

Temperatur von etwa 800 °C, wodurch eine Kondensation von Dampfmolekülen verhindert werden soll. In der Umgebung der Halterung findet man einen Temperatursprung von 250°. Die Substanzküvette ist aus Platin. Die Konstanz der Verdampfung und auch die Fraktionierung hängt in gewissen Grenzen von der eingefüllten Substanzmenge ab. Als günstig haben sich etwa 0,1 mg LiCl erwiesen.

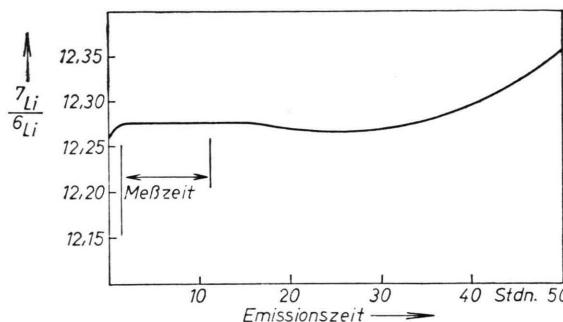


Abb. 3. Fraktionierungseffekt der beschriebenen Ionenquelle.

Bei der Ausführung der Messung wird zuerst der Ionisierungsfaden eingeschaltet und so geheizt, daß am Ionenauffänger ein Wolframionenstrom von 2 bis $3 \cdot 10^{-15}$ A gemessen werden kann. Man beobachtet dann auch einen starken Li-Ionenstrom, der jedoch schnell abnimmt. Der Heizstrom des Wolframfadens (0,2 mm \varnothing) soll auf 0,1% konstant sein⁶.

Nach Einschalten der Substanzheizung nimmt die Emission wieder zu und bleibt nach Erreichen des Temperaturgleichgewichts konstant.

Zur Vermeidung eines Memory-Effekts wird das Röhrchen nach jeder Messung 1/2 Stde. in 0,1 n-HCl und 1 Stde. in dest. Wasser ausgekocht, anschließend bei 700 °C geglüht. Die Substanzküvette wird in der

Bunsenflamme ausgeglüht. Für Routinemessungen ist es zweckmäßig, mehrere Röhren zu benutzen.

Beim Einstellen der Spannungen in der Ionisierungszone ist darauf zu achten, daß der vom Faden abfließende Elektronenstrom klein bleibt, damit er die Ionoptik nicht verzerrt. Die Spannungen sollten außerdem so klein sein, daß keine Stoßionisation möglich ist.

Abb. 3 gibt das Ergebnis eines Emissionsversuches zur Untersuchung der Fraktionierung wieder. Während des ganzen Versuchs wurde an der Ionenquelleneinstellung nichts geändert. Die Emission blieb dabei auf 10% konstant. Tab. 1 gibt einige Meßwerte von Normal-lithium (aus Tabakasche) wieder, die im Verlauf von Routinemessungen an angereicherten Proben gewonnen wurden und als Standard dienten. Der angegebene Fehler ist die Standard-Abweichung.

Datum	$\frac{7\text{Li}}{6\text{Li}}$
19. 4. 58	$12,27 \pm 0,02$
26. 4. 58	$12,29 \pm 0,03$
8. 5. 58	$12,27 \pm 0,03$
16. 5. 58	$12,23 \pm 0,03$
23. 5. 58	$12,27 \pm 0,03$
29. 5. 58	$12,27 \pm 0,03$

Tab. 1.
Messung von Normal-lithium (aus Tabakasche).

Die Ionenquelle war in ein Atlas-CH3-Massenspektrometer eingebaut, das von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt wurde.

Herrn Dr. W. HERZOG, der seit einiger Zeit mit dieser Ionenquelle arbeitet, danke ich für wertvolle Anregungen, ebenso Herrn K. KRÄUTLE.

⁶ K. HABFAST, Elektronik 8, 320 [1959].

