

Tetragonales Vanadiumborid $(B_{12})_4B_2V_{1,5-1,9}$

VON E. AMBERGER UND K. POLBORN

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

(Eingegangen am 5. Mai 1975; angenommen am 26. November 1975)

Abstract. $(B_{12})_4B_2V_{1,53}$, tetragonal $P4_2/nmm$, $a = 8.824$ (9), $c = 5.072$ (12) Å, $V = 394.9$ (1.7) Å³, $D_m = 2.600$ (5), $D_c = 2.603$ (11) g cm⁻³. The cell constants of the berthollide phase $(B_{12})_4B_2V_{1,5-1,9}$ do not depend significantly on the vanadium content.

Einleitung. Die Zellkonstanten der Phase $(B_{12})_4B_2V_{1,5-1,9}$ wurden aus (NaCl-geeichten) Weissenberg-Aufnahmen $hk0$ und $0kl$ berechnet. Für eine Diffraktometermessung war der Kristall zu klein. Den endgültigen Datensatz des unverzwilligten Einkristalls $(B_{12})_4B_2V_{1,53}$ lieferten integrierte Weissenberg-Aufnahmen ($0,6 \times 0,4$ mm). Die integralen Schwärzungen auf den Filmen (Mehrfachfilmmethode) wurden mit einem Einstrahldensitometer gemessen, für jede Schicht auf eine gemeinsame Skala gebracht und die Untergrundschwärzung neben jedem Reflex abgezogen. Die Differenz wurde als Nettointensität verwendet. Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde ausgeführt. Wegen der Kleinheit des Kristalls wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet. Eine Struktur-faktorenverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (Programmsystem Sheldrick, 1972) wurde durchgeführt, bis die Veränderungen der Parameter, der Skalenfaktor, der Lagebesetzungszahl des Vanadiums und der isotropen Temperaturfaktoren weniger als 0,25 der Standardabweichungen betragen. Ein konventioneller R -Wert von 0,065 wurde auf der Basis von 145 unabhängigen reflexen berechnet. Nicht beobachtete Reflexe wurden nicht in die Rechnung einbezogen. Die Intensitäten diese Reflexe lagen in der Nähe der Nachweisgrenze. Die Ergebnisse enthält Tabelle 1.*

* Die Liste der Struktur-faktoren ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31534: 2 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Die gefundene Auslöschungsbedingung ($hk0$ -Reflexe nur vorhanden, wenn $h+k=2n$ und $0kl$ -Reflexe nur vorhanden, wenn $k+l=2n$) führt zur Raumgruppe $P4_2/nmm$, d.h. Raumgruppe des I -tetragonalen Gitters des Bors (Hoard, Hughes & Sands, 1958).

Diskussion. Wie das tetragonale Titanborid $(B_{12})_4B_2Ti_{1,3-2,0}$ (Amberger & Polborn, 1975) enthält die Elementarzelle des tetragonalen Vanadiumborids $(B_{12})_4B_2V_{1,5-1,9}$ vier B_{12} -Ikosaeder in bisphenoidaler Anordnung. Vanadium besetzt statistisch die Punkt-lage 2(a) und ist von 14 Boratomen umgeben (4×3 Ikosaederboratome und die beiden Einzelboratome). Die Einzelboratome besetzen die Punkt-lage 2(b). Synthese und Analyse des Präparats schliessen einen Kohlenstoffgehalt aus. Tabelle 2 enthält die intra- und interikosaedrischen B-B-Abstände, Tabelle 3 beschreibt die Punkt-lagen 2(a), 2(b) und 4(c) von $(B_{12})_4B_2V_{1,53}$ im Vergleich mit $(B_{12})_4B_2Ti_{1,87}$.

Tabelle 2. Intra- und interikosaedrische B-B-Abstände in der Phase $(B_{12})_4B_2V_{1,53}$ im Vergleich zum $(B_{12})_4B_2Ti_{1,87}$

Indizierung der Atome wie auf Fig. 1 in Amberger & Polborn (1975).

