

Gmelin Handbuch
der Anorganischen Chemie

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage
8th Edition

B Boron Compound

1st Supplement Volume 2

Boron and Nitrogen, Halogens

With 20 illustrations

AUTHORS

Bruce R. Gagg, Department of Chemistry,
University of Kentucky, Lexington, Kentucky, USA

Anton Meller, Institut für Anorganische Chemie,
Universität Göttingen, Göttingen

EDITORS

Kurt Niedenzu, Department of Chemistry,
University of Kentucky, Lexington, Kentucky, USA

Karl-Christian Buschbeck, Gmelin-Institut, Frankfurt am Main



Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York 1980

AUTHORS:

Chapter 4	A. Meller	pp. 1–254
Chapter 5 to 8	B. R. Gragg	pp. 255–316
Chapter 9	A. Meller	pp. 317–347

LITERATURE COVERAGE: THROUGH 1977

Die vierte bis siebente Auflage dieses Werkes erschien im Verlag von
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg

Library of Congress Catalog Card Number: Agr 25-1383

ISBN 3-540-93421-9 Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York
ISBN 0-387-93421-9 Springer-Verlag, New York · Heidelberg · Berlin

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. im Gmelin Handbuch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten.

Printed in Germany. — All rights reserved. No part of this book may be reproduced in any form—by photoprint, microfilm, or any other means—without written permission from the publishers.

© by Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg 1980

LN-Druck Lübeck

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie
der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften

KURATORIUM (ADVISORY BOARD)

Dr. J. Schaafhausen, Vorsitzender (Hoechst AG, Frankfurt/Main-Höchst), Dr. G. Breil (Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holten), Dr. G. Broja (Bayer AG, Leverkusen), Prof. Dr. G. Fritz (Universität Karlsruhe), Prof. Dr. N. N. Greenwood (University of Leeds), Prof. Dr. R. Hoppe (Universität Gießen), Prof. Dr. R. Lüst (Präsident der Max-Planck-Gesellschaft, München), Dr. H. Moell (BASF-Aktiengesellschaft, Ludwigshafen), Prof. Dr. E. L. Muetterties (University of California, Berkeley, California), Prof. Dr. H. Nöth (Universität München), Prof. Dr. A. Rabenau (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart), Prof. Dr. Dr. h.c. mult. G. Wilke (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr)

DIREKTOR

Prof. Dr. Dr. h.c. Ekkehard Fluck

STELLVERTRETENDER DIREKTOR

Dr. W. Lippert

HAUPTREDAKTEURE (EDITORS IN CHIEF)

Dr. K.-C. Buschbeck, Ständiger Hauptredakteur

Dr. H. Bergmann, Dr. H. Bitterer, Dr. H. Katscher, Dr. R. Keim, Dipl.-Ing. G. Kirschstein, Dipl.-Phys. D. Koschel, Dr. U. Krüerke, Dr. H. K. Kugler, Dr. E. Schleitzer-Rust, Dr. A. Slawisch, Dr. K. Swars, Dr. R. Warncke

MITARBEITER (STAFF)

Z. Amerl, D. Barthel, Dr. N. Baumann, I. Baumhauer, Dr. K. Beeker, Dr. W. Behrendt, Dr. L. Berg, Dipl.-Chem. E. Best, M. Brandes, E. Brettschneider, E. Cloos, Dipl.-Phys. G. Czack, I. Deim, L. Demmel, Dipl.-Chem. H. Demmer, R. Dombrowsky, R. Dowideit, Dipl.-Chem. A. Drechsler, Dipl.-Chem. M. Drößmar, I. Eifler, M. Engels, Dr. H.-J. Fachmann, I. Fischer, Dr. R. Froböse, J. Füssel, Dipl.-Ing. N. Gagel, Dipl.-Chem. H. Gedschold, E. Gerhardt, Dr. U. W. Gerwarth, M.-L. Gerwien, Dipl.-Phys. D. Gras, Dr. V. Haase, H. Hartwig, B. Heibel, Dipl.-Min. H. Hein, G. Heinrich-Sterzel, A. Heise, H.-P. Hente, H. W. Herold, U. Hettwer, Dr. I. Hinz, Dr. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. K. Holzapfel, Dipl.-Chem. W. Karl, H.-G. Karrenberg, Dipl.-Phys. H. Keller-Rudek, Dipl.-Phys. E. Koch, Dr. E. Koch, Dipl.-Chem. K. Koeber, Dipl.-Chem. H. Köttelwesch, R. Kolb, E. Kranz, Dipl.-Chem. I. Kreuzbichler, Dr. A. Kubny, Dr. P. Kuhn, M. Langer, M.-L. Lenz, Dr. A. Leonard, Dipl.-Chem. H. List, H. Mathis, K. Mayer, E. Meinhard, Dr. P. Merlet, K. Meyer, M. Michel, K. Nöring, C. Pielenz, E. Preißer, I. Rangnow, Dipl.-Phys. H.-J. Richter-Ditten, Dipl.-Chem. H. Rieger, E. Rieth, E. Rudolph, G. Rudolph, Dipl.-Chem. S. Ruprecht, Dipl.-Chem. D. Schneider, Dr. F. Schröder, Dipl.-Min. P. Schubert, Dipl.-Ing. H. Somer, E. Sommer, Dr. P. Stieß, M. Teichmann, Dr. W. Töpfer, U. Trautwein, Dr. B. v. Tschirschnitz-Geibler, Dipl.-Ing. H. Vanecek, Dipl.-Chem. P. Velić, Dipl.-Ing. U. Vetter, Dipl.-Phys. J. Wagner, R. Wagner, Dipl.-Chem. S. Waschk, Dr. G. Weinberger, Dr. H. Wendt, H. Wiegand, K. Wolff, Dr. A. Zelle, U. Ziegler

FREIE MITARBEITER (CORRESPONDENT MEMBERS OF THE SCIENTIFIC STAFF)

Dr. I. Kubach, Dr. J. F. Rounsaville, Dr. K. Rumpf, Dr. R. P. Taylor, Dr. U. Trobisch

EM. WISSENSCHAFTLICHES MITGLIED

(EMERITUS MEMBER OF THE INSTITUTE)

Prof. Dr. Dr. E.h. Margot Becke

AUSWÄRTIGE WISSENSCHAFTLICHE MITGLIEDER

(CORRESPONDENT MEMBERS OF THE INSTITUTE)

Prof. Dr. Hans Bock

Prof. Dr. Dr. Alois Haas, Sc. D. (Cantab.)

