

## 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 Hörschele, 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 vermischt. 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  $M_3(BO_3)_2$  mit  $M = Mg, Mn, Co$  und  $Ni$ . Raumgruppe  $Pn\bar{m}n$ ;  $Z = 2$ 

	$Mg_3(BO_3)_2$ (Berger, 1949)	$Mn_3(BO_3)_2$ (Bondareva et al., 1978)	$Co_3(BO_3)_2$ (Berger, 1949)	$Ni_3(BO_3)_2$ (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)
$\rho_{exp}$ (g · cm <sup>-3</sup> )	3,04	4,00	4,66	4,80
$\rho_{\text{form}}$ (g · cm <sup>-3</sup> )	3,10	4,10	4,69	4,88

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

	$Mg_3(BO_3)_2$	$Co_3(BO_3)_2$	$Ni_3(BO_3)_2$
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0,06 × 0,03 × 0,09	0,08 × 0,30 × 0,25	0,03 × 0,04 × 0,10
Maximalwert $\sin \theta/\lambda$ (Å <sup>-1</sup> )	0,70	0,75	0,70
linearer Absorptionskoeffizient $\mu(MoK\alpha)$ (cm <sup>-1</sup> )	6	117	140
Drehachse	[001]	[001]	[001]
Anzahl der beobachteten Reflexe	301	338	264
$R$ (%)	4,7	2,8 <sup>a</sup>	4,2 <sup>b</sup>
$R_w$ ( $w = 1/\sigma$ ) (%)	3,9	2,9	2,6

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

wurden als Ausgangswerte für die Strukturverfeinerungen die Ortsparameter für  $Mg_3(BO_3)_2$  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  $Mn_3(BO_3)_2$  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  $Mg_3(BO_3)_2$  angegeben, da weder für  $Co_3(BO_3)_2$  noch für  $Ni_3(BO_3)_2$  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	$B_{equiv}$ ( $\text{\AA}^2$ )
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)O<sub>6</sub>-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) <sup>b</sup> 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) <sup>c</sup> 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)O<sub>6</sub>-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) <sup>a</sup>	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) <sup>b</sup> 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>BO<sub>3</sub>-Gruppe</i>				
B–O(1)	1,376(6)	1,396(6) <sup>d</sup>	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) <sup>c</sup>	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)

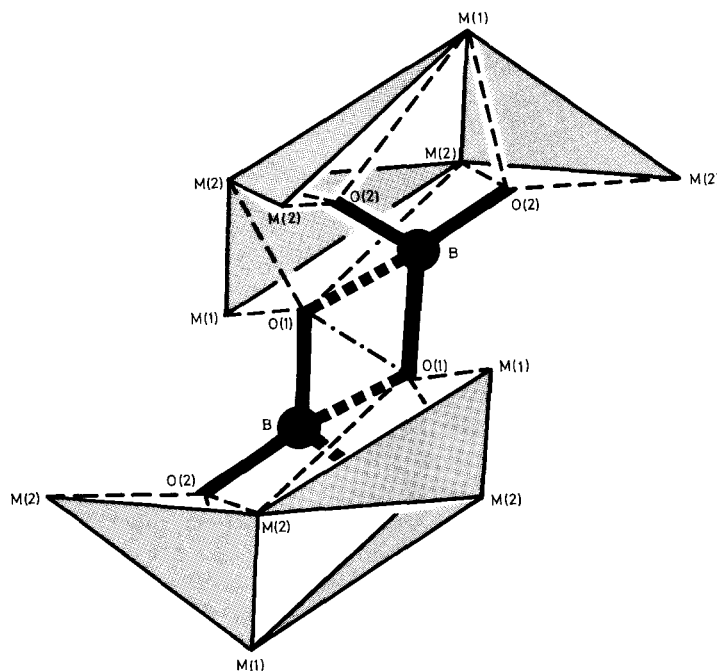
<sup>a</sup> gemeinsame O–O-Kante zwischen zwei M(2)O<sub>6</sub>-Oktaedern <sup>b</sup> gemeinsame O–O-Kante zwischen einem M(1)O<sub>6</sub>-Oktaeder und einem M(2)O<sub>6</sub>-Oktaeder <sup>c</sup> gemeinsame O–O-Kante zwischen einem M(2)O<sub>6</sub>-Oktaeder und einer BO<sub>3</sub>-Gruppe <sup>d</sup> 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  $\beta_{ij}$  sind mit  $10^{-4}$  zu multiplizieren