Boratome	Interikosaedrische Abstände	
	$(B_{12})_4B_2V_{1,53}$	$(B_{12})_4B_2Ti_{1,87}$
11-13	1,949 (14)	1,978 (15)
10-21	1,732 (10)	1,772 (12)
11-13	1,806 (12)	1,796 (14)
10-31	1,838 (10)	1,826 (9)
10-41	1,807 (9)	1,808 (12)
21-23	1,902 (13)	1,890 (15)
22-31	1,829 (13)	1,786 (16)
23-41	1,746 (12)	1,805 (13)
31-41	1,842 (15)	1,793 (13)
1-1'	1,786 (13)	1,750 (12)
2-2'	1,762 (14)	1,777 (13)
3-5'	1,642 (11)	1,670 (13)
4-4'	1,674 (15)	1,661 (15)

Tabelle 1. Endgültige Parameter der Phase $(B_{12})_4B_2V_{1,53}$

Standardabweichungen bezogen auf die letzte Stelle. Zum Vergleich $(B_{12})_4B_2Ti_{1,87}$. Die Indizierung der Atome bezieht sich auf die Punkt-lage, siehe Fig. 1 in Amberger & Polborn (1975).

	x		y		z		Lagebesetzungszahl		Isotroper Temperaturfaktor B	
	$B_{50}V_{1,53}$	$B_{50}Ti_{1,87}$	$B_{50}V_{1,53}$	$B_{50}Ti_{1,87}$	$B_{50}V_{1,53}$	$B_{50}Ti_{1,87}$	$B_{50}V_{1,53}$	$B_{50}Ti_{1,87}$	$B_{50}V_{1,53}$	$B_{50}Ti_{1,87}$
V, Ti	0,0000 (0)	0,0000 (0)	0,0000 (0)	0,0000 (0)	0,0000 (0)	0,0000 (0)	0,096 (5)	0,117 (5)	0,54 (18)	0,55 (18)
B(1)	0,3280 (7)	0,3276 (7)	0,0876 (8)	0,0858 (7)	0,4116 (14)	0,4131 (15)	1,000 (20)	1,000 (22)	0,80 (23)	0,60 (20)
B(2)	0,2368 (8)	0,2347 (8)	0,0844 (7)	0,0834 (9)	0,0928 (16)	0,0981 (19)	1,000 (24)	1,000 (23)	1,18 (24)	1,26 (23)
B(3)	0,1233 (9)	0,1253 (10)	0,1233 (9)	0,1253 (10)	0,3869 (22)	0,3850 (28)	0,500 (18)	0,500 (18)	1,42 (35)	1,87 (42)
B(4)	0,2470 (7)	0,2433 (8)	0,2470 (7)	0,2433 (8)	0,5851 (25)	0,5866 (29)	0,500 (15)	0,500 (11)	0,86 (29)	0,95 (29)
B(5)	0,0000 (0)	0,0000 (0)	0,0000 (0)	0,0000 (0)	0,5000 (0)	0,5000 (0)	0,125 (12)	0,125 (12)	1,74 (43)	1,65 (46)

Tabelle 3. Beschreibung der Punktlagen 2(a) (Vanadium), 2(b) (Bor) und 4(c) (leer)

Indizierung der Atome wie auf Fig. 1 in Amberger & Polborn, 1975.

Punktlage 2(a)					
V-20	2,268 (8) Å	20-V-22	49,6 (4)°	24-V-27	124,2 (3)°
V-31	2,499 (13)	20-V-27	92,5 (2)	25-V-27	156,0 (6)
V-50	2,536 (0)	20-V-50	78,0 (2)	25-V-32	44,9 (4)
		20-V-51	102,0 (3)	32-V-51	141,9 (4)
		20-V-27	45,7 (4)	32-V-50	38,1 (3)
Punktlage 2(b)					
32-50	1,642 (11) Å	31-50-32	97,7 (0)°		
V-50	2,536 (0)	31-50-33	139,1 (1)		
Punktlage 4(c)					
60-12	1,761 (10) Å	12-60-17	128,0 (7)°	22-60-25	148,4 (8)°
60-22	2,484 (14)	12-60-18	150,5 (8)	22-60-28	153,6 (9)
60-61	2,536 (0)	12-60-19	60,9 (4)	22-60-27	41,6 (4)

