

Verfeinerung des β -rhomboedrischen Bors*

VON D. GEIST, R. KLOSS UND H. FOLLNER

Institut für Angewandte Physik und Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Technischen Universität,
3392 Clausthal-Zellerfeld, Deutschland

(Eingegangen am 6. September 1968 und wiedereingereicht am 25. Juli 1969)

For the interpretation of the electron paramagnetic resonance spectra of doped boron it is desirable to know the structure of boron. Based on the structure of β -rhombohedral boron proposed in 1963-65 by Hoard and co-workers, the atomic coordinates were refined by means of intensity measurements of a boron single crystal. An R_1 factor of 10.6% was obtained.

Einleitung

Mit Kohlenstoff dotiertes β -rhomboedrisches Bor ist löcherleitend und besitzt eine paramagnetische Elektronenresonanz-(EPR-)linie mit einem g -Wert von 2,0029. Ebenso erhält man ein EPR-Spektrum, wenn man Bor mit Silizium, Beryllium, Magnesium oder Eisen dotiert (Geist, 1962; Geist & Klein, 1967). Um den Leitungsmechanismus und die EPR-Spektren gänzlich verstehen zu können, ist es erforderlich, die möglichen Lagen der Fremdatome im Borkristall zu ermitteln.

Hoard und Mitarbeiter veröffentlichten 1963 die Borstruktur ohne Angabe der Atomkoordinaten. Diese Veröffentlichung war der Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit.

Beschreibung der Struktur

Nach Hoard, Hughes, Kennard, Sands, Sullenger & Weakliem (1963) kristallisiert β -rhomboedrisches Bor† in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit einem Zelleninhalt von 105 Atomen. Die Grundbausteine der Struktur sind nahezu regelmässige Ikosaeder. Alle Ikosaeder sind entlang ihrer quasi fünfzähligen Achse miteinander verbunden und sind gegeneinander um $2\pi/10$ verdreht. Auf den rhomboedrischen Achsen befinden sich Ikosaeder mit den Mittelpunkten in 000 und $\frac{1}{2}00$. Im Innern der Zelle liegen zwei Ikosaedersysteme, die über das Zentralatom in $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ verbunden sind. Die Ikosaedersysteme, die die Symmetrie $3m$ besitzen, entstehen durch Verknüpfung von 3 Ikosaedern. [Siehe Fig. 1 und 2; eine anschauliche Beschreibung der Struktur findet sich bei Hoard *et al.* (1963).]

Durch geeignete Drehungen und Translationen eines

Ikosaeders in 000 konnten die ungefähren Atomkoordinaten berechnet werden.

Verfeinerung der Struktur

Als Messkristall diente ein Einkristall der Firma Wacker-Chemie, München (etwa 99,999% B) von 0,7

