

bonds (2.56 and 2.63 Å) to form an almost perfect square (angles 89 and 91°). The arrangement is also required by symmetry to be perfectly planar.

The bonding situation in the present compound in no way resembles that in $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ or in $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ so a detailed comparison would be of little relevance.

The perchlorate ions

The structure contains two independent perchlorate ions bonded to the water chains by hydrogen bonds with lengths between 2.75 and 2.88 Å. No other O...O distance is shorter than 2.96 Å.

The mean values of the uncorrected Cl-O distances in the two ClO_4^- ions are 1.435 (2) and 1.439 (2) Å. These are in good agreement with the results from $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Olovsson, 1968), $\text{HClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Almlöf, 1971), and $\text{N}_2\text{H}_5\text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (Liminga, 1967b), where the mean values of the uncorrected distances are 1.438 (3), 1.437 (2) and 1.431 (2) Å.

The eight independent Cl-O distances show significant differences although none is sufficiently serious to challenge the assumption that the protons of HClO_4 have been transferred to water molecules. In $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{HClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, it is found that the Cl-O distances are correlated with the hydrogen-bond coordination around the perchlorate oxygen atoms. Oxygen atoms accepting two hydrogen bonds have the longest Cl-O distance in both cases, followed by those accepting one hydrogen bond. No such conclusions can be drawn in the present case, however, since the oxygen atom with the shortest Cl-O distance [O(11), 1.414 (4) Å], apparently accepts a hydrogen bond.

The authors are greatly indebted to Mr H. Karlsson for his skilled assistance in the preparation of the crystals and in the X-ray work.

This work has been supported by grants from the Swedish Natural Science Research Council and the Malmfonden-Swedish Foundation for Scientific Research and Industrial Development, which are hereby gratefully acknowledged.

References

- ALMLÖF, J. (1971). *Acta Cryst.* To be published.
International Tables for X-ray Crystallography (1952). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 KJÄLLMAN, T. & OLOVSSON, I. (1971). To be published.
 LEE, F. S. & CARPENTER, G. B. (1959). *J. Phys. Chem.* **63**, 279.
 LIMINGA, R. (1967a). *Acta Chem. Scand.* **21**, 1206.
 LIMINGA, R. (1967b). *Acta Chem. Scand.* **21**, 1217.
 LUNDGREN, J.-O. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1893.
 LUNDGREN, J.-O. & OLOVSSON, I. (1967a). *Acta Cryst.* **23**, 966.
 LUNDGREN, J.-O. & OLOVSSON, I. (1967b). *Acta Cryst.* **23**, 971.
 LUNDGREN, J.-O. & OLOVSSON, I. (1968). *J. Chem. Phys.* **49**, 1068.
 MASCHERPA, G. (1965). *Rev. Chim. Min.* **2**, 379.
 NORDMAN, G. E. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 18.
 OLOVSSON, I. (1960). *Ark. Kemi*, **16**, 437.
 OLOVSSON, I. (1968). *J. Chem. Phys.* **49**, 1063.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.
 TAESLER, I. & OLOVSSON, I. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 299.
 TAESLER, I. & OLOVSSON, I. (1969). *J. Chem. Phys.* **51**, 4213.
 WILLIAMS, J. M. & PETERSON, S. W. (1969a). *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 776.
 WILLIAMS, J. M. & PETERSON, S. W. (1969b). *Acta Cryst.* **A25**, S113.
 YOON, Y. K. & CARPENTER, G. B. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 17.

Acta Cryst. (1971). **B27**, 904

Die Kristallstruktur von $\alpha\text{-Li}_3\text{BO}_3$

VON FRANK STEWNER

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität, Giessen, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 1. April 1970)

$\alpha\text{-Li}_3\text{BO}_3$ is monoclinic, space group $P2_1/c$ with four molecules in a unit cell of dimensions $a=3.265$, $b=9.180$, $c=8.316$ Å, $\beta=101.05^\circ$. The structure was solved by conventional Patterson and electron-density synthesis. Least-squares refinement on three-dimensional data yielded a residual $R=5.7\%$. The results reveal an unusual type of framework containing 'single' BO_3 triangles [$d(\text{B-O})=1.376$ Å]. The lithium atoms, linking the BO_3 groups, show a very distorted tetrahedral coordination by oxygen [$d(\text{Li-O})=1.99$ Å]; two of the lithium atoms have a fifth oxygen at 2.5 Å. The structure contains large holes and $(\text{Li-O})_3$ rings.

Einleitung

Mehrere Alkalimetallborate sind bereits an Einkristallen untersucht worden, bislang sind jedoch die

Strukturen von 'kationenreichen' (Hoppe, 1967) Boraten unbekannt. Dargestellt wurde bisher von Zintl & Morawietz (1938) Na_3BO_3 sowie von Rollett & Bouaziz (1955) Li_3BO_3 , das nach Lehmann & Wöckel

(1960) in zwei Modifikationen vorkommen soll ($T_{Umw} = 690^\circ\text{C}$), ausserdem existiert nach Rollett & Bouaziz (1955) wohl noch $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$. Im Anschluss an Untersuchungen von Stewner & Hoppe (1968, 1970a, b, 1971) an den 'kationenreichen' ternären Oxiden Li_3InO_3 , $\text{Li}_{31}\text{In}_{11}\text{O}_{32}$ und ' $\text{Li}_7\text{In}_3\text{O}_8$ ' sowie α - und β - Li_5GaO_4 bzw. Li_5AlO_4 erschien es sinnvoll, diese Untersuchungen auch auf die Lithiumborate auszudehnen. Hier interessierte einmal die Frage, ob Li_5BO_4 mit 'isolierten' BO_4 -Gruppen existiert. Zum anderen erschien es interessant, die für Li_3BO_3 zu vermutenden BO_3 -Gruppen nachzuweisen, die für die Schmelze von Li_3BO_3 bereits von Bues, Förster & Schmitt (1966) spektroskopisch aufgezeigt wurden.

