Einkristalle des Neodym(III)-*meta*-Borats $Nd(BO_2)_3$ und -*ortho*-Borats $Nd[BO_3]$

Single Crystals of the Neodymium(III) *meta*-Borate $Nd(BO_2)_3$ and *ortho*-Borate $Nd[BO_3]$

Helge Müller-Bunz, Tanja Nikelski und Thomas Schleid

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Thomas Schleid. Telefax: +49(0)711/685-4241;
E-mail: schleid@iac.uni-stuttgart.de

Z. Naturforsch. **58b,** 375 – 380 (2003); eingegangen am 13. Dezember 2002

Pale violet, transparent, air- and water-resistant single crystals of the neodymium oxoborates $Nd[BO_3]$ and $Nd(BO_2)_3$ emerged from reactions of Nd_2O_3, NdF_3 or $NdCl_3$, and B_2O_3 in variable molar ratios during attempts to synthesize neodymium halide borates *(e. g.* $Nd_2F_3[BO_3]$ or $NdCl(BO_2)_2$). The preparations were carried out at 700 °C in sealed tantalum capsules using CsCl as a flux, or at 850 °C in evacuated silica ampoules with an excess of $NdCl_3$ as fluxing agent. Neodymium *ortho*-borate λ-$Nd[BO_3]$ (orthorhombic, *Pnma*; $a = 573.51(5)$, $b = 505.64(4)$, $c = 809.16(7)$ pm; $Z = 4$) is isotypic with aragonite-type $CaCO_3$ containing *quasi*-planar, discrete $[BO_3]^{3-}$ triangles (d(B–O) = 138 pm, 3×) and Nd^{3+} in ninefold oxygen coordination (d(Nd–O) = 239 – 269 pm, CN = 9). In the crystal structure of neodymium *meta*-borate $Nd(BO_2)_3$ (NdB_3O_6; monoclinic, $C2/c$; $a = 983.24(9)$, $b = 809.32(7)$, $c = 637.71(6)$ pm, $\beta = 126.639(8)°$; $Z = 4$) both $[BO_3]^{3-}$ triangles (d(B–O) = 133 – 142 pm, CN = 3) and $[BO_4]^{5-}$ tetrahedra (d(B–O) = 145 – 149 pm, CN = 4) are present. They share common corners forming chains of the composition $^1_\infty\{([(B1)(O1)^e_{2/1}(O2)^e_{2/1}][(B2)(O1)^e_{1/1}(O2)^e_{1/1}(O3)^t_{1/1}]_2)^{3-}\}$ ($\equiv {}^1_\infty\{(BO_2)^-\}$) which run parallel to the [101] direction and are interconnected by Nd^{3+} cations in tenfold coordination of oxygen atoms (d(Nd–O) = 238 – 280 pm, CN = 10).

Key words: Neodymium, Oxoborates, Crystal Structures

Einleitung

In den Systemen M_2O_3–B_2O_3 (M = La – Lu) sind Verbindungen mit bislang sechs verschiedenen Formeltypen bekannt. Die Oxidborate $M_{26}B_8O_{51}$ ($\equiv M_{26}O_{27}[BO_3]_8$) [1] und M_3BO_6 ($\equiv M_3O_3[BO_3]$) [2], deren Kristallstruktur noch nicht im Detail geklärt ist, die *ortho*-Borate MBO_3 [3] sowie die *meta*-Borate MB_3O_6 ($\equiv M(BO_2)_3$) [4], $M_4B_6O_{15}$ [5] und $M_2B_4O_9$ [6]. Die *ortho*-Borate MBO_3 der Lanthanide kristallisieren, abhängig vom Radius des M^{3+}-Kations, bei Raumtemperatur in drei verschiedenen Strukturtypen: λ-$M[BO_3]$ im Aragonit-Typ [7] (M = La – Nd), π-MBO_3 (M = Gd – Lu) mit noch nicht vollständig aufgeklärter Struktur, die wahrscheinlich Analogien zur jener des *pseudo*-Wollastonits $Ca_3[Si_3O_9]$ ($\equiv \alpha$-$CaSiO_3$) [8] aufweist, und β-$M[BO_3]$ (M = Yb, Lu) im Calcit-Typ [9]. Während die Formen λ- und β-$M[BO_3]$ tatsächlich trigonal-planar koordiniertes Bor in isolierten $[BO_3]^{3-}$-Anionen aufweisen, treten in π-MBO_3, wie aus spektroskopischen [10] sowie röntgenographischen [11] Untersuchungen hervorgeht, sechsgliedrige $[B_3O_9]$-Ringe mit tetraedrisch koordiniertem Bor auf. Ren *et al.* zufolge [11] sollen sich, wie im *pseudo*-Wollastonit, Schichten aus ringförmigen $[B_3O_9]^{9-}$-Anionen und M^{3+}-Kationen abwechseln. Für die Charakterisierung standen den Autoren allerdings nur Pulverproben zur Verfügung.

