Stickstoffinduziertes Gitter beim Bor: I-tetragonales Bornitrid $(B_{12})_4B_2N_{1-2}$

The Nitrogen-Induced Lattice of Boron: I-Tetragonal Boron Nitride $(B_{12})_4B_2N_{1-2}$

EBERHARD AMBERGER und HERBERT SCHMIDT

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforsch. 26 b, 641—646 [1971]; eingegangen am 8. April 1971)

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. EGON WIBERG zum 70. Geburtstag

During the pyrolysis of gaseous BCl_3 or BBr_3 and H_2 on boron nitride substrate at 1150—1600 °C under very clean conditions, boron is formed with the α - or β -rhombohedral lattice and the II-tetragonal lattice. These lattices disappear when molecular nitrogen is added to the gas. Then the I-tetragonal lattice of $(B_{12})_4B_2N_x$ appears, in which x depends on the temperature ($1 < x < 2$).

Alle bisher beschriebenen Bormodifikationen enthalten als Bauelemente das nahezu reguläre, fünfzählige Achsen aufweisende B_{12} -Ikosaeder. Da Koordinationspolyeder pentagonaler Symmetrie ohne Verzerrung kein dreidimensionales Translationsgitter bilden können, sind die interikosaedrischen Bindungen daher entweder schwach, wie im thermisch wenig stabilen α -rhomboedrischen Bor, das ein einfaches Gitter mit nur 12 Boratomen in der Elementarzelle bildet oder die interikosaedrischen Bindungen sind weniger verzerrt. In diesem Falle können die Ikosaeder nur in komplizierterer Weise angeordnet werden: Es ergibt sich das thermisch stabilere II-tetragonale Gitter des Bors, mit der sehr großen Elementarzelle von 192 Boratomen.

Die Raumerfüllung in allen Borgittern ist gering. Die Lücken zwischen den Ikosaedern können Einzelatome (Boratome oder Fremdatome) besetzen, wobei gerade diese zusätzlichen Einzelatome die endgültige Anordnung der Ikosaeder und damit die Kristallstruktur bestimmen. Das zeigt sich bei dem einfachen Beispiel, wenn eine Elementarzelle aus vier B_{12} -Isokaedern und zwei Einzelboratomen aufgebaut wird, $(B_{12})_4B_2$. Das entstehende tetragonale Gitter, das früher als Bormodifikation angesehen wurde („I-tetragonales Bor“), enthält 8 Tetraederlücken. Für dieses Gitter ergibt sich rechnerisch ein Elektronenmangel, der sich durch Einbau weiterer Atome beseitigen läßt^{1, 2}. Läßt man keine Substitu-

tion von Boratomen durch Fremdatome in den B_{12} -Ikosaedern selbst zu (was durchaus nicht bewiesen ist), so ergeben sich prinzipiell zwei Einbaumöglichkeiten für zusätzliche Atome: Addition im $(B_{12})_4B_2$ -Gitter und/oder Substitution der zwei Boreinzelatome. Beide Möglichkeiten konnten experimentell durch folgende, I-tetragonale Gitter bildende Boride belegt werden: $(B_{12})_4Be_2Be_2$ ³⁻⁵ und $(B_{12})_4(Be_{\sim 0,4}Al_{\sim 0,6})_4$ ⁶ (Substitution und Addition) sowie $(B_{12})_4B_2C$ und $(B_{12})_4B_2C_2$ ⁷ (Addition).

Durch welche Fremdatome können die Tetraederplätze im I-tetragonalen Gitter besetzt werden? Einen Hinweis gibt folgende, verständlicherweise nur grobe Abschätzung. Bor bildet ein kovalentes Gitter mit Elektronenmangel. Notwendige, doch nicht hinreichende Bedingung für die Einbaufähigkeit von Fremdatomen ist somit ein im Vergleich zum Bor etwa gleicher Kovalenzradius. Elemente mit deutlich größerem Kovalenzradius können nur dann eingebaut werden, wenn sie eine geringere Elektronegativität als Bor besitzen, denn sie müssen ihren Radius unter Abgabe von Elektronen an die Borikosaeder bzw. an das Borgitter verringern.