Experimentelles

Zur Darstellung der Proben wurden innige Gemenge von Li_2O und B_2O_3 [0,5 h, 500°C , Korundscheffchen; danach 160 h im abgeschlossenen System nach Hoppe & Röhrborn (1964), 700°C] getempert. Die grössten Einkristalle von α - Li_3BO_3 konnten aus Proben mit einem eingewogenen Li:B-Verhältnis von 5:1 isoliert werden, sie waren etwa 0,1 mm im Durchmesser gross und wiesen keinen regelmässigen Habitus auf. In einigen Fällen (Li:B-Verhältnis ca. 3:1) konnten die bereits von Rollett & Bouaziz (1955) beschriebenen Nadeln erhalten werden, deren Röntgenaufnahmen ihre Identität mit α - Li_3BO_3 nachwiesen. Die Kristalle sind glasklar, farblos und relativ unempfindlich gegen Luftfeuchtigkeit.

Abmessungen der Elementarzelle, Raumgruppe

Drehkristall-, Weissenberg- und Precessionsaufnahmen zeigen, dass α - Li_3BO_3 monoklin mit

$$a = 3,265 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

$$b = 9,180 \pm 0,003$$

$$c = 8,316 \pm 0,003$$

$$\beta = 101,05 \pm 0,02^\circ$$

(Guinier-Aufnahme, $\text{Cu-K}\alpha_1$, $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$)

kristallisiert, sich also aus den Komponenten $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ unter Volumenvergrösserung ($35,92 \text{ cm}^3 \rightarrow 36,85 \text{ cm}^3$) um 2,6% bildet. Geht man dagegen von LiBO_2 (Zachariasen, 1964) aus, so verringert sich das Volumen geringfügig ($37,25 \rightarrow 36,85 \text{ cm}^3$). Die berechnete Dichte beträgt $2,161 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Die Auslöschungen ($h0l$ nur mit $l=2n$ und $0k0$ nur mit $k=2n$) sind charakteristisch für die Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14).

Strukturaufklärung

Da für die Intensitätsmessung ein nahezu kugelig, kleiner Einkristall verwendet wurde, wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet. Die Intensitätsdaten für Reflexe hkl mit $k=0-3$ (integrierte Weissenberg-aufnahmen), $0kl$ und $hk0$ (integrierte Precessionsaufnahmen; immer $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung) wurden photo-

metrisch vermessen, im Falle sehr schwacher Reflexe geschätzt und angeglichen.

Nach der Deutung der Pattersonprojektionen nach [100] bezüglich der Sauerstoffteilchen ergab die entsprechende, völlig aufgelöste Fouriersynthese die y, z -Parameter aller Teilchen. Die x -Parameter konnten schliesslich aus der dreidimensionalen Pattersonsynthese erhalten werden.

Alle Teilchen liegen dann auch auf der allgemeinen Punktlage

$$4(c) \pm (x, y, z; x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z).$$

Die Least-Squares-Verfeinerungen mit einem Programm von Kubcik, Fischer & Stewner (1968) wurden mit den f -Werten für Li^+ , B^{3+} und O^{2-} durchgeführt, die den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) und Sagel (1958) entnommen wurden, wobei nur mit isotropen Temperaturfaktoren gerechnet

Tabelle 1. Lageparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren

	x	y	z	B
Li(1)	4934 (21)	2330 (12)	175 (10)	0,9 (2) \AA^2
Li(2)	2710 (25)	4771 (11)	1130 (10)	0,9 (2)
Li(3)	-932 (25)	4288 (11)	3669 (9)	0,9 (2)
B	1980 (11)	1859 (7)	2540 (5)	0,2 (1)
O(1)	256 (8)	1388 (4)	996 (3)	0,5 (1)
O(2)	2245 (9)	936 (4)	3862 (4)	0,5 (1)
O(3)	3612 (9)	3249 (4)	2782 (3)	0,5 (1)

In Klammern die Standardabweichungen.

Tabelle 2. Beobachtete Strukturformfaktoren F_o und berechnete Strukturformfaktoren F_c

