

N(1)–H···O(2') and O(3')–H···O(5') and the others link the molecules *via* water molecules. In Table 5 are listed the intermolecular contacts shorter than 3.5 Å.

Table 5. Intermolecular distances (Å) less than 3.5 Å

Hydrogen atoms are not included. Symmetry operations are listed in Table 4.

N(1)···O $W(2^{ii})$	3.315 (6)	O(1')···O(2' vi)	3.498 (4)
N(1)···O(1' viii)	3.009 (5)	O(1')···C(6' iii)	3.492 (5)
C(2)···O $W(2^{ii})$	3.308 (6)	O(1')···O(6' iii)	3.488 (5)
C(2)···C(8' viii)	3.379 (6)	C(3')···O $W(1^{vi})$	3.273 (5)
N(3)···C(8' viii)	3.425 (5)	O(3')···O $W(1^{iv})$	3.492 (5)
C(6)···O $W(2^y)$	3.381 (6)	O(3')···C(6' vi)	3.457 (5)
O(6)···N(3' ii)	3.167 (5)	O(3')···O $W(1^{vi})$	3.386 (5)
O(6)···C(2' ii)	3.176 (5)	C(5')···O $W(2^{ii})$	3.208 (6)
O(6)···O(2' ii)	3.307 (5)	O $W(1)···O(5^{ii})$	3.346 (5)
C(8)···O(2' ii)	3.282 (5)	O $W(2)···O(1^{vi})$	3.226 (6)

References

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- HASCHMEYER, A. E. V. & RICH, A. (1967). *J. Mol. Biol.* **27**, 369–384.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, pp. 202–203. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- KOYAMA, G., NAKAMURA, H., UMEZAWA, H. & IITAKA, Y. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 813–820.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M. & GERMAIN, G. (1971). *MULTAN, a Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures*, Univs. of York (England) and Leuven (Belgium).
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 972

Borreiches Borarsenid

VON E. AMBERGER UND P. A. RAUH

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

(Eingegangen am 28. Mai 1975; angenommen am 26. November 1975)

Abstract. $B_{12}(As_{1.77}B_{0.23})$, rhombohedral, $R\bar{3}m$, $a = 5.3370$ (3) Å, $\alpha = 70.216$ (3)° (hexagonal setting: $a = 6.139$, $c = 11.970$ Å), $D_m = 3.38$ – 3.52 , $D_c = 3.40$ g cm $^{-3}$. Crystals were produced by chemical vapour deposition by the method of Amberger & Rauh [*Acta Cryst.* (1974), **B30**, 2549–2553].

Einleitung. Die durch H $_2$ -Reduktion von BCl $_3$ und AsCl $_3$ bei 1350–1500°C dargestellten, relativ frei liegenden, isolierbaren Kristalle waren ausnahmslos verzwilligt. Daher wurden zur Strukturuntersuchung kleine, einkristalline Bereiche aus dem grobkristallinen Untergrund der Abscheidung verwendet. $D_m = 3,38$ – $3,52$, chemische Analyse: B 87,4–88,2 Atom-%, As 11,8–12,6 Atom-%.

Kristallsymmetrie und Raumgruppe wurden mit Weissenbergaufnahmen nach der Filmmethode bestimmt. Das reziproke Gitter ist dem der borreichen Bor-Phosphor-Phase (Amberger & Rauh, 1974) sehr ähnlich; Im Gang der Reflexintensitäten treten deutliche Parallelen auf. Den endgültigen Datensatz von

$B_{12}(As_{1.77}B_{0.23})$ lieferten Messungen am automatischen 3-Kreisdiffraktometer der Firma Siemens. Mit Mo $K\alpha$ -Strahlung wurden die relativen Intensitäten aller Reflexe einer Viertelkugel des reziproken Gitters bis zur Obergrenze $\sin \theta/\lambda = 0,70$ Å $^{-1}$ vermessen. Die in $R\bar{3}m$ unabhängigen Reflexe wurden dabei mehrfach erfasst. Von den 482 Messdaten wurden 49 aussortiert, deren Verhältnis Untergrund/Intensität grösser als 0,8 war. Von den symmetrieverbundenen übrigen Reflexen wurden Mittelwerte der Intensitäten gebildet. Insgesamt wurden 137 unabhängige Messdaten erhalten.

