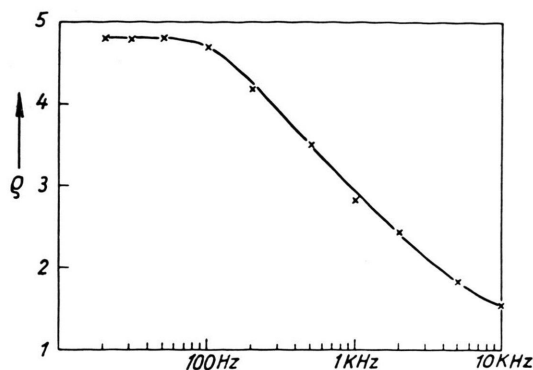
Abb. 1. Feldfaktor  $q$  in Abhängigkeit von der Spannung  $U$ .Abb. 2. Feldfaktor  $q$  in Abhängigkeit von der Frequenz bei konstanter Spannung.  $U = 120 \text{ V}_{\text{eff}}$ .

Es konnten Wechselspannungen bis etwa  $400 \text{ V}_{\text{eff}}$  angelegt werden, bevor Durchschläge eintraten. Bei RÖNTGEN-Anregung (60 kV) wurden Feldfaktoren von 6, in einigen Fällen bis 10 erreicht. Der Feldfaktor war unabhängig von der Härte der RÖNTGEN-Strahlung. Die verstärkte Emissionsbande liegt im Maximum bei 5800 Å. Die blaue ZnS-Bande tritt nicht in Erscheinung, ein Löscheffekt durch das elektrische Feld wird auch bei UV-Einstrahlung nicht beobachtet. Bei Anregung mit UV (3660 Å) wird bei einer Spannung von  $400 \text{ V}_{\text{eff}}$  ein Feldfaktor von ca. 1,4 erreicht.

Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit des Feldfaktors  $q = B/B_0$  bei RÖNTGEN-Anregung in Abhängigkeit von der Spannung bei verschiedenen Frequenzen. Die Form des Verlaufs ist unabhängig von der Frequenz der angelegten Wechselspannung.

Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit von der Frequenz bei fester Spannung (120 Volt).

Während DESTRIAU bei seinen ersten Versuchen keine

Abhängigkeit von der Frequenz fand, GÜMLICH nur einen schwachen Abfall bei höher werdender Frequenz feststellte, wurde von uns eine ähnliche Abhängigkeit gefunden, wie sie MATTLER<sup>5</sup> für die mit Gold aktivierten Leuchtstoffe und JAFFE<sup>6</sup> bei Elektronenanregung fand.

Bei Elektronenstrahlanregung mit 10–60 kV-Elektronen traten Feldfaktoren bis 4 auf, ähnliche Resultate liegen von JAFFE<sup>6</sup> vor.

Bei  $\alpha$ -Anregung (Polonium) wurden Feldfaktoren bis ca. 3 erzielt.

Die Grundhelligkeit  $B_0$  war aber in jedem Fall geringer als die bei den üblicherweise für den speziellen Zweck verwendeten Leuchtstoffen. Bei RÖNTGEN-Anregung konnte, visuell betrachtet, mit Feld eine Helligkeit erreicht werden, die mit der eines guten ZnS-RÖNTGEN-Schirmes vergleichbar ist, wobei ein üblicher RÖNTGEN-Schirm eine grüne Emission aufweist. Die Leuchtstoffe zeigen einen ähnlichen Gedächtniseffekt, wie ihn DESTRIAU<sup>7</sup> beschrieben hat.

<sup>5</sup> J. MATTLER, C. R. Acad. Sci., Paris **249**, 2051 [1959].

<sup>6</sup> P. M. JAFFE, J. Electrochem. Soc. **106**, 667 [1959].

<sup>7</sup> G. DESTRIAU, Z. Phys. **150**, 447 [1958].

## Über die Mikrowellenspektren einiger substituierter Acetylene

VON WERNER ZEIL, MANFRED WINNEWISSER,  
HANS KARL BODENSEH und HERMANN BUCHERT

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der  
Technischen Hochschule Karlsruhe  
(Z. Naturforsch. **15 a**, 1011–1013 [1960]; eingegangen am 4. August 1960)

In vorliegender Notiz wird über mikrowellenspektroskopische Messungen an einigen Acetylderivaten berichtet. Die sich aus den Rotationskonstanten bzw. den Trägheitsmomenten ergebenden Molekülstrukturen und

deren Bedeutung für die von DEWAR und SCHMEISING<sup>1</sup> bzw. BROWN<sup>2</sup> dargelegte Theorie der Abhängigkeit der kovalenten Radien des Kohlenstoffatoms vom Grade seiner Hybridisierung werden in einer ausführlichen Veröffentlichung behandelt werden.

