Fig. 6. DTS, *a,b*-Projektion.

Summe der van-der-Waals-Radien (3,1 Å). H(12) ist als Hydroxylwasserstoff an O(3) gebunden. Der Winkel am Wasserstoff beträgt 158°. Möglicherweise besteht hier eine schwache Wasserstoffbrückenbindung O—H...S, in der O(3) als Donor und S(2) als Akzeptor auftritt.

Die Autoren danken Fr. B. Cornelisen für die Anfertigung der Zeichnungen sowie den Herren Drs Eck

und Adiwidjaja für die Durchführung der Diffraktometermessungen.

Literatur

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- DEPMEIER, W. & JARCHOW, O. H. (1975). B31, 939–944.
- DEPMEIER, W., JARCHOW, O. H., STADLER, P., SINNWELL, V. & PAULSEN, H. (1974). *Carbohydr. Res.* **34**, 219.
- DEWAR, R. B. K. (1970). In *Crystallographic Computing*, herausgegeben von F. R. AHMED, S. R. HALL & C. P. HUBER, S. 63. Copenhagen: Munksgaard.
- ECK, J. (1970). Unveröffentlichte Rechenprogramme.
- FERRIER, W. G. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1023.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794, revised.
- KITAIGORODSKI, A. J. (1961). *Organic Chemical Crystallography*. New York: Consultants Bureau.
- KOPF, J. (1973). Dissertation, Universität Hamburg.
- PAULSEN, H., SINNWELL, V. & STADLER, P. (1972). *Chem. Ber.* **105**, 1978–1988.
- STRAHS, G. (1970). *Advanc. Carbohydr. Chem.* **25**, 53.
- WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318–321.
- WILSON, A. J. C. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 258–261.

Acta Cryst. (1975). B31, 949

Struktur des tetragonalen $(B_{12})_4B_2Ti_{1,3...2,0}$

VON E. AMBERGER UND K. POLBORN

Institut für Anorganische Chemie der Universität, D-8000 München 2, Meiserstrasse 1, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 10. Juni 1974; angenommen am 31. Oktober 1974)

Reduction of gaseous BCl_3 and $TiCl_4$ with H_2 on boron nitride substrate at $1050 \dots 1250^\circ C$ yields twinned tetragonal crystals of the berthollide phase $(B_{12})_4B_2Ti_{1,3...2,0}$. Most of the crystals have twinning angles of $36^\circ 52'$ and have simulated a tetragonal unit cell with $a_z = 19.745$ and $c = 5.072$ Å. However the three-dimensional X-ray analysis at $20 \pm 2^\circ C$ of a crystal $(B_{12})_4B_2Ti_{1,87}$ with a twinning angle of $28.0 \pm 0.2^\circ$ and unequal proportions of the twin components resulted in the structure of the so-called 'I-tetragonal boron' with $a = 8.830$ (9), $c = 5.072$ (12) Å; $V = 395.5$ (1.7) Å³; $\rho_{exp} = 2.645$ (5), $\rho_{calc} = 2.647$ (11) g cm⁻³; space group $P4_2/nmm$; $R = 0.0658$. Forty-eight of the boron atoms are joined together in the form of icosahedra which are arranged in a flat tetrahedron. At its centre – special equivalent position 2(a) – lies a titanium atom, with an environment of a 14-corner polyhedron. The single boron atoms occupy the special equivalent position 2(b) and have a distorted tetrahedral environment with respect to the boron atoms of the icosahedra. Each titanium atom is equally bonded to two single boron atoms (and *vice versa*) thus forming linear chains TiB, ... parallel to the *c* axis of the unit cell.

Einleitung

Hoard, Hughes & Sands (1958) beschrieben erstmals die Struktur des sogenannten I-tetragonalen Bors (α -tetragonales Bor). Spätere Arbeiten von Amberger, Druminski & Dietze (1968), sowie von Ploog & Amberger (1971) zeigten, dass sich diese Struktur nur unter Einbau weniger Fremdatome bildet. Tabelle 1 enthält die bisher dargestellten borreichen Boride mit

dieser durch Fremdatome stabilisierten I-tetragonalen Struktur. Im Verlauf unserer Überlegungen über supraleitende Verbindungen interessierte uns die durch Titanate stabilisierte I-tetragonale Struktur.

