Ordnung und Fehlordnung der Anionen in tetragonalen Boridcarbiden der Seltenerdmetalle

Order and Disorder of Anions in Tetragonal Boride Carbides of Rare Earth Metals

Oliver Oeckler[a], Hansjürgen Mattausch[b], Josef Bauer[c] und Arndt Simon[b]

[a] Department Chemie und Biochemie, Anorganische Festkörperchemie, Ludwig-Maximilians-Universität, Butenandtstr. 5 – 13, D-81377 München
[b] Stuttgart, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstr. 1, D-70569 Stuttgart
[c] Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, Institut de Chimie de Rennes, Université de Rennes I, F-35042 Rennes Cedex, France

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Dr. h. c. mult. Arndt Simon. Tel.: +49(0)711 689 1640. Fax: +49(0)711 689 1642. E-mail: A.Simon@fkf.mpg.de

Z. Naturforsch. **59b,** 1551 – 1562 (2004); eingegangen am 6. September 2004

Professor Hubert Schmidbaur zum 70. Geburtstag gewidmet

Compounds that feature the metal atom substructure of "$La_5B_2C_6$" are known for most rare earth metals (Ln). They are characterized by two types of voids surrounded by large bicapped tetragonal antiprisms and smaller distorted octahedra, respectively. For many rare earth elements, a huge variation of lattice parameters has been observed for the corresponding compounds. A series of structure determinations has beed performed in order to elucidate the reasons for this remarkable stability range. The compounds of the earlier lanthanoids (La-Nd) exhibit broad ranges of homogeneity that are due to varying occupancy of octahedral voids which can be empty or filled by varying amounts of C atoms or C_2 groups. However, the larger voids are fully occupied with disordered C_3B groups. In most cases the disorder is completely statistical with only a few exceptions. In contrast, two different phases have been observed in the case of late rare earth metals (starting from Gd). Their ranges of homogeneity are moderate, and the larger voids are fully occupied by ordered CBC entities. The difference between these two types of phases concerns the octahedral voids which contain C atoms in the case of compounds with the idealized composition $Ln_5B_2C_5$ and C_2 groups for $Ln_5B_2C_6$, respectively. Positional disorder is possible for both C atoms and C_2 groups. Therefore, no single well-defined compound is known that possesses the metal atom arrangement of "$La_5B_2C_6$".

Key words: Rare Earth Metals, Tetragonal Boride Carbides, Lanthanoids

Einleitung

Boridcarbide der Seltenerdmetalle (Ln) bestehen in der Regel aus einer Abfolge fast quadratisch-planarer Metallatomschichten, die gegeneinander gedreht sein können [1 – 4]. Aufgrund dieser Topologie besitzen die beobachteten Kristallstrukturen oft tetragonale Symmetrie. Bor- und Kohlenstoffatome besetzen die Lücken in der Metallatompackung und können untereinander zu Anionenverbänden verknüpft sein. Neben anderen Phasen mit unterschiedlichen B-C-Anionen besitzen vor allem die Verbindungen vom Typ „$La_5B_2C_6$" [5, 6] einen weiten Existenzbereich, sowohl im Hinblick auf die Variation des Seltenerdmetalls als auch im Hinblick auf den Gehalt an Leichtatomen. In diesen Verbindungen sind die Schichten leicht gewellt und so gegeneinander rotiert bzw. versetzt, dass zwei Arten von Lücken entstehen (Abb. 1). Bei diesen handelt es sich zum einen um Metallatomoktaeder, die über Spitzen zu Ketten längs *c* verknüpft und gegeneinander verdreht sind. Daneben gibt es größere Polyeder, die verzerrte zweifach überkappte tetragonale Antiprismen darstellen. Die Struktur wurde kürzlich für den „Urtyp $La_5B_2C_6$" sehr detailliert analysiert und beschrieben [6]. Dabei stellte sich heraus, dass nicht wie ursprünglich vermutet [5] CBC-Anionen in den größeren Lücken vorhanden sind, sondern viergliedrige Anionen, die als CBCC-Gruppen beschreibbar sind. Demgegenüber enthalten die oktaedrischen Lücken nicht die vermuteten C_2-Gruppen, sondern sind unbesetzt oder zu sehr geringem Anteil mit diskreten Kohlenstoffatomen besetzt. Das Phasendiagramm

0932–0776 / 04 / 1100–1551 $ 06.00 © 2004 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

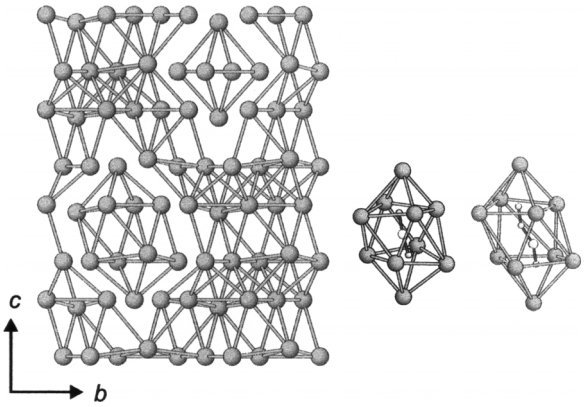

Abb. 1. Metallatomanordnung in den Verbindungen vom Typ „$La_5B_2C_6$“, Projektion entlang [100] mit den herausgeschälten Polyedern um die von B- und C-Atomen besetzten Lücken, daneben die Besetzung der großen Lücken mit CBCC- oder CBC-Gruppen.

La–B–C ist trotz großer Phasenbreiten sehr komplex und reich an unterschiedlichen Verbindungen und komplizierten Phasengleichgewichten. Diese Komplikationen bedingen zum Beispiel, dass die früher gefundene Supraleitung [5, 7] bei dieser Phase kein intrinsischer Effekt ist, sondern auf das Vorhandensein dünner Schichten anderer Phasen zurückzuführen ist, die nicht immer einfach detektiert werden können [8]. Daher ist die Phasenreinheit von Proben alleine anhand von Pulverdiffraktogrammen nicht zu belegen. Die oben erwähnte Phasenbreite zeigt sich an den Gitterparametern, die aus vielen, teilweise inhomogenen und thermisch unterschiedlich behandelten Proben bestimmt wurden. So findet man für den *c*-Parameter der La-Verbindungen Werte, die ein Intervall zwischen 12.31 Å und 12.71 Å fast lückenlos abdecken.

Im Gegensatz dazu wurden jedoch für andere Seltenerdmetalle auch Verbindungen mit fast gleicher Metallatomteilstruktur beschrieben, deren oktaedrische Lücken vollständig mit Kohlenstoffatomen besetzt sind und die in den größeren Metallatompolyedern CBC-Gruppen enthalten [9]. Dieser Lückenbesetzung kommt die Formel $Ln_5B_2C_5$ zu.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Natur der ungewöhnlich großen Phasenbreiten in diesen Verbindungen zu erörtern und einen Zusammenhang zu den extremen Gitterparametervariationen herzustellen, indem eine Vielzahl verschiedener Verbindungen der Seltenerdmetalle betrachtet wird. Bei den späten Seltenerdmetallen kommt erschwerend hinzu, dass durch lamellare topochemische Verwachsung mit anderen tetragonalen Boridcarbiden [2, 10] Fehlordnungserscheinungen auftreten können, die Einkristallstrukturanalysen für die Phasen vom „$Ln_5B_2C_6$“-Typ erschweren oder unmöglich machen. Diese Verwachsungen beruhen darauf, dass alle verwandten Phasen vergleichbare quadratisch-planare Metallatomschichten enthalten. Deren unterschiedliche Orientierung führt häufig zusätzlich zu Zwillingsbildung. Letztere stellt für Strukturbestimmungen natürlich kein grundsätzliches Problem dar, wenn nur makroskopische Domänen der gleichen Verbindung beteiligt sind. In dieser Arbeit werden nur Verbindungen betrachtet, die keine Verwachsungserscheinungen mit anderen Phasen zeigen. Es sollen vielmehr lokale Fehlordnungsphänomene in homogenen Kristallen im Mittelpunkt stehen, da bei den genannten Verwachsungen ein Schritt von Phasen zu Phasoiden gegangen werden muss, der den Begriff „Phasenbreite“ mehr als üblich ausdehnen würde.

Experimenteller Teil

Synthese

Zur Darstellung der Proben wurden Presslinge aus stöchiometrischen Gemengen der fein zerteilten Elemente (Ln>99.99 %, Johnson-Matthey oder Rhône-Poulenc; Y>99.9 %, Johnson-Matthey; B 99.8 %, H. C. Starck; Graphit 99.98 %, Carbone-Lorraine) im Lichtbogen mehrfach aufgeschmolzen, wobei die Reguli nach jedem Aufschmelzen gewendet wurden, um möglichst homogene Schmelzen zu erhalten. Die Gewichtsverluste lagen dabei unter 1 %. In [8] wurde gezeigt, dass diese Methode nicht zu nennenswerten Sauerstoffverunreinigungen führt. Die meisten der abgeschreckten Reguli wurden einige Tage umgeben von Molybdänfolie oder Tantalampullen bei 1000 °C in evakuierten Kieselglasampullen nachgetempert. Die Reguli wurden grob zerschlagen und wegen ihrer Feuchtigkeitsempfindlichkeit in zerkleinerter Form stets unter Argon oder Vakuum aufbewahrt und gehandhabt. Insbesondere ist es erforderlich, Röntgenproben unter Inertbedingungen herzustellen, da etwaige Verunreinigungen durch die wesentlich feuchtigkeitsempfindlicheren Carbide sonst leicht übersehen werden können, wenn sie bei der Probenhandhabung hydrolysieren.

