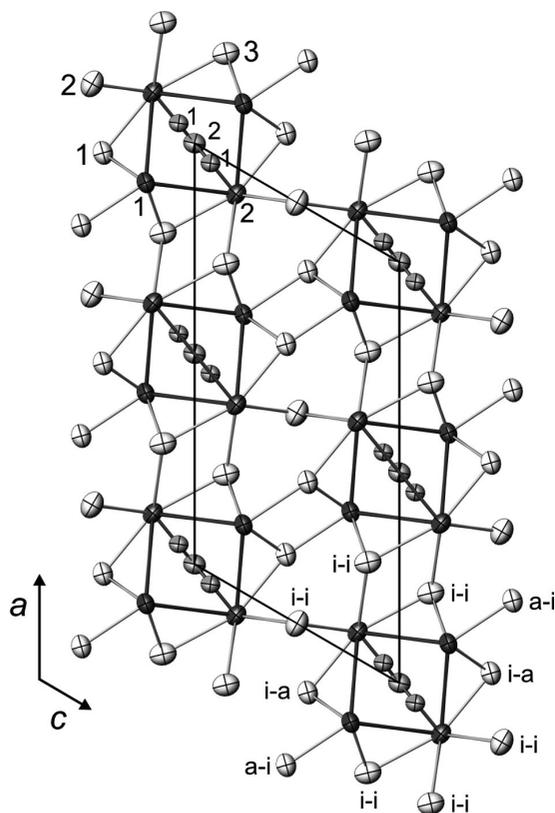


Abb. 1 Projektion der Kristallstruktur von $\text{La}_4\text{Cl}_5\text{B}_4$ entlang $[010]$ mit eingezeichneter Elementarzelle und kürzesten Abständen La-La, La-Cl und B-B. Die Ellipsoide umfassen 95 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit, schwarz: La, dunkelgrau: B, hellgrau: Cl. Die Nummerierung der Atome entspricht Tabelle 2.

ter überbrückt, die beiden Kanten parallel $[010]$ sind mit jeweils zwei Cl^i -Atom besetzt, über den beiden Ecken befinden sich zwei Cl^a -Atome. Alle Cl-Atome haben verknüpfende Funktion, so dass die kristallchemische Formel $\text{La}_4\text{Cl}^{i-i}_{6/2}\text{Cl}^{i-a}_{2/2}\text{Cl}^{a-i}_{2/2}$ resultiert. In Abbildung 3 sind die charakteristischen Baueinheiten der Strukturen von $\text{La}_4\text{I}_5\text{B}_4$, $\text{La}_4\text{Br}_5\text{B}_4$ und $\text{La}_4\text{Cl}_5\text{B}_4$ miteinander verglichen. Der La_4B_4 -Cluster wird im Chlorid von insgesamt 14 Chloratomen koordiniert. Im Bromid ist nur eine La-La-Kante doppelt durch Bromatome besetzt, so dass sich insgesamt die Koordinationszahl 13 ergibt. Von den 13 Br-Atomen verknüpfen 11 Nachbarcluster, zwei Atome sind jeweils nur einem Cluster zugeordnet: $\text{La}_4\text{Br}^i_1\text{Br}^{i-i}_{4/2}\text{Br}^{i-a}_{2/2}\text{Br}^{a-i}_{2/2}$. Im Iodid sind alle Kanten und Ecken einfach besetzt. Jedes La_6 -Oktaeder ist von 12 I-Atomen umgeben, und 8 Iodatome verknüpfen die Einheiten gemäß $\text{La}_4\text{I}^i_2\text{I}^{i-i}_{2/2}\text{I}^{i-a}_{2/2}\text{I}^{a-i}_{2/2}$. Man findet ähnlich wie bei den in Teil 1 bzw. 2 beschriebenen Verbindungen $\text{La}_4\text{Cl}_5\text{C}_2$ und $\text{La}_4\text{I}_5\text{C}_2$ eine Verringerung der Anzahl von Halogenatomen, die die La_6 -Oktaeder umgeben, von 14 auf 12. Das Bromid kristallisiert in beiden Strukturtypen. Die Abnahme vom Chlorid (14) zum Iodid (12) ist bei nahezu konstanter Größe der Clustereinheit plausibel, wie die Abnahme des Radienquotienten $r_{\text{atom}}(\text{La})/r_{\text{ion}}(\text{X}^-)$ von 1.033