Experimentelles

BCl_3 (Halbleiterqualität, 99,99 %) und $TiCl_4$ (99,99 %) wurden in einem langsamen Strom (3 l/Std.) von nach-

gereinigtem H_2 verdampft und bei $1150 \pm 10^\circ C$ (optimale Temperatur) an einem mit röntgenamorphen BN überzogenen Graphitscheibchen als Substrat zerlegt. Die mikro- bis grobkristalline *I*-tetragonale Bor-Titan-Phase $(B_{12})_4B_2Ti_{1,3\dots 2,0}$ schied sich bei Molverhältnissen im Pyrolyse-Gas von $BCl_3:TiCl_4 = 100:1$ bis 10:1 ab. Die grobkristalline Phase enthielt ausschliesslich Kristallzwillinge, woran auch zahlreiche Syntheseexperimente unter verschiedenen Bedingungen nichts änderten. Sehr bevorzugt war der Zwillingswinkel $36^\circ 52'$. So besaßen sechs Kristalle aus vier verschiedenen Pyrolysen einen Zwillingswinkel von $36^\circ 52'$ und nur einer 28° .

Zur Analyse wurden 50-mg-Proben aus der Umgebung der röntgenographisch verwendeten Kristalle mit Na_2O_2 und Na_2CO_3 aufgeschlossen. Titan wurde kolorimetrisch als Peroxodisulfatotitansäure nach Ginsberg (1950), Bor ebenfalls kolorimetrisch als Dianthrimidchelat nach Brewster (1971) bestimmt. Die Dichten wurden mittels Schwebemethode bei $20^\circ C$ gemessen. Tabelle 2 enthält die Daten.

Röntgenaufnahmen

Schwenk-, Drehkristall- und Equiinklinations-Weissenberg-Aufnahmen der Schichten $hk0-hk4$ und $0kl-3kl$ wurden bei $20 \pm 2^\circ C$ von Kristallen mit Zwillingswinkeln von $36^\circ 52'$ und $28 \pm 0,2^\circ$ mit Ni-gelilterter $Cu K\alpha$ -Strahlung hergestellt. Zur Strukturbestimmung wurde der unter $28 \pm 0,2^\circ$ verzwilligte Kristall verwendet. Von jeder Schicht wurden zwei, teilweise auch drei integrierte ($0,6 \times 0,4$ mm) Weissenbergaufnahmen angefertigt und die Intensitäten jeder Schicht auf eine gemeinsame Skala gebracht. Die Intensitäten der Hauptkomponente des Zwillingskristalls wurden mit

einem Einstrahlendensitometer gemessen. Um die Genauigkeit der Intensitätsmessung bei den schwachen Reflexen zu steigern, wurden vier symmetrieabhängige Reflexe und der jeweilige Untergrund vermessen und als Nettointensität der arithmetische Mittelwert verwendet. Nicht beobachtete Reflexe wurden in die Rechnung nicht einbezogen. Die Intensität lag unterhalb, für einige Reflexe in der Nähe der Nachweisgrenze für das Densitometer. Eine Diffraktometermessung war wegen zu langer Zählzeiten nicht möglich. Lorenz- und Polarisationskorrektur wurde ausgeführt. Auf eine Absorptionskorrektur konnte wegen der Kleinheit des untersuchten Kristalls verzichtet werden. Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden durchgeführt bis die Veränderungen der Parameter, der Skalenfaktor, der Lagebesetzungszahlen und der isotropen Temperaturfaktoren weniger als 0,25 der Standardabweichungen betragen. Ein konventioneller *R*-Wert wurde auf der Basis von 146 unabhängigen Reflexen berechnet. Verwendet wurde das Programmsystem von Sheldrick (1972), adaptiert von Öser.

Diskussion und Resultate

I. Erste Untersuchungen an Kristallen der neuen Phase ergaben keinen Hinweis auf eine Zwillingsbildung. Als Auslöschungsbedingung für eine tetragonale Elementarzelle mit $a_z = 19,745 \text{ \AA}$ und $c = 5,072 \text{ \AA}$ wurde gefunden: $hk0$ -Reflexe nur vorhanden für $h+k = 2n$. Dies führte zur Raumgruppe $P4_2/nmm$. Allerdings waren noch wesentlich mehr Reflexe als der Auslöschungsbedingung entsprach ausgelöscht. Die durch die tetragonale Symmetrie verbundenen Reflexe zeigten keine ausserhalb der Fehlergrenze liegende Abweichungen der Intensitäten. Dreidimensionale Fourier-

