

Strukturbestimmung des Cyclobutadien-eisentricarbonyls mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen

H. OBERHAMMER* und H. A. BRUNE**

(Z. Naturforsch. **24 a**, 607—612 [1969]; eingegangen am 10. Januar 1969)

Mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen wurde die Molekülstruktur des Cyclobutadien-eisentricarbonyls bestimmt. Übereinstimmend mit NMR Messungen in Lösungen ergibt sich für den Cyclobutadienring eine quadratische Struktur. Die wichtigsten geometrischen Parameter sind:

$$\begin{aligned} \text{C Ring-C Ring} &= 1,440 \pm 0,007 \text{ \AA}, \quad \text{Fe-C Ring} = 2,053 \pm 0,004 \text{ \AA}, \quad \text{Fe-C Carbonyl} = \\ &= 1,780 \pm 0,004 \text{ \AA}, \quad \text{C Carbonyl-O} = 1,148 \pm 0,004 \text{ \AA}, \\ \angle \text{C Carbonyl Fe C Carbonyl} &= 98,1 \pm 0,8^\circ. \end{aligned}$$

Die Wasserstoffatome des Cyclobutadienringes sind um einen Winkel von $8,6 \pm 6,3^\circ$ zum Eisen hin geknickt.

Bis heute sind zwei Strukturbestimmungen von Cyclobutadienkomplexen bekannt und zwar von Tetraphenyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl¹ und von Tetramethyl-cyclobutadien-nickel II-chlorid^{2,3}. Zusätzlich konnten DAILEY u. Mitarb.⁴ durch ¹H-NMR Untersuchungen an Cyclobutadien-eisentricarbonyl in einem nematisch flüssigen Kristall eine fast quadratische Geometrie der Kernlagen mit einem Seitenverhältnis von $0,997 \pm 0,0045$ nachweisen. Leider handelt es sich bei allen genannten Untersuchungen nicht um Messungen an einem völlig freien Molekül, denn der Einbau in den Kristall bzw. in die nematisch kristalline Phase beeinflusst sicher die Molekülgeometrie in mehr oder weniger ausgeprägter aber kaum vorhersagbarer Weise. Angesichts dieser Unsicherheiten erschienen zusätzliche — möglichst am freien Molekül gemessene — Strukturaussagen über das Cyclobutadiensystem für das Verständnis der Bindungsverhältnisse zweckmäßig.

BRUNE, WOLFF und HÜTHER⁵ konnten durch Messungen der Kernspinkopplungen am Cyclobutadien-eisentricarbonyl und verwandten Systeme-

men in isotropen Lösungen — also am praktisch freien Molekül — einheitliche C—C-Bindungsordnungen aller vier Ringbindungen und übereinstimmende Diagonalabstände gegenüberliegender Kohlenstoffatome und damit ebenfalls eine quadratische Struktur nachweisen. Eine besonders geeignete Methode, weitere Information über das Cyclobutadiensystem zu erhalten, erschien uns die Elektronenbeugung an Gasen. Für diese Untersuchungen erwies sich das Cyclobutadien-eisentricarbonyl wegen der Einfachheit seiner geometrischen Struktur und insbesondere wegen seines ausreichenden Dampfdruckes geeignet.

Einige theoretische Untersuchungen für das Cyclobutadien ergaben teils widersprechende Ergebnisse bezüglich Struktur und Stabilität dieses Moleküls⁶. Auf Grund von SCF-MO-Rechnungen von DEWAR und GLEICHER⁷ ist der Grundzustand ein Singulettzustand mit rechteckiger Struktur und Seitenlängen von 1,338 Å bzw. 1,514 Å. Der höher liegende Triplettzustand hat quadratische Struktur mit einer Bindungslänge von 1,424 Å. Nach diesen Rechnungen müßte Cyclobutadien als stabiles Mole-

* Abteilung für Physikalische Chemie, Universität Ulm, derzeit 75 Karlsruhe, Hertzstraße 16, Bau 35.

** Sektion Kernresonanz, Universität Ulm, derzeit Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe (T.H.), 75 Karlsruhe, Kaiserstraße.

¹ R. P. DODGE u. V. SCHOMAKER, *Acta Cryst.* **18**, 614 [1965].

