

Literatur

- ANDERSEN, P. & HASSEL, O. (1949). *Acta Chem. Scand.* **3**, 1180
- ANZENHOFER, K. (1966). *Mol. Phys.* **11**, 495.
- ATOJI, M. & LIPSCOMB, W. N. (1957). *J. Chem. Phys.* **27**, 195.
- ATOJI, M., WHEATLEY, P. J. & LIPSCOMB, W. N. (1957). *J. Chem. Phys.* **27**, 196.
- BILTZ, W. (1934). *Raumchemie der festen Stoffe*, S. 211. Leipzig.
- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180.
- COFFIN, K. P. & BAUER, S. H. (1955). *J. Phys. Chem.* **59**, 193.
- COURSON, D. L. & HOARD, J. L. (1952). *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1742.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* A **24**, 321.
- DORNBERGER-SCHIFF, K. & GRELL-NIEMANN, H. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 167.
- GREGG, A. H., HAMPSON, G. C., JENKINS, G. I., JONES, P. L. F. & SUTTON, L. E. (1937). *Trans. Faraday Soc.* **33**, 852.
- HAASNoot, J. G. & GROENEVELD, W. L. (1967). *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **3**, 597.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609.
- HARSHBARGER, W., LEE, G., PORTER, R. F. & BAUER, S. H. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 1683. *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 551.
- HESS, H. & REISER, B. (1971). *Z. anorg. allg. Chem.* **381**, 91. *International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. I, p. 20. Birmingham: Kynoch Press.
- JAGODZINSKI, H. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 298.
- LEE, J. D. & BRYANT, M. W. R. (1969). *Acta Cryst.* B **25**, 2497.
- LEVY, H. A. & BROCKWAY, L. O. (1937). *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 2085.
- LINGAFELTER, E. C., ORIOLI, P. L., SCHEIN, B. J. B. & STEWART, J. M. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 451.
- LONSDALE, K. (1931). *Proc. Roy. Soc. A* **133**, 536.
- MOORE, G. E. & BADGER, R. M. (1952). *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 6076.
- MOORE, E. B. & LIPSCOMB, W. N. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 668.
- MÜLLER, U. (1971). In Vorbereitung sowie *Z. anorg. allg. Chem.* **382**, 110.
- OBERHAMMER, H. (1971). *Z. Naturforsch.* **26a**, 280.
- PAETZOLD, P. I. (1963). *Z. anorg. allg. Chem.* **326**, 47.
- RICHARDSON, C. B. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1063.
- RYAN, R. R. & HEDBERG, K. (1969). *J. Chem. Phys.* **50**, 4986.
- SCHEIN, B. J. B., STEWART, J. M. & LINGAFELTER, E. C. (1966). *Acta Cryst.* **21**, A 68.
- SKINNER, H. A. & SUTTON, L. E. (1944). *Trans. Faraday Soc.* **40**, 164.
- STEVENS, D. P. & SCHOMAKER, V. (1940). *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 1913.
- STRELTSOVA, I. N. & STRUCHKOV, YU. T. (1961). *Z. strukturnoi Khim.* **2**, 312; *Russ. J. Struct. Chem.* **2**, 296.
- TEMPLETON, D. H. (1960). *Z. Kristallogr.* **113**, 234.
- TULINSKY, A. & WHITE, J. G. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 7.
- VISWAMITRA, M. A. & VAIDYA, S. N. (1965). *Z. Kristallogr.* **121**, 472.
- WIBERG, N., RASCHIG, F. & SCHMID, K. H. (1967). *J. organomet. Chem.* **10**, 35.

Acta Cryst. (1971). B **27**, 2003

Die Verteilung der Bindungselektronen im Dekaboran-Molekül (B₁₀H₁₄)

VON R. BRILL, H. DIETRICH UND H. DIERKS

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem, Deutschland

(Eingegangen am 29. Mai 1970 und wiedereingereicht am 29. Juli 1970)

The distribution of bonding electrons in decaborane was revealed by means of accurate low temperature diffractometer measurements with neutrons and with X-rays. The asymmetric unit found by Kasper, Lucht & Harker must be doubled and contains 2 independent half-molecules (space group *C2/a* with $a=14.32$, $b=20.36$, $c=5.62$ Å, $\gamma=90.06^\circ$ at -160°C). The distribution of the bonding electrons has been found essentially from difference syntheses on 3 levels of approximation. For the first approximation the free atom model was used. It was modified stepwise by introducing fractions of H atoms with artificial temperature factors for the local maxima of bonding electrons. The equivalent positive charge was distributed among the atoms involved according to the difference synthesis by using interpolated form factors for the corresponding ionic states. In the first approximation the strongest density maxima of bonding electrons (in the terminal B-H-bonds and the B-H-B-bridges) showed up clearly. After refinement of the model the framework electrons appeared. They are mostly smeared over the whole area of the framework. Some distinct centres of density were observed, however, which agree well with Lipscomb's theoretical predictions, but slight deviations from this model seem to be relevant.

Einleitung

Die ersten röntgenographischen Elektronendichtebestimmungen mit einer Auflösung bis zu den Details der

Bindungselektronen (Brill, Grimm, Hermann & Peters, 1938*a,b*, 1939, 1942*a,b*, 1944, 1948) waren auf Strukturen wie Diamant, Steinsalz, Magnesium, Aluminium, Quarz und Magnesiumoxid beschränkt, in denen sich

alle Atome in speziellen Lagen hoher Symmetrie befinden. Das bedeutet nicht nur, dass die Schwerpunkte von Atomkern und Elektronenwolke jedes Atoms exakt zusammenfallen, sondern auch, dass seine thermischen Schwingungsparameter dieser Eigensymmetrie der speziellen Lage genügen müssen.

Zur Untersuchung der Elektronenmangelbindungen der Borane stehen keine derartigen Strukturen zur Verfügung. Nicht nur die besonders interessanten B-H-B-Brücken, sondern auch die Verknüpfung der Bor-Atome in derartigen Molekülen schliessen eine hohe Eigensymmetrie der Atomlagen aus. Sicher fallen auch in solchen Strukturen die Schwerpunkte von Atomrumpf (Innenelektronen) und Atomkern eines Atoms zusammen, doch gilt das im allgemeinen nicht für die Valenzelektronen.

Schwerwiegend wirkt sich auch das Wegfallen der Eigensymmetrie der Atomlagen auf die thermischen Schwingungsparameter aus. Diese sind ja – besonders in Molekülgittern – nur näherungsweise rechnerisch erfassbar. Anharmonische Anteile müssen im allgemeinen vernachlässigt werden. Und trotz solcher vereinfachenden Annahmen stellen die Schwingungsparameter zwei Drittel aller zu bestimmenden Unbekannten einer Struktur. Es ist daher nicht verwunderlich, dass sie erfahrungsgemäss am stärksten von (systematischen) Fehlern beeinflusst werden.

Um die zur Berücksichtigung der thermischen Schwingungen nötigen Näherungen zu verbessern, ist es sicher zweckmässig, die Schwingungen selbst so weit wie möglich zu reduzieren. Deshalb empfiehlt es sich, die Messungen bei hinreichend tiefer Temperatur auszuführen und ausserdem Orts- und Schwingungsparameter mittels Neutronenbeugung zu bestimmen.

Auch durch die Wahl des Versuchsobjekts versuchten wir, die Einflüsse systematischer Fehler zurückzudrängen. Besonders wünschenswert war z. B. ein grosser Einfluss der Bindungselektronen auf die Reflexintensitäten, schon um nicht unerfüllbar hohe Anforderungen an die Messgenauigkeit stellen zu müssen. Das schloss einerseits schwere Atome in der Substanz aus und liess andererseits ein Kristallgitter mit grosser Elementarzelle günstig erscheinen, weil das die Messung vieler Reflexe mit niedrigen Werten von $\sin \theta/\lambda$ ermöglichte, für die erhebliche Beiträge der Bindungselektronen zu erwarten waren.

Da die Phasenbestimmung für die Röntgenstrukturamplituden von Annahmen über die Elektronenverteilung abhängt, war es zweckmässig, eine zentrosymmetrisch kristallisierende Substanz zu untersuchen.

Von allen Borwasserstoffverbindungen schien sich daher Dekaboran nach Abwägung dieser Gesichtspunkte besonders gut zu eignen. Die Kristall- und Molekülstruktur (Fig. 1) der Substanz waren von Kasper, Lucht & Harker (1950) bestimmt worden. Die Autoren hatten gezeigt, dass die Kristalle zwar monokline Symmetrie, aber eine eigenartige Molekülpackung besitzen, welche die Wahl einer orthogonalen, basiszentrierten (C) Elementarzelle ($a=14,45$; $b=20,88$; $c=5,68$ Å;

$\gamma=90^\circ$) erlaubte. Der spezielle monokline Winkel (90°) schien durch eine besondere Art lokaler Gleitspiegelebenen parallel zur monoklinen Achse plausibel zu sein. Das ist in Fig. 2 dargestellt, die auch die konventionelle, primitive monokline Zelle zeigt. Die erwähnten Gleitspiegelebenen führen zu einer Symmetriebeziehung zwischen den Molekülschichten (parallel xz) A und C, bzw. C und B oder B und D usw. und damit zu einer Verkleinerung der asymmetrischen Einheit von zwei Molekülhälften auf eine.

Kasper *et al.* (1950) hatten auch gefunden, dass die untersuchten Kristalle aus sehr dünnen Zwillingslamellen aufgebaut waren und dass diese Verzwilligung durch Fehler in der Aufeinanderfolge der Molekülschichten A, C, B, D (Fig. 2) zu erklären war.

Experimente

Für die Untersuchung feiner Details der Elektronendichte im Dekaboranmolekül waren natürlich gute Einkristalle der Substanz notwendig. Vorversuche zeigten, dass die oben erwähnte Zwillingslamellierung besonders stark in Kristallen auftritt, die durch Sublimation hergestellt wurden, obwohl gerade diese Kristalle sehr schön glänzende und gut ausgebildete Kristallflächen haben. Aus Lösungen in Dioxan, Pentan, Petroläther, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln oder deren Mischungen erhielten wir Kristalle, die nur wenig verzwilligt waren, aber niemals Einkristalle. Es gelang schliesslich, grosse Einkristalle durch sehr langsames Einengen ätherischer Lösungen zu gewinnen. (Dettke, 1966). Nach diesem Verfahren wurden die für die Messungen benutzten Kristalle hergestellt.*

Die von Kasper, Lucht & Harker (1950) beschriebene Verzwilligung oder Zwillingslamellierung beruht auf

* Hier für sind wir Herrn Dr. J. Kurzidim sehr dankbar.