Die Richtigkeit dieser Abschätzung zeigt sich beim Einbau geringer Mengen von Aluminium oder Phosphor in Borgitter. Beide Atome besitzen einen beträchtlich größeren Kovalenzradius als Bor ($r_{kov.}^{Al} = 1,18$, $r_{kov.}^P = 1,06$, $r_{kov.}^B = 0,82$ Å), doch niedrigere bzw. höhere Elektronegativität ($\chi^{Al} = 1,47$, $\chi^P =$

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. AMBERGER, Institut f. Anorgan. Chemie d. Univ. München, D-8000 München 2.

¹ H. C. LONGUETT-HIGGINS u. M. DE V. ROBERTS, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **230**, 110 [1955].

² W. N. LIPSCOMB u. D. BRITTON, J. chem. Physics **33**, 275 [1960].

³ H. J. BECHER, Z. anorg. allg. Chem. **306**, 266 [1960].

⁴ H. J. BECHER, Z. anorg. allg. Chem. **321**, 217 [1963].

⁵ H. J. BECHER, in: Boron, Vol. 2, S. 89 ff., G. K. GAULÉ, Ed., Plenum-Press, New York 1965.

⁶ H. J. BECHER u. H. NEIDHARD, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 24**, 280 [1960].

⁷ K. PLOOG u. E. AMBERGER, J. less-common Metals [Amsterdam] **23**, 33 [1971].

2,06, $\chi^B = 2,01$ Pauling-Einheiten). Aluminium kann seinen Radius durch Elektronenabgabe verringern, kann daher Tetraederplätze im I-tetragonalen Gitter besetzen (Bildung von $(B_{12})_4(Be_{0,4}Al_{0,6})_4$). Für Phosphor, ohne Möglichkeit einer Radienverringerung, sind diese Plätze zu klein. Das vergleichbare $(B_{12})_4B_2P_2$ kristallisiert daher in einem völlig anderen Gitter⁸.

Wie verhalten sich Fremdatome, die ähnlich groß wie Bor sind, doch höhere Elektronegativität besitzen? Wie werden geringe Mengen Stickstoff oder Sauerstoff⁹ ($r_{kov.}^N = 0,75$, $r_{kov.}^O = 0,73$; $\chi^N = 3,07$, $\chi^O = 3,50$) im Bor eingebaut? Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Einbau geringer Mengen von Stickstoff in Borgerittern.

Arbeitsmethodik

Das Problem des Einbaus von Stickstoff in Bor wurde experimentell ähnlich gelöst wie der gut beherrschbare syngenetische Einbau von Kohlenstoff in Bor^{7, 10, 11}: Bei der Pyrolyse einer gasförmigen Mischung von Bortrichlorid oder -bromid und Wasserstoff an Tantalsubstrat bei 900–1300° unter Halbleiterbedingungen bildet sich reproduzierbar elementares Bor mit α -rhomboedrischem Gitter (optimale Bedingungen: 900–950°) oder II-tetragonalem Gitter (optimale Bedingungen: 1150°). Diese Gitter von reinem Bor verschwinden bei Zusatz sehr kleiner Mengen an Methan. Statt des II-tetragonalen Gitters entstehen bei 1150° (geordnet nach steigendem C-Angebot): β -rhomboedrisches Gitter, I-tetragonales $(B_{12})_4B_2C$ und I-tetragonales $(B_{12})_4B_2C_2$ ⁷. Analog dazu verschwinden die Gitter reinen Bors bei Zusatz von molekularem Stick-

stoff zum Synthesegas zugunsten von stickstoffhaltigem Bor, $(B_{12})_4B_2N_{1-2}$, mit I-tetragonalem Gitter.