Eine Übersicht über die hier näher besprochenen Proben findet sich in Tab. 1.

Röntgendiffraktometrie

Röntgenpulverdiagramme wurden in modifizierter Guinier-Anordnung [11] (Detektion mit Imaging plates, Fuji BAS-5000) sowie mit einem Stoe STADI P Pulverdiffraktometer mit Cu-$K_{\alpha 1}$-Strahlung aufgenommen (Silicium als Standard). Die Ergebnisse für die untersuchten Proben ein-

Tab. 1. Übersicht über die Proben, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. In der Spalte „Variationsbreite der Gitterparameter“ sind Extremwerte für Proben (gleiches Ln-Metall) unterschiedlicher Bruttozusammensetzung und unterschiedlicher thermischer Behandlung von vielen Experimenten aus der Literatur und aus eigenen Untersuchungen zusammengetragen [5, 16, 17, 27 – 29]. Es sind jeweils Messwerte bekannt, die sich mehr oder weniger gleichmäßig über die angegebenen Intervalle verteilen.

Einwaage für die Probe, aus der Einkristalle entnommen wurden	Phasenbestand bezogen auf die Phase vom „$La_5B_2C_6$“-Typ**	Gitterparameter (in Å) der Phase vom „$La_5B_2C_6$“-Typ aus Pulverdaten	entnommene Einkristalle (s. Tabellen 2 und 4)	Variationsbreite der Gitterparameter (in Å)
$Ce_5B_2C_6$*	nahezu röntgenrein (> 95%)	$a = 8.363(1)$ $c = 12.524(2)$	$Ce_5B_2C_{6+x}(x \approx 0.2)$	$8.33 < a < 8.57$ $11.00 < c < 12.59$
$Pr_5B_2C_5$	*ca.* 80 % neben $Pr_3C_{4-x}B_x$ („Pr_3C_4“)	$a = 8.404(2)$ $c = 12.10(1)$	$Pr_5B_2C_{6+x}(x \approx 0.3)$ $Pr_5B_2C_{6+x}(x \approx 0.5)$ A	
$Pr_5B_2C_6$*	*ca.* 90 % neben $Pr_3C_{4-x}B_x$ („Pr_3C_4“)	$a = 8.398(2)$ $c = 12.481(4)$	$Pr_5B_2C_{6+x}(x \approx 0.5)$ B $Pr_5B_2C_{6+x}(x \approx 1.0)$	$8.39 < a < 8.54$ $10.99 < c < 12.50$
$Pr_5B_2C_6$*	röntgenrein	$a = 8.400(2)$ $c = 12.422(4)$	***	
$Nd_5B_2C_6$	„röntgenrein“ (vgl. Abb. 2)	$a = 8.348(3)$ $c = 12.46(1)$	$Nd_5B_2C_{6+x}(x \approx 0.8)$ $Nd_5B_2C_{6+x}(x \approx 1.1)$	$8.34 < a < 8.48$ $10.95 < c < 12.46$
$Y_5B_2C_5$	*ca.* 90 % neben $Y_3C_{4-x}B_x$ („Y_3C_4“)	$a = 8.073(1)$ $c = 10.947(2)$	$Y_5B_2C_5$	$8.07 < a < 8.11$ $10.81 < c < 11.01$
$Dy_5B_2C_5$	röntgenrein	$a = 8.085(1)$ $c = 10.841(2)$	$Dy_5B_2C_5$	$8.07 < a < 8.10$ $10.82 < c < 10.85$
$Ho_5B_2C_5$	*ca.* 80 % neben $Ho_3C_{4-x}B_x$ („Ho_3C_4“) und $Ho_5B_2C_6$	–	$Ho_5B_2C_5$ $Ho_5B_2C_6$****	$8.03 < a < 8.07$ $10.65 < c < 10.84$
$Ho_5B_2C_6$	*ca.* 80 % neben $Ho_3C_{4-x}B_x$ („Ho_3C_4“)	$a = 8.008(2)$ $c = 11.394(4)$	–	$7.98 < a < 8.02$ $11.38 < c < 11.56$
$Tm_5B_2C_5$*	*ca.* 90 % neben $Tm_3C_{4-x}B_x$ („Tm_3C_4“) und $TmC_{0.4}$ [30]	$a = 7.924(1)$ $c = 10.811(1)$	$Tm_5B_2C_5$	$7.92 < a < 7.93$ $10.80 < c < 10.82$
$Tm_5B_2C_6$	*ca.* 80 % neben $Tm_5B_2C_5$ (u. a. ?)	$a = 7.873(2)$ $c = 11.298(5)$	$Tm_5B_2C_6$	$7.88 < a < 7.91$ $11.27 < c < 11.46$

* Getemperte Probe; ** zu Verbindungen vom Typ „Ln_3C_4“ vgl. [12], C kann hier teilweise durch B ersetzt sein; *** aus dieser Probe wurde ein Einkristall entnommen, dessen Strukturanalyse trotz marginal geringerer Qualität mit derjenigen für $Pr_5B_2C_{6+x}(x \approx 0.5)$ B übereinstimmt; **** Kristalle aus Proben der Einwaage $Ho_5B_2C_6$ zeigten immer Verwachsung mit „Ho_3C_4“, ein geeigneter Kristall konnte jedoch nach langer Suche aus einer Probe der Einwaage $Ho_5B_2C_5$ isoliert werden, die $Ho_5B_2C_6$ als Verunreinigung enthielt.

schließlich der aus Pulverdaten verfeinerten Gitterparameter finden sich in Tab. 1.

Kristalle wurden unter getrocknetem Petroleum ausgesucht, unter Argon in Glaskapillaren eingeschmolzen und mittels Laue- und Präzisions-Aufnahmen auf ihre Qualität überprüft. Intensitätsdaten wurden auf einem Einkreis-Diffraktometer mit Flächendetektor (Imaging plate, Stoe IPDS) mit Mo-K_α-Strahlung sowie auf einem Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius CAD4, Szintillationszähler) mit Ag-K_α-Strahlung gesammelt. Abgesehen von den weiter unten erwähnten Ausnahmen wies keiner der untersuchten Kristalle Beugungsintensitäten auf, die sich nicht Braggreflexen des „$La_5B_2C_6$“-Typs zuordnen ließen. Abgesehen von einigen Kristallen[1] aus Proben mit der Einwaage $Ho_5B_2C_6$ sowie $Ce_5B_2C_5$ wurde niemals diffuse Streuung beobachtet, so dass kurzreichweitige Korrelationen der fehlgeordneten Atome und Atomgruppen offenbar keine nennenswerte Rolle spielen. Fast alle Kristalle sind wie früher beschrieben nach (210) verzwillingt, was auch für die verwandten Verbindungen vom Typ Sc_3C_4 [12] charakteristisch ist. Bei der Strukturanalyse wurde in diesen Fällen gemäß [2, 13] vorgegangen. Bei $Ho_5B_2C_6$ und $Tm_5B_2C_6$ musste auf Kristalle zurückgegriffen werden, die unregelmäßig mit kleinen weiteren Individuen verwachsen waren. Die wenigen überlappenden Reflexe wurden dabei verworfen. Kleine, durch Absorptionseffekte bedingte systematische Fehler beruhen jeweils darauf, dass für die meisten Messungen Kristalle verwendet werden mussten, die die in [6] diskutierte Optimalgröße überschritten, um realisierbare Messzeiten zu erreichen, d. h. einige Tage bei Flächendetektormessungen, wenige Wochen bei Vierkreisdiffraktometermessungen. In der zuletzt genannten Untersuchung wurde dargelegt, dass sehr präzise Ergebnisse, insbesondere für Leichtatomabstände, nur bei anharmonischer

[1] Die für Strukturverfeinerungen verwendeten Kristalle weisen jedoch auch für Ln = Ce, Ho keine diffuse Streuung auf; auf die Ce-Verbindung wird im folgenden Abschnitt kurz eingegangen.

Tab. 2. Kristalldaten und Strukturbestimmung der Verbindungen $Ln_5B_2C_{5+x}$ (Ln = Ce, Pr, Nd).