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	
0	2	0	152	-132	0	8	1	98	92	1	1	-1	176	197*	0	2	2	146	128	
1	0	0	134	125	0	2	7	156	147	1	1	0	342	-396*	1	2	-1	297	308*	
1	1	0	207	-396*	0	6	5	69	179	1	1	-2	244	328*	1	2	0	136	133	
1	2	0	138	119	0	8	2	184	187	1	1	1	107	114	1	2	-2	22	29	
0	0	4	298	-350	0	7	4	79	-76	1	1	-3	107	114	1	2	1	116	-106	
0	0	3	151	-132	0	6	1	155	-154	1	1	2	92	10	0	3	392	-409*		
1	4	0	114	-226	0	3	7	99	98	0	1	4	186	-205	1	2	2	38	-40	
2	0	0	69	-59	0	7	5	107	-101	1	1	-4	71	-62	0	2	4	288	-324*	
1	5	0	98	88	0	8	2	127	280	1	1	1	159	-171	1	2	1	103	-113	
2	1	0	59	57	0	6	6	122	-127	2	1	-1	288	369*	0	2	5	29	29	
0	0	5	104	-108	0	9	1	38	-41	2	1	-2	96	90	2	2	0	109	-108	
1	7	0	85	-83	0	8	4	124	-125	2	1	0	58	57	1	2	-5	99	-101	
0	8	0	108	132	0	2	213	228	1	1	1	108	-109	1	2	1	116	113		
3	0	0	39	37	0	3	8	51	50	1	1	4	47	-43	2	2	-3	37	-41	
2	7	0	83	80	0	9	3	7	60	2	1	-3	76	-73	0	2	3	107	107	
3	3	0	136	137	0	7	3	153	150	2	1	-8	47	47	2	2	-4	121	122	
1	9	0	84	87	0	6	7	98	-97	2	1	-4	139	153	2	2	2	89	-86	
3	4	0	78	-77	0	10	0	33	31	2	1	2	205	-234*	0	2	6	23	32	
2	8	0	101	109	0	9	4	47	-44	0	1	0	59	55	1	2	-6	94	91	
3	5	0	97	95	0	10	1	47	-41	1	1	-6	135	145	1	2	5	208	-218	
0	10	0	32	31	0	10	2	94	96	1	1	5	80	-74	2	2	-5	99	99	
3	6	0	109	114	0	7	7	69	-64	2	1	-5	177	-109	2	2	3	117	-122	
4	0	0	79	80	0	1	9	108	-116	2	1	5	124	-118	1	2	-7	36	-33	
2	10	0	125	-139	0	4	9	59	16	1	1	6	121	124	0	2	7	159	167	
0	12	0	87	79	0	11	1	107	-109	0	1	7	65	-59	5	2	-6	71	-65	
3	9	0	72	-77	0	9	6	81	81	3	1	-1	44	41	3	2	-2	59	58	
4	6	0	51	-50	0	5	9	61	62	3	1	-2	158	-159	3	2	-4	195	-192	
0	2	0	143	-125	0	4	9	55	-62	2	1	5	143	-154	3	2	-3	164	142	
0	0	2	165	-141	0	12	0	88	98	3	1	1	67	78	2	2	5	56	56	
0	0	1	152	-111	0	8	8	86	-89	3	1	-8	205	-235	0	2	7	180	192	
0	1	2	46	45	0	12	2	57	-49	3	1	7	86	83	3	2	3	68	-66	
0	0	1	157	120	0	6	6	106	106	3	1	8	68	66	1	2	2	58	58	
0	0	1	232	-232	1	0	6	134	132	3	1	-5	74	-72	3	2	-7	56	-55	
0	3	2	195	145	1	0	-2	31	-33	5	1	2	58	59	5	2	4	64	64	
0	0	3	136	-148	0	0	2	217	227	0	1	1	107	107	0	2	4	64	64	
0	4	0	298	-306	0	4	0	4	164	-182	2	1	0	52	51	1	2	-10	51	51
0	4	1	157	120	0	0	2	212	210	2	1	1	110	-110	2	2	2	90	90	
0	4	2	175	182	2	0	0	65	59	3	1	3	74	-78	3	2	5	108	100	
0	3	3	123	119	2	0	-4	63	-61	4	1	4	79	-77	4	2	-3	70	69	
0	4	3	92	87	2	0	2	64	-61	1	1	1	118	148	1	2	2	146	141	
0	1	4	208	-205	3	0	6	229	-250	2	1	7	92	88	2	2	-10	-101	-111	
1	0	-4	231	-231*	1	0	0	158	-172	0	1	0	110	85	0	2	2	94	94	
0	0	4	102	-113	0	6	4	43	-45	4	1	1	75	75	4	2	-9	94	95	
0	5	1	73	69	2	0	-6	131	136	4	1	1	66	-64	4	2	1	154	-161	
0	5	2	102	102	2	0	4	75	71	2	1	-2	110	92	2	2	-9	146	-141	
0	5	2	125	-127	3	0	-2	84	75	2	1	1	89	86	4	2	-6	97	97	
0	1	5	94	95	3	0	0	38	37	3	1	-9	80	80	4	2	-7	93	93	
0	2	5	276	-318*	3	0	0	135	147	1	1	8	92	77	4	2	-11	67	-63	
0	2	5	29	29	0	0	8	229	250	4	1	2	73	-68	4	2	2	69	-67	
0	2	5	75	71	0	0	2	135	147	1	1	4	42	42	4	2	2	146	-141	
0	4	4	175	179	2	0	-6	100	-147	2	1	-11	53	49	2	2	9	120	119	
0	5	3	31	-34	3	0	0	157	-166	2	1	1	82	88	0	2	-12	50	50	
0	5	3	149	141	0	0	8	45	-42	0	1	7	98	97	0	2	-12	50	50	
0	0	6	2	192	-195	3	0	4	97	-93	3	1	7	88	-84	2	2	-12	45	37
0	5	4	99	102	2	0	4	57	57	2	1	-2	92	86	2	2	-9	97	97	
0	0	6	237	-255	3	0	-8	69	-84	3	1	0	62	60	5	1	0	70	70	
0	1	6	58	55	4	0	-2	172	188	4	1	-9	77	-72	5	2	1	54	58	
0	6	3	189	184	0	0	19	98	95	5	1	-2	94	94	5	2	3	58	-63	
0	2	6	34	32	4	0	0	82	-62	5	1	-4	89	85	2	2	11	67	-71	
0	2	6	34	32	4	0	0	82	-62	5	1	-4	89	85	2	2	11	67	-71	
0	7	2	82	80	2	0	-10	165	97	2	1	-13	95	-96	5	2	2	55	62	
0	3	6	86	-84	3	0	0	57	59	0	1	13	53	-49	4	2	7	105	102	
0	7	2	158	159	0	0	0	128	-128	0	1	12	98	-97	4	2	7	105	102	
0	5	5	53	55	1	0	10	124	96	1	1	-14	64	61	1	2	13	98	88	
0	7	3	59	-55	4	0	4	29	-26	2	1	-4	92	86	0	2	15	76	77	
0	2	7	82	78	0	0	2	98	92	2	1	0	290	-94	1	1	1	71	71	
0	8	5	62</																	