Im Gegensatz zum Methan, das sich für C-Dotierung von Bor im gesamten Bereich des B–C-Systems (C-haltiges(?) β -rhomboedrisches Bor, $B_{50}C$, $B_{50}C_2$, $B_{13}C_2$, $B_{13}C_3$, Graphit) schon bei relativ tiefen Pyrolysetemperaturen eignet, beginnt der Einbau von Stickstoff in Bor aus dem anwesenden molekularen Stickstoff erst bei 1150° und erreicht bei etwa 1600° optimale Bedingungen. Da Tantal ab 1300° merklich Tantalboride bzw. -carbide bildet, scheidet es als Substrat aus. Im glasigen Bornitrid BN wurde ein im Temperaturbereich von 900 bis mindestens 1600° ausgezeichnetes Substrat gefunden. Es wurde in Form von klaren, durchsichtigen, röntgenamorphen, gut haftenden Glasuren von 0,2–0,5 mm Dicke auf Graphitscheiben angewandt. Die Überzüge bilden sich bei der Pyrolyse von 2.4.6-Trichlorborazol $Cl_3B_3N_3H_3$ bei 1200°. Nach unseren bisherigen Erfahrungen diffundiert aus solchem Unterlagematerial bis 1600° weder Kohlenstoff noch Stickstoff in das aufgewachsene Bor (Nachweisgrenze: 0,2%).

Beschreibung der Versuchsergebnisse

Es wurden vier Versuchsreihen und zusätzlich für Grenzfälle Einzelversuche durchgeführt (Versuche 1–3 auf Tab. 1, Versuche 4–11 auf Tab. 2, Versuche 12–17 auf Tab. 3).

1. Kennzeichnung des ohne N_2 -Induktion gebildeten Gittertyps: Die Pyrolyse von BCl_3 und H_2 ohne N_2 -Zusatz am BN-Substrat bei 1000, 1200 und 1400° ergab folgendes: Bei 1000° bildet sich – ähnlich wie auf Ta-Substrat¹⁰ – mikrokristallines α - und β -rhomboedrisches Bor stets gemeinsam (Ver-

Versuchsnummer	1	2	3
Substrattemperatur °C	1000	1200	1400
Mol-% H_2 im Synthesegas	95	95	95
Mol-% BCl_3 im Synthesegas	5	5	5
Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht	nicht trennbare, brüchige, rotbraune Mischung	a) grobkristallin, schwarz b) mikrokristallin, grau	wie Nr. 2
Gebildete B-N-Phase bzw. Bor	α - und β -rhomboedrisches Bor	a) 95–100% II-tetr. Bor b) 0–5% β -rhomboedrisches Gitter	a) $\approx$ 20% II-tetr. Bor b) $\approx$ 80% β -rhomboedrisches Gitter
Dichte g/ml	—	a) 2,36 b) 2,34–2,36	a) 2,36 b) 2,34–2,36
Kristallinität	mikrokristallin	grob- und einkristallin	(a) mikrokristallin b) grob- und einkristallin

Tab. 1. Versuchsdaten zur Abscheidung von reinem Bor auf Bornitrid als Substrat durch Pyrolyse von BCl_3 und H_2 .

⁸ E. AMBERGER u. P. A. RAUH, in Vorbereitung.

⁹ E. AMBERGER u. H. SCHMIDT, in Vorbereitung.

¹⁰ E. AMBERGER u. K. PLOOG, J. less-common Metals [Amsterdam] **23**, 21 [1971].

¹¹ E. AMBERGER, M. DRUMINSKI u. K. PLOOG, J. less-common Metals [Amsterdam] **23**, 43 [1971].