	$Ce_5B_2C_{6+x}$ ($x \approx 0.2$)	$Pr_5B_2C_{6+x}$ ($x \approx 0.3$)	$Pr_5B_2C_{6+x}$ ($x \approx 0.5$) A	$Pr_5B_2C_{6+x}$ ($x \approx 0.5$) B	$Pr_5B_2C_{6+x}$ ($x \approx 1.0$)	$Nd_5B_2C_{6+x}$ ($x \approx 0.8$)	$Nd_5B_2C_{6+x}$ ($x \approx 1.1$)
CSD-Nummer	414311	414314	410858	414313	414312	410853	410852
Formel	$Ce_5B_2C_{\approx 6.2}$	$Pr_5B_2C_{\approx 6.3}$	$Pr_5B_2C_{6.5}$	$Pr_5B_2C_{\approx 6.5}$	$Pr_5B_2C_{\approx 7}$	$Nd_5B_2C_{\approx 6.8}$	$Nd_5B_2C_{\approx 7.1}$
Molmasse* [g/mol]	796.7	801.8	804.2	804.2	810.2	824.8	828.1
Gitterparameter [Å]	$a = 8.356(2)$ $c = 12.518(4)$	$a = 8.402(1)$ $c = 12.100(10)$	$a = 8.405(2)$ $c = 12.050(10)$	$a = 8.380(6)$ $c = 12.300(10)$	$a = 8.387(2)$ $c = 12.540(10)$	$a = 8.348(3)$ $c = 12.347(6)$	$a = 8.349(1)$ $c = 12.461(3)$
Zellvolumen [Å^3]	874.0(4)	854.2(7)	851.3(8)	863.8(11)	882.1(8)	860.5(6)	868.6(3)
Raumgruppe	$P4/ncc$	$P4/ncc$	$P4/ncc$	$P4/ncc$	$P4/ncc$	$P4/ncc$	$P4/ncc$
Z, $F(000)$*	4, 1349	4, 1371	4, 1376	4, 1376	4, 1388	4, 1404	4, 1410
Dichte* (ber.) [g/cm^3]	6.04	6.24	6.28	6.18	6.10	6.37	6.33
μ* [mm^{-1}]	13.48	27.90	28.00	27.60	27.02	15.69	15.55
λ [Å]	0.56086	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.56086	0.56086
Kristallgröße [mm^3]	0.04×0.04×0.03	0.10×0.08×0.04	0.19×0.12×0.03	0.13×0.10×0.05	0.10×0.08×0.05	0.16×0.08×0.06	0.18×0.08×0.06
Diffraktometer, d, Messmodus	CAD4, $\omega/0.3\vartheta$-scan	IPDS, 45 mm, $0 < \varphi < 330°$, $\Delta\varphi = 0.7°$	IPDS, 50 mm, $0 < \varphi < 330°$, $\Delta\varphi = 0.8°$	IPDS, 50 mm, $0 < \varphi < 330°$, $\Delta\varphi = 0.8°$	IPDS, 45 mm, $0 < \varphi < 330°$, $\Delta\varphi = 0.7°$	CAD4, ω-scan	CAD4, ω-scan
Messbereich	$5° < 2\vartheta < 49.5°$, $\lvert h\rvert, \lvert k\rvert \le 12$, $\lvert l\rvert \le 18$	$6.6° < 2\vartheta < 60°$, $\lvert h\rvert, \lvert k\rvert \le 11$, $\lvert l\rvert \le 17$	$6.6° < 2\vartheta < 59°$, $\lvert h\rvert, \lvert k\rvert \le 11$, $\lvert l\rvert \le 16$	$6.9° < 2\vartheta < 58°$, $\lvert h\rvert, \lvert k\rvert \le 11$, $\lvert l\rvert \le 16$	$6.9° < 2\vartheta < 62°$, $\lvert h\rvert \le 11$, $\lvert k\rvert \le 12$, $\lvert l\rvert \le 18$	$5.2° < 2\vartheta < 48°$, $\lvert h\rvert \le 12$, $\lvert k\rvert \le 11$, $\lvert l\rvert \le 17$	$5.2° < 2\vartheta < 48°$, $\lvert h\rvert \le 11$, $\lvert k\rvert \le 12$, $\lvert l\rvert \le 18$
Reflexe (gemessen)	6382 (Ind. 1); 6489 (Ind. 2)	18210 (Ind. 1)	16399 (Ind. 1); 16401 (Ind. 2)	9028 (Ind. 1)	19192 (Ind. 1)	5782 (Ind. 1)	5849 (Ind. 1)
Ind. 1: R_{int} (für $4/m$), R_σ	0.060, 0.018	0.10, 0.012	0.10, 0.012	0.122, 0.022	0.083, 0.016	0.079, 0.026	0.081, 0.021
Ind. 2: R_{int} (für $4/m$), R_σ	0.077, 0.021		0.13, 0.015				
Absorptionskorrektur	semiempirisch (25 bzw. 30 ψ-scans)	semiempirisch (multi-scan)	semiempirisch (multi-scan)	semiempirisch (multi-scan)	semiempirisch (multi-scan)	semiempirisch (20 ψ-scans)	semiempirisch (21 ψ-scans)
Transmission (max., min.)	0.70, 0.53	0.33, 0.09	0.53, 0.13	0.25, 0.07	0.23, 0.11	0.100, 0.063	0.151, 0.111
unabh. Daten / Parameter	774 / 25	619 / 26	596 / 26	574 / 26	708 / 26	689 / 26	697 / 26
Zwillingsverhältnis	0.626(2):0.374(2)	0.707(6):0.295(6)	0.780(4):0.220(4)	0.633(5):0.367(5)	0.736(3):0.264(3)	0.830(3):0.170(3)	0.597(5):0.403(5)
$R1, wR2[I > 2\sigma(I)]$	0.044, 0.155	0.062, 0.177	0.072, 0.169	0.049, 0.133	0.041, 0.112	0.046, 0.120	0.063, 0.169
$R1$, $wR2$, GooF (alle Refl.)	0.072, 0.177, 1.21	0.080, 0.195, 1.11	0.099, 0.188, 1.09	0.080, 0.166, 0.90	0.062, 0.126, 0.97	0.092, 0.147, 1.095	0.089, 0.194, 1.28
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e/Å^3)	+3.98, −3.62	+3.18, −2.27	+2.84, −4.71	+5.68, −2.06	+5.25, −1.60	+6.98, −2.82	+7.77, −3.32

* Für die Berechnung dieser Größen wurden für x die angegebenen Werte eingesetzt.

Verfeinerung der Schweratomauslenkungen erhalten werden können. Dieser Vorgehensweise steht hier leider ein messzeitbedingter Mangel an (extremen) Hochwinkeldaten und in manchen Fällen eine nicht ausreichend perfekte Kristallqualität (z. B. ungünstige Gestalt in Form dünner Plättchen) entgegen. Dagegen wurden alle Reflexintensitäten bei niedrigen und mittleren Beugungswinkeln mit hoher Präzision gemessen, um genügend Information sowohl über Besetzungs- als auch Auslenkungsparameter der Leichtatome zu gewinnen. Kleine systematische Fehler bedingen also sicherlich „echte“ Fehlergrenzen, die etwas größer als die angegebenen Standardabweichungen sind, dürften aber Abweichungen verursachen, die immer in die gleiche Richtung gehen. Da es hier jedoch darum geht, generelle Tendenzen zu sehen und aus der Gesamtschau vieler Analysen ein einheitliches Bild zu gewinnen, muss auf absolute Werte von Parametern kein übermäßiger Wert gelegt werden[2].

Alle Verfeinerungen wurden mit SHELXL-97 [14] durchgeführt. In keinem Fall gab es Hinweise, dass die Symmetrie von $P4/ncc$ abweicht, was analog zu der in [6] beschriebenen Vorgehensweise jeweils überprüft wurde. Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturverfeinerung für die diskutierten Verbindungen finden sich in Tab. 2 (Ln = Ce, Pr, Nd) und 4 (Ln = Y, Dy, Ho, Tm). Die Tab. 3 (Ln = Ce, Pr, Nd) und 5 (Ln = Y, Dy, Ho, Tm) enthalten die zugehörigen verfeinerten Atomparameter[3]. Zum Vergleich können ferner die in einer Reihe von Arbeiten [6, 8, 9, 15 – 17] angegebenen Daten für Ln = La, Gd und Sm herangezogen werden.

[2]Da allerdings Besetzungsfaktoren von Leichtatomen diskutiert werden, ist es erforderlich, dass die Datensätze eine (insbesondere im Hinblick auf systematische Fehler) überdurchschnittliche Qualität besitzen, die sich in R-Werten weit weniger äußert als dadurch, dass für Leichtatome individuelle Temperatur- und Besetzungsfaktoren ohne Konvergenzprobleme gleichzeitig verfeinert werden können. Insbesondere ist festzuhalten, dass eine abwechselnde Freigabe von Temperatur- und Besetzungsfaktoren nicht zu zuverlässigen Werten führen kann. Zahlreiche Datensätze, die diese Anforderung nicht erfüllen, deuten zwar die gleichen Tendenzen an, die sich bei den hier präsentiertenAnalysen ergeben, mussten aber dennoch verworfen werden, da sie keine ausreichende Beweiskraft für die gezogenen Schlüsse besitzen.

[3]Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter Angabe der in den Tab. 2 und 4 angegebenen Hinterlegungsnummern angefordert werden.

Tab. 3. Kristalldaten und Strukturbestimmung der Verbindungen $Ln_5B_2C_5$ und $Ln_5B_2C_6$ (Ln = Y, Dy, Ho, Tm).

