

Wird die Approximation nach  $L_N/\lambda$  entwickelt, so erhält man die lineare Näherung

$$\frac{\Delta R(L_N/\lambda)}{R} = \left( \frac{\Delta R}{R} \right)_{\text{hom}} 30 L_N/\lambda, \quad (9)$$

die bis zu einem Wert von  $L_N/\lambda = 0,02$  in guter Übereinstimmung mit der Kennlinie steht, und mit dem von McIntyre und Aspnes angegebenen Wert verträglich ist. Eine mögliche Absorption braucht

nicht speziell berücksichtigt zu werden, da der Term  $(\Delta R/R)_{\text{hom}}$  Funktion von  $n$  und  $k$  ist.

Die vorhandene Proportionalität zwischen der Debye-Länge  $L_D$  und der charakteristischen Länge  $L_N$  gestattet es nun, eine Abschätzung der zu erwartenden feldabhängigen Reflexionsänderung vorzunehmen, die im Vergleich mit Abb. 5 gut mit den genauen Berechnungen übereinstimmt.

## Die Molekülstruktur des Tetracyanmethans

HEINZ OBERHAMMER

Zentrum Chemie-Physik-Mathematik der Universität Ulm, Karlsruhe

(Z. Naturforsch. **26 a**, 2043—2046 [1971]; eingegangen am 29. September 1971)

Die Molekülstruktur des Tetracyanmethans in der Gasphase wurde mit Hilfe der Elektronenbeugung bestimmt. Für die Bindungsabstände ergaben sich folgende Werte:

$$r_{C-C} = 1,484 \pm 0,005 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad r_{C-N} = 1,161 \pm 0,003 \text{ \AA}.$$

Außerdem wurden die Bastansen-Morino-Shrinkage-Effekte für die ungebundenen interatomaren Abstände experimentell ermittelt.

Tetracyanmethan wurde erstmals von MAYER<sup>1</sup> durch Reaktion von Tricyanmethylsilber mit Chlorcyan dargestellt. Eine Probe davon wurde uns zur Strukturbestimmung zur Verfügung gestellt, wofür ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken möchte. Das IR-Spektrum in Gasphase<sup>2</sup>, das allerdings nur im Bereich  $\geq 400 \text{ cm}^{-1}$  vorliegt, ist mit der Annahme regulärer Tetraederstruktur ( $T_d$ -Symmetrie) verträglich. Diese Annahme sollte durch die Strukturbestimmung mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen verifiziert werden. Außerdem bietet Tetracyanmethan auf Grund seiner Symmetrie die Möglichkeit, den Standardwert für den Bindungsabstand zwischen  $sp^3$ - und  $sp$ -hybridisiertem Kohlenstoff zu bestimmen und den Einfluß des linearen und nicht-linearen Bastiansen-Morino-Shrinkage-Effektes auf die Intensitätsverteilung der gestreuten Elektronen zu untersuchen.

### Experimentelles

Die Beugungsaufnahmen wurden mit dem Gasdiffraktograph KD-G2<sup>3</sup> bei zwei verschiedenen Kameraabständen (Abstand Gaseinlaßdüse – photogra-

phische Platte), nämlich 500 mm und 250 mm gemacht. Die Beschleunigungsspannung für die Elektronen betrug bei beiden Kameraabständen ca. 60 kV. Die Konstanz der Hochspannung wurde während des Experiments mit Hilfe eines Digitalvoltmeters kontrolliert und war in jedem Falle besser als 0,025%.

Die bei Zimmertemperatur feste Substanz sintert bei 180 °C ohne zu schmelzen, der Sublimationsdruck bei ca. 125 °C genügt jedoch für die Durchführung des Beugungsexperiments. Die zur Festlegung der  $s$ -Skala ( $s = 4\pi/\lambda \cdot \sin \vartheta/2$ ,  $\vartheta$  = Streuwinkel) benötigte Wellenlänge der Elektronen wurde mit Hilfe einer Eichbeugung an ZnO bestimmt. Sie ergab sich zu  $\lambda = 0,049274 \pm 0,000017 \text{ \AA}$  bzw.  $\lambda = 0,049120 \pm 0,000016 \text{ \AA}$  für die beiden Kameraabstände. Die Auswertung der photographischen Platten und die Bestimmung der experimentellen modifizierten molekularen Intensitätsfunktion  $M^{\text{expt}}(s)$  erfolgte nach dem üblichen Verfahren<sup>4</sup> (Abb. 1). Die zunächst näherungsweise bestimmte Untergrundstreuung wurde nach Berechnung der experimentellen Radialverteilungsfunktion nach dem in<sup>4</sup> angegebenen Verfahren verbessert.

