

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  $\text{ClO}_4^-$  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  $\text{HClO}_4$  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'  $\text{BO}_3$  triangles [ $d(\text{B-O})=1.376$  Å]. The lithium atoms, linking the  $\text{BO}_3$  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)  $\text{Na}_3\text{BO}_3$  sowie von Rollett & Bouaziz (1955)  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ , das nach Lehmann & Wöckel



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					3,946		
				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 Strukturformeln 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

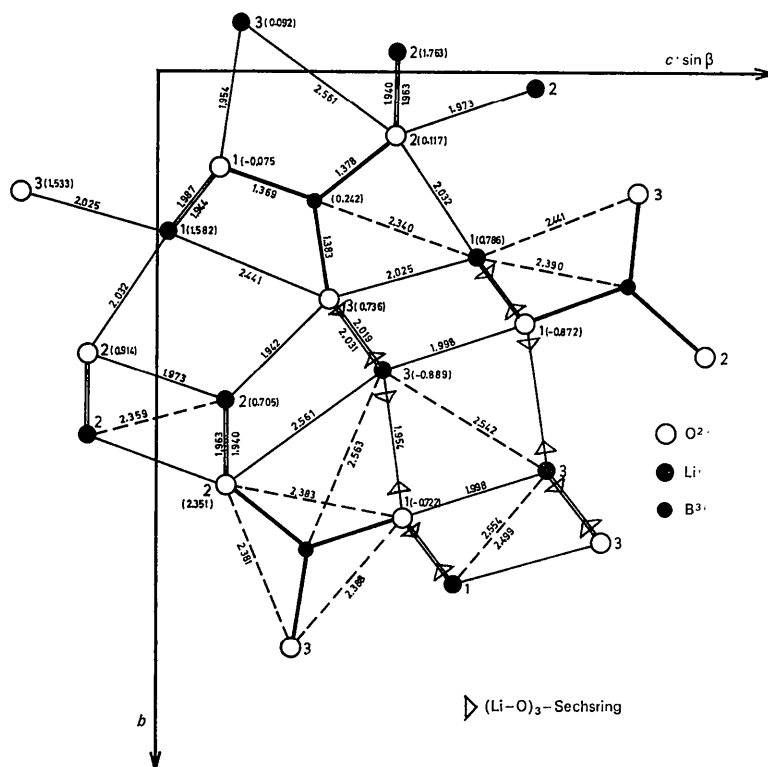
mittlere Abweichung der Winkel  $\pm 0,4 - 1,3^\circ$ 

### Die Struktur

Die  $\alpha$ -Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Struktur enthält als wesentliches Bauprinzip isolierte, planare BO<sub>3</sub>-Gruppen, welche angenähert in der (100)-Ebene liegen, wie es Fig. 1 zeigt.

Die BO<sub>3</sub>-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 BO<sub>3</sub>-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' BO<sub>3</sub>-Gruppen verbinden. Dabei können jedoch die Li-Atome hier nicht so elegant angeordnet werden (vgl. weiter unten), wie z.B. bei Li<sub>3</sub>InO<sub>3</sub> (Stewner & Hoppe, 1970a), wo sie in einer hexagonal dichtesten Kugelpackung von O<sup>2-</sup> die Tetraederlücken des CdJ<sub>2</sub>-Typs sinnvoll auffüllen. Die von den Li-Atomen angestrebte tetraedrische O<sup>2-</sup>-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 O<sup>2-</sup>-Nachbarn verschiedenen BO<sub>3</sub>-Gruppen angehören. Angenähert liegt dies auch noch bei Li(3) vor, darüber hinaus hat dieses Li-Atom noch einen 5. O<sup>2-</sup>-Nachbarn in 2,561 Å Entfernung, ganz analog wie bei LiBO<sub>2</sub> (Zachariasen, 1964), wo dieser Abstand 2,473 Å beträgt. Während also Li(2) und Li(3) zu erwartende O<sup>2-</sup>-Umgebungen aufweisen, ist Li(1), das über einer Kante der BO<sub>3</sub>-Gruppe [O(2)–O(3)] liegt, ausser zu zwei weiteren O<sup>2-</sup>-Teilchen anderer BO<sub>3</sub>-Gruppen noch

Fig. 1. Die  $\alpha$ -Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Struktur längs der *a*-Achse gesehen (Zahlenangaben in Å).

mit einem 5. O<sup>2-</sup>-Nachbarn einer bereits verknüpften BO<sub>3</sub>-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)<sub>3</sub>-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 BO<sub>3</sub>-Gruppe und 2. tetraedrische LiO<sub>4</sub>-Koordination ein ideales Modell einer Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Struktur zu ersinnen, so ergeben sich erhebliche Schwierigkeiten, die daher rühren, dass im Mittel O<sup>2-</sup> von 5 Kationen umgeben sein muss. Der aufgefundenen  $\alpha$ -Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Struktur kommt das in Fig. 2 gezeigte einfache Modell am nächsten, wobei jedoch Li<sup>+</sup> nicht exakt tetraedrisch von O<sup>2-</sup> 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  $\alpha$ -Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> die folgenden Abmessungen auf:

Modell:  $a = 3,266, b = 9,65, c = 7,15$  Å  
 $\alpha$ -Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:  $a = 3,265, b = 9,180, c \sin \beta = 8,175$  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