	$Y_5B_2C_5$	$Dy_5B_2C_5$	$Ho_5B_2C_5$	$Tm_5B_2C_5$	$Ho_5B_2C_6$	$Tm_5B_2C_6$
CSD-Nummer	411732	410896	411725	410831	411724	411726
Molmasse [g/mol]	526.22	894.17	906.32	926.32	918.3	804.2
Gitterparameter [Å]	$a = 8.079(1)$	$a = 8.071(2)$	$a = 8.051(2)$	$a = 7.925(2)$	$a = 7.990(3)$	$a = 7.890(3)$
	$c = 10.938(1)$	$c = 10.826(3)$	$c = 10.650(3)$	$c = 10.814(2)$	$c = 11.396(5)$	$c = 11.270(10)$
Zellvolumen [Å^3]	713.9(1)	705.2(3)	690.3(3)	679.2(3)	727.5(4)	701.6(7)
Raumgruppe	$P4/ncc$	$P4/ncc$	$P4/ncc$	$P4/ncc$	$P4/ncc$	$P4/ncc$
Z, F(000)	4, 940	4, 1480	4, 1500	4, 1540	4, 1524	4, 1564
Dichte (ber.) [g/cm^3]	4.90	8.42	8.71	9.06	8.38	8.88
μ [mm^{-1}], λ [Å]	21.9, 0.56086	52.2, 0.71073	56.4, 0.71073	34.5, 0.56086	53.65, 0.71073	62.48, 0.71073
Kristallgröße (mm^3)	$0.27 \times 0.11 \times 0.02$	$0.10 \times 0.06 \times 0.06$	$0.125 \times 0.05 \times 0.014$	$0.10 \times 0.08 \times 0.05$	$0.15 \times 0.10 \times 0.01$	$0.11 \times 0.09 \times 0.06$
Diffraktometer,	CAD4,	IPDS, $d = 50$ mm,	IPDS, $d = 50$ mm,	CAD4,	IPDS, $d = 50$ mm,	IPDS, $d = 50$ mm,
Messmodus	ω-scan	$0 < \varphi < 330°$,	$0 < \varphi < 330°$,	ω-scan	$0 < \varphi < 340°$,	$0 < \varphi < 320°$,
		$\Delta\varphi = 0.8°$	$\Delta\varphi = 0.8°$		$\Delta\varphi = 0.8°$	$\Delta\varphi = 0.7°$
Messbereich	$4° < 2\vartheta < 50°$,	$7.1° < 2\vartheta < 60°$,	$6.9° < 2\vartheta < 60°$,	$4° < 2\vartheta < 48°$,	$7.2° < 2\vartheta < 55°$,	$7.2° < 2\vartheta < 55°$,
	$\lvert h\rvert \leq 11, \lvert k\rvert \leq 12$,	$\lvert h\rvert \leq 10, \lvert k\rvert \leq 11$,	$\lvert h\rvert, \lvert k\rvert \leq 11$,	$\lvert h\rvert, \lvert k\rvert \leq 11$,	$\lvert h\rvert, \lvert k\rvert \leq 10$,	$\lvert h\rvert, \lvert k\rvert \leq 10$,
	$\lvert l\rvert \leq 16$	$\lvert l\rvert \leq 15$	$\lvert l\rvert \leq 14$	$\lvert l\rvert \leq 15$	$\lvert l\rvert \leq 14$	$\lvert l\rvert \leq 14$
Reflexe (gemessen)	4901 (Ind. 1)	12246 (Ind. 1)	12334 (Ind. 1)	2460 (Ind. 1)	10017	9789
		12260 (Ind. 2)				
Ind. 1: R_{int} (für $4/m$), R_σ	0.071, 0.022	0.17, 0.023	0.113, 0.010	0.11, 0.035	0.106, 0.037	0.12, 0.042
Ind. 2: R_{int} (für $4/m$), R_σ		0.14, 0.023				
Absorptionskorrektur	semiempirisch	semiempirisch	semiempirisch	semiempirisch	semiempirisch	semiempirisch
	(21 ψ-scans)	(multi-scan)	(multi-scan)	(17 ψ-scans)	(multi-scan)	(multi-scan)
Transmission	0.76, 0.22	0.14, 0.04	0.42, 0.05	0.05, 0.02	0.75, 0.30	0.09, 0.02
(max., min.)						
unabh. Daten / Parameter	636 / 32	517 / 24	502 / 23	549 / 23	420 / 23	407 / 23
Zwillingsverhältnis	0.867(3) : 0.133(3)	0.620(4) : 0.380(4)	0.767(3) : 0.233(3)	0.659(5) : 0.341(5)	–	–
$R1, wR2[I > 2\sigma(I)]$	0.036, 0.095	0.049, 0.130	0.046, 0.115	0.050, 0.151	0.047, 0.102	0.062, 0.167
$R1$, $wR2$, GooF (alle Refl.)	0.066, 0.114, 1.14	0.067, 0.140, 1.088	0.047, 0.115, 1.88	0.058, 0.158, 1.31	0.065, 0.112, 1.22	0.104, 0.194, 1.03
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e/Å^3)	+2.51, −2.23	+4.00, −2.68	+4.81, −3.08	+7.76*, −5.06	+3.44, −3.95	+4.93, −4.16

* Restelektronendichtemaximum < 1.1 Å von Tm1 entfernt.

Elektronenbeugung und hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM)

Von ausgewählten Proben wurden Elektronenbeugungsaufnahmen und Hochauflösungsabbildungen angefertigt. Es wurde ein Transmissionselektronenmikroskop Philips CM30/ST bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV benutzt. Die Abbildungen wurden mit einer GATAN Slow-scan-CCD-Kamera oder photographischem Film aufgenommen. Für die Bildbearbeitung und -auswertung wurde das Programm Digital Micrograph [18] verwendet.

Ergebnisse und Diskussion

Pulveruntersuchungen

Die Ergebnisse der Pulveruntersuchungen sind in Tab. 1 zusammengefasst. Wie bereits bei „$La_5B_2C_6$“ erörtert, variieren die Gitterparameter für „isotype“ Proben eines Seltenerdmetalls erheblich. Dabei konnten die in Einzelfällen [16] berichteten sehr kleinen Elementarzellen mit 11 Å< c < 12 Å bei den frühen Seltenerdmetallen in eigenen Versuchen allerdings nicht bestätigt werden. Um zu zeigen, in wie unterschiedlicher Art und Weise die Metallatomsubstruktur Anionen aufnehmen kann, geht man am besten von abgeschreckten Proben aus, um auch Nichtgleichgewichtszustände zu erfassen. Der Ablauf des raschen Abkühlens nach dem Aufschmelzen im Lichtbogenofen hat auf die Ergebnisse einen größeren Einfluss als die nicht vollständige Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts beim Tempern. Interessanterweise ergeben Pulverdiagramme von getemperten Proben kein einheitlicheres Bild als von abgeschreckten Proben. Wenn auch generell die Tendenz besteht, dass die Gitterparameter einer Probe beim Tempern abnehmen und danach durch schärfere Reflexe besser definiert sind, so gibt es dennoch zahlreiche Ausnahmen von dieser Regel, und die Variationsbreite der Gitterparameter ist bei getemperten Proben nur wenig kleiner als bei abgeschreckten Proben. Um die prinzipielle Natur der Phasenbreite zu untersuchen, sind Kristalle aus getemperten und abgeschreckten Proben demnach gleichermaßen geeignet.

Bei den im Folgenden diskutierten Einkristalluntersuchungen stellt sich die Frage, in wie weit die selektierten Einkristalle repräsentativ für die entsprechenden Proben sind. Abb. 2 zeigt dazu, dass Pulverdiagramme irreführend sein können. Die betreffende Probe von „$Nd_5B_2C_6$“ erscheint röntgenrein, und aus verbreiterten Reflexen könnte man schließen, dass verspannte oder sehr kleine Kristallite vorliegen. Zahlreiche untersuchte Einkristalle weisen hingegen keine bemerkenswert verbreiterten Reflexe auf, sondern unter-

Tab. 4. Verfeinerte Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (in Å^2) aus den in Tab. 1 beschriebenen Messungen (Raumtemperatur, CX und CY: $x = y = 1/4$.)

		$Ce_5B_2C_{6+x}$ ($x \approx 0.2$)	$Pr_5B_2C_{6+x}$ ($x \approx 0.3$)	$Pr_5B_2C_{6+x}$ ($x \approx 0.5$) A	$Pr_5B_2C_{6+x}$ ($x \approx 0.5$) B	$Pr_5B_2C_{6+x}$ ($x \approx 1.0$)	$Nd_5B_2C_{6+x}$ ($x \approx 0.8$)	$Nd_5B_2C_{6+x}$ ($x \approx 1.1$)
Ln1	x	0.65046(6)	0.65093(8)	0.65097(9)	0.65005(10)	0.64978(6)	0.64969(11)	0.64936(11)
	y	0.05049(7)	0.04884(8)	0.04883(9)	0.05084(10)	0.05160(5)	0.05098(10)	0.05145(10)
	z	0.10590(2)	0.10622(6)	0.10612(6)	0.10542(4)	0.10455(3)	0.10469(5)	0.10427(5)
Ln2	z	0.13510(7)	0.13612(18)	0.13607(18)	0.13745(12)	0.13551(7)	0.13686(13)	0.13535(14)
C1	x	0.6591(11)	0.652(3)	0.650(3)	0.655(3)	0.6547(13)	0.657(3)	0.651(3)
	y	0.0470(12)	0.047(3)	0.047(3)	0.048(3)	0.0474(12)	0.047(3)	0.048(3)
	z	–0.0900(6)	–0.100(2)	–0.098(2)	–0.0948(11)	–0.0908(7)	–0.091(1)	–0.090(1)
C2 / B2	x	0.6299(10)	0.630(3)	0.631(3)	0.626(2)	0.6279(11)	0.628(2)	0.631(3)
	y	0.0618(11)	0.064(3)	0.058(3)	0.065(2)	0.0644(11)	0.063(3)	0.068(3)
	z	–0.2014(6)	–0.203(2)	–0.195(2)	–0.2001(13)	–0.2007(7)	–0.201(1)	–0.201(1)
CX	z	0.436(4)	0.393(13)	0.386(5)	0.441(4)	0.440(2)	0.433(4)	0.446(4)
CY	z	–	–	–	0.337(5)	0.342(3)	0.343(3)	0.337(4)
CX / CY	Besetzung	0.20(5)	0.34(2)	0.47(7)	0.25(8)	0.49(4)	0.42(4)	0.59(4)
Ln1	U_{eq}	0.0089(2)	0.0190(4)	0.0187(2)	0.0211(3)	0.0116(2)	0.0185(2)	0.0138(3)
	U_{11}	0.0066(2)	0.0092(4)	0.0079(3)	0.0079(4)	0.0064(2)	0.0098(4)	0.0075(4)
	U_{22}	0.0088(2)	0.0124(4)	0.0098(3)	0.0106(4)	0.0086(2)	0.0109(4)	0.0081(4)
	U_{33}	0.0113(2)	0.0355(5)	0.0382(4)	0.0448(4)	0.0197(2)	0.0347(3)	0.0259(4)
	U_{23}	0.0002(1)	–0.0006(3)	–0.0004(3)	0.0007(2)	–0.0001(1)	–0.0010(3)	–0.0009(3)
	U_{13}	–0.0004(1)	–0.0018(3)	–0.0016(3)	0.0007(2)	–0.0002(1)	–0.0005(3)	–0.0002(3)
	U_{12}	–0.0008(2)	–0.0006(2)	–0.0009(2)	–0.0004(3)	–0.0006(2)	–0.0003(3)	–0.0003(3)
Ln2	U_{eq}	0.0165(2)	0.0330(6)	0.0323(5)	0.0279(4)	0.0154(2)	0.0268(4)	0.0200(4)
	$U_{11} = U_{22}$	0.0066(3)	0.0078(5)	0.0053(4)	0.0090(5)	0.0071(3)	0.0109(5)	0.0092(5)
	U_{33}	0.0362(5)	0.0835(16)	0.0864(15)	0.0657(8)	0.0320(5)	0.0585(10)	0.0416(9)
C1	U_{iso}	0.017(1)	0.063(7)	0.058(5)	0.042(3)	0.022(1)	0.045(4)	0.033(4)
C2 / B2	U_{iso}	0.015(1)	0.047(5)	0.048(5)	0.042(3)	0.021(2)	0.041(4)	0.029(4)
CX / CY	U_{iso}	0.01(1)	0.06(4)	0.02(1)	0.012(16)	0.023(8)	0.010(8)	0.027(10)