<sup>1</sup> E. MAYER, Monatsh. Chem. **100**, 462 [1969].

<sup>2</sup> R. X. HESTER, K. M. LEE u. E. MAYER, im Druck.

<sup>3</sup> W. ZEIL J. HAASE u. L. WEGMANN, Z. Instrumentenkde. **74**, 84 [1966].

<sup>4</sup> H. OBERHAMMER Z. Naturforsch. **25 a**, 1497 [1970].



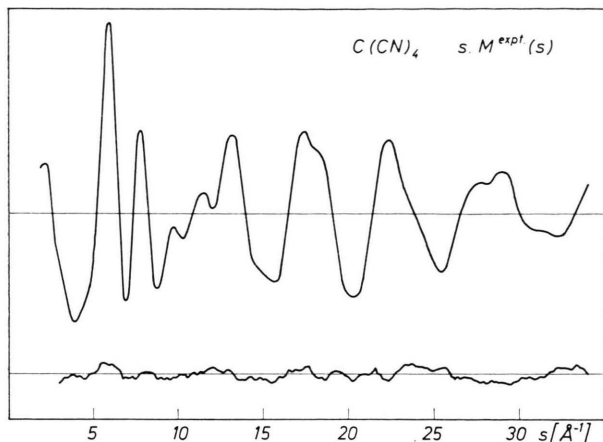


Abb. 1. Experimentelle molekulare Intensitätsfunktion  $s M^{\text{expt}}(s)$  und Differenzkurve  $s M^{\text{expt}}(s) - s M^{\text{theo}}(s)$ .

### Strukturbestimmung

Durch Fourier-Sinus-Transformation der experimentellen Intensitätsfunktion wurde die experimentelle Radialverteilungsfunktion

$$RVF^{\text{expt}}(r) = \int_0^{s_{\text{min}}} s M^{\text{theo}}(s) \sin(sr) e^{-\gamma s^2} ds + \int_{s_{\text{min}}}^{s_{\text{max}}} s M^{\text{expt}}(s) \sin(sr) e^{-\gamma s^2} ds \quad (1)$$

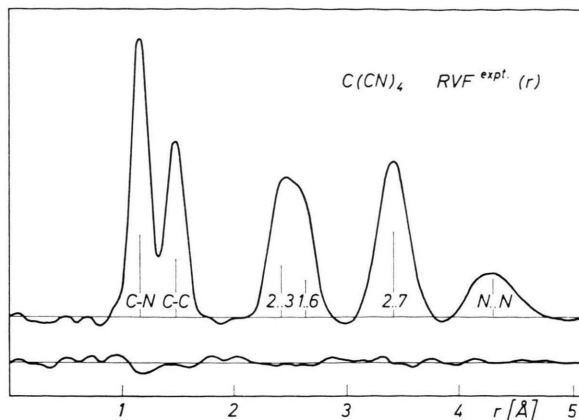


Abb. 2. Experimentelle Radialverteilungsfunktion  $RVF^{\text{expt}}(r)$  und Differenzkurve  $RVF^{\text{expt}}(r) - RVF^{\text{theo}}(r)$ .