Wir haben folgende Verbindungen untersucht:

1. Tertiärbutylacetylen –  $H_1$
2. Tertiärbutylacetylen –  $D_1$
3. Tertiärbutylchloracetylen
4. Phenylacetylen.

Das Tertiärbutylacetylen –  $H_1$  wurde nach der Methode von IVITZKY<sup>3</sup> dargestellt. Die entsprechende D-Verbin-

<sup>1</sup> M. J. S. DEWAR u. H. N. SCHMEISING, Conference on Hyperconjugation, Pergamon Press, London, New York, Paris, Los Angeles 1959.

<sup>2</sup> M. G. BROWN, Trans. Faraday Soc. **55**, 694 [1959].

<sup>3</sup> P. IVITZKY, Bull. Soc. Chim., France **35**, 357 [1924].



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.

Substanz	Rotations- übergang	Frequenz in MHz*	Rotationskonstanten		Trägheits- moment $I_0$ [AME Å <sup>2</sup> ]
			$B_0$ (MHz)	$\bar{B}_0$ (MHz)	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—C≡C—H	J = 3 → 4	21465,5	—	2683,20	188,39
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—C≡C—D	J = 3 → 4	20248,8	2531,10	—	—
	J = 4 → 5	25310,9	2531,09	2531,10	199,71
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—C≡C—Cl <sup>35</sup>	J = 10 → 11	19617,1	891,69	—	—
	J = 11 → 12	21400,5	891,69	—	—
	J = 12 → 13	23183,7	891,68	—	—
	J = 13 → 14	24967,1	891,68	891,69	566,88
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—C≡C—Cl <sup>37</sup>	J = 10 → 11	19101,2	868,24	—	—
	J = 11 → 12	20837,7	868,24	868,24	582,19

\* Fehler: ±0,5 MHz.

Tab. 1. Tertiärbutylacetylderivate.

dung erhielten wir auf folgendem, einen Minimalverbrauch von D<sub>2</sub>O ermöglichenden Wege: 70 g (0,85 Mol) Tertiärbutylacetylen wurden im Verlauf von 2 Stunden zu einer Lösung von 1 Mol Äthylmagnesiumbromid in *n*-Dibutyläther getropft. Diese Mischung wurde 12 Stunden bei Zimmertemperatur und anschließend 2 Stunden bei etwa 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde mit 17 g (0,85 Mol) D<sub>2</sub>O die GRIGNARD-Lösung zersetzt. Das Reaktionsprodukt wurde danach direkt aus der Reaktionsmischung abdestilliert. Ausbeute: 58,9 g (84%); Kp 37–38 °C.

Das Rohprodukt wurde über eine Füllkörperkolonne fraktioniert. Der Überschuß an Äthylmagnesiumbromid wurde angewandt, um einen vollständigen Umsatz von Tertiärbutylacetylen zu erzielen und um später evtl. zuviel zugesetztes Wasser zu beseitigen. Hätte der voluminöse Niederschlag nach der D<sub>2</sub>O-Zugabe noch geringe Mengen Tertiärbutylacetylenmagnesiumbromid enthalten, so wäre daraus bei der üblichen Aufbereitung, d. h. bei der Zersetzung mit H<sub>2</sub>O, wieder die unerwünschte Ausgangsverbindung entstanden. Deshalb wurde das Reaktionsprodukt direkt aus der Reaktionsmischung abdestilliert.

Das Tertiärbutylchloracetylen wurde speziell für diese Untersuchungen erstmalig bei uns von HEEL<sup>4</sup> dargestellt.

Das Phenylacetylen war ein Präparat der Firma Fluka, Buchs (Schweiz), und wurde nach zweimaliger Destillation verwandt.

Wir beobachteten die in Tab. 1 und 2 aufgeführten Mikrowellenspektren im K-Band mit einem konventionellen 100 kHz-STARK-Effekt-Spektrometer. Alle Spektren wurden mittels eines Schreibers, Typ „Enograph“ der Firma Rohde & Schwarz, aufgezeichnet. Die Absorptionszelle mußte bei allen Messungen gekühlt werden, denn nur so ließen sich die günstigsten Arbeitsbedingungen einstellen:

für Tertiärbutylacetylene  $t = -60$  °C,  $p \approx 10^{-2}$  Torrfür Phenylacetylen  $t = -40$  °C,  $p \approx 10^{-2}$  Torr.

<sup>4</sup> H. HEEL, Diplomarbeit, T.H. Karlsruhe 1958, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie.