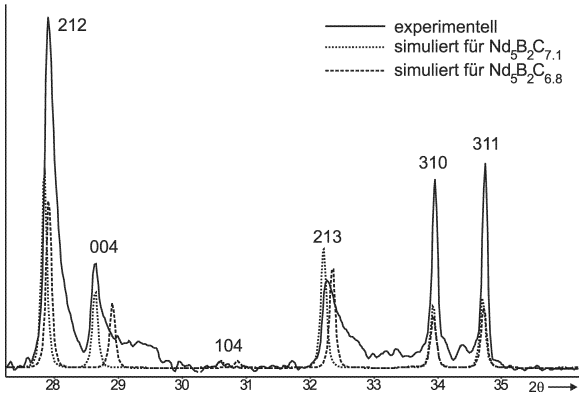

Abb. 2. Ausschnitt aus dem Pulverdiffraktogramm (Cu-K_α-Strahlung) einer Probe der Nominalzusammensetzung $Nd_5B_2C_6$ im Vergleich mit Pulverdiagrammen, die auf der Basis von Strukturanalysen an zwei Kristallen (s. Tab. 2) aus diesem Ansatz simuliert wurden.

scheiden sich deutlich in ihren Gitterparametern. Da insbesondere der *c*-Parameter variiert, sind Reflexe *hkl* umso mehr verbreitert, je mehr *l*-Index ins Gewicht fällt. Die Reflexprofile spiegeln also das in der Probe vorhandene Spektrum an Kristallen mit unterschiedlichen *c*-Parametern wider. Besonders anhand der Breite des starken und gut separierten 004-Reflexes lässt sich die Homogenität der Proben gut beurteilen. Verschiedene Kristalle aus einer Probe können einen leicht unterschiedlichen Gehalt an interstitiellen Atomen aufweisen. Im Folgenden werden dennoch nur Daten von repräsentativen Kristallen der jeweiligen Proben diskutiert. Als Kriterium galt bei ihrer Auswahl, dass die Gitterparameter innerhalb des von den Reflexprofilen der Pulverdiagramme vorgegebenen Bereichs liegen.

Anhand der Pulveruntersuchungen wird für die frühen Seltenerdmetalle (La, Ce, Pr, Nd) ausgeschlossen, dass die kontinuierliche Variation der Gitterparameter über große Bereiche nur durch unterschiedliche Gemenge verschiedener diskreter Verbindungen

Tab. 5. Verfeinerte Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [Å^2] aus den in Tab. 2 beschriebenen Messungen.

		$Y_5B_2C_5$	$Dy_5B_2C_5$	$Ho_5B_2C_5$	$Tm_5B_2C_5$	$Ho_5B_2C_6$	$Tm_5B_2C_6$
Ln1	x	0.65438(5)	0.64435(4)	0.65576(5)	0.65354(7)	0.65158(8)	0.65160(16)
	y	0.04021(5)	0.03973(4)	0.03763(6)	0.04032(7)	0.04399(7)	0.04376(13)
	z	0.09957(4)	0.10035(4)	0.10090(4)	0.09893(5)	0.10050(9)	0.10059(16)
Ln2	$x = y$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	z	0.14164(13)	0.14194(9)	0.14061(9)	0.14169(15)	0.13714(20)	0.13570(33)
C1	x	0.6471(7)	0.6491(10)	0.6497(13)	0.6459(16)	0.646(3)	0.648(10)
	y	0.0554(7)	0.0554(10)	0.0534(13)	0.0540(16)	0.056(3)	0.053(8)
	z	–0.1253(6)	–0.1250(10)	–0.1266(12)	–0.1248(14)	–0.123(2)	–0.127(5)
B1	x	0.5949(8)	0.5945(11)	0.5938(3)	0.5975(18)	0.598(3)	0.595(6)
	y	–x	–x	–x	–x	–x	–x
	z	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
CX	$x = y$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	z	0.3948(19)	0.4004(17)	0.3986(18)	0.4011(30)	0.347(5)	0.338(8)
CY	$x = y$	–	–	–	–	1/4	1/4
	z					0.437(5)	0.434(9)
Ln1	U_{eq}	0.0085(2)	0.0067(2)	0.0039(2)	0.0101(3)	0.0242(4)	0.0267(6)
	U_{11}	0.0062(2)	0.0066(2)	0.0040(3)	0.0092(3)	0.0075(4)	0.0075(7)
	U_{22}	0.0074(2)	0.0075(2)	0.0053(3)	0.0105(3)	0.0103(4)	0.0103(7)
	U_{33}	0.0120(2)	0.0060(3)	0.0025(3)	0.0108(4)	0.0547(7)	0.0623(10)
	U_{23}	0.0002(2)	0.0000(1)	0.0003(1)	–0.0002(2)	0.0044(3)	–0.0029(6)
	U_{13}	0.0004(2)	0.0002(1)	0.0000(1)	0.0001(2)	0.0008(3)	0.0014(6)
	U_{12}	–0.0004(1)	–0.0004(1)	–0.0005(1)	–0.0006(2)	0.0008(2)	–0.0007(4)
Ln2	U_{eq}	0.0189(3)	0.0144(2)	0.0061(3)	0.0205(4)	0.0374(6)	0.0408(11)
	$U_{11} = U_{22}$	0.0061(3)	0.0073(3)	0.0050(3)	0.0090(4)	0.0068(5)	0.0066(9)
	U_{33}	0.0443(7)	0.0287(5)	0.0082(5)	0.0435(9)	0.0985(18)	0.1091(33)
	U_{23}, U_{13}, U_{12}	0	0	0	0	0	0
C1	U_{iso}/U_{eq}*	0.045(4)	0.013(2)	0.008(2)	0.013(2)	0.041(5)	0.071(18)
B1	U_{iso}/U_{eq}*	0.041(4)	0.008(2)	0.002(2)	0.012(3)	0.045(8)	0.037(12)
CX	U_{iso}/U_{eq}*	0.010(8)	0.013(3)	0.005(3)	0.025(6)	0.050(11)	0.044(18)
CY	U_{iso}	–	–	–	–	0.052(11)	0.054(21)

* für $Y_5B_2C_5$ wurden die Leichtatome anisotrop verfeinert, hier wird der äquivalente isotrope Temperaturfaktor angegeben.

vorgetäuscht wird. Betrachtet man exemplarisch nur die 004-Reflexe, so variiert die 2ϑ-Position ihrer Maxima um ein Vielfaches selbst der größten Halbwertsbreiten. Auch wurden an verschiedenen Kristallen aus ein und demselben Ansatz oft Gitterparameter bestimmt, die zwar in etwa denjenigen entsprachen, die sich aus Pulverdaten ergeben, aber dennoch jeweils um ein Vielfaches ihrer Standardabweichung variierten.

Bei den auf Gd folgenden Seltenerdmetallen und bei Y sind die Verhältnisse etwas übersichtlicher. Die Gitterparameter zeigen zwar ebenfalls eine gewisse Phasenbreite an, man stellt jedoch fest, dass es zwei nicht sehr breite Intervalle gibt, in die alle gemessenen Werte eingeordnet werden können. Damit existieren für jedes Metall zwei Verbindungstypen, die sich deutlich im *c*-Gitterparameter unterscheiden.

