

Verfeinerung der Kristallstrukturen der isotypen Verbindungen $M_3(BO_3)_2$ mit $M = Mg, Co$ und Ni (Strukturtyp: Kotoit)

H. Effenberger und F. Pertlik

Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien,
Dr.-Karl-Lueger-Ring 1, A-1010 Wien, Österreich

Eingegangen am 13. Juni 1983

Crystal structure refinement / Kotoite type structures / $Mg_3(BO_3)_2$ / $Co_3(BO_3)_2$ / $Ni_3(BO_3)_2$ / Electrostatic energies

Abstract. Crystals of the three compounds $M_3(BO_3)_2$ with $M = Mg, Co$, and Ni (kotoite type) were synthesized from melts. Their crystal structures were refined with single crystal X-ray data and compared with that of $Mn_2(BO_3)_2$ which crystallizes in the kotoite type, too. The aim was to determine the non-planarity of the BO_3 groups within the same structure type. For all four compounds the distance d of the B atom to the plane defined by the three oxygen atoms is ranging from 0.046 Å to 0.057 Å. A fourth oxygen atom is surrounding each B atom with B–O distances between 2.45 Å and 2.60 Å (B–O distances within the BO_3 groups vary from 1.367 Å to 1.396 Å). The apex of the flat pyramid of the BO_3 groups points always towards this fourth oxygen atom. Calculations of electrostatic energies for $Mg_3(BO_3)_2$ confirm these empirical determined elevations.

Einleitung

Die Kristallchemie von zO_3 -Gruppen ($z = B, C$ und N) ist Teil eines größeren Arbeitsgebietes am Institut für Mineralogie and Kristallographie der Universität Wien. Insbesondere interessiert dabei die Aplanarität dieser Gruppen [vgl. dazu die zusammenfassenden Artikel von Zemmann (1981), Zobetz (1982a, b) und Jarosch und Zemmann (1983)]. Während in CO_3 - und NO_3 -Gruppen der Normalabstand d des Zentralatoms z von der durch die drei Sauerstoffatome definierten Ebene selten größer als 0,03 Å ist, zeigen BO_3 -Gruppen durchaus auch größere Abstände d . So ergab eine Strukturverfeinerung von $Mn_3(BO_3)_2$ (Bondareva et al., 1978) einen Abstand d von 0,046 Å. Die Kristallstrukturen der zu dieser Verbindung isotypen Phasen $Mg_3(BO_3)_2$ sowie $Co_3(BO_3)_2$ (Berger, 1949) und $Ni_3(BO_3)_2$ (Pardo et al.,

1974) waren nur mit einer für einen Vergleich zu geringen Genauigkeit bekannt. Daher schienen Strukturverfeinerungen angebracht. Eine erste Verfeinerung der Struktur des $Mg_3(BO_3)_2$ ergab für d einen Wert von 0,048 Å (Zemann et al., 1982). Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit werden die Strukturverfeinerungen der drei isotypen Verbindungen vorgestellt und mit jener des $Mn_3(BO_3)_2$ verglichen.

Zu bemerken ist, daß $Mg_3(BO_3)_2$, Kotoit, und $Mn_3(BO_3)_2$, Jimboit, auch als Minerale bekannt sind; sämtliche Strukturverfeinerungen wurden jedoch an synthetischen Kristallen durchgeführt.

Synthesen

Zur Synthese von Kristallen, die für Strukturverfeinerungen geeignet waren, wurden für die einzelnen Verbindungen folgende Verfahren angewandt:

$Mg_3(BO_3)_2$: $MgCl_2$ und B_2O_3 wurden in gleichen Gewichtsteilen im Muffelofen auf 800 °C erhitzt (Porzellantiegel). Durch langsames Abkühlen der Schmelze auf Zimmertemperatur über 12 Stunden bilden sich Kristalle von $Mg_3(BO_3)_2$ (vgl. Hofmann und Höschele, 1914).

$Co_3(BO_3)_2$: Es wurde ein Gemisch aus $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ und $B(OH)_3$ im Molverhältnis 3:2 mit dem doppelten Gewichtsteil KF vermengt. Durch Aufheizen dieses Gemisches im Muffelofen auf 900 °C (Graphittiegel) und nachfolgendes langsames Abkühlen bis auf Zimmertemperatur (etwa 12 Stunden) entstanden Kristalle von $Co_3(BO_3)_2$.

$Ni_3(BO_3)_2$: Entsprechend dieser Formel wurde $Ni(OH)_2$ und B_2O_3 im Muffelofen auf 1100 °C erhitzt (Porzellantiegel) und wie bei den beiden oben angeführten Synthesen langsam abgekühlt, um die gewünschten Kristalle zu erhalten.

Experimentelles und Strukturverfeinerungen

Im Tabelle 1 sind die Kristalldaten der vier isotypen Verbindungen $M_3(BO_3)_2$ zusammengefaßt. Diese wurden für sämtliche Berechnungen aus der Literatur übernommen, da alle neu bestimmten Parameter (kalibrierte Pulveraufnahmen) innerhalb des doppelten Fehlers mit den Literaturwerten übereinstimmten. Die Größe der für die Strukturuntersuchungen verwendeten Kristalle, ihre linearen Absorptionskoeffizienten sowie die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen werden in Tabelle 2 gegenübergestellt.

