

Abb. 1. Zusammenhang zwischen dem polarographischen Halbstufenpotential $\pi_{1/2}$ des p-Benzochinons sowie seiner Methyl-derivate und den Wellenzahlverschiebungen $\Delta\nu_i$ bzw. $\Delta\nu_a$ bei Bildung der entsprechenden Wasserstoffbrückenkomplexe mit Phenol. — 1=p-Benzochinon, 2=Methyl-p-benzochinon, 3=2,3-Dimethyl-p-benzochinon, 4=2,5-Dimethyl-p-benzochinon, 5=2,6-Dimethyl-p-benzochinon, 6=Trimethyl-p-benzochinon, 7=Durochinon.

Abb. 2. Zusammenhang zwischen der CT-Energie $h\nu_{CT}$ der Hexamethylbenzol-Komplexe des p-Benzochinons sowie seiner Methyl-derivate und den Wellenzahlverschiebungen $\Delta\nu_i$ (●●●) bzw. $\Delta\nu_a$ (×××) bei Bildung der entsprechenden Wasserstoffbrückenkomplexe mit Phenol. — Numerierung wie in Abb. 1.

mit zunehmender Methylsubstitution des p-Benzochinons abnehmen. Leider sind bisher von den 7 Verbindungen nur die CT-Energien $h\nu_{CT}$ von 4 Komplexen (mit Hexamethylbenzol als Elektronendonator) bestimmt worden⁸, woraus noch nicht auf einen einfachen Zusammenhang geschlossen werden kann (Abb. 2). Für CT-Komplexe derartiger Serien gilt nach HAMMOND⁹ die Beziehung

$$h\nu_{CT} = I_D - E_A + \text{const.},$$

(I_D =Ionisierungsenergie des Elektronendonators; E_A =Elektronenaffinität der Elektronenacceptoren). I_D ist innerhalb der Serie Hexamethylbenzol/Methyl-p-benzochinone konstant, so daß die CT-Energie $h\nu_{CT}$ als relatives Maß für E_A dienen kann¹⁰. Ein unabhängiges Maß für E_A sollte andererseits das HSP $\pi_{1/2}$ darstellen⁹.

Es müßte deshalb überprüft werden, ob tatsächlich die CT-Energie für den Komplex mit 2,6-Dimethyl-p-benzochinon höher liegt als für den mit Durochinon. Theoretisch und nach Lage der Halbstufenpotentiale wäre die umgekehrte Abstufung zu erwarten.

Herrn Dr. H. BERG danke ich für die Mitteilung der polarographischen Halbstufenpotentiale.

⁸ R. FOSTER, D. L. HAMMICK u. J. L. PLACITO, J. Chem. Soc. **1956**, 3881.

⁹ P. R. HAMMOND, J. Chem. Soc. **1964**, 471.

¹⁰ G. BRIGLEB, Angew. Chem. **76**, 326 [1964].

Das Mikrowellenrotationsspektrum des Bleimonosulfids

Von J. HOEFT

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin
(Z. Naturforsch. **19** a, 1134—1136 [1964]; eingegangen am 23. Juli 1964)

Am Anfang der Mikrowellenspektroskopie stand die Untersuchung einfacher polarer permanenter Gase. Durch die Einführung heizbarer Absorptionszellen, in denen feste Substanzen verdampft werden können, wurde der Anwendungsbereich der Mikrowellenspektroskopie wesentlich erweitert. In den vergangenen Jahren

sind vorwiegend mit dieser Technik die Alkalihalogenide^{1–8}, die Thallium(I)-Halogenide^{9–13}, Indium(I)-^{13, 14} und Gallium(I)-Halogenide¹³, Aluminium-Monofluorid¹⁵ und Bariumoxid¹⁶ untersucht worden. In einigen der zitierten Arbeiten wurden Molekularstrahlapparaturen benutzt (z. B. ^{1, 7, 16}). Die aufgezählten Substanzen gehören nach dem Periodischen System der Elemente zu den (I/VII)- und (III/VII)-Verbindungen, in einem Falle zu den (II/VI)-Verbindungen. Es waren offensichtlich technologische Schwierigkeiten, die die Untersuchung weiterer Molekelklassen in der Hochtemperaturspektroskopie bisher unmöglich machten. Mit Hilfe einer neuen Absorptionszelle gelang es, das

¹ C. A. LEE, B. P. FABRICAND, R. O. CARLSON u. I. I. RABI, Phys. Rev. **91**, 1395 [1953]. — B. P. FABRICAND, R. O. CARLSON, C. A. LEE u. I. I. RABI, Phys. Rev. **91**, 1403 [1953].