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
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 O–O-Kanten mit  $\text{M}(2)\text{O}_6$ -Oktaedern und zwei mit  $\text{BO}_3$ -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 O–O-Kanten und insbesondere das Auftreten von solchen mit  $\text{BO}_3$ -Gruppen erklärt auch die starke Deformation des  $\text{M}(1)\text{O}_6$ -Oktaeders, die vor allem in den von  $90^\circ$  stark abweichenden O–M(1)–O-Winkeln zum Ausdruck kommt. Der Beitrag der Differenzen zwischen den mittleren M(1)–O- und M(2)–O-Abständen scheint mit den Ionenradien der jeweiligen Zentralatome korrelierbar zu sein. So beträgt der Unterschied zwischen dem mittleren M(1)–O und M(2)–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 %.

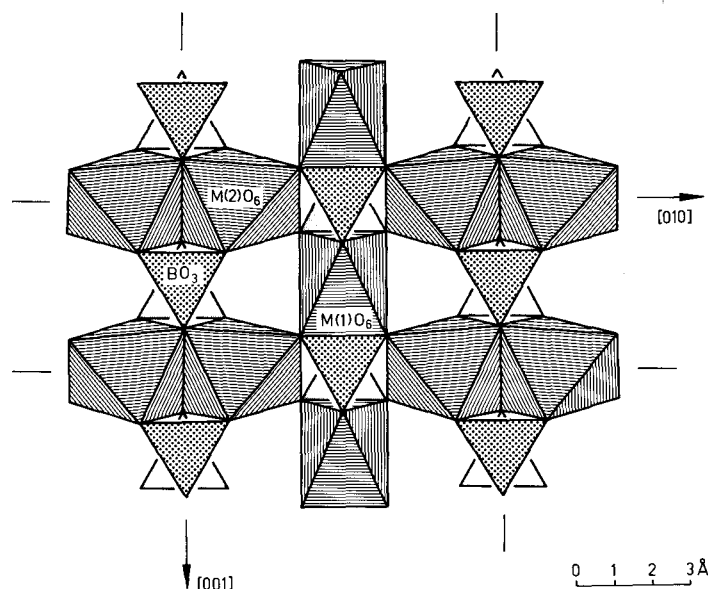
Sowohl die einzelnen M–O-Abstände als auch ihre Mittelwerte entsprechen den aus der Literatur für gut belegte Kristallstrukturen bekannten sowie den auf Grund der Ionenradien (Shannon, 1976) zu erwartenden Werten. Zu bemerken ist, daß dabei die jeweiligen Verknüpfungen der  $\text{MO}_6$ -Oktaeder und die daraus resultierenden Unterschiede in den mittleren M–O-Abständen nicht berücksichtigt wurden. Im  $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$  beträgt der Mittelwert der Mg(1)–O-Abstände 2,083 Å und der Mg(2)–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 Mg–O an. Für formal zweiwertiges Mangan in oktaedrischer Koordination findet Peacor (1972) einen mittleren Mn–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 Co–O-Abstände (Co(1)–O = 2,109 Å und Co(2)–O = 2,126 Å) seien zwei weitere wasserfreie Co(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  $\text{FeCoOBO}_3$  (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  $\text{BO}_3$ -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.