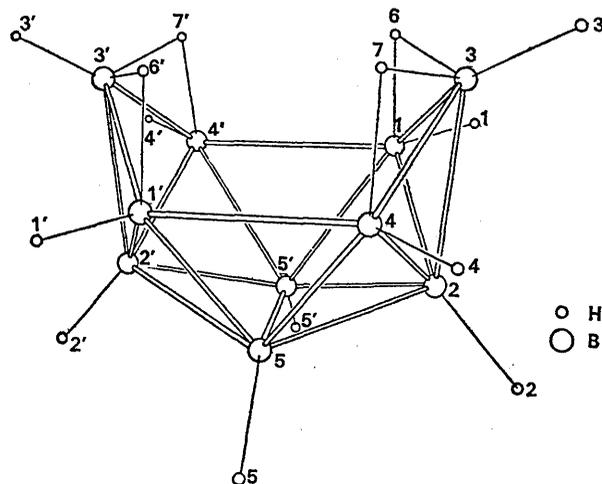


Fig. 1. Strukturformel von Dekaboran.

einer Mischung der Sequenz $ACBDA$ (Fig. 2) der Molekülschichten parallel xz mit der dazu spiegelbildlichen (Zwillings-) Sequenz $ADBCA$, wobei jedoch der Abstand der Molekülschichten gleich bleibt. Daher werden die Reflexe mit $h=2n+1$ und $k=2n+1$ längs b^* zu Strichen ausgezogen, während der Rest der Reflexe scharf bleibt. Da der monokline Winkel fast exakt 90° beträgt, fällt ausserdem jeder Reflex $(hkl)_I$ von Zwilling I mit $(hkl)_{II}$ von Zwilling II zusammen, so dass bei feiner Zwillingslamellierung (durch Sublimation gewonnene Kristalle) das allgemeine Reflexpaar hkl und $\bar{h}kl$ scheinbar gleiche Intensitäten zeigt. Die Verzwilligung eines Dekaborankristalles lässt sich also anhand der Reflexintensitäten solcher Reflexpaare überprüfen, falls sich die Strukturfaktoren für hkl und $\bar{h}kl$ stark unterscheiden. Das ist z.B. besonders deutlich bei dem Paar $\bar{7}31$ und 731 der Fall, für das man der Tabelle 6 entnimmt:

Reflex	$ F_o $	$ F_c $
$\bar{7}31$	2,9	3,3
731	29,8	29,4

Schon geringe Verzwilligung müsste sich in einer Verstärkung von $\bar{7}31$ bemerkbar machen. Dieses Reflexpaar haben wir deshalb auch zur Beurteilung unserer Kristall-Präparate herangezogen. Kristalle die aus Lösungen gewonnen sind, bestehen meist nur noch aus wenigen Zwillingslamellen, so dass wegen der statistischen Schwankung der Anteil des einen Zwillinges überwiegt. Solche Kristalle geben natürlich auch keine diffusen Reflexe mehr. Nur aus ätherischer Lösung bekommt man unverzwilligte Kristalle.

Ein weiteres und möglicherweise empfindlicheres Kriterium für die Güte des verwendeten Präparates stellen die Differenzsynthesen dar, in denen sich eine Verzwilligung durch Spiegelbilder der Moleküle

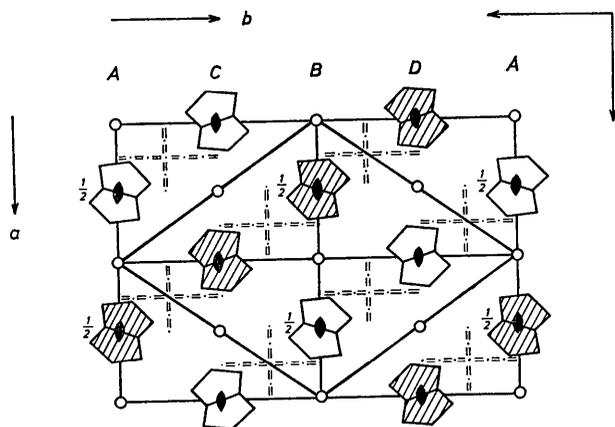


Fig. 2. Symmetrie der Dekaborankristalle und ihre kristallographische Aufstellung. Grosse Zelle: Aufstellung nach Kasper, Lucht & Harker (1950), Raumgruppe $C2/a$; ... = lokale Gleitspiegelebene mit Gleitbetrag $a/4$, $c/2$ bzw. $b/4$, $c/2$. Kleine Zelle: Konventionelle Aufstellung, Raumgruppe $P2/n$.

(Ebene bei $z=0$) zu erkennen gibt. Gleich die ersten Differenzsynthesen haben wir deshalb auf solche Spiegelbilder (der Boratome) hin untersucht und konnten keine Spur davon finden. Daraus geht hervor, dass ein eventuell vorhandener Rest von Verzwilligung jedenfalls so klein ist, dass er erstens unsere Untersuchungen nicht stören konnte und zweitens zu der übrig bleibenden Welligkeit der Differenzsynthesen und damit zu den vermuteten systematischen Fehlern nur wenig beitragen kann.

Da sich für Neutronenbeugungsmessungen das normale Wasserstoffisotop 1H schlecht eignet, war es notwendig, deuteriertes Dekaboran zu verwenden. Aus ähnlichen Gründen wurde die Substanz nicht mit dem normalen Bor-Isotopen-Gemisch, sondern mit dem zu 98,4% reinen Bor-Isotop der Masse 11 synthetisiert (Dettke, 1966). Beim Umkristallisieren der Substanz trat leider ein teilweiser Austausch von Deuterium gegen Wasserstoff ein, wovon besonders die Brücken-Deuterium-Atome betroffen wurden (Tippe & Hamilton, 1969). Für die Neutronenbeugungsversuche an dieser Substanz sind wir Professor W. C. Hamilton und Dr A. Tippe sehr dankbar.

Die Neutronen- und die Röntgenbeugungsmessungen wurden mit je einem Kristall aus demselben Kristallisationsversuch und bei etwa gleichen Temperaturen ($-160^\circ C$) durchgeführt. Bei den Röntgenmessungen war eine exakte Messung der Kristalltemperatur nicht möglich. Die Temperatur des kalten Stickstoffstrahls, mit dem der in einer Kapillare befindliche Kristall gekühlt wurde, betrug 1 cm vor dem Kristall $-175^\circ C$. Wir schätzen, dass die Kristalltemperatur um nicht viel mehr als 10° höher, also mit ca. $-160^\circ C$ anzusetzen ist.

Wir fanden die Zellkonstanten $a=14,32$; $b=20,36$; $c=5,62$ Å; $\gamma=90,06^\circ$, bezogen auf die von Kasper, Lucht & Harker (1950) gewählte Aufstellung, die wir auch im folgenden beibehalten.

Die Abweichung des monoklinen Winkels γ von 90° zeigte, dass die von Kasper *et al.* (1950) angenommenen lokalen Gleitspiegelebenen (Fig. 2) parallel zur monoklinen Achse nicht streng gelten konnten. Übrigens könnte man auch die erwähnte Tendenz zur Zwillingslamellierung, die ja gerade diese lokalen Gleitspiegelebenen besonders verletzt, als Hinweis darauf deuten, dass letztere nicht als Ordnungselemente des Kristalls angestrebt werden, sondern sich nur zufällig und annähernd ergeben, weil der monokline Winkel fast 90° beträgt. Da mit diesen lokalen Gleitspiegelebenen die Symmetrieverknüpfung zwischen den in Fig. 2 angedeuteten Molekülschichten parallel xz wegfällt, legten wir allen Berechnungen die grössere asymmetrische Einheit mit zwei Molekülhälften zugrunde.

In der (hier nicht verwendeten) konventionellen Elementarzelle der Raumgruppe $P2/n$ (Fig. 2) kommt die besondere Molekülpackung in der Ähnlichkeit der Achsen a und b zum Ausdruck: $a=12,45$; $b=12,44$; $c=5,62$ Å; $\gamma=109,76^\circ$.

Versuche, einen Kristall unter Schutzgas kugelförmig oder zylindrisch zu schleifen, scheiterten, weil dabei Verzwillingung eintritt. Das gleiche geschieht übrigens auch durch Tempern. Beim Spalten von Dekaboran-Einkristallen entstehen unregelmässig geformte Splitter, die wir unter Schutzgas (Argon) in Glaskapillaren passender Grösse mit wenig Vaseline befestigten. Die Vaseline beeinträchtigt die für Absorptions-Extinktionskorrekturen erforderliche Bestimmung der Kristallform (Dierks & Dietrich, 1969), ist aber bei der Abkühlung des Präparates nötig, da sich ein lediglich in der Kapillare eingeklemmter Kristall dabei lockert.

Eine Absolutmessung der Reflexintensitäten schien uns unter den gegebenen Umständen und besonders wegen des Einflusses der Kapillare ungenauer zu sein, als die spätere Skalierung von Relativ-Messwerten mit Hilfe berechneter Strukturformfaktoren.

Zur Gewinnung eines Satzes von Röntgenbeugungsdaten wurde ein von einem grösseren Einkristall abgespaltenes Stück von ca. $0,38 \times 0,30 \times 0,18 \text{ mm}^3$ Grösse verwendet. Alle Messungen wurden mit gefilterter Cu $K\alpha$ -Strahlung (30kV, 24mA) auf einem automatischen Diffraktometer nach Hoppe der Fa. Siemens ausgeführt, das mit einem Tieftemperaturgerät eigener Konstruktion (Dietrich, 1968; Dietrich & Dierks, 1970) ausgerüstet war.