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden

H	K	L	Y(OBS)	Y(CALC)	6	-1	-3	5.40	5.77	6	-2	-3	4.13	4.48
12	11	8	6.54	5.80	4	2	-8	3.73	3.78	7	3	-5	6.25	4.18
11	11	10	7.08	7.31	4	1	-7	5.42	6.14	7	2	-4	4.44	3.85
12	12	8	5.51	6.52	2	1	-0	7.58	8.54	5	-0	-3	18.29	17.93
1	0	-1	7.57	7.14	3	1	-1	8.54	8.00	6	-0	-1	15.99	15.87
2	0	-2	12.28	12.59	4	1	-2	4.53	5.43	9	2	-6	7.71	7.82
3	0	-3	18.94	18.65	4	-1	-1	2.16	0.54	1	1	-7	5.43	4.25
3	0	-2	11.57	11.81	2	2	-1	3.44	5.19	2	2	-9	4.59	4.17
4	4	-1	5.41	4.79	3	3	-3	33.39	31.54	2	1	-8	3.36	3.73
5	5	-2	4.09	3.80	4	2	-3	3.20	1.43	3	0	-8	13.27	13.43
4	4	-0	18.74	18.68	4	3	-4	7.41	8.06	9	-1	-2	2.65	5.82
5	0	-5	5.08	7.85	3	-0	-0	9.30	7.55	5	-1	-9	7.72	6.14
6	0	-6	25.63	25.27	6	-1	-2	2.54	2.10	3	2	1	2.37	2.11
7	0	-7	6.59	8.93	7	-0	4	2.86	4.44	2	-1	-2	8.24	7.75
4	4	4	6.02	6.53	1	1	1	13.68	15.30	5	2	-1	5.52	5.48
4	2	6	4.81	2.53	5	1	-3	21.56	21.87	5	1	-3	3.32	3.84
6	2	-8	8.84	4.55	4	1	-4	3.85	2.86	6	1	-1	4.51	6.11
6	1	-7	7.34	7.06	8	1	-6	4.42	3.50	3	3	-2	14.27	14.41
1	1	1	16.57	18.30	5	5	-7	5.66	5.45	4	3	-1	4.74	6.16
2	2	-3	1.16	0.15	3	5	-7	4.12	4.98	4	4	-2	6.51	8.37
3	2	-5	5.08	10.18	6	3	-4	6.51	6.86	5	3	-2	6.35	6.01
4	4	4	3.41	2.47	7	2	-6	5.53	8.68	5	4	-3	8.39	8.46
4	2	1	11.46	16.95	2	2	-7	2.57	2.42	6	3	-3	3.21	3.44
3	2	-4	8.64	9.10	3	2	-8	4.59	5.92	7	3	-4	8.49	8.63
2	2	-1	14.08	8.56	6	0	-5	8.11	7.81	4	1	1	11.13	13.95
3	1	-3	5.82	5.24	2	2	-3	14.53	14.12	6	-0	-7	18.30	17.17
3	2	-5	6.65	6.10	3	2	-8	5.50	5.08	7	-0	-1	3.00	3.85
3	0	-2	4.45	3.35	6	6	-8	4.31	4.44	7	1	-2	5.62	5.85
4	1	-4	16.89	17.05	2	1	1	15.42	17.61	2	2	2	17.90	16.57
3	1	-1	17.92	14.50	3	2	-1	12.65	10.48	2	2	-2	4.66	4.12
4	0	-3	3.27	4.71	4	3	-3	9.27	8.58	7	2	-3	3.32	1.36
5	1	-5	2.59	1.45	5	4	-5	4.86	5.33	9	2	-3	3.75	2.92
5	1	-4	6.45	5.15	6	4	-4	5.63	6.14	8	1	-2	2.12	19.27
4	5	-1	4.32	4.42	4	2	-2	2.53	2.45	4	-1	-9	7.25	5.46
5	1	-7	7.56	6.75	5	3	-4	4.51	4.57	3	3	1	8.94	7.31
6	1	-4	4.36	5.15	6	4	-1	12.55	10.70	4	4	-1	17.74	6.15
3	3	-7	4.33	4.56	4	-0	-0	7.13	7.42	5	6	-5	6.42	5.24
3	2	-6	4.33	4.56	4	-0	-0	14.09	14.17	6	5	-3	5.13	8.77
4	2	-7	6.45	5.78	5	2	-2	2.53	3.53	3	2	2	2.47	2.17
5	2	-8	6.59	3.81	6	2	-4	4.43	6.14	6	3	-2	7.69	7.46