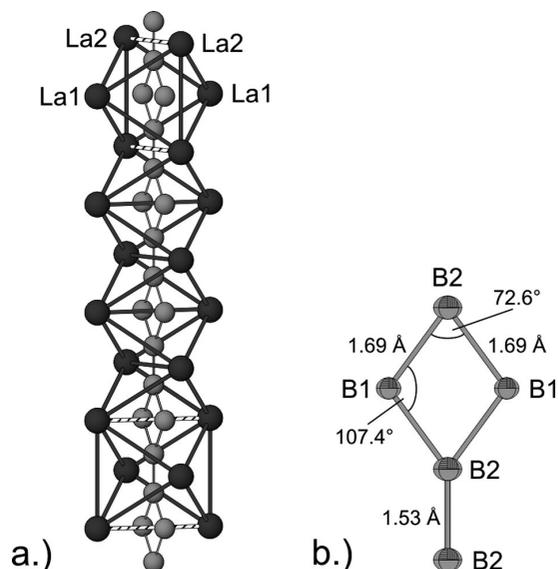


Abb. 2 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{La}_4\text{Cl}_5\text{B}_4$. a.) Darstellung der längs $[010]$ verlaufenden $\text{La}_{4/2}\text{La}_2$ -Kette: im oberen und unteren Teil Beschreibung als Oktaeder in beiden möglichen Orientierungen, im mittleren Teil als Bisphenoid. b.) Darstellung einer B_4 -Raute, Abstände und Winkel sind angegeben. Bezeichnung der Atome wie in Tabelle 2.

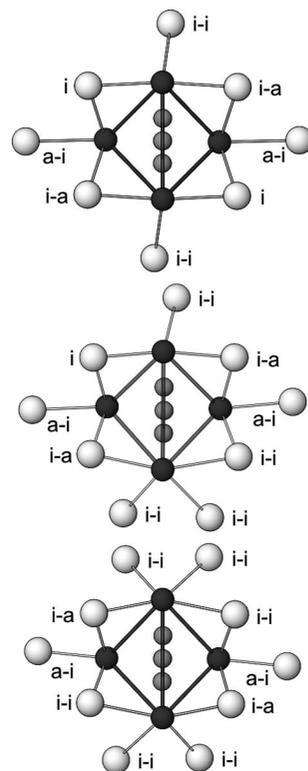


Abb. 3 Gegenüberstellung der charakteristischen Struktureinheiten von $\text{La}_4\text{I}_5\text{B}_4$, $\text{La}_4\text{Br}_5\text{B}_4$ und $\text{La}_4\text{Cl}_5\text{B}_4$ (von oben nach unten). Schwarze Kreise stellen La-, dunkelgraue B- und hellgraue Halogen-Atome dar. Die unterschiedliche Funktionalität der Halogenatome ist angegeben.