Tabelle 3. Alle interatomaren Abstände bis 4 Å

	Li(1)	Li(2)	Li(3)	B	O(1)	O(2)	O(3)
Li(1)	3,265	2,530	2,499	2,340	1,944	2,032	2,025
	3,265	3,029	2,554	2,390	1,987	3,228	2,441
		3,365	3,303	2,759	3,710	3,488	3,329
		3,668	3,440	3,547	3,852	3,583	3,799
		3,824	3,463		3,956	3,732	3,884
		3,827					
Li(2)		2,359	2,652	2,677	3,121	1,940	1,942
		2,650	2,699	2,809	3,204	1,963	3,470
		3,265		2,947	3,330	1,973	3,772
		3,265		3,307	3,980	3,631	3,826
				3,980	3,990	3,946	
						3,890	
						3,999	
Li(3)			2,542	2,563	1,954	2,561	2,019
			3,265	2,665	1,998	3,241	2,031
			3,265	3,221	3,537	3,820	3,878
			3,990	3,347	3,659		3,947
						3,813	
						3,842	
B							
				3,265	1,369	1,378	1,383
				3,265	3,235	3,427	3,057
					3,433	3,656	3,643
				3,822	3,683	3,768	
				3,895		3,975	
O(1)					3,027	2,383	2,388
					3,265	3,170	3,095
					3,265	3,774	3,121
						3,884	3,326
						3,380	
						3,545	
O(2)						2,910	2,381
						3,122	3,239
						3,265	3,257
						3,265	3,291
						3,506	
O(3)							3,265
							3,265

wurde. Einige Reflexe wiesen erheblich zu kleine F_o -Werte auf, was auf Sekundärextinktion zurückzuführen sein dürfte, sie wurden bei den abschliessenden Verfeinerungen eliminiert (in Tabelle 2 sind diese Reflexe mit einem * versehen). Die abschliessende Verfeinerung ergab einen konventionellen R -Wert von 15,2% für alle Reflexe (525) und 5,7% für die beobachteten Reflexe (330). Die erhaltenen Parameter der Teilchen sind in Tabelle 1 und die beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die zum besseren Verständnis der Struktur nötigen Abstände und Winkel in den verschiedenen Koordinationspolyedern sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. Winkel in verschiedenen Koordinationspolyedern

I. Kation-Sauerstoff-Umgebung

M	Li(1)	Li(2)	Li(3)	B
O(1)-M-O(2)	112,3	95,4	99,9	120,4
O(1)-M-O(3)	104,1	113,5	125,6	120,4

Tabelle 4 (Fort.)

M	Li(1)	Li(2)	Li(3)	B
O(1)-M-O(4)	101,0	112,1	116,6	--
O(2)-M-O(3)	143,4	105,9	101,5	119,2
O(2)-M-O(4)	103,7	114,4	100,8	--
O(3)-M-O(4)	71,9	114,1	107,5	--
Koordinaten ($\times 10^4$)				
O(1)	x	256	7755	-256
	y	(1) 1388	(2) 5936	(1) 6388
	z	996	1138	4004
O(2)	x	10256	2245	256
	y	(1) 1388	(2) 4064	(1) 3612
	z	996	-1138	5996
O(3)	x	2245	-2245	-6388
	y	(2) 4064	(2) 5936	(3) 3249
	z	-1138	1138	2782
O(4)	x	3612	3612	3612
	y	(3) 1751	(3) 3249	(3) 3249
	z	-2218	2782	2782

mittlere Abweichung der Winkel $\pm 0,3 - 0,4^\circ$

II. Sauerstoff-Kationen-Umgebung

O	O(1)	O(2)	O(3)
Li(1)-O-Li(2)	112,3	79,3	149,2
Li(1)-O-Li(3)	78,7	134,8	76,1

Tabelle 4 (Fort.)

O	O(1)	O(2)	O(3)
Li(1)–O–Li(4)	123,9	98,6	78,4
Li(1)–O–B	111,6	84,4	84,5
Li(2)–O–Li(3)	79,7	74,2	85,6
Li(2)–O–Li(4)	113,9	84,7	84,0
Li(2)–O–B	88,9	161,3	124,0
Li(3)–O–Li(4)	80,1	113,5	107,5
Li(3)–O–B	167,1	114,6	140,6
Li(4)–O–B	99,4	105,2	101,5

Koordinaten ($\times 10^4$)

Li(1)	<i>x</i>	–5066	4934	4934
	<i>y</i>	(1) 2330	(1) 2670	(1) 2670
	<i>z</i>	175	5175	5175
Li(2)	<i>x</i>	4934	2710	2710
	<i>y</i>	(1) 2330	(2) 229	(2) 4771
	<i>z</i>	175	6130	1130
Li(3)	<i>x</i>	–932	–2710	9068
	<i>y</i>	(3) 712	(2) –229	(3) 4288
	<i>z</i>	–1331	3870	3669
Li(4)	<i>x</i>	932	7290	–932
	<i>y</i>	(3) 712	(2) –229	(3) 4288
	<i>z</i>	1331	3870	3669