Trotz der Ähnlichkeit der Gitter des tetragonalen Vanadium- und Titanborids zeigen die Ikosaeder signifikante Deformationsunterschiede. Sie lassen sich im Sinne verschiedener 'Wege' eines Elektronentransfers vom Metallatom 2(a) zum Einzelboratom 2(b) interpretieren. Nach der Theorie des *I*-tetragonalen Gitters (Longuet-Higgins & de Roberts, 1955, sowie Lipscomb & Britton, 1960) besitzen die Einzelboratome das grösste Elektronendefizit. Obwohl diese Atome nur über drei Valenzelektronen verfügen, bilden sie vier externe Bindungen. Daher sind zusätzliche Elektronen aus der Umgebung, d.h. von den Nachbar-Metallatomen, nötig. Der Elektronentransfer kann grundsätzlich auf zwei 'Wegen' erfolgen: (1) direkt längs der Metall-Bor-Kette und (2) indirekt über das Ikosaederborgerüst, siehe Fig. 1 in Amberger & Polborn, 1975.

Die Metallradien von Titan (1,45 Å) und von Vanadium (1,36 Å) unterscheiden sich deutlich. Vom Titan ist auch ein Kovalenzradius für oktaedrische Koordination bekannt (1,36 Å). Bor besitzt einen Kovalenzradius von 0,88 Å. Der Abstand Ti-B(20) von 2,255 Å lässt sich nach diesen Daten im Sinne einer starken Ti-B-Kovalenzbeziehung interpretieren. Nach der Theorie vermindert sich dadurch das partielle Elektronendefizit an B(20) um $\frac{1}{2}$ Elektron. Als Folge davon verkürzt sich der darauffolgende Abstand B(20)-B(31) vom durchschnittlichen interikosaedrischen B-B-Abstand von 1,814 Å auf den gemessenen Wert von 1,786 Å. Auch der darauf folgende Abstand (1,670 Å) zum Einzelboratom B(31)-B(51) ist gegenüber dem doppelten Bor-Kovalenzradius verkürzt.

Im Falle des kleineren Vanadiumatoms ist der gemessene Abstand V-B(20) mit 2,268 Å allenfalls im Sinne einer schwachen V-B-Kovalenzbeziehung interpretierbar. Daher vermindert sich das partielle Elek-

tronendefizit an B(20) nur unwesentlich. Als Folge davon kann der Abstand B(20)-B(31) nicht verkürzt sein, gemessen 1,829 Å. Umso mehr überrascht der geringe Abstand zum Einzelboratom, B(31)-B(51), mit nur 1,642 Å. Dieser verkürzte Bindungsabstand kann nur verstanden werden, wenn das Einzelboratom Elektronen vom benachbarten Vanadiumatom erhalten hat. Er ist nahezu identisch mit dem entsprechenden B-C-Abstand von 1,638 Å im (B₁₂)₄B₂C₂ (Ploog, Schmidt, Amberger, Will & Kossobutzki, 1972). Wir postulieren einen Elektronentransfer von rund zwei Elektronen von den 1,53 Vanadiumatomen der Zelle zu den beiden Einzelboratomen, die somit isoelektronisch mit Kohlenstoffatomen werden.

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. & POLBORN, K. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 949-953.
 HOARD, J. L., HUGHES, R. E. & SANDS, D. E. (1958). *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 4507-4515.
 LIPSCOMB, W. N. & BRITTON, D. (1960). *J. Chem. Phys.* **33**, 275.
 LONGUET-HIGGINS, H. C. & DE ROBERTS, V. (1955). *Proc. Roy. Soc. A* **230**, 110.
 PLOOG, K., SCHMIDT, H., AMBERGER, E., WILL, G. & KOS-SOBUTZKI, K.-H. (1972). *J. Less-Common Met.* **29**, 161-169.
 SHELDRIK, G. (1972). Programmsystem, adaptiert von ÖSER, H., Technische Universität, Darmstadt.