Die Messung der Röntgenbeugungsintensitäten der Reflexe ($\pm h \pm k + l$) von $Mg_3(BO_3)_2$, $Co_3(BO_3)_2$ und $Ni_3(BO_3)_2$ erfolgte auf einem automatischen Zweikreisdiffraktometer Stoe-Stadi-2. Die Absorptionseffekte wurden gemäß der Kristallgestalt, die Lorentz- und Polarisierungseffekte für Weissenberg-Geometrie in üblicher Weise berücksichtigt. Für alle drei Substanzen

Tabelle 1. Kristalldaten der isotypen Verbindungen $M_3(\text{BO}_3)_2$ mit $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$ und Ni . Raumgruppe $Pn\bar{m}n$; $Z = 2$

	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ (Berger, 1949)	$\text{Mn}_3(\text{BO}_3)_2$ (Bondareva et al., 1978)	$\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ (Berger, 1949)	$\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ (Pardo et al., 1974)
a (Å)	5,398(2)	5,658(1)	5,462(2)	5,396(1)
b (Å)	8,416(2)	8,740(1)	8,436(2)	8,297(2)
c (Å)	4,497(2)	4,646(2)	4,529(2)	4,459(1)
ρ_{exp} ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	3,04	4,00	4,66	4,80
ρ_{font} ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	3,10	4,10	4,69	4,88

Tabelle 2. Durchführung der Intensitätsmessungen (generell: Zweikreisdiffraktometer STOE-STADI-2, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -scan) und Ergebnisse der Verfeinerungen

	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$	$\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$	$\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$
Kristallgröße (mm^3)	$0,06 \times 0,03 \times 0,09$	$0,08 \times 0,30 \times 0,25$	$0,03 \times 0,04 \times 0,10$
Maximalwert $\sin \theta/\lambda$ (Å^{-1})	0,70	0,75	0,70
linearer Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ (cm^{-1})	6	117	140
Drehachse	[001]	[001]	[001]
Anzahl der beobachteten Reflexe	301	338	264
R (%)	4,7	2,8 ^a	4,2 ^b
R_w ($w = 1/\sigma$) (%)	3,9	2,9	2,6

^a incl. 55 Reflexe mit $I \leq 3 \sigma(I)$: $R = 7,1$ (%)^b incl. 38 Reflexe mit $I \leq 3 \sigma(I)$: $R = 6,1$ (%)

wurden als Ausgangswerte für die Strukturverfeinerungen die Ortsparameter für $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ nach Berger (1949) verwendet. Die Ortsparameter und die anisotropen Temperaturparameter aller Atome wurden unter Berücksichtigung der Korrektur für die sekundäre Extinktion (Zachariasen, 1967) nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) verfeinert. Als Streukurven sowie als Terme für die anomale Dispersion wurden die Werte für neutrale Atome aus den "International Tables for X-ray Crystallography" (1974) verwendet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Werte für $\text{Mn}_3(\text{BO}_3)_2$ wurden aus der Arbeit von Bondareva et al. (1978) entnommen und zum Vergleich den eigenen Daten gegenübergestellt. Die anisotropen Temperaturparameter (Tabelle 5) wurden dabei nur für $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ angegeben, da weder für $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ noch für $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ große Unterschiede in der

Tabelle 3. Ortsparameter (Standardabweichungen in Klammern) und äquivalente isotrope Temperaturparameter für $M_3(BO_3)_2$: 1. Zeile: $M = Mg$; 2. Zeile: $M = Mn$ (nach Bondareva et al., 1978); 3. Zeile: $M = Co$; 4. Zeile: $M = Ni$

Atom	Punkt- lage	x	y	z	B_{equiv} (\AA^2)
M(1)	2(a)	0	0	0	0,50
					0,58
					0,71
					0,37
M(2)	4(f)	0	0,3128(2)	1/2	0,46
			0,31153(7)*		0,55
			0,31359(5)		0,70
			0,31572(7)		0,38
B	4(g)	0,2546(9)	0	0,5453(12)	0,42
		0,2551(9)		0,543(1)	0,63
		0,2554(6)		0,5417(8)	0,70
		0,2551(11)		0,5439(13)	0,30
O(1)	4(g)	0,3222(6)	0	0,2502(7)	0,41
		0,3180(6)		0,2529(7)	0,65
		0,3193(4)		0,2480(5)	0,79
		0,3243(8)		0,2489(8)	0,23
O(2)	8(h)	0,2045(4)	0,1387(3)	0,7029(5)	0,48
		0,2099(4)	0,1349(7)	0,6919(4)	0,72
		0,2072(3)	0,1385(2)	0,6975(4)	0,83
		0,2011(6)	0,1399(3)	0,7012(6)	0,50

* Dieser Wert wird in der Originalarbeit irrtümlich mit 0,51153(7) angegeben

Gestalt der thermischen Schwingungsellipsoide zu beobachten waren. Weiteres kommt den Temperaturparametern im $Mg_3(BO_3)_2$ eine höhere physikalische Signifikanz zu, da die Streufaktoren für die röntgenographischen Untersuchungen hier am günstigsten sind.

