

Die Kristallstruktur von Bortriiodid, BI₃

Barbara Albert* und Konny Schmitt

Gießen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 31. August 2000.

Crystal Structure of Boron Triiodide, BI₃

Abstract. Boron triiodide as a micro-crystalline powder was obtained after sublimation of the reaction product of NaBH₄ and iodine. An X-ray powder diagram of the temperature-, air-, and light-sensitive compound was collected at –73 °C. According to the results of the Rietveld refinement, the

crystal structure of BI₃ is isotypic to that of BCl₃ (space group P₆/m, no. 176, a = 699.09(2), c = 736.42(3) pm). The B–I bond length was determined to be 211.2(8) pm.

Keywords: Boron; Iodide; Crystal structure

Die Kristallstrukturen der Bortrihalogenide BCl₃, BBr₃ und BI₃ sind als isotyp beschrieben worden. Hierauf weisen röntgenographische [1, 2] und spektroskopische [3–5] Befunde. Allerdings ist bislang nur die Struktur des Chlorids verfeinert worden. Sie wurde von *Lipscomb* et al. im hexagonalen Kristallsystem, Raumgruppe P₆/m [6], später korrigiert zu P₆/m [7], publiziert. In der Elementarzelle von BCl₃ befinden sich zwei trigonal-planare Moleküle, deren räumliche Anordnung *Hulliger* zufolge [8] als eine Defekt-Variante der Schichtstruktur hexagonalen Bornitrids (h-BN) angesehen werden kann, wobei die Packung der Schichten von h-BN abweicht. Im folgenden beschreiben wir die Synthese und die Ergebnisse der Tieftemperatur-Röntgenkristallstrukturanalyse von mikrokristallinem Bortriiodid, BI₃, unter besonderer Berücksichtigung des B–I-Abstandes.

Experimentelles

Einer leicht abgewandelten Vorschrift von *Brauer* [9, 10] folgend wurde Iod (doppelt sublimiert, 99,8% Merck) mit NaBH₄ (98%, Alfa) in getrocknetem n-Hexan (zur Synthese, 96%, Merck) unter Argon als Schutzgas bis zur Entfärbung refluxiert (80 °C, 84 h). Die Reaktionsgleichung kann in Anlehnung an die Arbeiten *Klanberg* und *Kohlschütters* [11] wie folgt formuliert werden:



Hierbei bildete sich gelöstes BI₃, welches durch Filtration unter Schutzgas von festen Nebenprodukten getrennt wurde. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels (25 °C, Vakuum) erhielt man ein farbloses, licht-, luft- und temperaturempfindliches Pulver (das sich bei Raumtemperatur langsam rosa verfärbt), welches im Vakuum sublimiert wurde (23 °C → –196 °C). Das Produkt schied sich in feinverteilter,

mikrokristalliner Form am Kühlfinger ab. Es wurde mittels einer speziell entwickelten Glasapparatur direkt vom Kühlfinger in einen luftdicht verschließbaren Probenträger geschabt, wobei der Probenträger ebenfalls auf –196 °C gekühlt wurde. Er wurde unter Schutzgas verschlossen und in eine mit Stickstoff geflutete, auf –73 °C gekühlte Meßkammer des Pulverdiffraktometers (Huber-Guinierdiffraktometer, CuK α -Strahlung, SiO₂-Monochromator, Messung in Transmission) überführt. Das Diffraktogramm (Meßbereich 3 < θ < 50°, Schrittweite 0,008° θ , Meßzeit pro Schritt 30 s) zeigt einen hohen Untergrund (Abb. 1), der auf das Fenstermaterial des Probenträgers (Kapton-Folie) und auf das Vorhandensein von Stickstoff in der Meßkammer zurückzuführen ist. Zur Beschreibung des Untergrundes wurden feste Datenpunkte eingegeben. Die Profil- und Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programmpaket GSAS [12] (Auswertungsbereich 14 < 2 θ < 75°). Die Daten wurden absorptionskorrigiert, wobei der verfeinerte Parameter $\mu \cdot t$ (t = f(Schichtdicke, Packungsdichte)) stark mit den thermischen Auslenkungsparametern korreliert. Wegen des hohen, unregelmäßigen Untergrundes und der notwendigerweise durchgeführten Absorptionskorrektur wurde der thermische Auslenkungsparameter der Boratome lediglich isotrop verfeinert, und wir warnen davor, die Aussagekraft der richtungsabhängigen Anteile des anisotrop verfeinerten thermischen Auslenkungsparameters der Iodatome überzubewerten.

Tabelle 1 Orts- und thermische Auslenkungsparameter von BI₃^{a)}

		x/a	y/b	z/c	U _{iso/eq}		
B	2 c	1/3	2/3	1/4	0,01(4)		
I	6 h	0,0393(9)	0,357(2)	1/4	0,03		
		U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
B	2 c	–	–	–	–	–	–
I	6 h	0,006(1)	0,026(8)	0,054(3)	0	0	0,002(6)

^{a)} Weitere Angaben zur Kristallstrukturbestimmung können vom Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-411463, den Namen der Autoren und dem Literaturzitat erhalten werden.