Tabelle 1. Borreiche Boride mit *I*-tetragonaler Struktur

Borid	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	Raumgruppe	Literatur
' <i>I</i> -tetragonales Bor'	8,75	5,06	$P4_2/nmm$	Hoard, Hughes & Sands (1958)
$B_{12}Be$	8,75	5,06	$P4_2/nmm$	Becher (1960)
$B_{25}Ni$	8,986	5,078	$P4_2/nmm$	Decker & Kasper (1960)
$B_{25}Zn$	9,006	5,06	$P4_2/nmm$	Picon, Pichat & Cueilleon (1964)
$(B_{12})_4Be_{1,6}Al_{2,4}$	8,75	5,06	$P4_2/nmm$	Becher & Neidhard (1968)
$(B_{12})_4B_2C$	8,77	5,07	$P4_2/nmm$	} Amberger & Ploog (1971)
$(B_{12})_4B_2C_2$	8,77	5,07	$P4_2/nmm$	
$(B_{12})_4B_2N_{1\dots 2}$	8,646	5,127	$P\bar{4}2m$	} Amberger & Schmidt (1971)
				} Ploog, Schmidt, Amberger, Will & Kossobutzki (1972)
$(B_{12})_4C_2Al_3$	8,808	5,061	$P\bar{4}2m$	Kunzmann (1973)

Tabelle 2. Analysendaten, Dichten und Zwillingswinkel des *I*-tetragonalen borreichen Borids $(B_{12})_4B_2Ti_{1,30\dots 2,00}$

Borid	Gew.-%		Summe	d^{20} g cm ⁻³	Zwillingswinkel
	$\pm 0,5$ %	$\pm 0,3$ %			
$(B_{12})_4B_2Ti_{1,37}$	gef.	85,4	14,1	$2,645 \pm 0,005$	$28 \pm 0,2^\circ$
	ber.	85,8	14,2		
$(B_{12})_4B_2Ti_{1,30}$	gef.	89,2	10,2	$2,530 \pm 0,005$	mikrokristallin
	ber.	89,7	10,3		
$(B_{12})_4B_2Ti_{2,0}$	gef.	84,5	15,0	$2,675 \pm 0,005$	$36^\circ 52'$
	ber.	85,0	15,0		
			100,0		

synthesen lieferten mit aus Pattersonsynthesen gewonnenen Ti-Parametern bei Verwendung des Datensatzes $hk0-hk3$ (c als Drehachse) ein anderes Bild als bei Verwendung des Datensatzes $0kl-3kl$ (a_z als Drehachse). Nach Vermessung des im folgenden Abschnitt II diskutierten Kristalls mit dem Zwillingwinkel $28 \pm 0,2^\circ$ konnte nachgewiesen werden, dass alle bislang untersuchten Kristalle der neuen Phase in spezieller Weise verzwilligt waren. Es galten folgende Beziehungen: a_1^* und a_2^* , die reziproken Achsen der Zwillingskomponenten (1) und (2), bilden einen Winkel $z = 36^\circ 52'$, $\tan z = 0,75$. a_z , die a -Achse der durch Überlagerung der Zwillingskomponenten vorgetäuschten grossen tetragonalen Zelle, ist um den Faktor $\sqrt{5}$ grösser als die a -Achsen der Zwillingskomponenten. Fig. 1 gibt die Überlagerung der reziproken Gitterebenen $hk0$ der Komponente (1) und (2) an.

II. Erst die Vermessung eines Kristalls mit einem Zwillingwinkel von $28 \pm 0,2^\circ$ führte zur Klärung des oben beschriebenen Überlagerungsphänomens und zur korrekten Indizierung der Weissenbergaufnahmen. Die Zwillinganteile (1) und (2) unterschieden sich deutlich in ihren Intensitäten. An Auslöschungsbedingungen wurden gefunden: $hk0$ -Reflexe nur vor-

handen für $h+k=2n$ und $0kl$ -Reflexe nur vorhanden für $k+l=2n$. Hieraus resultiert die Raumgruppe $P4_2/nm$. Diese Raumgruppe tritt bei den meisten Phasen mit I -tetragonaler Struktur auf (siehe Tabelle 1). Mit NaCl geeichte Weissenbergaufnahmen ergaben für die neue Elementarzelle folgende Dimensionen und geschätzte Abweichungen: $a = 8,830$ (9), $c = 5,072$ (12) Å; $V = 395,5 \pm 1,7$ Å³.

