

Abb. 3. Struktur von C_{MTN} , die aus der Clathrat-II-Struktur abgeleitet ist. Die großen C_{28} -Käfige bilden eine Super-Diamantstruktur (gelbgrün) und die C_{20} -Pentagondodekaeder bilden Super-Tetraeder (violett).

che strukturelle Muster auftreten. In den letzteren polymeren Formen wirkt der geringe Unterschied der Bindungswinkel von Fünfring und Tetraeder (108 bzw. 109.47°) stabilisierend. Eine ideale Struktur aus sp^3 -C-Atomen könnte also ausschließlich aus flächenverknüpften Pentagondodekaedern bestehen, mit denen man jedoch keine unendlich ausgedehnte Kristallstruktur aufbauen kann. Deshalb sind Sechsringe nötig, obwohl diese eine größere Ringspannung aufweisen. Mit diesem Bauprinzip, nämlich flächenverknüpften Fülle- ren-ähnlichen Käfigen, ist es möglich, eine große Klasse polymorpher Festkörper aufzubauen. Wir erwarten für diese eine ähnliche energetische Stabilität wie für die von uns untersuchten Strukturen. Strukturen aus flächenverknüpften Pentagondodekaedern wurden erst kürzlich von Guo et al. für Übergangsmetall-Kohlenstoff-Cluster vorgeschlagen^[18]. C_{MEP} und C_{MTN} können folgerichtig als mögliche Kristallstrukturen für solche Cluster verstanden werden (vgl. Abb. 2 und 3).

Sowohl für C_{MEP} als auch C_{MTN} berechnet man eine große elektronische Bandlücke, welche aber um 6 bzw. 23% kleiner ist als die von Diamant. (Da die Lokale-Dichte-Näherung im Prinzip keine Vorhersage von Anregungsenergien macht, sollte man diese Zahlen *cum grano salis* betrachten. Trends jedoch werden üblicherweise korrekt wiedergegeben.) Die hypothetischen neuen Kohlenstoffmodifikationen haben eine Reihe interessanter Charakteristika. So könnten die relativ großen Käfige mit Fremdatomen dotiert werden, um die elektronischen und optischen Eigenschaften selektiv zu verändern. Die kürzesten Abstände, ausgehend von den Käfigzentren, sind 207 und 255 pm für C_{MTN} sowie 215 und 233 pm für C_{MEP} – die erste Angabe bezieht sich jeweils auf das Pentagondodekaeder –, aber nur 153 pm für die Lücke in Diamant. Die mittleren Atomvolumina sind etwa 15% größer als bei C_{DIA} , aber noch wesentlich kleiner als bei Graphit (153%) und festem C_{60} (205%).

Wir erwarten eine relativ große mechanische Stabilität für C_{MEP} und C_{MTN} wegen des geringen Energieunterschieds zu Diamant, der großen Aktivierungsenergie für das Brechen der C-C-Bindungen und der dreidimensionalen Verknüpfung der Atome. Zur Zeit wird untersucht, ob solche Kohlenstoffformen z.B. beim Krätschmer-Prozeß^[21] entstehen können. Auch erste Hochdruckexperimente sind bereits durchgeführt worden^[19]. Eine alternative Synthesemethode könnte ein

epitaktisches Aufwachsen auf Carbidprodukte sein, die nach Guo et al.^[18] hergestellt wurden.