² J. D. DUNITZ, H. C. MEZ, O. S. MILLS u. H. M. M. SHEARER, *Helv. Chim. Acta* **45**, 647 [1962].

³ Über das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse am unsubstituierten Cyclobutadien-eisentricarbonyl berichtete R. PETIT im Rahmen eines Vortrages über die Chemie des Cyclobutadien-eisentricarbonyls auf dem dritten Internationalen Symposium über Metallorganische Chemie, München 1967. Demzufolge ist der Cyclobutadienring quadratisch.

⁴ B. P. DAILEY, C. S. YANNONI u. G. P. CAESAR, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2833 [1967].

⁵ H. A. BRUNE, H. P. WOLFF u. H. HÜTHER, *Chem. Ber.* **101**, 1485 [1968] und *Z. Naturforsch.* **23 b**, 1184 [1968].

⁶ Zur Problematik der Bindungsverhältnisse im Cyclobutadien vgl. die Zusammenfassung von H. E. SIMMONS u. A. G. ANASTASSION in: M. P. CAVA u. M. J. MITCHELL, *Cyclobutadienes and Related Compounds*, Academic Press, New York 1967, S. 368 ff.

⁷ M. J. S. DEWAR u. G. J. GLEICHER, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3255 [1965].



kül existieren. BUENKER⁸ erhält aus ab initio Rechnungen ähnliche Ergebnisse. Der Singulettgrundzustand entspricht ebenfalls einer Rechteckstruktur, wobei eine C—C-Bindung um ca. 5% bis 10% länger ist als die andere. Dem Triplettzustand entspricht eine quadratische Struktur. BUENKER schließt jedoch aus seinen Rechnungen, daß das Cyclobutadien bezüglich der Zersetzung in zwei Azetylene nicht stabil sei. ALLINGER⁹ fand auf Grund von Rechnungen mit einer modifizierten Pariser-Parr Methode, daß der Triplettzustand mit quadratischer Struktur geringfügig stabiler sein müßte als der Singulettzustand mit Rechteckstruktur.

Experimentelles

Die verwendete Probe des Cyclobutadien-eisentricarbonyls wurde aus dem cis-3.4-dichlor-cyclobuten-(1) und Dieisenenneacarbonyl in absoluten Tetrahydrofuran hergestellt¹⁰. Der Schmelzpunkt betrug 26 °C.

Mit dem Gasdiffraktograph KD-G 2 wurden bei zwei Kameralängen (500 mm und 250 mm) je vier Aufnahmen mit verschiedenen Belichtungszeiten gemacht¹¹. Die Beschleunigungsspannung für den Elektronenstrahl betrug ca. 60 kV. Es wurden Ilford N 50 Platten und Kodak D 11 Entwickler verwendet. Um ausreichenden Dampfdruck zu erhalten, wurde die Probe auf 65 °C erwärmt. Der Kameradruck konnte mit Hilfe einer Kühlfalle während des Experiments auf ca. 10⁻⁶ mm Hg gehalten werden.

Der erfaßte Streuwinkelbereich betrug $s = 2 \text{ \AA}^{-1}$ bis 17 \AA^{-1} für 500 mm Kameralänge und $s = 5 \text{ \AA}^{-1}$ bis 33 \AA^{-1} für 250 mm Kameralänge ($s = (4\pi/\lambda) \sin \frac{1}{2}\theta$). Die Wellenlänge der Elektronen wurde mit Hilfe einer Eichbeugung an ZnO bestimmt und betrug $\lambda = 0,04914 \pm 0,00002$ bzw. $\lambda = 0,04908 \pm 0,00001 \text{ \AA}$ für die beiden Kameralängen. Die Auswertung der photographischen Platten erfolgte mit einem Photometer der Firma Kipp & Zonen. Die von einem Digitalvoltmeter ausgedruckten optischen Schwärzungen wurden in der üblichen Weise in Intensitäten umgerechnet. Die experimentelle modifizierte molekulare Intensitätsfunktion wurde berechnet aus:

$$M(s)^{\text{expt}} = \frac{I_t(s)}{I_u(s)} - 1 \quad (1)$$

dabei bedeuten:

$I_t(s)$ die totale Streuintensität, die sich aus dem molekularen und atomaren Anteil zusammensetzt,

$I_u(s)$ die atomare Untergrundstreuung.