Die zweidimensionale Pattersonsynthese lieferte die x -, y -Parameter der Titanatome. Eine Unterscheidung der Punktlage 2(a) und 2(b) war nicht möglich. Hierauf wurde eine dreidimensionale Fouriersynthese durchgeführt, und zwar mit den Parametern der 48 Ikosaeder-Boratome, wie bei Ploog, Schmidt, Amberger, Will & Kossobutzki (1972) für $B_{50}C_2$ angegeben. Hieraus ergab sich die Lage 2(a) für die Titanatome. Eine Verfeinerung der Parameter der Ikosaeder-Boratome, der Skalenfaktoren und der Lagebesetzungszahl der Titanatome führte zu einem bereits guten Modell. Fixiert man umgekehrt die Titanatome auf die Lage 2(b) und gibt nach und nach die x - und y -Parameter jeder Ikosaeder-Boratom-Lage frei, so haben sich nach einigen Verfeinerungszyklen die Ikosaeder um 36° um ihre 5-zählige Achse gedreht und die ursprüngliche Umgebung der Titanatome ist wiederhergestellt, d.h. Ti auf Lage 2(a). Eine Fixierung der Ikosaeder und eine gleichzeitige Fixierung der Titanatome auf 2(b) führt zu einem starken Anstieg der R -Werts (35,16%). Fouriersynthesen und Differenzfouriersynthesen zeigen Elektronendichte auch auf Lage 2(b). Hier befinden sich die beiden Einzelboratome. Die Differenzfouriersynthese ergab für 2(b) etwa 5,9 Elektronen pro Platz. Die erhöhte Elektronenzahl weist auf einen Elektronenshift vom Titan zum Einzelboratom hin. Boratome in 2(b) allein können die I -tetragonale Struktur nicht stabilisieren (Amberger, Druminski & Dietze, 1968; Ploog & Amberger, 1971). Wie ausgeprägt der stabilisierende Effekt der Titanatome ist, konnte wegen der Ungenauigkeit der Fouriersynthese bei nur 146 unabhängigen Reflexen allerdings nur abgeschätzt werden. Auf den Lagen 4(c) war keine Elektronendichte nachweisbar. Die Verfeinerung aller Parameter, der Lagebesetzungszahl der Titanatome und der isotropen Temperaturfaktoren führte zu einem R -Wert von 6,58% auf der Basis von 146 unabhängigen Reflexen (Tabellen 3, 4 und 5).

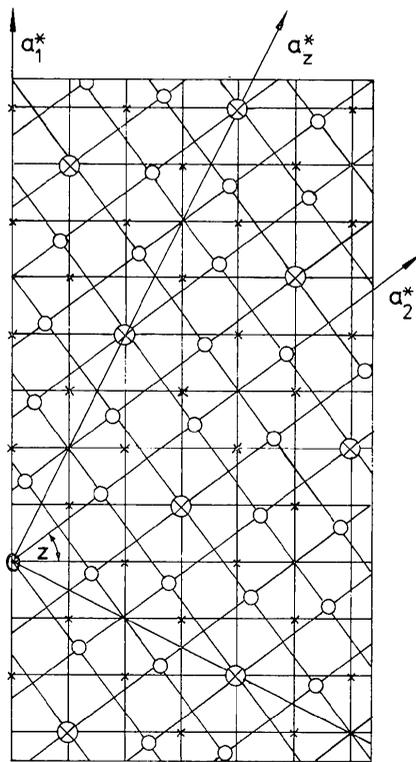


Fig. 1. Überlagerung der reziproken Netzebenen $hk0$ bei Zwillingkristallen mit einem Zwillingwinkel von $36^\circ 52'$ zwischen a_1^* und a_2^* . × Reflexe $hk0$ der Zwillingskomponente (1). ○ Reflexe $hk0$ der Zwillingskomponente (2). Die Graphik verdeutlicht, dass die durch Überlagerung entstandene reziproke Netzebene mit der Achse a_z^* Spiegelebenen nach 90° und 45° hat.