Elektronenmikroskopie und diffuse Streuung

Um zu überprüfen, ob die Kristalle der untersuchten Verbindungen in sich homogen aufgebaut sind, keine Überstrukturen zeigen und um gegebenenfalls Anteile diffuser Streuung zu beurteilen, wurden bei verschiedenen Präparaten der Einwaagen $La_5B_{2+x}C_{6+x}$, $Pr_5B_2C_5$, $Ce_5B_2C_5$, $Gd_5B_2C_5$ und $Ho_5B_2C_5$ Elektronenbeugungsaufnahmen und Hochauflösungsabbildungen angefertigt. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Ergebnisse für die Verbindungen mit Ln = La, Pr, Gd in völliger Übereinstimmung mit früher publizierten Untersuchungen an „$La_5B_2C_6$“ [6] sind und daher hier nicht näher ausgeführt werden müssen. Alle experimentellen Ergebnisse bestätigen die Strukturmodelle in $P4/ncc$, zeigen keine Überstrukturen oder Einwach-

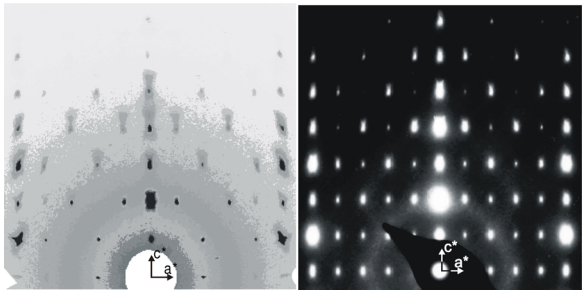

Abb. 3. Links: Ausschnitt der 0*kl*-Schicht (Röntgenbeugung, berechnet aus Imaging-plate-Daten) des reziproken Gitters eines Kristalls von $Ce_5B_2C_{6+x}$ – rechts: entsprechender Ausschnitt aus einer Elektronenbeugungsaufnahme (Zonenachse [100]) eines Kristallits aus demselben Ansatz (Einwaage $Ce_5B_2C_5$).

sungen anderer Phasen und weisen keine diffuse Streuung auf. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen bestätigen den pulverdiffraktometrisch bestimmten Phasenbestand, d. h. es gibt keine nicht-kristallinen Anteile oder nennenswerten Mengen nicht erkannter Nebenphasen.

Bei der Ce-Verbindung beobachtet man bei manchen Kristallen diffuse Streuung[4], die um die Braggreflexe konzentriert ist und in gleicher Form auch in Röntgendiagrammen von Einkristallen auftritt (Abb. 3). Dies weist darauf hin, dass es zwischen fehlgeordneten Spezies lokale Korrelationen gibt. Die Ursache hierfür dürfte die Besetzung der Oktaederlücken durch sowohl C-Atome als auch C_2-Gruppen sein, die sich aus der Verfeinerung anhand von Röntgendaten andeutet. Hochauflösungsabbildungen zeigen keinerlei Auffälligkeiten im Vergleich zu „$La_5B_2C_6$“ [6], die Fehlordnung betrifft daher die Leichtatome und die Relaxation von deren Umgebung.

Die $Ho_5B_2C_5$-Probe zeigt dagegen teilweise die typischen Verwachsungen mit Blöcken von (B-haltigem) „Ho_3C_4“ [2]. Bei Röntgenmessungen an Kristallen der späten Seltenerdmetalle muss also ganz besonders darauf geachtet werden, dass keine Beugungsintensität vorhanden ist, die nicht zu Braggreflexen der gewünschten Phase gehört.

[4]Bei den genannten Kristallen handelt es sich um seltene Ausnahmen. Es wurden Hunderte von Elektronen- und Röntgenbeugungsbildern betrachtet, wobei sich in den allermeisten Fällen nicht einmal Spuren strukturierter diffuser Intensität nachweisen ließen.

Kristalle vom „$La_5B_2C_6$“-Typ mit diskreten C-Atomen

Von Cer und Praseodym konnten verzwillingte Kristalle erhalten werden, deren Strukturen nahezu identisch mit der für „$La_5B_2C_6$“ beschriebenen sind und die aus dieser Verbindung bekannten vieratomigen Ketten (C–B–C–C) in den doppelt überkappten tetragonalen Antiprismen enthalten. In keinem Fall wurde eine Unterbesetzung dieser Leichtatompositionen beobachtet, und in den großen Lücken wurden keine nennenswerten zusätzlichen Restelektronendichten gefunden. In den Zentren der Oktaederlücken findet man wie bei „$La_5B_2C_6$“ nur eine kleine Restelektronendichte, die einer partiellen Besetzung mit C-Atomen entspricht[5].

Bei der Cerverbindung entspricht diese Restelektronendichte nur etwa 0.2 C-Atomen [$Ce_5B_2C_{6+x}$ ($x \approx 0.2$)]. Obwohl die Cerverbindung etwa die gleiche Zusammensetzung wie das isotype „$La_5B_2C_6$“ hat, unterscheiden sich die Abmessungen der Elementarzellen nennenswert. Der *c*-Parameter ist für Ln = Ce deutlich länger, während *a* kürzer ist. Die Abnahme des Zellvolumens entspricht jedoch etwa dem Unterschied der Atomradien von Ce und La, so dass die CBCC-Gruppen kleinere Polyeder offensichtlich in anderer Weise verzerren als große. Aufgrund der Atomabstände innerhalb der viergliedrigen Gruppe ($d_{C1-C2/B2} = 1.42(1)$ Å, $d_{C2/B2-C2/B2} = 1.46(2)$ Å) kann hier noch eindeutiger als bei der Lanthanverbindung auf das Vorhandensein von C–B–C–C und nicht etwa C–B–B–C geschlossen werden.

Im Gegensatz zu $Ce_5B_2C_{6+x}$ ($x \approx 0.2$) weisen die Kristalle der entsprechenden Praseodymverbindung einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt in den oktaedrischen Lücken auf. Solche Kristalle konnten nur aus einer abgeschreckten Probe der Einwaage $Pr_5B_2C_5$ erhalten werden. Die *c*-Gitterkonstanten der zwei genauer untersuchten Einkristalle aus dieser Probe unterscheiden sich nur wenig [12.10(1) Å für $Pr_5B_2C_{6+x}$ ($x \approx 0.3$) und 12.05(1) Å für $Pr_5B_2C_{6+x}$ ($x \approx 0.5$, Kristall A), vgl. Tab. 2]. Dennoch ergeben die Röntgendaten für den Kristall mit dem kleineren *c*-Parameter einen signifikant höheren Gehalt an interstitiellen C-Atomen. Von vielen vergleichbaren Verbindungen weiß man, dass ein hochgeladenes Carbidanion eine Kontraktion des umgebenden Kationenpoly-

[5]Es kann sich nicht um B-Atome handeln, da schon ein leicht erhöhter B-Gehalt bei Synthesen zu inhomogenen Produkten führt.

eders bewirkt. Je mehr Oktaeder also besetzt sind, desto dichter können die Metallatome angeordnet werden. Bei der Praseodymverbindung übertrifft daher die Abnahme des Zellvolumens gegenüber der Cerverbindung den Erwartungswert aus dem Unterschied der Atomradien. Da die entsprechende Position CX stark fehlbesetzt ist, sind von dieser Schrumpfung nur manche Oktaeder betroffen. Dies äußert sich in den stärker als bei „$La_5B_2C_6$“ und „$Ce_5B_2C_6$“ elongierten Auslenkungsellipsoiden der Pr2-Atome an den verknüpfenden Ecken der Oktaeder[6].

Kristalle vom „$La_5B_2C_6$“-Typ mit C_2-Gruppen

Oktaeder aus Atomen der frühen Seltenerdmetalle enthalten nur in Ausnahmefällen isolierte Kohlenstoffatome, wie es bei den im vorigen Abschnitt beschriebenen Verbindungen der Fall ist. In einigen Proben konnten jedoch auch Kristalle gefunden werden, die bei der Strukturanalyse eindeutig zwei Elektronendichtemaxima in den Oktaederlücken zeigen. Die Einbeziehung dieser Positionen in die Verfeinerung erniedrigt die R-Werte deutlich, und auch die Freigabe der Besetzungsfaktoren führt zu einer signifikant besseren Anpassung der Daten und einer Vollbesetzung der C–B–C–C-Gruppe. Röntgenographisch ist eine Mittelung zweier „off-center“-Positionen aus unterschiedlichen Oktaedern natürlich nicht von einer C_2-Gruppe mit reduzierter Besetzungswahrscheinlichkeit unterscheidbar. Ein solches Strukturmodell erscheint aber beim Vergleich mit allen bekannten Carbiden und Boridcarbiden der Seltenerdmetalle wenig sinnvoll.

Sowohl bei der untersuchten Praseodym- als auch bei der Neodymverbindung ergeben die Analysen, dass die Kristalle mit größeren *c*-Gitterparametern und größerem Zellvolumen den höheren Anteil an interstitiellen C_2-Gruppen aufweisen [$Pr_5B_2C_{6+x}$ ($x \approx 0.5$, Kristall B) / $Pr_5B_2C_{6+x}$ ($x \approx 1.0$) und $Nd_5B_2C_{6+x}$ ($x \approx 0.8$) / $Nd_5B_2C_{6+x}$ ($x \approx 1.1$), vgl. Tab. 2]. Erwartungsgemäß bewirken C_2-Gruppen im Gegensatz zu diskreten C-Atomen eine Streckung der Ln_6-Oktaeder. Die Verbindung der Zusammensetzung $Pr_5B_2C_{6.5}$ (Kristall B) enthält in etwa 25 % der Oktaeder C_2-Gruppen, während in der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Verbindung (Kristall A) gleicher Zusammensetzung diskrete C-Atome mit 50 % Besetzungswahrscheinlichkeit vorhanden sind. Der *c*-Parameter ist bei Kristall A mit 12.05 Å wesentlich kürzer als jener des C_2-haltigen Kristalls B mit 12.30 Å.