Strukturbestimmung

Die theoretische $M(s)$ -Funktion wird für ein Molekülmodell berechnet aus

$$M(s)^{\text{theor}} = \frac{\sum_i \sum_j f_i(s) f_j(s) \cos(\eta_i - \eta_j) \frac{\sin s r_{ij}}{s r_{ij}} e^{-l_{ij}^2 s^2}}{\sum_i (f_i^2(s) + S_i(s)/s^4)}; \quad (2)$$

dabei bedeutet:

$f_i(s)$ Streuamplitude für Atom i ,

$\eta_i(s)$ Phase für Atom i ,

r_{ij} Abstand zwischen Atom i und j ,

l_{ij} Wurzel aus dem mittleren Schwingungsquadrat für den Abstand r_{ij} ,

$S_i(s)$ inelastischer Streuquerschnitt für Atom i .

Für $f_i(s)$ und $\eta_i(s)$ wurden die von HAASE berechneten Werte verwendet¹².

Der Zähler in Gl. (2) gibt den molekularen Streuanteil an, der Nenner den atomaren Anteil. Gleichung (2) gilt nur unter der Annahme harmonischer Potentiale für die interatomaren Abstände. Die experimentelle und die für das endgültige Molekülmodell berechnete theoretische $s \cdot M(s)$ Funktion sind in Abb. 1 zusammen mit der Differenzkurve gezeigt.

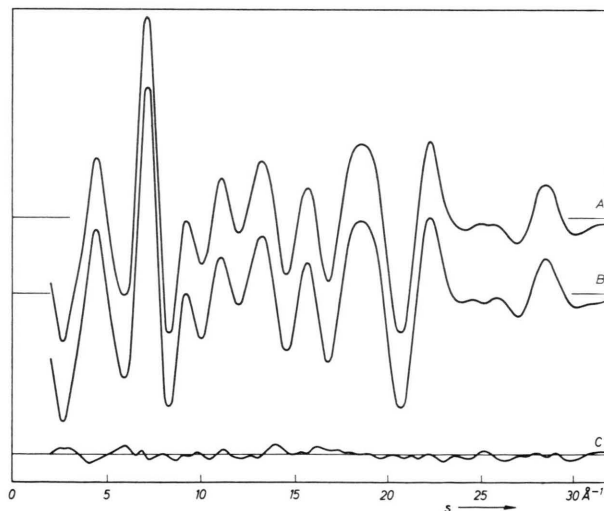


Abb. 1. Modifizierte molekulare Intensitätsfunktion. A: $s \cdot M(s)^{\text{exp.}}$; B: $s \cdot M(s)^{\text{theor.}}$ mit frei rotierender Eisenetricarbonylgruppe; C: Differenzkurve A—B.

Durch eine Fourier-sinus-Transformation der modifizierten molekularen Intensitätsfunktionen wurden die experimentelle und die theoretische

⁸ R. J. BUENKER, J. Chem. Phys. **48**, 354 [1968].

⁹ N. L. ALLINGER, C. GILARDEAU u. L. W. CHOW, Tetrahedron **24**, 2401 [1968].

¹⁰ G. F. EMERSON, L. WATTS u. R. PETTIT, J. Am. Chem. Soc. **87**, 131 [1965].

¹¹ Beschreibung der Apparatur siehe: W. ZEIL, J. HAASE u. L. WEGMANN, Z. Instrumentenk. **74**, 84 [1966].

¹² J. HAASE, Z. Naturforsch. **23a**, 1000 [1968].

Radialverteilungsfunktion gewonnen:

$$f(r) = \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} s \cdot M(s) \sin sr e^{-\gamma s^2} ds; \quad (3)$$

s_{\max} und s_{\min} geben den im Experiment erfaßten Streuwinkelbereich an. Die künstliche Dämpfungskonstante betrug $\gamma = 0,0023 \text{ \AA}^2$. Die experimentelle und theoretische Radialverteilungsfunktion sind in Abb. 2 zusammen mit der Differenzkurve gezeigt. In dieser Funktion entspricht jedem interatomaren Abstand eine annähernd Gaußsche Kurve, wobei die Fläche unter der jeweiligen Gaußschen Kurve proportional $Z_i Z_j n_{ij}/r_{ij}$ ist. Z_i , Z_j sind die Kernladungszahlen der Atome i und j , n_{ij} gibt an, wie oft der betreffende Abstand im Molekül auftritt. Die Halbwertsbreite der Gaußschen Kurve ist durch die Wurzel aus dem mittleren Schwingungsquadrat l_{ij} und durch die künstliche Dämpfungskonstante γ bestimmt.