Verbindungen der Zusammensetzung MB_3O_6 ($\equiv M(BO_2)_3$) kristallisieren für M = La – Tb isotyp zueinander im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $C2/c$. In der Literatur wird die Elementarzelle jedoch häufig so aufgestellt, dass sich als Raumgruppe $I2/c$ oder $I2/a$ ergibt [12]. Für M = Nd wird als Raumgruppe sogar einmal von Pakhomov *et al.* [13] *Imcm* (also eine orthorhombische mit einem 94°-Winkel!) angegeben, und für M = Tb wird ebenfalls von Pakhomov *et al.* [14] über eine vervierfachte (orthorhombische) Elementarzelle, allerdings

0932–0776 / 03 / 0500–0375 $ 06.00 © 2003 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Kristallographische Daten von λ-$Nd[BO_3]$ und $Nd(BO_2)_3$ und ihre Bestimmung.

	λ-$Nd[BO_3]$	$Nd(BO_2)_3$
Gitterkonstanten[a] (pm, grd)	$a = 573,51(5)$ $b = 505,64(4)$ $c = 809,16(7)$	$a = 983,24(9)$ $b = 809,32(7)$ $c = 637,71(6)$ $\beta = 126,639(8)$
Molares Volumen[a] ($cm^3\ mol^{-1}$)	$V_m = 35,327(6)$	$V_m = 61,303(9)$
Ber. Dichte[a] ($g\ cm^{-3}$)	$D_x = 5,748$	$D_x = 4,448$
Z	4	4
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	*Pnma* (Nr. 62)	$C2/c$ (Nr. 15)
Messgerät	Einkristalldiffraktometer Fa. Stoe IPDS	
Strahlung	Mo-K_α (Graphitmonochromator; $\lambda = 71,07$ pm)	
Messbereich (θ_{max}/grd)	32,8	32,8
$\pm h_{max}$, $\pm k_{max}$, $\pm l_{max}$	8, 7, 12	14, 12, 9
$F(000)$	356	492
μ (mm^{-1})	21,83	12,69
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren	
Absorption	numerisch: Programm X-SHAPE [20]	
Gemessene Reflexe	3978	2831
Symmetrieunab. Reflexe	454	717
R_{int}	0,022	0,037
R_σ	0,010	0,025
Strukturbestimmung	SHELXS-86 [21]	
Strukturverfeinerung	SHELXL-93 [21]	
Streufaktoren	International Tables, Vol. C [22]	
Extinktion (g)	0,0239(6)	0,0058(4)
R_1 (für alle Reflexe)	0,013	0,018
wR_2 (für alle Reflexe)	0,022	0,031
GooF	0,998	1,032

[a] Einkristalldaten; weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-412407 für λ-$Nd[BO_3]$ und CSD-412406 für $Nd(BO_2)_3$ ($\equiv NdB_3O_6$) angefordert werden.

ohne Strukturparameter, berichtet. Für die schwereren Lanthanide (M = Dy – Lu) liegen noch keine kristallographischen Einkristalldaten vor, röntgenographische Pulver- und IR-Untersuchungen [15] weisen aber auf drei verschiedene Strukturtypen hin: $M(BO_2)_3$ (M = Tb, Dy), $M'(BO_2)_3$ (M' = Ho – Tm) sowie $M''(BO_2)_3$ (M'' = Yb, Lu).

Da bei Versuchen zur Synthese von Halogenid-Oxoboraten des Neodyms (z. B. $Nd_2F_3[BO_3]$ in Analogie zu $Gd_2F_3[BO_3]$ [16] oder $NdCl(BO_2)_2$ in Analogie zu $PrCl(BO_2)_2$ [17]) unter anderem auch Einkristalle von $Nd[BO_3]$ und $Nd(BO_2)_3$ anfielen, und weil um diese in der Literatur noch eine gewisse Verwirrung herrscht, sollen deren Kristallstrukturen hier näher beleuchtet werden.

Tab. 2. Atomkoordinaten und Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter in λ-$Nd[BO_3]$.

