

angegebene Linie ist möglicherweise in der hohen COMPTON-Verteilung der 511 keV- $\beta^+$ -Vernichtungsstrahlung untergegangen. Die  $\gamma$ -Emission eines 1500 keV-Niveaus, das von ALKHAZOV et al. durch COULOMB-Anregung und von COHEN et al.<sup>4</sup> durch inelastische Deuteronenstreuung gefunden wurde, tritt in den vorliegenden Spektren nicht auf. Wahrscheinlich hat dieses Niveau einen Spin von 7/2 oder 9/2, so daß es durch den  $\beta$ -Zerfall von <sup>141</sup>Nd nicht bevölkert wird.

In einer Koinzidenzmessung (siehe Abb. 1) wurden die  $\gamma$ -Kaskaden 981,3 – 145,4 keV, 1147,4 – 145,4 keV und 1434,5 – 145,4 keV gefunden. Diese drei Kaskaden beginnen bei Zuständen mit 1126,8; 1292,8 und 1579,8 keV Anregungsenergie, die auch direkt auf den Grundzustand zerfallen. Da die Linien bei 1298,5 und 1608,7 keV nicht mit der 145,4 keV-Linie koinzident sind, handelt es sich auch hierbei wahrscheinlich um Grundzustandsübergänge. Damit ergibt sich das in Abb. 2 b vorgeschlagene Zerfallsschema von <sup>141</sup>Nd.

Um Anhaltspunkte für die Klassifizierung der Zustände zu erhalten, wurden unter Benutzung der Daten von BIRYUKOV et al.<sup>6</sup> die  $\log(ft)$ -Werte des Elektroneneinfangs abgeschätzt. Da sich die Gesamtintensität der beobachteten  $\gamma$ -Linien im Vergleich zu <sup>6</sup> nur unwesentlich geändert hat, wurde der  $\log(ft)$ -Wert des Übergangs auf den Grundzustand beibehalten. Die übrigen in Abb. 2 angegebenen  $\log(ft)$ -Werte wurden aus den  $\gamma$ -Intensitäten unter der Annahme, daß 4% des Elektroneneinfangs auf die Niveaus oberhalb 1 MeV gehen <sup>6</sup>, berechnet. Spin und Parität des Grundzustandes

von <sup>141</sup>Nd sind auf Grund von Schalenmodellsystematik weitgehend als  $3/2^+$  gesichert. Da für <sup>141</sup>Pr Zustände negativer Parität auf Grund des Schalenmodells in diesem Energiebereich unwahrscheinlich sind und für  $\beta$ -Übergänge mit  $\Delta\pi = +1$  und  $\Delta I = 2$  die  $\log(ft)$ -Werte  $\geq 8$  sind, dürften alle beobachteten Übergänge als erlaubt einzuordnen sein. Damit kommen für die Spins der beim Elektroneneinfang angeregten Zustände nur die Werte 1/2, 3/2, 5/2 in Frage.

Vergleicht man das Intensitätsverhältnis der vom 1126,8 keV-Niveau emittierten Linien mit den von MOSZKOWSKI<sup>11</sup> berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten, so läßt sich für den Spin dieses Niveaus keine Entscheidung zwischen 3/2 und 5/2 treffen. Ein Spin von 3/2 wäre in Übereinstimmung mit dem vom Schalenmodell geforderten  $d_{3/2}$ -Protonen-Niveau. Eindeutiger ist beim 1292,8 keV-Niveau die Zuordnung 5/2, da das Intensitätsverhältnis der beiden von diesem Niveau emittierten  $\gamma$ -Linien gut mit der Theorie verträglich ist. Mit dem gleichen Argument wird für das 1579,8 keV-Niveau ebenfalls der Spin 5/2 vorgeschlagen. Da die beiden übrigen Niveaus bei 1298,5 und 1608,7 keV nicht oder wenn, dann nur schwach auf das 145,4 keV-Niveau zerfallen, haben sie vermutlich  $1/2^+$  oder  $3/2^+$ . Eines dieser Niveaus könnte der vom Schalenmodell geforderte  $s_{1/2}$ -Zustand sein.

Wir danken den Herren Prof. P. BRIX und Prof. E. KANKELEIT für die Förderung dieser Untersuchung. Die Arbeit wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für wissenschaftliche Forschung durchgeführt.