Es fällt auf, dass Kristalle aus Ansätzen der Zusammensetzung „$Ln_5B_2C_6$“ in der Regel einen höheren Kohlenstoffgehalt aufweisen als es der Einwaage entspricht. Von Verbindungen mit sehr kleinen Zellvolumina, die den Schultern der Pulverreflexe zu hohen Winkeln hin entsprechen, konnten keine Kristalle isoliert werden. Sie müssen sich von den untersuchten Phasen durch den Inhalt der überkappten verzerrttetragonalen Antiprismen unterscheiden, wobei die Annahme nahe liegt, dass dreigliedrige Spezies wie CBC-Gruppen partiell oder vollständig die viergliedrigen Ketten ersetzen. Der damit geringere Kohlenstoffgehalt erklärt die Nominalzusammensetzung der Proben.

Höhere Konzentrationen an Kohlenstoffatomen stabilisieren die Struktur offenbar. Je geringer die Besetzungsfaktoren für die Atome der C_2-Hanteln sind, desto ausgeprägter ist in allen Fällen die Anisotropie der Auslenkungsellipsoide[7] der Ln-Atome an den verknüpfenden Oktaederecken. Um ein aufgeweitetes Gerüst wirklich zu stabilisieren, reichen einige wenige interstitielle Gruppen nicht aus, die nur lokal die Oktaeder „dehnen“ und in der Röntgenstrukturanalyse ein gemitteltes Bild ergeben.

Die Abstände der Bor- und Kohlenstoffpositionen zu benachbarten Ln-Atomen sind bei allen Strukturbestimmungen nicht außergewöhnlich. Der C–C-Abstand ist bei unterbesetzten C_2-Gruppen im Mittel mit 1.25(8) Å bestimmbar und liegt damit in der Größenordnung von Doppel- und Dreifachbindungen mit den für Carbide typischen Werten. Die Betrachtung der C_3B-Kette als $CBCC^{7-}$-Anion wie bei „$La_5B_2C_6$“ [6] wird durch die hier präsentierten Ergebnisse etwas in Frage gestellt, da bei $(Ln^{3+})_5(CBCC^{7-})_2 \cdot e^-$ zu wenig überzählige Elektronen für einen mehr als nur

[6] Beide $Pr_5B_2C_{6+x}$-Kristalle zeigen sehr schwache zusätzliche Reflexe, die evtl. eine Verdopplung der *c*-Achse andeuten. Möglicherweise liegt eine teilweise Ausordnung der diskreten C-Atome in den Oktaederketten vor, da diese im gemittelten Strukturmodell etwa halbbesetzt sind. Die stärksten „Überstrukturreflexe“ sind jedoch schwächer als die $\lambda/2$-Peaks der stärksten Hauptreflexe, so dass es nicht möglich ist, diese Intensitäten in Verfeinerungen einzubeziehen. Sie sind tendenziell weniger scharf als die Hauptreflexe und auch in der Elektronenbeugung nicht sichtbar, so dass das gemittelte Strukturmodell eine sehr gute Näherung darstellen sollte.

[7] Die Anisotropie der Auslenkungsellipsoide bei den in diesem Kapitel beschriebenen Einkristallstrukturanalysen korreliert nicht mit der Kristallgestalt und rührt folglich nicht von Absorptionsartefakten her. So beobachtet man bei den isometrischen Kristallen der Nd-Verbindungen genauso elongierte Ellipsoide wie bei den plättchenförmigen Kristallen der Pr-Verbindungen.

marginalen Gehalt an C^{4-} oder $C_2{}^{4-}$-Gruppen vorhanden sind. Daher sollte sie hier vielleicht als $CBCC^{5-}$ angesprochen werden, was mit den Atomabständen durchaus vereinbar ist. Vielleicht ist die Tendenz zum Einbau von Kohlenstoffspezies also nicht nur geometrisch und elektrostatisch strukturstabilisierend, sondern auch elektronisch, indem die hohe formale Ladung der C_3B-Gruppe bzw. die Besetzung antibindender quasimolekularer Zustände [19] nicht nur durch Rückbindung zu Ln-Zuständen abgebaut werden kann, sondern auch durch die Übernahme von Elektronen durch die C-Atome oder C_2-Gruppe. Dies ist unter Erhaltung der Struktur gut möglich, da ausreichend Lücken für die zusätzlichen Anionen vorhanden sind und die Formalladung keinen nennenswerten Einfluss auf die Geometrie der CBCC-Einheit haben muss.

Kristalle vom „$Ln_5B_2C_5$“-Typ

Während bei den bisher besprochenen Verbindungen der leichteren Seltenerdmetalle La, Ce, Pr und Nd die oktaedrischen Lücken nicht voll besetzt sind und fehlgeordnete vieratomige Anionen auftreten, sind die Verhältnisse bei den späten Lanthanoiden anders. Wie oben erwähnt, gibt es hier zwei Verbindungstypen. Schon länger wurden die Verbindungen mit den relativ kürzeren Gitterparametern als $Ln_5B_2C_5$ [1, 16] angesprochen. Dies konnte in Analogie zu [9] für die Metalle Dy, Ho, Tm und Y bestätigt werden. Die Verbindungen $Ln_5B_2C_5$ enthalten in den oktaedrischen Lücken diskrete C-Atome, während die zweifach überkappten verzerrt-tetragonalen Antiprismen mit CBC-Gruppen besetzt sind. Darin entsprechen die B–C-Abstände [1.43(1) Å – 1.46(1) Å] denen, die in anderen Verbindungen [20 – 24] für CBC^{5-} gefunden wurden. Die formale Ladungszuordnung $(Ln^{3+})_5(CBC^{5-})_2(C^{4-})\cdot e^-$ erscheint damit sinnvoll.

Im Gegensatz zu den Verbindungen mit starker Fehlordnung zeigen die Auslenkungsellipsoide für das Atom Ln1 keine nennenswerte Anisotropie. Bei Ln2 ist diese Anisotropie zwar tendenziell weit weniger ausgeprägt, das entsprechende Ellipsoid ist aber noch deutlich längs [001] elongiert. Bei der Yttriumverbindung sind die Beugungsdaten weniger von den Metallatomen dominiert, so dass für die Leichtatome anisotrope Auslenkungsparameter verfeinert werden können. Hier fällt auf, dass das diskrete C-Atom (CX) wie die Ln2-Atome längs [001] im Mittel stärker ausgelenkt ist, so dass wohl eine gewisse Fehlordnung auch hier vorhanden ist. Es dominieren zwar diskrete C-Atome, können aber in geringem Maße durch Fehlstellen oder C_2-Guppen ersetzt sein, so dass die zwar geringe, aber doch merkliche Phasenbreite erklärbar ist.

Kristalle vom „$Ho_5B_2C_6$“-Typ

Die Aufklärung der Struktur der Verbindungen, die bei den späten Seltenerdmetallen ähnlich derjenigen vom Typ $Ln_5B_2C_5$ sind, aber einen beträchtlich größeren *c*-Gitterparameter aufweisen, ist erheblich erschwert, da die Proben kaum Kristalle enthalten, die für Strukturanalysen geeignet sind. Der beste Datensatz wurde von einem Kristall der Holmiumverbindung erhalten, zusätzlich wurde die Thuliumverbindung untersucht.

Die Strukturanalysen zeigen, dass die Verbindungen wie jene vom Typ $Ln_5B_2C_5$ nahezu lineare CBC-Gruppen mit B–C-Abständen um 1.5 Å enthalten. In den Oktaederlücken finden sich zwei Elektronendichtemaxima, von denen eines etwas undeutlicher als das andere erscheint. Ordnet man diese Maxima im Sinne früherer Vermutungen [15] einer C_2-Gruppe zu, ergibt sich unter Annahme vollbesetzter Positionen als Summenformel $Ln_5B_2C_6$. Dies ist eine gute Näherung, da die experimentellen Daten nicht auf deutlich unterbesetzte Positionen hinweisen. Dennoch muss man aus zwei Gründen auch hier eine nennenswerte Fehlordnung annehmen. Zum einen besitzen die Auslenkungsellipsoide der Schweratome die gleiche ausgeprägte Anisotropie wie bei allen fehlgeordneten Verbindungen der frühen Lanthanoide, wobei im Gegensatz zu den Verbindungen $Ln_5B_2C_5$ auch Ln1 betroffen ist. Dies ist ein Indiz für Besetzungsfehlordnung oder das Vorliegen verschiedener chemischer Spezies. Zum anderen ist der Abstand zwischen den Kohlenstoffpositionen der C_2-Hantel zwar nicht sehr genau bestimmbar, ergibt aber bei allen Analysen[8] den für eine Bindung zu kurzen Abstand von etwa 1.0 – 1.1 Å. Um die „undeutlichere“ Position CY ist in in inversen Fouriersynthesen die Streudichte senkrecht [001] stark verschmiert. Abb. 4 zeigt zusätzlich, dass dieser Effekt genau wie die verfeinerten Parameter erstaunlich gut auch bei mäßiger Datenqualität repro-

[8] Die Ergebnisse von zwei weiteren $Ho_5B_2C_6$-Kristallen stehen im Einklang mit den hier beschriebenen.