Die Interpretation der Radialverteilungsfunktion ist in diesem Falle, soweit es die gebundenen Abstände betrifft, einfach. Das Maximum bei $1,15 \text{ \AA}$

entspricht dem C—O-Abstand, bei $1,44 \text{ \AA}$ dem C—C-Abstand und bei $1,78$ bzw. $2,05 \text{ \AA}$ den Fe—C-Abständen. Aus dem Flächenverhältnis folgt, daß das Maximum bei $1,78 \text{ \AA}$ dem nur dreimal auftretenden Fe—C5-Abstand entspricht, das Maximum bei $2,05 \text{ \AA}$ dem viermal auftretenden Fe—C1-Abstand (für Numerierung der Atome siehe Abb. 3). Die bei größerem r liegenden Maxima entsprechen den ungebundenen Abständen im Molekül.

Ein mit Hilfe der Radialverteilungsfunktion gewonnenes vorläufiges Molekülmodell wurde durch ein least-square-Verfahren verbessert, wobei die theoretische Intensitätsfunktion $s \cdot M(s)$ an die experimentelle Intensitätsfunktion angepaßt wurde. Es wurde eine diagonale Gewichtsmatrix verwendet. Die Diagonalelemente waren

$W_i = \exp(-0,7(4 - s_i))$ für $2 \leq s_i < 4$, $W_i = 1$ für $4 \leq s_i < 28$ und $W_i = \exp(-0,5(s_i - 28))$ für $28 \leq s_i \leq 33$. $s_{i+1} - s_i$ wurde $0,2$ gewählt.

In der least-square-Analyse war die Korrelation zwischen dem C—H- und dem C—O-Abstand nahe eins. Ersterer konnte deshalb im least-square-Ver-

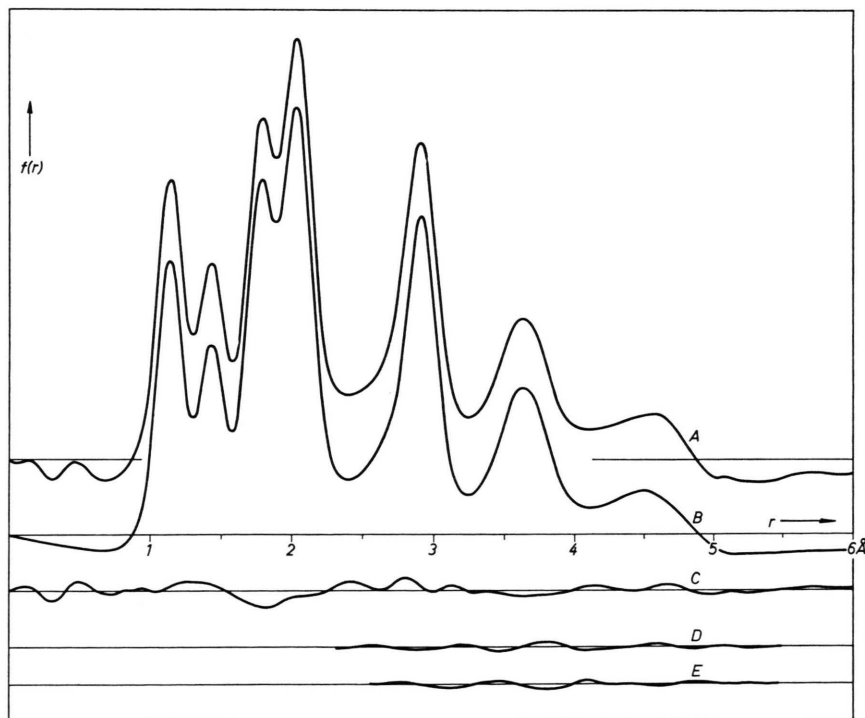


Abb. 2. Radialverteilungsfunktion $f(r)$. A: $f(r)_{\text{exp.}}$; B: $f(r)_{\text{theor.}}$ mit frei rotierender Eisen-tricarbonylgruppe; C: Differenzkurve A—B; D: Differenzkurve zwischen B und $f(r)_{\text{theor.}}$ mit Eisen-tricarbonylgruppe in Stellung $\tau = 0^\circ$; E: Differenzkurve zwischen B und $f(r)_{\text{theor.}}$ mit Eisen-tricarbonylgruppe in Stellung $\tau = 45^\circ$. D und E sind im zehnfachen Maßstab der übrigen Kurven gezeichnet.