² A. HONIG, M. MANDEL, M. L. STITCH u. C. H. TOWNES, Phys. Rev. **93**, 953 A [1954]; **96**, 629 [1954].

³ G. W. GREEN u. H. LEW, Canad. J. Phys. **38**, 482 [1960].

⁴ J. R. RUSK u. W. GORDY, Phys. Rev. **127**, 817 [1962].

⁵ R. K. BAUER u. H. LEW, Canad. J. Phys. **41**, 1461 [1963].

⁶ P. L. CLOUSER u. W. GORDY, Bull. Amer. Phys. Soc. **8**, 326 [1963]; Phys. Rev. **134**, 863 [1964].

⁷ L. WHARTON, W. KLEMPERER, L. P. GOLD, R. STRAUCH, J. J. GALLAGHER u. V. E. DEER, J. Chem. Phys. **38**, 1203 [1963].

⁸ D. R. LIDE, JR., P. CAHIL u. L. P. GOLD, J. Chem. Phys. **40**, 156 [1964].

⁹ M. L. STITCH, A. HONIG u. C. H. TOWNES, Phys. Rev. **86**, 607 [1952].

¹⁰ M. MANDEL u. A. H. BARRETT, Phys. Rev. **98**, 1159 [1955].

¹¹ H. HAPP, Z. Phys. **147**, 567 [1957].

¹² H. G. FITZKY, Z. Phys. **151**, 351 [1958].

¹³ A. H. BARRETT u. M. MANDEL, Phys. Rev. **99**, 666 [1955]; **109**, 1572 [1958].

¹⁴ J. HOEFT, Z. Phys. **163**, 262 [1961].

¹⁵ D. R. LIDE, JR., J. Chem. Phys. **38**, 2037 [1963].

¹⁶ L. WHARTON u. W. KLEMPERER, J. Chem. Phys. **38**, 2705 [1963].



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.

Mikrowellenrotationsspektrum der Substanz einer neuen Molekelklasse, der (IV/VI)-Verbindung PbS zu finden.

Das Bandenspektrum des Bleimonosulfids wurde von ROCHESTER und HOWELL¹⁷ entdeckt. Weitere Untersuchungen wurden von BELL und HARVEY¹⁸, VAGO und BARROW¹⁹ durchgeführt. Die von BARROW, FRY und LEBARGY²⁰ aus der Analyse der Bandenfeinstruktur ermittelten Werte für die Rotationskonstanten des Pb²⁰⁸S³² dienten uns im Bereich der Mikrowellen als Anhaltspunkt für die Suche nach den Rotationsübergängen des PbS.

Die Untersuchung des Mikrowellenrotationsspektrums des PbS wurde mit dem von FITZKY^{12, 21} beschriebenen 100 kHz-STARK-Effekt-Spektrometer durchgeführt. Für die Messung der Absorptionsfrequenzen wurde ein Frequenznormal FD 3 (Hersteller: Schönmann, München) benutzt, dessen Normalfrequenz mit der 10 MHz-Normalfrequenz des Senders MSF (National Physical Laboratory, England) verglichen wurde. Die koaxiale Absorptionszelle bestand aus hochtemperaturfestem Stahl. Um die Zersetzung des PbS an der Metallwand zu vermeiden, wurde die Absorptionszelle innen völlig mit Quarz ausgekleidet. So ließ sich das PbS bei Temperaturen zwischen 700 und 800 °C zum größten Teil unzersetzt verdampfen. Die Dampfdruckangaben bei LANDOLT-BÖRNSTEIN²² erwiesen sich dabei als zuverlässig. Als Präparat diente 98–99-proz. Blei(II)sulfid-Pulver (Hersteller: Dr. Th. Schuchardt, München), das ohne Vorbehandlung in die Präparatbehälter der Absorptionszelle eingefüllt wurde.