Eingegangen am 19. Mai 1992,
veränderte Fassung am 1. Februar 1993 [Z 5361]

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. F. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162.
- [2] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354.
- [3] T. Lenosky, X. Gonze, M. Teter, V. Elser, *Nature* **1992**, *355*, 333.
- [4] V. Vanderbilt, J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 511.
- [5] M. O'Keeffe, G. B. Adams, O. F. Sankey, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 2325.
- [6] G. B. Adams, O. F. Sankey, J. B. Page, M. O'Keeffe, D. A. Drabold, *Science* **1992**, *256*, 1792.
- [7] S. J. Townsend, T. J. Lenosky, D. A. Muller, C. S. Nichols, V. Elser, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 921.
- [8] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1579.
- [9] R. L. Johnston, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 810; R. Biswas, R. M. Martin, R. J. Needs, O. H. Nielsen, *Phys. Rev. B* **1987**, *35*, 9559; *ibid.* **1984**, *30*, 3210; M. T. Yin, *ibid.* **1984**, *30*, 1773.
- [10] W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworths, London, 1987. Wir verwenden für die Kohlenstoffmodifikationen die Kurzbezeichnungen C_{ABC} , wobei ABC die zugrundeliegende Zeolithstruktur angibt.
- [11] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2471.
- [12] Wir haben die Ergebnisse von D. M. Ceperley und B. J. Alder (*Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 566) für das homogene Elektronengas nach J. P. Perdew und A. Zunger (*Phys. Rev. B* **1981**, *10*, 5048) parametrisiert.
- [13] A. J. Fisher, P. E. Blöchl, *Phys. Rev. Lett.*, eingereicht.
- [14] H.-D. Becker, C. Rüchardt, M. Kao, F. Diederich, C. S. Foote, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 63.
- [15] H. Menke, H. G. von Schnerring, *Naturwissenschaften* **1972**, *59*, 420.
- [16] R. Nesper, J. Curda, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 350.
- [17] C. Cros, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1965**, *260*, 4764; *J. Solid State Chem.* **1970**, *2*, 570.
- [18] B. C. Guo, K. P. Kerns, A. W. Castleman, *Science* **1992**, *255*, 1411; B. C. Guo, S. Wei, J. Purnell, S. Buzzo, A. W. Castleman, *ibid.* **1992**, *256*, 515; S. Wei, B. C. Guo, J. Purnell, S. Buzzo, A. W. Castleman, *ibid.* **1992**, *256*, 818.
- [19] M. Wörle, K. Syassen, R. Nesper, unveröffentlicht.
- [20] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B*, eingereicht.

Synthese und ab-initio-Strukturbestimmung von $Zn_4O(BO_3)_2$, einem mikroporösen Zinkoborat aus „kondensierten“ Dreiring- und Fünfring-Baueinheiten**

Von William T. A. Harrison*, Thurman E. Gier und Galen D. Stucky

Zeolith-Molekularsieben mit Bor anstelle von Aluminium und/oder Silicium gilt schon seit längerer Zeit beträchtliches Interesse^[1-3]. Ein vollständiger Ersatz beider Elemente gelang nur in wenigen Fällen, beispielsweise in „Boralith“ $Zn_4O(BO_3)_2$ ^[4], einem direkten topologischen Analogon zu einem Alumosilikat mit einem Sodalith-Gitter wie $Na_4OH(AlSiO_4)_3$ ^[5]. In der Regel jedoch war es bisher nur möglich, geringe Mengen an Boratomen, die üblicherweise Aluminiumatome ersetzen, in Alumosilikat-Molekularsiebe einzubauen, obwohl die damit verbundenen Auswirkungen

[*] Dr. W. T. A. Harrison
Department of Chemistry
University of Houston, Houston, TX 77204-5641 (USA)
Telefax: Int. +713/743-2787

Dr. T. E. Gier, Prof. Dr. G. D. Stucky
Department of Chemistry
University of California, Santa Barbara, CA 93106-9510 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil vom Office of Naval Research und von der National Science Foundation gefördert (Grant Nr. DMR 9208511). Dr. V. I. Srdanov (University of California, Santa Barbara) führte die Messungen zur nichtlinearen optischen Aktivität durch.

in technologischer Hinsicht äußerst wichtig sind, wie das Beispiel Bor/MFI-Zeolith zeigt^[6].

