

Die Kristallstruktur von Wismutborat, BiB_3O_6

VON ROLAND FRÖHLICH*

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstrasse 6, D-5000 Köln 41, Bundesrepublik Deutschland

UND LADISLAV BOHATÝ UND JOSEF LIEBERTZ

Institut für Kristallographie der Universität zu Köln, Zülpicher Strasse 49, D-5000 Köln 1, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 26. August 1983; angenommen am 25. November 1983)

Abstract. $M_r = 337.5$, monoclinic, $C2$, $a = 7.116$ (2), $b = 4.993$ (2), $c = 6.508$ (3) Å, $\beta = 105.62$ (3)°, $V = 222.69$ Å³, $Z = 2$, D_m (pycnometric) = 5.01, $D_x = 5.033$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 39.375$ mm⁻¹, $F(000) = 291.9$, $T = 298$ K. Final $R = 0.033$ for 975 observed reflections. The structure contains sheets formed by BO_3 triangles and BO_4 tetrahedra with a ratio $2\Delta:1T$, thus representing a new type of phylloborate.

Einleitung. Das Wismutborat BiB_3O_6 wurde bei der Untersuchung des Systems $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ von Levin & McDaniel (1962) nachgewiesen. Trotz der Neigung zu glasiger Erstarrung gelang die Herstellung grosser Einkristalle von BiB_3O_6 (bis 35 mm) nach einer besonderen Methode der Züchtung aus hochviskosen Schmelzen (Liebertz, 1983). Raumgruppe und Metrik sind bereits bekannt (Liebertz, 1982). Zum tieferen Verständnis des beobachteten elektrooptischen und elektrostriktiven Verhaltens dieser Kristalle (Bohatý & Liebertz, 1984) erschien die Kenntnis der Kristallstruktur unerlässlich. Hierüber wird im folgenden berichtet.

Experimentelles. Die genaue Bestimmung der Metrik an Hand von 18 Reflexen sowie die Sammlung der Beugungsintensitäten erfolgte an einer Kristallkugel (Radius 0,085 mm) mit einem CAD-4-Vierkreisdiffraktometer [Fa. Enraf-Nonius, Mo $K\alpha$, Monochromator: Graphit (002)]. Alle 975 im ω/θ -Abtast-Mode gesammelten unabhängigen Reflexe sind beobachtet [$I > 1,96\sigma(I)$]. $2\theta_{\max}$ betrug 70°, (h, k, l)-Grenzen: $0 \leq h \leq 11$, $-8 \leq k \leq 8$, $-10 \leq l \leq 10$, die Scanbreite $\Delta\omega = \pm(2,0 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$, Apertur: $4,0(1,5 + 1,0 \text{ tg } \theta)$ mm². Die Messdaten wurden der PL- und einer Absorptionskorrektur unterzogen. Vier Kontrollreflexe nach jeweils 500 Messdaten zeigten

keine Veränderung der Orientierung und Intensität an. Die Lage des Bi-Atoms ist symmetriefixiert. Der Fourier-Synthese konnten sämtliche leichten Atome entnommen werden. Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren und allen Daten führte zu $R = 0,043$ ($R_w = 0,054$); anisotrope Behandlung aller Atome zu $R = 0,033$ ($R_w = 0,040$) [Volle Matrix-Verfeinerung; $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0,00204|F_o|^2$; maximale relative Parameterverschiebung im letzten Zyklus $|\Delta|/\sigma \leq 0,001$]. Die höchsten Maxima einer Differenzfourier-Synthese ($-10,53 \leq \Delta\rho \leq 6,50 \text{ e } \text{Å}^{-3}$) liegen in der Nähe der Bi-Atome. Die Atomformfaktoren und Dispersionskorrekturen für die neutralen Atome Bi, B und O wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) entnommen. Die Datenreduktion und die Absorptionskorrektur wurde mit eigenen Programmen, die Verfeinerung und die Auswertung der Strukturdaten mit dem Programmsystem *SHELX76* (Sheldrick, 1976) auf der Rechenanlage CD Cyber 72/76 der Universität zu Köln durchgeführt.

