

- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. USAEC Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- JOSIEN, M., FUSON, N., LEBAS, J. & GREGORY, T. M. (1953). *J. Chem. Phys.* **21**, 331.
- MASON, R. & ROBERTSON, G. B. (1966). *Advances in Structure Research by Diffraction Methods*, **2**, 35.
- MOORE, R. E. & SCHEUER, P. J. (1966). *J. Org. Chem.* **31**, 3272.
- NAKOMOTO, K., MARGOSHES, M. & RUNDLE, R. E. (1955). *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 6480.
- PALACIOS, J. & SALVIA, R. (1938). *Anales Soc. Espan. Fis. Quim.* **32**, 49.
- PASCARD-BILLY, C. (1961). *C. R. Acad. Sci. Paris.* **252**, 1350.
- PASCARD-BILLY, C. (1962a). *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2282.
- PASCARD-BILLY, C. (1962b). *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2293.
- PASCARD-BILLY, C. (1962c). *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2299.
- PASCARD-BILLY, C. (1962d). *Acta Cryst.* **15**, 519.
- PATTERSON, A. L. & LOVE, W. E. (1960). *Amer. Min.* **45**, 325.
- SRIVASTAVA, P. (1958). *Z. Kristallogr.* **111**, 77.
- SRIVASTAVA, P. (1959). *Indian J. Phys.* **33**, 123.
- SRIVASTAVA, P. (1961). *Indian J. Phys.* **35**, 640.
- WATASE, H., OSAKI, K. & NITTA, I. (1957). *Bull. Soc. Chem. Japan*, **30**, 532.
- ZAHN, K. & OCHWAT, P. (1928). *Liebigs Ann.* **462**, 81.

Acta Cryst. (1971). **B27**, 1997

Die Kristallstruktur von Hexachlorborazol

VON ULRICH MÜLLER*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, 75 Karlsruhe, Englerstrasse 11, Deutschland

(Eingegangen am 22. Juni 1970 und wiedereingereicht am 25. August 1970)

Hexachlorborazine crystallizes with rhombohedral symmetry with one formula unit per rhombohedral unit cell; the lattice parameters are $a=6.151 \text{ \AA}$ and $\alpha=91.8^\circ$ (rhombohedral cell) or $a=8.835$, $c=10.313 \text{ \AA}$ (trigonal cell), space group $R\bar{3}$. The crystal structure was deduced from stereochemical considerations and refined by the method of least-squares to a reliability index of $R=4.5\%$ for the 153 crystallographically independent observed reflexions. The structure is built up from planar layers of $(\text{BN})_3\text{Cl}_6$ molecules lying perpendicular to the trigonal c axis and can be derived from a cubic closest packing of Cl atoms by substituting the cube corner atoms by $(\text{BN})_3$ rings. Owing to positional disorders in the layer sequence all crystals are polysynthetic twins with microdomains oriented in such a way that the formal description with the terms obverse and reverse for rhombohedral cells is possible. The shape and dimensions of the hexachlorborazine molecule are almost identical with those of hexachlorobenzene, which crystallizes in a related structure.

Einleitung

Im Rahmen von Strukturuntersuchungen an Aziden ergab sich bei Versuchen, für kristallographische Untersuchungen geeignete Einkristalle vom trimeren Bordichloridazid zu gewinnen, dass sich dieses in Lösung unter bestimmten Umständen zu Hexachlorborazol, $(\text{BN})_3\text{Cl}_6$, zersetzt (Müller, 1971). Durch die entsprechende thermische Zersetzung des Bordichloridazids war das Hexachlorborazol erstmals von Paetzold (1963) erhalten worden. Weitere Darstellungsmöglichkeiten sind von Haasnot & Groeneveld (1967) und von Wi-berg, Raschig & Schmid (1967) beschrieben worden. Da orientierende Röntgenbeugungsdiagramme erkennen liessen, dass die Kristallstruktur von Hexachlorborazol einige Besonderheiten aufweist, erschien dessen Strukturaufklärung lohnend.

Experimentelles und Kristalldaten

Für die röntgenographische Untersuchung geeignete Einkristalle von Hexachlorborazol wurden aus einer Lösung in CCl_4 gewonnen, indem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck partiell verdunstet wurde. Die dabei ausgeschiedenen Kristallnadeln haben die Gestalt von hexagonalen Prismen, auf deren Seiten sich häufig kleine Stufen zu Treppen aneinanderreihen; als Begrenzungsflächen scheinen nur die Flächen mit den trigonalen Indices $\{10\bar{1}0\}$ und $\{0001\}$ vorzukommen. Von den Kristallen wurden einige isoliert und unter Feuchtigkeitsausschluss in je eine dünnwandige Kapillare aus Quarzglas abgefüllt.

Ein Drehkristalldiagramm und mehrere Weissenberg-Aufnahmen, die mit $\text{Cu } K\alpha$ -Strahlung bei Drehung um die Nadelachse (trigonale c -Achse) zunächst angefertigt wurden, ergaben eine trigonale Elementarzelle (Laue-Symmetrie $\bar{3}$). Im weiteren Verlauf der Strukturbestimmung zeigte sich, dass das Hexachlorborazol rhomboedrisch kristallisiert. Eine Guinier-

* Gegenwärtige Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg, 355 Marburg/Lahn, Lahnberge, Deutschland.