5	1	-7	5.94	5.85	5	-0	-1	4.17	5.00	4	2	1	12.14	11.50
7	0	-8	5.56	5.25	7	2	-5	5.50	4.65	5	3	-1	3.48	2.87
1	1	-0	5.51	6.10	6	-0	-2	3.70	3.51	6	3	-2	4.15	4.72
2	2	-2	16.61	15.31	6	-1	-1	14.47	14.25	7	4	-4	10.71	10.18
3	3	4	3.42	6.56	8	1	-5	8.74	8.68	6	2	-1	7.56	8.02
3	3	3	4.43	6.32	2	2	-8	6.17	5.38	8	4	-5	5.27	6.22
2	1	-1	7.44	7.18	4	1	-6	2.56	2.77	7	2	-2	8.26	6.18
2	2	-3	3.40	3.52	6	-1	-9	7.17	7.47	8	3	-4	1.57	3.75
3	2	-0	16.53	15.52	7	2	-1	11.25	12.52	7	1	-1	11.79	11.26
3	1	-2	3.01	3.56	3	3	-1	4.13	5.67	8	2	-3	3.17	3.96
4	2	4	3.48	6.54	4	4	3	10.89	10.83	7	-0	-3	7.55	8.72
4	3	-6	5.75	6.28	5	5	-5	11.21	11.40	8	1	-2	3.62	1.56
5	2	-5	6.57	5.95	6	-7	-7	6.57	6.22	2	4	-7	5.49	5.99
5	2	-5	3.31	2.41	3	2	-7	11.15	10.58	1	1	-9	3.88	5.35
6	3	-7	3.56	4.13	5	4	-4	3.72	2.77	2	3	-6	3.39	2.72
6	2	-6	4.11	4.22	6	2	-4	4.39	4.42	3	-1	-9	6.51	7.52
4	2	-6	6.62	6.68	4	2	-1	3.57	1.95	4	-1	-13	5.05	4.85
4	1	-1	4.43	3.88	5	3	-3	4.37	3.96	3	3	2	9.55	11.86
3	1	-0	4.11	2.18	6	2	-5	6.59	7.11	5	6	-2	3.31	3.31
7	2	-7	4.18	4.02	4	1	-3	4.72	5.13	7	7	-6	6.93	8.45
5	1	-2	5.81	5.48	5	1	-1	3.16	3.65	4	3	1	5.29	4.73
-2	-3	-12	3.43	3.88	4	-14	-14	5.57	5.25	9	9	9	9.49	12.22
0	-4	-13	6.22	6.35	4	-14	-13	7.77	8.57	11	6	1	17.74	16.07
7	6	5	13.46	13.82	9	9	5	13.98	15.87	13	13	2	5.63	1.55
8	6	4	4.02	1.45	11	11	1	5.82	5.44	12	11	5	7.70	7.25
10	8	3	4.43	6.34	12	12	1	6.44	2.47	12	8	6	6.33	5.95
9	7	2	4.95	4.57	9	8	6	3.41	3.47	13	8	7	3.38	1.48
9	8	1	4.49	4.62	9	7	7	3.86	4.68	11	11	7	14.89	13.67
10	4	4	7.10	6.11	11	9	3	6.77	6.72	12	5	6	2.44	2.74
11	4	3	4.94	5.47	11	7	5	7.83	8.28	12	11	6	3.56	3.84
6	6	6	4.83	4.55	11	6	7	4.64	5.13	11	9	9	5.45	6.58
11	6	1	11.54	10.98	12	6	6	11.37	10.18	13	8	9	4.58	5.88
9	9	3	3.54	2.27	13	6	4	3.67	3.75	12	10	8	4.11	2.34
-2	-4	-12	2.43	4.27	-5	-13	-13	8.31	5.53	10	7	6	6.94	6.58
0	-5	-13	4.15	5.25	11	11	7	3.43	2.95	12	11	7	3.33	4.07
0	-5	-13	5.02	5.25	11	7	6	3.79	2.48	12	6	6	6.94	5.25
9	9	1	5.03	4.58	9	9	6	6.59	6.64	10	10	10	4.25	1.78
10	9	1	6.34	5.18	10	7	7	6.69	5.82	11	9	4	4.66	4.65
7	6	6	5.41	6.15	12	6	6	7.32	8.17	12	12	7	4.65	4.58
9	8	2	3.56	4.34	13	6	5	4.46	2.23	14	3	3	14.55	9.5
8	6	5	4.27	2.33	12	8	4	5.17	5.73	8	8	5	4.64	5.83