<sup>11</sup> S. A. MOSZKOWSKI, in: Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy (herausgeg. von K. SIEGBAHN), North-Holland Publishing Comp., Amsterdam 1965.

### Der C–C-Abstand im 2,2-Dimethylpropan (Neopentan), bestimmt aus Elektronenbeugungsmessungen, und der kovalente Radius des Kohlenstoffatoms

WERNER ZEIL, JOACHIM HAASE und MARWAN DAKKOURI

Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität Ulm (Medizinisch-Naturwissenschaftliche Hochschule) \*

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1644–1646 [1967]; eingegangen am 31. Juli 1967)

Die Länge der C–C-Bindung im Äthan wird im allgemeinen um etwa 0,01 Å niedriger gefunden als im Diamant. Die Werte für Äthan und Diamant sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Wenn man, wie früher von uns angegeben<sup>1</sup>, den kovalenten Radius des Kohlenstoffatoms als abhängig vom Valenzwinkel annimmt – was als Abhängigkeit vom Hybridisierungsparameter  $\lambda$  interpretiert werden kann<sup>2</sup> –, dann müssen die beobachteten Valenzwinkel (siehe Tab. 1) in der Methylgruppe des Äthans eine Zunahme des s-Charakters der zum Nachbar-Kohlenstoffatom gerichteten Bindung und damit eine Verkür-

zung des C–C-Abstandes bewirken. Wenn diese Konzeption richtig ist, müßte das 2,2-Dimethylpropan (Neopentan) einen C–C-Abstand besitzen, der etwa gleich dem Mittelwert zwischen dem C–C-Abstand im Äthan und dem C–C-Abstand im Diamant ist. Diese Überlegung beruht darauf, daß aus Symmetriegründen das zentrale C-Atom im Neopentan reine tetraedrische Valenzen aufweisen muß, während bei der Methylgruppe auf Grund unserer Vorstellungen eine Verkürzung des kovalenten Radius des Kohlenstoffatoms zu erwarten ist. Der bereits 1937 von PAULING und BROCKWAY<sup>3</sup> für Neopentan bestimmte C–C-Abstand von 1,54 Å entspricht dieser Konzeption. Da diese Strukturermittlung aus Elektronenbeugungsmessungen nach der visuellen Methode und ohne rotierenden Sektor durchgeführt worden war, erschien es uns wichtig, zur Nachprüfung unserer Überlegungen die Struktur des Neopentans erneut mit Hilfe unserer Elektronenbeugungsanlage<sup>4</sup> zu bestimmen.

Für das Beugungsexperiment haben wir Neopentan purum der Firma Fluka verwandt. Die Elektronenbeugungsaufnahmen wurden bei zwei verschiedenen Kameralängen (250 und 1000 mm) und einer Be-

\* Gültige Anschrift: (75) Karlsruhe, Hertzstr. 16, Bau 35 II.

<sup>1</sup> W. ZEIL, Angew. Chem. **73**, 751 [1961].

<sup>2</sup> C. COULSON, Volume Commémoratif Victor Henry, 1947, Maisson Desoer, Liège.

<sup>3</sup> L. PAULING u. L. O. BROCKWAY, J. Am. Chem. Soc. **59**, 1223 [1937].

<sup>4</sup> W. ZEIL, J. HAASE u. L. WEGMANN, Z. Instrumentenk. **74**, 84 [1966].



	Bindungslänge in Å	Winkel H-C-H	Literatur
Äthan	1,5324 ± 0,0011	107° 51'	L. S. BARTELL u. H. K. HIGGINBOTHAM, J. Chem. Phys. <b>42</b> , 851 [1965].
	1,5376 ± 0,003		B. P. STOICHEFF, Canad. J. Phys. <b>40</b> , 358 [1962].
	1,536 ± 0,016	109°	K. HEDBERG u. V. SHOMAKER, J. Am. Chem. Soc. <b>73</b> , 1482 [1951].
	1,536	109° 18'	A. ALMENNINGEN u. O. BASTIANSEN, Acta Chem. Scand. <b>9</b> , 815 [1955].
	1,543	109° 18'	G. E. HANSEN u. D. M. DENNISON, J. Chem. Phys. <b>20</b> , 313 [1952].
	1,534	109° 45'	H. C. ALLEN JR. u. E. K. PLYLER, J. Chem. Phys. <b>31</b> , 1062 [1959].
Diamant	1,5445 ± 0,0001	109° 28'	K. LONSDALE, Phil. Trans. Roy. Soc. A <b>240</b> , 219 [1946].