Korrektur der Röntgenmessungen

Eine Korrektur der Reflexintensitäten für Absorption war hauptsächlich wegen der Glaskapillare nötig, in die der Kristall unter reinem Argon eingeschlossen war. Ihr Durchmesser betrug 0,3 mm, die Wandstärke 0,0053 mm und der Massenabsorptionskoeffizient des Glases 94 cm. Die Korrektur wurde mit unserem Rechenprogramm *ABEX* (Dierks & Dietrich, 1969) ausgeführt. Es war geplant, mit demselben Programm auch eine Korrektur für Sekundärestinktion zu ermitteln und zu berücksichtigen. Dazu war eine Skalierung der gemessenen Relativwerte und ein Vergleich der stärksten Reflexintensitäten mit berechneten Strukturformfaktoren nötig. Für letztere wurden die Formfaktoren für ungeladene Atome (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962) eingesetzt und zur Skalierung nur die Reflexe mit grossen Glanzwinkeln ($\theta \geq 48^\circ$) herangezogen. Dabei stellte sich heraus, dass die starken Reflexe, aus denen der Standardfehler der Orientierung der Mosaikblöckchen berechnet werden sollte, etwas grössere Intensitäten hatten, als den berechneten Strukturformfaktoren entsprach. Auch bei späteren Strukturformfaktorberechnungen, denen Formfaktoren für geladene Atomrümpfe zugrunde lagen und in denen ein Teil der Bindungselektronen gesondert berücksichtigt wurden, blieb diese Tendenz erhalten. Für die Röntgenbeugungsdaten war somit keine Sekundärestinktion nachweisbar. Falls sie doch (in geringem Umfang) auftritt, wird sie offenbar von systematischen Fehlern überkompensiert.

Tippe & Hamilton (1969) hatten für den Standardfehler η der Orientierung der Mosaikblöckchen in dem für die Neutronenbeugungsmessungen verwendeten Kristall $47''$ gefunden. Um abzuschätzen, welchen Fehler die Vernachlässigung der Korrektur für Sekundärestinktion bei den Röntgenbeugungsdaten erwarten lässt, haben wir Korrekturfaktoren für $\eta = 47''$ berechnet aber für die weiteren Berechnungen nicht verwendet. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse für die am stärksten betroffenen Reflexe den Korrekturfaktoren gegenübergestellt, die sich für Absorption allein ergeben hatten. Bei fast allen anderen Reflexen ist der Unterschied zwischen den beiden Korrekturfaktoren kleiner als 0,001. Die Vernachlässigung einer Korrektur für Sekundärestinktion bei den Röntgenbeugungsdaten scheint uns danach vertretbar zu sein.

Tabelle 1. Die grössten Korrekturfaktoren für Absorption/Sekundärestinktion bei Annahme von $\eta = 47''$ und die zugehörigen Faktoren für Absorption allein

Indizes H K L	Korrekturfaktoren	
	für Absorption	für Absorption und sek.-Extinktion
-2 2 0	1,078	1,146
2 2 0	1,083	1,185
0 4 0	1,082	1,149
-4 4 0	1,078	1,089
4 4 0	1,083	1,100
-2 0 1	1,079	1,104
-1 1 1	1,079	1,091
0 2 1	1,083	1,182
0 4 2	1,085	1,096

Bei den Neutronenbeugungsmessungen ist der Extinktionseinfluss viel stärker und darf nicht vernachlässigt werden (siehe auch Abschnitt *Diskussion*).

Verfeinerung der Atomkernlagen

Zur Verfeinerung der Atomkernlagen wurden die sehr exakten Neutronenbeugungsmessungen von Tippe & Hamilton (1969) benutzt. Den von diesen Autoren publizierten Atomlagen (Tabelle 2, Spalte a, $R_2 = 0,095$) liegen noch die in Fig. 2 angedeuteten lokalen Gleitspiegelebenen parallel zur monoklinen Achse zugrunde.

Die Verfeinerung mit der ganzen – aus zwei Molekülhälften bestehenden – asymmetrischen Einheit führte zu den in Tabelle 2, Spalten b angegebenen Strukturparametern ($R_1 = 0,042$). In Spalte 4 der Tabelle stehen die Parameter derjenigen unabhängigen Molekülhälfte, die der von Kasper *et al.* (1950) eingeführten asymmetrischen Einheit entspricht. In Spalte 5 stehen die Parameter der zweiten unabhängigen Molekülhälfte, die nach Kasper, Lucht & Harker (1950) durch die Transformation

$$\begin{aligned} x_2 &= \frac{1}{4} + x_1 \\ y_2 &= \frac{3}{4} - y_1 \\ z_2 &= \frac{1}{2} - z_1 \end{aligned} \quad (1)$$

aus der ersten Molekülhälfte hervorgehen sollten.

Tabelle 2. Zusammenstellung der Orts-, Schwingungs- und Neutronenstreuparameter der Atomkerne

Atom	Parameter	<i>a</i>	<i>b</i>		Abweichung des	Abweichung des
		Parameter von Tippe & Hamilton (1969)	Parameter nach Verfeinerung mit verdoppelter asymm. Einheit $R_1=0,042$	Molekül 1	Molekül 2	Moleküls 2 von dem nach (1) transformierten
		$R_2=0,095$			Molekül 1 (M1*)	Molekül M1*
B(1)	$b \cdot 10^{12}$ cm	0,63 (1)	0,630	0,630		
	<i>x</i>	0,0336 (2)	0,0334 (1)	0,2843 (1)	0,0009	-0,0001
	<i>y</i>	0,3317 (1)	0,3315 (1)	-0,5814 (1)	0,0001	-0,0001
	<i>z</i>	0,0000	-0,0001 (3)	0,4955 (3)	-0,0046	-0,0005
	β_{11}	0,0015 (1)	0,0015 (1)	0,0014 (1)	-0,0000	
	β_{22}	0,0008 (1)	0,0007 (0)	0,0007 (0)	0,0001	
	β_{33}	0,0090 (6)	0,0103 (5)	0,0097 (5)	-0,0006	
	β_{12}	-0,0002 (1)	-0,0000 (1)	0,0002 (1)	0,0002	
	β_{13}	0,0000	0,0002 (2)	-0,0004 (2)	-0,0002	
	β_{23}	0,0000	0,0005 (1)	0,0006 (1)	0,0001	
B(2)	$b \cdot 10^{12}$ cm	0,63 (1)	0,630	0,630		
	<i>x</i>	0,0993 (2)	0,0993 (1)	0,3496 (1)	0,0004	0,0001
	<i>y</i>	0,2738 (2)	0,2739 (1)	-0,5232 (1)	0,0007	0,0000
	<i>z</i>	0,1738 (5)	0,1726 (3)	0,3233 (3)	-0,0041	-0,0000
	β_{11}	0,0013 (1)	0,0013 (1)	0,0012 (1)	-0,0001	
	β_{22}	0,0008 (1)	0,0008 (0)	0,0008 (0)	-0,0000	
	β_{33}	0,0077 (8)	0,0075 (5)	0,0080 (5)	0,0005	
	β_{12}	0,0001 (1)	0,0000 (1)	0,0001 (1)	0,0001	
	β_{13}	-0,0005 (3)	-0,0007 (2)	0,0003 (2)	-0,0004	
	β_{23}	-0,0006 (2)	-0,0003 (1)	-0,0005 (1)	-0,0002	
B(3)	$b \cdot 10^{12}$ cm	0,63 (1)	0,630	0,630		
	<i>x</i>	0,1192 (2)	0,1187 (1)	0,3690 (1)	0,0003	-0,0001
	<i>y</i>	0,2778 (2)	0,2784 (1)	-0,5277 (1)	0,0008	0,0000
	<i>z</i>	-0,1277 (5)	-0,1309 (3)	0,6273 (3)	-0,0036	0,0005
	β_{11}	0,0011 (2)	0,0015 (1)	0,0013 (1)	-0,0002	
	β_{22}	0,0012 (1)	0,0010 (0)	0,0010 (0)	-0,0000	
	β_{33}	0,0095 (8)	0,0083 (5)	0,0077 (5)	-0,0006	
	β_{12}	-0,0003 (1)	-0,0000 (1)	0,0003 (1)	0,0003	
	β_{13}	0,0007 (3)	0,0001 (2)	-0,0006 (2)	-0,0004	
	β_{23}	-0,0001 (2)	0,0003 (1)	0,0002 (1)	-0,0002	
B(4)	$b \cdot 10^{12}$ cm	0,63 (1)	0,630	0,630		
	<i>x</i>	0,0976 (2)	0,0980 (1)	0,3472 (1)	-0,0008	-0,0001
	<i>y</i>	0,1998 (1)	0,2001 (1)	-0,4495 (1)	0,0006	-0,0000
	<i>z</i>	0,0000	0,0006 (3)	0,4959 (3)	-0,0035	0,0006
	β_{11}	0,0012 (1)	0,0013 (1)	0,0014 (1)	0,0001	
	β_{22}	0,0007 (1)	0,0008 (0)	0,0008 (0)	-0,0001	
	β_{33}	0,0104 (7)	0,0095 (5)	0,0094 (5)	-0,0002	
	β_{12}	0,0000 (1)	0,0002 (1)	-0,0000 (1)	0,0002	
	β_{13}	0,0000	0,0002 (2)	-0,0002 (2)	-0,0000	
	β_{23}	0,0000	-0,0004 (1)	-0,0005 (1)	-0,0001	
B(5)	$b \cdot 10^{12}$ cm	0,63 (1)	0,630	0,630		
	<i>x</i>	0,0198 (2)	0,0202 (1)	0,2695 (1)	-0,0007	-0,0001
	<i>y</i>	0,2086 (1)	0,2087 (1)	-0,4587 (1)	0,0000	-0,0001
	<i>z</i>	0,2407 (5)	0,2388 (3)	0,2568 (3)	-0,0044	-0,0003
	β_{11}	0,0016 (1)	0,0013 (1)	0,0015 (1)	0,0002	
	β_{22}	0,0007 (1)	0,0007 (0)	0,0007 (0)	-0,0000	
	β_{33}	0,0077 (7)	0,0072 (5)	0,0070 (5)	-0,0002	
	β_{12}	0,0001 (1)	0,0001 (1)	0,0001 (1)	0,0002	
	β_{13}	0,0003 (2)	-0,0001 (2)	0,0000 (2)	-0,0001	
	β_{23}	0,0000 (1)	0,0002 (1)	0,0003 (1)	0,0000	
H(1)	$b \cdot 10^{12}$ cm	0,42 (1)	0,416 (7)	0,434 (7)		
	<i>x</i>	0,0456 (3)	0,0443 (3)	0,2959 (2)	0,0015	-0,0003
	<i>y</i>	0,3889 (2)	0,3892 (1)	-0,6389 (1)	0,0003	-0,0000
	<i>z</i>	0,0000	-0,0066 (7)	0,4994 (6)	-0,0072	-0,0031
	β_{11}	0,0028 (2)	0,0031 (2)	0,0031 (2)	-0,0000	
	β_{22}	0,0009 (1)	0,0007 (1)	0,0008 (1)	0,0001	
	β_{33}	0,0251 (16)	0,0234 (12)	0,0244 (12)	0,0010	
	β_{12}	0,0000 (1)	-0,0001 (1)	0,0002 (1)	0,0001	
	β_{13}	0,0000	0,0007 (4)	-0,0002 (4)	0,0004	
	β_{23}	0,0000	0,0007 (2)	0,0005 (2)	-0,0002	
H(2)	$b \cdot 10^{12}$ cm	0,50 (1)	0,530 (7)	0,512 (7)		
	<i>x</i>	0,1519 (3)	0,1593 (2)	0,4095 (2)	0,0002	-0,0003
	<i>y</i>	0,2874 (2)	0,2883 (1)	-0,5369 (1)	0,0014	0,0003
	<i>z</i>	0,3093 (7)	0,3085 (5)	0,1867 (5)	-0,0048	-0,0008
	β_{11}	0,0018 (2)	0,0025 (2)	0,0021 (2)	-0,0004	
	β_{22}	0,0017 (1)	0,0017 (1)	0,0016 (1)	-0,0001	

Tabelle 2 (Fort.)