* Über Teile dieser Arbeit wurde auf dem 3. Internationalen Symposium über Bor 1968 in Warschau berichtet.

† Eine ausführliche vergleichende Diskussion der Bor-Modifikationen findet sich bei J. L. Hoard, *Structure and Polymorphism in Elemental Boron*, in *From Borax to Boranes*. (Advances in Chemistry Series; Washington: Amer. Chem. Soc. 1960).

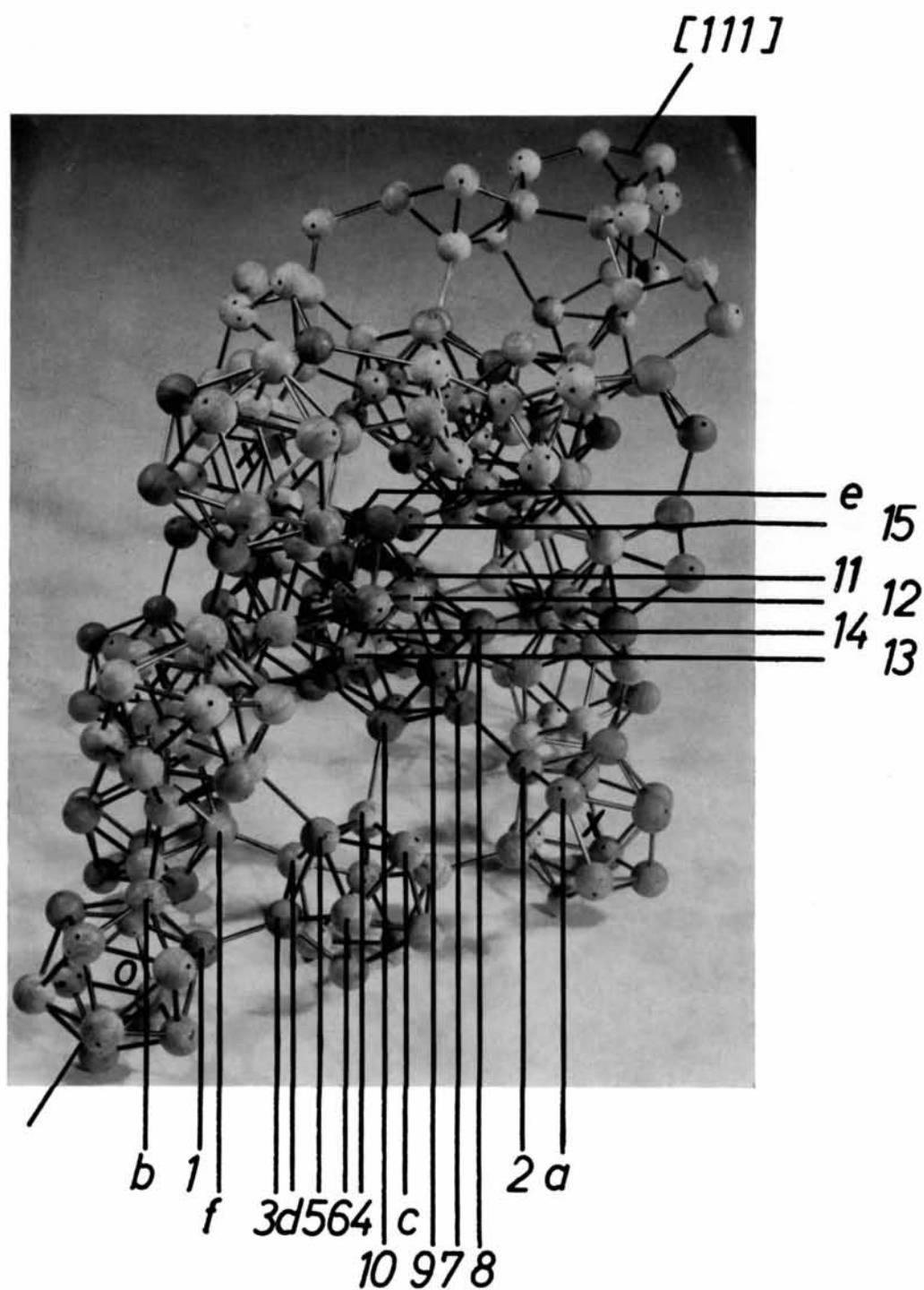


Fig. 1. Modell der Struktur des β -rhomboedrischen Bors. Der Ursprung ist durch *O* markiert, die Enden der rhomboedrischen Achsen sind durch *X* gekennzeichnet. (Die Nummern beziehen sich auf Tabelle 2.)

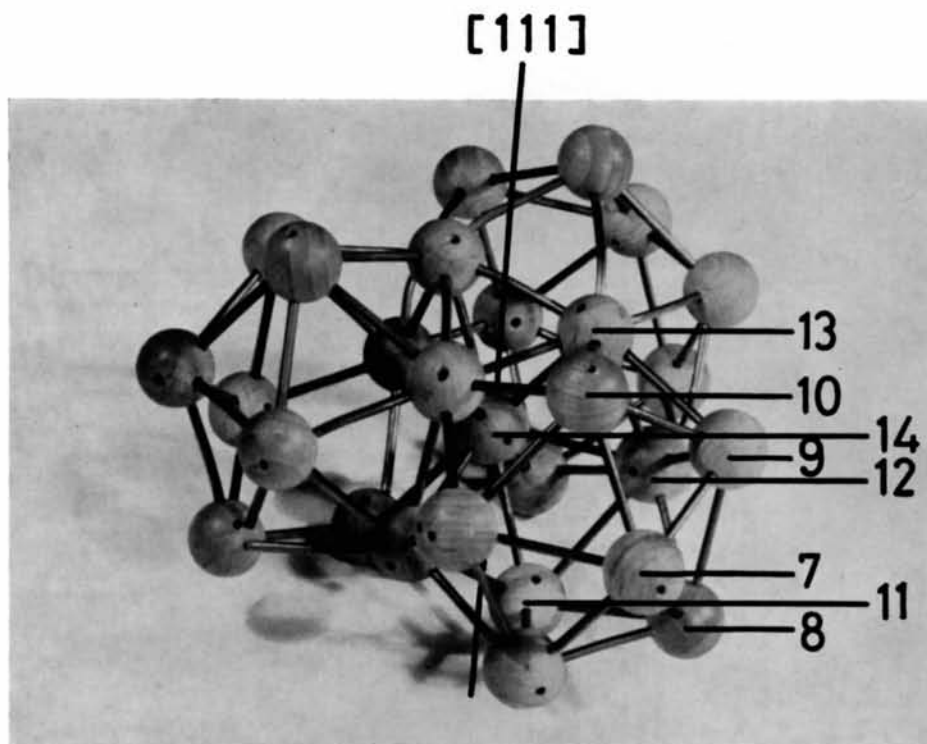


Fig. 2. Inneres Ikosaedersystem.