Wir beschreiben nun ein Resultat unserer Bemühungen zur Synthese von Zinkoborat-Strukturen und ergänzen die rasch anwachsende Familie von Zinkophosphat- und verwandten (Be/Zn)(P/As)-Molekularsieben^[7, 8], deren Gerüstelemente den Gruppen 2, 12 und 15 des Periodensystems entstammen, um ein weiteres Mitglied. $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_3)_2$ ist eine neuartige Neutralverbindung mit Gitterstruktur, die Mikroporen enthält und die aus „kondensierten“, eckenverknüpften ZnO_4 -Tetraedern und BO_3 -Dreiecken besteht. $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_3)_2$ unterscheidet sich von allen anderen Zinkoboraten^[9].

In Tabelle 1 sind die Atomkoordinaten für $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_3)_2$ aufgelistet, in Tabelle 2 ausgewählte Strukturparameter zusammengestellt. $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_3)_2$ hat eine Gerüststruktur, die aus fünf Atomen pro asymmetrischer Einheit ($1 \times \text{Zn}$, $1 \times \text{B}$, $3 \times \text{O}$) aufgebaut ist. Diese bilden eckenverknüpfte ZnO_4 -

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren von $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_3)_2$. Rhomboedrisch, $R\bar{3}c$, $a = 9.9115(4)$ Å, $\alpha = 48.602(1)$ °.

Atom	W [a]	x	y	z	U_{iso} [Å 2]
Zn(1)	12f	0.6408(2)	0.6925(2)	0.0794(2)	0.007(1)
B(1)	6e	0.728(2)	0.772	1/4	0.005 [b]
O(1)	12f	0.5854(8)	0.8045(7)	0.2181(8)	0.007(2)
O(2) [c]	6e	0.396(2)	3/4	0.104	0.018(4)
O(3)	4c	0.7986(4)	0.7986	0.7986	0.013(4)

[a] Wyckoff-Notation. [b] Nicht verfeinert. [c] Nichtganzzahliger Besetzungs faktor = 5/6.

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel von $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_3)_2$ [a].

Bindungslängen	Bindungswinkel		
Zn(1)-O(1)	1.906(5)	O(1)-Zn(1)-O(1)'	106.2(3)
Zn(1)-O(2)	1.962(5)	O(1)-Zn(1)-O(3)	112.1(4)
Zn(1)-O(1)'	1.926(5)	O(1)'-Zn(1)-O(3)	110.2(2)
Zn(1)-O(3)	1.962(2)	O(1)-Zn(1)-O(2)	110.1(3)
B(1)-O(1) × 2	1.435(5)	O(1)'-Zn(1)-O(2)	111.2(2)
B(1)-O(2)	1.367(7)	O(2)-Zn(1)-O(3)	107.2(3)
		O(1)-B(1)-O(1)'	120.1(8)
		O(1)'-B(1)-O(2)	119.9(4)
		O(1)-B(1)-O(2)	120.0(4)

[a] Der Hochstrich markiert ein kristallographisch ausgezeichnetes Atom.

Tetraeder und BO_3 -Dreiecke, die kleine, gestreckte Hohlräume aufspannen (Abb. 1) und ein dreidimensionales Netzwerk von Kanälen (Abb. 2) einschließen. Diese Kanäle setzen sich entlang [100], [010] und [001] fort; ihr Durchmes-

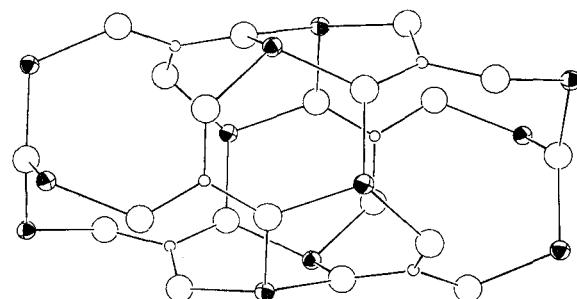


Abb. 1. ORTEP der Käfiganordnung in $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_3)_2$. Blickrichtung senkrecht [111]; man erkennt die kondensierten Dreiring- und Fünfring-Baueinheiten. B: kleine leere Kreise; Zn: mittelgroße gefüllte Kreise; O: große leere Kreise. Atomradien willkürlich.