Aufnahme (Cu $K\alpha_1$ -Strahlung, Eichsubstanz Si), bei der das Präparat zum Schutz gegen Luftfeuchtigkeit in BASF-Hochvakuumfett eingebettet war, ermöglichte die genaue Vermessung von 28 koinzidenzfreien Linien. Anhand von deren Messwerten 4θ wurden die aus den Einkristallaufnahmen ermittelten Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert, wobei sich folgende Werte ergaben:

$$a = 6,151 \pm 0,002 \text{ \AA}, \alpha = 91,8 \pm 0,1^\circ, V = 232 \text{ \AA}^3$$

(rhomboedrische Aufstellung), bzw.

$$a = 8,835 \pm 0,002 \text{ \AA}, c = 10,313 \pm 0,003 \text{ \AA}, V = 697 \text{ \AA}^3$$

(dreifache Elementarzelle in trigonaler Aufstellung).

Im nachfolgenden beziehen sich alle Koordinatenangaben und Indices auf die trigonale Achsenaufstellung.

Der Vergleich der berechneten Dichte von $2,05 \text{ g.cm}^{-3}$ mit der aus den Volumeninkrementen nach Biltz (1934) abgeschätzten Dichte zeigt, dass auf eine rhomboedrische Elementarzelle eine Formeleinheit $(\text{BN})_3\text{Cl}_6$ kommt. Da das Hexachlorborazolmolekül kein Symmetriezentrum besitzt, kommt damit für die Kristallstruktur nur eine nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe in Betracht, sofern nicht statistisch verschiedenartig orientierte Moleküle eine Zentrosymmetrie vortäuschen. Wie im Abschnitt Strukturaufklärung dargelegt, wird als einziges Auslöschungsgesetz die Rhomboederbedingung beobachtet; berücksichtigt man noch die Laue-Symmetrie $\bar{3}$, so kommen für das Hexachlorborazol nur die Raumgruppen $R3$ (Nr. 146) oder, im Falle statistischer Molekülorientierung, $R\bar{3}$ (Nr. 148) in Frage.

Die Kristallnadel, die zur Gewinnung der Interferenzintensitäten von 164 kristallographisch ungleichwertigen Reflexen benutzt wurde, mass $0,35 \times 0,17 \times 0,10 \text{ mm}$. Es wurden integrierte Weissenberg-Aufnahmen nach der 'equi-inclination'-Technik um die Drehachse $[001]$ von der 0. bis zur 4. Schicht angefertigt, wobei jeweils drei Filme gleichzeitig belichtet wurden ('multiple-film'-Technik, Cu $K\alpha$ -Strahlung). Weitere Daten wurden aus integrierten Präzessions-Diagrammen der Reflexe $h0l$ und $h1l$ erhalten (Mo $K\alpha$ -Strahlung). Die Intensität von 79% aller Reflexe konnte mit Hilfe eines Schnellphotometers der optischen Werke Jena direkt gemessen werden; 14% der Reflexe mussten wegen ihrer geringen Intensität visuell geschätzt werden. Elf kristallographisch unabhängige Reflexe lagen unterhalb der Wahrnehmbarkeitsgrenz ($F_0 = 0$). Wegen des hohen linearen Absorptionskoeffizienten $\mu = 163,2 \text{ cm}^{-1}$ für Cu $K\alpha$ -Strahlung muss bei Berücksichtigung der Kristallabmessungen mit nennenswerten Absorptionseffekten gerechnet werden. Für die Daten aus den Weissenbergaufnahmen wurde daher eine Absorptionskorrektur mit Hilfe des Gausschen Näherungsverfahrens für die Integration gerechnet (Busing & Levy, 1957), wobei für die Richtung der Nadelachse mit 8 Integrationspunkten und für die Richtungen senkrecht dazu mit je 4 Integrationspunkten gerechnet wurde. Zur rechnerischen Erfassung der

Gestalt des Kristalls wurde dieser in Würfel mit einer Kantenlänge von $7,3\mu$ unterteilt.

Von den verschiedenen kristallographisch gleichwertigen Reflexen, die im rhomboedrischen System stets beobachtet werden, wurde die Intensität gemittelt, und nach Berücksichtigung von Lorentz- und Polarisationsfaktor wurden die Daten aus den verschiedenen Weissenbergsschichten mit Hilfe gemeinsamer Reflexe aus den Präzessionsdiagrammen auf eine einheitliche Skala gebracht.

Strukturaufklärung

Die rhomboedrische Symmetrie des Hexachlorborazols lässt sich aus den Beugungsdiagrammen nicht unmittelbar ersehen, jedoch wird man bei der Interpretation des nachfolgend beschriebenen eigenartigen 'Auslöschungsgesetzes' zwangsläufig auf diese Symmetrie geführt. Ausgelöscht sind alle hkl mit $l = 3n$, wenn $h - k \neq 3n$ ist, sowie alle hkl mit $l \neq 3n$, wenn und nur wenn $h - k = 3n$ ist. Dieses 'Auslöschungsgesetz' gehört zu keiner Raumgruppe. Für rhomboedrische Kristalle gilt, dass nur solche Reflexe beobachtet werden dürfen, für die entweder $-h + k + l = 3n$ (Achsenaufstellung 'obvers' nach *International Tables for X-ray Crystallography*, 1968) oder für die $h - k + l = 3n$ (Achsenaufstellung 'revers') gilt. Bei Zwillingkristallen im rhomboedrischen System, von denen der eine Zwillingspartner 'obvers', der andere 'revers' zum gewählten trigonalen Achsensystem orientiert ist, überlagern sich die beiden Beziehungen derart, dass das 'Auslöschungsgesetz' für Hexachlorborazol entsteht. Alle untersuchten Kristalle zeigten diese Auslöschungen und müssen daher als Zwillinge angesehen werden. Einander entsprechende, sich nicht überlagernde Reflexe der beiden Zwillingspartner eines Kristalls hatten in