Preface and Introduction

The first supplement volume complements the 20 volumes on boron compounds (Borverbindungen) that have been published within the New Supplement Series (Erg.-Werk) of the eighth edition of the Gmelin Handbook by uniformly updating the literature to the end of 1977. However, the description in this supplement volume follows largely the Gmelin principle of the last position. The systems boron-hydrogen and boron-oxygen were presented in the first part; the present part 2 contains the systems boron-nitrogen and boron-halogens. The remaining systems will be presented in part 3 of this volume.

Many examples of organic derivatives and carbon-containing compounds are included in the presentation, particularly in those cases where the basic carbon-free species are not known. However, the carboranes will be discussed comprehensively in part 3.

As was the case in the volumes of the New Supplement Series, many chapters are already presented in the English language.

The IUPAC nomenclature is adhered to as much as possible; any deviations are clearly indicated. Unless otherwise noted, a positive sign for the chemical shifts of the nuclear magnetic resonance signals indicates downfield from the references (CH_3)₄Si for $\delta^1\text{H}$ and $\delta^{13}\text{C}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ for $\delta^{11}\text{B}$, aqueous NaNO_3 for $\delta^{14}\text{N}$, and 85% H_3PO_4 for $\delta^{31}\text{P}$.

Lexington, Kentucky (USA)
Frankfurt am Main
July 1980

Kurt Niedenzu
Karl-Christian Buschbeck

Boron and Boron Compounds in the Gmelin Handbook

"Bor" (Main Volume Syst.-No. 13)	Historical. Occurrence. The Element. Compounds of B with H, O, N, the Halogens, S, Se, and Te. Literature closing date: end of 1925.
"Bor" (Supplement Volume Syst.-No. 13)	Occurrence. The Element. Compounds of B with H, O, N, the Halogens, S, and C. Literature closing date: end of 1949.
"Borverbindungen" 1 (New Supplement Series Vol. 13)	Boron Nitride. B-N-C Heterocycles. Polymeric B-N Compounds. Literature coverage from 1950 up to 1972.
"Borverbindungen" 2 (New Supplement Series Vol. 15)	Carboranes, Part 1. Nomenclature and Types of Carboranes. Carboranes (without Hetero- and Metallocarboranes, and Higher Carboranes). Literature coverage from 1950 up to 1973 or 1970, respectively.
"Borverbindungen" 3 (New Supplement Series Vol. 19)	Compounds of B Containing Bonds to S, Se, Te, P, As, Sb, Si, and Metals. Literature coverage from 1950 to the end of 1973.
"Borverbindungen" 4 (New Supplement Series Vol. 22)	Compounds with Isolated Trigonal Boron Atoms and Covalent Boron-Nitrogen Bonding (Aminoboranes and B-N Heterocycles). Literature coverage from 1950 to the end of 1973.
"Borverbindungen" 5 (New Supplement Series Vol. 23)	Boron-Pyrazole Derivatives and Spectroscopic Studies on Trigonal B-N Compounds. Literature coverage from 1950 to the end of 1973.
"Borverbindungen" 6 (New Supplement Series Vol. 27)	Carboranes, Part 2. Hetero- and Metallocarboranes. Polymeric Carborane Derivatives. Electronic Properties. Literature coverage from 1950 up to 1974 or 1971, respectively.
"Borverbindungen" 7 (New Supplement Series Vol. 28)	Boron Oxides. Boric Acids. Borates. Literature coverage from 1950 to the end of 1973.
"Borverbindungen" 8 (New Supplement Series Vol. 33)	The Tetrahydroborate Ion and Its Derivatives. Literature coverage from 1950 to the end of 1974.
"Borverbindungen" 9 (New Supplement Series Vol. 34)	Boron-Halogen Compounds, Part 1. Literature coverage from 1950 to the end of 1974.
"Borverbindungen" 10 (New Supplement Series Vol. 37)	Boron Compounds with Coordination Number 4. Literature coverage from 1950 to the end of 1975.
"Borverbindungen" 11 (New Supplement Series Vol. 42)	Carboranes, Part 3. Dicarba- <i>closo</i> -dodecaboranes. Literature coverage from 1950 to the end of 1975.

"Borverbindungen" 12 (New Supplement Series Vol. 43)	Carboranes, Part 4. Dicarba- <i>c/oso</i> -dodecaboranes. Literature coverage from 1950 to the end of 1975.
"Borverbindungen" 13 (New Supplement Series Vol. 44)	Boron-Oxygen Compounds, Part 1. Literature coverage from 1950 to the end of 1975.
"Borverbindungen" 14 (New Supplement Series Vol. 45)	Boron-Hydrogen Compounds, Part 1. Literature coverage from 1950 to the end of 1975.
"Borverbindungen" 15 (New Supplement Series Vol. 46)	Amine-boranes. Literature coverage from 1950 to the end of 1975.
"Borverbindungen" 16 (New Supplement Series Vol. 48)	Boron-Oxygen Compounds, Part 2. Literature coverage from 1950 to the end of 1975.
"Borverbindungen" 17 (New Supplement Series Vol. 51)	Borazine and Its Derivatives. Literature coverage from 1950 to the end of 1976.
"Borverbindungen" 18 (New Supplement Series Vol. 52)	Boron-Hydrogen Compounds, Part 2. Literature coverage from 1950 to the end of 1976.
"Borverbindungen" 19 (New Supplement Series Vol. 53)	Boron-Halogen Compounds, Part 2. Literature coverage from 1950 to the end of 1976.
"Borverbindungen" 20 (New Supplement Series Vol. 54)	Boron-Hydrogen Compounds, Part 3. Literature coverage from 1950 to the end of 1976.
"Boron Compounds"	Formula Index (for all the preceding volumes)
"Boron Compounds" 1st Suppl. Vol. 1	Boron and Rare Gases. Boron and Hydrogen. Boron and Oxygen. Literature coverage through 1977.
"Boron Compounds" 1st Suppl. Vol. 2	Boron and Nitrogen, Boron and Halogens Literature coverage through 1977.