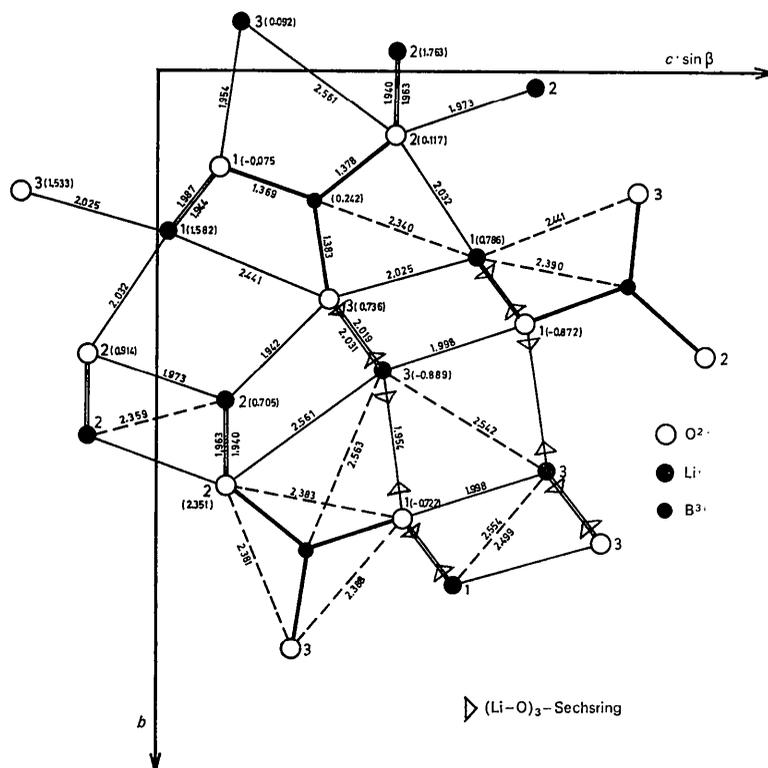
mittlere Abweichung der Winkel $\pm 0,4 - 1,3^\circ$

Die Struktur

Die α -Li₃BO₃-Struktur enthält als wesentliches Bauprinzip isolierte, planare BO₃-Gruppen, welche angenähert in der (100)-Ebene liegen, wie es Fig. 1 zeigt.

Die BO₃-Gruppe spannt ein fast gleichseitiges Dreieck auf und weist die mittleren Abstände B–O = 1,376 und O–O = 2,384 Å auf. Da jedoch, wie weiter unten beschrieben, über einer Kante [O(2)–O(3)] des BO₃-Dreiecks ein Li-Atom liegt, ist der Winkel O(2)–B–O(3) mit 119,2° etwas verkleinert, die entsprechenden B–O-Abstände sind merklich verlängert (1,378 und 1,383 gegenüber 1,369 Å).

Die in dieser Verbindung 'zahlreichen' Li-Atome füllen den Raum zu einem dreidimensionalen Netzwerk auf, indem sie die 'starrten' BO₃-Gruppen verbinden. Dabei können jedoch die Li-Atome hier nicht so elegant angeordnet werden (vgl. weiter unten), wie z.B. bei Li₃InO₃ (Stewner & Hoppe, 1970a), wo sie in einer hexagonal dichtesten Kugelpackung von O²⁻ die Tetraederlücken des CdJ₂-Typs sinnvoll auffüllen. Die von den Li-Atomen angestrebte tetraedrische O²⁻-Umgebung ist hier nur mit erheblichen Verzerrungen realisiert; dabei ist die Li(2)–O-Umgebung noch am ehesten 'regulär' (siehe Tabelle 4), wobei alle 4 O²⁻-Nachbarn verschiedenen BO₃-Gruppen angehören. Angenähert liegt dies auch noch bei Li(3) vor, darüber hinaus hat dieses Li-Atom noch einen 5. O²⁻-Nachbarn in 2,561 Å Entfernung, ganz analog wie bei LiBO₂ (Zachariasen, 1964), wo dieser Abstand 2,473 Å beträgt. Während also Li(2) und Li(3) zu erwartende O²⁻-Umgebungen aufweisen, ist Li(1), das über einer Kante der BO₃-Gruppe [O(2)–O(3)] liegt, ausser zu zwei weiteren O²⁻-Teilchen anderer BO₃-Gruppen noch

Fig. 1. Die α -Li₃BO₃-Struktur längs der *a*-Achse gesehen (Zahlenangaben in Å).

mit einem 5. O²⁻-Nachbarn einer bereits verknüpften BO₃-Gruppe in 2,461 Å koordiniert. Ebenso auffällig wie die Li-O-Umgebungen unterscheiden sich die Li-Kation-Umgebungen. Wie aus Tabelle 3 zu ersehen ist, weist Li(2) und Li(3) 8 bzw. 7 Kationennachbarn bis 3 Å auf, wovon 3 bzw. 2 B-Atome sind. Der kürzeste Kation-Kation-Abstand beträgt 2,359 Å [Li(2)-Li(2')]. Li(1) ist dagegen im gleichen Bereich von nur 6 Kationen umgeben, wobei die zwei kürzesten Abstände solche zu B-Atomen sind (2,340 und 2,390 Å). Es ist erstaunlich, dass der erstgenannte der kürzeste Kation-Kation-Abstand überhaupt ist.