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

h	k	l	FO	BC	h	k	l	FO	BC	h	k	l	FO	BC	h	k	l	FO	BC
1	0	0	100	100	1	0	0	100	100	1	0	0	100	100	1	0	0	100	100
2	0	0	200	200	2	0	0	200	200	2	0	0	200	200	2	0	0	200	200
3	0	0	300	300	3	0	0	300	300	3	0	0	300	300	3	0	0	300	300
4	0	0	400	400	4	0	0	400	400	4	0	0	400	400	4	0	0	400	400
5	0	0	500	500	5	0	0	500	500	5	0	0	500	500	5	0	0	500	500
6	0	0	600	600	6	0	0	600	600	6	0	0	600	600	6	0	0	600	600
7	0	0	700	700	7	0	0	700	700	7	0	0	700	700	7	0	0	700	700
8	0	0	800	800	8	0	0	800	800	8	0	0	800	800	8	0	0	800	800
9	0	0	900	900	9	0	0	900	900	9	0	0	900	900	9	0	0	900	900
10	0	0	1000	1000	10	0	0	1000	1000	10	0	0	1000	1000	10	0	0	1000	1000
11	0	0	1100	1100	11	0	0	1100	1100	11	0	0	1100	1100	11	0	0	1100	1100
12	0	0	1200	1200	12	0	0	1200	1200	12	0	0	1200	1200	12	0	0	1200	1200
13	0	0	1300	1300	13	0	0	1300	1300	13	0	0	1300	1300	13	0	0	1300	1300
14	0	0	1400	1400	14	0	0	1400	1400	14	0	0	1400	1400	14	0	0	1400	1400
15	0	0	1500	1500	15	0	0	1500	1500	15	0	0	1500	1500	15	0	0	1500	1500
16	0	0	1600	1600	16	0	0	1600	1600	16	0	0	1600	1600	16	0	0	1600	1600
17	0	0	1700	1700	17	0	0	1700	1700	17	0	0	1700	1700	17	0	0	1700	1700
18	0	0	1800	1800	18	0	0	1800	1800	18	0	0	1800	1800	18	0	0	1800	1800
19	0	0	1900	1900	19	0	0	1900	1900	19	0	0	1900	1900	19	0	0	1900	1900
20	0	0	2000	2000	20	0	0	2000	2000	20	0	0	2000	2000	20	0	0	2000	2000
21	0	0	2100	2100	21	0	0	2100	2100	21	0	0	2100	2100	21	0	0	2100	2100
22	0	0	2200	2200	22	0	0	2200	2200	22	0	0	2200	2200	22	0	0	2200	2200
23	0	0	2300	2300	23	0	0	2300	2300	23	0	0	2300	2300	23	0	0	2300	2300
24	0	0	2400	2400	24	0	0	2400	2400	24	0	0	2400	2400	24	0	0	2400	2400
25	0	0	2500	2500	25	0	0	2500	2500	25	0	0	2500	2500	25	0	0	2500	2500
26	0	0	2600	2600	26	0	0	2600	2600	26	0	0	2600	2600	26	0	0	2600	2600
27	0	0	2700	2700	27	0	0	2700	2700	27	0	0	2700	2700	27	0	0	2700	2700
28	0	0	2800	2800	28	0	0	2800	2800	28	0	0	2800	2800	28	0	0	2800	2800
29	0	0	2900	2900	29	0	0	2900	2900	29	0	0	2900	2900	29	0	0	2900	2900
30	0	0	3000	3000	30	0	0	3000	3000	30	0	0	3000	3000	30	0	0	3000	3000
31	0	0	3100	3100	31	0	0	3100	3100	31	0	0	3100	3100	31	0	0	3100	3100
32	0	0	3200	3200	32	0	0	3200	3200	32	0	0	3200	3200	32	0	0	3200	3200
33	0	0	3300	3300	33	0	0	3300	3300	33	0	0	3300	3300	33	0	0	3300	3300
34	0	0	3400	3400	34	0	0	3400	3400	34	0	0	3400	3400	34	0	0	3400	3400
35	0	0	3500	3500	35	0	0	3500	3500	35	0	0	3500	3500	35	0	0	3500	3500
36	0	0	3600	3600	36	0	0	3600	3600	36	0	0	3600	3600	36	0	0	3600	3600
37	0	0	3700	3700	37	0	0	3700	3700	37	0	0	3700	3700	37	0	0	3700	3700
38	0	0	3800	3800	38	0	0	3800	3800	38	0	0	3800	3800	38	0	0	3800	3800
39	0	0	3900	3900	39	0	0	3900	3900	39	0	0	3900	3900	39	0	0	3900	3900
40	0	0	4000	4000	40	0	0	4000	4000	40	0	0	4000	4000	40	0	0	4000	4000
41	0	0	4100	4100	41	0	0	4100	4100	41	0	0	4100	4100	41	0	0	4100	4100
42	0	0	4200	4200	42	0	0	4200	4200	42	0	0	4200	4200	42	0	0	4200	4200
43	0	0	4300	4300	43	0	0	4300	4300	43	0	0	4300	4300	43	0	0	4300	4300
44	0	0	4400	4400	44	0	0	4400	4400	44	0	0	4400	4400	44	0	0	4400	4400
45	0	0	4500	4500	45	0	0	4500	4500	45	0	0	4500	4500	45	0	0	4500	4500
46	0	0	4600	4600	46	0	0	4600	4600	46	0	0	4600	4600	46	0	0	4600	4600
47	0	0	4700	4700	47	0	0	4700	4700	47	0	0	4700	4700	47	0	0	4700	4700
48	0	0	4800	4800	48	0	0	4800	4800	48	0	0	4800	4800	48	0	0	4800	4800
49	0	0	4900	4900	49	0	0	4900	4900	49	0	0	4900	4900	49	0	0	4900	4900
50	0	0	5000	5000	50	0	0	5000	5000	50	0	0	5000	5000	50	0	0	5000	5000