Versuchsnummer	4	5	6	7	8	9	10	11
Substrattemp. °C	1000	1200	1200	1200	1400	1400	1400	1500
Mol.-% H ₂ } i. Syn-	75	90–94	75	40	94	90	40	40
Mol.-% N ₂ } these-	20	1–5	20	55	1	5	55	55
Mol.-% BCl ₃ } gas	5	5	5	5	5	5	5	5
Farbe und makro- skopisches Aussehen der Schicht	nicht trennbare, brüchige, rotbraune, Mischung	uneinheitl. grau- schwarze, Schicht	einheitl. blau- schwarze, glänzende Schicht	einheitl. blau- schwarze, glänzende Schicht	a) schwarze Kristallite b) fein- kristalline Masse	einheitl. blau- schwarze, glänzende Schicht	einheitl. blau- schwarze, glänzende Schicht	a) blau- schwarze Einkristal- lite und b) weiße Whisker
Gebildete B-N-Phase	α - und β - rhombo- edrisches Bor	a) 0–19% II-tetra- gonales Bor b) 80% β -Gitter c) 1–20% I-tetrag. Gitter	100% I-tetra- gonales Gitter	100% I-tetra- gonales Gitter	a) 10% I-tetra- gonales Gitter b) 90% β - rhombo- edrisches Gitter	100% I-tetra- gonales Gitter	100% I-tetra- gonales Gitter	a) $\approx$ 100% I-tetra- gonales Gitter b) Bornitrid BN
Dichte [g/ml]	—	a) 2,36 b) 2,34	2,42– 2,45	2,45	a) 2,37 b) 2,34	2,46	2,47	a) 2,44
Kristallinität	mikro- kristallin	a) grob- kristallin b) mikro- kristallin c) grob- kristallin	grob- kristallin	grob- kristallin	a) grob- kristallin b) fein- kristallin	grob- kristallin mit Ein- kristallen	grob- kristallin mit Ein- kristallen	a) Ein- kristall- anteil höher als bei Nr. 10

Tab. 2. Versuchsdaten zur Abscheidung von I-tetragonalem $(B_{12})_4B_2N_{1-2}$ auf Bornitrid als Substrat durch Pyrolyse von BCl_3 und H_2 bei 1000, 1200, 1400 und 1500° mit variablem N_2 -Anteil im Synthesegas.

such 1). Bei 1200° bildet sich – wie auf Ta-Substrat¹⁰ – II-tetragonales Bor (Versuch 2). Bei 1400° besteht der überwiegende Teil der Abscheidung aus β -rhomboedrischem Bor, daneben liegt II-tetragonales Bor vor (Versuch 3).

2. *Abhängigkeit des N-Gehalts der B–N-Phase vom N_2 -Anteil (1–55 Mol.-% N_2) im Synthesegas bei 1200° (mit BCl_3):* Bei der niedrigen Substrattemperatur von 1000° ändert auch ein relativ hoher N_2 -Anteil im Synthesegas von 20 Mol.-% N_2 kaum etwas an den Pyrolyseprodukten im Vergleich zu den Produkten der N_2 -freien Pyrolyse: α - und β -rhomboedrisches Gitter (Versuch 4). Demgegenüber bewirkt N_2 im Synthesegas bei einer Pyrolysetemperatur von 1200° eine wesentliche Veränderung des Pyrolyseprodukts. Nun bildet sich statt des II-tetragonalen Gitters (Versuch 2) schon bei Zusatz von 1 Mol.-% N_2 überwiegend (etwa 80%) das β -rhomboedrische Gitter und wenig (1%) I-tetragonales Gitter (Versuch 5). 20–55 Mol.-% N_2 im Synthesegas induziert die ausschließliche Bildung von I-tetragonalem Gitter (Versuche 6 und 7).

3. *Abhängigkeit des N-Gehalts der B–N-Phase vom N_2 -Anteil (1–55 Mol.-% N_2) im Synthesegas*

bei 1400° (mit BCl_3): Bei 1400° tritt der unter 2. beschriebene Einfluß von N_2 verstärkt auf: Bei 1 Mol.-% N_2 besitzt etwa 10% der Abscheidung I-tetragonales Gitter (bei 1200° nur 1%) neben β -rhomboedrischem Gitter (Versuch 8). 5–55 Mol.-% induzieren die ausschließliche Bildung von I-tetragonalem Gitter (Versuche 9 und 10).

Bei 1500° beginnt die ausschließliche Bildung des I-tetragonalen Gitters ebenfalls bei 5 Mol.-% N_2 im Synthesegas. Erhöht man den N_2 -Anteil über 5 Mol.-% hinaus, so bildet sich zusätzlich Bornitrid BN, unter anderem als büschelförmig wachsende Whisker (Versuch 11).

