

Eichung ist mit einem Fehler von 1% behaftet. Der Fehler des angegebenen Dipolmoments liegt also bei 3%. Dieser umfaßt auch die Streubreite aller Einzelmessungen.

Die Messungen des Dipolmoments von SnTe wurden ebenfalls am Übergang  $J=3 \rightarrow 4$  der häufigsten Isotopenkombination  $^{120}\text{Sn}^{130}\text{Te}$  im Schwingungsgrundzustand durchgeführt. Die Frequenz des ungestörten Überganges wurde aus den Messungen des reinen Rotations-Spektrums von SnTe von HOEFT und TIEMANN<sup>6</sup> berechnet:

$^{120}\text{Sn}^{130}\text{Te}$ :  $\nu = 0, J = 3 \rightarrow 4$ :  $\nu = 10176,460 \pm 0,015$  MHz.

Die Messungen wurden bei 650 °C durchgeführt. Die Linienbreite betrug etwa 250 kHz. Die Eichung der

<sup>6</sup> J. HOEFT u. E. TIEMANN, Z. Naturforsch. **23 a**, 1034 [1968].

### Strukturbestimmung von Molekülen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Y}$ mit Hilfe der Methode der Elektronenbeugung an Gasen

3. Mitteilung: Die Struktur des  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

JOACHIM HAASE und WERNER ZEIL

Abteilung für Physikalische Chemie der Universität Ulm \*

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1844–1846 [1969]; eingeg. am 17. September 1969)

In Fortsetzung unserer Arbeiten über Moleküle des Typs  $(\text{CH}_3)_3\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Y}$ <sup>1,2</sup> haben wir eine Bestimmung der Struktur des Tertiärbutylacetyls mit Hilfe der Methode der Elektronenbeugung an Gasen durchgeführt. Für dieses Molekül liegt eine ausführliche Strukturbestimmung von NUGENT, MANN und LIDE<sup>3</sup> aus den Rotationsspektren vor. Bereits vorher war von ZEIL, WINNEWISSE, BODENSEH und BUCHERT<sup>4</sup> über die Rotationsspektren der beiden Isotopenkombinationen  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{D}$  berichtet worden.

Tabelle 1 gibt die von LIDE und Mitarb.<sup>3</sup> angegebenen Strukturparameter wieder. Der bindungstheoretisch interessanteste Abstand zwischen dem  $\text{sp}^3$ -hybridisierten tertiären C-Atom und dem benachbarten  $\text{sp}$ -hybridisierten C-Atom wird von den genannten Autoren<sup>3</sup> mit etwa 1,5 Å mit einer relativ großen Fehlergrenze von 0,02 Å angegeben. Dies rührt daher, daß die Isotopenkombination mit  $^{13}\text{C}$ -Substitution am tertiären C-Atom nicht spektroskopisch beobachtet und damit die  $r_s$ -Koordinate nicht festgelegt werden konnte. Der so bestimmte C–C-Abstand, der der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung benachbart ist, ist um etwa 0,03 Å größer als alle bisher bekannten analogen Abstände, worauf schon LIDE und Mitarb.<sup>3</sup> hinweisen.

\* Derzeitige Anschrift: Abteilung für Physikalische Chemie der Universität Ulm, D-7500 Karlsruhe-21, Hertzstraße 16, Bau 35.

<sup>1</sup> J. HAASE, W. STEINGROSS u. W. ZEIL, Z. Naturforsch. **22 a**, 195 [1967].

<sup>2</sup> W. ZEIL, J. HAASE u. M. DAKKOURI, Discuss. Faraday Soc. **1969**, im Druck.

Zellengeometrie erfolgte wieder mit CsF<sup>5</sup>. Die Ergebnisse der Einzelmessungen sind in Tab. 2 aufgeführt. An der Stark-Komponente  $J, |M|=3, 3 \rightarrow 4, 4$  wurden Verschiebungen zwischen 500 und 700 kHz gemessen, woraus mit der angegebenen Linienbreite und der Genauigkeit der Nulllinie ein mittlerer Frequenzmeßfehler von 6% folgt. Berücksichtigt man noch den Eichfehler, erhält man für den angegebenen Wert des Dipolmoments als Fehler 4%. Die Streuung der Einzelmessungen ist wesentlich kleiner.