Tabelle 4. Endgültige Parameter der Phase $(B_{12})_4B_2Ti_{1,87}$ und Standardabweichung

	x	y	z
Ti	0,0000 (0)	0,0000 (0)	0,0000 (0)
B(1)	0,3276 (7)	0,0858 (7)	0,4131 (15)
B(2)	0,2347 (8)	0,0834 (8)	0,0981 (19)
B(3)	0,1253 (10)	0,1253 (10)	0,3850 (28)
B(4)	0,2433 (8)	0,2433 (8)	0,5866 (29)
B(5)	0,0000 (0)	0,0000 (0)	0,5000 (0)

Tabelle 5. Lagebesetzungszahlen, isotrope Temperaturfaktoren B und Standardabweichung der Phase $(B_{12})_4B_2Ti_{1,87}$

Atom	Lagebesetzungszahl	B
Ti	0,117 (5)	0,55 (18)
B(1)	1,000 (20)	0,60 (20)
B(2)	1,000 (23)	1,26 (23)
B(3)	0,500 (18)	1,87 (42)
B(4)	0,500 (11)	0,95 (29)
B(5)	0,125 (12)	1,65 (46)

Struktur

Die tetragonale Elementarzelle des $(B_{12})_4B_2Ti_{1,87}$ enthält vier verzerrte Ikosaeder in verzerrt tetraedrischer Anordnung (Fig. 2). Die intraikosaedrische B-B-Bindungen schwanken zwischen 1,772 und 1,978 Å (Tabelle 6). Die mittlere intraikosaedrische B-B-Bindungslänge beträgt 1,816 Å. Zum Vergleich: $(B_{12})_4B_2N_2$: 1,801 Å, $(B_{12})_4B_2C_2$: 1,806 Å, Kossobutzki (1973); AlB_{10} : 1,810 Å, Will (1967). Die maximale Abweichung vom Mittelwert, 0,162 Å, tritt zweimal pro Ikosaeder auf. Eine ähnlich grosse Abweichung wurde im YB_{66} beobachtet (Naslain, Etourneau & Kasper, 1971).

Tabelle 6. Die intraikosaedrischen und interikosaedrischen Bor-Bor-Bindungen

Indizierung der Boratome wie in Fig. 2.

Boratome	Bindungslänge (Å)	Häufigkeit
11-13	1,978 (15)	2
10-21	1,772 (12)	4
11-23	1,796 (14)	4
10-31	1,826 (9)	4
10-41	1,808 (12)	4
21-23	1,890 (15)	2
22-31	1,786 (16)	4
23-41	1,805 (13)	4
31-41	1,793 (13)	2
1-1'	1,750 (12)	4
2-2'	1,777 (13)	4
4-4'	1,661 (15)	2

Die Lage 2(a), das Zentrum des aus Ikosaedern gebildeten Tetraeders, besetzt ein Titanatom. Es befindet sich damit im Zentrum eines Polyeders aus insgesamt vierzehn Boratomen. Abstände und wichtige Winkel siehe Tabelle 7. In diesem Polyeder bilden die acht nächsten Nachbarn (20, 22, 27, 26, 29, 28, 25, 24)

einen gewellten Ring, ähnlich dem Cyclooktatetraen-Ring. Beidseits des Rings (in Richtung der 'Ringnormalen') sitzt je ein Einzel-Boratom (50, 51). Sie bilden

Tabelle 7. Beschreibung der Punktlage 2(a), auf der sich die Titanatome befinden, durch Angabe der wichtigsten Abstände und Winkel

Indizierung der Boratome wie in Fig. 2.