Diskussion und Vergleich der Kristallstrukturen

In Tabelle 4 sind die wichtigsten interatomaren Abstände und Bindungswinkel zusammengefaßt. Für $Mg_3(BO_3)_2$, $Co_3(BO_3)_2$ und $Ni_3(BO_3)_2$ sind die Ergebnisse der vorliegenden Strukturverfeinerungen, für $Mn_3(BO_3)_2$ jene von Bondareva et al. (1978) angeführt. Auch in der folgenden Diskussion werden für $Mn_3(BO_3)_2$ stets die Werte der Strukturverfeinerung nach Bondareva et al. (1978) verwendet.

In allen vier $M_3(BO_3)_2$ -Verbindungen ist der mittlere M(1)–O-Abstand signifikant kürzer als der mittlere M(2)–O-Abstand (vgl. unten). Der Grund

Tabelle 4. Interatomare Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) mit Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stellen. In den Koordinationspolyedern werden nur die O–O-Abstände unter 3,8 Å angegeben. Für die verschiedenen $M_3(BO_3)_2$ Strukturen ($M = Mg, Mn, Co, Ni$) sind jeweils in der ersten Spalte die Abstände zum Zentralatom bzw. jene zwischen den Liganden angeführt und in der zweiten Spalte die Winkel dieser Liganden am Zentralatom. Weiteres ist der Normalabstand d (Å) des Boratoms von der durch die drei Sauerstoffatome der Boratgruppe definierten Ebene angegeben. Bezüglich des Abstandes B–O(1)' sei auf den Text verwiesen

	$Mg_3(BO_3)_2$	$Mn_3(BO_3)_2$ (Bondareva et al., 1978)	$Co_3(BO_3)_2$	$Ni_3(BO_3)_2$
<i>M(1)O₆-Oktaeder</i>				
M(1)–O(1) 2 ×	2,071(3)	2,149(4)	2,074(2)	2,072(4)
–O(2) 4 ×	2,090(2)	2,201(4)	2,127(2)	2,074(3)
O(1)–O(2) ^b 4 ×	2,797(4) 84,5(1)	2,924(4) 84,5(1)	2,821(3) 84,3(1)	2,785(4) 84,4(1)
–O(2) 4 ×	3,080(4) 95,5(1)	3,221(4) 95,5(1)	3,114(3) 95,7(1)	3,072(5) 95,6(1)
O(2)–O(2) 2 ×	3,466(4) 112,1(1)	3,720(4) 115,3(2)	3,554(3) 113,3(1)	3,437(4) 111,9(1)
–O(2) ^c 2 ×	2,335(4) 67,9(1)	2,354(3) 64,7(2)	2,337(2) 66,7(1)	2,321(4) 68,1(1)
<i>M(2)O₆-Oktaeder</i>				
M(2)–O(1) 2 ×	2,161(3)	2,270(3)	2,170(2)	2,114(3)
–O(2) 2 ×	2,049(3)	2,144(3)	2,064(2)	2,028(3)
–O(2)' 2 ×	2,120(3)	2,228(2)	2,144(2)	2,124(3)
O(1)–O(1) ^a	2,958(5) 86,4(1)	3,125(5) 87,0(2)	2,991(3) 87,1(1)	2,919(6) 87,3(1)
–O(2) 2 ×	3,051(3) 92,9(1)	3,207(4) 93,2(1)	3,061(2) 92,6(1)	2,999(3) 92,8(1)
–O(2) ^b 2 ×	2,797(4) 81,6(1)	2,924(4) 81,1(1)	2,821(3) 81,7(1)	2,785(4) 82,2(1)
–O(2)' 2 ×	2,817(4) 82,3(1)	2,931(4) 81,3(1)	2,849(3) 82,7(1)	2,820(5) 83,4(1)
O(2)–O(2)	2,864(4) 88,7(1)	2,970(4) 87,8(2)	2,885(3) 88,7(1)	2,816(4) 88,0(1)
–O(2)' 2 ×	2,968(3) 90,7(1)	3,109(3) 90,6(1)	2,981(2) 90,2(1)	2,930(4) 89,8(1)
–O(2)' 2 ×	3,313(4) 105,2(1)	3,513(4) 107,0(1)	3,350(3) 105,5(1)	3,287(4) 104,7(1)
<i>BO₃-Gruppe</i>				
B–O(1)	1,376(6)	1,396(6) ^d	1,375(4)	1,367(7)
–O(2) 2 ×	1,392(4)	1,388(4)	1,391(3)	1,387(4)
–O(1)'	2,463(6)	2,595(6)	2,511(4)	2,450(7)
O(1)–O(2) 2 ×	2,431(4) 122,8(2)	2,433(4) 121,9(2)	2,426(3) 122,6(1)	2,420(4) 122,9(2)
O(2)–O(2) ^c	2,335(4) 114,0(3)	2,354(3) 115,9(4)	2,337(2) 114,4(2)	2,321(4) 113,6(3)
d	0,048(7)	0,046(7)	0,049(5)	0,057(8)

^a gemeinsame O–O-Kante zwischen zwei M(2)O₆-Oktaedern ^b gemeinsame O–O-Kante zwischen einem M(1)O₆-Oktaeder und einem M(2)O₆-Oktaeder ^c gemeinsame O–O-Kante zwischen einem M(2)O₆-Oktaeder und einer BO₃-Gruppe ^d dieser Wert wird in der Originalarbeit irrtümlich mit 1,369(6) angegeben

Tabelle 5. Anisotrope Temperaturparameter (Standardabweichungen in Klammern) für $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$. $\text{ATF} = \exp - \sum_{i,j} h_i h_j \beta_{ij}$. Die angegebenen β_{ij} sind mit 10^{-4} zu multiplizieren