* Dr. B. Albert

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Justus-Liebig-Universität
Heinrich-Buff-Ring 58
D-35392 Gießen
Fax: 06 41/9 93 41 09

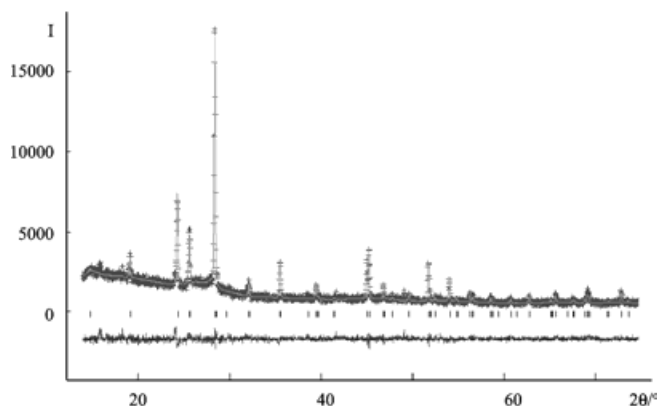


Abb. 1 Beobachtetes (+) und berechnetes (durchgezogene Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm von BI_3 , darunter Differenzkurve. Die senkrechten Markierungsstriche zeigen die Position der Reflexe. I = Intensität

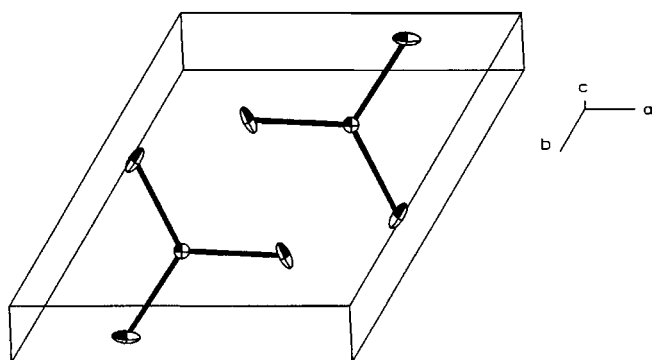


Abb. 2 Elementarzelle von BI_3 . Die anisotropen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gezeichnet [13]

Ergebnisse und Diskussion

Die gelungene Anpassung der berechneten an die gemessenen Daten durch eine Rietveld-Verfeinerung zeigt Abb. 1. Die Verfeinerung in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/m$ (Nr. 176, $a = 699,09(2)$, $c = 736,42(3)$ pm, $Z = 2$, $R_p = 8,2\%$, $R_{wp} = 10,7\%$, $D_{wd} = 1,53$, $\chi^2 = 1,3$) resultierte in den in Tabelle 1 zu-

sammengefaßten Strukturparametern. Die Elementarzelle ist in Abb. 2 gezeigt. Die B–I-Bindungslänge beträgt $211,2(8)$ pm.

Die c-Achse ist circa 10 pm kürzer, als früher beschrieben ($746(2)$ pm in [2]), was möglicherweise durch die niedrigere Meßtemperatur erklärt werden kann. Wir erhielten bei Raumtemperatur keine auswertbaren Diffraktogramme (Zersetzung des Produktes), so daß wir keine Aussage zu den Gitterparametern bei Raumtemperatur machen können. Die ermittelten Ortsparameter und der B–I-Abstand stimmen gut mit den früher vorgeschlagenen überein (in [2]: $x_I/a = 0,03$, $y_I/b = 0,37$, $d_{B-I} = 210(4)$ pm). Brinbek et al. [5] haben aus spektroskopischen Daten eine B–I-Bindungslänge von 212 pm abgeleitet. Die Anionen sind annähernd dicht gepackt, die Bildung der molekularen BI_3 -Einheiten führt lediglich zu einer leichten Verzerrung.

Wir danken Herrn Professor Dr. Beck für seine Unterstützung, den Herren H. Fischer und B. Mogwitz für die experimentelle Durchführung und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige finanzielle Hilfe.

- [1] M. A. Rollier, A. Riva, *Gazz. Chim. Ital.* **1947**, 77, 361.
- [2] M. A. Ring, J. D. H. Donnay, W. S. Koski, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 109.
- [3] W. G. Laurita, W. S. Koski, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 3179.
- [4] R. J. H. Clark, P. D. Mitchell, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2225.
- [5] O. S. Binbrek, N. Krishnamurthy, A. Anderson, *J. Chem. Phys.* **1974**, 60, 4400.
- [6] M. Atoji, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1957**, 27, 195.
- [7] C. Spencer, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1958**, 28, 355.
- [8] F. Hulliger, *Structural Chemistry of Layer-type Phases*, in: *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures*, F. Lévy (Hrsg.), Band 5, D. Reidel, Dordrecht-Boston 1976, S. 47–48.
- [9] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Auflage, Band 2, F. Enke, Stuttgart 1978, S. 801–802.
- [10] T. Renner, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 478.
- [11] F. Klanberg, H. W. Kohlschütter, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 786.
- [12] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, Program GSAS, Los Alamos, USA, **1985**.
- [13] R. Hundt, *Programm KPLLOT*, Bonn, Germany, **1976**.