berechnet (Abb. 2).  $s_{\text{min}}$  und  $s_{\text{max}}$  geben dabei den im Experiment erfaßten Streuwinkelbereich ( $2 \text{\AA}^{-1}$  bzw.  $34 \text{\AA}^{-1}$ ) an. Die künstliche Dämpfungskonstante  $\gamma$  wurde aus der Bedingung

$$\exp\{-\gamma s_{\text{max}}^2\} = 0,1$$

bestimmt. Im Bereich  $0 \leq s \leq s_{\text{min}}$  wurde die experimentelle Intensitätsfunktion durch die unter Annahme eines Molekülmodells berechnete theoretische Intensitätsfunktion

$$M^{\text{theo}}(s) = \frac{\sum_i \sum_j f_i(s) f_j(s) \cos[\eta_i(s) - \eta_j(s)] \frac{\sin(s r_{a,ij} - \kappa_{ij} s^3)}{s r_{a,ij}} \exp\{-l_{ij}^2 s^2/2\}}{\sum_i [f_i^2(s) + S_i(s)/s^4]} \quad (2)$$

ersetzt. Die einzelnen Größen in Gl. (2) haben die übliche Bedeutung<sup>4</sup>,  $\kappa_{ij}$  ist der zum interatomaren Abstand  $r_{ij}$  gehörende Asymmetrieparameter.

Auf Grund der experimentellen Radialverteilungsfunktion wird sofort klar, daß Tetracyanmethan in der Gasphase innerhalb der Fehlergrenzen der Elektronenbeugungsergebnisse  $T_d$ -Symmetrie besitzt. Bei Annahme eines starren Molekülmodells würden in diesem Falle zwei unabhängige geometrische Parameter ( $r_{C-C}$  und  $r_{C-N}$ ) genügen, um sämtliche interatomaren Abstände zu bestimmen. Berechnet man die theoretische Radialverteilungsfunktion unter dieser Annahme, so zeigt sich, daß die Peaks für die ungebundenen Abstände mit den entsprechenden Peaks in  $RVF^{\text{expt}}(r)$  schlecht übereinstimmen. Die Ursache dafür sind die auf Grund der Molekülschwingungen auftretenden Bastiansen-Morino-Shrin-

kage-Effekte<sup>5</sup> für die ungebundenen interatomaren Abstände, die eine Verkürzung dieser Abstände gegenüber den unter Annahme eines starren Modells berechneten Werten zur Folge haben. Um diese Shrinkage-Effekte zu berücksichtigen, müssen sämtliche verschiedenen interatomaren Abstände (aus Symmetriegründen gibt es bei diesem Molekül nur sechs) als unabhängige geometrische Parameter behandelt werden. Diese und die dazugehörigen Schwingungsamplituden wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (MkF) bestimmt, wobei die experimentelle Intensitätsfunktion angepaßt wurde. Die in diesem Verfahren verwendete Gewichtsmatrix war diagonal, d. h. es wurde angenommen, daß zwischen den einzelnen Intensitätswerten

<sup>5</sup> S. J. CYVIN, Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes Universitets Forlaget, Oslo 1968.

keine Korrelationen bestehen, was bei einer Schrittweite von  $\Delta s = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$  gut erfüllt ist.

Als Startwerte für die ungebundenen Abstände wurden die für das starre Modell berechneten Werte eingesetzt. Die Korrelationsglieder zwischen den einzelnen Parametern (interatomare Abstände und Schwingungsamplituden)

$$k_{ij} = \frac{[(J^T W J)_{ij}]}{[(J^T W J)_{ii} (J^T W J)_{jj}]^{1/2}} \quad (3)$$

waren durchwegs sehr klein (maximal 0,42), so daß alle Parameter gleichzeitig variiert werden konnten, ohne die Konvergenz des MkF-Verfahrens zu beeinträchtigen. In Gl. (3) bedeutet  $W$  die Gewichtsmatrix und  $J$  die Jakobische Matrix mit den Elementen:

$$J_{ij} = \partial M^{\text{theo}}(s_i) / \partial p_j, \quad (4)$$

wenn mit  $p_j$  die unabhängigen Parameter bezeichnet werden. Die Asymmetrieparameter  $\kappa_{ij}$  konnten nicht bestimmt werden, da diese im MkF-Verfahren zu große Korrelationen zwischen einzelnen Parametern verursachten. Für die gebundenen Abstände wurde ein Wert von  $\kappa = 1 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$  eingesetzt, für die ungebundenen Abstände wurde  $\kappa_{ij} = 0$  gesetzt<sup>6</sup>. Die Ergebnisse dieser MkF-Analyse sind mit den entsprechenden Standardabweichungen in Tab. 1,

Tab. 1. Interatomare Abstände Shrinkage-Effekte und Schwingungsamplituden für Tetracyanmethan (alle Werte in  $\text{\AA}$ ). In Klammern sind die Standardfehler in Tausendstel  $\text{\AA}$  angegeben.