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER danken wir für sein reges Interesse an dieser Arbeit und seine großzügige Unterstützung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von finanziellen Mitteln. F. J. L. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium.

Abstand	$r_{ij}$ (Å)
$\text{C}_m-\text{C}_t$	$1,532 \pm 0,007$
$\text{C}_t-\text{C}\equiv$	$1,496 \pm 0,02^*$
	$1,506^*$
$\text{C}\equiv\text{C}$	$1,209 \pm 0,001$
$\equiv\text{C}-\text{H}$	$1,056 \pm 0,001$
$\angle(\text{C}_m\text{C}_t\text{C}_m)$	$110^\circ 48' \pm 30'$
$\angle(\text{HC}_m\text{H})$	$108^\circ 12'$

\* Nach verschiedenen Auswerteverfahren erhaltene Werte.

Tab. 1. Strukturparameter des Tertiärbutylacetyls nach NUGENT, MANN und LIDE<sup>3</sup>.

Ein Vergleich mit der Struktur des Tertiärbutylchloracetyls, die von uns sowohl aus mikrowellenspektroskopischen Messungen<sup>5</sup> als auch durch Elektronenbeugungsmessungen<sup>6</sup> bestimmt worden ist, zeigt, daß die der Acetylenbindung benachbarte C–C-Bindung im Tertiärbutylacetylen um 0,03 Å länger ist, als die entsprechende Bindung im Tertiärbutylchloracetylen. Unter Verwendung einer von ZEIL<sup>7</sup> angegebenen Beziehung zwischen den Bindungswinkeln und den kovalenten Radien am tertiären C-Atom konnte zwar eine Erklärung für die Verlängerung des C–C-Abstandes im Tertiärbutylacetylen gegenüber dem Tertiärbutylchloracetylen auf Grund des größeren  $\text{C}-\text{C}_t-\text{C}\equiv$ -Winkels im Tertiärbutylacetylen gegeben werden. Es erschien uns jedoch trotzdem notwendig, eine neue Strukturbestimmung am Tertiärbutylacetylen durch Elektronenbeugungsmessungen durchzuführen mit dem speziellen Ziel, den von LIDE und Mitarb.<sup>3</sup> mit einem großen Fehler angegebenen Abstand der C–C-Bindung neben der Acetylenbindung zu bestimmen.

Das zur Untersuchung verwendete Tertiärbutylacetylen wurde von uns synthetisiert. Die Messungen wurden

<sup>3</sup> L. J. NUGENT, D. E. MANN u. D. R. LIDE, J. Chem. Phys. **36**, 965 [1962].

<sup>4</sup> W. ZEIL, M. WINNEWISSE, H.-K. BODENSEH u. H. BUCHERT, Z. Naturforsch. **15 a**, 1011 [1960].

<sup>5</sup> H.-K. BODENSEH, R. GEGENHEIMER, J. MENNICKE u. W. ZEIL, Z. Naturforsch. **22 a**, 523 [1967].

<sup>6</sup> loc. cit.<sup>1</sup>.

<sup>7</sup> W. ZEIL, Angew. Chem. **73**, 751 [1961].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

mit Hilfe unserer schon früher beschriebenen Elektronenbeugungsanlage KD-G2<sup>8</sup> durchgeführt. Es wurden insgesamt 24 Photoplaten Typ Kodak B 40 bei zwei verschiedenen Kameralängen (1000 und 250 mm) und einer Strahlspannung von ca. 40 kV belichtet.

Die Auswertung liefert als Ergebnis die in Abb. 1 gezeigte reduzierte molekulare Intensitätsfunktion, aus der durch eine Fourier-Transformation die in Abb. 2 gezeigte experimentelle Radialverteilungsfunktion erhalten wurde. Die Radialverteilungsfunktion liefert die Werte für die Strukturparameter, die in Tab. 2 zusammengestellt sind.