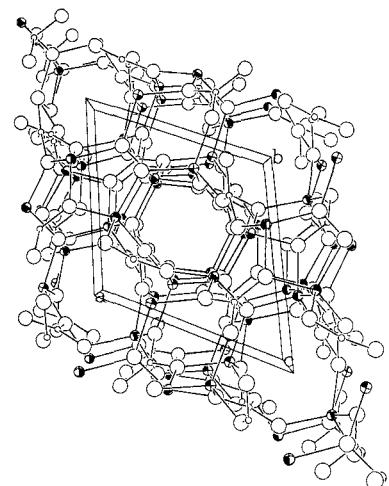


Abb. 2. ORTEP der Elementarzelle von $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_3)_2$, Blickrichtung längs [100]; man erkennt die eindimensionalen Kanäle. Kennzeichnung der Atome wie in Abbildung 1, Atomradien willkürlich.

ser beträgt rund 3.5 Å. Jedes Sauerstoffatom ist mit drei Nachbarn verbunden (Abb. 3) – O(1) und O(2) mit zwei Zn- und einem B-Atom, O(3) (Tabelle 1) mit drei Zn-Atomen. Folgende durchschnittliche Bindungslängen [Å] und -winkel [°] wurden erhalten: $d(\text{Zn}-\text{O}) = 1.939(3)$, $d(\text{B}-\text{O}) = 1.412(4)$, $\theta(\text{O}-\text{Zn}-\text{O}) = 109.5$ und $\theta(\text{O}-\text{B}-\text{O}) = 120.0(4)$. Die Abfolge Zn/B/O in $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_3)_2$ führt zu Sauerstoff-verbrückten „Dreiringen“ (Abb. 3) und „Fünfringen“, die miteinander über gemeinsame Zn- und B-Atome verknüpft sind. Diese

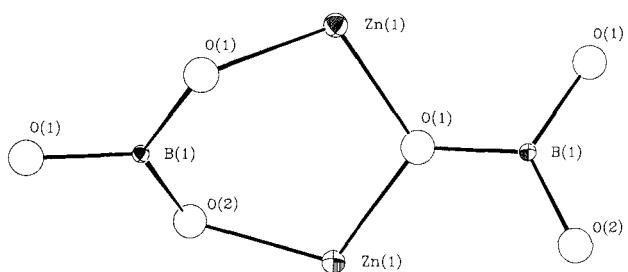


Abb. 3. Detail der „Dreiring“-Baueinheit in $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_3)_2$, zusammengesetzt aus tetraedrischen ZnO_4 - und trigonal-planaren BO_3 -Gruppen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] (Standardabweichungen in Klammern): Zn(1)-O(1) 1.906(5), Zn(1)-O(1)' 1.926(5), Zn(1)-O(2) 1.962(5), B(1)-O(1) 1.435(5), B(1)-O(2) 1.367(7).

umgeben den zentralen Käfig, obwohl, wie zuvor bemerkt, die Sauerstoffatome in diesen Ringen alle dreifach koordiniert sind, was im Gegensatz zur typischen Abfolge T-O-T' (T = Tetraeder) in tetraedrischen Molekularsiebstrukturen steht, wo die Sauerstoffatome nur zweifach koordiniert sind. Die Atomkonnektivität in diesen kondensierten Ringen ist Zn-B-Zn bzw. Zn-B-Zn-B-Zn, wenn man die Sauerstoffatome nicht berücksichtigt, d. h. jeder Ring enthält eine Zn-O-Zn-, aber keine B-O-B-Verknüpfung. Wendet man das Nomenklaturschema von Smith^[18] für Zeolithkäfige auf diese neuartige Abfolge an, so ergibt dies einen Käfig aus 18 verknüpfenden Atomen mit der Kennzeichnung 3^65^4 (sechs Dreiringe und vier Fünfringe). Diese Käfige sind entlang [111] aufgereiht und miteinander verbunden, was zu einem dreidimensionalen, mikroporösen Netzwerk führt.