Atom	Parameter	$R_2=0,095$	Molekül 1	Molekül 2	Molekül 1 (M1*)	Molekül M 1*
H(3)	β_{33}	0,0178 (14)	0,0165 (9)	0,0142 (9)	-0,0023	
	β_{12}	0,0004 (1)	-0,0001 (1)	0,0002 (1)	0,0002	
	β_{13}	-0,0008 (4)	-0,0018 (3)	0,0020 (2)	0,0002	
	β_{23}	-0,0010 (3)	-0,0008 (2)	-0,0007 (2)	0,0000	
	$b \cdot 10^{12}$ cm	0,39 (1)	0,404 (8)	0,414 (7)		
	x	0,1853 (4)	0,1858 (3)	0,4362 (2)	0,0004	-0,0002
	y	0,2946 (3)	0,2945 (2)	-0,5435 (2)	0,0010	-0,0002
	z	-0,2395 (6)	-0,2370 (7)	0,7355 (6)	-0,0015	0,0026
	β_{11}	0,0019 (3)	0,0021 (2)	0,0020 (2)	-0,0001	
	β_{22}	0,0018 (2)	0,0020 (1)	0,0019 (1)	-0,0001	
	β_{33}	0,0207 (19)	0,0196 (13)	0,0196 (12)	-0,0000	
	β_{12}	-0,0006 (2)	-0,0003 (1)	0,0004 (1)	0,0001	
	β_{13}	0,0017 (7)	0,0024 (4)	-0,0020 (3)	0,0004	
H(4)	β_{23}	0,0010 (5)	0,0010 (3)	0,0007 (2)	-0,0002	
	$b \cdot 10^{12}$ cm	0,40 (1)	0,427 (7)	0,430 (7)		
	x	0,1565 (3)	0,1575 (2)	0,4062 (3)	-0,0013	-0,0001
	y	0,1590 (2)	0,1594 (2)	-0,4083 (2)	0,0012	0,0002
	z	0,0000	-0,0053 (7)	0,5016 (7)	-0,0036	0,0004
	β_{11}	0,0015 (2)	0,0024 (2)	0,0024 (2)	0,0000	
	β_{22}	0,0012 (1)	0,0012 (1)	0,0013 (1)	0,0000	
	β_{33}	0,0237 (15)	0,0237 (12)	0,0221 (12)	-0,0017	
	β_{12}	0,0004 (1)	0,0008 (1)	-0,0006 (1)	0,0002	
	β_{13}	0,0000	0,0008 (4)	-0,0001 (4)	0,0007	
	β_{23}	0,0000	-0,0007 (2)	-0,0008 (2)	-0,0001	
	$b \cdot 10^{12}$ cm	0,58 (1)	0,558 (7)	0,541 (7)		
	x	0,0353 (3)	0,0365 (2)	0,2858 (2)	-0,0007	0,0003
y	0,1747 (2)	0,1748 (1)	-0,4245 (1)	0,0002	-0,0000	
z	0,4097 (6)	0,4064 (4)	0,0896 (4)	-0,0040	0,0001	
H(5)	β_{11}	0,0037 (2)	0,0031 (2)	0,0029 (2)	-0,0002	
	β_{22}	0,0013 (1)	0,0013 (1)	0,0013 (1)	-0,0000	
	β_{33}	0,0165 (11)	0,0130 (8)	0,0127 (8)	-0,0004	
	β_{12}	0,0001 (1)	0,0003 (1)	-0,0001 (1)	0,0002	
	β_{13}	0,0000 (4)	-0,0007 (2)	0,0006 (2)	-0,0001	
	β_{23}	0,0015 (3)	0,0012 (1)	0,0016 (2)	0,0005	
	$b \cdot 10^{12}$ cm	0,34 (1)	0,373 (7)	0,369 (7)		
	x	0,0452 (4)	0,0444 (3)	0,2960 (3)	0,0016	0,0008
	y	0,3117 (3)	0,3108 (2)	-0,5615 (2)	-0,0007	-0,0010
	z	-0,2176 (5)	-0,2223 (6)	0,7172 (6)	-0,0051	-0,0010
	β_{11}	0,0021 (4)	0,0019 (2)	0,0022 (2)	0,0003	
	β_{22}	0,0012 (2)	0,0016 (1)	0,0014 (1)	-0,0002	
	β_{33}	0,0064 (18)	0,0113 (11)	0,0107 (11)	-0,0006	
β_{12}	-0,0003 (2)	0,0000 (1)	0,0001 (1)	0,0002		
β_{13}	-0,0013 (6)	0,0000 (3)	-0,0000 (3)	-0,0000		
H(6)	β_{23}	0,0000 (3)	0,0006 (2)	0,0006 (2)	-0,0000	
	$b \cdot 10^{12}$ cm	0,35 (1)	0,385 (7)	0,365 (7)		
	x	0,0883 (4)	0,0897 (3)	0,3380 (3)	-0,0016	-0,0012
	y	0,2205 (2)	0,2208 (2)	-0,4706 (2)	0,0003	-0,0003
	z	-0,2172 (5)	-0,2217 (6)	0,7184 (6)	-0,0033	0,0008
	β_{11}	0,0020 (3)	0,0026 (2)	0,0023 (2)	-0,0003	
	β_{22}	0,0013 (2)	0,0015 (1)	0,0014 (1)	-0,0002	
	β_{33}	0,0075 (16)	0,0110 (11)	0,0096 (11)	-0,0014	
	β_{12}	-0,0004 (2)	0,0000 (1)	0,0003 (1)	0,0003	
	β_{13}	-0,0002 (5)	0,0004 (3)	-0,0007 (3)	-0,0003	
	β_{23}	-0,0008 (3)	-0,0006 (2)	-0,0006 (2)	-0,0001	

Die Anwendung dieser Transformation auf Molekül 1 sollte wegen der sehr kleinen Abweichung des monoklinen Winkels von 90° nur zu einer sehr geringfügigen Verzerrung des Moleküls führen. Für den Fall, dass nur diese Abweichung von $0,06^\circ$ der Transformation (1) widerspräche, wäre also zu erwarten, dass die Standardfehler der Atomparameter und vor allem der thermischen Schwingungsamplituden der Atome grösser wären, als die durch die Winkelabweichung bedingte Verzerrung des Moleküls. Der monokline Winkel von $90,06^\circ$ ist also nur verständlich, wenn

ausserdem noch andere systematische Abweichungen von der Transformation (1) auftreten.

Eine Analyse der Atomparameter der zweiten unabhängigen Molekülhälfte (Spalte 5 von Tabelle 2) bestätigte das. In Spalte 6 sind zunächst die Differenzen zwischen den gefundenen Parametern und den aus Molekül 1 mit (1) transformierten Parametern angeführt. Sie sind mit den *doppelten* Werten der in Spalte 5 (in Klammern) angegebenen Standardfehlern zu vergleichen. Wie zu erwarten, ergeben sich nur für die Ortsparameter signifikante Abweichungen. Nach

der Methode der kleinsten Fehlerquadrate leiteten wir daraus ab, dass das mit (1) transformierte Molekül 1 durch eine Verschiebung um $\Delta z = -0,0041$ ($= 0,023 \text{ \AA}$) und eine Drehung um $0,52^\circ$ um seine zweizählige Achse innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Molekül

2 zur Deckung gebracht werden kann. Das zeigt Spalte 7 von Tabelle 2, in der die dann noch übrig bleibenden Ortsparameter-Differenzen aufgeführt sind. Die kleine, durch die Abweichung des monoklinen Winkels von 90° bedingte Verzerrung des Moleküls