Table of Contents

	Page
4 The System Boron-Nitrogen	1
4.1 Binary Species	1
4.1.1 Boron Nitride	1
General Remarks	1
Formation and Preparation of Polymeric Boron Nitride	3
Hexagonal Boron Nitride	3
Diamond-Like Modifications of Boron Nitride	5
The Monomeric Boron Nitride Molecule	12
General Structural and Crystallographic Properties of Boron Nitride	13
Mechanical Properties	17
Hexagonal Boron Nitride	17
Cubic Boron Nitride	17
Thermal Properties	18
Hexagonal Boron Nitride	18
Hexagonal Boron Nitride with Wurtzite Structure	19
Cubic Boron Nitride	20
Additional Physical Properties of Hexagonal Boron Nitride	21
Magnetic and Electrical Properties	21
ESR Spectrum of Hexagonal Boron Nitride	21
Energy Band Structure of Hexagonal Boron Nitride	23
Optical Properties	28
Luminescence Data	28
Vibrational Spectrum	30
Physical Adsorption	30
Additional Physical Properties of Cubic Boron Nitride	31
Electrical Properties	31
Energy Band Models	32
Luminescence Data	33
Vibrational Spectrum	34
Additional Physical Properties of the Dense Modifications	34
Boron-11 NMR Data	34
UV Absorption	35
Chemical Behavior of Boron Nitride	35
Analytical Data	38
Technical Applications	39
BN Fibers and Their Application	39
Coating with and of Boron Nitride	40
Boron Nitride Ceramics	44
Electrotechnical Applications	51
Boron Nitride in Alloys	53
Boron Nitride in Organic Binders	57
Applications in Nuclear Technology	59
Grinding of Metals	60
Boron Nitride as Lubricant	64
Processing Applications	66
Boron Nitride Phases with Additional Elements	68

	Page
4.1.2 Nitrogen-Deficient Boron Nitride, $(B_{12})_4B_2N_2$	69
4.1.3 Trisazidoborane, $B(N_3)_3$	70
4.2 With Hydrogen	70
4.2.1 General Remarks	70
4.2.2 Trisaminoborane, $B(NH_2)_3$, and Its Derivatives	70
Trisaminoborane, $B(NH_2)_3$	71
Symmetrically Substituted Trisaminoboranes	71
Symmetrical Trisiminoboranes	75
Trishydrazinoboranes	75
Trisisocyanato- and -isothiocyanatoborane	76
Unsymmetrically Substituted Trisaminoboranes	76
4.2.3 Bisaminoborane, $HB(NH_2)_2$, and Its Derivatives	93
Bisaminoborane, $HB(NH_2)_2$	93
Bisaminoboranes Containing No Anular Boron	94
Bisaminoboranes Containing Anular Boron	99
Bisaminoorganylboranes	105
4.2.4 Borazine, $(-BH-NH-)_3$, and Its Derivatives	110
Borazine, $(-BH-NH-)_3$	111
Symmetrically Substituted Borazines	112
B-Trihydroborazines, $(-BH-NR-)_3$	112
N-Trihydroborazines, $(-BR-NH-)_3$	113
B-Trihalo-N-triorganylborazines	114
B-Triorganyl-N-triorganylborazines	115
Polycyclic Borazine Derivatives	115
Metal Complexes	118
Unsymmetrically Substituted Borazines	118
Borazines of the Types $R_2XB_3N_3R'_3$ and $RX_2B_3N_3R'_3$	118
Borazines of the Types $R_3B_3N_3R'_2X$ and $R_3B_3N_3R'_2X_2$	119
Additional Unsymmetrically Substituted Borazines	120
Oligo- and Polyborazines	121
4.2.5 Additional Boron-Nitrogen Heterocycles	124
Introductory Remarks	124
<i>cyclo</i> -1,3-Diaza-2,4-diboranes	124
<i>cyclo</i> -1,2,4-Triaza-3,5-diboranes	125
<i>cyclo</i> -1,2,3,4-Tetraaza-5-bor-2-enes	128
<i>cyclo</i> -1,2,4,5-Tetraaza-3,6-diboranes	129
2,4,8,10-Tetraaza-5,7-diazonia-3,9-dibora-1,6-diboratotricyclo[5.3.0.0]decane	129
Oxygen-Containing Boron-Nitrogen Heterocycles	131
Sulfur-Containing Boron-Nitrogen Heterocycles	132
Phosphorus-Containing Boron-Nitrogen Heterocycles	134
Silicon-Containing Boron-Nitrogen Heterocycles	135