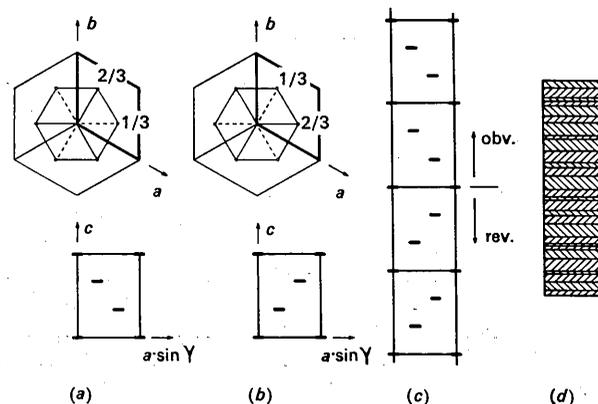


Fig. 1. Orientierung eines Rhomboeders relativ zu den trigonalen Achsen in Projektion längs der c -Achse (obere Reihe) und der b -Achse (untere Reihe): (a) 'obvers', (b) 'revers'. (c) Durch Spiegelung der Schichtenabfolge in Richtung der c -Achse entsteht ein Zwilling mit einem 'obvers' und einem 'revers' orientierten Kristallteil. (d) Häufiger Wechsel zwischen 'obvers' und 'revers' orientierten Kristalldomänen führt zu einem polysynthetischen Zwilling.

allen Fällen ähnliche Intensitäten, d.h. beide Zwillingspartner kommen stets mit etwa gleichem Anteil vor. Da sich ausserdem makroskopisch keine Zwillinge erkennen lassen, muss es sich beim Hexachlorborazol um polysynthetische Mikrozwillinge handeln (Fig. 1).

Den Rhomboederbedingungen gemäss fallen kristallographisch gleichwertige Reflexe hkl der 'obvers' und 'revers' orientierten Kristalldomänen immer und nur dann zusammen, wenn $l=3n$ ist. Anhand der übrigen Reflexe kann man durch Vergleich der Intensitäten einander entsprechender Reflexe unmittelbar das Mengenverhältnis zwischen 'obvers' und 'revers' orientierten Anteilen eines Kristalls bestimmen. Bei dem für die Intensitätsmessungen verwendeten Kristall von Hexachlorborazol wurde auf diese Weise ein Mengenverhältnis obvers: revers von 0,552 : 0,448 ermittelt (Mittelwert aus 66 Paaren äquivalenter Reflexe mit $l \neq 3n$). Für die Strukturbestimmung des Hexachlorborazols wurde nur mit den Intensitäten des 'revers' orientierten Kristallanteils gerechnet; bei den zusammenfallenden Reflexen hkl mit $l=3n$ wurden dementsprechend die gemessenen Intensitäten mit dem Faktor 0,448 multipliziert.

Der Intensitätsverlauf der Reflexe in Abhängigkeit vom Index l zeigt, dass beim Hexachlorborazol eine Dreischichtenstruktur vorliegen muss: abgesehen von der Intensitätsabhängigkeit vom Beugungswinkel entsprechen sich die Intensitäten der Reflexe $hk0$, $hk3$, $hk6$... sowie $hk\bar{2}$, $hk1$, $hk4$, $hk7$... sowie $hk\bar{1}$, $hk2$,

$hk5$... untereinander völlig. Das bedeutet, dass abgesehen von unerheblichen Abweichungen alle Atome auf Schichten bei $z=0$, $z=\frac{1}{3}$ und $z=\frac{2}{3}$ liegen müssen ($z=0$ durch Definition des Nullpunktes der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe willkürlich festgelegt). Weil nur eine Formeleinheit $(\text{BN})_3\text{Cl}_6$ in der rhomboedrischen Elementarzelle enthalten ist, muss die dreizählige Achse des Kristallsystems auch in der Molekülsymmetrie verwirklicht sein. Für die Kristallstruktur des Hexachlorborazols folgt damit, dass sie aus planaren, sechseckigen $(\text{BN})_3\text{Cl}_6$ -Molekülen aufgebaut ist, welche senkrecht zur c -Achse liegen und deren Molekülmittelpunkte in den Rhomboedereckpunkten liegen. Eine geometrische Ueberlegung unter Berücksichtigung der zu erwartenden Abmessungen des Moleküls zeigt, dass sich die $(\text{BN})_3\text{Cl}_6$ -Moleküle nur dann vernünftig in eine planare Schicht packen lassen, wenn die Richtung vom Molekülmittelpunkt zu einem der Cl-Atome des Moleküls um *ca.* 19° von der Richtung der a -Achse abweicht.

Aus den vorstehenden Ueberlegungen wurde ein Satz von Atomkoordinaten abgeleitet, der zusammen mit dem geschätzten Wert $B=3,5 \text{ \AA}^2$ für den Temperaturfaktor $\exp(-B \sin^2 \theta/\lambda^2)$ bei einer ersten Strukturfaktorberechnung bereits einen Zuverlässigkeitsindex $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ von 20% erbrachte. Das zunächst in Betracht gezogene azentrische Strukturmodell der Raumgruppe $R3$ wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Minimalisierung von

Tabelle 1. Atomkoordinaten, Temperaturparameter und Ellipsoide der thermischen Schwingung von Hexachlorborazol

Es werden die Ergebnisse bei Annahme der zentrosymmetrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ als auch bei Annahme der azentrischen Raumgruppe $R3$ aufgeführt. Von den Parametern β_{ij} des Temperaturfaktors $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ sind die 10^4 -fachen Werte aufgeführt. Die Beträge in \AA der Hauptachsen r_1 , r_2 und r_3 des Ellipsoids der thermischen Schwingung entsprechen der Wurzel aus dem mittleren Amplitudenquadrat. r_i, a , r_i, b^* und r_i, c , sind die Winkel in Grad zwischen den Hauptachsen und den Achsen eines Orthogonalsystems, das von den Vektoren \mathbf{a} , $\mathbf{b}^* = \mathbf{c} \times \mathbf{a}$. $1/V$ und \mathbf{c} aufgespannt wird. Die B -Werte für die Cl-Atome wurden nach Hamilton (1959) aus den β -Werten berechnet. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte(n) Stelle(n) der Zahlenwerte.