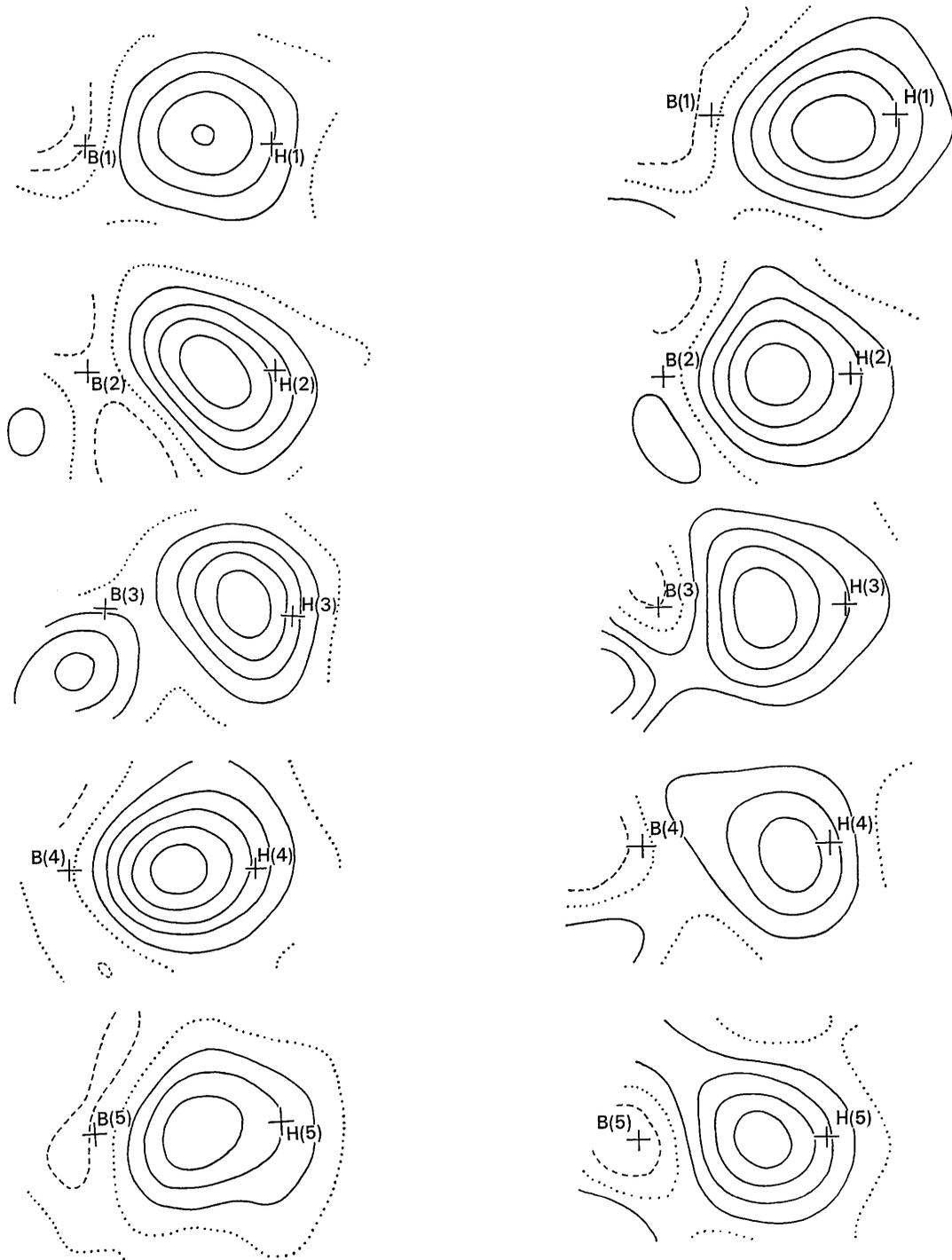


Fig. 3. Längsschnitte durch die terminalen B-H-Bindungen in der Differenzsynthese erster Näherung. Konturen in Intervallen von $0,1 \text{ e.Å}^{-3}$. Links: Molekül 1, rechts: Molekül 2.

ist in diesen Differenzen mit enthalten. Die Parameter in Tabelle 2, Spalten *b* legten wir bei allen weiteren Berechnungen den Atomrümpfen zugrunde.

Lokal besonders konzentrierte Bindungselektronen

Erste Näherung

Um einen ersten Überblick über diejenigen Elektronendichteanteile zu erhalten, die sich nicht zusammen mit den Atomrümpfen erfassen lassen, berechneten wir Strukturfaktoren mit den Parametern aus Tabelle 2, Spalten *b* und mit Atomformfaktoren für ungeladene Atome B und H (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962), skalierten die Messwerte mit Hilfe der Reflexe mit $\theta \geq 48^\circ$ und berechneten eine Differenzsynthese mit allen Messwerten ($R_1 = 0,077$). Sie zeigte besonders starke Anhäufungen von Bindungselektronen in den terminalen B–H-Bindungen und etwas weniger starke, aber noch deutliche Dichtemaxima in den B–H–B-Brückenbindungen. Das erkennt man aus den Fig. 3 und 4, in denen Längsschnitte durch alle diese Bindungen dargestellt sind. In den Schnitten durch die beiden terminalen Bindungen B(3)–H(3) sieht man ausserdem noch je ein Dichtemaximum in der Nähe des Atoms B(3) auf der Verbindungslinie B(2)–B(3), die in der Schnittebene liegt. Es deutet auf den Einfachbindungscharakter der Bindung B(2)–B(3). Schliesslich lassen die Schnitte durch die vier unabhängigen B–H–B-Brücken die leichte aber einheitliche Unsymmetrie dieser Brücken erkennen.

Es war klar, dass diese besonders in den terminalen B–H-Bindungen lokal so konzentrierten Elektronen-

dichteanteile bei der Strukturfaktorberechnung wenigstens näherungsweise berücksichtigt werden mussten, um weitere Details der Bindungselektronen sichtbar werden zu lassen. Wir erreichten diesen Zweck in konsequenter Erweiterung der von Brill (1959, 1960) auf Diamant angewandten Methode mit der folgenden Verfeinerung des free atom-Modells.

Zweite Näherung

Die 10 kristallographisch unabhängigen terminalen B–H-Bindungen und die 4 unabhängigen B–H–B-Brücken wurden als zwei Gruppen von chemisch äquivalenten Bindungen betrachtet. Der längs jeder Bindung konzentrierte Anteil der Bindungselektronen wurde durch einen Bruchteil *c* (*c_t* bei Gruppe 1 bzw. *c_b* bei den Brückenbindungen) eines Wasserstoffatoms dargestellt, indem als Formfaktor *c_tf_H* bzw. *c_bf_H* benutzt wurde. Im folgenden bezeichnen wir diese Zentren der Bindungselektronen mit *E_t* bzw. *E_b* oder dem Index des an der betreffenden Bindung beteiligten H-Atoms.

Die entsprechende positive Ladung wurde nach Massgabe der Differenzsynthese auf die B- und H-Atome verteilt, d.h. für deren Atomrümpfe wurden bei den Strukturfaktorrechnungen Formfaktoren für positive Ionen mit den Ladungen *q*(B) für alle Boratome, bzw. *q_t*(H) für die terminalen und *q_b*(H) für die Brücken-Wasserstoff-Atome benutzt. Die Formfaktoren wurden aus den für Ionen mit ganzzahligen Ladungen tabellierten Werten durch Interpolation angenähert.

Auch die Ortsparameter der Zentren *E_t* und *E_b*,

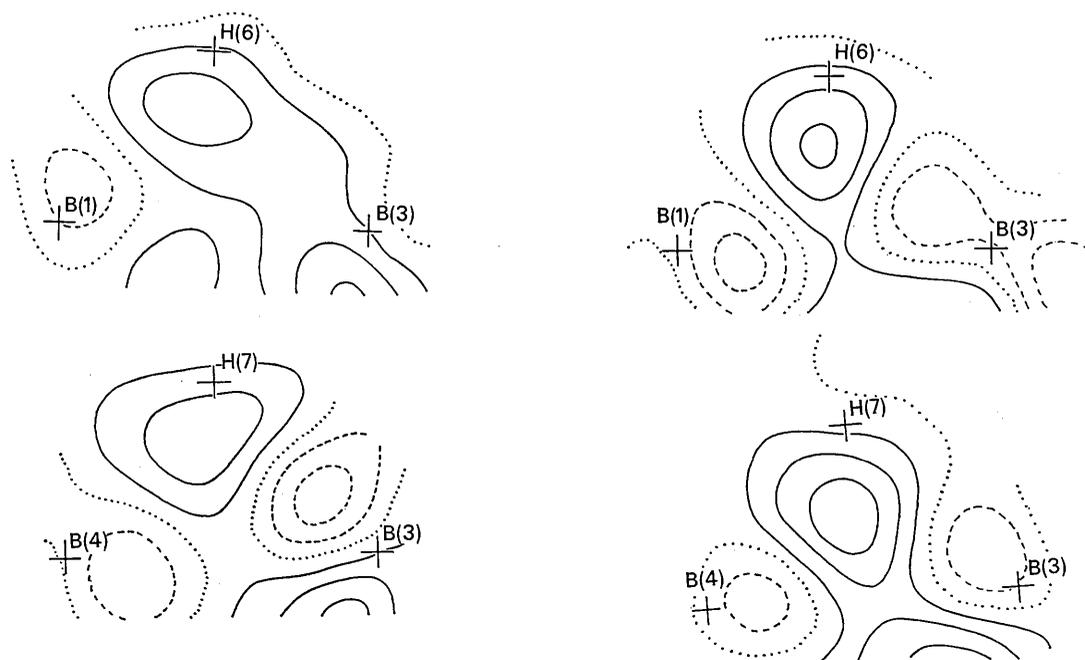


Fig. 4. Schnitte längs der Ebenen der B–H–B-Brücken in der Differenzsynthese erster Näherung. Konturen in Intervallen von $0,1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$. Links: Molekül 1. Rechts: Molekül 2.

wurden innerhalb der beiden Bindungsgruppen als äquivalent angenommen.

Anfangswerte für die Lagen der E_i wurden aus der Differenzsynthese in Fig. 3 erhalten, indem deren Funktionswerte längs aller Verbindungslinien B-H gemittelt und so ein mittlerer Abstand $r(B-E_i)$ der Elektronen E_i vom zugehörigen B-Atom bestimmt wurde. Für jedes E_i wurden individuelle anisotrope Schwingungsparameter $\beta(E_i)$ aus den Schwingungsparametern $\beta(B)$ und $\beta(H)$ der an der betreffenden Bindung beteiligten Atome berechnet, indem das Teilungsverhältnis

$$p_i = \frac{r(B-E_i)}{r(B-H)} \quad (2)$$

der Verbindungslinie B-H durch E_i berücksichtigt wurde:

$$\beta(E_i) = p_i \beta(H) + (1-p_i) \beta(B) \quad (3)$$

Analog wurden die Elektronen E_b in den Brücken B-H-B berücksichtigt. Anfangswerte für ihre Ortsparameter wurden wieder durch Mittelung der Differenzsyntheschnitte in Fig. 4 gewonnen und daraus ein mittlerer Abstand $r(\overline{BB}-E_b)$ der E_b vom Schwerpunkt \overline{BB} der beiden an der jeweiligen Brückenbindung beteiligten Bor-Atome abgeleitet.