Lageparameter		x/a	y/b	z/c
Nd	(4*c*)	0,25794(2)	1/4	0,58465(1)
B	(4*c*)	0,4187(4)	1/4	0,2379(3)
O1	(4*c*)	0,4023(3)	1/4	0,0684(2)
O2	(8*d*)	0,4122(2)	0,0156(2)	0,3238(1)

Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter (U_{ij}/pm^2)[a]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Nd	43(1)	35(1)	32(1)	0	−4(1)	0	37(1)
B	43(10)	44(9)	56(8)	0	−1(7)	0	48(4)
O1	75(8)	97(7)	39(6)	0	8(5)	0	70(3)
O2	76(6)	47(5)	77(4)	11(4)	−6(3)	11(4)	66(2)

[a] Definiert als Temperaturfaktor: $\exp[-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*c^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12})]$.

Tab. 3. Atomkoordinaten und Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter in $Nd(BO_2)_3$.

Lageparameter		x/a	y/b	z/c
Nd	(4*e*)	0	0,70023(2)	1/2
B1	(4*e*)	0	0,2784(4)	1/2
B2	(8*f*)	0,2744(3)	0,4332(3)	0,4167(5)
O1	(8*f*)	0,6054(2)	0,1119(2)	0,7111(3)
O2	(8*f*)	0,3984(2)	0,3134(2)	0,5066(3)
O3	(8*f*)	0,2981(2)	0,5879(2)	0,4998(3)

Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter (U_{ij}/pm^2)[a]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Nd	32(1)	36(1)	25(1)	0	15(1)	0	32(1)
B1	20(12)	34(13)	17(12)	0	−12(11)	0	34(6)
B2	60(9)	59(10)	42(9)	8(8)	36(9)	6(8)	51(4)
O1	41(6)	70(7)	39(6)	2(6)	14(6)	23(6)	57(3)
O2	45(6)	82(7)	30(7)	21(6)	13(6)	44(6)	58(3)
O3	69(7)	59(7)	95(7)	−38(6)	33(7)	−4(6)	84(3)

[a] Definiert als Temperaturfaktor: $\exp[-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*c^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12})]$.

Experimenteller Teil

Neodym-*ortho*-borat λ-$Nd[BO_3]$ im Aragonit-Typ entstand bei dem Versuch [18], Fluoridborate des Neodyms darzustellen. Nd_2O_3 (ChemPur; 99,9 %), NdF_3 (ChemPur; 99,9 %) und B_2O_3 (Riedel-deHaën; 99,9 %) wurden dazu im molaren Verhältnis 1:1:1 vermengt und CsCl (Merck; 99,9 %) in etwa sechsfachem Überschuss als Flussmittel zugegeben. Die Umsetzung fand bei 700 °C über einen Zeitraum von sieben Tagen in gasdicht verschweißten Tantalampullen statt. Neben nicht umgesetztem NdF_3 und stäbchenförmigem $Nd(BO_2)_3$ (s.u.) fielen auch blassviolette, lattenförmige Kristalle von λ-$Nd[BO_3]$ an. Einkristalle des Neodym-*meta*-borates $Nd(BO_2)_3$ ($\equiv NdB_3O_6$) traten sowohl bei dem Versuch auf, Neodym-chlorid-oxoborate herzustellen [19], als auch bei dem oben beschriebenen Experiment zur Synthese von Neodym-fluorid-oxoboraten. Dabei wurden im ersten Experiment $NdCl_3$ (ChemPur; 99,9 %), B_2O_3 (s.o.) und Nd_2O_3 (s.o.) im Verhältnis 4:3:1 mit einem

Tab. 4. Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in λ-$Nd[BO_3]$ und $Nd(BO_2)_3$.

λ-$Nd[BO_3]$					
Abstände		d / pm	*Winkel*		◁ / grd
Nd – O1	(1×)	238,6			
– O2	(2×)	243,5			
– O2’	(2×)	255,0			
– O2”	(2×)	257,7			
– O1’	(2×)	269,3			
B – O1	(1×)	137,5	O1 – B – O2	(2×)	120,2
– O2	(2×)	137,5	O2 – B – O2	(1×)	119,2
$Nd(BO_2)_3$					
Abstände		d / pm	*Winkel*		◁ / grd
Nd – O3	(2×)	237,6	B1 – O1 – B2	(1×)	123,1
– O3’	(2×)	252,6	B1 – O2 – B2	(1×)	132,4
– O2	(2×)	254,3			
– O1	(2×)	256,8			
– O1’	(2×)	279,7			
B1 – O1	(2×)	149,4	O1 – B1 – O1	(1×)	107,1
– O2	(2×)	145,2	O1 – B1 – O2	(2×)	103,3
			O1 – B1 – O2’	(2×)	112,3
			O2 – B1 – O2	(1×)	118,5
B2 – O1	(1×)	141,9	O1 – B2 – O2	(1×)	117,3
– O2	(1×)	138,6	O1 – B2 – O3	(1×)	116,2
– O3	(1×)	132,5	O2 – B2 – O3	(1×)	126,5

Tab. 5. Motive der gegenseitigen Zuordnung in λ-$Nd[BO_3]$ und $Nd(BO_2)_3$.