	Raumgruppe $R\bar{3}$		Raumgruppe $R3$			
	Cl	N, B	Cl(1)	Cl(2)	N	B
x	0,1410 (2)	0,0631 (6)	0,1396 (13)	0,4075 (8)	0,062 (2)	0,181 (4)
y	0,4059 (2)	0,1826 (5)	0,4041 (9)	0,2654 (9)	0,182 (2)	0,117 (3)
z	-0,0017 (2)	-0,0010 (8)	-0,008 (4)	-0,003 (3)	0,0	0,003 (3)
$B[\text{\AA}^2]$	4,2	2,54 (9)	3,9	4,1	2,5 (1)	2,6 (2)
β_{11}	154 (2)		178 (18)	92 (12)		
β_{22}	102 (2)		117 (14)	130 (13)		
β_{33}	135 (2)		115 (19)	156 (24)		
β_{12}	62 (2)		74 (13)	42 (10)		
β_{13}	5 (3)		22 (17)	5 (17)		
β_{23}	14 (3)		36 (19)	3 (16)		
r_1	0,170 (2)		0,16 (2)	0,16 (1)		
r_2	0,218 (2)		0,23 (1)	0,21 (1)		
r_3	0,271 (2)		0,26 (2)	0,29 (2)		
$r_{1,a}$	101 (1)		100 (9)	35 (9)		
r_{1,b^*}	14 (1)		24 (10)	56 (9)		
$r_{1,c}$	98 (2)		112 (11)	92 (8)		
$r_{2,a}$	11 (2)		17 (17)	124 (9)		
r_{2,b^*}	79 (2)		87 (10)	34 (9)		
$r_{2,c}$	90 (2)		107 (19)	86 (9)		
$r_{3,a}$	91 (2)		76 (17)	86 (8)		
r_{3,b^*}	82 (2)		66 (12)	92 (9)		
$r_{3,c}$	8 (2)		28 (16)	4 (9)		

$\sum \omega(|F_o| - |F_c|)^2$ verfeinert, wobei als Massstab für die Gewichte ω die mittlere Abweichung vom Mittelwert der Intensitäten kristallographisch gleichwertiger Reflexe diente: für Reflexe mit der geringsten mittleren Abweichung wurde $\omega=1$, für die mit der grössten Abweichung $\omega = \frac{1}{\sigma^4}$ und für Reflexe mit $F_o=0$ $\omega = \frac{1}{144}$ gesetzt. Zunächst wurden in zwei Zyklen die x - und y -Koordinaten der Cl-Atome und in zwei weiteren Zyklen diejenigen des B- und N-Atoms mit 55 Reflexen $hk0$, $hk1$ und $hk\bar{1} = \bar{h}\bar{k}1$ verfeinert, da bei einer strengen Dreischichtenstruktur die Reflexe mit grösserem l -Index keine zusätzlichen Informationen zu diesen Koordinaten liefern können. Nach Übergang auf den vollständigen Datensatz wurden für die Cl-Atome anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt und nach und nach alle Parameter ausser der z -Koordinate des N-Atoms freigegeben. Letztere diente zu der in der Raumgruppe $R3$ nötigen Festlegung des Koordinatenursprungs. Nach sechs Zyklen wurde erreicht, dass

sämtliche Parameterverschiebungen kleiner als die entsprechenden Standardabweichungen waren. Der endgültig erreichte R -Wert beträgt 4,5% für die 153 beobachteten Reflexe und 5,3% bei Einschluss der 11 Reflexe mit $F_o=0$. Auf die Berechnung anisotroper Temperaturfaktoren für die Leichtatome B und N wurde verzichtet, da wegen der begrenzten Zahl von beobachtbaren, kristallographisch unabhängigen Reflexen kaum physikalisch sinnvolle Resultate erwartet werden können.

Da sich das Streuvermögen von Bor und Stickstoff nur wenig unterscheidet, führt die Verfeinerung eines Strukturmodells, bei dem die B- mit den N-Atomen vertauscht sind, ebenfalls auf einen R -Wert von 4,5% für die beobachteten Reflexe. Trotzdem ist diese Anordnung weniger wahrscheinlich, denn es werden dabei für einige nicht beobachtete Reflexe Strukturfaktoren berechnet, die deutlich über der Wahrnehmbarkeitsgrenze liegen; dementsprechend errechnet sich bei Ein-

Tabelle 2. Berechnete Realteile Ac , Imaginärteile Bc und Beträge Fc der Strukturfaktoren und experimentell ermittelte Werte F_o für den 'revers' orientierten Kristallanteil von Hexachlorborazol bei Annahme der azentrischen Raumgruppe $R3$

Wenn in der Spalte F_o die Zahlenangabe fehlt, so lag der betreffende Reflex unterhalb der Wahrnehmbarkeitsgrenze. Für Reflexe mit $l=3n$ wurden die aus den Messwerten ermittelten Werte F_o mit dem Faktor $\sqrt{0,448}$ multipliziert (siehe Text). In einer Zeile sind jeweils Reflexe zusammengefasst, die bei einer strengen Dreischichtenstruktur einander entsprechen.