Eine weitere Eigenart dieser Struktur sind die Hohlräume, die in der Mitte der Elementarzelle und um $\frac{1}{2}, 0, 0$ durch je zwei annähernd in Richtung der *c*-Achse übereinanderliegende (Li-O)₃-Sechsringe in Sesselform gebildet werden. Diese Ringe bauen sich aus -O(3)-Li(3)-O(1)-Li(1)-O(1)-Li(3)- auf, wobei der zweite Ring über das Inversionszentrum in $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ gebildet wird. Die Grösse des Hohlräume wird dadurch angezeigt, dass alle Teilchen zwischen 2,14-2,43 Å vom Mittelpunkt entfernt sind.

Versucht man unter den Voraussetzungen: 1. planare BO₃-Gruppe und 2. tetraedrische LiO₄-Koordination ein ideales Modell einer Li₃BO₃-Struktur zu ersinnen, so ergeben sich erhebliche Schwierigkeiten, die daher rühren, dass im Mittel O²⁻ von 5 Kationen umgeben sein muss. Der aufgefundenen α -Li₃BO₃-Struktur kommt das in Fig. 2 gezeigte einfache Modell am nächsten, wobei jedoch Li⁺ nicht exakt tetraedrisch von O²⁻ umgeben ist. Dieses Modell basiert auf den B-O- bzw. Li-O-Abständen von 1,376 bzw. 2,00 Å. Die orthorhombische Zelle weist im Vergleich zu α -Li₃BO₃ die folgenden Abmessungen auf:

Modell: $a = 3,266, b = 9,65, c = 7,15$ Å
 α -Li₃BO₃: $a = 3,265, b = 9,180, c \sin \beta = 8,175$ Å.

Dabei ergeben sich die Längen der *b*- und *c*-Achsen aus Fig. 2 und die der *a*-Achse nach der Annahme, dass die in Richtung dieser Achse übereinanderliegenden

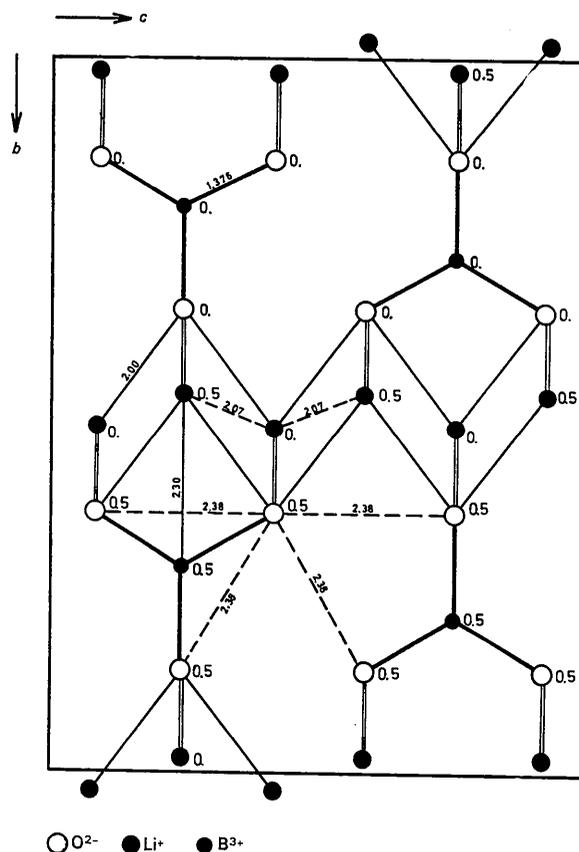


Fig. 2 Idealmodell für die α -Li₃BO₃-Struktur, vgl. Text.

Tabelle 5. MAPLE-Werte in kcal/Mol für B₂O₃, Li₂B₄O₇, LiBO₂, α -Li₃BO₃, Li₂O, D-B₂O₃, D-LiBO₂

	B ₂ O ₃	Li ₂ B ₄ O ₇	LiBO ₂	Li ₃ BO ₃	Li ₂ O	D-B ₂ O ₃	D-LiBO ₂
Li(1)		166,4	183,3	145,4	145,9		162,4
Li(2)				167,2			
Li(3)				161,7			
Li		166,4	183,3	158,1	145,9		162,4
B(1)	1410,4	1435,3	1438,5	1447,9		1473,8*	1491,3*
B(2)	1378,3	1455,6*					
B	1394,3	1445,5	1438,5	1447,9		1473,8	1491,3
O(1)	734,1	728,4	792,3	660,5	542,4	728,4	703,1
O(2)	687,0	731,4	637,5	655,4		782,5	
O(3)	728,0	747,8		659,2			
O(4)		715,4					
O	716,4	732,9	714,9	658,4	542,4	764,4	703,1
MAPLE	4937,8	11245,3	3051,7	3896,8	834,2	5240,9	3060,0
d(Å)†	1,362	1,349	1,330	1,369	2,000	1,373	1,483

* Koordinationszahl 4 gegen Sauerstoff

† Bezugsabstand

BO₃-Gruppen über Li⁺ unter dem Tetraederwinkel verknüpft sind.

Dieses Modell zeigt einige Eigenarten der realen Struktur, so liegen z.B. ebenfalls $\frac{1}{3}$ aller Li⁺ 'über' einer Kante der BO₃-Gruppe; es sind aber sowohl die Li-Li-Abstände mit 2,07 Å (4×) als auch die O-O-Abstände mit 2,38 Å (4×) so kurz, dass es verständlich wird, weshalb die Realstruktur erheblich von diesem Idealmodell abweicht.