4. *Abhängigkeit der B–N-Phase von der Substrattemperatur (1000–1600°) bei 55 Mol.-% N_2 im Synthesegas (mit BBr_3 , Versuche 12–16):* Diese Versuchsreihe lieferte die untere Temperaturgrenze von 1150–1200° für die Bildung des N-induzierten, I-tetragonalen Gitters, $(B_{12})_4B_2N_{1-2}$ und die obere Temperaturgrenze von 1400°, bei der sich gerade noch kein Bornitrid BN bildet (bei 55 Mol.-% N_2). Bei hoher Temperatur nähert sich der N-Gehalt des I-tetragonalen $(B_{12})_4B_2N_x$ dem besonders interessanten Grenzwert $x=2$. Außerdem ist

Versuchsnummer	12	13	14	15	16	17
Substrattemperatur °C	1000	1150	1200	1300	1400	1600
Mol-% H ₂	im Synthesegas	40	40	40	40	90
Mol-% N ₂		55	55	55	55	5
Mol-% BBr ₃		5	5	5	5	5
Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht	a) schwarze Inseln in b) grauem und rotem Untergrund	ausgedehnte a) schwarze und b) rote Bereiche	einheitliche blauschwarze, glänzende Schicht	einheitliche blauschwarze, glänzende Schicht	senkrecht zur Oberfläche gewachsene, 3 mm lange Einkristalle	wie bei Nr. 11 doch weniger BN
Gebildete B-N-Phase	a) 5% I-tetragonales Gitter b) α - und β -rhomboedrisches Gitter	a) 50% I-tetragonales Gitter b) α - und β -rhomboedrisches Gitter	100% I-tetragonales Gitter	100% I-tetragonales Gitter	100% I-tetragonales Gitter	$\approx$ 100% I-tetragonales Gitter; wenig BN
Dichte [g/ml]	a) 2,380	a) 2,404	2,424	2,452	2,460	—
Kristallinität	mikro-kristallin	a) grob-kristallin b) mikro-kristallin	grob-kristallin	grob-kristallin mit Einkristallen	grob-kristallin mit Einkristallen	grob-kristallin mit Einkristallen

Tab. 3. Versuchsdaten zur Abscheidung von I-tetragonalem $(B_{12})_4B_2N_{1-2}$ auf Bornitrid als Substrat, 55 Mol-% N₂-Anteil im Synthesegas und variabler Substrattemperatur. Versuch 17 zeigt Versuchsbedingungen bei denen bei nur geringer BN-Bildung gut ausgebildete $(B_{12})_4B_2N_2$ -Kristalle entstehen.

bei hohen Temperaturen der Anteil großer Kristalle und die Kristallqualität besonders hoch. Es galt daher bei möglichst hoher Temperatur und Absenken des N₂-Anteils im Synthesegas die BN-Bildung möglichst klein zu halten, ohne die Kristallqualität und den hohen N-Gehalt im Gitter zu beeinträchtigen. Die optimalen Werte hierfür sind 1600° und 5 Mol.-% N₂ im Synthesegas (Versuch 17).

Diskussion

Bei 1150°, den Bildungsbedingungen des II-tetragonalen Gitters induziert eine geringe Menge molekularer Stickstoff das β -rhomboedrische Gitter, wie das analog⁷ bei Anwesenheit geringer Mengen Methan im Synthesegas der Fall war. Argon an Stelle von Stickstoff bewirkt keine Gitteränderung. Die Induktion des I-tetragonalen Gitters beruht also keinesfalls auf einem Eingriff in die Keimbildungs- und Wachstumskinetik durch einen bloßen Verdünnungseffekt einbaufähigen Bors an der Kristalloberfläche. Ob das β -rhomboedrische Bor Stickstoff aufgenommen hat (etwa im Zentrum der von HOARD und HUGHES¹² vorgeschlagenen Elementarzelle) können

wir mit unseren heutigen Analysemethoden noch nicht entscheiden, neigen jedoch zu dieser Annahme. Wir sind dabei die Analytik zu verbessern.