Diskussion. Tabelle 1 enthält die Atomlagen, Tabelle 2 die daraus hergeleiteten strukturellen Grössen.†

BiB_3O_6 kristallisiert in einer Schichtstruktur, die durch abwechselnde Borat- und Wismutlagen parallel (001) aufgebaut ist. Dabei bilden die Boratgruppen ein zweidimensionales Netz von trigonal und tetraedrisch koordinierten Einheiten BO_3 und BO_4 in einem Verhältnis $2\Delta:1T$ (Fig. 1). BiB_3O_6 stellt somit einen neuen Phylloborat-Typ dar. Die Verknüpfung der Boratgruppen zeigt eine Verwandtschaft zu Boraten Seltener Erden $\text{SE}(\text{B}_3\text{O}_6)$ (SE: La–Tb). Dort liegen jedoch endlose $[\text{B}_3\text{O}_6]_\infty$ -Ketten $(2\Delta + 1T)_\infty$ vor (Ysker & Hoffmann, 1970; Abdullaev, Mamedov & Dzhaferov, 1975, 1981).

† Listen der anisotropen Temperaturfaktoren und der Strukturdaten sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39055: 8 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

* Neue Anschrift: Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe (TH), Kaiserstrasse 12, D-7500 Karlsruhe 1, Bundesrepublik Deutschland.

Fig. 2 zeigt die Anordnung der planaren BO_3 -Gruppen [$\sum_i \varphi_i(\text{O}-\text{B}-\text{O}) = 359,7 (9)^\circ$; mittlerer Abstand $\overline{d(\text{B}-\text{O})} = 1,37 \text{ \AA}$] und der BO_4 -Tetraeder [mittlerer Bindungswinkel $\varphi(\text{O}-\text{B}-\text{O}) = 109,5 (5)^\circ$; mittlerer Abstand $\overline{d(\text{B}-\text{O})} = 1,46 \text{ \AA}$]. Sowohl das leicht verzerrte BO_4 -Tetraeder als auch das stark irreguläre Koordinationspolyeder des zwischen den Boratschichten eingelagerten Wismuts hat die Symmetrie 2. Im Gegensatz zu anderen strukturell bekannten Bi-Boraten ($2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; Hyman & Perloff, 1972; $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; Vegas, Cano & Garcia-Blanco, 1976) besitzt Wismut in BiB_3O_6 eine eindeutige 6er Koordination [$d(\text{Bi}-\text{O})$ zwischen 2,087 (8) und 2,629 (9) \AA], das nächste Sauerstoffatom tritt erst in einem Abstand $d(\text{Bi}-\text{O}) = 3,622 (7) \text{ \AA}$ auf.

Das Diffraktometer CAD-4 konnte durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Professor Dr H.-U. Schuster benutzt werden.

Tabelle 1. Lageparameter und isotrope Temperaturkoeffizienten (Standardabweichungen)

Die über $T = \exp\{-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2\}$ definierten Werte $U(\text{ \AA}^2)$ sind der abschliessenden isotropen Rechnung entnommen worden.

	x	y	z	U
Bi	0	0	0	0,0087 (1)
B(1)	$\frac{1}{2}$	0,209 (3)	$\frac{1}{2}$	0,010 (2)
B(2)	0,252 (2)	0,056 (2)	0,694 (2)	0,011 (2)
O(11)	0,354 (1)	0,041 (1)	0,549 (1)	0,014 (2)
O(12)	0,408 (1)	0,385 (2)	0,316 (1)	0,012 (1)
O(2)	0,292 (1)	0,206 (2)	0,876 (1)	0,017 (2)

Tabelle 2. Interatomare Abstände (\AA) und Bindungswinkel ($^\circ$) (Standardabweichungen)