h	k	l	F _o	F _c	Ac	Bc	h	k	l	F _o	F _c	Ac	Bc	h	k	l	F _o	F _c	Ac	Bc
0	0	0		414	414		0	0	3	285.0	293.6	292.8	-22.1	0	0	6	150.2	145.5	143.8	-22.1
1	1	0	45.0	43.9	-43.8	3.9	1	1	3	35.0	29.9	-27.7	11.3	0	0	9	67.9	66.9	65.3	-14.5
1	4	0	47.4	46.6	-46.6	-0.4	1	4	3	41.8	43.6	43.4	4.4	0	0	12	28.2	28.2	27.3	-7.0
1	7	0	19.6	19.9	19.6	-3.7	1	7	3	17.4	15.7	15.1	-4.2							
2	2	0	2.8	3.2	-1.7	2.7	2	2	3	3.3	2.3	-2.2	-0.7							
2	5	0	41.4	42.2	42.1	2.3	2	5	3	38.9	37.5	37.4	-3.3							
2	8	0	17.4	16.2	-16.2	-0.2	2	8	3	14.0	12.8	-11.4	3.2							
3	0	0	50.1	50.1	-48.6	12.1	3	0	3	40.2	41.5	-40.8	8.0	3	0	6	23.9	25.7	-25.7	1.7
3	3	0	7.5	5.8	4.2	4.1	3	3	3	5.4	8.8	6.6	5.8							
3	6	0	39.9	38.7	38.7	1.5	3	6	3	33.3	33.8	33.8	0.4							
4	1	0	32.4	38.6	38.5	4.8	4	1	3	36.5	32.0	31.9	-4.8	4	1	6	51.0	49.8	49.0	-8.7
4	4	0	14.2	14.2	-13.4	-4.9	4	4	3	12.1	10.4	-10.4	-1.2							
4	7	0	18.8	19.0	-19.0	-0.3														
5	2	0	38.0	38.7	-38.6	-3.1	5	2	3	33.6	33.9	-33.9	1.2							
5	5	0	27.3	26.0	-25.6	4.2	5	5	3	24.5	24.4	-23.9	5.2							
6	0	0	42.2	41.6	-41.5	-0.9	6	0	3	36.7	38.0	-38.7	5.0	6	0	6	24.0	27.4	-27.1	3.8
6	3	0	22.6	22.0	21.9	-2.7	6	3	3	18.6	18.8	17.5	-6.9							
7	1	0	8.0	7.6	-7.4	1.7	7	1	3	6.0	6.4	-6.3	-1.1							
8	2	0	24.7	22.4	22.3	-0.6	8	2	3	19.3	19.4	19.4	-0.1							
9	0	0	21.2	20.3	-19.9	-4.2	9	0	3	20.1	20.0	-20.0	-0.3							
1	2	1	167.9	178.7	178.6	-6.2	1	2	-2	156.0	163.6	163.1	12.9	1	2	4	119.1	119.9	118.6	-18.1
1	5	1		3.8	-1.2	-3.6	1	5	-2		3.6	-1.5	-3.2	1	5	4		1.2	0.5	-1.1
1	8	1	25.1	25.6	-25.6	-2.1	1	8	-2	27.3	25.7	-25.5	-3.3	1	8	4	17.8	19.7	-19.7	-0.0
2	0	1	57.5	56.7	-56.1	8.6	2	0	-2	60.6	58.3	-58.3	1.9	2	0	4	32.1	32.6	-30.1	12.6
2	3	1	45.4	44.8	-44.5	4.7	2	3	-2	45.5	44.6	-44.5	-1.7	2	3	4	31.5	31.1	-29.6	9.4
2	6	1	23.9	22.4	-22.0	4.5	2	6	-2	17.7	18.1	-18.1	-0.1	2	6	4	23.1	19.3	-18.4	5.9
3	1	1	90.2	87.5	-86.6	12.4	3	1	-2	78.6	75.3	-75.2	4.1	3	1	4	67.6	67.1	-65.9	12.9
3	4	1	48.1	47.9	47.7	-4.8	3	4	-2	45.5	47.2	47.2	-1.0	3	4	4	39.1	37.2	36.7	-6.2
3	7	1	12.7	13.2	13.2	-0.7	3	7	-2	12.1	12.2	11.7	3.5							
4	2	1		1.9	-0.5	1.8	4	2	-2		3.3	-0.9	5.2							
4	5	1		4.0	-1.6	3.7	4	5	-2		4.2	-4.1	1.0							
5	0	1	8.4	11.5	10.1	5.6	5	0	-2	10.7	9.0	6.8	5.8	5	0	4	8.2	9.9	9.6	2.6
5	3	1	51.1	47.6	47.5	-2.0	5	3	-2	46.9	45.7	45.7	0.7	5	3	4	38.7	37.1	36.9	-3.6
5	6	1	15.2	15.9	-15.7	-2.7	5	6	-2	13.5	14.8	-14.5	-3.1							
6	1	1	41.9	41.9	-41.8	-5.4	6	1	-2	39.0	42.1	-41.3	-8.3	6	1	4	31.5	31.2	-31.2	0.2
6	4	1	25.7	24.9	-24.9	0.5	6	4	-2	22.9	23.4	-23.4	-1.0	6	4	4	19.9	20.7	-20.6	1.9
7	2	1	29.1	28.7	-28.6	1.7	7	2	-2	23.6	25.1	-25.1	-0.7	7	2	4	23.2	25.1	-25.0	2.3
8	0	1	18.8	18.7	18.5	-2.9	8	0	-2	18.0	18.3	18.1	2.7							
9	1	1	13.2	13.1	13.0	2.1	9	1	-2	9.2	11.0	11.0	1.4							
1	0	-1	41.9	37.1	37.1	-1.3	1	0	2	37.3	36.8	36.7	2.1	1	0	-4	18.4	19.6	19.6	-0.7
1	3	-1	4.3	3.9	-3.3	2.2	1	3	2		5.5	-4.1	-3.7	1	3	-4		5.4	-2.8	4.6
1	6	-1	9.9	10.8	-10.8	0.4	1	6	2	13.1	8.8	-7.9	4.0	1	6	-4	7.7	9.9	-9.3	-3.3
1	9	-1	10.9	11.6	11.6	0.1	1	9	2	6.5	11.0	11.0	0.3							
2	1	-1	35.2	37.2	-35.4	11.7	2	1	-2	33.3	34.0	-31.4	13.8	2	1	-4	22.7	24.9	-24.3	5.3
2	4	-1	113.3	110.3	110.2	3.0	2	4	2	101.5	104.6	104.5	-3.4	2	4	-4	90.3	85.5	85.2	7.4
2	7	-1	10.9	10.1	-8.9	-4.7	2	7	2	9.6	10.4	-9.5	-4.2							
3	2	-1	49.4	48.8	-48.8	1.5	3	2	2	41.0	42.0	-41.7	5.3	3	2	-4	38.1	39.5	-39.5	-0.2
3	5	-1	18.0	16.5	-16.4	-1.5	3	5	2	16.0	14.4	-14.2	2.3	3	5	-4	10.8	13.1	-12.5	-3.8
4	0	-1	51.5	51.8	-51.7	4.6	4	0	-2	48.9	48.6	-47.6	9.7	4	0	-4	40.5	38.4	-38.4	-0.1
4	3	-1	30.9	31.2	-31.2	-1.4	4	3	2	33.8	33.7	-33.5	3.4	4	3	-4	20.0	20.7	-19.7	-6.3
4	6	-1	18.3	20.0	20.0	0.1	4	6	2	17.2	18.3	18.1	-2.6							
5	1	-1	17.6	18.4	18.3	-1.7	5	1	2	19.7	17.9	16.0	-8.0	5	1	-4	10.8	14.2	13.5	4.5
5	4	-1	7.5	9.3	8.7	3.3	5	4	2	8.9	9.3	9.3	-0.7	5	4	-4	5.3	7.4	5.2	5.3
6	2	-1	4.8	2.4	-2.4	0.4	6	2	-2		1.2	-0.1	1.2	6	2	-4		4.2	-4.2	-0.8
6	5	-1	11.1	11.3	11.2	1.4	6	5	2	8.0	10.7	10.5	1.7							
7	0	-1	46.4	46.1	46.1	-0.8	7	0	2	45.0	43.6	43.5	-3.3	7	0	-4	35.7	36.4	36.4	1.9
7	3	-1	20.3	20.6	-19.9	-5.5	7	3	2	20.9	19.3	-19.0	-3.1	7	3	-4	16.5	16.5	-15.8	-4.9
8	1	-1	19.7	19.9	-19.8	-1.2	8	1	2	21.3	20.7	-20.7	0.8							
1	0	5	22.6	23.1	22.7	4.5	1	0	-7	6.5	9.5	9.5	0.4	1	0	8	9.7	15.1	14.4	4.5
2	0	-5	38.0	37.7	-37.7	-0.7	2	0	7	13.2	14.9	-10.6	10.4	2	0	-8	16.9	20.2	-20.2	-1.0
4	0	5	30.4	32.3	-30.6	10.4	4	0	-7	21.8	22.7	-22.6	-1.6	4	0	8	17.4	17.5	-15.6	7.8
5	0	-5	5.2	4.4	2.6	3.6	5	0	7	3.2	6.5	6.5	-0.2	5	0	-8	2.3	1.5	0.1	1.3
7	0	5	31.0	30.8	30.5	-4.0	7	0	-7	19.9	20.7	19.4	-7.3	7	0	8	16.1	16.4	16.1	-3.1
1	2	-5	36.6	38.1	36.2	19.3	1	2	7	60.9	61.4	59.0	-16.9							

