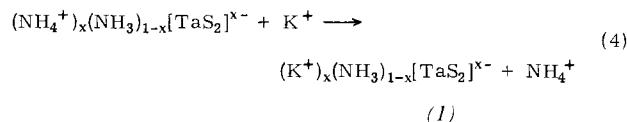


Metallgrenzflächen her bekannt ist, ausgeschlossen werden kann. Werden die bei der N<sub>2</sub>-Bildung formal nach Gl. (1) freiwerdenden Elektronen vom Leitfähigkeitsband der TaS<sub>2</sub>-Schichten aufgenommen [Gl. (2)], so können die gleichzeitig entstehenden Protonen auf NH<sub>3</sub>-Moleküle übertragen werden [Gl. (3)]; die Zusammensetzung der festen Phase entspräche dann (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)<sub>x</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>[TaS<sub>2</sub>]<sup>x-</sup>. In Analogie zu den Reaktionen solvatisierter ternärer Verbindungen<sup>[2]</sup> sollte der Nachweis von NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen durch Austausch in Elektrolytlösungen möglich sein. Bei Ionenaustauschreaktionen des TaS<sub>2</sub>·NH<sub>3</sub> mit KBr in flüssigem Ammoniak (-40°C) erhielten wir nach sorgfältigem Waschen mit NH<sub>3</sub> die bromidfreie Kaliumverbindung (1):



Aus der Bestimmung des Kaliumgehaltes dieser Phase, der mit dem im extrahierten Salzanteil gefundenen Stickstoffgehalt (NH<sub>4</sub>Br) übereinstimmt, ergab sich der Wert x=0.1; der aus dem Ta/N-Verhältnis berechnete x-Wert beträgt ebenfalls ca. 0.1.

Die Bildung von TaS<sub>2</sub>·NH<sub>3</sub> ist demnach mit einer Redoxreaktion verknüpft, bei der ein Teil der Gastmoleküle chemisch verändert wird. Die entstehende Verbindung (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)<sub>x</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>[TaS<sub>2</sub>]<sup>x-</sup> ist als Polyelektrolytensystem aufzufassen, das aus [TaS<sub>2</sub>]<sup>x-</sup>-Schichten mit delokalisierten negativen Ladungen besteht; im Schichtzwischenraum befinden sich gut bewegliche und austauschbare, von NH<sub>3</sub>-Molekülen solvatisierte NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Kationen.

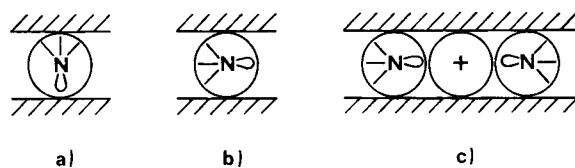


Abb. 1. Modelle zur Anordnung der NH<sub>3</sub>-Moleküle zwischen den Metallsulfidschichten in TaS<sub>2</sub>·NH<sub>3</sub>; a) C<sub>3</sub>-Achse senkrecht zu den Schichten, b) C<sub>3</sub>-Achse parallel zu den Schichten, c) ionisches Modell.