	Page
4.2.6 Aminoborane, H_2NBH_2, and Imidoborane, $HNBH$, and Their Derivatives	142
General Remarks	142
Imidoborane, $HNBH$, and Its Derivatives	146
Aminoborane, H_2NBH_2	147
Derivatives of Aminoborane	147
Aminoorganylboranes	163
Aminoorganylboranes Containing Anular Boron	172
4.2.7 Ammine-Borane, $H_3N \cdot BH_3$, and Related Compounds	181
Ammine-Borane and Related Species of the Type $L \cdot BH_3$	181
Amine-Boranes of the Type $L \cdot BH_2R$	189
Amine-Boranes of the Type $L \cdot BHR_2$	196
Amine-Trifluoroboranes and Related Compounds	197
Amine-Trichloroboranes and Related Compounds	202
Amine-Tribromoboranes and Related Compounds	203
Amine-Triiodoboranes and Related Compounds	206
Amine Adducts of Additional Trihaloboranes and Tripseudohaloboranes	207
Additional Amine-Boranes	208
4.2.8 Cyclic Compounds Containing Four-Coordinate Boron	209
Cyclic Aminoborane Derivatives	209
Dimeric Borylated Carbon Amides and Thiocarbon Amides	211
Dimeric Pyrazol-1-ylboranes and Related Compounds	217
Pyrazaboles	217
Poly(pyrazol-1-yl)borate Derivatives	218
Coordination Chemistry of Poly(pyrazol-1-yl)borates	221
4.2.9 Bisamminedihydroboronium ($1+$) Tetrahydroborate, $[(H_3N)_2BH_2][BH_4]$, and Related Compounds	228
4.2.10 Aminoborate Ions and Related Materials	234
4.2.11 Cyclic Amine Adducts of Oxyboranes	237
Trisoxaborane Derivatives	237
Cyclic Nitrogen Donor Adducts of Dioxorganylboranes	244
Cyclic Oxaazoniaorganylborate Compounds	245
Compounds Containing a Betaine Structure	251
4.2.12 Polyborane Derivatives	253
5 The System Boron-Fluorine	255
5.1 Binary Species	255
5.1.1 Neutral Species	255
Boron Monofluoride, BF , and Boron Difluoride, BF_2	255
Trifluoroborane, BF_3	255
Physicochemical Data	255

	Page
General Reactions	257
Catalytic Applications	259
Miscellaneous Uses	271
Complexes of BF_3	273
Miscellaneous Data	276
Tetrafluorodiborane(4), B_2F_4	276
5.1.2 Ionic Species	276
The Tetrafluoroborate Ion, $[\text{BF}_4]^-$	276
Physicochemical Data	277
Uses and Applications	278
Miscellaneous Data	279
The Ions $[\text{BF}_5]^{2-}$, $[\text{B}_2\text{F}_7]^-$, and $[\text{B}_3\text{F}_{10}]^-$	281
5.2 With Noble Gases	282
5.3 With Hydrogen	282
5.3.1 Neutral Species	282
5.3.2 Ionic Species	283
5.4 With Oxygen	284
5.4.1 Neutral Species	284
5.4.2 Ionic Species	286
5.5 Chelates Containing a BF_2 Group and Related Species	288
6 The System Boron-Chlorine	292
6.1 Binary Species	292
6.1.1 Neutral Species	292
Trichloroborane, BCl_3	292
Preparative and Physicochemical Data	292
Reactions and Applications	294
Complexes of BCl_3	296
6.1.2 Ionic Species	296
The Tetrachloroborate Ion, $[\text{BCl}_4]^-$	297
6.2 With Hydrogen	298
6.2.1 Neutral Species	298
6.2.2 Ionic Species	298
6.3 With Oxygen	299
6.4 With Oxygen and Nitrogen	299

	Page
6.5 With Fluorine	299
6.6 With Oxygen and Fluorine	303
7 The System Boron-Bromine	304
7.1 Binary Species	304
7.1.1 Neutral Species	304
Tribromoborane, BBr_3	304
Physicochemical Data	304
Reactions and Applications	305
Complexes of BBr_3	307
7.1.2 Ionic Species	308
The Tetrabromoborate Ion, $[\text{BBr}_4]^-$	308
Species Containing Ten and Twelve Boron Atoms	309
7.2 With Hydrogen	309
7.3 With Chlorine	311
8 The System Boron-Iodine	312
8.1 Binary Species	312
8.1.1 Neutral Species	312
Triiodoborane, BI_3	312
Tetraiododiborane (4), B_2I_4	314
8.1.2 Ionic Species	314
The Tetraiodoborate Ion, $[\text{BI}_4]^-$	314
8.2 With Hydrogen	315
8.2.1 Neutral Species	315
8.2.2 Ionic Species	316
9 (Organyl)haloboranes	317
9.1 General Data	317
9.2 (Organyl)dihaloboranes	325
9.2.1 (Organyl)difluoroboranes	325
9.2.2 (Organyl)dichloroboranes	326
9.2.3 (Organyl)dibromoboranes	332

	Page
9.2.4 (Organyl)diiodoboranes	335
9.2.5 (Organyl)dipseudohaloboranes	336
9.2.6 Unsymmetrical (Organyl)dihaloboranes	337
9.3 (Diorganyl)haloboranes	337
9.3.1 (Diorganyl)fluoroboranes	337
9.3.2 (Diorganyl)chloroboranes	338
9.3.3 (Diorganyl)bromoboranes	343
9.3.4 (Diorganyl)iodoboranes	346
9.3.5 (Diorganyl)pseudohaloboranes	347
9.3.6 Unsymmetrical (Diorganyl)haloboranes	347
Table of Conversion Factors	348

4 Das System Bor-Stickstoff

Anton Meller

Universität Göttingen, Anorganisch-Chemisches Institut
Göttingen, Bundesrepublik Deutschland

Einige Stickstoffverbindungen sind bereits im Tl. 1 des vorliegenden Bandes abgehandelt: $\text{HNB}_9\text{H}_{11}$ (S. 100), $[\text{HNB}_9\text{H}_{12}]^-$ (S. 100), $(\text{CH}_3)_3\text{NNB}_9\text{H}_{12}$ (S. 101), $[(\text{CH}_3)_2\text{NNB}_9\text{H}_{12}]^-$ (S. 100), $[\text{RH}_2\text{N} \cdot \text{B}_{12}\text{H}_{11}]^-$ und $[\text{R}_2\text{HN} \cdot \text{B}_{12}\text{H}_{11}]^-$ (S. 111), $[\text{B}_7\text{O}_{13}\text{NO}_3]^-$ (S. 170) sowie $[\text{B}(\text{NO}_3)_4]^-$ (S. 309).