fahren nicht verfeinert werden. Der C—H-Abstand wurde mit 1,085 Å angenommen. Da sich die Struktur des Cyclobutadienringes quadratisch ergab, wurde der C1 C2 H2-Winkel bei 135° festgehalten. Außerdem wurden die Carbonylgruppen linear vorausgesetzt. Die Schwingungsamplituden zwischen den Kohlenstoffatomen des Cyclobutadienringes und denen der Carbonylgruppen sowie zwischen den Kohlenstoffatomen des Cyclobutadienringes und den Sauerstoffatomen wurden untereinander gleich groß angenommen. Dasselbe gilt für die Schwingungsamplituden zwischen den Wasserstoffatomen und den Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffatomen der Carbonylgruppen.

Die aus dem least-square-Verfahren erhaltenen geometrischen Strukturparameter sind in Tab. 1 zusammengestellt. Als Fehlergrenzen sind dabei die dreifachen Werte der aus dem least-square-Verfahren sich ergebenden Standardabweichungen angegeben. Die auf diese Weise bestimmten Abstände sind $r_g(1)$ Werte. Sie können bei Kenntnis der dazugehörigen Schwingungsamplituden auf $r_g(0)$ Wert

umgerechnet werden. Es gilt¹³:

$$r_g(0) \approx r_g(1) + \frac{l^2}{r_g(1)}.$$

Falls Anharmonizität vernachlässigt wird, gilt $r_g(0) = r_e$. $r_g(0)$ -Werte sind in der zweiten Spalte von Tab. 1 angegeben. In Spalte drei sind die entsprechenden Strukturparameter für das Tetraphenyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl angeführt.

Tabelle 2 gibt die im least-square-Verfahren verfeinerten Schwingungsamplituden sowie die auf Grund der Radialverteilungsfunktion geschätzten Schwingungsamplituden an.

Diskussion der Ergebnisse

Für den Cyclobutadienring sind drei verschiedene Strukturen denkbar:

1. rechteckig,
2. nicht ebene rhombische Struktur (um die Diagonale geknicktes Quadrat),
3. quadratisch.

	$C_4H_4Fe(CO)_3$		$(C_6H_5)_4C_4Fe(CO)_3^c$
	$r_g(1)$	$r_g(0)$	
C 1—C 2	$1,439 \pm 0,006$	$1,440 \pm 0,007$	1,459
C 1—H 1	1,085 ^a	—	—
Fe—C 1	$2,051 \pm 0,004$	$2,053 \pm 0,004$	2,065
Fe—C 5	$1,778 \pm 0,004$	$1,780 \pm 0,004$	1,750
C 5—O 1	$1,146 \pm 0,003$	$1,148 \pm 0,004$	1,179
∠ C2 C1 H1	135,0° ^a	—	—
δ ^b	8,6 ± 6,3°	—	—
∠ C5 FeC6	98,1 ± 0,8°	—	97,0°

Tab. 1. Geometrische Strukturparameter für Cyclobutadien-eisentricarbonyl und die entsprechenden Werte für Tetraphenyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl. ^a angenommener Wert; ^b Winkel, um den die Wasserstoffatome aus der Ebene des Cyclobutadienringes zum Eisen hin geknickt sind; ^c als Parameter sind die Mittelwerte der Röntgen-Strukturanalyse¹ angegeben.