Die Rotationsübergänge $J=1 \rightarrow 2$ und $J=2 \rightarrow 3$ des PbS wurden beobachtet. Dabei wurden Linien der Isotopenkombinationen Pb²⁰⁶S³² (22,4%), Pb²⁰⁷S³² (21,5%), Pb²⁰⁸S³² (49,7%) und Pb²⁰⁸S³⁴ (2,2%) gefunden (in Klammern: Natürliche Häufigkeit). Tab. 1 enthält die bei einer Temperatur von 760 °C gemessenen Absorptionsfrequenzen. Im Falle des Pb²⁰⁸S³⁴ betrug die Temperatur 790 °C während der Frequenzmessung. Die Halbwertsbreite der Linien war etwa 800 kHz, so daß die Frequenzen der stärksten Linien mit einer Unsicherheit von ± 80 kHz gemessen werden konnten. Die Linien zeigten keine Quadrupol-Hyperfeinstruktur. Das entsprach den Erwartungen, da die Kerne der Isotopen Pb²⁰⁶, Pb²⁰⁷, Pb²⁰⁸, S³² und S³⁴ mit Kernspins $I \leq 1/2$ kein Quadrupolmoment haben sollten.

Unter der Annahme eines MORSE-Potentials wurden die in Tab. 2 aufgeführten Rotationskonstanten B_0 , B_e und α_e aus den Absorptionsfrequenzen berechnet²³. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da die Abweichung der B_e -Werte von den entsprechenden DUNHAM-Koeffizienten Y_{01} von der Größenordnung $1 \cdot 10^{-6}$ ist und damit innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ liegt. Mit der von BELL und HARVEY¹⁸ ermittelten Schwingungs-

$J \rightarrow J+1$	v	ν (MHz)
Pb²⁰⁶S³²		
$1 \rightarrow 2$	0	13 940,50 \pm 0,08
	1	13 887,95 \pm 0,10
	2	13 835,50 \pm 0,10
	3	13 782,80 \pm 0,15
$2 \rightarrow 3$	0	20 910,55 \pm 0,08
	1	20 831,90 \pm 0,10
	2	20 753,20 \pm 0,10
	3	20 674,35 \pm 0,15
Pb²⁰⁷S³²		
$1 \rightarrow 2$	0	13 931,45 \pm 0,08
	1	13 879,00 \pm 0,10
	2	13 826,60 \pm 0,10
	3	13 773,90 \pm 0,15
$2 \rightarrow 3$	0	20 879,05 \pm 0,08
	1	20 818,45 \pm 0,10
	2	20 739,80 \pm 0,10
	3	20 660,95 \pm 0,15
Pb²⁰⁸S³²		
$1 \rightarrow 2$	0	13 922,50 \pm 0,08
	1	13 870,05 \pm 0,08
	2	13 817,60 \pm 0,10
	3	13 765,10 \pm 0,10
	4	13 712,40 \pm 0,20
	5	13 659,70 \pm 0,20
$2 \rightarrow 3$	0	20 883,65 \pm 0,08
	1	20 805,25 \pm 0,08
	2	20 726,55 \pm 0,10
	3	20 647,70 \pm 0,10
	4	20 568,90 \pm 0,20
Pb²⁰⁸S³⁴		
$1 \rightarrow 2$	0	13 214,00 \pm 0,20
	1	13 165,30 \pm 0,40

Tab. 1.