schluss der Reflexe mit $F_o=0$ der etwas ungünstigere Wert von $R=6,0\%$. Zudem ergibt dieses Modell für die B–N-Abstände im $(\text{BN})_3$ -Ring die unwahrscheinlichen Werte von 1,48 und 1,36 Å. Andererseits muss mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass die Struktur des Hexachlorborazols eine Fehlordnung derart aufweist, dass neben einer überwiegenden Anzahl von Molekülen der zuerst angenommenen Anordnung auch solche vorkommen, deren B- und N-Atome miteinander vertauscht sind, d.h. solche mit inverser Anordnung. Im ganzen weist die Struktur damit eine ausgeprägte, der zentrosymmetrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ entsprechende Pseudosymmetrie auf. Für die bisher besprochene kleinste-Quadrate-Verfeinerung des azentrischen Modells der Raumgruppe $R3$ bringt diese Pseudosymmetrie sowie auch die notwendige willkürliche Festlegung des Koordinatenursprungs in dieser Raumgruppe den Nachteil hoher Korrelationen zwischen einzelnen Atomparametern mit sich, und daraus folgen relativ hohe Standardabweichungen für die Atomparameter (Templeton, 1960; Lingafelter, Orioli, Schein & Stewart, 1966; Schein, Stewart & Lingafelter, 1966; Lee & Bryant, 1969). Dieser Nachteil wird umgangen, wenn bei der Verfeinerung mit der Raumgruppe $R\bar{3}$ gerechnet wird, d.h. bei Annahme einer statistischen Verteilung der beiden möglichen Molekülorientierungen. Diese Verfeinerung mit der angenommenen Symmetrie $\bar{3}$ für das Molekül (Atomformfaktoren von B und N gemittelt) führt auf einen R -Wert von 4,6% (beobachtete Reflexe) bzw. 5,0% (alle Reflexe). Da, wie oben dargelegt, Anhaltspunkte dafür bestehen, dass die zuerst behandelte geordnete Molekülorientierung wahrscheinlich überwiegt, sind in Tabelle 1 die Ergebnisse der Strukturbestimmung sowohl für die zentrosymmetrische als auch für die azentrische Behandlung zusammengestellt. Tabelle 2 führt die experimentell ermittelten Strukturparameter F_o und die berechneten Werte F_c , A_c und B_c für das azentrische Modell auf. Den letzteren liegen die Daten aus Tabelle 1 sowie die Atomformfaktoren der neutralen Atome B, N und Cl nach Cromer & Mann (1968) zugrunde.