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Mg(1)	33(8)	19(3)	72(10)	0	9(11)	0
Mg(2)	38(6)	13(2)	71(7)	0	4(7)	0
B	5(15)	19(6)	81(30)	0	-19(18)	0
O(1)	26(12)	13(4)	67(17)	0	-7(11)	0
O(2)	41(8)	12(3)	80(11)	1(4)	5(9)	-2(5)

dafür dürfte in den unterschiedlichen Verknüpfungen dieser Oktaeder liegen. Während das $\text{M}(1)\text{O}_6$ -Oktaeder insgesamt vier $\text{O}-\text{O}$ -Kanten mit $\text{M}(2)\text{O}_6$ -Oktaedern und zwei mit BO_3 -Gruppen gemeinsam hat, ist das $\text{M}(2)\text{O}_6$ -Oktaeder nur über zwei Kanten mit $\text{M}(1)\text{O}_6$ -Oktaedern und über eine weitere mit einem benachbarten $\text{M}(2)\text{O}_6$ -Oktaeder verknüpft. Die große Zahl an gemeinsamen $\text{O}-\text{O}$ -Kanten und insbesondere das Auftreten von solchen mit BO_3 -Gruppen erklärt auch die starke Deformation des $\text{M}(1)\text{O}_6$ -Oktaeders, die vor allem in den von 90° stark abweichenden $\text{O}-\text{M}(1)-\text{O}$ -Winkeln zum Ausdruck kommt. Der Beitrag der Differenzen zwischen den mittleren $\text{M}(1)-\text{O}$ - und $\text{M}(2)-\text{O}$ -Abständen scheint mit den Ionenradien der jeweiligen Zentralatome korrelierbar zu sein. So beträgt der Unterschied zwischen dem mittleren $\text{M}(1)-\text{O}$ und $\text{M}(2)-\text{O}$ -Abstand im $\text{Mn}_3(\text{BO}_3)_2$ etwa 2,3 %, im $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ hingegen nur etwa 0,8 %.

Sowohl die einzelnen $\text{M}-\text{O}$ -Abstände als auch ihre Mittelwerte entsprechen den aus der Literatur für gut belegte Kristallstrukturen bekannten sowie den auf Grund der Ionenradien (Shannon, 1976) zu erwartenden Werten. Zu bemerken ist, daß dabei die jeweiligen Verknüpfungen der MO_6 -Oktaeder und die daraus resultierenden Unterschiede in den mittleren $\text{M}-\text{O}$ -Abständen nicht berücksichtigt wurden. Im $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ beträgt der Mittelwert der $\text{Mg}(1)-\text{O}$ -Abstände 2,083 Å und der $\text{Mg}(2)-\text{O}$ -Abstände 2,110 Å. Im zusammenfassenden Artikel von Burns und Burns (1974a) über die Kristallchemie von Magnesium geben diese Autoren vergleichsweise Werte zwischen $\approx 2,07$ Å und $\approx 2,14$ Å für $\text{Mg}-\text{O}$ an. Für formal zweiwertiges Mangan in oktaedrischer Koordination findet Peacor (1972) einen mittleren $\text{Mn}-\text{O}$ -Abstand von 2,21 Å. Mit diesem stehen die Werte für $\text{Mn}_3(\text{BO}_3)_2$ von 2,184 Å im $\text{Mn}(1)\text{O}_6$ -Oktaeder und 2,214 Å im $\text{Mn}(2)\text{O}_6$ -Oktaeder in guter Übereinstimmung. Zum Vergleich der Mittelwerte der $\text{Co}-\text{O}$ -Abstände ($\text{Co}(1)-\text{O} = 2,109$ Å und $\text{Co}(2)-\text{O} = 2,126$ Å) seien zwei weitere wasserfreie $\text{Co}(\text{II})$ -Borate herangezogen: im $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (Berger, 1950) werden für zwei kristallographisch verschiedene Co -Oktaeder 2,12 Å und 2,07 Å bestimmt, im FeCoOBO_3 (Venkatakrishnan und Buerger, 1972) beträgt der