konstante $\omega_e = 428,14 \text{ cm}^{-1}$ für Pb²⁰⁸S³² ergibt sich für die Konstante der Zentrifugalverzerrung ein Wert von $D_e = 4B_e^3/\omega_e^2 = 1,030 \text{ kHz}$. Der Einfluß der Zentrifugalverzerrung auf die Absorptionsfrequenzen der beiden beobachteten Rotationsübergänge lag innerhalb der Meßgenauigkeit. Die Zentrifugalverzerrung wurde bei der Berechnung der Rotationskonstanten in Tab. 2 berücksichtigt. Die Analyse der Schwingungsfeinstruktur des Pb²⁰⁶S³², Pb²⁰⁷S³² und Pb²⁰⁸S³² ergab einen negativen γ_e -Wert kleiner als 10 kHz. Da die Fehlergrenzen ($\pm 18 \text{ kHz}$) von der gleichen Größenordnung sind, wurde der in v (Schwingungsquantenzahl) quadratische Term der Rotationskonstante bei der Auswertung des Spektrums nicht berücksichtigt. Die neueste Analyse

¹⁷ G. D. ROCHESTER u. H. G. HOWELL, Proc. Roy. Soc., Lond. A **148**, 157 [1935].

¹⁸ H. BELL u. A. HARVEY, Proc. Phys. Soc., Lond. **50**, 427 [1938].

¹⁹ E. E. VAGO u. R. F. BARROW, Proc. Phys. Soc., Lond. **59**, 449 [1947].

²⁰ R. F. BARROW, P. W. FRY u. R. C. LEBARGY, Proc. Phys. Soc., Lond. **81**, 697 [1963].

²¹ H. G. FITZKY, Z. Angew. Phys. **10**, 297, 489 [1958].

²² LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Auflage, Band II, 2 a, Springer-Verlag, Berlin 1960, S. 31 ff.

²³ C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw Hill Book Co., London 1955, S. 11 ff.

Molekel	B_0 (MHz)	B_c (MHz)	α_c (MHz)	r_e (Å)
Pb ²⁰⁶ S ³²	3485,119 ± 0,012	3491,679 ± 0,018	13,120 ± 0,018	2,286860 ± 0,000070
Pb ²⁰⁷ S ³²	3482,865 ± 0,012	3489,418 ± 0,018	13,105 ± 0,018	2,286857 ± 0,000070
Pb ²⁰⁸ S ³²	3480,629 ± 0,012	3487,172 ± 0,018	13,085 ± 0,016	2,286857 ± 0,000070
Pb ²⁰⁸ S ³⁴	3303,51 ± 0,05	3309,60 ± 0,09	12,18 ± 0,11	2,286851 ± 0,000083

Tab. 2.

des Bandenspektrums des PbS von BARROW, FRY und LEBARGY²⁰ hatte für die Isotopenkombination Pb²⁰⁸S³² die Werte $B_c = 3487,5$ MHz und $\alpha_c = 12,8$ MHz ergeben. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den von uns gemessenen Rotationskonstanten. Die Kernabstände r_e wurden mit den von COHEN, DUMOND und Mitarbeitern²⁴ angegebenen Naturkonstanten und den von WAPSTRA²⁵ tabellierten relativen Atommassen berechnet. Der Einfluß der Elektronenverteilung auf die reduzierte Masse der Molekeln wurde dabei nicht berücksichtigt. Die in Tab. 2 angegebenen Fehlergrenzen der Kernabstände r_e sind im wesentlichen durch den Fehler der in die Rechnung eingehenden PLANCKSchen Konstanten h und der Atomaren Masseneinheit bestimmt. Die Fehlergrenzen, die sich allein aus den Fehlern der B_c -Werte in Tab. 2 ergeben, sind $\pm 0,000008$ Å für PbS³² und $\pm 0,000044$ Å für PbS³⁴.

In Tab. 3 sind die aus den B_c -Werten berechneten Massenverhältnisse²³ von Isotopen zusammengestellt.

Die letzte Spalte der Tabelle bringt zum Vergleich einige Werte aus neueren massenspektroskopischen Messungen.