Dieses ionische Strukturmodell vermag in einfacher Weise die ungewöhnliche Ausrichtung der NH<sub>3</sub>-Moleküle (C<sub>3</sub>-Achse parallel zur Schicht)<sup>[1]</sup> zu erklären. Bei einem Verhältnis von NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>=1:9 erhält jedes NH<sub>4</sub><sup>+</sup> eine vollständige zweidimensionale Solvatsphäre: die Solvatmoleküle müssen – ähnlich wie dies von Kristallstrukturuntersuchungen an Ammoniumhalogenid-ammoniakaten bekannt ist<sup>[3]</sup> – mit dem freien Elektronenpaar zu den positiven Ladungsschwerpunkten ausgerichtet sein (Abb. 1 c); die isometrischen NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen können selbst nicht zu dem beobachteten Anisotropieeffekt der Spin-Gitter-Relaxation beitragen. Auch der röntgenographische Befund<sup>[4]</sup>, daß die Schwerpunkte der N-Atome sich in der Mittel ebene zwischen den Schichten befinden, ist mit diesem Modell in Einklang. Die Bindung Wirtsgitter–Gastphase ist daher im wesentlichen auf elektrostatische Wechselwirkung zwischen den solvatisierten NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen und den negativ geladenen Schichten zurückzuführen. Messungen des H/D-Austausches im System TaS<sub>2</sub>·ND<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> bei 25°C<sup>[5]</sup> lassen sich nun deuten mit einem raschen Protonentransfer zwischen NH<sub>3</sub> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen, der eine dynamische Reorientierung der Solvatmoleküle zur Folge hat. Die Redoxreaktion erklärt auch die kinetischen Befunde von Dines et al.<sup>[6]</sup>: Nur Solvatmoleküle können leicht und reversibel aus dem Gitter entfernt werden; oberhalb ca. 100°C findet – ähnlich wie bei Schichtsilikaten<sup>[7]</sup> – eine irrever-

sible Zersetzung der NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen statt. Der sigmoidale Verlauf der Ersteinlagerungskurve und die Temperaturabhängigkeit sind mit vorgelagerten Adsorptions- und Redoxgleichgewichen zu deuten.

N<sub>2</sub>-Bildung wurde auch bei der Reaktion von NbS<sub>2</sub> oder TaSe<sub>2</sub> mit NH<sub>3</sub> nachgewiesen. Unsere Beobachtungen lassen zusammen mit früheren Untersuchungen zur Ionenbildung<sup>[2]</sup> darauf schließen, daß Einlagerungsreaktionen von Schicht-chalkogeniden grundsätzlich mit Redoxreaktionen und Ionenbildung verknüpft sind. Mit dieser Schlußfolgerung läßt sich auch die NH<sub>3</sub>-analoge Position des Pyridins in TaS<sub>2</sub>·(py)<sub>0.5</sub><sup>[8]</sup> erklären. Der Nachweis der Anwesenheit diskreter Kationen in Einlagerungsverbindungen MX<sub>2</sub>·B<sub>y</sub> ist von wesentlicher Bedeutung für die Interpretation der physikalischen Eigenschaften dieser Phasen, insbesondere der Supraleitungsphänomene.

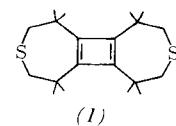
Eingegangen am 13. Dezember 1976 [Z 635]

- [1] F. R. Gamble, B. G. Silbernagel, J. Chem. Phys. 63, 2544 (1975); B. G. Silbernagel, M. B. Dines, F. R. Gamble, L. A. Gebhard, M. S. Whittingham, ibid. 65, 1906 (1976).
- [2] R. Schöllhorn, E. Sick, A. Lerf, Mater. Res. Bull. 10, 1005 (1975); R. Schöllhorn, H. Meyer, ibid. 9, 1237 (1974).
- [3] I. Olovson, Acta Chem. Scand. 14, 1453, 1466 (1960).
- [4] R. R. Chianelli, J. C. Scanlon, M. S. Whittingham, F. R. Gamble, Inorg. Chem. 14, 1693 (1975).
- [5] C. Riekel, R. Schöllhorn, Mater. Res. Bull. 11, 369 (1976).
- [6] M. B. Dines, R. Levy, J. Phys. Chem. 79, 1979 (1975).
- [7] R. E. Grim: Clay Mineralogy. McGraw-Hill, New York 1968.
- [8] C. Riekel, D. Hohlwein, R. Schöllhorn, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 863.