Tabelle 1 (Fort.)

5	4	-1	4,73	3,46	2	-2	-1,1	5,79	5,66	-1	-2	-1,1	4,12	4,10
6	5	-3	5,19	5,18	4	4	3	5,37	2,92	1	-1	-1,2	4,14	5,15
4	2	2	14,61	14,52	5	5	1	7,81	3,15	1	-3	-1,1	5,57	4,62
5	3	-1	17,51	15,34	6	-1	6,26	4,92	5	4	6	6	6,33	6,64
6	4	-2	4,60	3,35	6	5	-1	14,80	15,78	6	6	2	15,55	12,22
6	3	-1	18,10	14,26	7	6	-2	4,66	4,28	8	9	-2	6,48	7,25
8	5	-5	5,55	5,24	3	3	3	1,11	1,75	6	7	3	1,6	2,1
7	3	-2	3,63	1,18	6	4	1	5,77	2,42	7	6	1	4,67	4,62
8	3	-3	13,23	10,77	8	6	-3	3,73	4,15	6	4	4	6,83	5,73
7	1	-6	12,07	12,43	6	3	2	5,82	4,07	7	5	2	4,37	3,65
9	5	-3	12,22	11,08	4	-1	4,28	5,72	8	6	-4	3,26	2,55	
10	3	-5	6,11	5,86	8	5	-2	5,43	5,71	7	4	3	11,22	11,10
9	0	-8	6,15	6,91	9	6	-4	3,84	3,83	9	6	-1	5,13	5,58
1	9	-2	6,70	7,25	7	3	1	6,73	6,25	8	5	3	5,72	7,46
2	-1	-9	3,13	4,72	9	5	-3	4,48	3,92	7	4	1	4,51	3,75
4	-1	-11	5,79	6,35	7	2	2	8,59	9,32	10	5	-1	13,71	12,25
4	-2	-10	7,73	6,45	8	3	-1	4,37	4,67	9	3	2	3,16	2,67
4	3	2	5,76	8,58	9	3	-1	3,13	3,94	10	4	-1	3,43	3,22
5	3	1	3,67	1,03	10	4	-3	3,53	3,13	10	3	1	5,61	4,71
6	3	-9	4,24	4,35	13	3	-2	5,82	8,07	11	-12	1	6,66	6,84
6	2	1	4,67	3,36	-1	-1	-5	3,65	4,27	9	-3	-11	4,06	4,22
4	4	1	5,75	7,80	5	0	-11	13,16	11,34	6	5	4	3,58	2,77
5	4	-7	5,36	5,25	2	-2	-11	5,43	5,12	7	5	3	7,65	6,25
5	5	-11	6,72	7,06	3	-2	-12	4,38	5,16	8	4	3	12,15	11,71
6	4	-1	14,41	14,74	5	4	3	2,87	1,65	6	6	3	17,48	18,68
6	5	-2	2,86	1,53	6	4	2	5,81	4,76	7	7	1	6,27	6,84
7	4	-2	3,62	2,86	7	1	1	11,21	14,64	8	7	-2	5,76	5,76
8	4	-3	4,32	2,74	7	3	2	17,59	15,41	9	6	0	17,39	12,58
7	1	1	17,81	18,17	5	5	2	4,21	6,43	7	4	4	6,27	6,52
2	-2	-1	4,49	2,70	5	1	1	7,16	2,13	11	-1	1	7,60	5,82
9	2	-2	7,59	8,37	6	6	-7	3,37	4,15	-1	-1	-3	4,63	6,32
3	3	3	22,25	21,16	7	5	-7	4,73	1,86	1	-4	-12	4,27	4,22
3	3	-1	3,59	2,10	6	6	-1	3,08	5,51	6	6	4	2,72	2,27
7	7	-5	5,19	8,70	6	3	3	8,79	8,33	7	7	2	6,72	5,62
8	5	-4	5,04	2,50	8	2	2	3,89	4,25	8	8	-7	12,77	12,27
3	0	-7	7,81	8,43	9	2	1	3,69	2,76	10	-4	1	4,26	3,50
6	5	-1	11,74	10,93	4	4	6	6,01	6,17	6	5	3	7,83	6,31
1	-1	-9	4,39	0,56	7	7	-2	3,36	2,56	7	6	3	3,75	3,45
2	-1	-10	5,55	5,12	8	6	-2	8,55	8,57	8	7	1	6,23	5,85
3	-2	-18	3,59	2,10	6	6	-1	3,88	3,83	7	5	4	6,23	5,85
4	4	2	3,22	4,25	-1	-1	-17	6,64	7,83	8	6	2	5,31	5,53