λ-$Nd[BO_3]$	O1	O2	CN
Nd	3 / 3	6 / 3	9
B	1 / 1	2 / 1	3
CN	4	4	

$Nd(BO_2)_3$	O1	O2	O3	CN
Nd	4 / 2	2 / 1	4 / 2	10
B1	2 / 1	2 / 1	0 / 0	4
B2	1 / 1	1 / 1	1 / 1	3
CN	4	3	3	

Überschuss an $NdCl_3$ als Flussmittel drei Wochen lang in einer evakuierten Kieselglasampulle bei 850 °C zur Reaktion gebracht. Aus beiden Arten von Reaktionsbehältern (Ta und SiO_2) erhielt man nach dem Waschen des Rohproduktes mit Wasser kristallines $Nd(BO_2)_3$ als feine, blassviolette, faserige Nadeln. Die Strukturbestimmung erfolgte an geeigneten Einkristallen (λ-$Nd[BO_3]$ und $Nd(BO_2)_3$) mittels Röntgenstrukturanalyse (IPDS, Fa. Stoe). Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen, Lageparametern, anisotropen Auslenkungsparametern, interatomaren Abständen und Winkeln sowie den Motiven der gegenseitigen Zuordnung sind in den Tabellen 1 bis 5 aufgelistet.

Ergebnisse

Neodym-*ortho*-borat λ-$Nd[BO_3]$ kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem ($a = 573,51(5)$, $b = 505,64(4)$, $c = 809,16(7)$ pm) mit der Raumgruppe

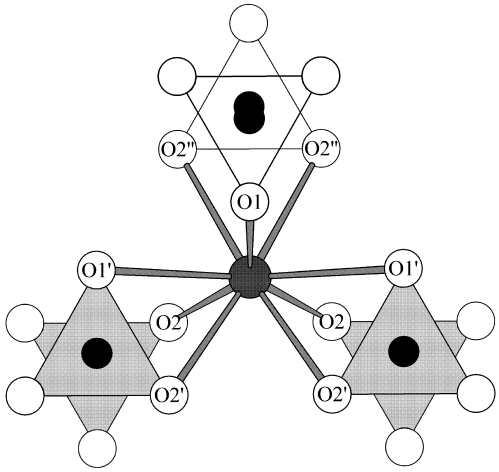

Abb. 1. Anionische Umgebung aus sechs $[BO_3]^{3-}$-Dreiecken (B: schwarz, O: weiß) um ein Nd^{3+}-Kation (dunkelgrau) in λ- $Nd[BO_3]$.

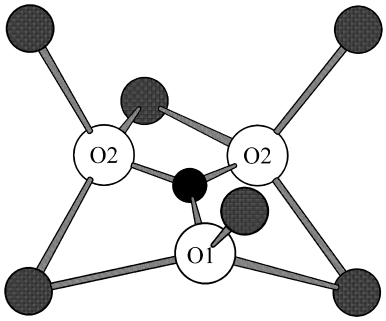

Abb. 2. *ortho*-Borat-Anion $[BO_3]^{3-}$ (B: schwarz, O: weiß) mit sechs umgebenden Nd^{3+}-Kationen (dunkelgrau) in λ-$Nd[BO_3]$.

Pnma (Nr. 62) im Aragonit-Typ [7, 23]. Die Struktur zeigt nur eine einzige Sorte von Nd^{3+}-Kationen (*Wyckoff*-Lage 4*c*, Punktsymmetrie *.m.*), die von neun Sauerstoffatomen je dreier ein- und zweizähnig angreifender $[BO_3]^{3-}$-Dreiecke in der Weise umgeben sind, dass sich ein “Prisma aus Dreiecken” ergibt (Abb. 1). Den Ladungsausgleich bewerkstelligen isolierte *ortho*-Borat-Anionen $[BO_3]^{3-}$, in denen Bor (ebenfalls in 4*c*) nahezu trigonal-planar von drei Sauerstoffatomen (O1: Punktsymmetrie *.m.*, O2: Punktsymmetrie 1) umgeben ist. Die Auslenkung des Boratoms aus der Ebene seiner drei Sauerstoffliganden beträgt 5,6 pm. Um das Anion gruppieren sich sechs Nd^{3+}-Kationen in der Weise, dass über jeder Dreieckskante ein Kation zu liegen kommt und über jede Ecke ein weiteres Kation gebunden wird (Abb. 2). Die beiden kristallographisch unter-