Das Mikrowellenspektrum des Methanols von 9 bis 16 GHz, aufgenommen mit einem Carcinotron als Strahlungsquelle

Von H. D. RUDOLPH, H. DREIZLER und W. MAIER

Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg/Br.
(Z. Naturforsch. 15 a, 274—275 [1960]; eingegangen am 1. Februar 1960)

Die im Mikrowellengebiet liegenden Linien des Methanols entstehen durch die Wechselwirkung zwischen der freien Rotation des gesamten Moleküls und der partiell behinderten, inneren Rotation (Torsionsschwingung) der dipolmomentbehafteten OH-Gruppe im dreizählig-symmetrischen Hinderungspotential der CH_3 -Gruppe. Methanol darf wohl als das mikrowellenspektroskopisch am eingehendsten untersuchte Molekül dieser Art gelten.

Wir haben einige neue Linien des Methanols im Frequenzgebiet zwischen 9 und 16 GHz aufgefunden und vermessen. Die Messungen erfolgten mit einem STARK-

Effekt-Spektrometer konventioneller Bauart. Die Rechteck-Modulationsfrequenz betrug 10,6 kHz. Als Strahlungsquelle diente ein Carcinotron CO 421 der Firma CSF, das den Bereich von 8 bis 16 GHz überdeckt. Ein Carcinotron eignet sich dank seiner einen weiten Frequenzbereich annähernd linear überstreichenden, einparametrischen, d. h. rein elektronischen Durchstimmbarkeit — alles Eigenschaften, die es dem Reflexklystron voraus hat — vorzüglich als Strahlungsquelle für einen Mikrowellenspektrographen. Da es aber eine um den Faktor 3 bis 10 höhere Modulationsempfindlichkeit (Frequenzänderung pro Spannungsänderung an der frequenzbestimmenden Elektrode) aufweist als das Reflexklystron, benötigt es ein besonders gut stabilisiertes Speisegerät. Das Carcinotron ist auch nicht leistungslos modulierbar, im Gegensatz zum Reflexklystron wird hier noch ein besonderer Modulator gebraucht. Zur Frequenzmessung diente uns die Mikrowellen-Frequenzdekade FD 3 der Firma Schomandl, die eine kontinuierlich variable Meßfrequenz erzeugt. Die Differenzfrequenz zwischen einer Harmonischen der Meßfrequenz und der



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 digitized 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.

Carcinotronfrequenz wird empfangen und zu Frequenzmarken verarbeitet. Bei langsamer Registrierung des Spektrums kann die Meßfrequenz mehrfach nachgezogen werden, so daß die Marken an beliebigen Stellen erscheinen können. Durch die Verwendung des Carcinotrons und der FD 3 haben wir fortlaufende Registrierungen des Spektrums über 200 MHz und mehr, versehen mit Frequenzmarken im 1-MHz-Abstand, ohne Nachjustierungen erzielen können.

Frequenz in MHz	Intensität	Zuordnung
9 936,2*	stark	$J=9 \leftarrow 8 \quad K=1 \leftarrow 2$ $\tau=1 \leftarrow 3 \quad n=0 \leftarrow 0$
9 978,6*	mittel	$\} \quad J=4 \leftarrow 5 \quad K=3 \leftarrow 2$
10 058,3	mittel	$\} \quad \tau=1 \leftarrow 2 \quad n=0 \leftarrow 0$
11 050,5	schwach	
11 841,9	mittel/schwach	$J=32 \leftarrow 32 \quad K=1 \leftarrow 2$ $\tau=2 \leftarrow 1 \quad n=0 \leftarrow 0$
12 178,6	stark	$J=2 \leftarrow 3 \quad K=0 \leftarrow 1$ $\tau=2 \leftarrow 1 \quad n=0 \leftarrow 0$
12 229,4	stark	$J \geq 15 \quad \Delta J =1$
14 317,6	mittel/schwach	
14 407,8	mittel/schwach	$J=31 \leftarrow 31 \quad K=1 \leftarrow 2$ $\tau=2 \leftarrow 1 \quad n=0 \leftarrow 0$
15 214,1	mittel	
15 303,4	mittel	

* Korrektur der Angaben von H. G. FITZKY u. H. HAPP, Z. Naturforsch. **11a**, 957 [1956].

Tab. 1. Linien des Methanols zwischen 9 und 16 GHz mit linearem STARK-Effekt.