Individuelle anisotrope Schwingungsparameter $\beta(E_b)$ wurden durch Interpolation aus den entsprechenden Parametern der an der betreffenden Brückenbindung beteiligten Atome gewonnen, indem das Teilungsverhältnis

$$p_b = \frac{r(\overline{BB}-E_b)}{r(\overline{BB}-H)} \quad (4)$$

der Verbindungslinie zwischen dem Schwerpunkt \overline{BB} der beiden Bor-Atome und dem H-Atom durch E_b als repräsentativ angesehen wurde:

$$\beta(E_b) = (1-p_b) \frac{1}{2} [\beta(B_1) + \beta(B_2)] + p_b \beta(H) \quad (5)$$

In mehreren Schritten wurden nun die mittleren Ladungen $q(B)$, $q_i(H)$, $q_b(H)$, c_i und c_b der Atomrümpfe bzw. der Elektronen E sowie die mittleren relativen Ortsparameter p_i und p_b der Elektronen E und die Interpolation der individuellen anisotropen Schwingungsparameter verfeinert. Gleichzeitig wurde für die beiden Bindungstypen E_i und E_b noch je ein mittlerer isotroper Verschmierungsparameter ΔB_i bzw. ΔB_b berechnet. Als Kriterien für die Variation der Ladungsparameter q und c dienten die Differenzsynthese, der Fehlerindex R_1 und die Bedingung, dass die Verschmierungsparameter ΔB_i bzw. ΔB_b bei der Verfeinerung nicht negativ werden sollten. An den Orten der Boratome bekommt man negative Funktionswerte der Differenzsynthese, auch wenn man hohe Rumpfladungen annimmt (z.B. +2), während an den Orten der H-Atome auch bei Annahme einer negativen Teilladung noch positive Funktionswerte übrigbleiben. Für Bor-

Rumpfladungen >1 und H-Rumpfladungen <0 steigt R_1 allmählich an.

Eine mit dem so verfeinerten Modell berechnete Differenzsynthese zeigte deutlich, dass die das Bor-Gerüst zusammenhaltenden Elektronen auf die Fläche dieses Gerüsts verschmiert sind. Innerhalb dieser Masse war aber je ein Dichtemaximum auf der Verbindungslinie B(2)-B(3) und in der Mitte des Dreiecks B(5)-B(2)-B(5') zu erkennen. Diese Maxima traten in beiden Molekülhälften der asymmetrischen Einheit, also kristallographisch voneinander unabhängig auf, können also für reell gehalten werden.

Dritte Näherung

Eine geringfügige weitere Verfeinerung des Modells erreichten wir noch durch Berücksichtigung der beiden eben genannten Dichtemaxima im Bor-Gerüst des Moleküls. Wir gingen dabei nach dem gleichen Schema vor wie bei den Zentren E_i und E_b und fassten die kristallographisch unabhängigen, aber chemisch äquivalenten Maxima in zwei Gruppen, $E(8)$ auf der Verbindungslinie B(2)-B(3), bzw. $E(9)$ im Dreieck B(5)-B(2)-B(5') (auf einer molekularen, nicht kristalleigenen Spiegelebene) zusammen. Wie bei den Gruppen E_i und E_b definierten wir analoge Gruppenparameter $p(8)$, $c(8)$,

Tabelle 3. Parameter des verfeinerten Molekülmodells und Werte der Differenzsynthese an den Orten der Streuzentren in $e \cdot \text{\AA}^{-3}$

Orts- und Schwingungsparameter der Atomrümpfe wie in Tabelle 2.

Zentrum	Parameter	Molekül 1		Molekül 2
B(1)	q		+1,2	
	q_o-q_c	-0,08		-0,07
B(2)	q		+1,2	
	q_o-q_c	-0,12		-0,10
B(3)	q		+1,2	
	q_o-q_c	-0,07		-0,27
B(4)	q		+1,2	
	q_o-q_c	-0,03		-0,02
B(5)	q		+1,2	
	q_o-q_c	-0,14		-0,20
H(1)	q		0,0	
	q_o-q_c	0,02		0,08
H(2)	q		0,0	
	q_o-q_c	0,05		0,01
H(3)	q		0,0	
	q_o-q_c	0,07		-0,01
H(4)	q		0,0	
	q_o-q_c	0,09		0,06
H(5)	q		0,0	
	q_o-q_c	-0,02		0,03
H(6)	q		+0,15	
	q_o-q_c	0,03		0,05
H(7)	q		+0,15	
	q_o-q_c	0,06		0,00
E(1)	q		-0,71	
	p		0,603	
	(ΔB)		0,3	
	x	0,040		0,291
	y	0,366		0,384
	z	-0,004		0,498
	β_{11}	0,0028		0,0028
	β_{22}	0,0009		0,0010

Tabelle 3 (Fort.)

Zentrum	Parameter	Molekül 1	Molekül 2
E(2)	β_{33}	0,0206	0,0210
	β_{12}	-0,0001	0,0002
	β_{13}	0,0005	-0,0003
	β_{23}	0,0006	0,0006
	q_{o-Qc}	0,01	0,04
	q		-0,71
	p		0,603
	(ΔB)		0,3
	x	0,135	0,386
	y	0,283	0,469
	z	0,255	0,241
	β_{11}	0,0024	0,0021
	β_{22}	0,0015	0,0015
	β_{33}	0,0153	0,0141
E(3)	β_{12}	-0,0000	0,0002
	β_{13}	-0,0014	0,0014
	β_{23}	-0,0006	-0,0006
	q_{o-Qc}	0,07	0,04
	q		-0,71
	p		0,603
	(ΔB)		0,3
	x	0,159	0,410
	y	0,288	0,463
	z	-0,195	0,693
	β_{11}	0,0022	0,0021
	β_{22}	0,0018	0,0017
	β_{33}	0,0175	0,0173
	β_{12}	-0,0002	0,0004
E(4)	β_{13}	0,0015	-0,0014
	β_{23}	0,0007	0,0005
	q_{o-Qc}	-0,03	0,08
	q		-0,71
	p		0,603
	(ΔB)		0,3
	x	0,134	0,383
	y	0,176	0,575
	z	-0,003	0,499
	β_{11}	0,0023	0,0024
	β_{22}	0,0013	0,0013
	β_{33}	0,0205	0,0194
	β_{12}	0,0006	-0,0004
	β_{13}	0,0006	-0,0002
E(5)	β_{23}	-0,0006	-0,0007
	q_{o-Qc}	0,17	-0,09
	q		-0,71
	p		0,603
	(ΔB)		0,3
	x	0,030	0,279
	y	0,188	0,562
	z	0,340	0,156
	β_{11}	0,0028	0,0027
	β_{22}	0,0012	0,0012
	β_{33}	0,0131	0,0128
	β_{12}	0,0002	-0,0000
	β_{13}	-0,0005	0,0004
	β_{23}	0,0008	0,0011
E(6)	q_{o-Qc}	-0,03	0,04
	q		-0,65
	p		0,609
	(ΔB)		1,8
	x	0,057	0,308
	y	0,309	0,441
	z	-0,161	0,656
	β_{11}	0,0039	0,0041
	β_{22}	0,0024	0,0023
	β_{33}	0,0248	0,0242
	β_{12}	0,0000	0,0002
	β_{13}	0,0001	-0,0002
	β_{23}	0,0005	0,0005
	q_{o-Qc}	0,01	0,07

Tabelle 3 (Fort.)

Zentrum	Parameter	Molekül 1	Molekül 2
E(7)	q		-0,65
	p		0,609
	(ΔB)		1,8
	x	0,097	0,346
	y	0,228	0,522
	z	-0,160	0,657
	β_{11}	0,0044	0,0041
	β_{22}	0,0024	0,0023
	β_{33}	0,0244	0,0234
	β_{12}	0,0001	0,0002
	β_{13}	0,0003	-0,0006
	β_{23}	-0,0004	-0,0005
	q_{o-Qc}	0,01	0,09
	E(8)	q	
p			0,355
(ΔB)			1,6
x		0,112	0,362
y		0,277	0,474
z		-0,023	0,519
β_{11}		0,0034	0,0032
β_{22}		0,0019	0,0019
β_{33}		0,0207	0,0205
β_{12}		0,0000	0,0002
β_{13}		-0,0002	-0,0003
β_{23}		0,0001	-0,0001
q_{o-Qc}		-0,02	0,08
E(9)		q	
	p		0,382
	(ΔB)		4,6
	x	0,038	0,288
	y	0,259	0,491
	z	0,214	0,282
	β_{11}	0,0069	0,0070
	β_{22}	0,0035	0,0035
	β_{33}	0,0438	0,0438
	β_{12}	0,0001	0,0001
	β_{13}	-0,0003	0,0001
	β_{23}	-0,0001	-0,0002
	q_{o-Qc}	0,02	0,01

$\Delta B(8)$ und $p(9)$, $c(9)$, $\Delta B(9)$ für $E(8)$ bzw. $E(9)$ und verfeinerten diese zusammen mit den Parametern der 2. Näherung. Der Fehlerindex betrug schliesslich $R_1 = 0,061$. Die Parameter sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Eine stereoskopische Darstellung der beiden Moleküle findet sich in Fig. 5. Die Elektronen E sind darin durch feine Linien mit den zugehörigen Atomrümpfen verbunden.

In den Tabellen 4 und 5 haben wir einige intermolekulare Abstände und Winkel zusammengestellt, wobei jeweils die kristallographisch unabhängigen aber chemisch äquivalenten Grössen in kurzen Absätzen zusammengefasst sind. Daraus ersieht man, wie gut die beiden molekularen (nicht-kristallographischen) Spiegelebenen erfüllt sind.

In Tabelle 6 stellen wir schliesslich die gemessenen Strukturamplituden den aufgrund der Parameter in Tabelle 3 berechneten gegenüber.

'Verschmierte' Bindungselektronen des Bor-Skeletts

Eine auf das Modell in Tabelle 3 gegründete Differenzsynthese zeigt im wesentlichen nur noch den Rest der

zwischen den B-Atomen des Borgerüsts verschmierten Elektronen, soweit diese im Modell nicht berücksichtigt wurden.

Fig. 6 zeigt je einen Schnitt aus dieser Differenzsynthese durch jedes der beiden Moleküle, etwa in der Mitte zwischen 'Boden' und 'Rand' des korbformigen Borgerüsts.

Fig. 7 zeigt Schnitte durch das Dreieck B(1)-B(5')-B(4') sowie durch das chemisch äquivalente Dreieck in der asymmetrischen Einheit, wo sich nach Lipscomb (1963) je eine zentrale Dreizentrenbindung befinden sollte.