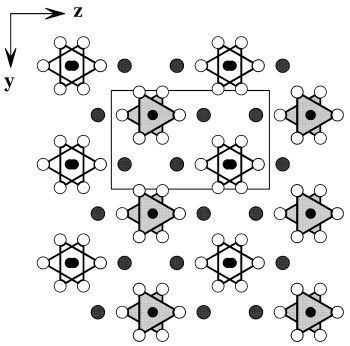

Abb. 3. Blick auf die Kristallstruktur von λ-$Nd[BO_3]$ entlang [100] (Nd: dunkelgrau, B: schwarz, O: weiß).

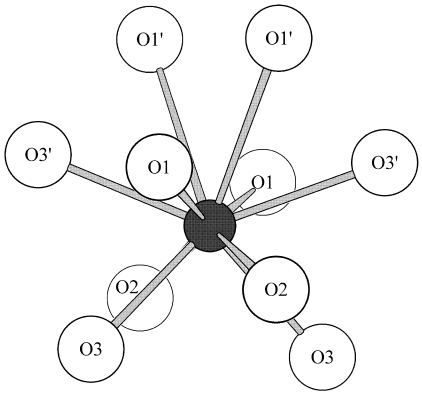

Abb. 4. Nd^{3+}-Kation (dunkelgrau) mit den zehn umgebenden Sauerstoffatomen (weiß) in $Nd(BO_2)_3$.

schiedlichen Sauerstoffatome (O1 und O2) sind jeweils verzerrt tetraedrisch von einem B^{3+}- und drei Nd^{3+}-Kationen koordiniert (vgl. Tab. 5). Der Blick auf die Kristallstruktur von λ-$Nd[BO_3]$ entlang [100] (Abb. 3) zeigt auf den ersten Blick ein "Bienenwabenmuster" aus Nd^{3+}-Kationen, in dessen sechseckigen Kanälen sich die $[BO_3]^{3-}$-Anionen einordnen. Bei genauerer Betrachtung wird ersichtlich, dass von den sechs Ecken einer "Wabe" drei unterhalb und drei oberhalb der Projektionsebene liegen, die Kanäle also solchen ähneln, die man z. B. in Strukturen vom Apatit-Typ um die hexagonale [001]-Richtung herum vorfindet. In derartigen Kanälen existieren zwei Arten von Lücken: trigonal-planare, die im Fluor-, Chlor- und Hydroxylapatit $Ca_5X[PO_4]_3$ (X = F, Cl, OH) [24] sowie $Eu_5F[SiO_4]_3$ [25] und den Lanthanidoxidsilicaten $M_{4,667}O[SiO_4]_3$ [26] im Fluorapatit-Typ besetzt sind, und oktaedrische, in denen sich das freie Anion im Bromapatit $Ca_5Br[PO_4]_3$ [27] sowie $Yb_5S[SiO_4]_3$ [25] und den Sulfidsilicaten $M_{4,667}S[SiO_4]_3$ [28] der Lanthanide befindet. In λ-$Nd[BO_3]$ ist das Anion zwischen diesen beiden Sorten von Lücken, jedoch deutlich näher an der trigonal-planaren, zu finden (vgl. Abb. 2).

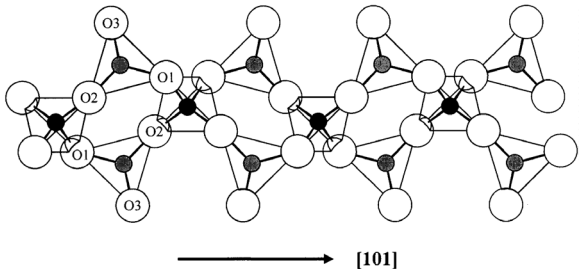

Abb. 5. Verknüpfung der $[BO_4]^{5-}$- und $[BO_3]^{3-}$-Einheiten in $Nd(BO_2)_3$ zur Kette $^1_\infty\{([(B1)(O1)^e_{2/1}(O2)^e_{2/1}][(B2)(O1)^e_{1/1}(O2)^e_{1/1}(O3)^t_{1/1}]_2)^{3-}\}$ ($\equiv {}^1_\infty\{(BO_2)^-\}$); t = terminale, e = eckenverknüpfende Sauerstoffatome; B1: schwarz, B2: grau, O: weiß.