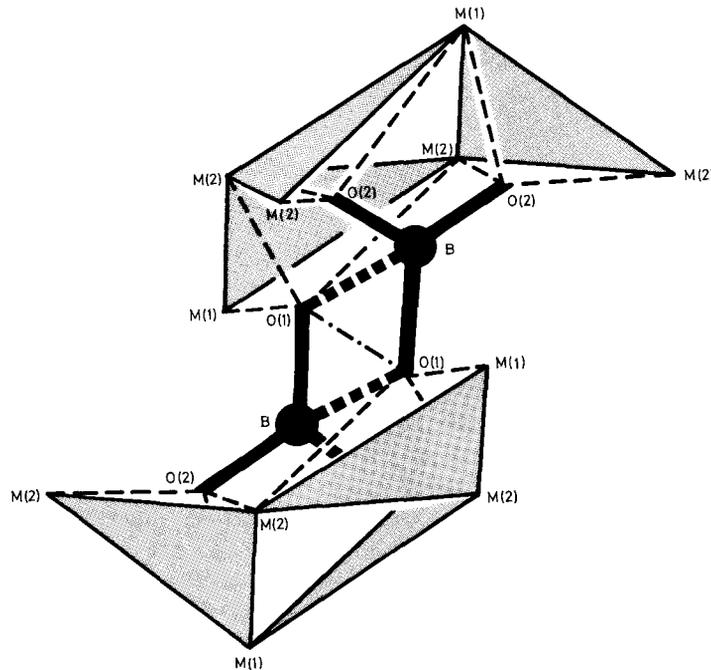


Abb. 1. Die Koordination der Atome B und O im $M_3(BO_3)_2$ -Typ. Der Abstand vom B-Atom zum viertnächsten O-Atom ist dick, die M–O-Bindung dünn gestrichelt, die „gemeinsame Kante“ zwischen den beiden „ BO_3 -Tetraedern“ strichpunktiert dargestellt. Gepunktet sind jene Ebenen eingezeichnet, die durch die drei am Koordinationspolyeder um die O-Atome beteiligten M-Atome definiert werden

mittlere Co–O-Abstand 2,074 Å. Die mittleren Ni–O-Abstände mit Ni(1)–O = 2,073 Å und Ni(2)–O = 2,089 Å sind gut mit dem Ni–O-Abstand im Bunsenit, NiO, von 2,097 Å vergleichbar (Burns und Burns, 1974b).

Sämtliche B–O-Abstände in den BO_3 -Gruppen liegen für alle vier Verbindungen in dem für „Insel- BO_3 -Gruppen“ zu erwartenden Bereich (Zobetz, 1982a). Für die BO_3 -Gruppen der Verbindungen mit $M = Mg, Co$ und Ni sind jedoch die Abstände B–O(1) innerhalb der einfachen Standardabweichung gleich lang und signifikant kürzer als die B–O(2)-Abstände. Als Ursache dafür kann die Verknüpfung der BO_3 -Gruppe und des $M(1)O_6$ -Oktaeders über eine gemeinsame O(2)–O(2)-Kante angesehen werden. Durch die Abstoßungskräfte zwischen den Zentralatomen B und M(1) dieser Koordinationspolyeder wird sowohl der O(2)–B–O(2)-Winkel auf 113,6° bis 114,5° verkleinert als auch der Abstand B–O(2) um 1,16% bis 1,46% vergrößert (Zobetz, 1982a). Im $Mn_3(BO_3)_2$ beträgt zwar der Winkel O(2)–B–O(2) 115,9°, hingegen sind die B–O(1)- und B–O(2)-Abstände innerhalb des einfachen Fehlers gleich lang und mit den B–O(2)-Abständen in den Verbindungen $Mg_3(BO_3)_2$, $Co_3(BO_3)_2$ und $Ni_3(BO_3)_2$ vergleichbar

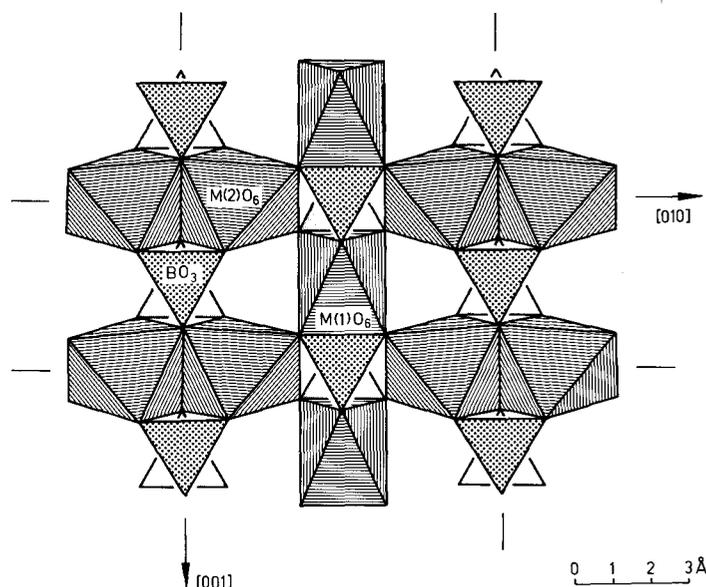


Abb. 2. Teil der Kristallstruktur des Typs $M_3(BO_3)_2$ in einer Projektion parallel $[100]$. Es sind die Atome M in $z = \frac{1}{2}$ mit ihren Koordinationspolyedern sowie die mit diesen Polyedern verknüpften BO_3 -Gruppen eingezeichnet

(das Atom Mn weist im Vergleich mit den Atomen Mg, Co und Ni den größten Ionenradius auf).

An der Koordination des B-Atoms ist neben den drei Sauerstoffatomen mit $B-O < 1,40 \text{ \AA}$ in allen vier $M_3(BO_3)_2$ -Verbindungen ein weiteres Sauerstoffatom mit einem $B-O$ -Abstand $< 2,6 \text{ \AA}$ beteiligt. Die Verbindungslinie vom B-Atom zu diesem vierten Sauerstoffatom steht dabei etwa senkrecht zur Ebene, die durch die drei Sauerstoffatome der BO_3 -Gruppe gebildet wird. Das Boratom ist dabei stets aus dieser Ebene um den Betrag d in Richtung auf das vierte Sauerstoffatom hin verschoben (vgl. Tabelle 4). Das entstandene Koordinationspolyeder ist damit als stark verzerrtes „Tetraeder“ beschreibbar. Da je zwei dieser „Tetraeder“ untereinander über eine gemeinsame O-O-Kante verknüpft werden, bilden sich formal „ B_2O_6 -Gruppen“ (vgl. Abbildung 1). Der Abstand d ist bei den hier untersuchten isotypen Verbindungen um so größer, je näher das vierte Sauerstoffatom zum Boratom rückt. Neben einer „ B_2O_6 -Gruppe“ ist in Abbildung 1 auch die Koordination um die Sauerstoffatome eingezeichnet; die Atome O(1) und O(2) werden von je einem B-Atom und drei M-Atomen verzerrt tetraedrisch umgeben.