Frequenz in MHz	Intensität	Zuordnung
12 511,0	mittel	$J=5 \leftarrow 5 \quad K=1 \leftarrow 1$ $\tau=3 \leftarrow 3 \quad - \leftarrow +$
12 770,9	mittel/schwach	
14 084,8	schwach	
14 300,3	schwach	

Tab. 2. Linien des Methanols zwischen 9 und 16 GHz mit quadratischem STARK-Effekt.

In Tab. 1 sind die neu vermessenen Linien des Methanols aufgeführt, die linearen STARK-Effekt aufweisen, in Tab. 2 die mit quadratischem STARK-Effekt. Die Unsicherheit der Frequenzbestimmung beträgt ca. 0,1 MHz. Die Intensitäten sind nach KISLIUK und TOWNES¹ geschätzt. Es wurden nur Linien mit α größer als ca. 10^{-8} cm^{-1} in die Tabellen aufgenommen. Bei einigen

Linien gelang die Zuordnung nach dem Modell von IVASH und DENNISON²; die Frequenzen der Q -Zweig-Linien ($\Delta J=0$) der Tab. 1 werden durch eine Extrapolation der zuständigen, von HUGHES, GOOD und COLES³ gefundenen Serie sehr genau wiedergegeben.

Wir haben an zwei Linien mit linearem STARK-Effekt die STARK-Effekt-Aufspaltung gemessen, die Ergebnisse sind in Tab. 3 enthalten, ausgewertet nach der Formel

$$\Delta\nu = B M E + (C + D M^2) E^2$$

($\Delta\nu$ Ablage des STARK-Satelliten in MHz, M magnetische Quantenzahl, E elektrische Feldstärke in e.s.E.).

Die Abweichungen von der Linearität waren deutlich erkennbar, insbesondere konnte schon bei mittleren Feldstärken (1 e.s.E.) der bei streng linearem STARK-Effekt mit der Hauptlinie zusammenfallende STARK-

Linie	<i>B</i>		<i>C</i>		<i>D</i>	
	exper.	theor.	exper.	exper.	exper.	exper.
9 936,2	$2,27 \pm 2\%$	2,14	$0,4 \pm 10\%$	$-0,005 \pm 30\%$		
12 178,6	$11,0 \pm 2\%$	11,06	$0,6 \pm 15\%$	$-0,08 \pm 50\%$		
MHz	MHz/e.s.E.		MHz/e.s.E. ²	MHz/e.s.E. ²	MHz/e.s.E. ²	

Tab. 3. Konstanten der STARK-Effekt-Aufspaltung
 $\Delta\nu = B M E + (C + D M^2) E^2$ für zwei Linien des Methanols.

Satellit $M=0$ deutlich von dieser getrennt werden. Der in zweiter Näherung berechnete Wert der linearen Aufspaltungskonstante B ist ebenfalls in Tab. 3 aufgeführt. Für beide Linien wurde der Wert des Dipolmoments $\mu \parallel = -0,885 D$ nach IVASH und DENNISON² benutzt.

Die Linien bei 9978,6 und 10 058,3 MHz haben wir als K -Dublett identifiziert, sie entstehen also durch einen Übergang zwischen zwei Energieniveaus, die beide der Determinante 3 in der Bezeichnungsweise von IVASH und DENNISON² angehören. Der berechnete Dublettabstand von 72,1 MHz stimmt zufriedenstellend mit dem gemessenen Wert überein. Da das eine der beiden Rotationsniveaus entartet, das andere fast entartet ist, gehorcht der STARK-Effekt einem Wurzelgesetz, das wir berechnet haben; seine Bestätigung durch das Experiment wollen wir in einer gesonderten Notiz zeigen.

Wir danken Herrn Professor Dr. R. MECKE für die Überlassung der Hilfsmittel des Instituts und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für persönliche und sachliche Unterstützung.

¹ P. KISLIUK u. C. H. TOWNES, Molecular Microwave Spectra Tables, Nat. Bur. Stand. Circ. 518, Wash. D.C., 1952.

*

² E. V. IVASH u. D. M. DENNISON, J. Chem. Phys. **21**, 1804 [1953].

³ R. HUGHES, W. GOOD u. D. K. COLES, Phys. Rev. **84**, 408 [1951].