Neodym-*meta*-borat $Nd(BO_2)_3$ ($\equiv NdB_3O_6$) kristallisiert monoklin ($a = 983,24(9)$, $b = 809,32(7)$, $c = 637,71(6)$ pm, $\beta = 126,639(8)°$) mit der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) [29]. Das Nd^{3+}-Kation wird von zehn Sauerstoffatomen in Form eines durch zwei O1' doppelt überkappten, verzerrten quadratischen Antiprismas (Edshammar-Polyeder, Abb. 4) umgeben. Bor und Sauerstoff treten zu Polyanionen in Form von Ketten der Niggli-Formel $^1_\infty\{([(B1)(O1)^e_{2/1}(O2)^e_{2/1}]-[(B2)(O1)^e_{1/1}(O2)^e_{1/1}(O3)^t_{1/1}]_2)^{3-}\}$ ($\equiv {}^1_\infty\{(BO_2)^-\}$; vgl. Tab. 5) mit sowohl tetraedrisch (B1) als auch trigonal-planar (B2) von Sauerstoff koordiniertem Bor zusammen, wobei B2 um nur 1,1 pm aus der Ebene seiner drei Liganden ausgelenkt ist. Dabei wird ein $[BO_4]^{5-}$-Tetraeder über alle vier Ecken mit je einem $[BO_3]^{3-}$-Dreieck, ein Dreieck seinerseits über zwei Ecken mit je einem Tetraeder verbunden. Immer zwei der letzteren verbinden zwei der ersteren so miteinander, dass sich in Kettenrichtung ([101] in der Standardaufstellung $C2/c$) die Reihenfolge "Tetraeder – zwei Dreiecke – Tetraeder – zwei Dreiecke" (Abb. 5) ergibt. Ein Blick auf die Kristallstruktur entlang [101] zeigt eine Anordnung der Boratketten mit dem Motiv einer hexagonal dichtesten Stabpackung, deren Lücken die Nd^{3+}-Kationen als parallel zur Anionenkette verlaufende Zick-Zack-Linien füllen (Abb. 6). Dennoch ist jedes Kation nur an vier Kettenanionen direkt gebunden. Nach rechts und links erfolgt die Bindung nur an $[BO_4]$-Tetraeder (O1 und O2). In senkrechter Richtung wird ein Kation an die entfern-

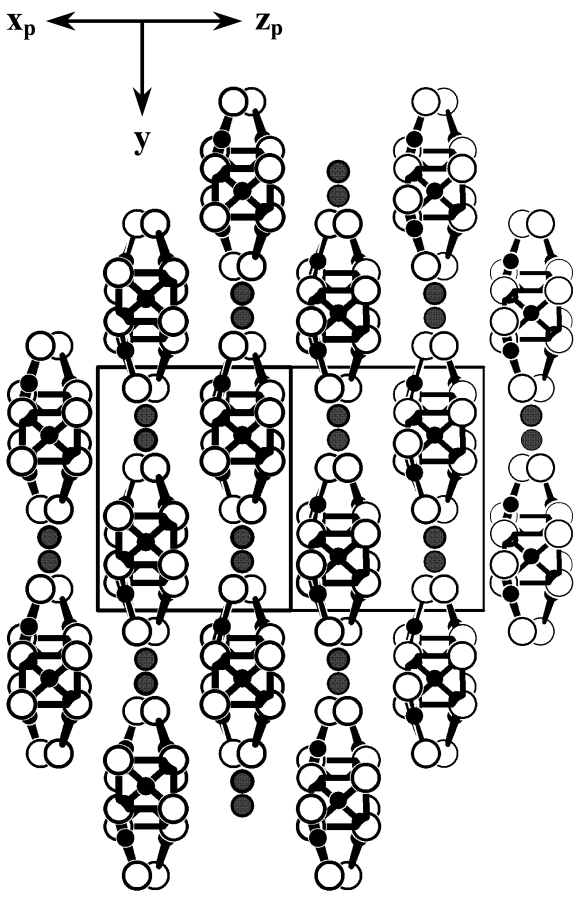

Abb. 6. Projektion der Kristallstruktur von $Nd(BO_2)_3$ auf (101) (Nd: dunkelgrau, B: schwarz, O: weiß).

tere Kette nur über die terminalen Sauerstoffatome der $[BO_3]$-Dreiecke (O3), an die nähere sowohl über die Sauerstofftermini der $[BO_3]$-Dreiecke (O3') als auch über die Tetraederkanten (O1') gebunden (Abb. 6). Von den drei kristallographisch unterschiedlichen Sauerstoffatomen wird lediglich O1 verzerrt tetraedrisch von $(B1)^{3+}$, $(B2)^{3+}$ und zwei Nd^{3+} koordiniert, O2 und O3 sind dagegen trigonal von einem Neodym- und zwei Bor-Kationen (B1 und B2) bzw. einem Bor- (B2) und zwei Neodym-Kationen umgeben (vgl. Tab. 5).