l_{C1C2}	$0,052 \pm 0,007$	l_{C1C3}	0,060 ^a
l_{FeC1}	$0,074 \pm 0,005$	l_{C1H1}	0,075 ^a
l_{FeC5}	$0,060 \pm 0,005$	l_{C1H2}	0,100 ^a
l_{C5O1}	$0,046 \pm 0,005$	l_{C1H3}	0,100 ^a
l_{FeO1}	$0,070 \pm 0,006$	l_{C5H1}	0,200 ^a
l_{O1O2}	$0,204 \pm 0,078$	l_{O1H1}	0,230 ^a
l_{C5O2}	$0,130 \pm 0,022$	l_{H1H2}	0,100 ^a
l_{C1C5}	$0,161 \pm 0,065$	l_{FeH1}	0,160 ^a
l_{C1O1}	$0,238 \pm 0,133$		
l_{C5C6}	$0,131 \pm 0,048$		

Tab. 2. Schwingungsamplituden für Cyclobutadien-eisentricarbonyl. ^a Schwingungsamplituden im least-square-Verfahren nicht verfeinert.

¹³ Für Definition von $rg(0)$, $rg(1)$ und r_e siehe L. S. BARTELL, K. KUCHITSU u. R. J. DE NEUI, J. Chem. Phys. **35**, 1211 [1961] oder K. KUCHITSU, Bull. Chem. Soc. Japan **40**, 498 [1967].

Eine zeitlich stationäre rechteckige Struktur ist innerhalb der Fehlergrenzen der Elektronenbeugungsergebnisse ebenso wie durch NMR-Untersuchungen an Lösungen⁵ ausgeschlossen. Da Elektronenbeugungsaufnahmen eine Überlagerung von Momentaufnahmen sind, (Wechselwirkungszeit zwischen Elektron und Molekül $\sim 10^{-18}$ sec) würde eine alternierende Rechteckstruktur, die aus einem schnellen Wechsel von Einfach- und Doppelbindungen resultieren würde, große Schwingungsamplituden für die C—C-Abstände des Cyclobutadienringes bewirken. Diese $-0,052 \pm 0,007 \text{ \AA}$ — entsprechen aber innerhalb der Fehlergrenze dem für eine derartige Bindung zu erwartenden Wert (z.B. $l_{CC} = 0,047 \text{ \AA}$ für Ferrocen¹⁴). Eine stationär nicht ebene Struktur des Ringes (vgl. 2.) würde zwei unterschiedliche Abstände zwischen dem Eisenatom und den Ringkohlenstoffatomen zur Folge haben. Es wird jedoch nur ein solcher Abstand gefunden.

Eine alternierende rhombische Struktur würde im zeitlichen Mittel eine quadratische Struktur mit

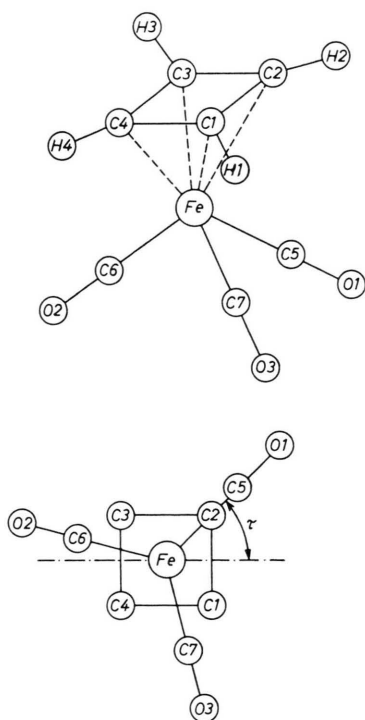


Abb. 3. Geometrische Struktur des Cyclobutadien-eisentricarbonyls.

großer Schwingungsamplitude für den Fe—C_{Ring}-Abstand vortäuschen. Diese ergibt sich aus unseren Untersuchungen zu $0,074 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Sie ist größer als die im Ferrocen gefundene Fe—C-Schwingungsamplitude von $0,062 \text{ \AA}$, jedoch ist der gefundene Wert so klein, daß man die unter 2. diskutierte Struktur ausschließen kann.