Abstand	A $r_{g, ij}$	B $r_{th, ij}$	C $\delta_{ij}$	D $l_{ij}$
C—C	1,484 (2)	1,484	—	0,054 (2)
C—N	1,161 (1)	1,161	—	0,039 (1)
1...6	2,630 (4)	2,645	0,015	0,058 (3)
2...3	2,421 (4)	2,424	0,003	0,069 (3)
2...7	3,425 (3)	2,438	0,013	0,120 (3)
N...N	4,392 (14)	4,320	0,028	0,179 (12)

Spalten A und D, zusammengestellt. Bei den dort angegebenen Werten für die interatomaren Abstände handelt es sich um  $r_g$ -Werte, die aus den in Gl. (2) stehenden  $r_a$ -Werten nach der folgenden Beziehung<sup>7</sup> berechnet werden:

$$r_{g, ij} = r_{a, ij} + l_{ij}^2 / r_{a, ij}.$$

Um zu untersuchen, welchen Einfluß die Vernachlässigung der Shrinkage-Effekte auf die Werte für

die gebundenen Abstände bewirkt, wurden in einer weiteren MkF-Analyse nur die Bindungslängen  $r_{C-C}$  und  $r_{C-N}$  als unabhängige geometrische Parameter angesehen, d. h. es wurde angenommen, daß die Werte für die ungebundenen interatomaren Abstände daraus auf Grund eines starren Molekülmodells berechnet werden können. Die so erhaltenen Werte für die Bindungslängen sind in beiden Fällen um  $0,002 \text{ \AA}$  kleiner. Dadurch wird klar, daß für eine möglichst genaue Bestimmung der Bindungslängen in diesem Molekül die Shrinkage-Effekte nicht vernachlässigt werden dürfen. Auch für die Schwingungsamplituden ergeben sich etwas andere Werte, wenn nur die Bindungsabstände als unabhängige geometrische Parameter behandelt werden. Die Anpassung der experimentellen Intensitätsfunktion ist in diesem Falle bedeutend schlechter als im ersten MkF-Verfahren, d. h. die Summe der Fehlerquadrate

$$\sigma = \sum_i W_i [s_i M^{\text{theo}}(s_i) - s_i M^{\text{expt}}(s_i)]^2$$

ist bedeutend größer.

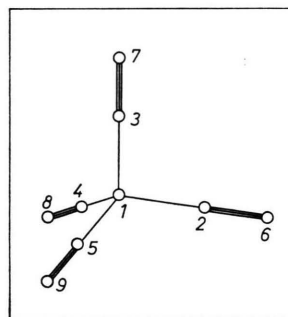


Abb. 3. Molekülmodell für Tetracyanmethan.

Die Shrinkage-Effekte für die einzelnen ungebundenen Abstände können aus den in Tab. 1, Spalten A und B, angegebenen Werten leicht berechnet werden. Sie sind definiert als die Differenzen zwischen den unter Annahme eines starren Molekülmodells berechneten Abständen ( $r_{th, ij}$ ) und den entsprechenden im Elektronenbeugungsexperiment beobachteten Abständen:

$$\delta_{ij} = r_{th, ij} - r_{g, ij}.$$

Im Falle des Abstandes 1...6 ist  $r_{th, 16} = r_{g, 12} + r_{g, 26}$  (Numerierung der Atome siehe Abb. 3). Hierbei handelt es sich um einen sog. linearen Shrinkage-

<sup>6</sup> K. KUCHITSU, Bull. Chem. Soc. Japan **40**, 505 [1967].

<sup>7</sup> L. S. BARTELL, K. KUCHITSU u. R. J. DE NEUI, J. Chem. Phys. **35**, 1211 [1961].