Diskussion

Die logische Fortsetzung der Verfeinerung wäre eine Verfeinerungsphase, in der die eben erwähnten 'ver-

Tabelle 4. Einige intramolekulare Abstände und ihre Mittelwerte

Definition	Abstand (Å)		Mittelwert
	Molekül 1	Molekül 2	
B(1) - B(4')	1,987	1,986	1,987
B(1) - B(2)	1,792 (3)	1,793 (3)	}
B(4) - B(2)	1,787 (3)	1,788 (3)	
B(1) - B(3)	1,790 (3)	1,793 (3)	}
B(4) - B(3)	1,782 (3)	1,782 (3)	
B(5) - B(2)	1,783 (3)	1,785 (3)	}
B(5') - B(2)	1,787	1,785	
B(1) - B(5')	1,749	1,750	}
B(4) - B(5)	1,750 (5)	1,754 (5)	
B(3) - B(2)	1,731 (7)	1,733 (7)	}
B(5) - B(5')	1,780	1,773	
B(1) - H(6)	1,328 (6)	1,321 (6)	}
B(4) - H(7)	1,324 (6)	1,328 (6)	
B(3) - H(6)	1,354 (4)	1,350 (4)	}
B(3) - H(7)	1,344 (4)	1,346 (4)	
B(1) - H(1)	1,185 (4)	1,183 (4)	}
B(4) - H(4)	1,189 (4)	1,190 (4)	
B(5) - H(5)	1,191 (4)	1,191 (4)	}
B(2) - H(2)	1,186 (4)	1,185 (4)	
B(3) - H(3)	1,177 (5)	1,183 (4)	}
B(1) - E(6)	1,072	1,069	
B(4) - E(7)	1,069	1,072	}
B(3) - E(6)	1,092	1,091	
B(3) - E(7)	1,084	1,085	
B(1) - E(1)	0,715	0,713	}
B(4) - E(4)	0,717	0,718	
B(5) - E(5)	0,718	0,718	}
B(2) - E(2)	0,715	0,714	
B(3) - E(3)	0,709	0,714	}
B(3) - E(8)	0,615	0,616	
B(2) - E(9)	0,956	0,957	0,957
B(5) - E(9)	1,067	1,066	}
B(5') - E(9)	1,070	1,066	

Tabelle 5. Einige intramolekulare Winkel und ihre Mittelwerte

Definition	Winkel (Grad)		Mittelwert
	Molekül 1	Molekül 2	
B(1) - B(5') - B(4')	69,2	69,1	69,14
B(2) - B(3) - B(1)	61,2 (1)	61,1 (1)	}
B(2) - B(3) - B(4)	61,1 (1)	61,1 (1)	
B(1) - B(2) - B(3)	61,1 (2)	61,1 (2)	}
B(3) - B(2) - B(4)	60,9 (2)	60,8 (2)	
B(2) - B(1) - B(3)	57,8 (2)	57,8 (2)	}
B(2) - B(4) - B(3)	58,0 (2)	58,1 (2)	
B(2) - B(5') - B(1)	60,9	60,9	}
B(2) - B(5) - B(4)	60,7 (1)	60,7 (1)	
B(2) - B(1) - B(5')	60,6	60,5	}
B(2) - B(4) - B(5)	60,5 (1)	60,5 (1)	
B(5') - B(2) - B(1)	58,5	58,6	}
B(5) - B(2) - B(4)	58,7 (1)	58,8 (1)	
B(2) - B(5') - B(5)	60,0	60,2	}
B(2) - B(5) - B(5')	60,2	60,2	
B(5) - B(2) - B(5')	59,8	59,6	}
B(3) - H(6) - B(1)	83,8 (3)	84,4 (3)	
B(3) - H(7) - B(4)	83,8 (3)	83,6 (3)	83,89
B(5') - B(1) - H(1)	123,0	122,6	}
B(5) - B(4) - H(4)	123,2 (2)	123,0 (2)	
B(2) - B(1) - H(1)	126,6 (2)	126,2 (2)	}
B(2) - B(4) - H(4)	126,4 (2)	126,3 (2)	
B(3) - B(1) - H(1)	119,7 (2)	120,1 (2)	}
B(3) - B(4) - H(4)	119,5 (2)	119,6 (2)	
B(1) - B(2) - H(2)	124,7 (2)	124,9 (2)	}
B(4) - B(2) - H(2)	124,3 (2)	124,4 (2)	
B(5') - B(2) - H(2)	120,7	120,5	}
B(5) - B(2) - H(2)	120,6 (2)	120,2 (2)	
B(1) - B(3) - H(3)	126,7 (3)	126,6 (2)	}
B(4) - B(3) - H(3)	126,4 (3)	126,8 (2)	
B(1) - B(5') - H(5')	115,0	114,8	}
B(4) - B(5) - H(5)	115,0 (3)	114,7 (3)	
B(2) - B(5') - H(5')	117,9	118,2	}
B(2) - B(5) - H(5)	118,1 (2)	118,0 (2)	
B(5') - B(5) - H(5)	127,7	127,9	}
B(3) - B(2) - H(2)	120,3 (3)	120,7 (2)	
B(2) - B(3) - H(3)	130,2 (3)	130,7 (2)	}
B(1) - E(6) - B(3)	111,7	112,2	
B(4) - E(7) - B(3)	111,7	111,5	111,77
B(5) - E(9) - B(5')	112,8	112,5	112,69

schmierten' Bindungselektronen im Bor-Skelett des Moleküls bei Strukturfaktorrechnungen zu berücksichtigen wären. Zur angenäherten Darstellung dieses zweidimensionalen Elektronengases kämen z.B. Zentren mit stark anisotroper Verschmierung in Frage. Es scheint uns aber, dass solche Versuche nicht wesentlich mehr Information bringen würden, weil diese Näherung ziemlich grob und mit noch mehr willkürlichen Annahmen belastet wäre, als das bisher benutzte Modell. Die Bestimmung zusätzlicher Parameter wäre auch schon wegen der übrig bleibenden Wellig-

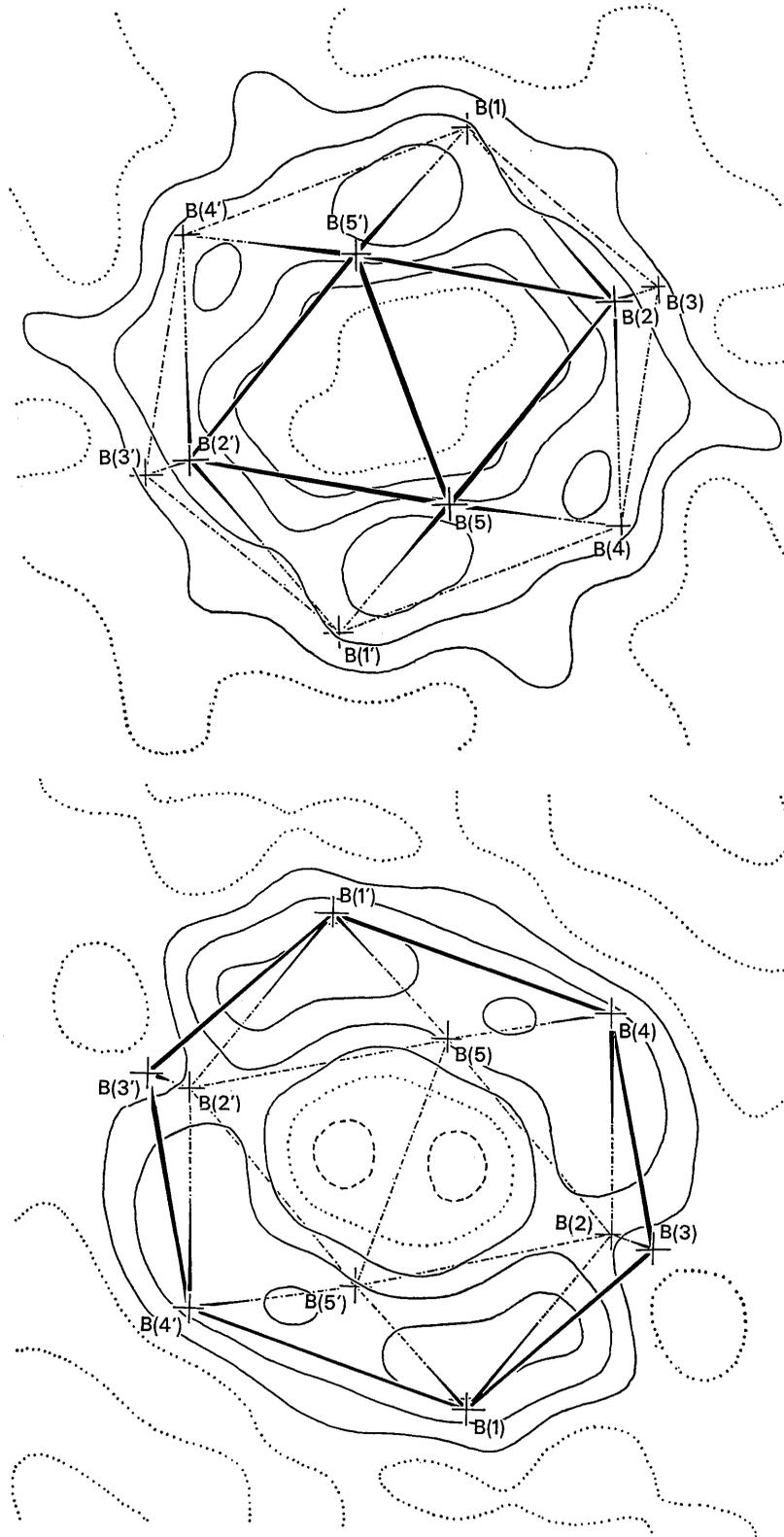


Fig. 6. Schnitte durch das Borgerüst der beiden unabhängigen Moleküle in der Differenzsynthese dritter Näherung. Konturen in Intervallen von $0,1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$. Oben: Molekül 1, unten: Molekül 2.

filterter Cu-Strahlung und einem Szintillationszähler können z.B. die $\lambda/2$ -Reflexe durch den Diskriminator nur teilweise eliminiert werden. Da die $\lambda/2$ -Strahlung aber in der Nähe der oberen Diskriminatorschwelle liegt, dürfte schon eine kleine Drift dieser Schwelle die Durchlässigkeit des Diskriminators für diese Strahlung stark ändern. Die Verwendung von Schwächungsfiltern (Ni-Folie) bei den Messungen kompliziert den Sachverhalt noch mehr. Eine rechnerische Korrektur der Messwerte für $\lambda/2$ -Reflexe haben wir deshalb nicht versucht.

Ein weiterer Nachteil der Szintillationszähler sind Inhomogenitäten des Szintillationskristalls, d.h. seine Empfindlichkeit ist an verschiedenen Stellen seiner Oberfläche verschieden. Wir mussten zwei komplette Tieftemperaturmesswert-Sätze wegen eines defekt gewordenen Szintillationszählers verwerfen. Für die in Tabelle 6 aufgeführten Messwerte verwendeten wir wir einen neuen, nach seiner Oberflächenhomogenität ausgewählten Szintillationszähler.