Molekel	Massenverhältnis	
	Diese Arbeit	Andere Arbeiten
Pb ²⁰⁶ /Pb ²⁰⁷ PbS ³²	0,995181 ± 0,000047	0,995162 ± 0,000007 ²⁶
Pb ²⁰⁶ /Pb ²⁰⁸ PbS ³²	0,990393 ± 0,000047	0,990373 ± 0,000007 ²⁶
Pb ²⁰⁷ /Pb ²⁰⁸ PbS ³²	0,995190 ± 0,000047	0,995188 ± 0,000007 ²⁶
S ³² /S ³⁴ Pb ²⁰⁸ S	0,941250 ± 0,000039	0,9412464 ± 0,0000024 ²⁷
		0,9412428 ± 0,0000010 ²⁸
		0,9412445 ± 0,0000006 ²⁹
		0,9412444 ± 0,0000005 ³⁰

Tab. 3.

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER danke ich herzlich für sein reges Interesse an dieser Arbeit und die großzügige Unterstützung. Den Mitarbeitern unserer Institutswerkstatt unter der Leitung ihres Meisters, Herrn HAHNE, danke ich für die sorgfältige Ausführung feinmechanischer Arbeiten. Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die das Frequenznormal zur Verfügung stellte.

²⁴ E. R. COHEN, J. W. M. DUMOND, W. LAYTON u. J. S. ROLLETT, Rev. Mod. Phys. **27**, 361 [1955].

²⁵ A. H. WAPSTRA, Handbuch der Physik, Band XXXVIII, 1, Springer-Verlag, Berlin 1958, S. 7 ff.

²⁶ HOGG u. DOCKWORTH, Canad. J. Phys. **32**, 65 [1954].

²⁷ T. L. COLLINS, A. O. NIER u. W. H. JOHNSON, Phys. Rev. **84**, 717 [1951].

²⁸ H. EWALD, Z. Naturforsch. **6 a**, 293 [1951].

²⁹ K. OGATA u. H. MATSUDA, Phys. Rev. **89**, 27 [1953].

³⁰ G. V. SCHIERSTEDT, H. EWALD, H. LIEBL u. G. SAUERMAN, Z. Naturforsch. **11 a**, 216 [1956].

Der Einfluß metastabiler Moleküle auf den statischen Durchschlag in Stickstoff bei kleinen Drucken

Von H. KRISCH

Institut für Angewandte Physik, Hamburg

(Z. Naturforsch. **19 a**, 1136–1137 [1964]; eingegangen am 16. Juli 1964)

Oszillographische Messungen in Argon ließen erkennen, daß der statische Durchschlag in diesem Gas bei Drucken von wenigen Torr in einem Generationsaufbau erfolgt¹. Es zeigte sich hierbei, daß der zeitliche Verlauf des Enladungsstromes aus zwei Komponenten besteht: Die relativ schnelle Komponente wird durch Sekundärelektronen erzeugt, die beim Aufprall der Ionen an der Kathode ausgelöst werden. Der langsame Nachstrom, der ein Maximum bei etwa 1 msec zeigt, ist

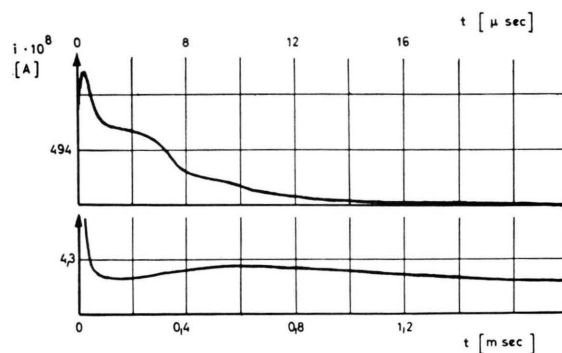


Abb. 1. Stromverlauf für eine Entladung in Stickstoff unterhalb der Durchschlagsspannung. Oben: „Schnelle“ Stromkomponente, hervorgerufen durch positive Ionen; unten: Nachstrom, verursacht durch die Wirkung metastabiler Moleküle. Druck $p = 1,1$ Torr, Elektrodenabstand $d = 1,0$ cm, $E/p = 295$ V/cm Torr.

¹ H. KRISCH, Z. Phys. **178**, 354 (1964).