Abstand	$r_{ij}$ (Å)	$l_{ij}$ (Å)
C <sub>m</sub> -H	1,100 ± 0,007	0,085 ± 0,008
C ≡ C	1,210 ± 0,005	0,035 ± 0,008
C <sub>t</sub> -C ≡	1,498 ± 0,005	0,055 ± 0,008
C <sub>t</sub> -C <sub>m</sub>	1,529 ± 0,007	0,065 ± 0,008
C <sub>t</sub> ...H <sub>m</sub>	2,170 ± 0,008	0,105 ± 0,010
C ≡ ... C <sub>m</sub>	2,445 ± 0,010	0,070 ± 0,010
C <sub>m</sub> ...C <sub>m</sub>	2,515 ± 0,010	0,080 ± 0,010
≡ C...C <sub>t</sub>	2,710 ± 0,010	0,075 ± 0,010
≡ C...C <sub>m</sub>	3,495 ± 0,010	0,090 ± 0,010
∠ α [aus Δ(C≡, C <sub>t</sub> , C <sub>m</sub> )]	= 107°53' ± 30'	
∠ α [aus Δ(≡C, C <sub>t</sub> , C <sub>m</sub> )]	= 107°44' ± 30'	
Mittelwert α	= 107°48' ± 30'	
∠ β [aus Δ(-C≡, C <sub>t</sub> , C <sub>m</sub> )]	= 107°53' ± 30'	
∠ β [aus Δ(≡C-, C <sub>t</sub> , C <sub>m</sub> )]	= 107°44' ± 30'	
Mittelwert β	= 110°53' ± 30'	
∠ β* [aus Δ(H <sub>m</sub> , C <sub>m</sub> , C <sub>t</sub> )]	= 110°11' ± 30'	
∠ β* [H <sub>m</sub> , C <sub>m</sub> , H <sub>m</sub> aus β]	= 108°44' ± 30'	

Tab. 2. Abstände und Schwingungsamplituden sowie berechnete Valenzwinkel des Tertiärbutylacetyls.

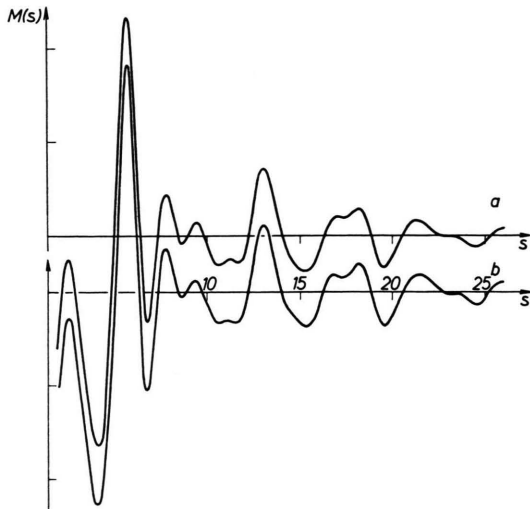


Abb. 1. Intensitätsfunktion des Tertiärbutylacetyls a) experimentell, b) theoretisch,  $M(s)$  in beliebigen Einheiten,  $s$  in  $\text{\AA}^{-1}$ .

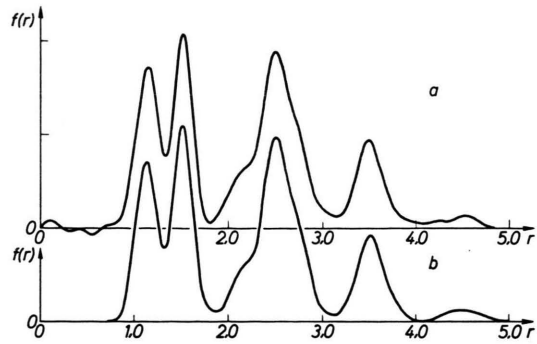


Abb. 2. Radialverteilungsfunktion des Tertiärbutylacetyls a) experimentell, b) theoretisch,  $f(r)$  in beliebigen Einheiten,  $r$  in  $\text{\AA}$ .

In Abb. 1 und 2 sind jeweils noch die aus den erhaltenen Strukturparametern berechneten theoretischen Intensitäts- und Radialverteilungs-Funktionen dargestellt. Um die Molekülgeometrie zu verdeutlichen, ist in Abb. 3 eine schematische Darstellung des Tertiärbutylacetyls gezeigt, in die die verschiedenen Strukturparameter eingetragen sind.