Bei 1150° und höherem N₂-Anteil im Synthesegas setzt die Bildung in sich homogener Abscheidungen von I-tetragonalem $(B_{12})_4B_2N_{1-2}$ ein. Nach Tab. 4 nimmt mit steigender Bildungstemperatur der Gehalt an Stickstoff von 2,40 Gew.-% N (für B₅₀N ber. 2,52% N) bei 1150° bis 4,50 Gew.-% N (für B₅₀N₂ ber. 4,90% N) bei 1400° zu. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, steigt synchron dazu die Dichte: 2,404 g/ml (für B₅₀N ber. 2,385 g/cm³) bei 1150° und 2,460 g/ml (für B₅₀N₂ ber. 2,445 g/cm³) bei 1400°. Auch die Zellkonstanten nehmen mit steigender Bildungstemperatur zu: $a = 8,79$, $c = 5,08$ Å,

Bildungstemp. °C	1000	1150	1200	1300	1400
Gehalt an N (Gew.-%)	—	2,40	3,24	4,27	4,50
Dichte [g/ml]	2,407	2,404	2,424	2,452	2,460
Zellachse a [Å]	8,78	8,79	8,80	8,87	9,02
Zellachse c [Å]	5,08	5,08	5,09	5,134	5,26
Zellvolumen [Å ³]	391	392	394	404	428

Tab. 4. Dichte und Zellkonstanten von I-tetragonalem $(B_{12})_4B_2N_{1-2}$.

¹² R. E. HUGHES, C. H. L. KENNARD, D. B. SULLENGER, H. A. WEAKLIEM, D. E. SANDS u. J. L. HOARD, J. Amer. chem. Soc. **85**, 361 [1963]; J. L. HOARD u. R. E. HUGHES,

in: The Chemistry of Boron and its Compounds, S. 46 ff., E. L. MUETTERTIES, Ed., John Wiley, New York 1967.

$V = 392 \text{ \AA}^3$ (bei 1150°), $a = 9,02$, $c = 5,26 \text{ \AA}$, $V = 428 \text{ \AA}^3$ (bei 1400°).

Berechnet man aus den Zellkonstanten und zugehörigen Analysendaten die Formeln der B-N-Phasen, so ergibt sich eine geringfügige Erhöhung der Zahl der Boratome pro Elementarzelle über 50 hinaus. Außerdem deuten zusätzliche, schwache Röntgenreflexe bei Einkristallaufnahmen auf eine Symmetrierniedrigung im tetragonalen Gitter. Eine statistische, vereinzelte Besetzung weiterer Tetraederrücken im Gitter durch Boratome – Formel $(B_{12})_4B_{2+x}N_{1-2}$ ($x \leq 6$) – ist daher wahrscheinlich.

Über den Mechanismus des Stickstoffeinbaus läßt sich – abgesehen vom Ausschluß einiger Vorstellungen – heute noch nicht viel sagen. Die Eindiffusion von Stickstoff aus dem Bornitrid-Substrat scheidet nach den Ergebnissen der Versuche 1–3 aus. Es verbleibt daher der Gasraum als Stickstofflieferant, was durch folgenden Experimentalbefund erhärtet wird: Mischungen aus BBr_3 , H_2 und N_2 bilden auf Tantaldrähten, die durch Stromdurchgang auf 1150° erhitzt wurden kein I-tetragonales $(B_{12})_4B_2N_{1-2}$, wohl aber (ebenfalls bei 1150°) auf Substrat, das im Hochfrequenzfeld liegt. Die Erleichterung der Pyrolyse durch ein Hochfrequenzfeld wird auch bei der CH_4 -Pyrolyse beobachtet: während sich bei 1200° auf Tantaldrähten kein Kohlenstoff abscheidet, bildet sich auf Substratscheiben, die im Hochfrequenzfeld auf $t \geq 1000^\circ$ erhitzt wurden graphitischer Kohlenstoff¹³.

Mischungen aus H_2 und N_2 bilden im Kontakt mit β -rhomboedrischem Bor, das im Hochfrequenzfeld auf 800 – 1600° erhitzt wurde kein chemisch nachweisbares Ammoniak. Dieser negative Befund läßt allerdings noch nicht den Schluß zu, daß der Einbau von Stickstoff an der Bor-Oberfläche nicht über N-H-Spezies erfolgen kann.