Der Kotoit-Typ stellt eine Gerüststruktur dar, in der – wie aus Abbildung 2 ersichtlich und wie bereits oben erwähnt – sowohl zwischen den MO_6 -Oktaedern untereinander als auch zwischen den MO_6 -Oktaedern und

den BO_3 -Gruppen gemeinsame O–O-Kanten auftreten. Zur Frage der topologischen Verwandtschaft mit Kristallstrukturen, die ebenfalls eine partielle Dichtestpackung der Sauerstoffatome aufweisen (z.B. Leukophoenicit und Humit), sei auf eine Arbeit von White und Hyde (1983) verwiesen.

Aplanarität der Boratgruppe und gitterenergetische Berechnungen am $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$

Der Abstand d aller vier Verbindungen $\text{M}_3(\text{BO}_3)_2$ ist im Vergleich zu den aus gut belegten Strukturen bekannten Werten für $z\text{O}_3$ -Gruppen ($z = \text{N}, \text{C}$ und B) relativ groß. Nach Zobetz (1982a) wurden bei BO_3 -Gruppen die größten Abweichungen von der Planarität bei den nicht-kubischen Boraciten gefunden, für die d bis zu 0,103 Å beträgt (vgl. rhomb. $\text{Mg}_3[\text{B}_7\text{O}_{13}]\text{Cl}$, Dowty und Clark, 1973); hingegen ist in den kubischen Boraciten das Koordinationspolyeder um das Boratom als verzerrtes Tetraeder anzusehen. Für Karbonate wurde kürzlich im Thaumasil, $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6\text{CO}_3\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, ein ungewöhnlich großer Wert von $d = 0,060$ Å gefunden (Zemann und Zobetz, 1981, Effenberger et al., 1983). Für die NO_3 -Gruppe kennt man nach Jarosch und Zemann (1983) nur Abweichungen bis zu 0,031 Å (um N(2) im $\text{K}_3\text{Pr}_2(\text{NO}_3)_9$, Carnall et al., 1973), die ausreichend gut belegt sind.

Für das Herausheben des z -Atoms aus der Ebene durch die drei Sauerstoffatome dürfte der Trend zu einer tetraedrischen Koordination um die Sauerstoffatome verantwortlich sein. Zemann (1981) stellt zur Interpretation der Aplanarität bei CO_3 -Gruppen geometrische Überlegungen an, die nach Zobetz (1982b) für BO_3 -Gruppen bzw. nach Jarosch und Zemann (1983) für NO_3 -Gruppen ebenfalls Gültigkeit haben. Die obengenannten Autoren zeigten, daß bei Sauerstoffatomen, die außer durch das z -Atom von drei Kationen einer Art umgeben sind, eine tetraedrische Koordination angestrebt zu werden scheint. Dies hat das Herausheben des z -Atoms aus der durch die drei Sauerstoffatome der $z\text{O}_3$ -Gruppe definierten Ebene zur Folge. Wie in Abbildung 3 dargestellt, gilt diese Überlegung auch für die Verbindungen des Kotoit-Typs (vgl. auch Abb. 1).

Ferner sei bei den Boraten (im Gegensatz zu Nitraten und Karbonaten) auf die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse in der planaren BO_3 -Gruppe (sp^2 -Hybrid am Boratom) und der tetraedrischen BO_4 -Gruppe (sp^3 -Hybrid am Boratom) hingewiesen (Krebs, 1968, Gupta und Tossell, 1981).

Mit Hilfe von gitterenergetischen Berechnungen läßt sich die Aplanarität der BO_3 -Gruppe im Kotoit-Typ elektrostatisch verständlich machen. Dazu wurden für verschiedene Strukturmodelle von $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ die Madelung'schen Zahlen α nach der Methode von Bertaut (1952) berechnet (Fischer und Ludwiczek, 1975). Die BO_3 -Gruppe wurde dabei stets durch ein Vierpunkt-Modell beschrieben und ihre Gesamtladung als 3– angenom-

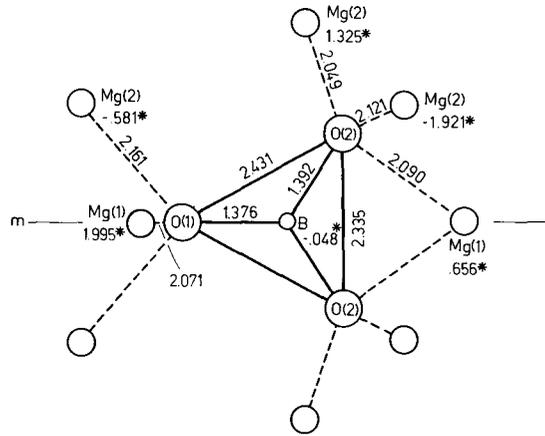


Abb. 3. Umgebung der BO_3 -Gruppe im Kotoit, $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$. Projektion senkrecht zu der durch die drei Sauerstoffatome definierten Ebene. Die Höhen der Atome relativ zu dieser Ebene sind in Å angegeben und mit * gekennzeichnet. Des weiteren werden einige interatomare Abstände (in Å) angeführt