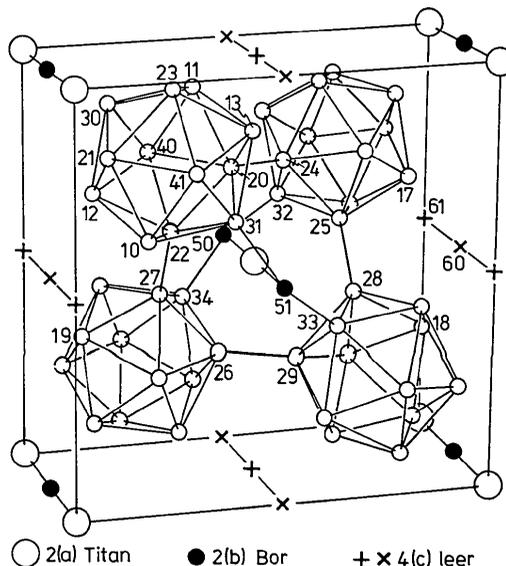
Titan-Bor-Abstände		Häufigkeit
Ti-20	2,255 (7) Å	8
Ti-31	2,502 (13)	4
Ti-50	2,536 (10)	2

Wichtige Winkel, die das Titanatom einschliessen:

		Häufigkeit
20-Ti-22	49,5 (4)°	4
20-Ti-27	92,8 (1)	8
20-Ti-32	84,8 (3)	8
20-Ti-50	77,3 (2)	4
20-Ti-51	102,8 (3)	4
22-Ti-27	46,4 (4)	4
22-Ti-32	115,7 (5)	8
24-Ti-27	123,5 (4)	4
25-Ti-27	154,4 (5)	4
25-Ti-32	43,7 (4)	8
25-Ti-50	102,8 (3)	4
25-Ti-51	77,3 (2)	4
26-Ti-32	112,3 (4)	8
32-Ti-50	38,7 (3)	4
32-Ti-51	141,3 (5)	4

Winkel, die den 'Cyclooktatetraen-ähnlichen Bor-8-Ring' charakterisieren

Ti-24-20	66,8 (4)°	8
Ti-20-22	65,2 (4)	8
22-20-24	125,9 (4)	8

Fig. 2. Elementarzelle des I-tetragonalen $(B_{12})_4B_2Ti_{1,87}$. Die Zahlen (außer '60' und '61') dienen der Indizierung der Boratome. Die erste Ziffer bedeutet: Punktlage, die zweite Ziffer: laufende Nummer des Atoms der durch die erste Ziffer indizierten Punktlage.

mit je zwei weiteren Ikosaeder-Boratomen (32, 34 bzw. 31, 33) zwei um 90° gegeneinander verdrehte Brücken. Die Bor-Titan-Abstände (2,255; 2,502; 2,536 Å) gleichen denen, die Decker & Kasper (1954) im TiB fanden (2,34; 2,36; 2,37; 2,40; 2,54 Å).

Die Einzel-Boratome (50, 51) auf der Punktlage 2(b) haben vier nächste Boratome im Abstand von 1,670 Å und zwei Titanatome im Abstand von 2,536 Å. Die Boratome allein bilden ein verzerrtes Tetraeder. Abstände und Winkel siehe Tabelle 8.

Tabelle 8. Beschreibung der Punktlage 2(b), auf der sich die Einzel-Boratome befinden

Indizierung der Boratome wie in Fig. 2.		
Abstände		Häufigkeit
32-50	1,670 (13) Å	4
Ti-50	2,536 (13)	2
Winkel		
31-50-32	86,0 (4)°	4
31-50-33	137,6 (5)	2

Die Lücken in der Punktlage 4(c) enthalten keine Elektronendichte. Ein in dieser Punktlage angenommenes Boratom hätte vier nächste Bor-Nachbarn (1,756 Å), vier weiter entfernte Bor-Nachbarn (2,505 Å) und zwei noch weiter entfernte Bor-Nachbarn (2,536 Å). Weitere Daten siehe Tabelle 9. Die vier nächsten Nachbarn bilden ein etwas grösseres und stärker verzerrtes Tetraeder, als dasjenige um die tatsächlich besetzte Punktlage 2(b).