Aus den Elektronenbeugungsergebnissen folgt also für den Cyclobutadienring eine ebene Struktur mit einem Seitenverhältnis von $1,000 \pm 0,008$. Der C—C-Abstand von $1,440 \pm 0,007 \text{ \AA}$ ist kleiner als der von DODGE und SCHOMAKER für das Phenylsubstituierte Molekül gefundene mittlere Wert von $1,459 \text{ \AA}$. DUNITZ u. Mitarb. bestimmten im Tetramethyl-cyclobutadien-nickel II-chlorid durch Röntgen-Beugung am Kristall einen mittleren C—C-Abstand von $1,431 \text{ \AA}$. Die entsprechende Bindungslänge im Ferrocen beträgt $1,429 \text{ \AA}$. Der Fe—C_{Ring}-Abstand im Cyclobutadien-eisentricarbonyl entspricht fast genau dem für Ferrocen gemessenen Wert von $2,056 \text{ \AA}$. Die Fe—C_{Carbonyl}-Bindungslänge ist kürzer als die entsprechenden Abstände im Eisenpentacarbonyl¹⁵. Dort beträgt der axiale Abstand $1,797 \text{ \AA}$, der äquatoriale Abstand $1,842 \text{ \AA}$ — das ergibt einen mittleren Fe—C_{Carbonyl}-Abstand von $1,823 \text{ \AA}$. Die C—O-Bindungslänge ist ungefähr gleich dem für Eisenpentacarbonyl bestimmten Wert. DAVIS und HANSON geben $1,136 \text{ \AA}$ an, Mitarbeiter von BASTIANSEN und CRUICKSHANK fanden $1,147 \text{ \AA}$ bzw. $1,145 \text{ \AA}$ ¹⁶. Die Wasserstoffatome des Cyclobutadienringes sind im Cyclobutadien-eisentricarbonyl um einen Winkel von $8,6 \pm 6,3^\circ$ zum Eisen hin geknickt. Ein ähnliches Ergebnis ($4,6 \pm 2,7^\circ$) wurde beim Ferrocen gefunden. Der Knickwinkel, der aus den Fe—C1-, Fe...H- und C—H-Abständen bestimmt wird, hängt nur schwach von der Annahme über den C—H-Abstand ab. Eine C—H-Bindungslänge von $1,10 \text{ \AA}$ würde einen Knickwinkel von $9,6^\circ$ ergeben.

Die Stellung der Carbonylgruppen relativ zum Cyclobutadienring konnte mit Hilfe der Elektronenbeugung nicht ermittelt werden. Die am stärksten unterschiedlichen Stellungen $\tau = 0^\circ$ und $\tau = 45^\circ$ (siehe Abb. 3b) liefern sehr ähnliche theoretische Intensitäts- und Radialverteilungsfunktionen. Dasselbe gilt für frei rotierende Carbonylgruppen. Die Differenzkurven sind in Abb. 2 gezeigt. Da die Un-

¹⁴ R. K. BOHN u. A. HAALAND, J. Organometal. Chem. **5**, 470 [1966].

¹⁵ M. J. DAVIS u. H. P. HANSON, J. Phys. Chem. **69**, 3405 [1965].

¹⁶ Private Mitteilung.

terschiede zwischen den theoretischen Radialverteilungsfunktionen untereinander (Kurven D und E sind im zehnfachen Maßstab der übrigen Kurven gezeichnet) in jedem Falle bedeutend kleiner sind als die Unterschiede zwischen den theoretischen und der experimentellen Radialverteilungsfunktion (Kurve C zeigt die Differenzen für den Fall frei rotierender Carbonylgruppen), ist eine Aussage über eine fixierte oder frei rotierende Eisentricarbonylgruppe nicht möglich. NMR-Messungen in Lösungen⁵ sprechen für eine (im Rahmen der Zeitskala der Kernresonanzspektroskopie) freie Rotation der Carbonylgruppen, da alle vier Kohlenstoffatome des Cyclobutadienringes hinsichtlich ihrer Elektronen-

umgebung identisch erscheinen. Folgende Überlegung unterstützt dieses Ergebnis: Nimmt man an, daß sich die Carbonylgruppen in einem vom Cyclobutadienring erzeugten vierzähligen sinusförmigen Potential bewegen, so ergibt sich für keinen bestimmten Winkel τ ein Minimum der potentiellen Energie. Dieses Ergebnis ist eine Folge der Kombination der vierzähligen Symmetrie des Cyclobutadienringes mit der dreizähligen Symmetrie der Eisentricarbonylgruppe.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Elektronenbeugungsanlage als Leihgabe Prof. W. ZEIL zur Verfügung stellte, und Herrn Prof. W. ZEIL für Unterstützung der Arbeit und anregende Diskussionen.