Effekt. Bei den übrigen ungebundenen Abständen treten nicht-lineare Shrinkage-Effekte auf. Es ist z. B.  $\delta_{23}$  gegeben durch:

$$\delta_{23} = \frac{2}{3} \sqrt{6} r_{g,12} - r_{g,23}.$$

Nicht-lineare Shrinkage-Effekte können experimentell nur dann bestimmt werden, wenn die entsprechenden Bindungswinkel auf Grund der Symmetrie des Moleküls vorgegeben sind, wie es bei  $C(CN)_4$  der Fall ist, wo die entsprechenden Winkel Tetraederwinkel sein müssen. Die so bestimmten  $\delta$ 's sind in Tab. 1, Spalte C, angegeben.

### Diskussion der Ergebnisse

In der Reihe der Verbindungen  $CH_{4-n}(CN)_n$  sind Acetonitril ( $n=1$ ) und Malononitril ( $n=2$ ) hinsichtlich ihrer Struktur durch mikrowellenspektroskopische Messungen untersucht worden<sup>8-10</sup>. Ein strikter Vergleich zwischen den Bindungslängen dieser beiden Moleküle und denen des Tetracyanmethans ist nicht möglich, da diese nach verschiedenen Methoden bestimmt wurden. Die Unterschiede

Tab. 2. C—C- und C≡N-Bindungslängen in den Molekülen  $CH_{4-n}(CN)_n$  für  $n=1, 2, 4$ . M.W.=Mikrowellenspektroskopie, E.B.=Elektronenbeugung an Gasen.

Molekül	$r_{C-C}$	$r_{C-N}$	Methode	Lit.
$CH_3CN$	1,458 <sup>a</sup>	1,157 <sup>a</sup>	M. W.	<sup>8</sup>
$CH_2(CN)_2$	1,460 <sup>a</sup>	1,158 <sup>b</sup>	M. W.	<sup>9</sup>
	$1,480 \pm 0,006$	$1,146 \pm 0,006$	M. W.	<sup>10</sup>
$C(CN)_4$	$1,484 \pm 0,002$	$1,161 \pm 0,001$	E.B.	diese Arbeit

<sup>a</sup> keine Fehlergrenzen angegeben.

<sup>b</sup> angenommener Wert.

<sup>8</sup> C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. **29**, 864 [1958].

<sup>9</sup> N. MÜLLER u. D. E. PRITCHARD, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3483 [1958].

zwischen den aus mikrowellenspektroskopischen Messungen abgeleiteten  $r_g$ -Werten und den in Elektronenbeugungsexperimenten bestimmten  $r_g$ -Werten beträgt jedoch im allgemeinen nur wenige Tausendstel Ångström. Die Bindungslängen dieser drei Moleküle sind in Tab. 2 miteinander verglichen. Im Falle des Malononitrils sind die Ergebnisse zweier unabhängiger Strukturbestimmungen angegeben.

Es sind zwei Effekte denkbar, um die Verkürzung der Einfachbindungsabstände zwischen den Kohlenstoffatomen gegenüber dem Standardwert von 1,54 Å zu erklären:

I. Die Verkürzung ist nur zurückzuführen auf die Abnahme des kovalenten Radius des sp-hybridisierten Kohlenstoffatoms im Vergleich zu sp<sup>3</sup>-hybridisiertem Kohlenstoff. Zieht man nur diesen Effekt in Betracht, so müßte der C—C-Abstand in allen drei Molekülen gleich groß sein.

II. Zu dem oben erwähnten Effekt kommt noch eine weitere Verkürzung durch  $\pi$ -Bindung auf Grund von Hyperkonjugation. In diesem Falle müßte der C—C-Abstand in der Reihe von Acetonitril zum Tetracyanmethan zunehmen, da der Hyperkonjugationseffekt in dieser Richtung abnimmt.

Trotz der Unsicherheiten im C—C-Bindungsabstand bei Malononitril läßt sich eine stufenweise Zunahme dieses Abstandes feststellen, was durch Auftreten des unter II. angegebenen Effektes erklärt werden kann.

Mein Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Elektronenbeugungsanlage Herrn Prof. W. ZEIL als Leihgabe zur Verfügung gestellt hat, und Herrn Prof. W. ZEIL für Unterstützung dieser Arbeit und anregende Diskussionen.

<sup>10</sup> E. HIROTA u. Y. MORINO, Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 158 [1960].