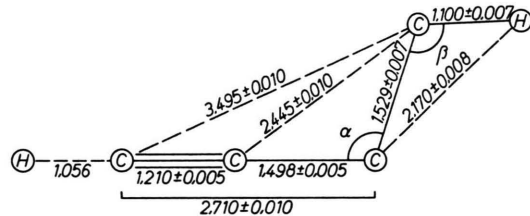


Abb. 3. Darstellung der Struktur des Tertiärbutylacetyls.

Tabelle 3 gibt eine Gegenüberstellung der von LIDE und Mitarb.<sup>3</sup> erhaltenen und der in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse.

Parameter	LIDE u. Mitarb. <sup>3</sup>	eigene Messungen
C <sub>m</sub> -C <sub>t</sub>	1,532 ± 0,007 Å	1,529 ± 0,007 Å
C <sub>t</sub> -C ≡	1,496 ± 0,02 Å	1,498 ± 0,005 Å
C ≡ C	1,209 ± 0,001 Å	1,210 ± 0,005 Å
≡ C-H	1,056 ± 0,001 Å	1,056 (angen.)
∠ φ	110°48' ± 30'	110°53' ± 30'
∠ β*	108°12' (angen.)	108°44' ± 30'

Tab. 3. Gegenüberstellung der Ergebnisse von LIDE und Mitarb.<sup>3</sup> und der eigenen Messungen.

Die Resultate beider Untersuchungen stimmen innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen befriedigend überein. Bei der Auswertung der Elektronenbeugungsmessungen wurde für den ≡ C-H-Abstand der von LIDE und Mitarb.<sup>3</sup> angegebene Wert von 1,056 Å zugrunde gelegt, da die Länge dieses Abstandes aus unseren Messungen nicht zu erhalten war.

Bezüglich der Struktur der Methylgruppen und ihrer Orientierung zum Molekülgerüst gilt dasselbe wie beim Tertiärbutylchloracetylen: Die Methylgrup-

<sup>8</sup> W. ZEIL, J. HAASE u. L. WEGMANN, Z. Instrum. **74**, 84 [1966].

pen bilden gleichseitige Pyramiden, deren Achsen mit den  $C_t-C_m$ -Bindungsrichtungen zusammenfallen und sind zum Molekülgerüst so orientiert, daß die in der  $-C \equiv \dots C_t-C_m$ -Ebene liegende C-H-Bindung von der Richtung  $C_t-\dots \equiv C-$  wegweist.

Abschließend wurden noch die Bindungslängen am tertiären C-Atom aus der von ZEIL, HAASE und DAKKOURI<sup>9</sup> angegebenen Beziehung zwischen kovalentem Radius und Hybridisierungsparameter errechnet. Der Hybridisierungsparameter wurde aus den von COUL-

SON<sup>10</sup> angegebenen Beziehung zwischen und den entsprechenden Bindungswinkeln erhalten. Es ergaben sich die Werte

$$1,492 \text{ \AA} \text{ für den Abstand } C_t-C \equiv \text{ und } \\ 1,528 \text{ \AA} \text{ für den Abstand } C_m-C_t.$$

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die uns die Elektronenbeugungsanlage als Leihgabe zur Verfügung gestellt hat, und dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>10</sup> C. COULSON, Volume Commémoratif Victor Henry, Maison Desoer, Liège 1947.

<sup>9</sup> W. ZEIL, J. HAASE u. M. DAKKOURI, Z. Naturforsch. **22 a**, 1644 [1967].

## Optimalbedingungen für den Beugungsnachweis von Defokussierungsstrukturen in elektronenmikroskopischen Aufnahmen

L. REIMER, H. G. HEINE und R. AJEIAN

Physikalisches Institut der Universität Münster/Westf.