(Chlorid) über 0.954 (Bromid) zu 0.854 (Iodid) zeigt. Die kürzesten Abstände $d_{\text{La-La}}$ im La_6 -Oktaeder streuen ungewöhnlich weit von 4.14 Å bis 5.16 Å. Der Abstand der La-Atome in den verküpfenden Kanten ist extrem lang und beträgt für La(2)-La(2) 5.16 Å bzw. alternativ La(1)-La(1) 4.92 Å, wie im oberen bzw. unteren Teil von Abbildung 2a durch unterbrochene Verbindungsstriche angedeutet ist. Eine Beschreibung des Ln-Bindungsverbandes mit Bisphenoiden (Abb. 2a, mittlerer Teil) ist daher sinnvoll ($4.17 \text{ \AA} > d_{\text{La1-La2}} > 4.14 \text{ \AA}$). Diese längs [010] eindimensional verknüpften Einheiten bilden Kanäle, in denen sich die Boratome befinden. Die B-B-Abstände betragen innerhalb der B_4 -Rauten (Abb. 2b) 1.69 Å und zwischen diesen 1.53 Å; sie sind etwas kürzer als in den Bromiden bzw. Iodiden [2]. Berechnet man nach $d(n) = d(1) - 0.7 \log n$ mit $d(1) = 1.62 \text{ \AA}$ [20] die Paulingsche Bindungsordnung, so ergeben sich die Werte $n_{(1.69)} = 0.79$ und $n_{(1.53)} = 1.34$. Das entspricht im Ring geschwächten (mit ca. 6 Elektronen pro 4 B-Atomen) und zwischen den Ringen verstärkten B-B-Einfachbindungen (mit ca. 3 Elektronen pro 2 B-Atomen). Mit dieser qualitativen Betrachtung erhält man in ionischer Schreibweise $\text{La}_4^{12+}\text{Cl}_5^{5-}\text{B}_4^{3-} \cdot 4e^-$. Die überschüssigen Valenzelektronen sind in La-La-bindenden Bändern lokalisiert, wie Bandstrukturrechnungen für $\text{La}_4\text{Br}_5\text{B}_4$ [2] belegen. Die Verbindung zeigt halbleitendes Verhalten.

Frau C. Kamella danken wir für die Anfertigung der Abbildungen, Herrn R. Eger für Probenpräparation.

Literatur

- [1] Hj. Mattausch, O. Oeckler, A. Simon, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 289, 174.
 [2] Hj. Mattausch, A. Simon, C. Felser, *Phys. Chem. B* **1997**, 101, 9951.
 [3] Hj. Mattausch, O. Oeckler, G. V. Vajenine, R. K. Kremer, A. Simon, *Solid State Sci.* **1999**, 1, 509.
 [4] H.-Y. Zeng, M. Lukachuk, H. Okudera, C. Zheng, Hj. Mattausch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1359.
 [5] C. Zheng, O. Oeckler, Hj. Mattausch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2151.
 [6] A. Simon, Hj. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol.15, K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (eds), Elsevier Science Publ., Amsterdam-London-New York-Tokyo, 1991, p.191.
 [7] D. S. Dudis, J. D. Corbett, S.-J. Hwu, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3434.
 [8] A. Simon, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 23; *ibid.* **1988**, 100, 164; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 1; *ibid.* **1988**, 27, 160.
 [9] A. Simon, Hj. Mattausch, M. Ryazanov, R. K. Kremer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 919.
 [10] J. D. Corbett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 575.
 [11] G. Meyer, *Chem. Rev.* **1998**, 110, 3295.
 [12] O. Oeckler, L. Kienle, Hj. Mattausch, O. Jarchow, A. Simon, *Z. Kristallogr.* **2003**, 218, 321.
 [13] Hj. Mattausch, O. Oeckler, A. Simon, E. Warkentin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2117.
 [14] Hj. Mattausch, G. V. Vajenine, O. Oeckler, R. K. Kremer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2542.
 [15] G. Meyer, P. Ax, *Mater. Res. Bull.* **1982**, 17, 1447.
 [16] K. Ahn, B. J. Gibson, R. K. Kremer, Hj. Mattausch, A. Stolvits, A. Simon, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 5446.
 [17] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **1970**, 3, 111.
 [18] E. Dowty, *ATOMS for Windows V 6.2*, Shape Software, Kingport, **2005**.
 [19] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 833.
 [20] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße, 1968, 1973.
 [21] XPREP – Reciprocal space exploration – Version 6.12, W95/98/NT/2000 ME, Copyright, Bruker, **2001**.
 [22] G. M. Sheldrick: SHELXS, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen **1997**.
 [23] G. M. Sheldrick: SHELXL, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen **1997**.