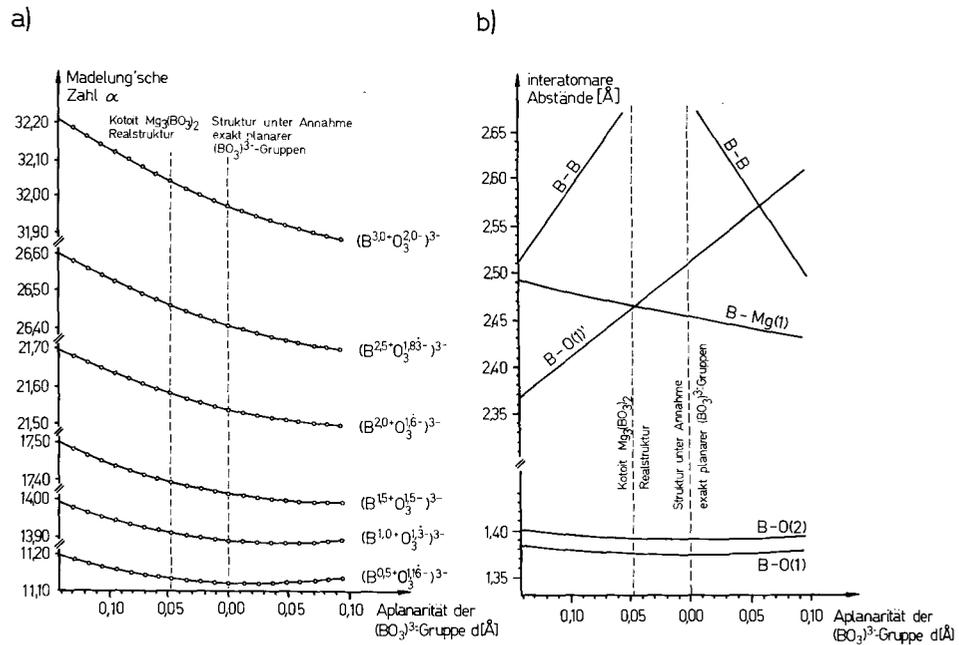


Abb. 4. a Die Madelung'schen Zahlen α für theoretische Strukturmodelle von Kotoit, $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ bei Variation des Normalabstandes d des Boratoms von der Ebene durch die drei Sauerstoffatome der BO_3 -Gruppe. Die inneren Potentiale für die $(\text{BO}_3)^{3-}$ -Gruppe wurden subtrahiert. **b** Einige wichtige interatomare Abstände (Å) für diese Modelle

men; für das Magnesiumatom ergibt sich damit zwangsläufig die Ladung $2+$. Variiert wurden die Größe des Normalabstandes d des Boratoms von der Ebene durch die drei Sauerstoffatome der BO_3 -Gruppe, sowie die Ladungsverteilung innerhalb der $(\text{BO}_3)^{3-}$ -Gruppe. Von den Madelung'schen Zahlen α wurde das interne Potential der $(\text{BO}_3)^{3-}$ -Gruppe subtrahiert und die erhaltenen Werte in Abbildung 4a zusammengefaßt. Die Kristallstruktur von Kotoit ist für jeden Wert der Aplanarität der BO_3 -Gruppe in die experimentell gefundene Richtung – verglichen mit einer Verschiebung des Boratoms in die entgegengesetzte Richtung – stets elektrostatisch günstiger. Für unterschiedliche Ladungsverteilungen innerhalb der $(\text{BO}_3)^{3-}$ -Gruppe ergibt sich qualitativ stets derselbe Trend. Es sei auch darauf hingewiesen, daß auf Grund der Differenz zwischen den Elektronegativitäten von Bor und Sauerstoff für die B–O-Bindung ein ionarer Anteil von etwa 45% anzunehmen ist (Pauling, 1952).

Interessant ist es in diesem Zusammenhang, die Änderungen einiger interatomarer Abstände zu verfolgen (Abb. 4b). Die Abstände B–O(1) und B–O(2) in der BO_3 -Gruppe selbst variieren nur sehr wenig, während der B–O(1)'-Abstand zum viertnächsten O-Atom in der Realstruktur des Kotoits, verglichen mit einem Modell mit exakt planaren BO_3 -Gruppen, deutlich kürzer ist. Zu bemerken ist weiters, daß die Lage des Mg(1)-Atoms relativ zur BO_3 -Gruppe ebenfalls eine Verschiebung des B-Atoms in die beobachtete Richtung erwarten läßt (B–Mg(1) < 2,5 Å). Einem zu großen Abweichen von der Aplanarität – und zwar in beide möglichen Richtungen – wird durch die B–B-Abstoßung entgegengewirkt. Damit stehen neben den kristallchemischen Überlegungen auch die elektrostatischen Berechnungen mit dem röntgenographischen Befund der Aplanarität der BO_3 -Gruppe im Kotoit-Typ in guter Übereinstimmung.