Diskussion

Wie Fig. 2 und Tabelle 3 zeigen, ist die Kristallstruktur des Hexachlorborazols aus sechseckigen Molekülen aufgebaut, die von der Planarität nicht signifikant abweichen und deren Molekülebene senkrecht zur c -Achse liegt. Die Moleküle bilden ebene Schichten, die in der Art einer kubisch dichtesten Kugelpackung aufeinander gestapelt sind. Die Kristallstruktur kann man sich aus einer kubisch dichtesten Packung von Cl-Atomen entstanden denken, in welcher die Atome in den Würfeckpunkten durch $(\text{BN})_3$ -Ringe ersetzt wurden; die Dimensionen dieser Ringe sind so, dass sie genau je ein Cl-Atom ersetzen können. Die kubische Packung wird dabei zu rhomboedrischer Symmetrie verzerrt, wobei der Rhomboederwinkel $\alpha=91,8^\circ$ zeigt, dass diese Verzerrung ziemlich gering ist. Die Verzerrung spiegelt sich auch in den intermolekularen Cl–Cl-Abständen wieder: während die Cl–Cl-Abstände innerhalb einer Molekülschicht mit Werten um 3,60 Å in der Größenordnung des van-der-Waals-Abstandes liegen (3,5 Å nach Bondi, 1964), haben benachbarte Cl-Atome aus verschiedenen Schichten mit 3,82 bis 3,97 Å eine merklich grössere Entfernung voneinander.

In der Stapelfolge der Molekülschichten treten Fehler derart auf, dass anstelle der Schichtenfolge der kubischen Art gelegentlich eine solche der hexagonal dichtesten Packungsart auftritt [Fig. 1(c)]. Bei jedem Stapelfehler dieser Art wechselt die Orientierung der Elementarrhomboeder relativ zu den trigonalen Achsen, so dass es zur Bildung der oben beschriebenen polysynthetischen Zwillinge mit 'obvers' und 'revers' orientierten Kristalldomänen kommt [Fig. 1(d)]. Mitunter folgen mindestens zwei Stapelfehler dicht hintereinander und können dann nicht mehr als Zwillingsgrenzflächen, sondern müssen als Lagefehlordnung angesprochen werden; dies zeigen die Röntgendiagramme, auf denen sehr schwache, diffuse Linien parallel zu c^* eine eindimensionale Fehlordnung in Richtung der c -Achse verraten. Da die diffusen Linien zu schwach sind, um ihren gesamten Verlauf verfolgen zu können, lässt sich

Tabelle 3. Abstände und Winkel im Hexachlorborazolmolekül

Es werden die Ergebnisse bei Annahme der Raumgruppe $R\bar{3}$ als auch $R3$ angegeben. Die Atombezeichnungen beziehen sich auf Fig. 2, wobei im Falle der Raumgruppe $R\bar{3}$ B und N sowie Cl(1) und Cl(2) symmetrieäquivalent sind. Bei den in Klammern aufgeführten Standardabweichungen, die sich auf die jeweils letzte Stelle beziehen, ist die Ungenauigkeit der Gitterkonstanten mitberücksichtigt.

Abstände		Winkel	
Zentrosymmetrisches Modell ($R\bar{3}$):			
N—B	1,419 (4) Å	B—N—B'	120,0°
N ₂ —Cl	1,735 (4)	B'—N—Cl(1)	119,8 (4)
Cl(1)—Cl(2)	3,154 (1)	B—N—Cl(1)	120,2 (4)
Azentrisches Modell ($R3$):			
N—B	1,43 (3)	B—N—B'	119 (3)
N—B'	1,40 (3)	N—B—N'	120 (3)
N—Cl(1)	1,73 (2)	B'—N—Cl(1)	121 (2)
B—Cl(2)	1,76 (3)	B—N—Cl(1)	120 (2)
Cl(1)—Cl(2)	3,16 (2)	N—B—Cl(2)	120 (2)
Cl(1)—Cl(2')	3,14 (2)	N'—B—Cl(2)	120 (2)

über den Fehlernungsgrad nichts aussagen (Jagodzinski, 1949). Das gleichzeitige Auftreten von Fehlernungen und Zwillingen aufgrund von Stapelfehlern kann nach Dornberger-Schiff & Grell-Niemann (1961) als Ordnungs-Unordnungs-Struktur (OD-Struktur), speziell als OD-Verzwilligung beschrieben werden.