Vernachlässigt wurden auch Korrekturen für Umweganregung und thermodiffuse Streuung. Letztere dürfte allerdings wegen der niedrigen Kristalltemperatur nicht ins Gewicht fallen.

Sekundärextinktion war bei den Röntgendaten – wie erwähnt – nicht nachweisbar. Für die Neutronendaten haben Tippe & Hamilton (1969) Korrekturfaktoren für einen mittleren (isotropen) Standarddesorientierungswinkel der Mosaikblöckchen von $47''$ berechnet. Nur für wenige starke Reflexe lagen die Faktoren zwischen 0,83 und 0,98. Wir haben den Einfluss dieser Korrektur der Neutronendaten auf die Differenzsynthese erster Näherung der Röntgendaten untersucht, indem wir die Lage- und Temperaturparameter (sowie individuelle Neutronenstreu Faktoren (Tabelle 2, Spalten *b*) ohne Berücksichtigung der Extinktionskorrektur verfeinerten. Mit diesem Parametersatz und Formfaktoren für ungeladene Atome ergaben die Röntgendaten eine Differenzsynthese 1. Näherung mit deutlich schlechterer Auflösung, d.h. grösserer Welligkeit, was die Wichtigkeit dieser Korrektur zeigt.

Eine Verbesserung der Extinktionskorrektur wäre eventuell durch Einführung anisotroper Extinktionsparameter nach Coppens & Hamilton (1970) zu erreichen.

Als weitere systematische Fehlerquelle könnte man eine Temperaturdifferenz der Kristalle während der Neutronen- bzw. Röntgenmessungen diskutieren. Dafür sprechen die Unterschiede der Gitterkonstanten, die bei *a* und *b* rund 0,1 Å betragen, während für *c* dieselben Werte gefunden wurden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die schrittweise Verfeinerung des Modells der Elektronendichteverteilung zu Ergebnissen geführt hat, die mit den quantenchemischen Vorstellungen und Berechnungen von Lipscomb (Hoffmann & Lipscomb, 1962; Lipscomb, 1963) übereinstimmen. Der von Lipscomb (1963) postulierte Einfachbindungscharakter der Gruppe B(2)–B(3) sowie die zentrale Dreizentrenbindung zwischen B(5)–B(2)–B(5') werden durch die Ladungen *E*(8) und *E*(9) bestätigt. Eine Abweichung von einfachen three-centre-bond-Konzept besteht besonders darin, dass die B–H–B-Brücken keine reinen 'offenen' Dreizentrenbindungen darstellen, bei denen die Bindungselektronen (*E_b*) auf die Verbindungslinien B–H–B konzentriert sein sollten, sondern offenbar weitgehend in das Borskelett integriert sind. Fig. 7 zeigt dagegen, dass die Bindungsverhältnisse im Dreieck B(1)–B(5')–B(4') einer offenen Dreizentrenbindung näher kommen, als einer zentralen, wie sie das einfache three-centre-bond-Konzept verlangt. Vielleicht hängt damit auch der grosse Abstand B(1)–B(4') zusammen.

Das verwendete Modell erlaubt keine Rückschlüsse auf Unterschiede in der Ladung der Bor-Atome, da diese als Gruppe mit einheitlichem Formfaktor behandelt wurden. Eine relative Differenzierung ist nur zwischen den terminalen und den Brücken-H-Atomen zu erkennen. Tabelle 3 zeigt, dass die Brücken-H-Atome positiver sein sollten, als die terminalen H-Atome, was auch mit der bekannten Azidität der ersteren (vgl. z.B. Muetterties, 1967) vereinbar ist. Wie zu erwarten, hat die Differenzsynthese an den

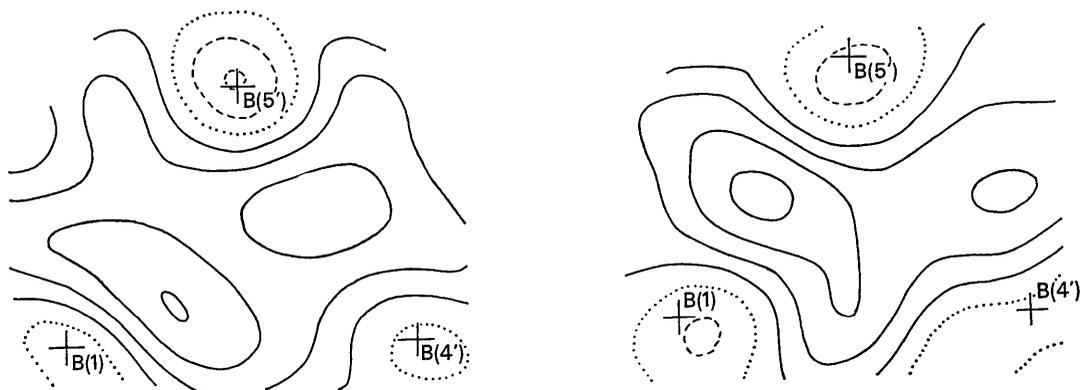


Fig. 7. Schnitte längs des Randes des Borgerüsts in der Differenzsynthese dritter Näherung. Konturen in Intervallen von 0,1 e.Å⁻³. Links: Molekül 1, rechts: Molekül 2.

Orten der Bor-Atomrümpfe noch negative Werte (Tabelle 3), was zeigt, dass die in unserem Modell noch nicht berücksichtigten verschmierten Skelettelektronen von den Bor-Atomrümpfen abzuziehen sind. Tabelle 3 zeigt, dass die Differenzsynthese bei den terminalen Wasserstoffatomen dagegen positive Funktionswerte hat, obwohl als Atomrümpfe bereits ungeladene H-Atome eingesetzt wurden. Berücksichtigt man noch die Bindungselektronen E_7 , so ergibt sich, dass die H-Atome eine erhebliche negative Teilladung tragen müssen.

Die Berechnungen wurden teils mit eigenen Programmen, teils mit dem Programmsystem X-Ray 63 (Stewart, 1966) ausgeführt, Fig. 5 mit Programm ORTEP von Johnson (1967).

Wir danken der DFG für ein Stipendium (H. Dierks) und dem DRZ Darmstadt für Rechenzeit.

Literatur

- BRILL, R. (1959). *Z. Elektrochem.* **63**, 1088.
 BRILL, R. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 275.
 BRILL, R., GRIMM, H. G., HERMANN, C. & PETERS, C. (1938a). *Naturwissenschaften*, **26**, 29.
 BRILL, R., GRIMM, H. G., HERMANN, C. & PETERS, C. (1938b). *Naturwissenschaften*, **26**, 479.
 BRILL, R., GRIMM, H. G., HERMANN, C. & PETERS, C. (1939). *Naturwissenschaften*, **27**, 676.
 BRILL, R., GRIMM, H. G., HERMANN, C. & PETERS, C. (1942a). *Ann. Physik*, **41**, 37.
 BRILL, R., GRIMM, H. G., HERMANN, C. & PETERS, C. (1942b). *Ann. Physik*, **41**, 233.
 BRILL, R., GRIMM, H. G., HERMANN, C. & PETERS, C. (1944). *Naturwissenschaften*, **32**, 33.
 BRILL, R., GRIMM, H. G., HERMANN, C. & PETERS, C. (1948). *Z. anorg. Chem.* **257**, 151.
 COPPENS, P. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 180.
 COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71.
 DETKE, M. (1966). Dissertation, Techn. Universität Berlin.
 DIERKS, H. & DIETRICH, H. (1969). *Z. Kristallogr.* **128**, 259.
 DIETRICH, H. (1968). *Messtechnik*, **76**, 303.
 DIETRICH, H. & DIERKS, H. (1970). *Messtechnik*, **78**, 184.
 HAMILTON, W. C. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 194.
 HOFFMANN, R. & LIPSCOMB, W. N. (1962). *J. Chem. Phys.* **37**, 2872.
International Tables for X-ray Crystallography. (1962). Vol. III. p.202. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1967). ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KASPER, J. S., LUCHT, C. M. & HARKER, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 426.
 LIPSCOMB, W. N. (1963). *Boron Hydrides*. New York: Benjamin.
 MUEHRTERTIES, E. L. (1967). *The Chemistry of Boron and its Compounds*. New York: John Wiley.
 STEWART, J. M. (1966). In *World List of Crystallographic Computer Programs*, 2nd edition.
 TIPPE, A. & HAMILTON, W. C. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 464.

Acta Cryst. (1971). **B27**, 2018

The Hydrogen Atom Locations in the α and β Forms of Uranyl Hydroxide

BY J. C. TAYLOR AND H. J. HURST

Australian Atomic Energy Commission Research Establishment, Lucas Heights, Australia

(Received 5 October 1970)

The hydrogen atoms in the α and β forms of uranyl hydroxide have been located by neutron diffraction and nuclear magnetic resonance methods. Least-squares refinement of the neutron powder data gives a discrepancy factor, $R = [\sum \omega(F_o^2 - F_c^2)^2]^{1/2} / [\sum \omega(F_o^2)^2]^{1/2}$, of 0.10 for the α form and 0.06 for the β form. The uranyl hydroxide layers in both forms are linked with O(hydroxyl)-H...O(uranyl) hydrogen bonds of length 2.76(8) Å in the α form and 2.80(6) Å in the β form.

Introduction

A broadline n.m.r. study of ' β - $\text{UO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ' was made by Porte, Gutowsky & Boggs (1962). These authors obtained a second moment of 1.9 gauss², and because of the lack of a water signal they inferred that the compound was a hydroxide. X-ray single-crystal analyses have been carried out on α - $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ (Taylor, 1971) and β - $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ (Roof, Cromer & Larson, 1964; Bannister & Taylor, 1970). The uranyl coordination is puckered hexagonal in α - $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ while the uranium

coordination is octahedral in β - $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. In the X-ray analyses of both phases, it was proposed that the $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ sheets were linked with O(hydroxyl)-H...O(uranyl) hydrogen bonds, although the hydrogen atoms were not directly located. The β form transforms to the α form on cooling or application of pressure (Harris & Taylor, 1962; Taylor, 1971).

As these phases are not readily obtainable as very large single crystals, neutron powder diffraction and n.m.r. studies have been carried out to locate the hydrogen atoms.