Berechnungen des Madelunganteils der Gitterenergie (MAPLE)

Obwohl die BO₃-Gruppe sicherlich einen erheblichen kovalenten Bindungsanteil aufweist, erscheinen Berechnungen des Madelunganteils der Gitterenergie (Hoppe, 1966, 1970) für vergleichende Aussagen über die Strukturen von B₂O₃ (Berger, 1953), Li₂B₄O₇ (Krogh-Moe, 1968), LiBO₂ (Zachariasen, 1964), α-Li₃BO₃ und Li₂O sinnvoll. Es bleiben jedoch die Hochdruckmodifikationen von B₂O₃ (Prewitt & Shannon, 1968) und LiBO₂ (Marezio & Remeika, 1966) in der Diskussion unberücksichtigt, da hier wesentlich andere Koordinationsverhältnisse vorliegen. In der Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Rechnungen mit einem Programm von Roch & v. Schnering (1963) zusammengestellt. [Es ist hier anzumerken, dass der MAPLE-Wert für die von Krogh-Moe (1962) angegebenen Li₂B₄O₇-Strukturdaten mit 10651,0 kcal/Mol erheblich unterhalb von dem in Tabelle 5 angegebenen Wert liegt, was besonders auf Li⁺- und O²⁻-Werte zurückzuführen ist und anzeigt, dass die Überprüfung der Parameter notwendig gewesen ist.]

Würden die Madelunganteile der Gitterenergie allein die Reaktionsenthalpien determinieren, so ergäben sich die folgenden Werte:

- (1) $\frac{1}{2}\text{B}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4}\text{Li}_2\text{O} = \frac{1}{4}\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ $\Delta H_0^0 = -133,9$ kcal/Mol
- (2) $\frac{1}{2}\text{B}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{Li}_2\text{O} = \text{LiBO}_2$ $\Delta H_0^0 = -165,7$ kcal/Mol
- (3) $\frac{1}{2}\text{B}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{Li}_2\text{O} = \alpha\text{-Li}_3\text{BO}_3$ $\Delta H_0^0 = -176,6$ kcal/Mol

Hiernach wäre α-Li₃BO₃ die gegenüber dem Zerfall in die binären Ausgangskomponenten beständigste Verbindung.

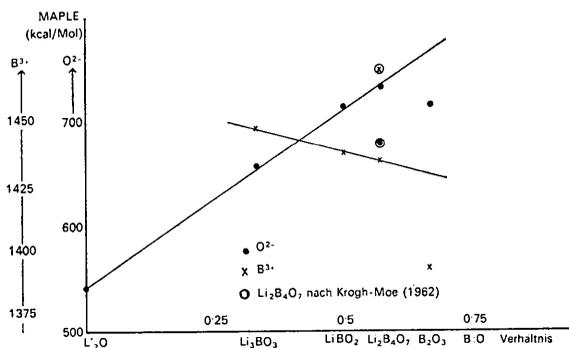


Fig. 3. MAPLE-Werte von B³⁺ und O²⁻ aufgetragen gegen das B/O-Verhältnis.

Da die Struktur von B₂O₃ von Prewitt & Shannon (1968) angezweifelt wird, sind die entsprechenden Werte der Tabelle 5 fraglich, vgl. auch Fig. 3; dies ändert jedoch nichts am Gang obiger ΔH_0^0 -Werte. Die mittleren partiellen MAPLE-Werte für B³⁺ (KZ 3) verhalten sich wie erwartet: sie nehmen ab von B₂O₃ bis α-Li₃BO₃ wie es Fig. 3 zeigt. Beim Vorliegen 'isolierter' BO₃-Gruppen ist der Wert am grössten. Umgekehrt sinken die MAPLE-Werte für O²⁻ von Li₂B₄O₇ nach Li₂O regelmässig, wobei jedoch B₂O₃ herausfällt, wie Fig. 3 zeigt.

Die MAPLE-Werte der Sauerstoffe von α-Li₃BO₃ liegen deutlich über dem Wert des ähnlich gebundenen O(2) von LiBO₂, dies rührt wohl von der grösseren Anzahl Li⁺ in der Umgebung der O²⁻ bei α-Li₃BO₃ her. Aufregend erscheinen die nur geringen Abweichungen der O²⁻-Werte unter sich, obwohl sich die Nachbarschaften deutlich unterscheiden.

Die MAPLE-Werte für Li⁺ geben die weiter oben beschriebenen Unterschiede der Koordination wieder, wobei die Reihenfolge Li(2), Li(3), Li(1) mit abnehmenden partiellen MAPLE-Werten zu erwarten war. Bemerkenswert ist der MAPLE-Wert von Li(1), der mit MAPLE(Li⁺) in Li₂O fast identisch ist, obwohl Li(1) zwei extrem nahen Nachbarte B³⁺ aufweist.

Schlussbemerkung

Die noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen am System Li₂O/LiBO₂ bestätigen die Existenz der von Lehmann & Wöckel (1960) beschriebenen Hochtemperaturphase β-Li₃BO₃, welche nach den an sehr unbeständigen Einkristallen durchgeführten Untersuchungen vermutlich monoklin mit $a=5,22$, $b=9,83$, $c=6,45$ Å und $\beta=107,7^\circ$ kristallisiert. Weiter scheinen bei tieferen Temperaturen zumindest noch zwei Phasen zu existieren: bei Darstellungstemperaturen zwischen 300–350°C wird eine bislang nicht näher identifizierbare Phase erhalten, während nach Tempern (4h, 400°C) neben α-Li₃BO₃-Reflexen starke, kubisch indizierbare Reflexe einer 2. Tieftemperaturmodifikation zu beobachten sind. Diese Phase verschwindet jedoch nach längerem Erhitzen (24h) bei der gleichen Temperatur. Die Gitterkonstante dieser Phase ergibt sich zu $a=6,146$, sodass das Molvolumen 34,96 cm³ ($Z=4$) beträgt.