Im Hexachlorborazolmolekül liegen innerhalb der Standardabweichungen alle Bindungswinkel bei 120° und der B-N-Abstand bei $1,42 \text{ \AA}$, welcher mit den Werten anderer Borazole übereinstimmt (Anzenhofer, 1966; Coffin & Bauer, 1955; Coursen & Hoard, 1952; Harshbarger, Lee, Porter & Bauer, 1969; Hess & Reiser, 1971; Viswamitra & Vaidya, 1965). Der Abstand der N-Cl-Bindung mit $1,73 \text{ \AA}$ entspricht einer Einfachbindung wie in Chloraminen (Andersen & Hassel, 1949; Moore & Badger, 1952; Oberhammer, 1971; Skinner & Sutton, 1944; Stevenson & Schomaker, 1940). Der mit Hilfe des azentrischen Strukturmodells erhaltene B-Cl-Abstand von $1,76 \text{ \AA}$ stimmt mit dem des B-Trichlorborazols (Coffin & Bauer, 1955; Coursen & Hoard, 1952) und anderer B-Cl-Verbindungen mit dreibindigem Bor überein (Atoji & Lipscomb, 1957; Atoji, Wheatley & Lipscomb, 1957; Gregg, Hämppson, Jenkins, Jones & Sutton, 1937; Levy & Brockway, 1937; Moore & Lipscomb, 1956; Ryan & Hedberg, 1969), während der aus dem zentrosymmetrischen Strukturmodell berechnete B-Cl-Abstand von $1,735 \text{ \AA}$ ein klein wenig zu gering erscheint.

Da der B-Cl- und N-Cl-Abstand etwa mit der Länge einer C-Cl-Bindung übereinstimmt und die B-N-Abstände den C-C-Abständen des Benzols entsprechen, haben die Moleküle von Hexachlorborazol und Hexachlorbenzol fast genau dieselbe Gestalt. Trotzdem kristallisiert das C_6Cl_6 anders als $(\text{BN})_3\text{Cl}_6$, und zwar monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Lonsdale, 1931; Richardson, 1963; Streltsova & Struchkov, 1961; Tulinsky & White, 1958). Gleichwohl sind die Strukturen der beiden Verbindungen eng miteinander verwandt, wie schon ein Vergleich der Packungsdichten und der Gitterkonstanten vermuten lässt (Tabelle 4).

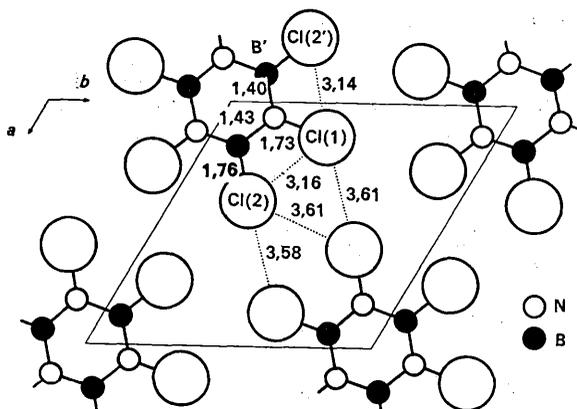


Fig. 2. Ausschnitt aus einer Schicht von $(\text{BN})_3\text{Cl}_6$ -Molekülen.

Tabelle 4. Vergleich einiger Kristallkonstanten von $(\text{BN})_3\text{Cl}_6$ und C_6Cl_6

$(\text{BN})_3\text{Cl}_6$	C_6Cl_6
$2a = 17,670 \text{ \AA}$	$c = 16,65 \text{ \AA}$
$b = 8,835$	$a = 8,08$
$c = 10,313$	$3b = 11,61$
$\gamma = 120^\circ$	$\beta = 117^\circ$
$d_{\text{Ber}} = 2,05 \text{ g.cm}^{-3}$	$d_{\text{Ber}} = 2,04 \text{ g.cm}^{-3}$

In der Struktur des Hexachlorbenzols sind die Moleküle mit ihrer Ebene um 22° gegen die monokline a - c -Ebene geneigt und haben in ihrer Projektion auf diese Ebene dieselbe Orientierung zu den Achsen wie die Moleküle des Hexachlorborazols zu den Achsen der trigonalen a - b -Ebene. (Die Angaben basieren auf den Daten von Streltsova & Struchkov (1961) weil in der Atomkoordinatentabelle von Tulinsky & White (1958) erhebliche Fehler enthalten sind). Denkt man sich die C_6Cl_6 -Moleküle in die monokline a - c -Ebene geklappt, so entsteht eine Molekülschicht mit derselben Atomanordnung wie in einer Schicht des $(\text{BN})_3\text{Cl}_6$; gleichzeitig würde diese Operation zusammen mit einer Drei-Schichten-Stapelung die Gitterkonstanten für beide Verbindungen in fast völlige Übereinstimmung bringen.

Zusammenstellung der verwendeten Rechenprogramme

Für Rechnungen an der Electrologica X8 der Universität Karlsruhe dienten folgende Algol-Programme:

Hintzmann, W., Ecker, E. & Hoffmann, N. (1968).

Program zur Verfeinerung der Gitterkonstanten. *Solid State Comm.* **6**, 441.

Bärnighausen, H. (1964). Program zur Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur.

Duisenberg, A. (1966). Program zur Absorptionskorrektur. Utrecht: Laboratorium voor Kristalchemie der Rijksuniversiteit.

Krabbendam, H. & v. Soest, T. C. (1966). Program zur Strukturfaktorberechnung. Utrecht: Laboratorium voor Kristalchemie der Rijksuniversiteit.

An der IBM 360/65 des Kernforschungszentrums Karlsruhe wurde mit folgenden Programmen gerechnet:

Busing, W. R., Martin, K. O. & Levy, H. A. (1962). ORFLS. A Fortran Crystallographic Least-Squares Program. ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

Busing, W. R., Martin, K. O. & Levy, H. A. (1964). ORFFE. A Fortran Crystallographic Function and Error Program. ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

Ich danke Herrn Dr J. Kroon vom Laboratorium voor Kristalchemie der Rijksuniversiteit Utrecht für die Überlassung einer Reihe von Rechenprogrammen und Herrn Prof. H. Bärnighausen für anregende Diskussionen.

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.
- STEVENSON, 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