Tab. 1.  
Werte der  
C-C-Bindungs-  
längen und  
Valenzwinkel für  
Äthan und  
Diamant.

Abstand	r in Å	Winkel
C <sub>m</sub> -H	1,106	C <sub>m</sub> C C <sub>m</sub> 109° 28'
C-C <sub>m</sub>	1,540	C C <sub>m</sub> H 109° 38'
C...H	2,176	H C <sub>m</sub> H 109° 17'
C <sub>m</sub> ...C <sub>m</sub>	2,515	
C <sub>m</sub> ...H	3,477	

Tab. 2. Strukturparameter des 2,2-Dimethylpropan  
(Neopentan).

schleunigungsspannung von etwa 40 kV durchgeführt. Zur Auswertung verwandten wir für jeden Abstand drei Photoplatten Kodak B 10 mit geeigneter Belichtungszeit.

Nach dem von uns angewandten Verfahren<sup>5</sup> wurde die reduzierte molekulare Intensitätsfunktion und daraus durch FOURIER-Transformation die Radialverteilungsfunktion ermittelt. Aus dieser wurden dann die in Tab. 2 aufgeführten Strukturparameter bestimmt.

Es ergab sich so für den C-C-Abstand ein Wert von 1,540 Å und ein  $\angle$  H-C-H in den Methylgruppen von 109° 17'.

Über die Stellung der Methylgruppen sowie über die gehinderte Rotation derselben werden wir in einer ausführlichen Arbeit über die Struktur der Tetramethyl-derivate der 4. Hauptgruppe berichten. Dort werden auch die verschiedenen C-C-Abstände des Kohlenstoffgerüsts im Zusammenhang mit dem BASTIANSEN-MORINO-Shrinkage-Effekt diskutiert werden.

Verbindung	Winkel	d	berechnet Å	gemessen Å	Differenz Å	Literatur
CH <sub>3</sub> F	HCH 109° 59'	C-F	1,420	1,385	+0,035	F. A. ANDERSEN, B. BAK u. S. BRODERSEN, J. Chem. Phys. <b>24</b> , 989 [1956].
CH <sub>3</sub> Cl	HCH 110° 31'	C-Cl	1,778	1,781	-0,003	S. L. MILLER, L. C. AAMODT, G. DOUSMANIS u. C. H. TOWNES, J. Chem. Phys. <b>20</b> , 1112 [1952].
CH <sub>3</sub> Br	HCH 111° 14'	C-Br	1,939	1,939	0	
CH <sub>3</sub> I	HCH 111° 25'	C-I	2,141	2,139	+0,002	
CCl <sub>3</sub> H	CICCl 111° 18'	C-Cl	1,755	1,758	-0,003	M. SEN, J. Chem. Phys. <b>36</b> , 2525 [1962].
CCl <sub>3</sub> F	CICCl 111°	C-Cl	1,757	1,754	+0,003	J. LOUBSER, J. Chem. Phys. <b>36</b> , 2828 [1962].
CCl <sub>4</sub>	CICCl 109° 27'	C-Cl	1,763	1,769	-0,006	J. HAASE u. W. ZEIL, Z. Phys. Chem. Frankfurt <b>45</b> , 202 [1965].
CH <sub>3</sub> CN	HCH 109° 16'	C-C	1,467	1,458	+0,009	C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. <b>29</b> , 864 [1958].
	CCN 180°					
CH <sub>3</sub> CCH	HCH 108° 40'	C-C	1,455	1,458	-0,003	L. F. THOMAS, E. I. SHERRARD u. J. SHERIDAN, Trans. Faraday Soc. <b>51</b> , 619 [1955].
	CCC 180°					
CH <sub>3</sub> CCCl	HCH 108° 8'	C-C	1,450	1,459	-0,009	C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. <b>23</b> , 2037 [1955].
	CCC 180°					
CH <sub>3</sub> >C=CH <sub>2</sub>	CCC 115° 54'	C-C	1,497	1,507	-0,010	V. W. LAURIE, J. Chem. Phys. <b>34</b> , 1516 [1961].
	HCH 108°					
CH <sub>3</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	CCH 116° 42'	C-C	1,502	1,501	+0,001	D. R. LIDE u. D. E. MANN, J. Chem. Phys. <b>27</b> , 868 [1957].
	HCH 107° 30'					
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH	CCC 111° 9'	C-C	1,525	1,525	0	D. R. LIDE, J. Chem. Phys. <b>33</b> , 1519 [1960].
	HCH 108° 30'					
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CF	CCC 111° 1'	C-C	1,513	1,520	-0,007	B. HAAS, J. HAASE u. W. ZEIL, Z. Naturforsch. <b>22 a</b> , 1646 [1967].
	HCH 107° 13'	C-F	1,420	1,425	-0,005	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCl	CCC 112° 12'	C-C	1,517	1,525	-0,008	J. HAASE, H.-D. KAMPUSMANN u. W. ZEIL, Z. Phys. Chem. Frankfurt <b>55</b> , 225 [1967].
	HCH 108° 2'	C-Cl	1,807	1,807	0	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CC≡CCl	CCC 109° 53'	C-C	1,526	1,525	+0,001	J. HAASE, W. STEINGROSS u. W. ZEIL, Z. Naturforsch. <b>22 a</b> , 195 [1967].
	HCH 108° 26'	C-C≡	1,474	1,468	+0,008	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C	CCC 109° 27'	C-C	1,541	1,540	+0,001	diese Arbeit.
	HCH 109° 17'					