5	5	-0	3,34	3,15	9	0	-12	5,12	5,43	8	5	3	3,31	2,75
6	6	-2	4,27	3,40	1	-2	-11	2,85	1,57	8	4	4	11,17	11,68
4	3	3	4,98	1,95	2	-3	-11	4,13	2,74	15	6	-7	19,41	18,30
5	4	1	5,76	5,23	5	5	3	16,88	18,25	13	5	1	7,60	7,54
6	5	-1	4,87	5,15	6	6	1	6,79	4,01	11	6	-1	1,75	8,59
6	5	-1	4,87	5,15	6	6	1	3,42	1,92	13	3	3	5,61	6,23
6	4	-0	24,10	24,83	5	4	4	6,62	4,63	-2	-12	1	7,15	5,23
7	5	-2	3,41	3,25	6	5	3	7,16	6,12	11	6	9	11,85	11,25
8	6	-4	6,24	6,63	7	5	1	15,01	14,85	7	7	3	4,98	4,72
8	5	-3	4,57	4,48	7	4	5	3,72	2,34	6	4	4	16,21	15,15
9	6	-5	4,57	4,48	7	4	5	4,22	4,48	8	6	2	3,75	3,72
6	2	2	9,45	9,34	9	6	-2	7,51	7,38	7	5	5	4,53	4,33
7	3	-1	8,37	9,54	7	3	3	2,65	2,87	8	6	3	3,61	3,77
9	5	-4	6,38	6,30	8	5	-1	4,62	5,42	9	4	3	3,55	3,55
7	2	1	2,71	2,16	8	3	2	7,37	7,94	10	7	-1	11,64	12,55
8	2	-0	5,54	5,91	10	5	-2	6,37	5,11	9	5	3	4,25	3,74
9	3	-2	4,36	4,21	9	3	1	5,53	5,11	9	4	4	6,76	6,66
8	1	1	5,75	5,63	11	3	-3	15,66	10,28	10	4	3	3,70	2,85
9	2	-1	4,19	3,88	13	3	0	4,98	4,07	12	6	-1	7,62	7,16
0	0	-19	19,42	21,42	11	4	-2	6,79	6,38	11	4	7	11,20	11,95
1	0	-11	5,63	8,56	-1	-11	-11	11,03	11,10	-3	-11	1	7,19	8,47
10	8	3	6,86	6,72	10	8	1	3,62	3,95	12	12	-7	4,27	1,38
12	8	1	7,25	7,67	11	8	-6	4,46	4,66	10	5	15	15,41	13,37
11	5	5	5,53	6,37	9	5	9	6,01	6,53	11	7	1	7,11	7,67
12	5	4	12,44	12,25	10	6	3	6,15	6,23	12	12	1	6,44	4,41
12	6	3	4,12	4,44	13	5	4	1,65	1,66	9	8	7	4,58	4,75
7	7	7	8,39	8,33	11	5	3	1,3	5,16	11	9	6	3,98	3,57
11	7	3	5,78	5,61	11	4	4	7,11	7,85	11	7	7	12,72	13,16
12	7	2	3,38	3,57	9	6	2	11,03	11,52	13	7	5	7,20	7,17
12	9	-3	7,82	7,97	9	8	3	7,84	8,17	13	6	6	6,33	4,99
-3	-3	-15	7,26	6,53	8	6	6	6,35	6,24	9	9	8	4,47	3,56
9	9	4	3,98	2,46	13	7	3	6,72	7,12	10	6	6	17,94	17,59
11	7	5	3,64	3,68	12	7	1	7,82	8,11	11	8	4	4,67	3,73
12	6	1	4,58	4,17	11	5	4	3,87	1,57	10	8	8	5,47	7,27
9	7	6	4,77	2,57	11	6	3	3,72	4,87	11	9	6	5,75	5,23
11	7	5	3,64	3,68	12	7	1	6,13	6,13	12	8	6	6,76	6,73
12	6	0	4,58	4,17	11	5	4	4,56	4,21	13	8	5	5,67	5,01
10	6	0	6,13	6,76	-4	-12	6	6,15	6,22	13	7	6	3,52	3,55
11	7	4	5,23	8,13	7	4	4	6,85	6,13	12	8	6	2,45	5,65
13	7	2	7,70	7,43	11	6	4	7,14	7,17	-6	-14	22	22,85	22,55
12	5	5	10,37	11,27	11	6	4	4,77	3,89	10	9	8	4,25	3,55
9	8	4	3,37	2,57	13	11	4	2,43	6,21	13	7	7	16,28	16,54