Bestimmung der Halbwertszeit von ^{210}Pb

A. HÖHNDORF *

Bundesanstalt für Bodenforschung, Hannover

(Z. Naturforsch. **24 a**, 612—615 [1969]; eingegangen am 11. Januar 1969)

The half-life of ^{210}Pb has been calculated from measurements of the specific activity and the ^{210}Pb -concentration of a ^{210}Pb -solution. The specific ^{210}Pb -activity was determined by measuring the daughter product ^{210}Po using an α -spectrometric isotope dilution method with ^{208}Po as tracer. The ^{210}Pb -concentration was measured by mass-spectrometric isotope dilution analysis.

A half-life of 22.26 ± 0.22 ($= 2 \sigma$) years has been obtained.

Die Versuche, die Halbwertszeit von ^{210}Pb zu bestimmen, gehen bis fast in die Zeit der Entdeckung der Radioaktivität zurück, doch zeigt die Übersicht in Tab. 1, daß auch die in den letzten Jahren veröffentlichten Messungen die in ihrer Kenntnis bestehende beträchtliche Unsicherheit nicht wesentlich vermindern konnten. Einige Fehlerangaben sind zu optimistisch und scheinen nicht die wahre Unsicherheit der publizierten Halbwertszeit zu charakterisieren.

Die Ursache für die Diskrepanz der veröffentlichten Meßwerte ist wohl in den Schwierigkeiten zu suchen, die sich der von den meisten Autoren als

T (in Jahren)	Jahr und Autor der Veröffentlichung
16,5 \pm 0,5	1910 G. N. ANTONOFF ¹
22,5 \pm 0,4	1919 E. ALBRECHT ²
19,5	1929 M. CURIE, I. CURIE ³
23	1929 I. CURIE ⁴
22	1931 Intern. Radium Standard Commis. ⁵
25,4 \pm 1,5	1950 F. WAGNER ⁶
19,4 \pm 0,35	1955 J. TOBAILEM ⁷
22,4 \pm 0,4	1957 W. F. MERRIT u. a. ⁸
20,4 \pm 0,3	1959 G. HARBOTTLE ⁹
23,3 \pm 0,5	1959 B. D. PATE u. a. ¹⁰
21,4 \pm 0,5	1960 W. R. ECKELMANN u. a. ¹¹
22,85 \pm 0,7	1963 L. IMRE u. a. ¹²
21,96 \pm 0,51	1964 H. RAMTHUN ¹³
22,26 \pm 0,22	1968 diese Arbeit

Tab. 1. Veröffentlichte Halbwertszeiten von ^{210}Pb .

* Gekürzte Dissertation, Freie Universität Berlin 1968 (D188).

¹ G. N. ANTONOFF, Phil. Mag. **19**, 825 [1910].

² E. ALBRECHT, Mitt. Radium Inst. 123, Wien, Ber. IIa, **28**, 925 [1919].

³ M. CURIE u. I. CURIE, J. Phys. Radium **10**, 385 [1929].

⁴ I. CURIE, J. Phys. Radium **10**, 388 [1929].

⁵ International Radium-Standard Commission Report Rev. Mod. Phys. **3**, 427 [1931].

⁶ F., WAGNER, ANL-4490, 5 [1950].

⁷ J. TOBAILEM, J. Phys. Radium **16**, 235 [1955].

⁸ W. F. MERRIT, P. J. CAMPION u. R. C. HAWKINGS, Canad. J. Phys. **35**, 16 [1957].

⁹ G. HARBOTTLE, J. Inorg. Nucl. Chem. **12**, 6 [1959].

¹⁰ B. D. PATE, C. C. SANTRY u. L. YAFFE, Canad. J. Chem. **37**, 1000 [1959].

¹¹ W. R. ECKELMANN, W. S. BROECKER u. J. L. KULP, Phys. Rev. **118**, 698 [1960].

¹² L. IMRE, G. FABRI u. J. DEZCI, Ung. Acad. Wiss. Ber. Abt. Chem. Wiss., Debrecen **19**, 1 [1963].

¹³ H. RAMTHUN, Z. Naturforsch. **19 a**, 1064 [1964].