Herrn Prof. Dr. J. Zemann danken wir für die Anregung sowie für sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Es wurden Rechenprogramme von R. Fischer und H. Ludwiczek (Gitterenergieberechnungen), C. T. Prewitt (SFLS-5) und G. Sheldrick (SHELX-76) verwendet. Die Synthesen wurden aus Mitteln der „Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien“ unterstützt, Rechenzeit stellte das „Interuniversitäre Rechenzentrum Wien“ zur Verfügung.

Literatur

- Berger, S. V.: The crystal structure of the isomorphous orthoborates of cobalt and magnesium. *Acta Chem. Scand.* **3**, 660–675 (1949)
- Berger, S. V.: The crystal structure of cobalt pyroborate. *Acta Chem. Scand.* **4**, 1054–1065 (1950)
- Bertaut, F.: L'énergie électrostatique de réseaux ioniques. *J. Phys. Radium Paris* **13**, 499–505 (1952)
- Bondareva, O. S., Simonov, M. A., Belov, N. V.: The crystal structure of synthetic jimboite, $\text{Mn}_3(\text{BO}_3)_2$. *Sov. Phys. Crystallogr.* **23**, 272–273 (1978)
- Burns, R. G., Burns, V. M.: *Magnesium. Crystal chemistry. Handbook of geochemistry* II/1, 12/A (ed.: Wedepohl, K. H.) Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1974a)

- Burns, R. G., Burns, V. M.: *Nickel. Crystal chemistry. Handbook of geochemistry* II/3, 28/A (ed.: Wedepohl, K. H.) Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1974b)
- Carnall, W. T., Siegel, S., Ferraro, J. R., Tani, B., Gebert, E.: A new series of anhydrous double nitrate salts of the lanthanides. Structural and spectral characterization. *Inorg. Chem.* **12**, 560–564 (1973)
- Dowty, E., Clark, J. R.: Crystal-structure refinements for orthorhombic boracite, $Mg_3ClB_7O_{13}$, and a trigonal, iron-rich analogue. *Z. Kristallogr.* **138**, 64–99 (1973)
- Effenberger, H., Kirfel, A., Will, G., Zobetz, E.: A further refinement of the crystal structure of thaumasite, $Ca_3Si(OH)_6CO_3SO_4 \cdot 12H_2O$. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **1983**, 60–68 (1983)
- Fischer, R., Ludwiczek, H.: Rechenprogramme zur Berechnung der MADELUNG'schen Zahl und Neuberechnung am Spinell-Typ. *Monatsh. Chem.* **106**, 223–228 (1975)
- Gupta, A., Tossell, J. A.: A theoretical study of bond distances, X-ray spectra and electron density distributions in borate polyhedra. *Phys. Chem. Minerals* **7**, 159–164 (1981)
- Hofmann, K. A., Höschel, K.: Das Magnesiumchlorid als Mineralisator, mit einem Beitrag zur Spektrochemie der seltenen Erden. *Berichte d. D. Chem. Gesellschaft* **47**, 238–247 (1914)
- International Tables for X-ray Crystallography*. Vol. IV, revised and supplementary tables. Ed.: Ibers, J. A., Hamilton, W. C., Birmingham – The Kynoch Press (1974)
- Jarosch, D., Zemann, J.: On the aplanarity of the nitrate group in inorganic crystals. *Monatsh. Chem.* **114**, 267–272 (1983)
- Krebs, H.: *Grundzüge der anorganischen Kristallchemie*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1968)
- Pardo, J., Martínez-Ripoll, M., García-Blanco, S.: The crystal structure of nickel orthoborate, $Ni_3(BO_3)_2$. *Acta Crystallogr.* **B30**, 37–40 (1974)
- Pauling, L.: *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals*. Geoffrey Cumberlege. Oxford University Press, London (1952)
- Peacor, D. R.: *Manganese. Crystal chemistry. Handbook of geochemistry* II/3, 25/A (ed.: Wedepohl, K. H.) Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1972)
- Shannon, R. D.: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* **A32**, 751–767 (1976)
- Venkatakrishnan, V., Buerger, M. J.: The crystal structure of $FeCoOBO_3$. *Z. Kristallogr.* **135**, 321–338 (1972)
- White, T. J., Hyde, B. G.: A description of the leucophoenicite family of structures and its relation to the humite family. *Acta Crystallogr.* **B39**, 10–17 (1983)
- Zachariasen, W. H.: A general theory of X-ray diffraction in crystals. *Acta Crystallogr.* **23**, 558–564 (1967)
- Zemann, J.: Zur Stereochemie der Karbonate. *Fortschr. Mineral.* **59**, 95–116 (1981)
- Zemann, J., Effenberger, H., Pertlik, F.: Verfeinerung der Kristallstruktur des Kotoits, $Mg_3(BO_3)_2$: Ein Beitrag zur Aplanarität von BO_3 -Gruppen. *Österr. Akad. Wiss., Math.-naturw. Kl., Anzeiger* **119**, 61–62 (1982)
- Zemann, J., Zobetz, E.: Do the carbonate groups in the thaumasite have anomalously large deviations from coplanarity? *Sov. Phys. Crystallogr.* **26**, 689–690 (1981)
- Zobetz, E.: Über die Gestalt von BO_3 -Gruppen. *Z. Kristallogr.* **160**, 81–92 (1982a)
- Zobetz, E.: Beiträge zur anorganischen Kristallchemie „planarer“ ZO_3 -Gruppen (Z = B, C, N). *Diss. Univ. Wien* (1982b)