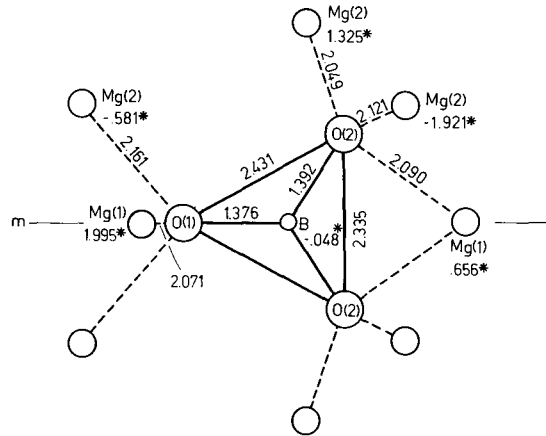
### **Aplanarität der Boratgruppe und gitterenergetische Berechnungen am $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$**

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  $\text{B}$ ) relativ groß. Nach Zobetz (1982a) wurden bei  $\text{BO}_3$ -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  $\text{NO}_3$ -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.

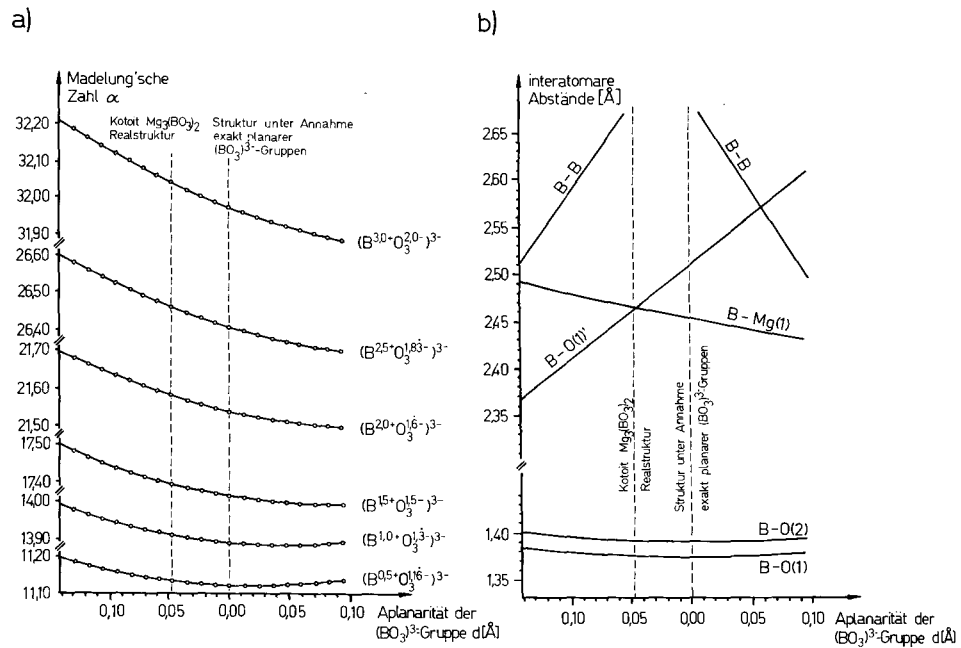
Für das Herausheben des  $z$ -Atoms aus der Ebene durch die drei Sauerstoffatome dürfte der Trend zu einer tetraedrischen Koordination um die Sauerstoffatome verantwortlich sein. Zemann (1981) stellt zur Interpretation der Aplanarität bei  $\text{CO}_3$ -Gruppen geometrische Überlegungen an, die nach Zobetz (1982b) für  $\text{BO}_3$ -Gruppen bzw. nach Jarosch und Zemann (1983) für  $\text{NO}_3$ -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  $\text{BO}_3$ -Gruppe ( $\text{sp}^2$ -Hybrid am Boratom) und der tetraedrischen  $\text{BO}_4$ -Gruppe ( $\text{sp}^3$ -Hybrid am Boratom) hingewiesen (Krebs, 1968, Gupta und Tossell, 1981).

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



**Abb. 3.** Umgebung der  $\text{BO}_3$ -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  $\alpha$  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  $\text{BO}_3$ -Gruppe. Die inneren Potentiale für die  $(\text{BO}_3)^{3-}$ -Gruppe wurden subtrahiert. **b** Einige wichtige interatomare Abstände (Å) für diese Modelle