Tab. 3. Zusammenstellung der an verschiedenen Verbindungen gemessenen und nach Gl. (1) berechneten Bindungslängen d.

<sup>5</sup> J. HAASE u. W. ZEIL, Z. Phys. Chem. Frankfurt **45**, 202 [1965].

Der von uns bestimmte C—C-Abstand von 1,540 Å, der in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Wert von PAULING und BROCKWAY ist, entspricht — wie von uns erwartet — dem Mittelwert zwischen den C—C-Abständen in Äthan und Diamant.

Im Anschluß an diese Strukturbestimmung haben wir unsere früher angegebene graphische Beziehung über die Abhängigkeit des kovalenten Radius vom Hybridisierungsgrad<sup>1</sup> überprüft. Wenn wir den kovalenten Radius des sp<sup>3</sup>-hybridisierten C-Atoms gleich 0,772 Å, den des sp<sup>2</sup>-hybridisierten C-Atoms gleich 0,739 Å und den des sp-hybridisierten C-Atoms gleich 0,696 Å setzen, so ergibt sich durch Ausgleichsrechnung folgende Beziehung für den kovalenten Radius des Kohlenstoffatoms in Abhängigkeit vom Hybridisierungs-

parameter  $\lambda$ :

$$r_C(\lambda) = 0,5915 + 0,1042 \cdot \lambda; \quad (1)$$

dabei ist  $\lambda$  nach oben durch etwa den Wert 2,5 begrenzt. Eine Überprüfung dieser Beziehung setzt eine sehr genaue Kenntnis der Struktur der jeweiligen Moleküle voraus. Wo eine solche vorliegt, beobachtet man eine sehr gute Übereinstimmung, wie Tab. 3 zeigt. In allen Fällen stimmt die berechnete mit der beobachteten Bindungslänge auf besser als 0,01 Å überein. Lediglich bei den Fluoridderivaten des Methans treten starke Abweichungen auf, die vermutlich durch die auch sonst immer wieder beobachteten besonderen Bindungseigenschaften des Fluoratoms hervorgerufen werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Bereitstellung von Sachmitteln.

### Bestimmung der Struktur des Tertiärbutylfluorids mit Hilfe der Methode der Elektronenbeugung an Gasen

BERNHARD HAAS\*, JOACHIM HAASE und WERNER ZEIL

Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität Ulm  
(Medizinisch-Naturwissenschaftliche Hochschule) \*\*

(Z. Naturforschg. 22 a, 1646—1648 [1967]; eingeg. am 2. August 1967)

In Fortsetzung unserer Arbeiten über molekülphysikalische Eigenschaften von am tertiären C-Atom substituierten Derivaten des Isobutans<sup>1</sup> haben wir Elektronenbeugungsmessungen zur Strukturbestimmung am Tertiärbutylfluorid durchgeführt.