Aus Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen ergaben sich folgende Gitterkonstanten:

$$a = 10,17 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 65^\circ 12' \pm 20'$$

Raumgruppe: $R\bar{3}m$

Z = 105 Atome.

Für die Vermessung der Intensitäten der Röntgeninterferenzen stand ein Einkristallgoniometer nach dem Weissenberg-Equi-Inclination-Verfahren mit automatischer Messroutine (Kloss, 1968) zur Verfügung (kristallmonochromatisierte $Ag K\alpha$ -Strahlen). Durch Mittelung von Mehrfachmessungen wurden 862 unabhängige hkl Reflexe erhalten ($\sin \theta \max/2 = 0,79$). Die Verfeinerung der Atomkoordinaten erfolgte nach der 'Methode der kleinsten Quadrate' (Busing, Martin & Levy, 1962) mit 501 Reflexen ($I \geq \sigma_I 3/2$) (Neff, 1962) und individuellen Gewichten ($w = 1/\sigma_F^2, \sigma_F = \sigma_I/2\sqrt{PLI}$).

Mit individuellen isotropen Temperaturkoeffizienten wurde ein R_1 -Wert von 10,6% erhalten (Tabelle 1).

Für die nicht beobachteten Reflexe gilt $R_1 = 51,9\%$. Eine Fouriersynthese, die mit allen 862 Reflexen gerechnet wurde, bestätigte die Struktur. Die Parameter nach dem letzten Verfeinerungszyklus und die Atomabstände sind in Tabellen 2 und 3 aufgeführt.

Herrn Prof. Dr B. Brehler und Herrn Dr Jacobi, Technische Universität Clausthal, möchten wir für die umfassende, wirksame Unterstützung dieser Arbeit danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft verdanken wir einen Teil der Messausrüstung.

Literatur

BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). Oak Ridge National Laboratory, U.S. Atomic Energy Commission.
 GEIST, D. (1962). Report *Int. Conf. Physics of Semiconductors, Exeter*, p. 633.
 GEIST, D. & KLEIN, W. (1967). *Z. Physik.* **201**, 411-429.

mm Länge und 0,35 mm Durchmesser. Obwohl der Kristall relativ gross war, braucht die Absorption nicht berücksichtigt zu werden, da Bor für Röntgenstrahlen einen kleinen Wirkungsschnitt besitzt.

Tabelle 2. Endgültige Koordinaten des β -rhomboedrischen Bors

	x	y	z	B
B(1)	0,0025 ± 0,0008	0,0025 ± 0,0008	0,1680 ± 0,0014	0,58 ± 0,20
B(2)	0,1008 ± 0,0009	0,1008 ± 0,0009	0,8374 ± 0,0015	0,78 ± 0,21
B(3)	0,9933 ± 0,0008	0,9933 ± 0,0008	0,6698 ± 0,0014	0,43 ± 0,19
B(4)	0,1032 ± 0,0009	0,1032 ± 0,0009	0,4921 ± 0,0015	0,61 ± 0,21
B(5)	0,1777 ± 0,0010	0,3473 ± 0,0010	0,0033 ± 0,0010	0,85 ± 0,15
B(6)	0,1673 ± 0,0010	0,5521 ± 0,0010	0,8921 ± 0,0010	0,58 ± 0,14
B(7)	0,1983 ± 0,0009	0,1983 ± 0,0009	0,6874 ± 0,0015	0,55 ± 0,20
B(8)	0,3765 ± 0,0010	0,6826 ± 0,0010	0,2024 ± 0,0010	0,73 ± 0,15
B(9)	0,3622 ± 0,0010	0,5811 ± 0,0010	0,0976 ± 0,0010	0,54 ± 0,14
B(10)	0,1991 ± 0,0009	0,1991 ± 0,0009	0,5061 ± 0,0016	0,96 ± 0,22
B(11)	0,3873 ± 0,0010	0,3873 ± 0,0010	0,5690 ± 0,0018	2,54 ± 0,35
B(12)	0,4895 ± 0,0009	0,4895 ± 0,0009	0,2178 ± 0,0015	0,60 ± 0,20
B(13)	0,3843 ± 0,0008	0,3843 ± 0,0008	0,2131 ± 0,0014	0,55 ± 0,20
B(14)	0,3848 ± 0,0010	0,3848 ± 0,0010	0,3848 ± 0,0010	0,61 ± 0,39
B(15)	0,5000	0,5000	0,5000	0,68 ± 0,55