Diskussion

In beiden Oxoboraten des Neodyms (λ-$Nd[BO_3]$ und $Nd(BO_2)_3$) liegen die Nd–O-Abstände zwischen 238 und 280 pm. Dabei ist es offenbar von untergeordneter Bedeutung, ob Nd^{3+} von neun (239 – 269 pm in λ-$Nd[BO_3]$) oder zehn Sauerstoffatomen (238 – 280 pm in $Nd(BO_2)_3$) koordiniert wird. Auch beim Vergleich mit Nd_2O_3 (A-Typ: 230 – 266 pm) [30] macht sich kaum bemerkbar, dass hier die Koordinationssphäre aus nur sieben O^{2-}-Anionen besteht. Die B–O-Abstände innerhalb der trigonal-planaren $[BO_3]^{3-}$-Einheiten streuen im *meta*-Borat (133 – 142 pm) etwas stärker als jene im *ortho*-Borat (138 pm, 3×), da sie in letzterem keine verknüpfende Funktion übernehmen müssen. Innerhalb der tetraedrischen $[BO_4]^{3-}$-Einheiten trifft man dagegen durchweg größere B–O-Abstände (145 – 149 pm) an. Verglichen mit jenen im Sesquioxid B_2O_3 (134 – 140 pm für $CN(B^{3+}) = 3$ in der trigonalen Form [31] oder 137 – 151 pm für $CN(B^{3+}) = 4$ in der orthorhombischen Hochdruckform [32]) stellt man jedoch eine gute Einpassung fest. Beim Vergleich der Madelung-Anteile der Gitterenergie (nach Hoppe: MAPLE [33, 34]) verblüfft es, wie gut die Summen der MAPLE-Werte für die binären Komponenten ($1/2\times(MAPLE(Nd_2O_3)) + 1/2\times(MAPLE(B_2O_3))$ bzw. $1/2\times(MAPLE(Nd_2O_3)) + 3/2\times(MAPLE(B_2O_3))$) mit den Werten für λ-$Nd[BO_3]$ (4315 kcal/mol) und $Nd(BO_2)_3$ (9623 kcal/mol) übereinstimmen, wobei es kaum eine Rolle spielt, ob man neben $MAPLE(Nd_2O_3) = 3476$ kcal/mol [30] nun den MAPLE-Wert der trigonalen Normal- (5237 kcal/mol [31]) oder der orthorhombischen Hochdruckform (5241 kcal/mol [32]) von B_2O_3 verwendet. Auch untereinander herrscht gemäß $MAPLE(Nd(BO_2)_3) \approx MAPLE(\lambda\text{-}Nd[BO_3]) + MAPLE(B_2O_3)$ eine erstaunliche Harmonie, und vergleichbares gilt für die molaren Volumina (V_m), wenn man die Werte 61,3 cm^3/mol für $Nd(BO_2)_3$, 35,3 cm^3/mol für λ-$Nd[BO_3]$, 23,0 cm^3/mol für $NdO_{1,5}$ [30] und 13,6 cm^3/mol für $BO_{1,5}$ (trigonal) [31] zugrundelegt. Hierbei ist es allerdings durchaus von Bedeutung, dass die Hochdruckform von B_2O_3 ein wesentlich kleineres molares Volumen (11,2 cm^3/mol für orthorhombisches HP-$BO_{1,5}$ [32]) aufweist.

Dank

Wir danken Herrn *Dr. Falk Lissner* für die beiden Einkristallmessungen am Stoe-IPDS-Diffraktometer. Dem Land Baden-Württemberg (Stuttgart) sind wir für die finanzielle Unterstützung durch Sach- und Personalmittel zu Dank verpflichtet.