(a) Koordinationspolyeder [BiO_6]			
$\text{Bi}-\text{O}(2^{\text{I}})$	2,087 (8)	$\text{O}(2^{\text{I}})-\text{Bi}-\text{O}(2^{\text{II}})$	90,6 (5)
$-\text{O}(2^{\text{II}})$	2,087 (8)	$-\text{O}(12^{\text{v}})$	80,3 (3)
$-\text{O}(12^{\text{v}})$	2,389 (7)	$-\text{O}(2^{\text{IV}})$	81,7 (2)
$-\text{O}(12^{\text{VI}})$	2,389 (7)	$\text{O}(12^{\text{v}})-\text{Bi}-\text{O}(2^{\text{IV}})$	53,7 (2)
$-\text{O}(2^{\text{III}})$	2,629 (9)	$-\text{O}(2^{\text{II}})$	80,3 (3)
$-\text{O}(2^{\text{IV}})$	2,629 (9)	$-\text{O}(12^{\text{VI}})$	152,3 (4)
		$\text{O}(2^{\text{IV}})-\text{Bi}-\text{O}(2^{\text{III}})$	133,9 (4)
(b) Boratgruppen			
$\text{B}(1)-\text{O}(11) (2\times)$	1,44 (1)	$\text{O}(11)-\text{B}(1)-\text{O}(11)'$	108 (1)
$-\text{O}(12) (2\times)$	1,49 (1)	$-\text{O}(12) (2\times)$	109,5 (4)
		$-\text{O}(12)' (2\times)$	110,9 (4)
		$\text{O}(12)-\text{B}(1)-\text{O}(12)'$	108 (1)
$\text{B}(2)-\text{O}(2)$	1,37 (1)	$\text{O}(11)-\text{B}(2)-\text{O}(2)$	128,2 (9)
$-\text{O}(11)$	1,34 (1)	$-\text{O}(12)$	121,2 (9)
$-\text{O}(12)$	1,41 (1)	$\text{O}(2)-\text{B}(2)-\text{O}(12)$	110,3 (9)

Symmetriecode: (i) $x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z - 1$; (ii) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, 1 - z$; (iii) $x, y, z - 1$; (iv) $-x, y, 1 - z$; (v) $x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z$; (vi) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, -z$.

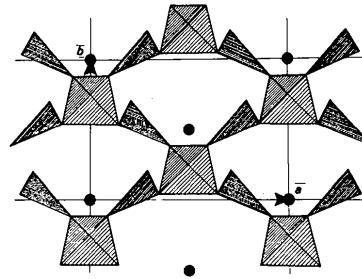


Fig. 1. Projektion der BiB_3O_6 -Struktur nach [001]. Bi: schwarze Kreise; BO_3 -Gruppen: Dreiecke; BO_4 -Gruppen: Tetraeder.

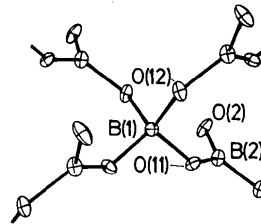


Fig. 2. Verknüpfung der BO_3 - und BO_4 -Gruppen mit thermischen Ellipsoiden und dem Bezeichnungsschema für die Atome.

Literatur

- ABDULLAEV, G. K., MAMEDOV, KH. S. & DZHAFAROV, G. G. (1975). *Sov. Phys. Crystallogr.* **20**, 161–163.
- ABDULLAEV, G. K., MAMEDOV, KH. S. & DZHAFAROV, G. G. (1981). *Sov. Phys. Crystallogr.* **26**, 473–474.
- BOHATÝ, L. & LIEBERTZ, J. (1984). In Vorbereitung.
- HYMAN, A. & PERLOFF, A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2007–2011.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- LEVIN, E. M. & MCDANIEL, C. L. (1962). *J. Am. Ceram. Soc.* **45**, 355–360.
- LIEBERTZ, J. (1982). *Z. Kristallogr.* **158**, 319.
- LIEBERTZ, J. (1983). *Prog. Cryst. Growth Charact.* **6**, 361–369.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme für die Strukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.
- VEGAS, A., CANO, F. H. & GARCÍA-BLANCO, S. (1976). *J. Solid State Chem.* **17**, 151–155.
- YSKER, J. ST. & HOFFMANN, W. (1970). *Naturwissenschaften*, **57**, 129–130.