4.1 Binäre Spezies

4.1.1 Bornitrid BN

Für ältere Daten s. Erg.-Werk, Bd. 13 „Borverbindungen“ 1, S. 1/86 sowie System-Nr. 13 „Bor“ S. 104/11 und „Bor“ Erg.-Bd., S. 159/60.

4.1.1.1 Allgemeine Bemerkungen

Der Abschnitt 4.1.1 schließt an die entsprechende Zusammenfassung im Erg.-Werk, Bd. 13 „Borverbindungen“ 1, S. 1/86 an. Die Literatur ist von (einschließlich) 1973 bis 1977 erfaßt, in einzelnen Fällen, insbesondere bei Vergleichstabellen, auch darüber hinaus. Während in der Zeit vor 1973 die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Modifikationen von Bornitrid sehr eingehend erfaßt wurden, fehlt es zum Teil noch an der Korrelation der einzelnen Daten und ihrer im Zusammenhang mit der Struktur stehenden Deutung. Die neuere Literatur hat hier einen Wandel geschaffen, und es wurde besonderer Wert auf die Darstellung der Zusammenhänge zwischen den einzelnen Daten beziehungsweise Phänomenen gelegt. Dadurch sind einzelne Abschnitte weniger aufgegliedert, als dies in dem zeitlich vorhergehenden Kapitel der Fall war. Zugleich ist in dem erfaßten Zeitraum eine Fülle von anwendungstechnischer Literatur erschienen. Ein detailliertes Eingehen auf die in der Originalliteratur gegebenen anwendungstechnischen Daten war nicht möglich. Auch hier wurde das Schwergewicht auf die übersichtliche Zusammenfassung und Begründung der Anwendungstechnik gelegt. Die entsprechenden Abschnitte sind in diesem Bereich eher als Führer zur Originalliteratur zu verstehen, deren völlige Erfassung angestrebt wurde.

Sowohl im wissenschaftlichen wie im technischen Bereich existieren eine größere Anzahl von Arbeiten, die — teilweise gemeinsam mit neuen Ergebnissen — eine gute Zusammenfassung früherer Daten bieten, und es so ermöglichen, sich kurz über einzelne Gebiete zu informieren. Zum Teil sind Übersichtsartikel in weniger gebräuchlichen Sprachen verfaßt und daher für die örtliche Information günstig:

Eine wesentliche Erweiterung der Kenntnisse über die Energiebandstruktur von hexagonalem BN mit Graphitstruktur haben Studien von Gitterdefekten im Zusammenhang mit elektrischen, optischen und spektroskopischen Eigenschaften gemeinsam mit entsprechenden theoretischen Berechnungen gebracht, s. beispielsweise [1 bis 5]. Auch für kubische Modifikation wurden diesbezügliche Fortschritte erzielt [6 bis 8]. Die Phasenumwandlung zwischen den hexagonalen Phasen mit Graphitbeziehungsweise Wurtzitstruktur sowie der kubischen Phase, wobei erstere diffusionslos, letztere diffusionskontrolliert erfolgt, ist gleichfalls in mehreren zusammenfassenden Arbeiten beschrieben, beispielsweise in [9 bis 19]. Dabei wird klar, daß die Wurtzitphase eine metastabile Form ist.

Die ausgezeichneten Isolationseigenschaften von (reinem) BN gemeinsam mit der (vor allem bei hohen Temperaturen) hohen thermischen Leitfähigkeit sowie der geringere Verlustwinkel auch bei höchsten Temperaturen machen heißgepreßtes (gesintertes) hexagonales BN zu einem keramischen Material von hervorragenden Eigenschaften für die Elektrotechnik, s. beispielsweise [20 bis 28]. Die Verträglichkeit mit anderen keramischen Materialien (Oxiden, Nitriden, Boriden) führt zu einer Vielfalt von Mischphasen mit BN, s. beispielsweise [29]. Von den kerntechnischen Anwendungen sei hier nur der Nachweis thermischer Neutronen aus der Strom-Spannungskurve von BN genannt [34].

Boron-Nitrogen

Während hexagonales BN als Gleitmittel bei höheren Temperaturen verwendet wird, beispielsweise [35 bis 37], finden die dichten Modifikationen umfangreiche Anwendung als Schleifmittel in metallischer, keramischer oder Kunstharzbindung, wobei die inerten BN-Phasen wegen ihrer im Vergleich zum Diamanten geringen Affinität zu Eisen bei höheren Temperaturen trotz ihrer geringeren Härte hohe Standzeiten der Werkzeuge bei der Stahlbearbeitung zeigen, beispielsweise [38 bis 52].

Durch Herstellung von Mischphasen mit anderen Elementen oder Verbindungen, beispielsweise mit elektrisch leitenden Metallboriden wie TiB_2 , ergeben sich bei der pulvermetallurgischen Verarbeitung keramische Materialien mit mäßiger Leitfähigkeit bei ausgezeichneter Benetzbarkeit und chemischer Beständigkeit gegenüber geschmolzenem Aluminium [53], zu dessen Verdampfung im Vakuum sie deshalb Verwendung finden.