Rotations- übergang	beobachtete Frequenz MHz*	berechnete Frequenz MHz
$7_{70} \rightarrow 8_{71}$ $7_{71} \rightarrow 8_{72}$	21933,8	21933,6
$7_{61} \rightarrow 8_{62}$ $7_{62} \rightarrow 8_{63}$	21945,9	21945,8
$7_{53} \rightarrow 8_{54}$ $7_{52} \rightarrow 8_{53}$	21966,7	21966,6 21966,8
$7_{44} \rightarrow 8_{45}$	22003,4	22003,4
$7_{43} \rightarrow 8_{44}$	22009,5	22009,6
$7_{35} \rightarrow 8_{36}$	22023,6	22023,0
$8_{80} \rightarrow 9_{81}$ $8_{81} \rightarrow 9_{82}$	24674,5	24673,8
$8_{71} \rightarrow 9_{72}$ $8_{72} \rightarrow 9_{73}$	24685,6	24685,0
$8_{62} \rightarrow 9_{63}$ $8_{63} \rightarrow 9_{64}$	24702,7	24702,6
$8_{54} \rightarrow 9_{55}$ $8_{53} \rightarrow 9_{54}$	24732,1	24732,0 24732,2
$8_{44} \rightarrow 9_{45}$	24796,4	24797,1

\* Fehler: ± 0,5 MHz.

Tab. 2. Phenylacetylen.

Zur Frequenzmessung diente uns die Kombination eines UHF-Meßsenders Type SCR und eines Frequenzmessers Type WIK (beides Geräte der Firma Rohde & Schwarz, München). Der UHF-Meßsender, Frequenzbereich 1000–1900 MHz, erzeugt an einer Vervielfacherdiode 1 N 26 bis in das K-Band Harmonische seiner kontinuierlich einstellbaren Meßfrequenz. Diese Grundfrequenz wird mit dem Frequenzmesser WIK auf ±1650 Hz vermessen. Die Differenzfrequenz zwischen einer entsprechenden Oberwelle und der Klystronfrequenz wird einem Kurzwellenempfänger zugeführt und als Frequenzmarke den Absorptionslinien aufgeprägt. Diese Anordnung gestattet die Frequenzmessung der Absorptionslinien auf ±0,5 MHz.

$A_0 = 5662,86 \text{ MHz}$	$I_a^0 = 89,271 \text{ AME } \text{\AA}^2$
$B_0 = 1530,09 \text{ MHz}$	$I_b^0 = 330,393 \text{ AME } \text{\AA}^2$
$C_0 = 1204,38 \text{ MHz}$	$I_c^0 = 419,744 \text{ AME } \text{\AA}^2$
$\kappa = -0,853891$	$Q.D. = 0,080 \text{ AME } \text{\AA}^2$

AME = Atomare Massen-Einheit

Tab. 3. Spektroskopische Konstanten und Hauptträgheitsmomente des Phenylacetyls.

Die Tertiärbutylacetylene liefern, wie Tab. 1 zeigt, Spektren von symmetrischen Kreiseln. Wegen der Größe der Moleküle sind die Effekte der Zentrifugalverzerrung und der K-Aufspaltung so gering, daß sie mit unserem Spektrometer nicht mehr beobachtet werden konnten. Es wurden dagegen eine Reihe von Satelliten beobachtet; eine Interpretation derselben kann vorläufig nicht gegeben werden.

### Ein spezieller Stark-Effekt eines K-Dubletts im Mikrowellenspektrum des Methanols

Von H. DREIZLER und H. D. RUDOLPH

Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg/Br.  
(Z. Naturforsch. 15 a, 1013—1014 [1960]; eingeg. am 28. September 1960)