Fassen wir zusammen: Wir haben eine neuartige Zinkoborat-Gerüststruktur synthetisiert und charakterisiert, die ein präzedenzloses Netzwerk aus kleinen Kanälen und Hohlräu-

men enthält. In der Regel entstanden bei diesen Reaktionen pulverförmige Produkte, doch konnten wir die Kristallstruktur mit ab-initio-Methoden aus Röntgenpulverdaten ermitteln, was zeigt, wie weit fortgeschritten mittlerweile die Computerprogramme zur Röntgenbeugung sind. Momentan untersuchen wir, ob es möglich ist, noch weitere offene Strukturen mit trigonal-planar umgebenen Boratomen als Gerüstelemente aufzubauen. Bemerkenswerterweise gibt es im Gerüst Sauerstoffleerstellen, was Austauschreaktionen innerhalb des Zn/B-O-Gitters erleichtern könnte.

Experimentelles

Synthese: Die hydrothermale Synthese (versiegelter Teflon-Beutel, 200 °C, 4 d, pH ca. 8.5) von 3.814 g Borax (Na₂B₄O₇ · 10 H₂O), 3.440 g 4 M NaOH-Lösung, 6.43 g Zn(NO₃)₂ und 10 cm³ H₂O ergab ein hochkristallines, weißes Pulver, das „von Hand“ rhomboedrisch indiziert werden konnte mit angenäherten Gitterkonstanten von $a = 9.910 \text{ \AA}$ und $\alpha = 48.62^\circ$ (hexagonale Aufstellung: $a \approx 8.160$, $c \approx 26.156 \text{ \AA}$). Die systematischen Auslöschungen der Pulverdaten (rhomboedrische Aufstellung: hhl , $l = 2n$; hhh , $h = 2n$) deuteten auf die Raumgruppen $R\bar{3}c$ oder $R\bar{3}c$; es verblieben keine zusätzlichen Linien ohne Indizierung. Das Pulver wurde auf nichtlineare optische Aktivität (optische Frequenzverdopplung, second harmonic generation) überprüft [10], was zu einem negativen Ergebnis führte, ein Hinweis darauf, daß die Verbindung möglicherweise in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe kristallisiert. Deshalb wurde Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nr. 167) gewählt, was später durch den Gang der Verfeinerung als richtig bestätigt wurde. Thermogravimetrische Analysen zeigten, daß das Material unter 600 °C nicht an Gewicht verliert.