Literatur zu 4.1.1.1:

- [1] A. Katzir, J. T. Suss, A. Zunger, A. Halperin (Phys. Rev. B [3] **11** [1975] 2370/1). — [2] A. Zunger, A. Katzir (Phys. Rev. B [3] **11** [1975] 2378/90). — [3] A. Zunger, A. Katzir, A. Halperin (Phys. Rev. B [3] **13** [1976] 5560/73). — [4] D. Geist (Boron Refract. Borides [1977] 65/77). — [5] Chr. Beyreuther, R. Hierl, G. Wiech (Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **79** [1975] 1081/5).
- [6] R. M. Chrenko (Solid State Commun. **14** [1974] 511/5). — [7] I. S. Bam, U. M. Davidenko, V. G. Sidorov, L. I. Fel'dgin, M. D. Shagalov, Yu. K. Shalabutov (Soviet Phys.-Semicond. **10** [1973] 331/2). — [8] A. Halperin, A. Katzir (J. Phys. Chem. Solids **36** [1975] 89/93). — [9] F. R. Corrigan, F. P. Bundy (J. Chem. Phys. **63** [1975] 3812/20). — [10] I. N. Frantsevich, A. N. Pilyankevich, A. V. Kurdyumov (Visn. Akad. Nauk Ukr.RSR **1975** Nr. 1, S. 8/18).
- [11] T. Soma, A. Sawaoka, S. Saito (Proc. 4th Intern. Conf. High Pressure, Kyoto 1974 [1975], S. 446/53). — [12] E. Tani, T. Soma, A. Sawaoka, S. Saito (Japan. J. Appl. Phys. **14** [1975] 1605/6). — [13] T. Soma, A. Sawaoka, S. Saito (Mater. Res. Bull. **9** [1974] 755/62). — [14] A. V. Kurdyumov, N. F. Ostrovskaya, A. N. Pilyankevich (Inorg. Materials [USSR] **13** [1977] 1602/4). — [15] T. Soma, E. Tani, A. Sawaoka, S. Saito (Rept. Res. Lab. Eng. Mater. Tokyo Inst. Technol. Nr. 1 [1976] 141/8; C.A. **86** [1977] Nr. 46617).
- [16] F. P. Bundy (High Pressure Technol. **2** [1977] 321/38). — [17] A. V. Kurdyumov, A. N. Pilyankevich, I. N. Frantsevich (Poroshkovaya Met. **13** Nr. 10 [1973] 57/64). — [18] A. Sawaoka, M. Araki (Seramikkusu **10** [1975] 297/303; C.A. **83** [1975] Nr. 102307). — [19] T. Kobayashi, K. Susa, S. Taniguchi (Mater. Res. Bull. **10** [1975] 1231/6). — [20] E. Meckelburg (Silik. J. **14** [1975] 303/4; C.A. **84** [1976] Nr. 49079).
- [21] J. Peysson (Ind. Ceram. Nr. 664 [1973] 517/26). — [22] A. Mocellin (Ann. Chim. [Paris] **15** **1** [1976] 119/29). — [23] V. M. Sleptsov, M. F. Tsurul (Visn. Akad. Nauk Ukr.RSR **1976** Nr. 5, S. 53/61). — [24] S. Murasoto (Kotai Butsuri **6** [1971] 740/3; C.A. **78** [1973] Nr. 139638). — [25] T. Kitsukawa, M. Ishii (Kinzoku **44** Nr. 4 [1974] 52/6; C.A. **81** [1974] Nr. 125939).
- [26] T. Matsuo (Chem. Econ. Eng. Rev. **8** Nr. 1/2 [1976] 29/34). — [27] R. H. Biddulph (Proc. Brit. Ceram. Soc. Nr. 23 [1972] 59/61). — [28] G. V. Samsonov, T. V. Andreeva, T. V. Dubovik (High Temp.-High Pressures **4** [1972] 537/9). — [29] Yu. I. Krylov, V. G. Krysina, T. B. Gorbacheva, N. M. Mikova (Inorg. Materials [USSR] **11** [1975] 1859/62). — [30] J. P. Mathers, T. W. Olzanski, J. E. Battles (J. Electrochem. Soc. **124** [1977] 1149/54).
- [31] S. B. Hyder, T. O. Yep (J. Electrochem. Soc. **123** [1976] 1721/4). — [32] S. Watanabe (Kinzoku **47** Nr. 8 [1977] 58/62; C.A. **87** [1977] Nr. 186574). — [33] H. O. Pierson (J. Compos. Mater. **9** [1975] 228/40; C.A. **83** [1975] Nr. 197229). — [34] K. P. Ananthanarayanan, P. J. Gielisse (Nucl. Instr. Methods **118** [1974] 45/8). — [35] M. Ishii (Junkatsu **19** [1974] 702/4; C.A. **82** [1975] Nr. 158390).
- [36] J. T. Berry (J. Lubric. Technol. **97** [1975] 33/6). — [37] M. Tadashi (Kagaku Kogyo **27** [1976] 1066/73). — [38] M. Okutomi, O. Imanaka (Bull. Japan. Soc. Precis. Eng. **9** [1975] 117/8, 116; C.A. **86** [1977] Nr. 110286). — [39] A. T. Notter, A. M. Balfour (Ind. Diamond Rev. **1977** 414/20; C.A. **88** [1978] Nr. 125216). — [40] F. Grünwald, G. Bösweetter (Feingerätetechnik **22** [1973] 341/6).

[41] H. R. Meyer (Tech. Mitt. Essen **68** [1975] 289/97). — [42] G. Hobohm (Tech. Mitt. Essen **67** [1974] 225/32). — [43] V. I. Trefilov, I. N. Frantsevich, A. N. Pilyankevich, G. G. Kapyuk, M. S. Pivovarov, A. V. Bochko, V. P. Baraban, Yu. B. Goryachkin, V. Fedseev, N. I. Nepoputshev, A. I. Golenko, G. B. Vinogradova, V. Yu. Povolotskii, A. E. Pesinkov, Yu. I. Litvitschko (Sin. Almazy **6** Nr. 6 [1974] 24/8). — [44] M. Wakatsuki (Oyo Butsuri **42** [1973] 1226/9; C.A. **80** [1974] Nr. 127598). — [45] National Inst. for Research in Inorgan. Materials (Mu'i Zaiken Nyusu **36** [1975] 1/2; C.A. **87** [1977] Nr. 160905).