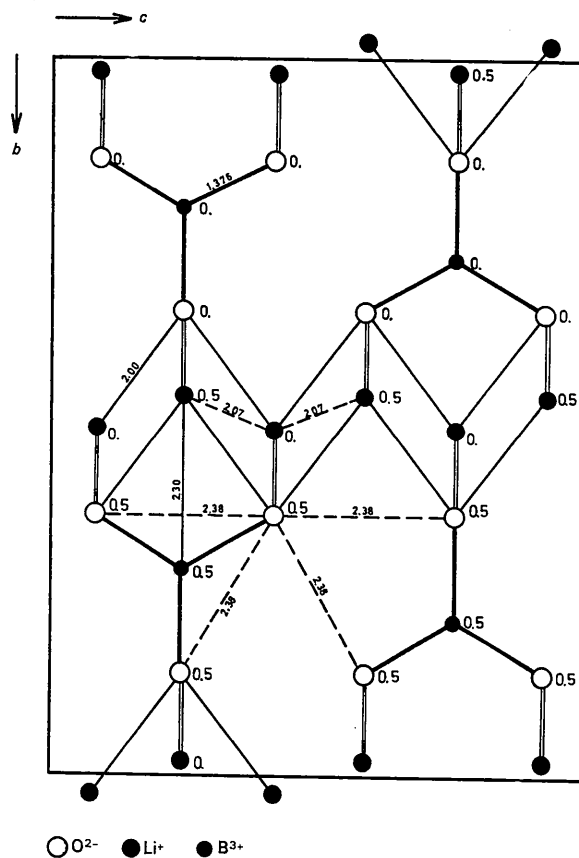


Fig. 2 Idealmodell für die  $\alpha$ -Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Struktur, vgl. Text.

Tabelle 5. MAPLE-Werte in kcal/Mol für B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, LiBO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O, D-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, D-LiBO<sub>2</sub>

	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	LiBO <sub>2</sub>	Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	D-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	D-LiBO <sub>2</sub>
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

BO<sub>3</sub>-Gruppen über Li<sup>+</sup> unter dem Tetraederwinkel verknüpft sind.

Dieses Modell zeigt einige Eigenarten der realen Struktur, so liegen z.B. ebenfalls  $\frac{1}{3}$  aller Li<sup>+</sup> 'über' einer Kante der BO<sub>3</sub>-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 BO<sub>3</sub>-Gruppe sicherlich einen erheblichen kovalenten Bindungsanteil aufweist, erscheinen Berechnungen des Madelunganteils der Gitterenergie (Hoppe, 1966, 1970) für vergleichende Aussagen über die Strukturen von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Berger, 1953), Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (Krogh-Moe, 1968), LiBO<sub>2</sub> (Zachariasen, 1964), α-Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> und Li<sub>2</sub>O sinnvoll. Es bleiben jedoch die Hochdruckmodifikationen von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Prewitt & Shannon, 1968) und LiBO<sub>2</sub> (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 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Strukturdaten mit 10651,0 kcal/Mol erheblich unterhalb von dem in Tabelle 5 angegebenen Wert liegt, was besonders auf Li<sup>+</sup>- und O<sup>2-</sup>-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-Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> die gegenüber dem Zerfall in die binären Ausgangskomponenten beständigste Verbindung.

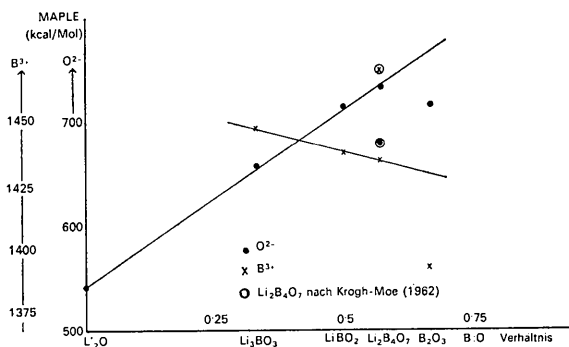


Fig. 3. MAPLE-Werte von B<sup>3+</sup> und O<sup>2-</sup> aufgetragen gegen das B/O-Verhältnis.

Da die Struktur von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $\Delta H_0^0$ -Werte. Die mittleren partiellen MAPLE-Werte für B<sup>3+</sup> (KZ 3) verhalten sich wie erwartet: sie nehmen ab von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bis α-Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> wie es Fig. 3 zeigt. Beim Vorliegen 'isolierter' BO<sub>3</sub>-Gruppen ist der Wert am grössten. Umgekehrt sinken die MAPLE-Werte für O<sup>2-</sup> von Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> nach Li<sub>2</sub>O regelmässig, wobei jedoch B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> herausfällt, wie Fig. 3 zeigt.

Die MAPLE-Werte der Sauerstoffe von α-Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> liegen deutlich über dem Wert des ähnlich gebundenen O(2) von LiBO<sub>2</sub>, dies rührt wohl von der grösseren Anzahl Li<sup>+</sup> in der Umgebung der O<sup>2-</sup> bei α-Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> her. Aufregend erscheinen die nur geringen Abweichungen der O<sup>2-</sup>-Werte unter sich, obwohl sich die Nachbarschaften deutlich unterscheiden.

Die MAPLE-Werte für Li<sup>+</sup> 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<sup>+</sup>) in Li<sub>2</sub>O fast identisch ist, obwohl Li(1) zwei extrem nahbenachbarte B<sup>3+</sup> aufweist.

### Schlussbemerkung

Die noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen am System Li<sub>2</sub>O/LiBO<sub>2</sub> bestätigen die Existenz der von Lehmann & Wöckel (1960) beschriebenen Hochtemperaturphase β-Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 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-Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-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 cm<sup>3</sup> ( $Z=4$ ) 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  $\nu$ -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  $3 \times 10^{-4}$ .

### 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 Weissenbergkamas 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-