[1] J. H. Lin, M. Z. Su, K. Wurst, E. Schweda, J. Solid State Chem. **126**, 287 (1996).
[2] E. M. Levin, C. R. Robbins, J. L. Waring, J. Am. Ceram. Soc. **44**, 87 (1961); E. M. Levin, J. Am. Ceram. Soc. **50**, 53 (1967).
[3] GMELIN Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, **Syst. No. 39** (Sc, Y, La – Lu), **C11b** (Compounds with Boron), 8th Edit., pp. 391, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo (1991).
[4] GMELIN Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, **Syst. No. 39** (Sc, Y, La – Lu), **C11b** (Compounds with Boron), 8th Edit., pp. 420, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo (1991).
[5] H. Huppertz, B. von der Eltz, J. Am. Chem. Soc. **124**, 9376 (2002); H. Huppertz, Z. Naturforsch. **58b**, 278 (2003).
[6] H. Emme, H. Huppertz, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 2165 (2002); Chem. Eur. J. (2003), im Druck; H. Huppertz, S. Altmannshofer, G. Heymann, J. Solid State Chem. (2003), im Druck.
[7] J. P. R. de Villiers, Amer. Mineral. **56**, 758 (1971).
[8] T. Yamanaka, H. Mori, Acta Crystallogr. **B37**, 1010 (1981).
[9] H. Chessin, W. C. Hamilton, B. Post, Acta Crystallogr. **18**, 689 (1965).
[10] J. H. Denning, S. D. Ross, Spectrochim. Acta **A28**, 1775 (1972).
[11] M. Ren, J. H. Lin, Y. Dong, L. Q. Yang, M. Z. Su, L. P. You, Chem. Mater. **11**, 1576 (1999).
[12] G. K. Abdullaev, Kh. S. Mamedov, G. G. Dzhafarov, Sov. Phys. Crystallogr. **20**, 161 (1975).
[13] V. I. Pakhomov, G. B. Sil'nitskaya, A. V. Medvedev, B. F. Dzhurinskii, Inorg. Mater. [USSR] **5**, 1409 (1969).
[14] V. I. Pakhomov, G. B. Sil'nitskaya, B. F. Dzhurinskii, Inorg. Mater. [USSR] **7**, 467 (1971).
[15] I. V. Tananaev, B. F. Dzhurinskii, V. I. Chistova, Inorg. Mater. [USSR] **11**, 69 (1975).
[16] H. Müller-Bunz, Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 2750 (2002).
[17] C. Sieke, T. Nikelski, Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 819 (2002).
[18] H. Müller-Bunz, Dissertation, Univ. Stuttgart (2000).
[19] T. Nikelski, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart (1999).
[20] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, X-SHAPE (Fa. Stoe & Cie., Darmstadt) / HABITUS: Crystal Optimization Program for Numerical Absorption Correction, Karlsruhe (1993), Gießen (1996).
[21] G. M. Sheldrick, SHELXS-86 and SHELXL-93: Programs for Crystal Structure Determination and Refinement from Diffractometer Data, Göttingen (1986, 1993).
[22] Th. Hahn, A. J. C. Wilson (eds), International Tables for Crystallography, 3rd Edit., Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, Boston, London (1992).
[23] E. M. Levin, R. S. Roth, J. B. Martin, Amer. Mineral. **46**, 1030 (1961); Y. Laureiro, M. L. Veiga, F. Fernandez, R. Saez Puche, A. Jerez, C. Pico, J. Less-Common Met. **157**, 335 (1990).
[24] S. Naray-Szabo, Z. Kristallogr. **75**, 387 (1930); S. B. Hendricks, M. E. Jefferson, V. M. Mosley, Z. Kristallogr. **81**, 352 (1932); P. E. Mackie, R. A. Young, J. Appl. Crystallogr. **6**, 26 (1973).
[25] C. Wickleder, I. Hartenbach, P. Lauxmann, Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 1602 (2002).
[26] E. A. Kuz'min, A. N. V. Belov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **165**, 88 (1965); J. Felsche, Struct. Bonding **13**, 99 (1973).
[27] J. C. Elliott, E. Dykes, P. E. Mackie, Acta Crystallogr. **B37**, 435 (1981).
[28] C. Sieke, Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. **623**, 1345 (1997); I. Hartenbach, Dissertation, Univ. Stuttgart (2001).
[29] V. I. Pakhomov, G. B. Sil'nitskaya, A. V. Medvedev, B. F. Dzhurinskii, Inorg. Mater. [USSR] **8**, 1107 (1972).
[30] J. X. Boucherle, J. Schweizer, Acta Crystallogr. **B31**, 2745 (1975).
[31] G. E. Gurr, P. W. Montgomery, C. D. Knutson, B. T. Gorres, Acta Crystallogr. **B26**, 906 (1970).
[32] C. T. Prewitt, R. D. Shannon, Acta Crystallogr. **B24**, 869 (1968).
[33] R. Hoppe, Angew. Chem. **78**, 52 (1966); **82**, 7 (1970); **92**, 106 (1980); Z. Naturforsch. **50a**, 555 (1995).
[34] R. Hoppe, Adv. Fluorine Chem. **6**, 387 (1970); Izvj. Jugoslav. Centr. Krist. [Zagreb] **8**, 21 (1973); Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry, C. J. M. Rooymans, A. Rabenau (eds), Amsterdam (1975).