[46] M. I. Koleva, N. M. Ivenson, N. N. Bozhenok, N. N. Gontar (Sinteticheskie Sverkhverdye Materialy, Proizvosto i Primenenie v Narodn Klozayistve, Bibliograficheskii Ukazatel Otechestvennov ilnostrannoi Literaturny za 1975 God Nr. 1 [1976] 112 S.; C.A. **87** [1977] Nr. 205485). — [47] A. Hara (Taehan Kumsok Hakhoe Chi **15** [1977] 219/32; C.A. **88** [1978] Nr. 40492). — [48] J. Voronko (Gep **28** [1976] 1/12; C.A. **85** [1976] Nr. 97380). — [49] V. Kalousek (Strojirenstvi **26** [1976] 184/8). — [50] R. Kopecki (Strojirenstvi **26** [1976] 239/47).

[51] Tson Jung Yang (Hua Hsueh Tung Pao **1976** 252/4; C.A. **86** [1977] Nr. 75272). — [52] O. Fukunaga (Kinzoku **43** Nr. 5 [1973] 31/3; C.A. **79** [1973] Nr. 55455). — [53] R. Thompson (J. Less-Common Metals **47** [1976] 279/82).

4.1.1.2 Bildung und Darstellung von (polymerem) Bornitrid

4.1.1.2.1 Hexagonales Bornitrid

Zur Darstellung von hexagonalem Bornitrid eignet sich eine Vielzahl von Verfahren, von denen die Nitridierung von elementarem Bor mehr wissenschaftliches als technisches Interesse besitzt. Die Reaktion läuft bei Temperaturen zwischen 1500 und 3000 K ab [1, 2], wobei BN bei Temperaturen von über 2200 K bereits einen Dissoziationsdruck von einigen mbar N_2 besitzt, so daß ab 2000 K am besten unter Drücken von 10 mbar gearbeitet wird. Bei 4800 K ist die feste BN-Phase nur unter einem Druck von 10000 bar stabil [1]. Eine weitere Möglichkeit der Darstellung ist die Reaktion von Bor mit Stickstoff unter Einwirkung elektrischer Entladungen [3]. Die Kinetik der Nitridierung von elementarem Bor ist im Bereich von 1479 bis 1823 K untersucht worden [4], wobei sich zeigte, daß die Reaktion bezüglich der Borkonzentration etwa nach 1. Ordnung verläuft, mit amorphem α -Bor topochemisch nach $\alpha\text{-B} + N \rightarrow BN$ erfolgt, während ausgehend von β -Bor die Reaktion in zwei Stufen abläuft, wobei die erste Stufe $6\beta\text{-B} + N \rightarrow B_6N$ nach einem Phasendiffusionsmechanismus, die zweite $B_6N + 5N \rightarrow 6BN$ topochemisch erfolgt; vgl. auch [5].

Eine weitere prinzipielle Synthesemöglichkeit umfaßt Reaktionen von Borwasserstoffen mit Ammoniak, Hydrazin oder elementarem Stickstoff [1, 6], aber auch die thermische Zersetzung von Borazin ($-\text{BH}-\text{NH}-$)₃ [7]. Diese Synthesen sind von den Ausgangsstoffen her sehr aufwendig und finden nur in Spezialfällen (chemical vapor deposition) Anwendung. Berechnungen von [1] zeigen, daß die günstigste Temperatur für die BN-Synthese bei 2000 K und knapp darüber liegt.

Metallhaltige Systeme sind für technische Methoden sehr wichtig. Meist wird hier von der Nitridierung borreicher Metallboride ausgegangen. Beispielsweise kann so aus CaB_6 mit N_2 bei 1800°C (3 Stunden) BN in hoher Ausbeute erhalten werden [8].

Bei Verfahren unter Einsatz halogenhaltiger Ausgangsverbindungen wird von BCl_3 und NH_3 oder eventuell von BCl_3 , N_2 und H_2 ausgegangen, wobei die Reaktion bei unter 1500 K exotherm verläuft und im allgemeinen ein sehr reines Produkt liefert [1]. Bei Umsetzungen in einem N-Plasma soll die optimale Reaktionstemperatur über 2000 K liegen [9]. Bei zu schneller BCl_3 -Zugabe zum Plasma kann es zur Abscheidung von elementarem Bor kommen [10]. Die Abscheidung in einer Quarzapparatur mit Hochfrequenzenergetisierung zeigt ein Maximum bei Drücken zwischen 150 und 200 Torr. Das BN wird glasig abgeschieden, wobei die Schichtdicke linear mit der Reaktionsgeschwindigkeit wächst und nach drei Stunden 3 mm beträgt. Die so abgeschiedene isotrope Schicht hat eine Dichte von 1.45 bis 1.55 g/cm³ [29].

In sauerstoffhaltigen Systemen kommt B_2O_3 mit H_2 und N_2 als Reduktions- bzw. Nitridierungsmittel zum Einsatz. Bei Normaldruck ist ein großer Überschuß an H_2 erforderlich. Der Energieaufwand ist beträchtlich, am günstigsten sind die Ergebnisse bei 1700 K (mit H:B=30:1) bis 1880 K (mit

Boron-Nitrogen

H:B = 300:1) [1]. Bei der technisch wichtigen Umsetzung von Boraten geht man von Boraten mit hohem Borgehalt (beispielsweise $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5 \text{B}_2\text{O}_3$) aus und setzt bei 1000°C im NH_3 -Strom um [11, 12], wobei BN in hoher Ausbeute entsteht. Bei der Verdampfung von geschmolzenem, anhydriertem B_2O_3 in einem Lichtbogen entsteht ultrafeines turbostratisches BN [30].