Beschreibung der Versuche

1. Hilfsmaterialien

Graphit: Höchstreiner Graphit für Spektralanalysen, Ringsdorff-Werke GmbH, 5320 Bad Godesberg-Mehlem. **Stickstoff:** Nachgereinigter Stickstoff, Linde AG, 8000 München; weitere Reinigung durch BTS-Kata-

lysatoren und Ausfrierfallen. **Bortrichlorid:** 99,95%, Stahlflasche, Elektroschmelzwerk, 8960 Kempten. **Bortribromid:** 99,999% „für Halbleiterzwecke“, Wacker-Chemitronik, 8263 Burghausen. **2.4.6-Trichlorborazol** $Cl_3B_3N_3H_3$ wurde nach BROWN und LAUBENGAYER¹⁴ durch Umsetzung nach $3 BCl_3 + 3 NH_4Cl \rightarrow Cl_3B_3N_3H_3 + 9 HCl$ bei 200 – 250° dargestellt.

2. Analytik

Boranalysen: Aufschluß von 40–50 mg Substanz mit rauchender HNO_3 , Titration mittels Mannit auf $pH = 7,8$, absoluter Fehler etwa 1 Prozent.

Kohlenstoffanalyse: Verbrennung in Bleiboratschmelze mit Sauerstoff bei 1050° . Nachweisgrenze: 0,2 Prozent. In keiner der Abscheidungen konnte C nachgewiesen werden.

Abb. 1. Dichte und Stickstoffgehalt von $(B_{12})_4B_2N_{1-2}$.

Stickstoffanalysen: Das Verfahren von SYAVTSILLO et al.¹⁵ für N in Si_3N_4 wurde für das schwerer aufschließbare Bor abgeändert. 40–80 mg unter dem Mikroskop ausgesuchter Kristalle von $(B_{12})_4B_2N_{1-2}$ wurden mit LiOH im Argonstrom bei 750° aufgeschlossen und NH_3 bestimmt. Fünf Kontrollanalysen mit je 15 mg Bornitrid BN ergaben einen konstanten, absoluten Fehler von –2 Prozent.

Dichtebestimmung: Schwebemethode, $CHCl_3/CHBr_3$, Fehler: 0,003 g/ml.

3. Überzüge von Bornitrid auf Graphit

Überzüge von Bornitrid wurden in einer gesonderten, einfachen Apparatur hergestellt. Sie bestand aus Vorratsfalle für $Cl_3B_3N_3H_3$, Pyrolyserohr (ähnlich dem auf Abb. 2) und Ausfrierfalle für überschüssiges $Cl_3B_3N_3H_3$. Nach dem Evakuieren wurde $Cl_3B_3N_3H_3$ auf 60° (3,1 Torr) erwärmt, die Graphitplatte im Inneren des Pyrolyserohrs innerhalb von 5 Min. auf 1200° erhitzt. Bei höheren $Cl_3B_3N_3H_3$ -Tensionen ($t > 60^\circ$) bilden sich an der Wand sehr störende, blasen-

¹³ Mitt. von K. PLOOG.

¹⁴ C. A. BROWN u. A. W. LAUBENGAYER, J. Amer. chem. Soc. 77, 3699 [1955].

¹⁵ S. V. SYAVTSILLO, A. M. NIKOL'SKAYA u. T. E. MASHKO, C. A. 64, 14955 b [1965].

bildende Abscheidungen von Kondensationsprodukten. Bei niedrigerer $\text{Cl}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$ -Tension ($t \ll 60^\circ$) zersetzt sich $\text{Cl}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$ infolge Einsetzens der Glimentladung schon im Gasraum, vor Auftreffen auf die Graphitscheibe. Nach etwa 30 bis 90 Min. ist ein 0,2 bis 0,5 mm dicker, über die gesamte Oberfläche annähernd gleich starker, zusammenhängender, glatter, röntgenamorpher Überzug von Bornitrid BN aufgewachsen. Wesentlich dicker gewachsene Überzüge platzen leicht ab. Wird langsam abgekühlt, innerhalb von 30 Min. auf 20° , werden Sprünge im 0,2–0,5 mm starken BN, oder gar Abplatzen des Überzugs sicher vermieden. Unter Schutzgas wird dann die Graphitplatte samt Graphitstab in das Pyrolysegefäß nach Abb. 2 eingeführt.