## Gemessene und berechnete Elektronendichtevertteilung in den Bindungen eines rechteckigen Cyclobutadiens<sup>[\*\*]</sup>

Von Hermann Irngartinger, Hans-Lothar Hase, Karl-Wilhelm Schulte und Armin Schweig<sup>[\*]</sup>

Nach den Ergebnissen der Photoelektronenspektroskopie<sup>[1a]</sup> und Röntgenstrukturanalyse<sup>[1b]</sup> besitzt das Cyclobutadienderivat (1)<sup>[1c]</sup> eine rechteckige Vierringstruktur und einen elektronischen Singulett-Grundzustand. Um die Verteilung der Bindungselektronen für diese Struktur und diesen Zustand zu untersuchen, haben wir die Differenzelektronendichte<sup>[2]</sup>



für (1) aus den experimentell ermittelten Röntgendiffraktionsdaten (4615 Reflexe bis  $\sin \theta/\lambda = 0.663 \text{ \AA}^{-1}$ ; Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung) bestimmt<sup>[3]</sup> und theoretisch die statischen (in „Doppel- $\zeta$ “<sup>[4]</sup>-ab initio<sup>[5]</sup>-Qualität) und dynamischen (nach einer neu entwickelten Methode<sup>[6]</sup>) Differenzelektronendichten für Cyclobutadien<sup>[7]</sup> be-

[\*] Doz. Dr. H. Irngartinger  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg  
Prof. Dr. A. Schweig, Dr. H.-L. Hase, Dipl.-Chem. K.-W. Schulte  
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität  
Auf den Lahnbergen, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die in Heidelberg durchgeföhrten Arbeiten sind Teil der Reihe „Elektronendichtevertteilung in chemischen Bindungen“, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: H. Irngartinger, H.-U. Jäger, Angew. Chem. 88, 615 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 562 (1976). Die in Marburg durchgeföhrten Arbeiten sind Teil der Untersuchungen im DFG-Sonderforschungsbereich 127 („Kristallstruktur und Chemische Bindung“), Projekt H.

rechnet. In Abbildung 1 sind durch die so erhaltenen drei verschiedenen Dichten (*stat* = statische, *dyn* = dynamische und *exp* = experimentelle Dichte) drei Schnitte (*A* in der Ebene des Vierrings, *B* senkrecht dazu mitten durch die Doppelbindungen und *C* analog, jedoch in der Mitte der Einfachbindungen) gelegt.

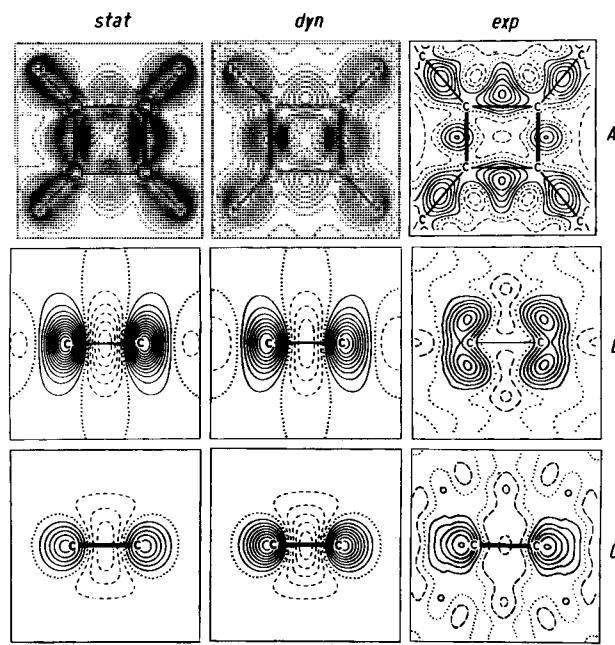


Abb. 1. Berechnete statische (*stat*), dynamische (*dyn*) und gemessene (*exp*) Differenzelektronendichten im Vierring des Cyclobutadiensystems in drei Ebenen: *A*, Schnitt innerhalb der Vierringebene, *B*, Schnitt senkrecht zur Vierringebene durch die Mittelpunkte der Doppelbindungen und *C*, Schnitt senkrecht zur Vierringebene durch die Mittelpunkte der Einfachbindungen. In allen Fällen beträgt der Höhenlinienabstand 0.04 e/Å<sup>3</sup>. Die Nulllinie ist punktiert, die positiven (negativen) Anteile sind ausgezogen (gestrichelt) gezeichnet. Die berechneten Dichten wurden an Cyclobutadien und die gemessenen an (1) gewonnen. In den *B*-Schnitten blickt man parallel zu den C=C-Bindungen in Richtung auf eine C=C-Bindung und in den *C*-Schnitten vice versa.