Tabelle 3. *Atomabstände*

(a) Nächste Nachbarn			
Abstände im Ikosaeder	zwischen 1,78 und 1,91 Å	Mittelwert 1,83 Å	
Abstände im Inneren System	zwischen 1,69 und 1,99	Mittelwert 1,80	
Interikosaederabstände	zwischen 1,61 und 1,86	Mittelwert 1,72	
Abstände in der Gesamtstruktur	zwischen 1,61 und 1,99	Mittelwert 1,80	
(b) Individuelle Atomabstände			
(Die Nummern beziehen sich auf Fig. 1, Fig. 2 und Tabelle 2. Hinter den Atomen, die mit Buchstaben bezeichnet sind, steht die Atomart in Klammern).			
Maximaler und minimaler Abstand im Ikosaeder in 000			
	2-a(2): 1,78 Å	1-b(2):	1,81 Å
Maximaler und minimaler Abstand im Ikosaeder in $\frac{1}{2}$ 00			
	6-c(6): 1,80 Å	5-d(5):	1,91 Å
Maximaler und minimaler Abstand im inneren Ikosaedersystem			
	15-11: 1,69 Å	11-e(11):	1,99 Å
Wichtige Interikosaederabstände			
	1-3: 1,69 Å	d(5)-f(5):	1,86 Å
	4-10: 1,72	2-7:	1,61

HOARD, J. L. & HUGHES, R. E. (1965). In *Boron*. Edited by G. K. GAULÉ, 2, 81. New York: Plenum Press.

HOARD, J. L., HUGHES, R. E., KENNARD, C. H. L., SANDS, D. E., SULLENGER, D. B. & WEAKLIEM, H. A. (1963). *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 361.

KLOSS, R. (1968). Diplomarbeit, Technische Universität Clausthal.

NEFF, H. (1962). *Grundlagen und Anwendung der Röntgen Feinstruktur-Analyse*. München: Verlag Oldenbourg.

Acta Cryst. (1970). B26, 1802

The Crystal Structure of Tricyclo[4,3,1,1^{3,8}]undecane-4,5-dione

BY P. B. BRAUN, J. HORNSTRA AND J. I. LEENHOUTS

Philips Research Laboratories, N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Netherlands

(Received 18 September 1969)

The yellow crystals of tricyclo[4,3,1,1^{3,8}]undecane-4,5-dione are orthorhombic with space group $P2_12_12_1$ and $Z=4$. Unit-cell dimensions at room temperature are $a=13.52$, $b=6.519$, $c=10.11$ Å. Three-dimensional intensity data were collected with an automatic single-crystal diffractometer. The structure was solved using an automatic Patterson search method, assuming the conformation of a part of the molecule to be known. It was refined by the method of least squares to an R_w value of 3.7%. Deviations from molecular symmetry C_2 are small, but significant. The dihedral angle in the 4,5-dicarbonyl chromophore is 11.9°.

Introduction

The compound $C_{11}H_{14}O_2$ (m.p. = 287°C) was synthesized at the Philips Duphar Research Laboratories at Weesp, the Netherlands by oxidation of tricyclo[4,3,1,1^{3,8}]undecane-4-one with SeO_2 in dioxane (Schlatmann, Korsloot & Schut, 1970). The ultraviolet absorption spectrum showed a λ_{max} of 418 nm, indicating a much flatter configuration of the dicarbonyl system than is normally found in such a system in seven-membered rings (Leonard & Mader, 1950). To remove this discrepancy we determined the crystal structure.

The molecule is expected to have a twofold axis. The latter is not present in the space group. It is

interesting to study the deviations from this molecular symmetry in the refined crystal structure.

Experimental

A single crystal was ground to an almost spherical shape with a radius of 0.2 mm. Lattice constants and X-ray intensities were measured at room temperature, using the Philips automatic single-crystal diffractometer PAILRED, with crystal-monochromatized Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda=1.54178$ Å). The measured intensities were corrected for Lorentz polarization and absorption effects. The 1840 reflexions, confined within a sphere with a radius corresponding to 0.81 Å, were collected in zero and 14 higher levels about [111]. In the structure