Abb. 2. Blockdiagramm der Apparatur zur pyrolytischen Darstellung von $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{N}_{1-2}$.

4. Versuchsanordnung

Das Blockdiagramm auf Abb. 2 gibt die ausheizbare, in Duranglas ausgeführte Versuchsanordnung wieder. Sie bestand aus nur wenigen, über teflondichtete Schliffe verbundenen Teilen: Stahlflasche A mit zweistufigem Präzisionsdruckminderer (Druckkonstanz: 0,1 Torr, Leckrate: 10^{-9} atm/cm³/sec He), mit Glasperlen gefüllte Falle B (-196° , H_2O), Präzisionsströmungsmesser C (Anzeigegenauigkeit 1%), Teflonventile D, Sättigungsgefäß E (BCl_3 oder BBr_3 , $\pm 0,01^\circ$, im Inneren 1000·5 mm Glasrohr aufgewickelt, Sättigungsgrad mindestens 99%; Apparate mit Glasfritten sind völlig ungeeignet), Glasfritte F (Sperrung für Staub, Nebel und durch Gasblasen erzeugte Druckwellen). Dann folgte das Pyrolysegefäß aus Quarzglas G (300·30 mm). Ein Graphitstab (150·3 mm) hielt die Substrat-Scheibe (15 mm Durchmesser, 3 mm Dicke) in das Zentrum des Quarzrohres G. Die Scheibe wurde durch ein Hochfrequenzfeld geheizt und durch ein Mikrostrahlungs-pyrometer beobachtet. Auf G folgte ein System von großen Ausfrierfallen H und eine Kapillare mit Blasen-zähler (Paraffin) als Auspuff.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die wertvolle finanzielle Hilfe.

Darstellung und Eigenschaften von 1,3,2-Dioxaborolanden-(4,5)

Preparation and Properties of 1,3,2-Dioxaborolanediones-(4,5)

PETER I. PAETZOLD, WOLFGANG SCHEIBITZ UND ERNST SCHOLL

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. 26 b, 646–649 [1971]; eingegangen am 3. April 1971)

Herrn Prof. Dr. E. WIBERG zum 70. Geburtstag am 3. Juni 1971 gewidmet

2-Organo-1,3,2-dioxaborolanediones-(4,5) RBC_2O_4 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5$) are formed from anhydrous oxalic acid and dihalogeno-organo-boranes. The five-membered ring-compounds are strong Lewis acids. The thermal degradation yields CO , CO_2 , and organoboroxines $(\text{RBO})_3$.

Zur Kondensation von Oxalsäure mit Boranen

Während die Umsetzung von Oxalsäure mit Bor-säure in wässrigem Milieu zu Oxalatoboraten mit vierfach koordiniertem B-Atom führt^{1,2}, sind Kondensationen nach der Reaktions-Gl. (1) bisher wenig

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. P. I. PAETZOLD, Institut für Anorgan. Chemie d. T.H. D-5100 Aachen.

¹ L. H. CRETCHER u. F. W. HIGHTOWER, J. Amer. pharmac. Assoc. 13, 625 [1924].

bekannt. Die Reaktion von BF_3 mit Oxalsäure ergibt ein 2:1-Addukt³, das beim Erhitzen u. a. in BF_3 , CO , CO_2 , H_2O und HCOOH zerfällt. Wir fanden, daß BF_3 mit Natriumoxalat zu einem 1:1-Addukt reagiert, das beim Erhitzen in die Komponenten zerfällt.

BCl_3 setzt sich mit fester Oxalsäure weder als Gas noch als Flüssigkeit um. In Medien wie Toluol oder Bis(chlormethyl)äther, in denen sich jeweils

² J. PLOQUIN, Bull. Soc. pharmac. Bordeaux 95, 13 [1956].

³ H. MEERWEIN, J. prakt. Chem. 141, 123 [1934].