Strukturbestimmung: Die Struktur von Zn₄O(BO₃)₂ wurde mit ab-initio-Methoden und Labor-Röntgenpulverdaten ermittelt [11–13]. Daten hoher Auflösung wurden über 12 h auf einem automatisierten Seintag-PAD-X-Diffraktometer gesammelt ($\theta\text{-}\theta$ -Geometrie, $16^\circ < 2\theta < 100^\circ$, Schrittweite 0.02°, Flachbett-Probenträger). Die bestmöglichen Abschätzungen der einzelnen Reflexintensitäten wurden mit einer Profilanpassungsmethode erhalten, die auf Pawley [14] zurückgeht und die von Le Bail et al. [15] weiterentwickelt wurde. Die geeigneten „Profil“parameter wurden durch eine Kleinst-Fehlerquadrate-Anpassung verfeinert und die Intensitäten selbst (unter Berücksichtigung der Wellenlänge der Cu_{Kα1}-Strahlung) iterativ [15] mit dem Programm GSAS [16] verfeinert. Insgesamt wurden aus den Daten nach Lorentz- und Polarisationskorrektur sowie einer Korrektur für Vielfachstreuung 186 Strukturfaktor-Moduli ($F_{hkl}^2 > 0$) erhalten; die maximale Zahl an F_{hkl}^2 -Werten, die im gemessenen $\sin\theta/\lambda$ -Bereich erhalten werden können, beträgt 230. Diese F_{hkl}^2 -Werte wurden dazu benutzt, eine Lösung der Struktur mit Direkten Methoden zu entwickeln (Programmpaket: SHELXS-86 [17]; 335 Tripletphasen- und 7 Negativ-Quartettphasenbeziehungen wurden erzeugt). Die Ergebnisse dieser Strukturlösung mit Direkten Methoden wiesen auf ein Tetraederfragment hin (letztendlich die Atome Zn(1) und O(1)), und das Modell wurde weiterentwickelt, indem man zwei der verbleibenden Tetraederecken über der Mitte dieser Einheit positionierte, unter Zugrundelegung plausibler Zn-O-Bindungslängen und -winkel. Diese beiden ZnO₄-Eckpunkte (O(2) und O(3)) lagen offensichtlich auf ausgezeichneten kristallographischen Positionen (siehe Tabelle 1) und

wurden entsprechend fixiert. Diese vier Atompositionen wurden als Ausgangsmodell für eine konventionelle Rietveld-Verfeinerung der Röntgen-Pulverdaten benutzt. Die Rietveld-Verfeinerung (Programm: GSAS) verlief stetig. Profil- und Atomparameter wurden in üblicher Weise nach und nach als Variable zum Modell hinzugefügt. Eine Pseudo-Voigt-Peakform-Funktion mit fünf Parametern wurde dazu benutzt, die Änderung der Halbwertsbreite der Reflexe als Funktion des Streuwinkels zu beschreiben, ein Korrekturfaktor zur Berücksichtigung der Vorzugsorientierung ([111]-Richtung) war während der Verfeinerung variabel. Nach der anfänglichen Verfeinerung ergab eine Differenz-Fourier-Synthese einen deutlichen Peak bei etwa (0.74, 0.75, 1/4), was eine chemisch sinnvolle Lage für ein Boratom zu sein schien. Bindungslängenbeschränkungen ($d(\text{B-O}) = 1.43(2) \text{ \AA}$) wurden auf diese Lage angewendet, um sicherzugehen, daß alle Parameter für die Borpositionen auch konvergierten. Bei vollständiger Besetzung aller fünf Atompositionen ergibt sich so die Zusammensetzung der Elementarzelle zu Zn₁₂B₆O₂₂, dabei gleichen sich die Ladungen nicht aus (offensichtliche Ladung = –2). Da auf den Fourier-Karten keine Extragliederplätze zu erkennen waren, wurden die nichtganzzahligen Besetzungsfaktoren für die Sauerstoffatome verfeinert. Im Falle von O(1) und O(3) ließen sich diese bis auf Werte nahe 1 verfeinern (1.00(2) bzw. 1.08(2)), im Falle von O(2) ergab sich ein Wert von 0.84(2). Dieser nichtganzzahlige Besetzungsfaktor von O(2) wurde bei 0.833 festgehalten, und die Besetzungsfaktoren von O(1) und O(3) wurden auf 1.0 gesetzt, was eine ladungsneutrale Elementarzelle mit dem Inhalt Zn₁₂B₆O₂₁ oder Zn₄O(BO₃)₂ ergab. Eine Verfeinerung dieses Modells konvergierte bei zufriedenstellenden R -Werten ($R_p = 0.109$ und $R_{wp} = 0.142$, wie in Tabelle 3 definiert). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56997, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Eingegangen am 30. November 1992 [Z 5715]