Polarisations- und Lorentzkorrektur wurden wie üblich durchgeführt. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet, da das verwendete Bruchstück extrem klein war (geschätzte Kantenlänge 0,01 mm). Die Verfeinerung der Struktur wurde mit allen 137 Reflexen auf der Basis der Raumgruppe $R\bar{3}m$ durchgeführt. Nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate wurden die Lagekoordinaten aller Atome, die isotropen Temperaturfaktoren, der Skalenfaktor und die Lagebesetzungszahl der Arsenlage verfeinert. Der

Tabelle 1. Punktlagen, Lagebesetzungszahlen, Koordinaten und isotrope thermische Parameter

Grundlagen: rhomboedrische Raumgruppe $R\bar{3}m$, Temperaturfaktor = $\exp(-B \sin^2 \theta/\lambda^2)$.

	Punktlage	Lagebesetzung	x	y	z	B (Å 2)
As	2(c)	0,904	3,9999 (1)	0,3999 (1)	0,3999 (1)	0,36 (3)
B	6(h)	1,0	0,8208 (1)	0,8208 (11)	0,2755 (19)	0,89 (13)
B	6(h)	1,0	0,9826 (11)	0,9826 (11)	0,6755 (91)	0,88 (12)

beste erzielte R -Wert ($\sum |F_{\text{beob}}| - |F_{\text{ber}}| / \sum |F_{\text{beob}}|$) betrug 0,044.* Tabelle 1 enthält Lagebesetzungszahlen, Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren B aller drei Punktlagen auf der Grundlage der Raumgruppe $R\bar{3}m$. Die Boratome besetzen zwei Punktlagen $6(h)$ und die Arsenatome eine Punktlage $2(c)$.

Diskussion. Eine orthorhombisch indizierte borreiche B-As-Verbindung ohne Angabe der Zusammensetzung wurde erstmals von Perri, La Placa & Post (1958), später von Medvedeva & Mitkina (1961) und Radchenko, Medvedeva, Balnev & Krenev (1972) dargestellt. Von einer orthorhombischen Phase $B_{5-7}As$ berichtet Williams (1958, 1965). Diese Verbindung indiziert La Placa & Post (1961) rhomboedrisch und Matcovich (1961) ordnete sie dem Borcarbidtyp (B_{12}) (CBC) zu. Von einem $B_{13}As_2$ berichten Grayson, Buford & Armington (1965) sowie Osugi, Shimizu & Tanaka (1966). Eliseev, Babitsyna & Medvedeva (1964) berichten ohne Strukturhinweise von der Verbindung $B_{12}As_2$.

Die Struktur des borreichen Borarsenids $B_{12}As_2$ leitet sich ähnlich wie die des rhomboedrischen Borphosphids $B_{12}P_2$ (Amberger & Rauh, 1974) vom α -rhomboedrischen Bor (Decker & Kasper, 1959) ab. Die Elementarzelle enthält stark verzerrte B_{12} -Ikosaeder, die an allen Ecken des Rhomboeders zentriert sind, und im Inneren auf der Punktlage $2(c)$ die beiden Atome ($As_{2-n}B_n$). Wie beim rhomboedrischen Borphosphid

* Die Liste der Strukturdaten ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31533: 2 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 2. Zellkonstanten von α -rhomboedrischem Bor, Borcarbid, rhomboedrischem $B_{12}(P_{1,36}B_{0,64})$ und $B_{12}(As_{1,77}B_{0,23})$

α -rhomboedr.	a (Å)	α (°)	Literatur
Bor	5,06	58,07	Decker & Kasper (1958)
$B_{13}C_2$	5,176	65,74	Kossobutzki (1973)
$B_{12}(P_{1,36}B_{0,64})$	5,231	69,51	Amberger & Rauh (1974)
$B_{12}(As_{1,77}B_{0,23})$	5,337	70,22	

Tabelle 3. Intra- und interikosaedrische Abstände im $B_{12}(As_{1,77}B_{0,23})$

Indizierung der Atome wie auf Fig. 1 in Amberger & Rauh (1974). A Einzelatome = As, B. B(rh) rhomboedrisches Boratom, B(äq) äquatoriales Boratom, B' Boratom im Nachbarikosaeder.