Die Rechnungen wurden am Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, durchgeführt.

Herrn Professor Dr R. Hoppe danke ich für die grosszügige Unterstützung und die Bereitstellung von Institutsmitteln.

Literatur

- BERGER, S. V. (1953). *Acta Cryst.* **5**, 389.
 BUES, W., FÖRSTER, G. & SCHMITT, R. (1966). *Z. anorg. allg. Chem.* **344**, 148.
 HOPPE, R. (1966). *Angew. Chem.* **78**, 52.

- HOPPE, R. (1967). *The Alkali Metals*. Spec. Publ. No. 22, p. 452. London: The Chemical Society.
- HOPPE, R. (1970). *Angew. Chem.* **82**, 7 und HOPPE, R. (*Madelung Constants as a New Guide to the Structural Chemistry of Solids*) in STACY, M., TATLOW, J. C. & SHARPE, A. G.: *Advances in Fluorine Chemistry*, Vol. VII. London: Butterworths. Im Druck.
- HOPPE, R. & RÖHRBORN, H.-J. (1964). *Z. anorg. allg. Chem.* **329**, 110.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KROGH-MOE, J. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 190.
- KROGH-MOE, J. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 179.
- KUBCIK, V., FISCHER, R. & STEWNER, F. (1968). Unveröffentlicht.
- LEHMANN, H. A. & WÖCKEL, H. (1960). *Z. anorg. allg. Chem.* **304**, 121.
- MAREZIO, M. & REMEIK, J. P. (1966). *J. Chem. Phys.* **44**, 3348.
- PREWITT, C. T. & SHANNON, R. D. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 864.
- ROCH, G. & SCHNERING, H. G. VON (1963). Programm MAPLE zur Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie. Unveröffentlicht.
- ROLLET, A. P. & BOUAZIZ, R. (1955). *Cr. Acad. Sci., Paris* **240**, 2417.
- SAGEL, K. (1958). *Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse*. Berlin: Springer.
- STEWNER, F. & HOPPE, R. (1968). *Naturwissenschaften*, **55**, 297.
- STEWNER, F. & HOPPE, R. (1970a). *Z. anorg. allg. Chem.* **374**, 239.
- STEWNER, F. & HOPPE, R. (1970b). *Z. anorg. allg. Chem.* **376**, 222.
- STEWNER, F. & HOPPE, R. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 616.
- ZACHARIASEN, W. H. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 749.
- ZINTL, E. & MORAWIETZ, W. (1938). *Z. anorg. allg. Chem.* **236**, 372.

Acta Cryst. (1971). **B27**, 910

Ein Verfahren zur Bestimmung der Translationsperiode von Kristallen in deren Schwenkrichtung

VON S. KULPE, J. P. WENZEL UND K. DORNBERGER-SCHIFF

Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof, Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen am 15. Dezember 1969)

A method is described for determining the translational period of a crystal in the direction of its oscillation axis with a higher degree of accuracy than obtainable with a cylindrical film mounted in the conventional way in oscillation or Weissenberg cameras. In the method described, the broadening of the higher layer line reflexions caused in the conventional oscillation photographs with cylindrical camera by the skew incidence of the reflected beams on to the film is avoided. In contrast to the usual methods, a narrow film strip is mounted cylindrically around the crystal with its axis perpendicular to the oscillation (rotation) axis of the crystal. The film strip is made to oscillate around an axis coincident with this oscillation (rotation) axis. Reflected beams corresponding to all reciprocal lattice planes intersecting the Ewald sphere hit the film perpendicularly so that no broadening of the reflexions of higher layer lines occurs. Reflexions corresponding to the same reciprocal plane plot a relatively sharp line on the film. The corresponding ν -values are then determined directly by measuring their distances from the zero layer line. According to our calculations and experiments this method permits the translational period to be determined with a relative accuracy of about 3×10^{-4} .

Einleitung

Das im folgenden beschriebene Verfahren erlaubt es, diejenige Translationsperiode eines Kristalls, die in Richtung der Schwenkachse des Kristalls senkrecht zum Primärstrahl justiert ist, mit höherer Genauigkeit zu messen, als das mit den üblichen Filmanordnungen z.B. bei Schwenk- und Weissenbergkameras mit stationärem Film möglich ist.

Bei den letzteren fällt die Achse des zylindrischen Filmes ZF, Fig. 1, mit der Schwenkachse des Kristalls DK zusammen. Reflexe der nullten und der höheren reziproken Ebenen, die senkrecht zu dieser Translationsrichtung und damit senkrecht zur Filmzylinder-

achse stehen, liegen auf dem in die Ebene abgewickelten Film auf parallelen Geraden. Aus den Abständen a_n dieser Schichtlinien vom Äquator lässt sich über die Beziehungen $\nu = \text{tg}^{-1} a_n / r$ (r = Radius des Filmzylinders) und $t(u, v, w) = n\lambda / \sin \nu_n$ die gesuchte Translationsperiode $t(u, v, w)$ berechnen. Dabei bedeute $[u, v, w]$ die Richtung der Schwenkachse (Rotationsachse) und $90^\circ - \nu$ den halben Öffnungswinkel des Kegels, auf dessen Mantel die reflektierten Strahlen der n -ten Schichtlinie liegen. Je höher der Index n ist, desto schräger fallen die reflektierten Strahlen auf den Film, desto mehr sind dementsprechend die Reflexe verbreitert und desto geringer ist die Genauigkeit, mit der sie sich vermessen lassen. Ausserdem werden bei der-