Wie die Darstellungen zeigen, sind erwartungsgemäß die Dichtemaxima (und -minima) der dynamischen Dichten erheblich (für die C=C-Bindung um etwa 70 % und für die C—C-Bindung um etwa 60 %) gegenüber den Maxima der statischen Dichten reduziert, so daß die berechneten dynamischen und experimentellen Dichten jetzt grundsätzlich übereinstimmen. Was besonders bemerkenswert ist, Theorie und Experiment ergeben Dichtemaxima in den Vierringbindungen, die deutlich außerhalb der Verbindungslinien der C-Atome liegen. Demnach sind für den Vierring von (1) sowie auch für Cyclobutadien gebogene Bindungen anzunehmen, wie sie für Dreiringe<sup>[8]</sup> bekannt sind und kürzlich auch für ein Cyclobutan<sup>[9]</sup> gefunden wurden. Die Dichtemaxima der exocyclischen C=C-Bindungen von (1) und C—H-Bindungen des Cyclobutadiens liegen hingegen im Zentrum der Bindungssachsen. Die Schnitte senkrecht zu den Bindungen zeigen deutlich die Elongation der Elektronenverteilung in den π-Bindungen, während die Dichteverteilung der σ-Bindungen rotationssymmetrisch ist. Für genaue quantitative Schlüssefolgerungen sind noch Tieftemperaturmessungen und Basissatzerweiterungen in den Rechnungen erforderlich<sup>[10]</sup>.

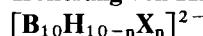
Eingegangen am 3. Dezember,  
in gekürzter Fassung am 20. Dezember 1976 [Z 636]

[1] a) G. Lauer, C. Müller, K.-W. Schulte, A. Schweig, A. Krebs, Angew. Chem. 86, 597 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 544 (1974); G. Lauer, C. Müller, K.-W. Schulte, A. Schweig, G. Maier, A. Alzérreca,

ibid. 87, 194 (1975) bzw. 14, 172 (1975); b) H. Ingartinger, H. Rodewald, ibid. 86, 783 (1974) bzw. 13, 740 (1974); c) H. Kimling, A. Krebs, ibid. 84, 952 (1972) bzw. 11, 932 (1972).