B(äq)-B(äq)	1,74 (1) Å	B(äq)-A	1,99 (1) Å
B(rh)-B(rh)	1,88 (1)	B(rh)-B'(rh)	1,77 (2)
B(1)-B(10)	1,84 (1)	A-A	2,39 (1)
B(1)-B(8)	1,80 (1)		

lässt sich die Idealzusammensetzung mit $n=0$, $B_{12}As_2$, nicht synthetisieren. Tabelle 2 enthält die Zellkonstanten von $B_{12}As_{1,77}B_{0,23}$ im Vergleich mit α -rhomboedrischem Bor, Borcarbid und Borphosphid. Tabelle 3 enthält die intra- und interikosaedrischen B-B-Abstände, Tabelle 4 beschreibt die Bindungswinkel.

Tabelle 4. Intra- und interikosaedrische Winkel $B_{12}(As_{1,77}B_{0,23})$

Indizierung der Atome wie auf Fig. 1 in Amberger & Rauh (1974). A Einzelatome = As, B. B(rh) rhomboedrisches Boratom, B(äq) äquatoriales Boratom, B' Boratom im Nachbarikosaeder.

B(5)-B(1)-B(6)	106,1 (4)°	B(2)-B(7)-B(9)	58,4 (2)°
B(5)-B(1)-B(8)	60,2 (2)	B(4)-B(7)-B(9)	104,5 (2)
B(5)-B(1)-B(9)	112,2 (2)	B(8)-B(7)-B(9)	60,0 (0)
B(5)-B(1)-B(10)	62,5 (3)	B(äq)-A-B'(äq)	114,6 (2)
B(8)-B(1)-B(9)	63,1 (1)	A-A-B(äq)	103,5 (2)
B(9)-B(1)-B(10)	114,7 (2)	A-B(äq)-B(rh)	115,6 (3)
B(2)-B(7)-B(4)	57,1 (2)	B(7)-B(8)-B'(rh)	132,0 (4)
B(2)-B(7)-B(8)	104,2 (3)	B(1)-B(8)-B'(rh)	120,6 (1)
B(2)-B(7)-B(3)	101,6 (2)	B(5)-B(8)-B'(rh)	112,8 (2)

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Gesellschaft von Freunden und Förderern der Universität München und dem Consortium für Elektrochemische Industrie, München für die finanzielle Unterstützung und Sachspenden.

Literatur

- AMBERGER, E. & RAUH, P. A. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2549-2553.
- DECKER, B. F. & KASPER, J. S. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 503-506.
- ELISEEV, A. A., BABITSYNA, A. A. & MEDVEDEVA, Z. S. (1964). *Russ. J. Inorg. Chem.* **9**, 633-636.
- GRAYSON, P. E., BUFORD, J. T. & ARMINGTON, A. F. (1965). *Electrochem. Technol.* **3**, 338-339.
- KOSSOBUTSKI, K. H. (1973). Dissertation, Universität Bonn.
- LA PLACA, S. & POST, B. (1961). *Planseeber. Pulvermet.* **9**, 109-112.
- MATCOVICH, V. I. (1961). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 1804-1806.
- MEDVEDEVA, Z. S. & MITKINA, G. D. (1961). Theses of the All-Union Conf. Semicond. Comp., Leningrad; cit.: ELISEEV, BABITSYNA & MEDVEDEVA.
- OSUGI, Y., SHIMIZU, K. & TANAKA, Y. (1966). *Proc. Japan Acad.* **42**, 48-53.
- PERRI, J. A., LA PLACA, S. & POST, B. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 310.
- RADCHENKO, A. F., MEDVEDEVA, Z. S., BALNEV, A. V. & KRENEV, V. A. (1972). *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mat.* **8**, 767-768.
- WILLIAMS, F. V. (1958). Monsanto Chemical Comp. Ger. Pat. 1109655.
- WILLIAMS, F. V. (1965). Monsanto Chemical Comp. US Pat. 3341296.