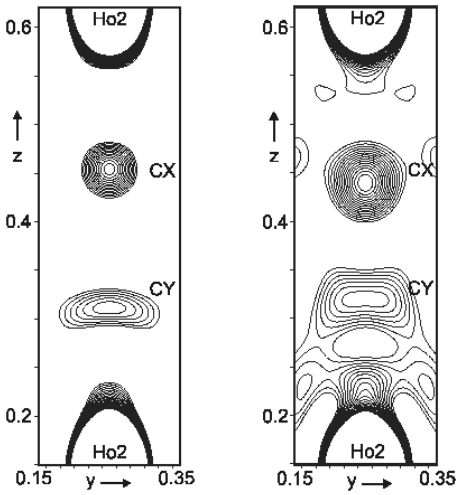

Abb. 4. Schnitte durch inverse Fouriersynthesen bei $x = 0.25$ um die Oktaederzentren in $Ho_5B_2C_6$ nach der Verfeinerung mit CX und CY (Höhenlinien im Abstand 1 e/Å^3 bis maximal 20 e/Å^3); links: aus den Daten des hier diskutierten Kristalls, rechts: aus weniger guten Daten eines weiteren Kristalls zum Vergleich.

duzierbar, wenn auch mehr verrauscht ist. Offensichtlich liegt eine deutliche Orientierungsfehlordnung der C_2-Hantel vor[9], wie sie für sechsfach koordinierte C_2-Gruppen in anderen Verbindungen häufig diskutiert wurde [22, 25, 26].

Zusammenfassung

Die Strukturchemie der Phasen vom Typ „$La_5B_2C_6$“, genauer $Ln_5B_{\approx 2}C_{\approx 5-7}$, ist bemerkenswert vielfältig und durch komplexe Fehlordnungserscheinungen geprägt. Zusammenfassend können folgende Tendenzen festgehalten werden:

1.) Bei den frühen Seltenerdmetallen liegen sehr breite Homogenitätsgebiete vor, aus welchen sich keine diskreten Phasen herauskristallisieren. Bei den späten Seltenerdmetallen (ab Gd) gibt es jedoch zwei engere Homogenitätsintervalle um $Ln_5B_2C_5$ und $Ln_5B_2C_6$.

2.) Bei keinem der analysierten Kristalle gibt es Hinweise darauf, dass die im Rahmen der Kohärenzlänge der Röntgenstrahlung gemittelte Struktur eine niedrigere Symmetrie als $P4/ncc$ hat.

3.) Alle untersuchten Verbindungen der frühen Lanthanoide enthalten in den zweifach überkappten verzerrt-tetragonalen Antiprismen vieratomige Anionen, die in der Regel als C_3B-Gruppen betrachtet werden müssen, wobei eine Lagefehlordnung C–B–C–C und C–C–B–C vorliegt. Alle untersuchten Verbindungen der späten Lanthanoide enthalten in diesen Polyedern fast lineare CBC-Gruppen.

4.) Die Oktaederlücken können vollständig oder teilweise mit diskreten C-Atomen oder C_2-Gruppen besetzt sein, wobei C-Atome eine Schrumpfung, C_2-Gruppen eine Streckung des Oktaeders bewirken.

5.) Bei den späten Lanthanoiden besteht eine deutliche Tendenz zur Vollbesetzung der Oktaederlücken im Sinne einer Ladungszuordnung $(Ln^{3+})_5(CBC^{5-})_2(C^{4-},C_2{}^{4-})\cdot e^-$, während man die typische Unterbesetzung bei den frühen Lanthanoiden dadurch erklären kann, dass die CBCC-Gruppen leichter als die CBC-Gruppen auch eine höhere Formalladung tragen können.

6.) Die chemische Fehlordnung ist gewöhnlich vollkommen. In einzelnen Fällen beobachtet man jedoch andeutungsweise Überstrukturbildung oder ausgeprägte diffuse Streuung, die auf teilweise Ausordnung unterschiedlich besetzter Oktaeder hindeutet.

7.) Die Fehlordnung der Leichtatome bedingt in der Regel eine Relaxation der Schweratome. Deren Auslenkungsellipsoide sind häufig ausgeprägt prolat.

8.) Die C_2-Gruppen zeigen wie die mehratomigen Anionen ausgeprägte Orientierungsfehlordnung.

9.) Es existieren drei *Grenzfälle*, die man in guter Näherung stöchiometrischen Verbindungen zuordnen kann: Bei den frühen Lanthanoiden ist dies $Ln_5B_2C_6$ mit CBCC-Gruppen und unbesetzten Oktaederlücken, bei den späten Lanthanoiden sind es $Ln_5B_2C_5$ und $Ln_5B_2C_6$ mit CBC-Gruppen und diskreten C-Atomen bzw. C_2-Hanteln in den Oktaederlücken.

Dank

Wir danken Roland Eger, Bettina Lotsch und Florian Mück für die Herstellung einiger Proben und vor allem für die Voruntersuchung einer großen Zahl von Kristallen. Viola Duppel danken wir für die Anfertigung vieler Elektronenbeugungsaufnahmen und Hochauflösungsabbildungen. Auch wenn viele Untersuchungen keine unerwarteten zusätzlichen

[9] In der Tat lassen sich Strukturmodelle mit Splitatomen konstruieren und bei Verwendung geeigneter Constraints zu marginal besseren *R*-Werten als das in Tab. 4 angegebene gemittelte Modell verfeinern. Dabei kann man für den C–C-Abstand beliebige Werte zwischen etwa 0.9 und 1.7 Å festsetzen, ohne die Datenanpassung signifikant zu verschlechtern. Da in solche Strukturmodelle mehr chemische Information eingeht, als sie letztlich liefern, wurden sie für die abschließende Verfeinerung verworfen.

Details lieferten, bestätigen sie doch unsere Interpretation der experimentellen Fakten und ermöglichen uns die Feststellung, dass die meisten der in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse mehrfach reproduziert worden sind.

[1] J. Bauer, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, Coord. Chem. Rev. **178 – 180**, 723 (1998).
[2] O. Oeckler, J. Bauer, V. Duppel, Hj. Mattausch, A. Simon, Acta Crystallogr. **B58**, 161 (2002).
[3] D. Ansel, J. Bauer, F. Bonhomme, G. Boucekkine, G. Frapper, P. Gougeon, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, B. Zouchoune, Angew. Chem. **108**, 2245 (1996).
[4] K. Ohoyama, K. Kaneko, K. Idoh, H. Yamauchi, A. Tobo, H. Ondera, Y. Yamaguchi, J. Phys. Soc. Japan, **70**, 3291 (2001).
[5] J. Bauer, O. Bars, J. Less-Common Met. **95**, 267 (1983).
[6] O. Oeckler, J. Bauer, Hj. Mattausch, A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. **627**, 779 (2001).
[7] J. Bauer, C. Politis, J. Less-Common Met. **88**, L1-L2 (1982).
[8] A. Simon, V. Babizhetskyy, O. Oeckler, Hj. Mattausch, J. Bauer, R. K. Kremer, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
[9] E. Bidaud, H. Hiebl, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, C. Jardin, J. Bauer, R. Gautier, P. Gougeon, J.-Y. Saillard, J.-F. Halet, J. Solid State Chem. **154**, 286 (2000).
[10] O. Oeckler, V. Duppel, J. Bauer, Hj. Mattausch, A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. textbf628, 1607 (2002).
[11] A. Simon, J. Appl. Crystallogr. **3**, 11 (1970).
[12] R. Pöttgen, W. Jeitschko, Inorg. Chem. **30**, 427 (1991).
[13] R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. **B54**, 443 (1998).
[14] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen (1997).
[15] E. Bidaud, K. Hiebl, J. Bauer, J. Alloys Compounds **316**, 75 (2001).
[16] E. Bidaud, Dissertation, Université de Rennes 1 (1998).
[17] O. Oeckler, Dissertation, Universität Stuttgart (2000).
[18] Digital Micrograph Software, Version 2.5.4, Fa. Gatan (1991).
[19] J. Bauer, G. Boucekkine, G. Frapper, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, B. Zouchoune, J. Solid State Chem. **133**, 190 (1997).
[20] C. Jardin, O. Oeckler, Hj. Mattausch, A. Simon, J-F. Halet, J.-Y. Saillard, J. Bauer, Inorg. Chem. **39**, 5895 (2000).
[21] O. Oeckler, Ch. Jardin, Hj. Mattausch, A. Simon, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, J. Bauer, Z. Anorg. Allg. Chem. **627**, 1389 (2001).
[22] O. Reckeweg, H.-J. Meyer, Angew. Chem. **110**, 3619 (1998), Angew. Chem. Int. Ed. **37**, 3407 (1998).
[23] O. Reckeweg, F. J. DiSalvo, H.-J. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **625**, 1408 (1999).
[24] H. Hillebrecht, F. D. Meyer, Angew. Chem. **108**, 2655 (1996), Angew. Chem. Int. Ed. **35**, 2499 (1996).
[25] M. Wörle, H.-J. Muhr, H. Meyer zu Altenschildesche, R. Nesper, J. Alloys Compounds **260**, 80 (1997).
[26] A. Simon, T. Gulden, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
[27] R. Eger, O. Oeckler, unveröffentlichte Ergebnisse (1999).
[28] J. Bauer, P. Venneguès, J. L. Vergneau, J. Less-Common Met. **110**, 295 (1985).
[29] J. Bauer, O. Bars, J. Less-Common Met. **83**, 17 (1982).
[30] P. K. Smith, P. W. Gilles, J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 375 (1967).