Tabelle 9. Beschreibung der leeren Punktlage 4(c)

Indizierung der Boratome wie in Fig. 2.			
Abstände		Winkel	
60-12	1,756 (10) Å	12-60-17	129,0 (7)°
60-22	2,505 (14)	12-60-18	150,9 (8)
60-61	2,536 (10)	12-60-19	59,8 (4)
		22-60-25	146,0 (8)
		22-60-27	41,6 (4)
		22-60-28	157,1 (9)

Abschliessend lässt sich bemerken, dass eine Diffraktometermessung der Intensitäten an einem nicht verzwillingten Einkristall wünschenswert wäre, um die Zahl der beobachteten Reflexe zu erhöhen und damit die Standardabweichungen der *B*-Parameter, Temperaturfaktoren und Lagebesetzungszahlen zu verringern. Zudem könnten Hinweise auf eine stärkere anisotrope Temperaturbewegung der Einzel-Boratome (50, 51) auf 2(b) in Richtung der *c*-Achse überprüft werden. Eine weitere Verbesserung der Analysen könnte die Frage klären, ob parallel zur statistischen

Besetzung der Punktlage 2(a) mit Titan eine ebenfalls nur statistische Besetzung der Punktlage 2(b) mit Bor auftritt, was bedeuten würde, dass jedes Titanatom genau ein Einzelboratom stabilisieren kann. Für $(B_{12})_4B_2Ti_{1,87}$ allerdings ergaben Analyse und Dichtebestimmung die volle Besetzung der 2(b)-Lücken mit Boratomen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Gesellschaft von Freunden und Förderern der Universität München für die grosszügige finanzielle Unterstützung der Arbeit. Dem Consortium für Electrochemische Industrie, München, danken wir für wertvolle Sachspenden.

Literatur

- AMBERGER, E., DRUMINSKI, M. & DIETZE, W. (1968). *J. Less-Common Met.* **14**, 466.
- AMBERGER, E. & PLOOG, K. (1971). *J. Less-Common Met.* **23**, 21-31.
- AMBERGER, E. & SCHMIDT, H. (1971). *Z. Naturforsch.* **26b**, 641-646.
- BECHER, H. J. (1960). *Z. anorg. allgem. Chem.* **306**, 266-272.
- BECHER, H. J. & NEIDHARD, H. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 280-281.
- BREWSTER, D. A. (1971). In FRESENIUS-JANDER, *Handbuch der analytischen Chemie, Teil III, Quantitative Analyse, III. Hauptgruppe*, 2. Aufl., S. 100-101. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag.
- DECKER, B. F. & KASPER, J. S. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 77-80.
- DECKER, B. F. & KASPER, J. S. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 1030-1031.
- GINSBERG, H. (1950). In FRESENIUS-JANDER, *Handbuch der analytischen Chemie, Teil III, Quantitative Analyse, IV. Nebengruppe*, S. 87-89. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag.
- HOARD, J. L., HUGHES, R. E. & SANDS, D. E. (1958). *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 4507-4515.
- KOSSOBUTZKI, K.-H. (1973). Dissertation, Universität Bonn.
- KUNZMANN, P. M. (1973). Thesis, Cornell Univ. *cit.: Diss. Abstr. Int.* 613-B, Order No. 73-18,346.
- NASLAIN, R., ETOURNEAU, J. & KASPER, J. S. (1971). *J. Solid State Chem.* **3**, 101-111.
- PICON, M., PICHAT, P. & CUEILLERON, J. (1964). *C. R. Acad. Sci. Paris.* **258** (24), 5877-5882.
- PLOOG, K. & AMBERGER, E. (1971). *J. Less-Common Met.* **23**, 33-42.
- PLOOG, K., SCHMIDT, H., AMBERGER, E., WILL, G. & KOSOBUTZKI, K.-H. (1972). *J. Less-Common Met.* **29**, 161-169.
- SHELDRIK, G. (1972). *Programmsystem*, adaptiert von H. ÖSER, Technische Universität Darmstadt.
- WILL, G. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 1071-1079.