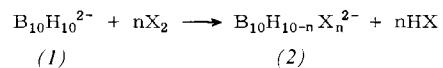
- [2] Die Differenzelektronendichte eines Moleküls ist definiert als Differenz zwischen der gesamten molekularen Elektronendichte und den überlagernden atomaren Dichten der Atome, die das betrachtete Molekül aufbauen.
- [3] Die experimentellen Differenzdichten wurden gemittelt über beide unabhängigen Moleküle (Raumgruppe P $\bar{I}$ ; Z=2; Molekülsymmetrie C<sub>i</sub> ( $\bar{I}$ )) und über chemisch äquivalente Bereiche nach D<sub>2h</sub>-Symmetrie.
- [4] H. Basch, M. B. Robin, N. A. Kuebler, J. Chem. Phys. 47, 1201 (1967).
- [5] Die gesamte Elektronendichte wurde mit dem SCF-Teil des POLYATOM-Programmsystems (erhältlich vom Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Nr. 199) berechnet. Die atomaren Dichten wurden mit dem RHF-Programmteil bei gleicher Basis [4] bestimmt.
- [6] H.-L. Hase, H. Reitz, A. Schweig, Chem. Phys. Lett. 39, 157 (1976).
- [7] Für die quantenchemischen Berechnungen wurde die mit dem CNDO/S-Vorfahren optimierte Geometrie (Bindungslängen: C=C 1.349, C—C 1.515, C—H 1.083 Å) des unsubstituierten Cyclobutadiens verwendet (G. Lauer, K.-W. Schulte, A. Schweig, unveröffentlichte Ergebnisse). Zur Ermittlung der dynamischen Dichte wurde eine kubische Pseudoelementarzelle mit den Dimensionen a=b=c=4 Å konstruiert, in die gerade ein Molekül Cyclobutadien paßt. Für die Kohlenstoffatome werden die an (1) gemessenen Temperaturfaktoren eingesetzt, und zusätzlich wird angenommen, daß die Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome des Cyclobutadiens gleich groß sind wie die experimentell zugänglichen Temperaturfaktoren der entsprechenden Kohlenstoffatome in (1).
- [8] C. J. Fritch Jr., Acta Crystallogr. 20, 27 (1966); A. Hartmann, F. L. Hirshfeld, ibid. 20, 80 (1966); D. A. Matthews, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 93, 5954 (1971); T. Ito, T. Sakurai, Acta Crystallogr. B 29, 1594 (1974).
- [9] M. Harel, F. L. Hirshfeld, Acta Crystallogr. B 31, 162 (1975).
- [10] Die experimentellen Ergebnisse von Abb. 1 wurden aus einer konventionell verfeinerten Strukturanalyse bei Raumtemperatur abgeleitet. Die dadurch möglichen Fehler in den atomaren Parametern (Orts- und Temperaturfaktoren) und dem Maßstabsfaktor können zu Verfälschungen der abgeleiteten experimentellen Differenzelektronendichten führen. Eine theoretische Abschätzung der Verfälschungen durch konventionelle Temperaturfaktoren an Tetracyanethylen (TCNE) hat ergeben, daß sie in diesem System nicht 0.1 e/Å<sup>3</sup> übersteigen. Ein genauer Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Differenzelektronendichten an TCNE und kleineren Modellsystemen hat überdies gezeigt, daß die in „Doppel-ξ“-Qualität berechneten Differenzdichten um nicht mehr als 0.15 bis 0.2 e/Å<sup>3</sup> verfälscht erhalten werden (H.-L. Hase, K.-W. Schulte, A. Schweig, unveröffentlichte Ergebnisse). Diese Experimente lassen darauf schließen, daß die experimentellen und berechneten Ergebnisse bereits weitgehend richtig sind.

## Isolierung von Halogenohydroboraten des Typs



Von Klaus-Georg Böhrens und Wilhelm Preetz<sup>[\*]</sup>

Die elektrophile Substitution der Hydrodecaborat-Ionen (1) mit Chlor, Brom oder Iod führt in wäßriger oder alkoholischer Lösung zu den entsprechenden Halogenohydroboraten (2)<sup>[1]</sup>.



X = Cl, Br, I; n = 1–9, 10

Bisher sind aus den drei homologen Reihen (2) nur die Endglieder (n=10) gesichert, während bei den wenigen isolierten Zwischenprodukten – z. B. B<sub>10</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub><sup>2-</sup>, B<sub>10</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>7</sub><sup>2-</sup> und B<sub>10</sub>H<sub>8</sub>I<sub>2</sub><sup>2-</sup><sup>[1]</sup> – nicht ausgeschlossen wurde, daß es sich um Gemische mehrerer der sehr ähnlichen Spezies handelt.

Durch elektrophoretische Trennungen<sup>[2]</sup> gelang uns jetzt der Nachweis aller Substitutionsstufen der Halogenohydroborate (2), von denen die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen in reiner Form isoliert wurden. Die Charakterisierung erfolgte an den schwerlöslichen Tetramethylammonium-Salzen durch Elementaranalyse und Messung der Schwingungsspektren.

[\*] Prof. Dr. W. Preetz, Dr. K.-G. Böhrens  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Olshausenstraße 40–60, D-2300 Kiel