In industriellen Verfahren, die verfahrenstechnisch einfach sind, aber kein sehr reines Bornitrid liefern, geht man auch vielfach von organischen Stickstoffverbindungen aus. Meist wird hierbei H_3BO_3 oder besser B_2O_3 mit $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [13 bis 16] bei über 400 bis 1500°C umgesetzt, wobei vorteilhaft in einer NH_3 -Atmosphäre gearbeitet wird. Als Zwischenstufen der Reaktion werden einerseits $\text{B}(\text{NHCONH}_2)_3$ [15], andererseits $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_{10}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und Biuret angenommen [16]. Ein anderes Verfahren geht von $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_7] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ und Melamin aus, die im N_2 -Strom bei 800°C umgesetzt werden [17]. Letztlich gehört hierher auch die Darstellung von BN durch die thermische Zersetzung von 2,4,6-Triamino-1,3,5-triphenylborazin [18]. Hierbei entsteht nach 4stündigem Erhitzen auf 250°C und Abdestillieren von Anilin ein extrudierbares Polykondensat, das unter vermindertem Druck durch allmähliches Erhitzen auf 1800°C BN (beispielsweise in Fadenform) ergibt.

Pyrolytisches Bornitrid

Für eine Zusammenfassung früherer Resultate s. [19]. Insbesondere wird dort die Herstellung von pyrolytischem BN an heißen Oberflächen durch die Chemical Vapor Deposition (CVD) von B/N/H- und B/N/H/Cl-Systemen besprochen. Neuerdings wird pyrolytisches BN aus dem B/N/H/F-System ($\text{BF}_3 + \text{NH}_3$) durch CVD abgeschieden [20, 21], wobei bei Temperaturen zwischen 1100 und 1200°C und Drücken von 30 bis 1.0 Torr gearbeitet wird. Das so erhaltene BN soll besser kristallisiert sein als die aus anderen Systemen gebildeten Abscheidungen.

Umkristallisation und Reinigung von BN mit Graphitstruktur

Die Vergrößerung von BN-Kristallen kann einerseits durch Erhitzen von Gemischen von BN mit Li_3N auf Temperaturen zwischen 1100 und 1550°C bei erhöhtem Druck (bis 40 kbar) und anschließendes Auswaschen von Li_3N mit Wasser erzielt werden [22, 23]. Eine Rekristallisation ist aber auch in Boratschmelzen (beispielsweise $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3$ oder $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$) bei 1300°C unter N_2 möglich [24 bis 27]. Eine Reinigung soll durch Schmelzen mit Alkalimetalloxiden, -hydroxiden oder -carbonaten bei 1300 bis 1500°C erreicht werden [28]. Dies dürfte mit starken Verlusten an BN verbunden sein, das mit diesen Verbindungen unter Bildung von B_2O_3 und Ammoniak reagiert.

Literatur zu 4.1.1.2.1:

- [1] Yu. I. Krasnokutskii, S. N. Ganz, V. D. Parkhomenko (J. Appl. Chem. USSR **49** [1976] 307/10). — [2] I. P. Borovinskaya, A. G. Merzhanov (Metalloterm. Protsessy Khim. Met. Mater. Konf., Novosibirsk 1971, S. 58/65; C.A. **80** [1974] Nr. 66231). — [3] K. Inoue (Japan. Kokai 73-84084 [1973]; C.A. **80** [1974] Nr. 85301). — [4] J. B. Condon, C. E. Holcombe, D. H. Johnson, L. M. Steckel (Inorg. Chem. **15** [1976] 2173/9). — [5] I. G. Chernysh (Tekhnol. Poluch. Nov. Mater. 1972 211/7).
- [6] S. Yamazaki, S. Katsufusa, K. Nagano (Japan. Kokai 75-23400 [1975]; C.A. **84** [1976] Nr. 98546). — [7] K. Bienert, W. Lang, H. Weidner (U.S.P. 3711594 [1973]; C.A. **78** [1973] Nr. 86675). — [8] K. Schwetz, G. Vogt, A. Lipp (Deut. Offenlegungsschrift 2461821 [1976]; C.A. **85** [1976] Nr. 145334). — [9] S. Yu. Sharivker, M. I. Olievskii, G. K. Makarenko, T. Ya. Kosolapova (Nizkotemp. Plazma Tekhnol. Neorgan. Veshchestv Tr. 2nd Vses. Semin., Novosibirsk 1970 [1971], S. 21/4; C.A. **81** [1974] Nr. 123709). — [10] V. N. Toitskii, B. M. Grebtsov, M. I. Aiwazov (Vopr. Khim. Khim. Tekhnol. Nr. 35 [1974] 29/31; C.A. **83** [1975] Nr. 134322).
- [11] S. Nakamura (Japan. Kokai 73-05689 [1973]; C.A. **79** [1973] Nr. 55548). — [12] V. Aleixandre Ferrandis, J. M. Fernandez Navarro, J. L. Oteo Mazo (Span.P. 373996 [1972]; C.A. **78** [1973] Nr. 161607). — [13] I. Chernysh, V. M. Sleptsov, M. F. Tsurul, O. P. Kulik (Poroshkovaya Met. **13** Nr. 5 [1973] 47/50; C.A. **79** [1973] Nr. 55493). — [14] T. S. Bartnitskaya, A. F. Alekseev (V Sb. Issledovanie Nitridov; Ref. Zh. Khim. 1976 Nr. 6 V 11). — [15] S. Ozaki, T. Takahashi, Y. Kamiyama (Japan. Kokai 73-78100 [1973]; C.A. **80** [1974] Nr. 72543).