- [1] R. Szostak, *Molecular Sieves. Principles of Synthesis and Identification*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1989**.
- [2] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974**.
- [3] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, in *Proc. 5th Int. Conf. Zeolites* (Hrsg.: L. V. Rees), Heyden, Philadelphia, **1980**, S. 205.
- [4] P. Smith-Verdier, S. García-Blanco, *Z. Kristallogr.* **1980**, 151, 175.
- [5] S. Luger, J. Felsche, P. Fischer, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, 43, 1.
- [6] D. S. Santilli, S. I. Zones, in *Synthesis of Microporous Materials: Vol. 1: Molecular Sieves* (Hrsg.: M. L. Occelli, H. E. Robson), Van Nostrand Reinhold, New York, **1992**, S. 373.
- [7] G. Harvey, W. M. Meier in *Zeolites: Facts, Figures, Future: Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 49 (Hrsg.: P. A. Jacobs, R. A. van Santen) Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 411.
- [8] T. E. Gier, G. D. Stucky, *Nature* **1991**, 349, 508; W. T. A. Harrison, T. E. Gier, K. L. Moran, J. M. Nicol, H. Eckert, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 27; T. M. Nenoff, W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 378; W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 153; T. E. Gier, W. T. A. Harrison, G. D. Stucky, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1991; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 103, 1169. W. T. A. Harrison, T. E. Gier, T. E. Martin, G. D. Stucky, *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 175; W. T. A. Harrison, T. M. Nenoff, M. M. Eddy, T. E. Martin, G. D. Stucky, *ibid.* **1992**, 2, 1127. W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Zeolites* **1993**, im Druck.
- [9] Sieben Zn/B-O-Phasen sind im JCPDS Powder Diffraction File enthalten. Nummern der Eintragungen: 9-107, 9-153, 24-1438, 27-983, 27-1487, 37-1486 und 39-1126.
- [10] J. P. Dougherty, S. K. Kurtz, *J. Appl. Crystallogr.* **1976**, 9, 145.
- [11] A. Le Bail, G. Ferey, P. Amoros, D. Beltran-Porter, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1989**, 26, 419.
- [12] M. A. Lafontaine, A. Le Bail, G. Ferey, *J. Solid State Chem.* **1990**, 85, 220.
- [13] A. K. Cheetham, A. P. Wilkinson, *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, 52, 1199.
- [14] G. S. Pawley, *J. Appl. Crystallogr.* **1981**, 14, 357.
- [15] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **1988**, 23, 447.
- [16] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, R. B. GSAS User Guide, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico 87545, USA, **1985–1991**.
- [17] G. M. Sheldrick, SHELXS-86 User Guide, Universität Göttingen, **1986**.
- [18] J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 149.

Tabelle 3. Kristallographische Daten von Zn₄O(BO₃)₂.

empirische Formel	Zn ₄ O ₇ B ₂
M_r	384.37
Kristallform	weißes Pulver
Kristallsystem	rhomboedrisch
$a = b = c$ [Å]	9.9115(4)
$\alpha = \beta = \gamma$ [°]	48.602(1)
V [Å ³]	502.61
Z	3
Raumgruppe	$R\bar{3}c$ (Nr. 167)
T [°C]	25(1)
$\lambda(\text{Cu}_{\text{K}\alpha})$ [Å]	1.54178
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	3.81
Verfeinerung	Rietveld-Verfeinerung
Programm	GSAS
Extinktionskorrektur	nicht angewendet
Absorptionskorrektur	nicht angewendet
Datenbereich	$16 \leq 2\theta \leq 100^\circ$
Zahl der Daten	4198 Datenpunkte
Parameter (Reflexe)	31(191)
R_p [a]	0.109
R_{wp} [b]	0.142

[a] $R_p = \sum |y_o - Cy_c| / \sum |y_o|$. [b] $R_{wp} = [\sum w(y_o - Cy_c)^2 / \sum w y_o^2]^{1/2}$. C ist ein Skalierungsfaktor.