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1846—1848 [1969]; eingeg. am 5. September 1969)

Nach THON<sup>1</sup> kann man die Defokussierungsstrukturen in Kohlefolien mit einer Fraunhoferschen Beugungsanordnung analysieren und die durch Phasenkontrast bevorzugt abgebildeten Objektperioden ermitteln. Bei der Beugung an Lorentz-mikroskopischen Aufnahmen fanden wir bei Defokussierungen  $\Delta z$  von einigen mm und 2000- bis 5000-fachen Vergrößerungen Beugungsringe, deren zugeordnete Perioden sich ebenfalls als Defokussierungsstrukturen erwiesen und den Betrag der Defokussierung zu messen gestatteten<sup>2</sup>. Die für die Objektperioden  $\Lambda$  gültige Formel

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\sqrt{\frac{\Delta z}{C_0} \pm \sqrt{\frac{\Delta z^2}{C_0^2} + \frac{(2m-1)\lambda}{C_0}}}}; \\ m=0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1)$$

geht für große  $\Delta z$  durch Taylor-Entwicklung der inneren Wurzel in

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\Delta z\lambda}{2m-1}} = \sqrt{\frac{2|\Delta z|\lambda}{2m'-1}}; \quad m'=1, 2, \dots \quad (2)$$

über. Um diese Strukturen bei hohen Defokussierungen näher zu untersuchen, wurden als Testobjekte mit einem ausgeprägten Periodenspektrum zwischen 10 und 50 nm Silberaufdampfschichten mit Inselstruktur benutzt. Abb. 1 zeigt ein Beugungsdiagramm mit zahlreichen Perioden bis zu hohen Ordnungen  $m$ . Bei hochauflösenden Aufnahmen (Thon) liegen die Objektperioden hoher Ordnung unterhalb des Auflösungsvermögens  $\delta$  [s. Darstellung der Formel (1) in Abb. 2].

Sonderdruckanforderungen erbeten an Prof. Dr. L. REIMER, Physikalisches Institut der Universität Münster, D-4400 Münster (Westf.), Schloßplatz 7.

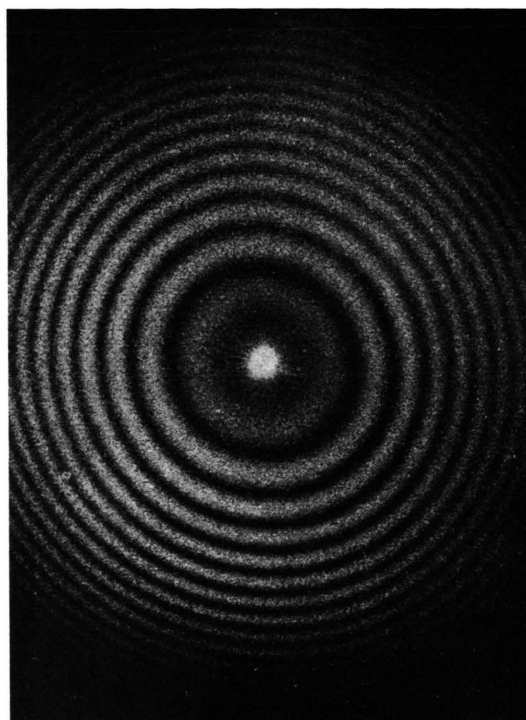


Abb. 1. Fraunhofersches Beugungsbild der elektronenmikroskopischen Aufnahme einer Ag-Aufdampfschicht ( $V=3560$ ,  $\Delta z=0,51$  mm).

Bei der Betrachtung von Abb. 1 erhebt sich die Frage nach der höchstmöglichen Zahl von Beugungsringen. Mit der Wellenlänge  $\lambda_L=632,8$  nm der in der Beugungsapparatur benutzten He-Ne-Laserstrahlung und der Brennweite  $f$  der Fraunhoferschen Beugungslinse folgt ein  $\Lambda$  zugeordneter Radius  $r$  des Beugungsbildes

$$r=f(\lambda_L/\Lambda V) \quad (3)$$

( $\Lambda V$ =auf der elektronenmikroskopischen Aufnahme der Vergrößerung  $V$  vorliegende Periode). Einsetzen

<sup>1</sup> F. THON, Z. Naturforsch. **20 a**, 154 [1965]; **21 a**, 476 [1966].

<sup>2</sup> L. REIMER u. H. KAPPERT, Z. Angew. Physik **27**, 165 [1969].