Wir haben im Mikrowellen-Rotationsspektrum des Methanols ein K-Dublett gefunden<sup>1</sup> und zugeordnet sowie seine lineare und quadratische Anteile enthaltende STARK-Effekt-Aufspaltung vermessen und mit einer unter Beachtung der inneren Rotationsbehinderung des Moleküls abgeleiteten Formel verglichen. Die beiden Linien des Dubletts liegen bei 9978,7 und 10 058,3 MHz; nach der Theorie von BURKHARD-DENNISON<sup>2</sup> und IVASH-DENNISON<sup>3</sup> sind ihnen die Übergänge  $J: 5 \rightarrow 4$ ,  $K: 2 \rightarrow 3$ ,  $\tau: 2 \rightarrow 1$ ,  $n: 0 \rightarrow 0$ , Determinante 3 und  $+\rightarrow +$  für die untere,  $-\rightarrow -$  für die obere Linie zuzuordnen (in der  $J_K - K_{-}$ -Bezeichnungsweise — ohne Berücksichtigung der inneren Rotation —  $5_{23} \rightarrow 4_{32}$  bzw.  $5_{24} \rightarrow 4_{31}$ ). Es handelt sich um Übergänge zwischen einem mit mäßiger K-Aufspaltung behafteten  $K=2$ -Niveau (für  $J=5$ ) und einem praktisch entarteten  $K=3$ -Niveau (für  $J=4$ ). Das Niveau mit dem höheren  $K$  zeigt also wie üblich die geringere Aufspaltung, so daß der Dublettstand der Linien durch die K-Aufspaltung nur des einen Niveaus,  $K=2$ , gegeben wird. Das entartete Niveau weist linearen STARK-Effekt, das aufgespaltene hingegen bei kleinen elektrischen Feldstärken einen quadratischen STARK-Effekt auf, der mit wachsender Feldstärke  $\mathcal{E}$  einem Übergangstyp zwischen 2. und 1. Ordnung in  $\mathcal{E}$  zustrebt. Dieser Typ ist bereits bei einer Feldstärke von 1 esE., wenn nämlich die STARK-Aufspaltung mit der K-Aufspaltung des Niveaus vergleichbar wird, deutlich erkennbar.

Das Phenylacetylen zeigt, wie zu erwarten, das Spektrum eines asymmetrischen Kreisels. Die kleine Differenz der Trägheitsmomente ( $I_c^0 - I_a^0 - I_b^0 = 0,080 \text{ AME } \text{\AA}^2$ ) (vgl. Tab. 3) beweist den erwarteten ebenen Bau des Phenylacetyls.

Aus den angegebenen Rotationskonstanten konnten die gemessenen Linien der beiden Übergänge ohne Korrektur für die Zentrifugalverzerrung berechnet werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Sachbeihilfen zum Bau des Mikrowellenspektrometers und zur Durchführung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Wir haben weiterhin zu danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Überlassung von Chemikalien.

Dem Direktor des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Herrn Prof. Dr. phil. P. GÜNTHER, sind wir für die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Entgegen der üblichen Berechnung des STARK-Effekts des starren asymmetrischen Kreisels, die zur Aufstellung der Störmatrix der elektrischen Feldenergie von den Wellenfunktionen des *asymmetrischen* Kreisels im feldfreien Fall als dem zuständigen „ungestörten Ausgangsproblem“ Gebrauch macht, war es hier — beim schwach asymmetrischen Kreisel mit behinderter innerer Rotation — zur Vereinfachung der Rechenarbeit zweckmäßig, von den Wellenfunktionen des annähernden *symmetrischen* gehinderten Kreisels im feldfreien Fall auszugehen. Demnach besteht der Störoperator aus zwei Anteilen, dem Einfluß der Asymmetrie und dem des elektrischen Feldes  $\mathcal{E}$ , seine Matrixelemente finden sich bei BURKHARD-DENNISON<sup>2</sup>. Eine WANG-ähnliche Transformation der Energiematrix des gestörten Problems beseitigt — allerdings nur im feldfreien Fall — die entarteten Niveaus verbindenden Matrixelemente und macht damit die Diagonalisierung mittels gewöhnlicher Störungsrechnung möglich; ihr Ergebnis ist die K-Aufspaltung  $\Delta_{JK\tau n}$ . Für  $\mathcal{E} \neq 0$  muß man nach der WANG-ähnlichen Transformation noch eine VAN-VLECK-Transformation einschieben, um die Diagonalisierung zu erreichen. Die sich ergebende Formel für die STARK-Aufspaltung der Niveaus hat in der 1. Näherung der Störungsrechnung dieselbe Struktur wie für einen starren Kreisel [Gl. (1)], der Einfluß der inneren Rotation verändert jedoch erheblich den auch in die STARK-Aufspaltung eingehenden numerischen Wert der K-Aufspaltung  $\Delta_{JK\tau n}$ .

$(1/h) \cdot \Delta_{JK\tau n}$  für  $J=5$ ,  $K=2$ , also der Dublettstand, für den sich nach der Theorie<sup>3</sup> 72,2 MHz (als kleine Differenz großer Zahlen) ergibt, stimmt mit dem experimentellen Wert von 79,6 MHz zufriedenstellend überein. Die allgemeine Formel für die STARK-Aufspaltung der

<sup>1</sup> H. D. RUDOLPH, H. DREIZLER u. W. MAIER, Z. Naturforsch. 15 a, 274 [1960].

<sup>2</sup> D. G. BURKHARD u. D. M. DENNISON, Phys. Rev. 84, 408 [1951].

<sup>3</sup> E. V. IVASH u. D. M. DENNISON, J. Chem. Phys. 21, 1804 [1953].