Vom Tertiärbutylfluorid lagen bisher die aus Tab. 1 ersichtlichen Strukturdaten vor. Die Tabelle enthält Werte aus mikrowellenspektroskopischen Messungen von LIDE<sup>2</sup> sowie Werte aus Elektronenbeugungsmessungen von BASTIANSEN<sup>3</sup>. Beide Datensätze konnten von

	LIDE <sup>2</sup>	BASTIANSEN <sup>3</sup>
C <sub>m</sub> —H	1,090 Å (angenommen)	1,093 Å (angenommen)
C <sub>t</sub> —C <sub>m</sub>	1,516 ± 0,005 Å	1,54 Å (angenommen)
C <sub>t</sub> —F	1,43 ± 0,02 Å	1,38 ± 0,01 Å
∠ CCC	112° 42' ± 36'	111° ± 1,5°
∠ CCF	—	108° ± 1,5°
∠ CCH	—	111° 30'
∠ HCH	107° 54' ± 1°	—

Tab. 1. Zusammenstellung der bisher vorliegenden Strukturparameter des Tertiärbutylfluorids.

den genannten Autoren nicht ohne Annahmen gewonnen werden: LIDE hat den C—H-Abstand angenommen, da ihm nur 4 Trägheitsmomente zur Bestimmung der

Strukturparameter zur Verfügung standen. Da das tertiäre C-Atom sehr nahe am Schwerpunkt des Moleküls liegt, konnte außerdem dessen Lage nur auf etwa 0,02 Å genau bestimmt werden. Dadurch aber wird auch der C—F-Abstand entsprechend unsicher. Trotz der von LIDE angegebenen großen Fehlerbreite stimmt der C—F-Abstand nicht mit dem von BASTIANSEN angegebenen überein. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß BASTIANSEN sowohl für den C—H-Abstand als auch für den C—C-Abstand Annahmen machen mußte.

Da wir im Zusammenhang mit unseren unter<sup>1</sup> zitierten Arbeiten speziell am Kohlenstoff—Halogen-Abstand interessiert sind, erschien uns die hier vorgelegte Neubestimmung der Struktur des Tertiärbutylfluorids zweckmäßig.

Das verwendete Tertiärbutylfluorid wurde von uns synthetisiert. Die Messungen wurden mit Hilfe unserer bereits früher ausführlich beschriebenen Elektronenbeugungsanlage<sup>4</sup> durchgeführt. Es wurden insgesamt 12 Photoplaten Typ Kodak B 40 bei zwei verschiedenen Kameralängen (250 und 1000 mm) und einer Strahlspannung von etwa 40 kV belichtet. Das Aufnahme- und Auswerteverfahren entsprach dem früher von uns angegebenen<sup>5</sup>.

Als Ergebnis der Auswertung wurde die in Abb. 1 gezeigte reduzierte molekulare Intensitätsfunktion erhalten. Hieraus wurde durch FOURIER-Transformation die experimentelle Radialverteilungsfunktion, die in Abb. 2 wiedergegeben ist, berechnet, die als Grundlage für die Strukturermittlung diente. Die aus der Radialverteilungsfunktion ermittelten Strukturparameter sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Aus diesen Daten wurde gemäß den früher angegebenen Beziehungen<sup>5</sup> die theoretische Intensitätsfunktion und die theoretische Radialverteilungsfunktion er-

\* Derzeit Oregon State University, Corvallis, USA.

\*\* Gültige Anschrift: (75) Karlsruhe, Hertzstr. 16, Bau 35 II.

<sup>1</sup> W. ZEIL, Angew. Chem. 73, 751 [1961].

<sup>2</sup> D. R. LIDE u. D. E. MANN, J. Chem. Phys. 29, 914 [1958].

<sup>3</sup> O. BASTIANSEN u. L. SMEDVIK, Acta Chem. Scand. 7, 612 [1953]; siehe auch F. ANDERSEN, J. R. ANDERSEN, B. BAK, O. BASTIANSEN, E. RISBERG u. L. SMEDVIK, J. Chem. Phys. 21, 373 [1953].

<sup>4</sup> W. ZEIL, J. HAASE u. L. WEGMANN, Z. Instrumentenk. 74, 84 [1966].

<sup>5</sup> J. HAASE u. W. ZEIL, Z. Physik. Chem. Frankfurt 45, 202 [1965]; J. HAASE, W. STEINGROSS u. W. ZEIL, Z. Naturforschg. 22 a, 195 [1967].